

**Charakterisierung makroporöser Materialien mit den  
Methoden der digitalen Bildverarbeitung und  
Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten  
durch Computersimulationen**

Vom Fachbereich Chemie  
der  
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades  
*Doktor der Naturwissenschaften*  
*Dr. rer. nat.*

genehmigte Dissertation  
von  
Dipl.-Chem. Olaf Menzel  
geboren am 29.03.1969 in Stadthagen

Hannover, November 2000

Referent: Prof. Dr. D. Hesse  
Korreferent: Prof. Dr. G. Rotzoll  
Tag der Prüfung: 15.12.2000

## **Zusammenfassung**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verfahren entwickelt, poröse Materialien zu charakterisieren und den Einfluß der Porenstruktur auf den diffusiven Stofftransport zu ermitteln. Aufbauend auf einer Probenpräparation werden dafür Mikrophotographien von Schnitten durch die porösen Stoffe angefertigt, anhand derer mit Methoden der digitalen Bildverarbeitung die Charakterisierung erfolgt. Es wird gezeigt, wie mit diesen Abbildungen die Porenstruktur poröser Proben sowohl zweidimensional als auch dreidimensional zu rekonstruieren ist.

Es werden Algorithmen zur Bestimmung der Porosität und der Hohlraumweitenverteilung vorgestellt. Außerdem werden Verfahren beschrieben, einen Porenvernetzungsgrad zu bestimmen. Durch die Rekonstruktionen ist es möglich, mittels Random-Walk-Simulationen von Teilchenflügen durch die erstellten Systeme, einen effektiven Diffusionskoeffizienten und damit den Labyrinthfaktor zu ermitteln.

**Schlagerworte:** poröse Materialien, digitale Bildverarbeitung, Computersimulationen

## **Abstract**

Methods for the characterisation of porous media and for the determination of the effect of a pore structure on the diffusive mass transport were developed in this thesis. For that purpose microphotographs were taken from polished sections of the porous samples. Digital image processing is used for the characterisation procedures. Methods for the two-dimensional and three-dimensional reconstruction of the samples are described.

Algorithms for the determination of the porosity, the pore-size distribution and the pore connectivity are presented. The reconstruction of the pore structure makes it possible to simulate the trajectories of particles through the build models by random-walk simulations and to determine the effective diffusivity and the tortuosity.

**Keywords:** porous media, digital image processing, computer simulation

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kapitel 1 Einleitung</b> .....	<b>5</b>
<b>Kapitel 2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>10</b>
2.1 Charakterisierung poröser Materialien .....	11
2.2 Der diffusive Stofftransport in porösen Materialien.....	13
2.3 Modelle poröser Materialien .....	17
2.3.1 Kugelmodelle .....	17
2.3.2 Kapillarmodelle.....	18
2.4 Vernetzungsgrad .....	22
2.5 Teilchenflugsimulationen.....	25
2.6 Das Random-Walk-Modell der Diffusion.....	28
2.6.1 Der Random-Walk.....	29
2.6.2 Random-Walk und Diffusion.....	31
<b>Kapitel 3 Erstellung von Abbildungen poröser Materialien</b> .....	<b>36</b>
<b>Kapitel 4 Charakterisierung poröser Materialien mittels digitaler</b>	
<b>Bildverarbeitung</b> .....	<b>42</b>
4.1 Die Porosität .....	43
4.2 Die mittlere Hohlraumweite.....	43
4.3 Algorithmen zur Bestimmung des Porenvernetzungsgrades.....	44
4.3.1 Algorithmus der konvexen Flächen.....	46
4.3.2 Der Erode-Dilate-Algorithmus.....	47
4.3.3 Der Skelettierungs-Algorithmus .....	48
4.4 Ergebnisse .....	49
4.4.1 Porosität und mittlere Hohlraumweite.....	49
4.4.2 Vernetzungsgrad.....	50
4.4.3 Bewertung der Algorithmen zur Bestimmung des Vernetzungsgrades.....	52
4.5 Bestimmung der Porenradienverteilung.....	54
<b>Kapitel 5 3D-Rekonstruktion poröser Materialien</b> .....	<b>56</b>
5.1 Algorithmus zur Bestimmung perkolierender Cluster.....	60
5.2 Bestimmung des 3D-Porenvernetzungsgrades .....	64

5.2.1	Ergebnisse .....	65
5.3	Zu den Anforderungen der 3D-Modelle an die Rechnerleistung .....	66
5.4	Probleme der 3D-Rekonstruktion .....	67
<b>Kapitel 6 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durch</b>		
	<b>Random-Walk-Simulationen .....</b>	<b>69</b>
6.1	Random-Walk-Simulationen eines Teilchens im freien Gasraum .....	69
6.2	Random-Walk-Simulationen eines Teilchens in Gegenwart von Wänden .....	71
6.2.1	Random-Walk-Simulationen zur Beschreibung des diffusiven Stofftransportes in langen Kapillaren.....	76
6.2.2	Random-Walk-Simulationen zur Beschreibung des diffusiven Stofftransportes in kurzen Kapillaren.....	77
<b>Kapitel 7 Simulation der Diffusion in porösen Materialien .....</b>		
<b>86</b>		
7.1	Modelle und Simulationsalgorithmen.....	86
7.1.1	Einfaches 2D-Modell.....	87
7.1.2	Kontinuierliches 2D-Modell .....	89
7.1.3	Das Rechenzeit intensive 3D-Modell.....	92
7.1.4	Das Speicher intensive 3D-Modell.....	93
7.1.5	Ein weiteres kontinuierliches 2D-Modell.....	94
7.1.6	Vergleich der Modelle und Algorithmen.....	95
7.1.7	Parallele Algorithmen.....	98
7.1.8	Bedienung der Programme zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ...	99
7.2	Ergebnisse .....	101
7.2.1	Erreichbarkeit des Porenraums und Porosität .....	105
7.2.2	Der Einfluß der Erreichbarkeit des Porenraums auf den Vernetzungsgrad und den effektiven Diffusionskoeffizienten .....	109
<b>Kapitel 8 Zusammenfassung.....</b>		
<b>114</b>		

## Kapitel 1 Einleitung

Poröse Materialien haben ein weites Einsatzgebiet in der Praxis. Allen Anwendungen dieser Materialien liegt deren Eigenschaft zugrunde, von Hohlräumen bzw. Poren durchzogen zu sein, und somit eine große Fluid/Feststoffphasengrenze pro Volumeneinheit bereit zu stellen. Daher werden poröse Systeme z.B. bei Adsorptionsvorgängen, Gas-Feststoff-Reaktionen oder in der heterogenen Katalyse eingesetzt. Für die heterogene Katalyse werden üblicherweise die katalytisch wirksamen Komponenten auf die innere Oberfläche poröser Trägermaterialien aufgebracht. An diesen reaktiven Zentren finden dann die Umsetzungen von Edukten zu Produkten statt. Für den optimalen Ablauf der heterogen katalysierten Reaktion ist also neben der Reaktionskinetik der Stofftransport der Reaktanden zu bzw. von diesen Zentren von großer Bedeutung. Dieser Stofftransport wird dabei durch die Porenstruktur des porösen Mediums in erheblichen Maße beeinflusst.

Aufgrund der komplexen Struktur technischer poröser Materialien ist eine exakte Vorhersage des Stofftransportes durch das Porensystem unmöglich. Experimentelle Verfahren zu dessen Bestimmung sind sehr zeit- und arbeitsaufwendig, so daß häufig versucht wird, den Stofftransport anhand von leichter zugänglichen charakteristischen Größen der porösen Materialien abzuschätzen. Dabei stehen die *Porosität* und die *Hohlraumweite* im Zentrum des Interesses. Die experimentellen Verfahren zur Bestimmung dieser Größen, benötigen jedoch zumeist einfache Modellvorstellungen über die poröse Struktur, um die Meßergebnisse auswerten zu können.

Das Ziel der Herstellung poröser Materialien für die Reaktionstechnik ist es einerseits, die Oberfläche für die katalysierte Reaktion bzw. für den Adsorptionsvorgang zur Verfügung zu stellen. Andererseits sollten die Reaktanden die reaktiven Zentren möglichst schnell erreichen können, d.h. der diffusive Stofftransport im Inneren der porösen Materialien optimal verlaufen können. Für die Optimierung der Herstellung solcher Materialien besteht daher ein großes Interesse an Verfahren zur Charakterisierung der Porenstruktur und an Methoden zur Bestimmung des Einflusses dieser Struktur auf den Stofftransport.

In dieser Arbeit werden neue Verfahren beschrieben, zentrale Strukturparameter wie Porosität und Hohlraumweite zu bestimmen. Dafür werden Methoden der Gewinnung von Abbildungen poröser Stoffe und deren Auswertung mittels der digitalen Bildverarbeitung vorgestellt. Um ein Abbild des Inneren einer porösen Probe zu bekommen, werden hier digitale Mikrophotographien von Schnitten durch die Probe angefertigt. Es wurde dafür eine Präparationsmethode entwickelt, die porösen Proben anzuschleifen, um anschließend den frei geschliffenen Schnitt durch das Porensystem unter dem Mikroskop abbilden zu können.

Zur Abschätzung des Einflusses der Porenstruktur auf den Stofftransport wurde in der Vergangenheit vielfach versucht, die porösen Materialien anhand von experimentell ermittelten Werten für die Porosität und der Hohlraumweitenverteilung durch Modellsysteme zu beschreiben. Dabei sind neben der Annahme über die Porengeometrie auch die verschiedenen Diffusionsmechanismen wie z.B. die normale Gas- und die Knudsendiffusion zu berücksichtigen, deren relative Anteile an dem gesamten diffusiven Strom mit unterschiedlichen Hohlraumweiten variieren.

Die Poren wurden häufig als zylindrische Kapillaren mit unterschiedlichen räumlichen Anordnungen angenommen. Das *Parallel-Pore-Modell* von WHEELER [1] beschreibt den Hohlraum poröser Stoffe als Bündel paralleler Kapillaren mit einheitlichem und konstantem Radius. HAYNES [2] ergänzte diese Vorstellung um eine Verteilung der Kapillarradien entsprechend der experimentell ermittelten Porenradienverteilung. JOHNSON und STEWART [3] erweiterten dieses Modell mit einer zufälligen Orientierung der Kapillaren, und FOSTER und BUTT [4] modellierten den Hohlraum aus konvergierenden und divergierenden Kapillaren. WAKAO und SMITH [5] entwickelten das sog. *Random-Pore-Modell* für bimodale Systeme (s. Kapitel 2).

Eine andere Methode der Modellierung poröser Stoffe besteht aus der Nachbildung des Feststoffes anstatt des Porenraumes. Dafür wurden häufig Ansammlungen von Kugeln modelliert, welche die gleiche Porosität und Hohlraumweitenverteilung wie das poröse Material besitzen. Die daraus resultierende Form des Porenraumes ist unregelmäßig und somit nicht mehr einfach beschreibbar. Solche Modelle wurden daher für *Monte-Carlo-Methoden* zur Simulation von Teilchenflügen verwendet, um den diffusiven Stofftransport im Inneren der porösen Struktur zu bestimmen (s. Kapitel 2).

Ausgangspunkt dieser Arbeit war es, anhand von Abbildungen mikroskopierter Ausschnitte poröser Materialien, zweidimensionale Modelle der porösen Systeme zu rekonstruieren, in denen, mittels eines *Random-Walk-Algorithmus*, Teilchenflüge durch die Hohlräume simuliert werden, die der Bestimmung von effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten dienen. Auf diese Weise ist es, wie später gezeigt wird, möglich, den Einfluß der Feststoffstruktur auf den Stofftransport in den Hohlräumen dieser porösen Materialien und damit den *Labyrinthfaktor* zu bestimmen.

Dieses Vorgehen der Rekonstruktion verspricht, ein realistisches Bild der porösen Struktur zu liefern. Die daraus resultierenden Modelle benötigen keine Annahme über die Geometrie der Hohlräume und reduzieren diese folglich auch nicht auf zylindrische Kapillaren oder auf Zwischenräume von Kugelhauferwerken. Sie basieren auch nicht auf den Werten experimentell zu ermittelnder Strukturparameter und müssen somit nicht an diese angepaßt werden. Im Gegenteil, liefern sie diese sogar als Resultat der anzuwendenden Methoden der digitalen Bildverarbeitung bzw. der Teilchenflugsimulationen.

Diese Teilchenflugsimulationen bestehen zum einen aus der Simulation der ungeordneten thermischen Bewegung von Gasteilchen, die durch die ständigen Richtungswechsel bei den Stößen der Gasteilchen untereinander hervorgerufen wird. Diese *Brownsche Molekularbewegung* wird allgemein mittels Random-Walk-Algorithmen einzelner Teilchen simuliert. Solch ein Random-Walk besteht aus der ständig fortlaufenden, beliebig orientierten Versetzung des Teilchens von seiner jeweiligen Position um eine bestimmte Strecke. Bei der Simulation der Brownschen Bewegung ergibt sich diese Strecke zwischen zwei Richtungswechseln aus der Strecke zwischen zwei Gas-Gas-Stößen, also der *mittleren freien Weglänge*, wie sie nach der kinetischen Gastheorie für eine gegebene Temperatur und einen gegebenen Druck zu berechnen ist.

Für die Simulation von Teilchenflügen durch ein modelliertes poröses System müssen zusätzlich die Stöße des Teilchens mit der Wand des Feststoffs berücksichtigt werden, die ebenfalls zu Richtungswechseln führen. Diese Stöße mit der Wand behindern das Teilchen in seiner freien Ausbreitung und führen dazu, daß dieses Teilchen innerhalb einer bestimmten Zeitspanne eine andere Nettoverschiebung erfährt, als im freien



Gasraum. Simuliert man eine hinreichend große Anzahl solcher Random-Walks in einem hinreichend repräsentativen rekonstruierten Ausschnitt der porösen Substanz, so gelingt es auf diese Weise, den Einfluß der Porenstruktur auf den Stofftransport zu bestimmen.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus zweidimensional digital rekonstruierten Modellen wurde ein Verfahren entwickelt, die porösen Materialien auch dreidimensional zu rekonstruieren. Dafür werden ähnlich wie bei der Computertomographie deckungsgleiche Bildausschnitte paralleler Schnittebenen durch die Materialien abgebildet und anschließend digital wieder zusammengesetzt. Es wird gezeigt, wie anhand dieser 3D-Modelle ebenfalls die erwähnten Strukturparameter zu ermitteln und Teilchenflugsimulationen durchzuführen sind.

Neben der Porosität und der Hohlraumweite kann die *Vernetzung* der Hohlräume entscheidenden Einfluß auf den diffusiven Stofftransport im Inneren der porösen Materialien haben. Der Grad der Vernetzung kann derzeit jedoch nicht direkt experimentell ermittelt werden. In dieser Arbeit werden daher Ansätze gezeigt, einen *Porenvernetzungsgrad* anhand der Abbildungen bzw. anhand der zwei- und dreidimensionalen Rekonstruktionen poröser Stoffe zu bestimmen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die vorgestellten Methoden zur Charakterisierung poröser Materialien und zur Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten als Alternative für die zumeist aufwendigen experimentellen Verfahren zu etablieren. Dafür ist es notwendig, sowohl den Arbeitsaufwand als auch die Kosten minimal zu halten. Das bedeutet im Einzelnen, daß der Arbeitsaufwand für die Erstellung der Abbildungen und die darauf folgende Rekonstruktion sowie der Zeitbedarf der digitalen Auswertung und der Simulationen möglichst gering ist. Der Zeitbedarf für die Simulationen ist natürlich abhängig von der Rechenleistung der eingesetzten Computer und der Größe der zu verarbeitenden Datenmenge. Das bedeutet, daß die Entwicklung immer schneller werdender Computer in den letzten Jahren die Voraussetzung für die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden darstellt. Insbesondere die Verarbeitung der Daten der dreidimensionalen Modelle erfordert erhebliche Rechenleistung und Speicherkapazität, und folglich können zur Zeit nur relativ kleine Ausschnitte der Porenstruktur der porösen Stoffe rekonstruiert werden.

---

MOORE (Mitgründer der Firma INTEL) postulierte 1965, daß sich die Anzahl der Transistoren auf einem Rechnerchip ca. alle 18 Monate verdoppeln wird, was für die letzten 30 Jahre auch annähernd galt und die nächsten Jahre wohl auch noch gelten wird [6, 7]. Die dadurch ständig steigende Geschwindigkeit der Prozessoren und Kapazität der Speicherchips stellt daher für die Zukunft eine große Chance für die hier vorgestellten Methoden dar.

## Kapitel 2 Theoretische Grundlagen

Der Begriff *porös* hat seinen Ursprung im Griechischen und kommt von *poros* = Loch und beschreibt die Eigenschaft eines Materials, sowohl aus Feststoff als auch aus Hohlräumen (Poren) zu bestehen. Die IUPAC unterteilt die Poren mittels ihres Querschnitts oder ihrer Hohlraumweite ( $d_p$ , pore diameter) in Makro- ( $d_p > 50$  nm, 500 Å), Meso- ( $d_p = 2$ -50 nm, 20-500 Å) und Mikro-Poren ( $d_p < 2$  nm, 20 Å) [8]. Offene Poren stehen mit der Umgebung in Verbindung, wohingegen geschlossene Poren in sich abgeschlossen sind. Die Porosität  $e$  eines Stoffes ist der Quotient aus Poren- und Gesamt-Volumen eines Materials:

$$e = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{gesamt}}} \quad (2.1)$$

Wenn man nur das Volumen der offenen, also von außen erreichbaren Poren berücksichtigt, spricht man von der erreichbaren Porosität im Gegensatz zur Gesamt-Porosität.

Die Porosität bedingt, daß poröse Materialien eine zu ihrer äußeren Oberfläche sehr große innere Oberfläche haben, welche die Grundlage für die Anwendungen poröser Materialien in der physikalisch-chemischen Technik bei Adsorptionsvorgängen, Gas-Feststoff-Reaktionen und der heterogenen Katalyse darstellt.

Die inneren Oberflächen von porösen Feststoffen nehmen im allgemeinen mit zunehmender Hohlraumweite ab und sind somit bei mikroporösen Stoffen am größten.

Die Morphologien der Porenräume poröser Materialien sind sehr unterschiedlich. So ist z.B. die innere Struktur von zeolitischen Katalysatoren regelmäßig. Bei den in der Praxis häufig verwendeten amorphen Aluminium- oder Silizium-Oxid basierten technischen Trägermaterialien hingegen variieren die Größe, Form und räumliche Orientierung der Poren erheblich. Das im folgenden wiederholt betrachtete Material Al0104T (Fa. Engelhardt) ist z.B. ein Träger aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , der sich durch ein bimodales Porensystem

auszeichnet. Dies ist eine Folge des Herstellungsprozesses, bei dem mesoporöse, annähernd kugelförmige Körner zu Pellets verpreßt und gesintert werden, so daß durch die Kornzwischenräume ein Makroporensystem entsteht.

## 2.1 Charakterisierung poröser Materialien

Zur experimentellen Bestimmung von Porosität, Hohlraumweitenverteilung und innerer Oberfläche werden im allgemeinen Messungen der *Stickstoffsorption* bzw. der *Quecksilber- porosimetrie* durchgeführt.

Bei der Quecksilber- porosimetrie wird Quecksilber als eine nicht benetzende Flüssigkeit unter schrittweise steigendem Druck in das Porensystem gepreßt. Dabei wird ausgenutzt, daß ein gewisser Druck notwendig ist, eine Pore zu füllen. Dieser Druck  $p$  ist nach der WASHBURN-Gleichung [9] abhängig von dem Porenradius  $r_p$ :

$$p = \frac{2s_{Hg} \cos j}{r_p} \quad (2.2)$$

$s_{Hg}$  bezeichnet die Oberflächenspannung des Quecksilbers und  $j$  ist der Benetzungswinkel.

Bei den Stickstoffsorptionsmessungen erkennt man ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten des Stickstoffs bei verschiedenen Hohlraumweiten: Die Adsorption in mikroporösen Materialien kann häufig durch Isothermen beschrieben werden, die der Langmuir-Isotherme ähneln, also einen steilen Anstieg der Oberflächenbelegung bei geringen Drücken sowie eine Sättigung der Oberfläche bei hohen Drücken zeigen. Bei der Aufnahme von Adsorptionsisothermen an Mesoporen beobachtet man Hysteresen in den Isothermen, d.h. die Werte der Adsorptionsmessung stimmen nicht mit denen überein, die erhalten werden, wenn der Druck wieder gesenkt wird und das adsorbierte Gas wieder desorbiert. Dies wird mit der Theorie der Kapillarkondensation erklärt [10]. Danach ist der Gleichgewichtsdampfdruck  $p$  über einem konkav gewölbten Flüssigkeitsmeniskus kleiner als der Sättigungsdampfdruck  $p_0$ . Das hat bei dem Adsorptionszweig der Isotherme zur Folge, daß ein Gas schon bei  $p/p_0 < 1$  in den Mesoporen kondensiert, da dort Menisken ausgebildet werden. Bei dem Desorptionszweig tritt die Verdampfung aufgrund des erniedrigten Dampfdrucks erst später, d.h. bei kleineren Werten von  $p/p_0$  ein.

Die KELVIN-Gleichung beschreibt im einfachsten Fall die Dampfdruckdepression in Abhängigkeit von dem Porenradius  $r_p$  [11]:

$$RT \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2zV_M}{r_p} \quad (2.3)$$

Hierin ist  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur.  $z$  ist die Oberflächenspannung und  $V_M$  stellt das molare Volumen dar.

Aus der Messung der Adsorptionsisotherme kann im Bereich der Kondensation für jedes  $p/p_0$  die kondensierte Stoffmenge und damit über das Molvolumen das kondensierte Volumen  $V_K$  ermittelt werden. Mit Gleichung (2.3) bestimmt man die Abhängigkeit dieses kumulativen Volumens von dem Radius  $r_p$  der Poren, in denen die Kondensation erfolgte. Durch die Differentiation dieser Abhängigkeit erhält man die Porenradienverteilung  $dV_K / dr_p = f(r_p)$ .

Es ist festzustellen, daß bei beiden Methoden zur Bestimmung der Porenradienverteilung implizit davon ausgegangen wird, daß die Poren einen konstanten Porenradius haben, also zylindrische Kapillaren sind.

Die Größe der inneren Oberfläche wird üblicherweise anhand der Meßmethode nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET) gewonnen [12]: Die Meßergebnisse einer Adsorptionsisothermen-Messung werden mittels der BET-Isothermengleichung:

$$\frac{p}{n_{ad} \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot y} + \frac{y-1}{n_m \cdot y} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.4)$$

angepaßt, und so die Konstante  $y$  und die Anzahl an Molekülen in einer Monoschicht  $n_m$  ermittelt.  $n_{ad}$  ist die gesamte Anzahl adsorbierter Moleküle.

Die innere Oberfläche  $S_{BET}$  berechnet sich zu:

$$S_{BET} = n_m \cdot S_{\text{Adsorptiv}} \quad (2.5)$$

$S_{\text{Adsorptiv}}$  stellt das Oberflächenäquivalent eines Adsorptivmoleküls dar, welches z.B. bei einem Stickstoffmolekül  $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  beträgt, ermittelt unter der Annahme einer hexagonal dichtesten Packung der adsorbierten Teilchen und unter Berücksichtigung ihrer van-der-Waals-Radien.

Nach WHEELER [1] kann man mit der spezifischen inneren Oberfläche  $S_{\text{BET}}^*$  den mittleren Kapillarradius  $\bar{r}_p$  durch folgende Gleichung abschätzen:

$$\bar{r}_p = \frac{2e}{rS_{\text{BET}}^*} \quad (2.6)$$

mit  $r$ , der Dichte des porösen Materials.

## 2.2 Der diffusive Stofftransport in porösen Materialien

Für den Ablauf von Gas-Feststoff-Reaktionen, bei denen der Feststoff selbst porös ist und von heterogenen katalysierten Reaktionen, bei denen ein poröses Trägermaterial den Katalysator auf seiner inneren Oberfläche trägt, ist es entscheidend, wie schnell die Edukte zu den reaktiven Zentren und die Produkte von dort weg transportiert werden.

Der Stofftransport bei den genannten Prozessen läßt sich getrennt betrachten als den Transport außerhalb des porösen Mediums, der durch Strömung oder Diffusion erfolgt, und den im Inneren. Dort findet Stofftransport nur in Form von Diffusion statt und ist häufig für den Gesamtprozeß geschwindigkeitsbestimmend. Einen maßgeblichen Einfluß auf die Diffusion in porösen Materialien, übt dabei die Porenstruktur des Materials aus.

Der Materiefluß  $J_{iz}$  einer Gaskomponente  $i$  ist proportional dem Gradienten der Konzentration  $c_i$  in Flußrichtung ( $z$ -Richtung) und findet in Richtung kleinerer Konzentrationen statt. Das *Ficksche Gesetz* beschreibt diese Proportionalität mit dem *Diffusionskoeffizienten*  $D$  als Proportionalitätsfaktor:

$$J_{iz} = -D \frac{dc_i}{dz} \quad (2.7)$$

Zur Bestimmung des Einfluß der Porenstruktur poröser Stoffe auf den diffusiven Stofftransport stehen einige experimentelle Methoden zur Verfügung.

So kann die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten z.B. nach der stationären Gegenstrommethode von WICKE und KALLENBACH [13] durchgeführt werden. Ergebnis dieser Diffusionsmessungen an porösen Proben ist der *effektive Diffusionskoeffizient*  $D_{\text{eff}}$ , der sich von dem Diffusionskoeffizienten  $D$  im freien Raum neben der Porosität  $e$  durch einen Faktor  $c$ , den Labyrinthfaktor, unterscheidet [14]:

$$D_{\text{eff}} = e \cdot c \cdot D \quad (2.8)$$

Bei instationären Diffusionsexperimenten wie z.B. der Drucksprung-Methode von CARMAN und HAUL [15] ist der effektive Diffusionskoeffizient hingegen unabhängig von der Porosität.

Der Labyrinthfaktor berücksichtigt anschaulich die labyrinthartig miteinander verknüpften Poren, also die Porenstruktur.  $c$  ist der Kehrwert des Tortuositätsfaktors  $t$ , der vor allem in der Englisch sprachigen Literatur verwendet wird. Er wurde von CARMAN [16, 17] eingeführt als Quotient aus der effektiv zurückzulegenden Strecke  $s_{\text{eff}}$  durch ein poröses Medium und der dadurch erreichten Entfernung  $s$ :

$$t = \frac{s_{\text{eff}}}{s} \quad (2.9)$$

In Kapillaren und in porösen Materialien können aufgrund verschiedener Hohlraumweiten unterschiedliche Diffusionsmechanismen vorkommen. Neben den hier nicht weiter betrachteten Oberflächen- und konfigurrellen Diffusion treten die Gas- und die Knudsendiffusion auf: Wenn die *mittlere freie Weglänge*  $l$  klein ist im Vergleich zu der Hohlraumweite  $d_p$ , finden sehr viel mehr Stöße zwischen den Gasmolekülen untereinander als zwischen dem Gas und den Porenwänden statt. Der Selbstdiffusionskoeffizient für diese freie *Gasdiffusion*  $D^G$  kann nach der kinetischen Gastheorie berechnet werden [18]:

$$D^G = \frac{1}{3} \cdot l \cdot \bar{w} \quad (2.10)$$

$\bar{w}$  stellt die mittlere thermische Geschwindigkeit des Gases dar [19]:

$$\bar{w} = \sqrt{\frac{8RT}{pM}} \quad (2.11)$$

mit der Gaskonstante  $R$ , der Temperatur  $T$  und der Molmasse des Gases  $M$ .

Ist hingegen die mittlere freie Weglänge deutlich größer als die Hohlraumweite, so finden sehr viel mehr Gas-Wand-Stöße als Gas-Gas-Stöße statt. Dieser Diffusionsmechanismus wird *Knudsendiffusion* genannt, und der Knudsen-Diffusionskoeffizient  $D^{Kn}$  kann für eine unendlich lange zylindrische Kapillare mit dem Radius  $r_p$  durch folgende Gleichung abgeschätzt werden [20]:

$$D^{Kn} = \frac{2}{3} \cdot r_p \cdot \bar{w} \quad (2.12)$$

CLAUSING [21] wies darauf hin, daß der Knudsen-Diffusionskoeffizient für Kapillaren mit einer endlichen Länge  $l$  abhängig ist, von dem Verhältnis  $r_p/l$ . HESSE [22] leitete darauf hin Endkorrekturen her, die den größeren Diffusionswiderstand kurzer Kapillaren im Vergleich zu langen berücksichtigt. Dabei stellte er fest, daß der Einfluß der Länge für die Knudsendiffusion größer als für die Gasdiffusion ist [23].

Im Übergangsbereich zwischen diesen Diffusionsarten, wenn  $l$  in der Größenordnung von  $d_p$  liegt, finden ähnlich viele Gas-Wand- wie Gas-Gas-Stöße statt. BOSANQUET [24, 25] postulierte, daß die Transportwiderstände durch die Gas-Gas-Stöße und die durch Gas-Wand-Wechselwirkungen unabhängig voneinander sind. Der Diffusionskoeffizient kann nach BOSANQUET wie folgt berechnet werden:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D^G} + \frac{1}{D^{Kn}} \quad (2.13)$$

Die Möglichkeit die Knudsen- und die Gas-Diffusion unabhängig voneinander und additiv zu behandeln, stellt eine wesentliche Grundlage für die Random-Walk-



Algorithmen dar, die in dieser Arbeit zur Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten verwendet und später näher beschrieben werden.

Es existiert eine Vielzahl an Arbeiten, die auf verschiedene Weisen die prinzipielle Korrektheit von Bosanquets Postulat bestätigen [24, 26, 27]. Das *Dusty-Gas-Modell*, das von MASON et al. [28] zur Beschreibung der Diffusion in porösen Medien aufgestellt wurde, bestätigt ebenfalls die Gleichung (2.13): Bei diesem Modell werden die Hohlräume eines porösen Stoffes aus sehr großen und ortsfesten Feststoffteilchen gebildet. Diese (Staub-)Teilchen werden formal als eine zusätzliche Gaskomponente behandelt, wodurch die Diffusion in porösen Medien auf die Diffusion eines Multikomponentensystems zurückgeführt wird, das durch die Gleichungen der kinetischen Gastheorie zu beschreiben ist. Das Dusty-Gas-Modell ist jedoch kein Porenmodell. Die Porenstruktur findet ihre Berücksichtigung ausschließlich in den zugrundeliegenden Transportgleichungen durch einen Labyrinthfaktor und durch die Porosität, welche die Größe und Konzentration der Feststoffteilchen bestimmt.

Folgt man diesem Modell, so stellt ein binärer Diffusionsprozeß ein ternäres System dar. Betrachtet man z.B. die binäre Diffusion von ortho-Wasserstoff (Sorte 1) und para-Wasserstoff (Sorte 2) in einem porösen Feststoff (Sorte 3), so lautet die *Stefan-Maxwell-Gleichung* für dieses System:

$$-\text{grad } c_i = \sum_{j=2}^3 \frac{J_1 x_j - J_j x_1}{D_{ij}} \quad (2.14)$$

mit  $D_{ij}$ , dem binären Gasdiffusionskoeffizienten,  $J_i$ , dem Fluß,  $c_i$ , der Konzentration und  $x_i$ , dem Molenbruch der Sorte  $i$ . Der Fluß der ortsfesten Dusty-Gas-Komponente (Sorte 3) ergibt sich zu Null und die Flüsse der beiden Wasserstoffsorten sind gleich ( $J_1 = J_2 = J$ ). Somit folgt für die Sorte 1:

$$-\text{grad } c_1 = \frac{J(x_2 - x_1)}{D_{12}} + \frac{Jx_3}{D_{13}} \quad (2.15)$$

Ein Vergleich mit dem FICKschen Gesetz zeigt, daß der Fluß sich additiv aus einem Summanden mit dem Gasdiffusionskoeffizienten  $D_{12}$  und einem Summanden mit einem Diffusionskoeffizienten  $D_{13}$  ergibt, der die Stöße des Gases mit dem Feststoff berücksichtigt, also den Knudsen-Diffusionskoeffizienten darstellt.

Anschaulich beschreibt die Gleichung (2.13) ein dem elektrischen Strom analoges Verhalten bei hintereinander geschalteten Widerständen, hier dem Diffusionswiderstand im Knudsengebiet  $1/D^{Kn}$  und dem im Gasdiffusionsgebiet  $1/D^G$ .

## 2.3 Modelle poröser Materialien

Es existiert eine Vielzahl von Arbeiten, in denen anhand von Strukturparametern wie der Porosität und der Hohlraumweitenverteilung, Modelle von porösen Materialien erstellt werden. Grundsätzlich kann man die Kugelmodelle und die Kapillarmodelle unterscheiden.

### 2.3.1 Kugelmodelle

EVANS et. al. [29, 30] erstellten ein Modell poröser Stoffe, dessen Feststoff aus harten nicht überlappenden Kugeln aufgebaut war. Die Größe der Kugeln variierten gemäß der vorgegebenen Hohlraumweitenverteilung und Porosität.

Eine verbreitete Methode der Herstellung poröser Stoffe ist das Verpressen bzw. das Sintern von kugelförmigen Körpern, wie z.B. Silica-Perlen, zu größeren Aggregaten. Inspiriert von elektronenmikroskopischen Aufnahmen einiger solcher Katalysatorträger-Pellets erweiterten z.B. REYES und IGLESIA dieses Modell: Sie ließen zu, daß die Kugeln sich überlappen und bildeten durch unterschiedlich starke Überlappung der Kugeln diese Pellets realitätsnäher nach.

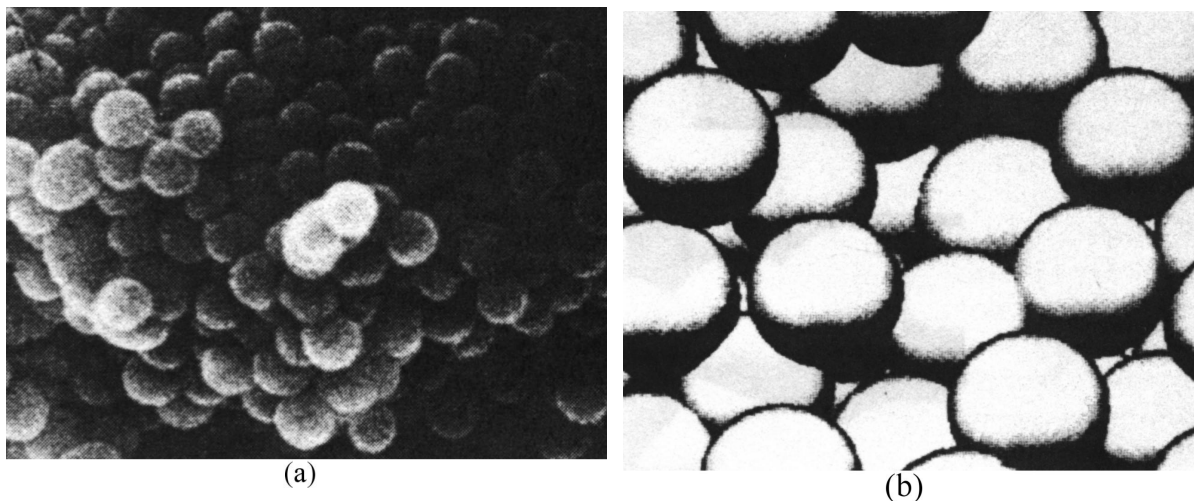


Abbildung 2.1: Pseudo-dreidimensionale Ansichten eines porösen Materials aus verpressten Kugeln. a) SEM-Aufnahme (*scanning electron microscope*) eines verpressten Silica-Puders (von HUIZENGA und SMITH [31]). b) Modell einer solchen Struktur als Kugelhaufwerk (von REYES und IGLESIA [32]).

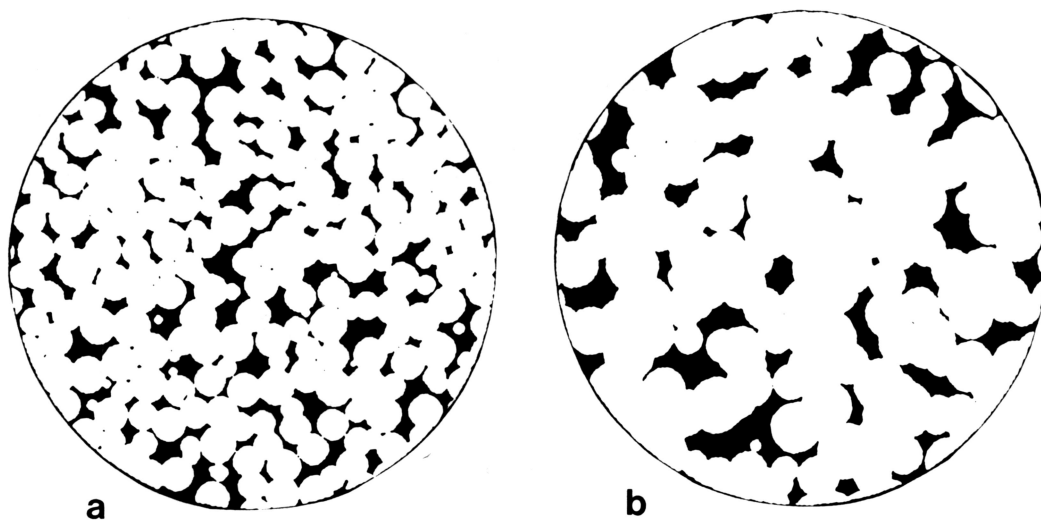


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von Schnitten durch dreidimensional simulierte poröse Materialien aus a) verpressten und b) aus gesinterten Kugeln (von REYES und IGLESIA [32]).

Anhand solcher Modelle führten z.B. EVANS et. al. [33] Simulationen von Teilchenflügen aus, um den diffusiven Stofftransport zu beschreiben, wie es weiter unten näher beschrieben wird.

### 2.3.2 Kapillarmodelle

Als Weiterentwicklung der bereits erwähnten einfachen Kapillarmodelle entwickelten WAKAO und SMITH [5] das *Random-Pore-Modell* zur Abschätzung des diffusiven

Stofftransports in bimodalen Materialien mit einem Makro- und einem Mikroporensystem. Dazu gehen sie von einem Bündel paralleler makroporiger Kapillaren durch ein mikroporöses Material aus. Dieses Kapillarbündel wird parallel zur Querschnittsebene der Kapillaren in viele Stücke gleicher Länge zerlegt. Anschließend werden diese Stücke wieder aneinander gesetzt, wobei sie um einen zufälligen Betrag zueinander verschoben werden (s. Abbildung 2.3). Der Diffusionsstrom in dem Material wird dann durch die Kombination von drei parallelen und voneinander unabhängigen Mechanismen modelliert: (1) Der Diffusion durch die Makroporen mit dem Gasdiffusionskoeffizienten und (2) durch die Mikroporen mit dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten sowie (3) der Diffusion durch die Makro- und Mikroporen in Reihe. Diese drei Diffusionsströme werden mit den experimentell bestimmten Werten der Porosität für das Makro- bzw. Mikroporensystem gewichtet. Die ebenfalls ermittelten mittleren Hohlraumweiten dienen zur Festlegung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (2.12). Diese Arbeit ist insofern erwähnenswert, als daß sie zur Modellierung keine Annahme über den Wert des Labyrinthfaktors benötigt, um zu Ergebnissen zu gelangen, die in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten sind.

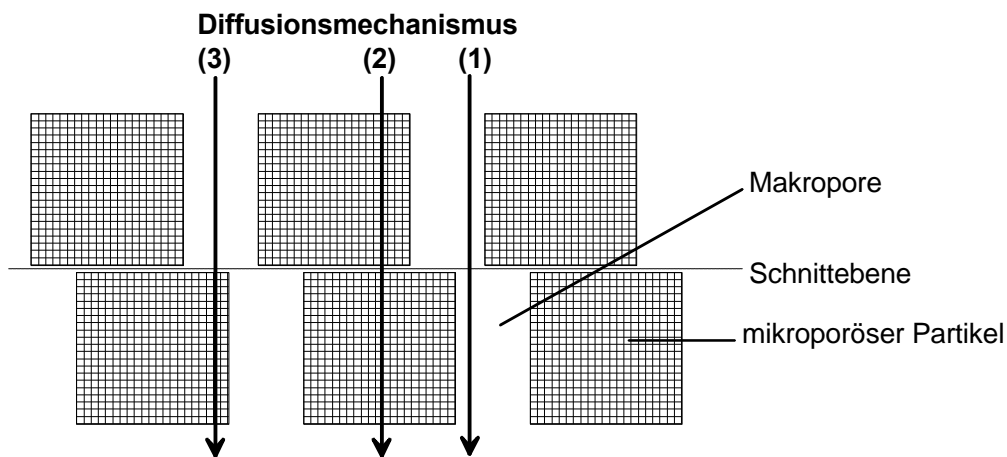


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Random-Pore-Modells von WAKAO und SMITH.

Eine andere Methode der Modellierung poröser Stoffe stellen die *Kapillarnetzwerkmodelle* dar. Dort wird der Hohlraum durch die Vernetzung einer Vielzahl von zylindrischen Kapillaren aufgebaut. Dabei werden die Kapillaren zumeist nach dem Muster eines *Bethe-Gitters*, dessen Struktur baumartig aufgebaut ist und auch *Cayley-Tree* genannt wird, angeordnet (s. Abbildung 2.4a). Alternativ existieren Modelle mit einer dreidimensionalen Anordnung der Kapillaren in Form eines kartesischen Gitters (Abbildung 2.5). Beiden Vorgehensweisen ist gemein, daß der Vernetzungsgrad,

d.h. die Anzahl der Kapillaren, die in einem Knoten aufeinander treffen, vorgegeben ist. Durch das sukzessive zufällige Trennen von Verbindungen zwischen den Kapillaren wird die abzubildende Porosität erreicht. Anschließend werden die Durchmesser der Kapillaren nach der experimentell bestimmten Hohlraumweitenverteilung angepaßt.

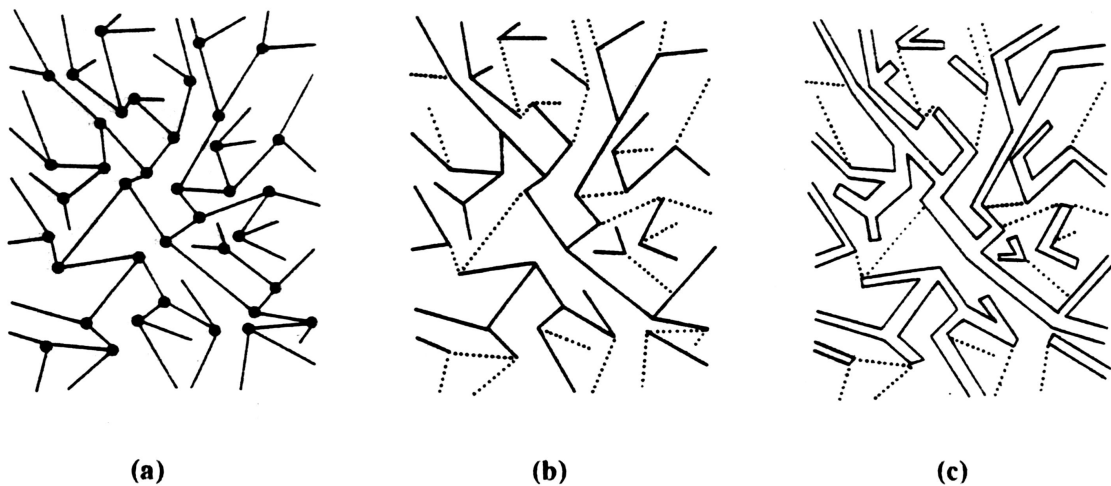


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Modellierung eines Kapillarnetzwerkmodells auf der Basis eines Bethe-Gitters (von REYES, IGLESIA, und JENSEN [34]). a) Bethe-Gitter mit einem Vernetzungsgrad von drei. b) Zufälliges Trennen von Verbindungen zwischen Kapillaren. c) Zuweisung der Kapillar-Durchmesser anhand der experimentell bestimmten Hohlraumweitenverteilung.

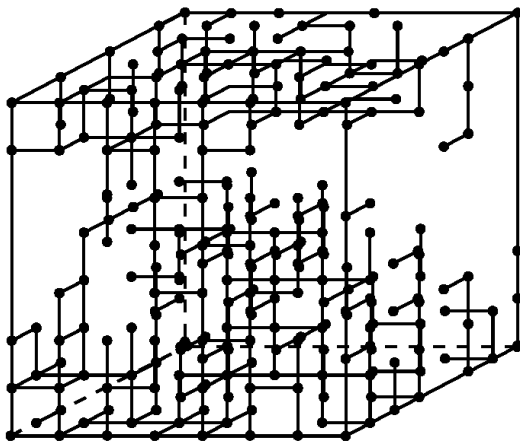


Abbildung 2.5: Darstellung eines kartesischen dreidimensionalen Gitters mit teilweise von den Knoten abgetrennten Kapillaren.

Mit einer Stoffbilanzgleichung für jede der Kapillaren erhält man eine mathematisch geschlossenen Beschreibung des Systems (s. z.B. RIECKMANN [35]).

Alternativ zu dieser mathematischen Modellierung von porösen Materialien wurde ebenfalls an Kapillarmodellen versucht, den diffusiven Stofftransport mittels Simulationen von Teilchenflügen zu beschreiben. Dazu wurden die porösen Stoffe im Rechner als Kapillarbündel nachgebildet: BURGANOS und SOTIRCHOS simulierten mittels *Monte-Carlo-Methoden* [36] sowohl Bündel von parallelen als auch von zufällig orientierten sich überlappenden Kapillaren. Durch die Teilchenflugsimulationen in diesen Systemen stellten sie eine Abhängigkeit des Knudsen-Diffusionskoeffizienten von dem Ausmaß der Überlappung der Poren fest.

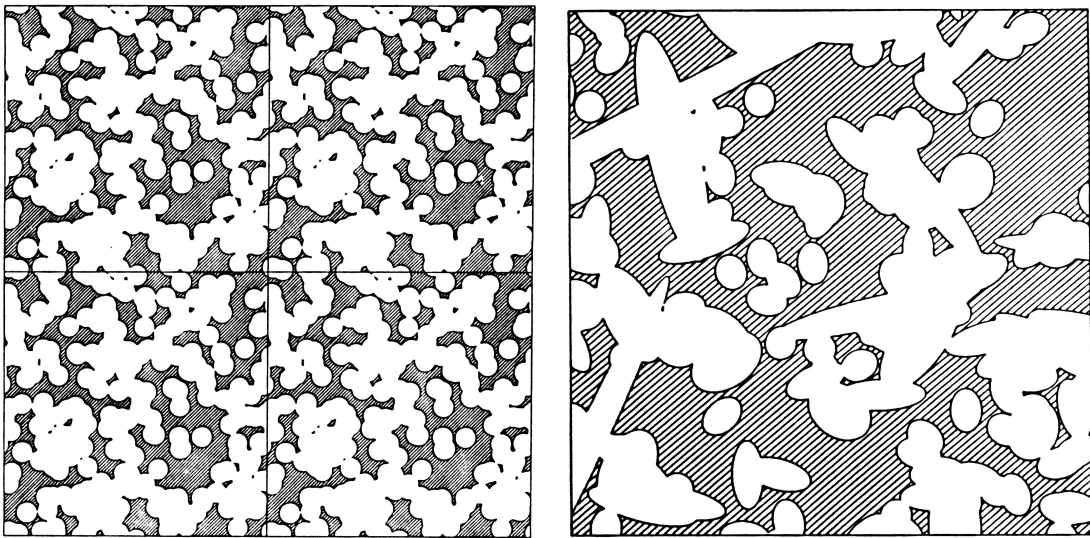


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Kapillarmodelle von BURGANOS und SOTIRCHOS als Schnitte durch ein Bündel paralleler bzw. beliebig orientierter Kapillaren [37, 38].

SIEGEL und LANGER [39] konstruierten ein etwas abstrakteres zweidimensionales Modell aus quadratischen Poren, die durch dünne Kanäle (throats) verbunden sind (s. Abbildung 2.7) und untersuchten die Abhängigkeit der Diffusionsverzögerung (diffusion retardation) von Kanallänge und Kanalweite sowie der Anzahl der verbindenden Kanäle.

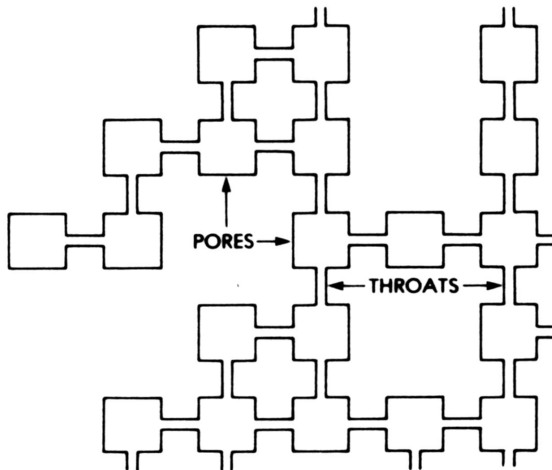


Abbildung 2.7: Porenmodell nach SIEGEL und LANGER.

Wie bei diesen Random-Pore-Modellen beschrieben, ist neben der Kenntnis von Porosität, Hohlraumweite und Hohlraumweitenverteilung interessant, in welcher Weise die Hohlräume zusammenhängen, miteinander vernetzt sind. Man spricht dabei von der Größe des *Porenvernetzungsgrades*, die einerseits sehr anschaulich ist aber andererseits nur in bestimmten Systemen wie z.B. Gittermodellen eindeutig definiert ist.

## 2.4 Vernetzungsgrad

ANDROUTSOPOULOS und MANN [40] wiesen erstmals anhand eines Kapillarnetzwerkmodells darauf hin, daß der Porenvernetzungsgrad erheblichen Einfluß auf die Erreichbarkeit des Inneren poröser Stoffe hat. Sie simulierten dabei Messungen der Quecksilber-Porosimetrie unter Verwendung der WASHBURN-Gleichung (2.2) an einem Modell aus einem quadratischen Gitter zylindrischer Kapillaren, deren Durchmesser durch eine Hohlraumweitenverteilung vorgegeben sind.

Es wurden sowohl die *Intrusion*, also das Eindringen des Quecksilbers unter Druck, als auch die *Extrusion*, also das sich Zurückziehen bei anschließender Senkung des Drucks, simuliert. Dabei konnten die experimentell zu beobachtenden Hysteresen erhalten werden.

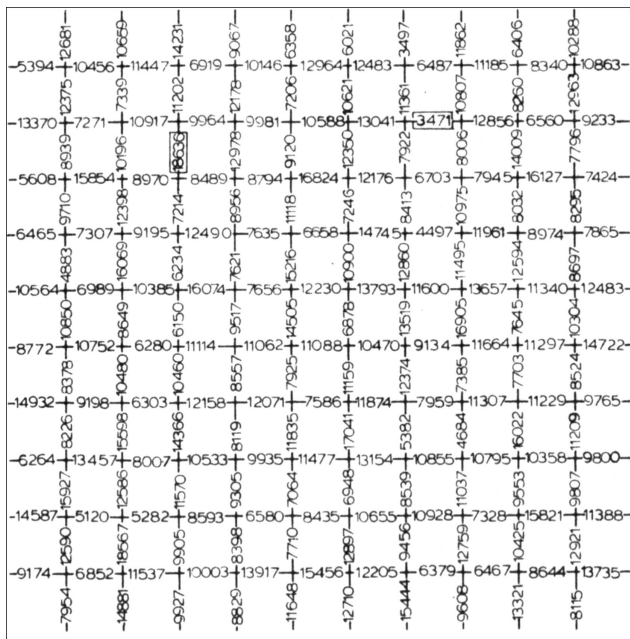


Abbildung 2.8: Darstellung des Gittermodells von ANDROUTSOPOULOS und MANN bestehend aus einem Gitter aus  $10 \times 10$  Knoten mit jeweils vier abgehenden Kapillaren gleicher Länge. Die Zahlen repräsentieren die Kapillaren und geben den jeweiligen Kapillardurchmesser an.

PORTSMOUTH und GLADDEN [41, 42] erweiterten dieses Modell um die dritte Dimension, indem sie ein kubisches Gitter modellierten. Sie ermittelten qualitativ eine umgekehrte Proportionalität von Vernetzungsgrad und dem Ausmaß dieser Hysteresen. Durch die Anpassung ihres Modells an experimentelle Hysteresekurven mittels sukzessiver Trennung von Vernetzungen, erhielten sie für eine poröse Probe eines  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$  einen Vernetzungsgrad von 2,5.

HOLLEWAND und GLADDEN [43, 44] sahen von der regelmäßigen Anordnung der Kapillaren ab und richteten die Kapillaren vollständig zufällig aus. Sie modellierten die Diffusion an diesem Netzwerkmodell und stellten fest, daß die Tortuosität kein reiner Geometriefaktor ist, sondern zusätzlich von der Porenradienverteilung und auch dem Vernetzungsgrad abhängt.

Das Ziel anderer Untersuchungen war es, den Vernetzungsgrad anhand von Stickstoffsorptionsmessungen zu ermitteln. Dabei wird davon ausgegangen, daß der Desorptionszweig von den aufgenommenen Isothermen durch einen Perkolationsprozeß beschrieben werden kann. Die *Perkolationstheorie* [45, 46] wurde entwickelt zur Beschreibung des Einflusses eines zufälligen Aufbaus eines *Mediums* auf den Fluß eines Fluids durch dieses Medium wie z.B. dem Fluß des Wassers durch das Kaffeepulver in einer Kaffeemaschine (engl.: Percolator). Das Medium besteht aus *sites* (Knoten), die



durch *bonds* (Bindungen) miteinander verbunden sind. Es kann also als Gitter betrachtet werden, mit einer Koordinationszahl, die angibt, wieviele *bonds* im Mittel von einer *site* abgehen. Der Fluß des Fluids wird als Abfolge an Schritten von *site* zu *site* betrachtet. Die zufällige Eigenschaft erhält das Medium im Fall der *bond percolation* durch das zufällige Blockieren einzelner *bonds*, die dann für das Fluid undurchlässig sind. Im Fall der *site percolation* sind alle *bonds* frei und einzelne *sites* werden blockiert. Zusammenhängende Bereiche, d.h. die Menge an *sites* die durch *bonds* miteinander in Verbindung stehen werden *Cluster* genannt. Angewendet auf poröse Medien beschreibt das Blockieren von *bonds* eine Verminderung des Porennetzungsgrades und das Blockieren von *sites* eine Herabsetzung der Porosität.

Die Perkolationstheorie erlaubt die Vorhersage bei welchem Anteil an nicht blockierten *bonds* oder *sites* - der *Perkolationsschwelle* - ein Medium nicht mehr zusammenhängend bzw. durchgängig ist. D.h. oberhalb dieser Perkolationsschwelle existiert mindestens ein Cluster, der *perkoliert*, d.h. sich von Rand zu Rand des Mediums erstreckt. Unterhalb der Perkolationsschwelle existieren nur noch kleinere Cluster, die nicht mehr perkolieren. Diese Perkolationsschwelle  $p_c$  ist für einige Strukturen bekannt und beträgt z.B. für ein Bethe-Gitter mit der Koordinationszahl  $c$  [47]:

$$p_c = \frac{1}{c-1} \quad (2.16)$$

REYES und JENSEN [48] erstellten Modelle für poröse Stoffe nach dem Muster des Bethe-Gitters, an dem sie Perkulations-Simulationen durchführten. Wie von der Perkolationstheorie gefordert, gibt es eine kritische Porosität, unterhalb der kein Transport durch das Modell mehr stattfinden kann. Sie stellten fest, daß poröse Stoffe mit ähnlicher Porosität und Porengrößenverteilung verschiedene effektive Diffusionskoeffizienten liefen, wenn ihre Porennetzungen unterschiedlich sind. Der Tortuositätsfaktor wird dabei jedoch nicht nur von dem Vernetzungsgrad beeinflusst, er wird ebenfalls durch „dead ends“ und „narrow necks“ bestimmt, also Poren, die „Sackgassen“ oder „enge Flaschenhalse“ für das diffundierende Gas darstellen. REYES und JENSEN stellten weiterhin fest, daß aufgrund kritischer Porositäten bezüglich der mechanischen Stabilität poröser Materialien, nur ein enger Wertebereich des Porennetzungsgrades zu erwarten ist und wiesen ihren Gittermodellen Werte von  $c = 4$  bis  $7$  zu.

SEATON [49, 50, 51] legt porösen Materialien Kapillargittermodelle mit einer Kapillarradienverteilung zugrunde und simuliert die Desorption als Perkolationsprozeß anhand dieser Modelle. Für den Fall der Desorption von kondensiertem Stickstoff in den Poren poröser Materialien bei sinkendem Druck bedeutet Perkolationsprozeß, daß der Stickstoff nur dann desorbieren kann, wenn einerseits die Pore groß genug ist (s. KELVIN-Gleichung (2.3)) und andererseits die Pore einen Zugang zur freien Gasphase hat. Diese freie Gasphase kann die Oberfläche des porösen Korns, also der Rand des Gitters sein. Oder aber es sind Makroporen, in der keine Kondensation stattfand bzw. Poren, in denen ehemals kondensierter Stickstoff bereits desorbiert ist.

Die Form und das Ausmaß gemessener Hysteresen der Sorptionsisothermen simulierte SEATON dann mittels der Veränderung der Koordinationszahl des Gitters durch sukzessives Trennen von Kapillarverbindungen. Diese Koordinationszahl stellt dann den Porenvernetzungsgrad des porösen Probe dar. Auf diese Weise ermittelte er einen Vernetzungsgrad von 3,0 bis 6,9 für verschiedene poröse Proben.

## 2.5 Teilchenflugsimulationen

Die Ergebnisse der vorgestellten Arbeiten zeigen, daß eine Menge an Größen, einen Einfluß auf den Stofftransport in porösen Medien haben. Der Labyrinthfaktor ist dabei ein Parameter, der allein durch die Messung von Porosität, Hohlraumweitenverteilung und Vernetzungsgrad schon aufgrund der den Messungen zugrunde liegenden einfachen Modellvorstellungen, nicht eindeutig zu bestimmen ist. Daher wurde häufig versucht den effektiven Stofftransport durch poröse Medien mittels Teilchenflugsimulationen zu ermitteln.

Anfänglich wurde sich darauf beschränkt, die Knudsendiffusion zu simulieren. So führten z.B. BURGANOS und SOTIRCHOS [52] Random-Walk-Simulationen anhand eines Modells aus parallelen sich überlappenden Kapillaren aus.

Als später versucht wurde, Simulation von Teilchenflügen im Gasdiffusionsgebiet durchzuführen, wurde festgestellt, daß aufgrund der kleinen Schrittweite des Random-Walk sehr viele dieser Schritte erforderlich sind, damit die Teilchen ein hinreichend großes Gebiet der modellierten Porenstruktur durchqueren. Das führte in der Vergangenheit dazu, daß hohe Rechenzeiten bei diesen Simulationen auftraten. Es wurde daher von der Methode der *first passage time (fpt)* [53] Gebrauch gemacht, um

Rechenzeit einzusparen [54, 55]. Danach kann die mittlere Zeit  $\bar{t}_{fpt}$ , die ein Teilchen mittels der Zick-Zack-Bewegung durch die Stöße mit anderen Teilchen benötigt, um erstmals die Entfernung  $r$  zurückzulegen, durch folgende Gleichung berechnet werden [56],

$$\bar{t}_{fpt} = \frac{r^2}{6D} \quad (2.17)$$

wobei  $D$  den Gasdiffusionskoeffizienten der diffundierenden Teilchensorte bezeichnet. Die fpt-Methode macht sich Gleichung (2.17) zunutze, indem auf die zeitaufwendige Simulation einzelner Random-Walk-Schritte dadurch verzichtet wird, daß ein großer Schritt der Weite  $r$  simuliert wird, und die dafür benötigte Zeit nach Gleichung (2.17) ermittelt wird. Um bei der Simulation solcher Schritte in modellierten porösen Stoffen zu verhindern, daß die Teilchen fälschlicher Weise Feststoffgebiet durchqueren, ist  $r$  durch den Abstand des Teilchens zur nächsten Feststoffoberfläche limitiert. Somit besteht die Teilchenflugsimulation nach der *fpt-Methode* aus der ständig fortlaufenden Wiederholung von drei Schritten: 1. Der Ermittlung des Abstands  $r$  zum nächsten Feststoff, 2. Der Versetzung des Teilchens von seiner aktuellen Position um diese Strecke  $r$  in zufälliger Richtung und 3. Der Berechnung der dafür benötigten Zeit. Die Abbildung 2.9 verdeutlicht diese Vorgehensweise:

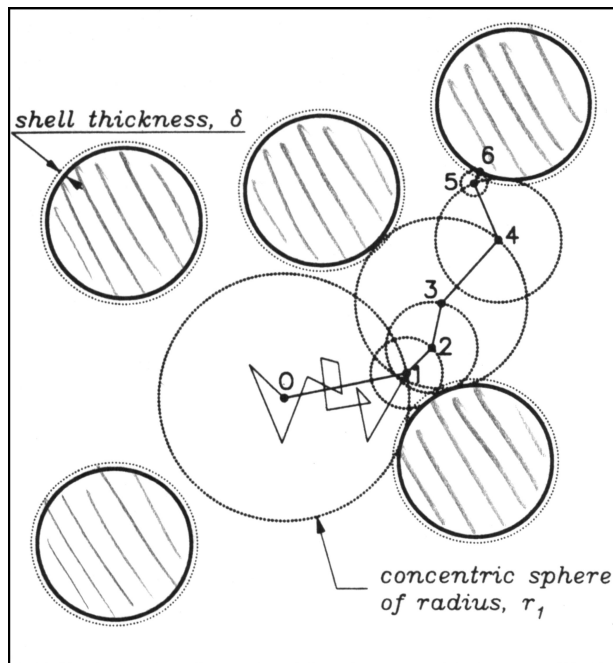


Abbildung 2.9: Zweidimensionale Darstellung von TORQUATO und KIM [56] eines porösen Materials bestehend aus kreisförmigen Feststoffgebieten mit einer *active shell* (s.u.). Von Position 0 zu Position 1 vollzieht das Teilchen den eingezeichneten Random-Walk der mit Gleichung (2.17) durch einen direkten Schritt beschrieben werden kann, wie es für die Positionswechsel 1-6 gezeigt ist.

Anfänglich wurden die Simulationen durchgeführt, um zu bestimmen, nach welcher Zeit ein Teilchen eine Feststoffoberfläche erreicht und dort adsorbiert und ggf. reagiert. In Abbildung 2.9 erkennt man, daß das Teilchen nach dem sechsten Simulationsschritt die Feststoffoberfläche erreicht hat. Dieses Fall ist jedoch denkbar unwahrscheinlich, da die Feststoffoberfläche und der eingezeichnete Kreis um die Teilchenposition nur einen gemeinsamen Punkt haben und das Teilchen bei einem Schritt in eine völlig zufällige Richtung diesen Punkt nicht erreichen wird. Das bedeutet, daß die Berücksichtigung des Wandinflusses bei der fpt-Methode grundsätzliche Probleme macht. Es wurde daher versucht diese Probleme durch die Einführung einer Schicht über der Feststoffoberfläche zu umgehen, die das Teilchen erreichen muß. Bei dem Konzept der *active shell* [57, 58] führt das Erreichen der Schicht dazu, daß angenommen wird, daß das Teilchen nah genug am Feststoff ist, um adsorbiert zu werden.

Als später dazu übergegangen wurde, kontinuierliche Random-Walks durch die Porenstrukturen mit Gas-Wand-Stößen zu simulieren, wurde das Konzept des *boundary layer* [59, 60] entwickelt, um die Problematik des Wandinflusses zu lösen. Dabei wird wiederum eine Schicht um den Feststoff definiert, in der die Flüge der Teilchen nicht

mehr durch die fpt-Methode simuliert werden, sondern durch den diskreten, schrittweisen Random-Walk (s. Abbildung 2.10).

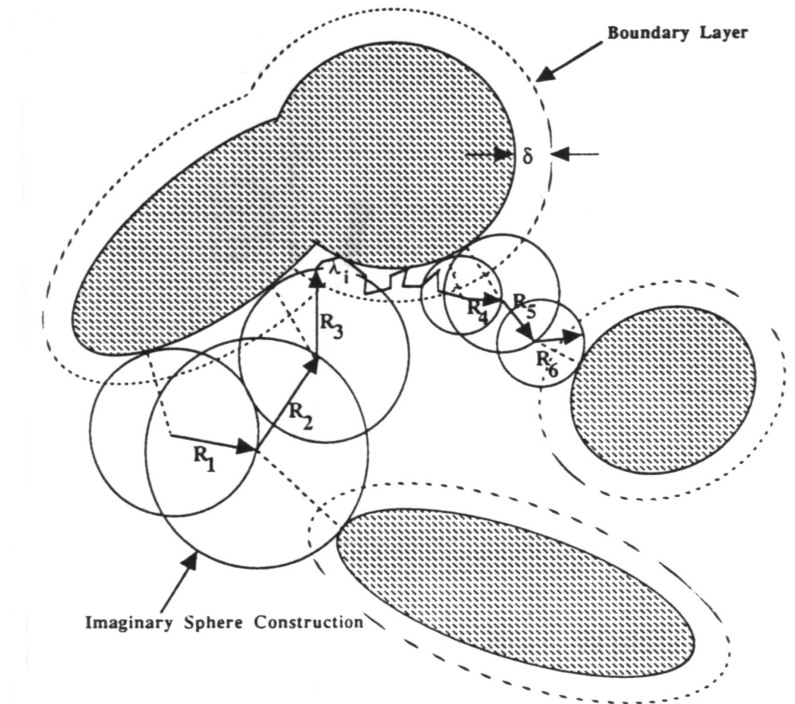


Abbildung 2.10: Zweidimensionale Darstellung von MELKOTE und JENSEN [60] eines porösen Materials bestehend aus elliptischen Feststoffgebieten. Zwischen den *fpt*-Schritten 3 und 4 befindet sich das Teilchen in der *boundary layer* und wird mittels eines diskreten Random-Walks simuliert.

Da bei den beiden Konzepten der active shell und der boundary layer, die Dicke der jeweiligen Schicht willkürlich ist, wurde in dieser Arbeit ein Random-Walk-Algorithmus entwickelt, mit dem ohne Benutzung der fpt-Methode das Problem des diffusiven Stofftransportes im Hohlraum rekonstruierter poröser Medien allgemein, d.h. ohne spezielle Annahmen, zu lösen ist.

## 2.6 Das Random-Walk-Modell der Diffusion

Im folgenden wird gezeigt, daß die Brownsche Molekularbewegung, welche die Ursache für Diffusionsprozesse darstellt, als Random-Walk von Fluidteilchen angesehen werden kann. Es werden die Randbedingungen vorgestellt mit denen man anhand von Random-Walk-Simulationen den Diffusionskoeffizienten bestimmen kann. Dabei wird ausschließlich die Selbstdiffusion einer Teilchensorte betrachtet.

### 2.6.1 Der Random-Walk

Ein bestimmtes Teilchen springt  $n$  mal um eine *Sprungweite*  $L$  in zufällige Raumrichtung. Seine Nettoverschiebung in  $z$ -Richtung  $Z$  ergibt sich aus:

$$Z = z_1 + z_2 + z_3 + \dots + z_n \quad (2.18)$$

mit  $z_i$ , dem Anteil der Sprungweite in  $z$ -Richtung. Für eine große Anzahl an Teilchen ist  $Z$  im Mittel gleich Null. Daher betrachtet man das Quadrat der Nettoverschiebung:

$$Z^2 = (z_1 + z_2 + z_3 + \dots + z_n)^2 \quad (2.19)$$

$$Z^2 = z_1^2 + z_2^2 + \dots + z_n^2 + 2z_1z_2 + \dots + 2z_{n-1}z_n \quad (2.20)$$

In den Termen  $2z_i z_j$  haben  $z_i$  und  $z_j$  zufällig positives oder negatives Vorzeichen, so daß sich diese Terme für große  $n$  zu Null ergeben. Folglich gilt:

$$Z^2 = z_1^2 + z_2^2 + \dots + z_n^2 = n \overline{z_i^2} \quad (2.21)$$

$\overline{z_i^2}$  nennt man das *mittlere Verschiebungsquadrat eines Teilchens*:

$$\overline{z_i^2} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i^2}{n} \quad (2.22)$$

Für eine Anzahl  $N$  an Teilchen, die einen solchen Random-Walk vollziehen, ergibt sich die sog. *Varianz*  $\mathbf{s}_z^2$ :

$$\mathbf{s}_z^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (\overline{z_i^2})_j}{N} \quad (2.23)$$

Für den Mittelwert des Quadrats der Nettoverschiebung gilt dann:

$$\overline{Z^2} = n\mathbf{s}_z^2 \quad (2.24)$$

Betrachtet man alle drei Raumrichtungen (x-, y-, z-Richtung) und die *Sprungweite*  $L$  eines Sprungs, so kann das Quadrat der Sprungweite in die Anteile  $\mathbf{s}_x^2$ ,  $\mathbf{s}_y^2$  und  $\mathbf{s}_z^2$  aufgespalten werden:

$$L^2 = \mathbf{s}_x^2 + \mathbf{s}_y^2 + \mathbf{s}_z^2 \quad (2.25)$$

Da jeder Sprung unabhängig und dessen Richtung zufällig ist, gilt für eine größere Anzahl  $N$  an Teilchen:

$$\mathbf{s}_x^2 = \mathbf{s}_y^2 = \mathbf{s}_z^2 = \mathbf{s}^2 \quad (2.26)$$

und somit für das *mittlere Sprungweitenquadrat*  $\overline{L^2}$ :

$$\overline{L^2} = 3\mathbf{s}^2 \quad (2.27)$$

Daraus folgt aus Gleichung (2.24):

$$\overline{Z^2} = n\mathbf{s}^2 = \frac{1}{3}n\overline{L^2} \quad (2.28)$$

$t$  sei die Zeit, welche die Teilchen benötigen, um mit  $n$  Sprüngen der *mittleren Sprungweite*  $\Lambda \equiv \sqrt{\overline{L^2}}$  die Strecke  $n\Lambda$  zurückzulegen. Dann ist die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen  $\bar{v}$  gegeben durch:

$$\bar{v} = \frac{n\Lambda}{t} \quad (2.29)$$

Somit wird aus Gleichung (2.28):

$$\overline{Z^2} = \frac{1}{3} \bar{v} \Lambda \quad (2.30)$$

EINSTEIN [61, 62, 63] leitete, wie im folgenden beschrieben, eine Beziehung zwischen dem *mittleren Verschiebungsquadrat*  $\overline{Z^2}$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  her.

### 2.6.2 Random-Walk und Diffusion

Dazu betrachte man ein Gas in einem Zylinder, dessen Teilchen die ungeordnete Wärmebewegung (Brownsche Bewegung) ausführen.

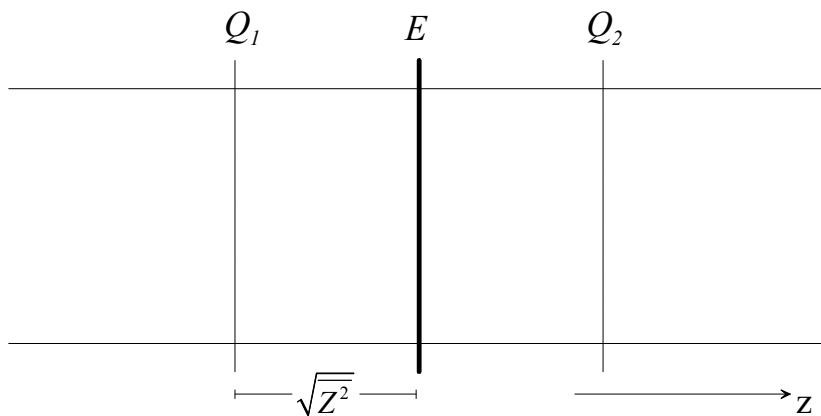


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines Zylinders

Es wird eine Einheitsfläche  $E$  senkrecht zur Zylinderachse (der  $z$ -Achse) ins Auge gefasst und berechnet, wieviele Teilchen in der Zeit  $t$  diese Fläche durchtreten. Dazu wählt man  $t$  so klein, daß die Konzentrationsverhältnisse im Zylinder nahezu unbeeinflusst bleiben. In dieser Zeit  $t$  erfährt jedes Teilchen eine verschieden große Nettoverschiebung in bzw. entgegen der Richtung der  $z$ -Achse. Geht man vereinfachend davon aus, daß jedes Teilchen statt dessen die gleiche, mittlere Nettoverschiebung  $\sqrt{\overline{Z^2}}$  erfährt, so berechnet sich die Zahl der Teilchen, die  $E$  von links durchtreten zu:

$$\frac{1}{2} c_{links} \sqrt{\overline{Z^2}} \frac{1}{t} \quad (2.31)$$



mit der mittleren Konzentration des Gases  $c_{links}$  zwischen  $Q_l$  und  $E$ . Der Faktor  $\frac{1}{2}$  berücksichtigt, daß nur die Hälfte der Teilchen eine Verschiebung in Richtung der Fläche  $E$  erfährt. Analog erhält man für die rechte Seite:

$$\frac{1}{2} c_{rechts} \sqrt{\overline{Z^2}} \frac{1}{t} \quad (2.32)$$

Aus der Differenz dieser Werte berechnet sich der Fluß  $J$ , d.h. die Nettoanzahl an Teilchen, die von links durch die Fläche  $E$  treten:

$$J = \frac{1}{2} \sqrt{\overline{Z^2}} \frac{1}{t} (c_{links} - c_{rechts}) \quad (2.33)$$

Ersetzt man,

$$\frac{c_{rechts} - c_{links}}{\sqrt{\overline{Z^2}}} = \frac{dc}{dz} \quad (2.34)$$

so wird aus Gleichung (2.33)

$$J = -\frac{1}{2} \frac{\overline{Z^2}}{t} \frac{dc}{dz} \quad (2.35)$$

Vergleicht man Gleichung (2.35) mit dem Fickschen Gesetz

$$J = -D \frac{dc}{dz} \quad (2.36)$$

so erhält man für den Diffusionskoeffizienten  $D$

$$D = \frac{1}{2} \frac{\overline{Z^2}}{t} \quad (2.37)$$

und daraus den Ausdruck für das *Einsteinsche Verschiebungsquadrat*:

$$\overline{Z^2} = 2Dt \quad (2.38)$$

Trägt man die Nettoverschiebung  $Z$  für  $N$  Teilchen nach  $n$  Sprüngen gegen den Anteil der Teilchen  $N_Z/N$ , die diese Nettoverschiebung erfahren haben, auf, so erhält man eine Verteilung, wie sie in Abbildung 2.12 gezeigt ist:

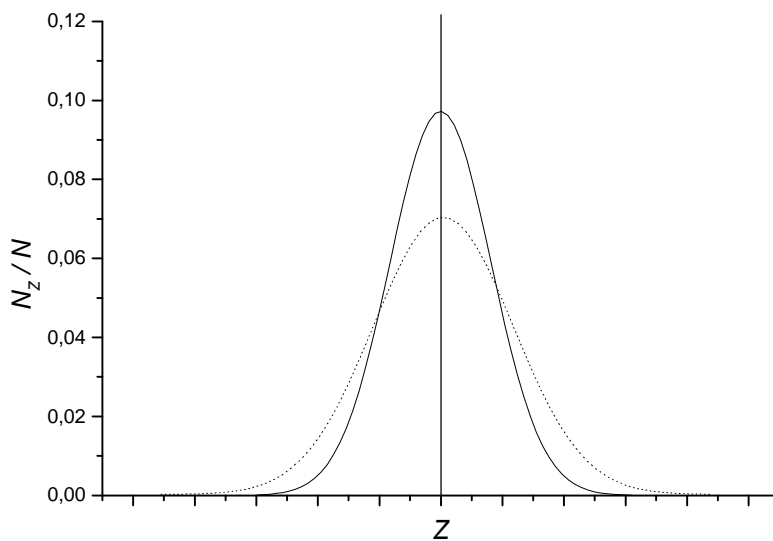


Abbildung 2.12: Anteil der Teilchen  $N_Z/N$  mit Nettoverschiebung  $Z$  nach  $n$  Random-Walk-Sprüngen. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf für eine größere Anzahl an Sprüngen  $n$  an.

Kombiniert man die Gleichungen (2.30) und (2.38), so erhält man:

$$D = \frac{1}{6} \bar{v} \Lambda = \frac{1}{6} \frac{n}{t} \Lambda^2 \quad (2.39)$$

Diese Gleichung sagt aus, daß der Prozeß der Diffusion auf die Brownsche Molekularbewegung zurückzuführen ist. Diese ungeordnete thermische Bewegung läßt sich als Random-Walk von Teilchen beschreiben, die sich in beliebige Richtung bewegen und durch Stöße mit anderen Teilchen in wiederum beliebige Richtung gestreut werden. Zwischen den Stößen legen die Teilchen eine *mittlere Sprunglänge* von  $\Lambda$  zurück.

Zur Bestimmung der Beziehung zwischen der mittleren Sprunglänge  $\Lambda$  und der mittleren freien Weglänge  $l$ , betrachte man die Teilchen als kugelförmig mit einem Radius  $r$ . Ein

solches Teilchen kann sich einem zweiten Teilchen bis auf  $2r$  nähern, bis es zum Stoß kommt. Anders gesagt, kommt es dann zu einem Stoß zwischen einem punktförmigen Teilchen und einem Teilchen mit dem sog. *Stoßquerschnitt*  $\mathbf{p}(2r)^2$ :

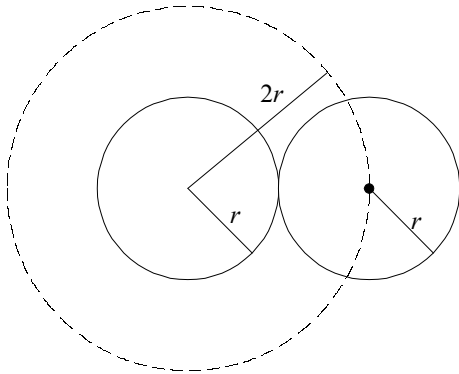


Abbildung 2.13: Zur Definition des Stoßquerschnitts

Ein Teilchen durchläuft zwischen zwei Stößen das Volumen  $\Lambda \cdot \mathbf{p}(2r)^2$ , in dem sich nur das eine gestoßene Teilchen befindet. Somit ergibt sich für die Teilchendichte  ${}^1N$ :

$${}^1N = \frac{1}{\Lambda \cdot \mathbf{p}(2r)^2} \quad (2.40)$$

oder

$$\Lambda = \frac{1}{{}^1N \cdot \mathbf{p}(2r)^2} \quad (2.41)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem der mittleren freien Weglänge  $\mathbf{l}$  aus der kinetischen Gastheorie,

$$\mathbf{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot {}^1N \cdot \mathbf{p}(2r)^2} \quad (2.42)$$

so ergibt sich für die *mittlere Sprunglänge* und die *mittlere freie Weglänge* folgende Beziehung:

$$\Lambda = \sqrt{2} \cdot l \quad (2.43)$$

Bei der Temperatur  $T$  bewegen sich Teilchen der Masse  $m$  mit der *mittleren thermischen Geschwindigkeit*  $\bar{w}$ :

$$\bar{w} = \sqrt{\frac{8kT}{\mathbf{p}m}} \quad (2.44)$$

$k$  ist die Boltzmannkonstante.

Beschreibt der Random-Walk-Prozeß die Diffusion im freien Gasraum, so ist zu berücksichtigen, daß sich Gasteilchen relativ zueinander bewegen. Dann gilt für die Geschwindigkeit  $\bar{v}$  in Gleichung (2.39):

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\mathbf{p}m}} \quad (2.45)$$

mit  $\mathbf{m}$ , der reduzierten Masse:

$$\frac{1}{\mathbf{m}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad (2.46)$$

Handelt es sich um einen Selbstdiffusionsprozeß, sind die Massen  $m_A$  und  $m_B$  gleich und es folgt für die *mittlere relative Geschwindigkeit*:

$$\bar{v} = \sqrt{2} \bar{w} \quad (2.47)$$

Daraus resultiert mit Gleichung (2.43) und Gleichung (2.47) für Gleichung (2.39) der bekannte Ausdruck für den Gasdiffusionskoeffizienten  $D^G$ :

$$D^G = \frac{1}{3} \bar{w} l \quad (2.48)$$

## **Kapitel 3 Erstellung von Abbildungen poröser Materialien**

In dieser Arbeit werden Verfahren vorgestellt, poröse Materialien mit den Methoden der digitalen Bildverarbeitung zu charakterisieren. Für diese Charakterisierung ist es notwendig, Abbildungen dieser Materialien zu erstellen, diese zu digitalisieren und geeignete Algorithmen zur Auswertung der Abbildungen zu erarbeiten und zu implementieren. Die Grundlagen dafür werden im folgenden beschrieben.

Das Ziel der Erstellung von Abbildungen poröser Materialien ist es, ein Abbild der inneren Struktur dieser Materialien zu bekommen. Dazu ist es notwendig, Schnitte durch die porösen Proben anzufertigen, um diese durch ein Mikroskop vergrößert abzubilden. Da die Anfertigung der Schnitte üblicherweise durch das Anschleifen der Proben stattfindet, wird im folgenden auch von Anschliffen anstatt von Schnitten die Rede sein. Die Erstellung dieser Anschliffe bedarf jedoch einer Probenpräparation, die verhindert, daß die Proben beim Schleifen auseinanderbrechen.

Dazu wird die poröse Probe in ein geeignetes Material eingebettet. Das Material zum Einbetten sollte die poröse Probe imprägnieren, d.h. unter Druck in die Probe eindringen können, um dabei den Porenraum vollständig auszufüllen. Durch das Imprägnieren erlangt die Probe die für die Anfertigung der Schliffe erforderliche Stabilität. Weiterhin muß dieses Material einen Kontrast zum Feststoffanteil der Proben bilden, damit bei der Erstellung der Abbildungen dieser Anschliffe zwischen Feststoff und Porenraum unterschieden werden kann.

Die Probenpräparation wird von SCHARFENBERG [64] detailliert beschrieben und im folgenden nur kurz wiedergegeben:

Zum Einbetten und Imprägnieren werden zumeist flüssige Kunstharze oder niedrig schmelzende Metallegierungen verwendet, die in der Probe dann aushärten bzw. erstarren. Bei der Harzeinbettung ist darauf zu achten, daß das Harz eine gute Haftung an der Probe aufweist, eine für die anschließenden Schleifprozesse ausreichende mechanische Festigkeit besitzt und beim Aushärten nur geringe Volumenänderungen

zeigt. Den für die Bildaufnahme notwendigen Kontrast erzielt man durch die Beimischung von geeigneten Farbstoffen.

Die Einbettung mit verflüssigtem Metall weist gegenüber der Harzeinbettung zwei Vorteile auf: Zum einen ist der Kontrast zwischen Feststoff und befülltem Porenraum zumeist besser, und zum anderen ist die Erstarrungszeit des Metalls sehr viel kürzer als die Zeit, die das Harz zum Aushärten benötigt.

Zum Einbetten werden die Proben mit dem flüssigen Harz bzw. Metall in einem kleinen Glasgefäß übergossen. Anschließend wird dieses Probengefäß zum Imprägnieren der Proben in einen Autoklaven überführt und dort über einen Zeitraum von ca. 20 Minuten einem Druck von ca. 160 bar ausgesetzt. Das Metall ist anschließend bereits erstarrt, wohingegen das Harz noch aushärten muß. Das Probengefäß wird nach dem Erstarren zerschlagen.

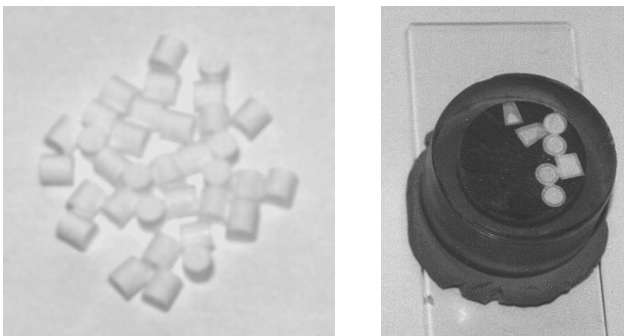


Abbildung 3.1: Abbildung von Pellets, die eine Größe von einigen Millimetern haben und eine eingebettete Probe.

An diese Probenpräparation schließt sich die Prozedur des Schleifens und Polierens zur Erstellung der Anschliffe. Die eingebetteten Proben werden dazu in einen Probenhalter eingespannt, der Teil einer Schleif- und Poliermaschine ist. Diese Schleifmaschine besteht aus einem Schleifteller, der eine Schleifscheibe aufnimmt, einer Mechanik zum Regeln der Andruckkraft des Probenhalters auf das Schleifpapier und einem Zutropfbehälter für Schleifmittel. Die Schleifmaschine verfügt zudem über eine Regulierung der Drehgeschwindigkeit des Schleiftellers.

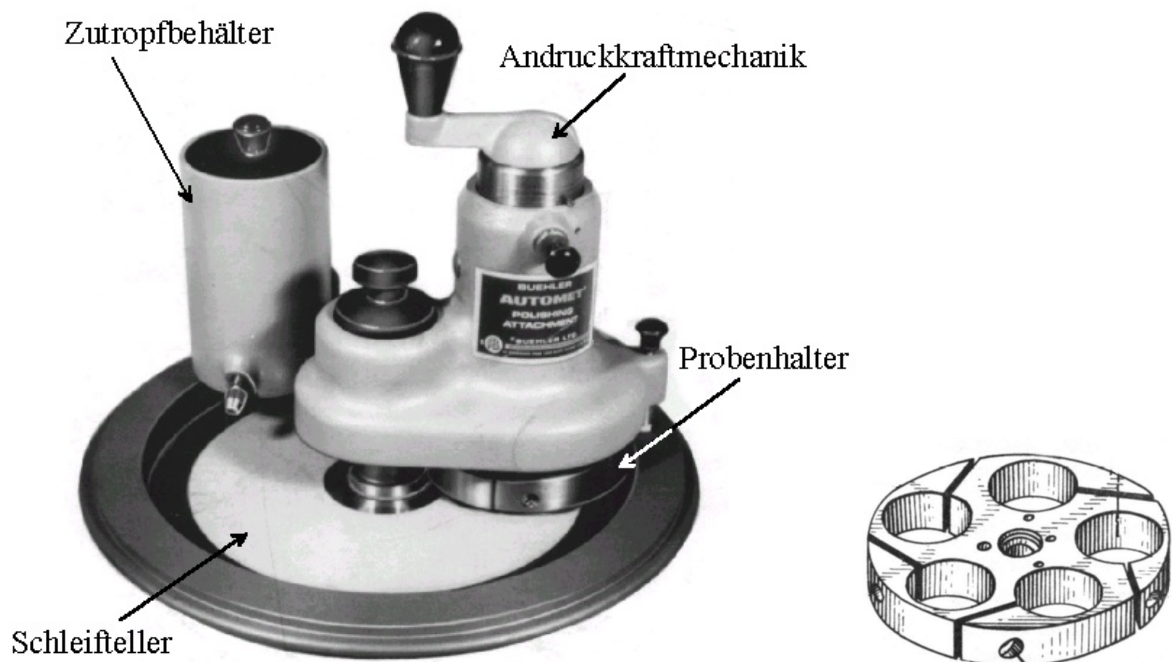


Abbildung 3.2: Schleif- und Poliermaschine sowie Probenhalter für fünf eingebettete Proben

Bei der Erstellung von Anschliffen, die für die anschließende Bildaufnahme geeignet sind, können Artefakte in Form von Kratzern, Riefen und Ausbrüchen entstehen. Um diese Artefakte zu verhindern ist es notwendig, sich an die erarbeiteten Schleif- und Polierprotokolle zu halten. Diese Protokolle beschreiben die optimale Reihenfolge der eingesetzten Schleifmittel sowie die Schleifdauer und die aufzuwendende Andruckkraft [64, 65].

Die auf diese Weise erzeugten Anschliffe werden unter dem Mikroskop betrachtet und mittels einer Digitalkamera abgebildet, die an das Mikroskop angeschlossen ist. Das für diese Arbeit benutzte Mikroskop (Leitz-Lichtmikroskop des Typs DM-RX) bietet Vergrößerungen von 100-fach bis 1000-fach.

Die Abbildungen werden mit einer digitalen CCD-Graustufen-Kamera aufgenommen. Die kleinste Informationseinheit einer solchen Abbildung ist ein *Pixel*, ein Kunstwort aus dem Englischen für picture element. Die Größe eines Pixels wird durch die Vergrößerung des Mikroskops bei der Bildaufnahme bestimmt und durch die technischen Daten der Kamera limitiert. Der gesamte abgebildete Ausschnitt hat bei einer Vergrößerung von 1:1000 eine Größe von ca.  $125\mu\text{m} \cdot 100\mu\text{m}$ . Die Kantenlänge eines Pixels beträgt bei einer Auflösung der Kamera von  $720 \cdot 573$  Pixel somit ca.  $0,174 \mu\text{m}$ .

Das bedeutet, daß hier ausschließlich das Makroporensystem poröser Materialien abgebildet werden kann.

Der Wert eines Pixels ergibt sich aus der Farbtiefe der CCD-Kamera, die hier 256 verschiedene Graustufen unterscheiden kann und liegt somit zwischen 0 (schwarz) und 255 (weiß).

Ein Abbild der Porenstruktur des technischen Trägermaterials AL0104T (Fa. Engelhardt) bei den Vergrößerungen von 1:200 und 1:1000 zeigen Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4.

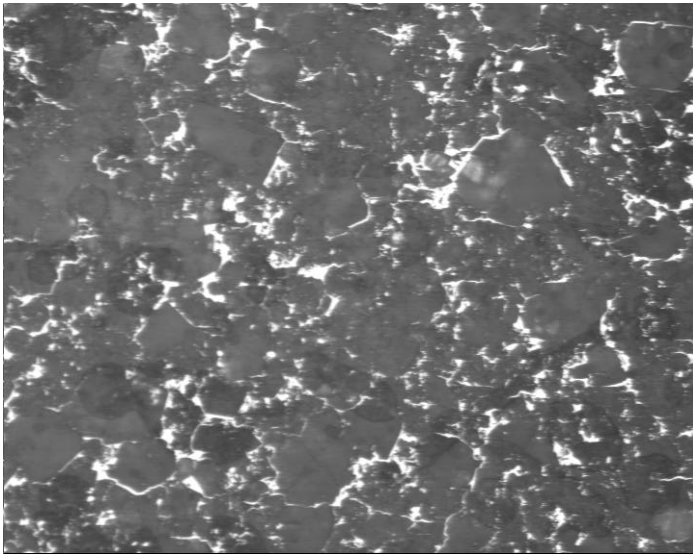


Abbildung 3.3: Abbild der Porenstruktur des technischen Trägermaterials AL0104T. Vergrößerungen: 1:200.

Die hellen Gebiete in den Abbildungen zeigen den mit Metall gefüllten makroporösen Porenraum, die dunklen den Feststoff. Dieser Feststoff ist mit nicht sichtbaren Mikroporen durchzogen, die den Großteil der inneren Oberfläche dieses bidispersen Materials bereitstellen.



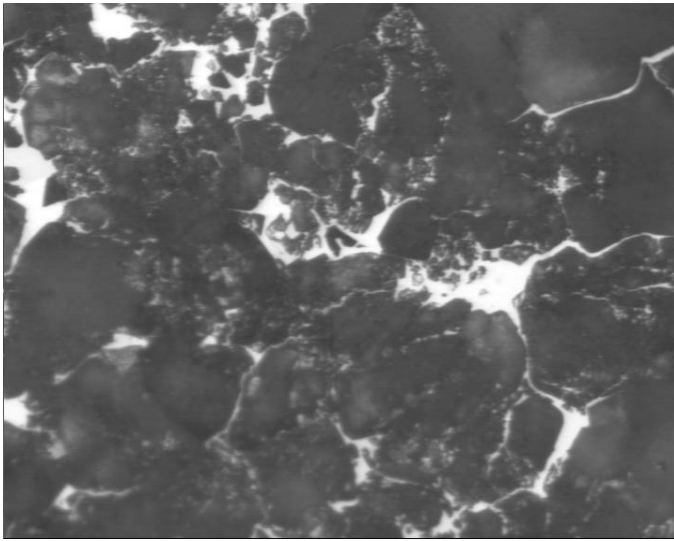


Abbildung 3.4: Abbild der Porenstruktur des technischen Trägermaterials AL0104T. Vergrößerungen: 1:1000

Alle Methoden und Algorithmen, die im folgenden beschrieben werden, beziehen aus den erstellten Abbildungen die Information, ob an einer bestimmten Stelle der abgebildeten Porenstruktur Feststoff oder Porenraum vorliegt. Das bedeutet, daß ein einzelner Pixel entweder Feststoff oder Porenraum repräsentieren muß. Daher müssen die oben gezeigten Abbildungen für die weitere Auswertung binärisiert werden. Zum Binärisieren wird ein Schwellenwert gesetzt, der bestimmt, ab welchem Grauwert eines Pixels der neue Wert dieses Pixels 0 (schwarz) bzw. 1 (weiß) sein wird. Betrachtet man die Grauwerte Verteilung der Abbildung 3.3, die typisch für die Abbildungen poröser Systeme ist, so erkennt man zwei Maxima (s. Abbildung 3.5). Das eine Maximum im dunklen Grauwertebereich wird von dem Feststoff erzeugt, das Maximum im hellen Bereich hingegen ist ein Folge der Abbildung des Metalls, das den Porenraum ausfüllt. Um eine Trennung der Bildinformation in Pixel, die Feststoff repräsentieren und solchen, die Porenraum repräsentieren zu erlangen, ist der Schwellenwert zum Binärisieren im Minimum der Grauwerte Verteilung zwischen den beiden Maxima festzulegen.

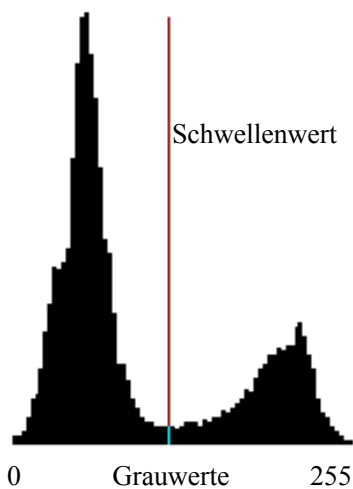


Abbildung 3.5: Eine typische Grauwerteverteilung für Abbildungen poröser Materialien

Das Ergebnis dieser Binärisierung der Abbildung 3.3 ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

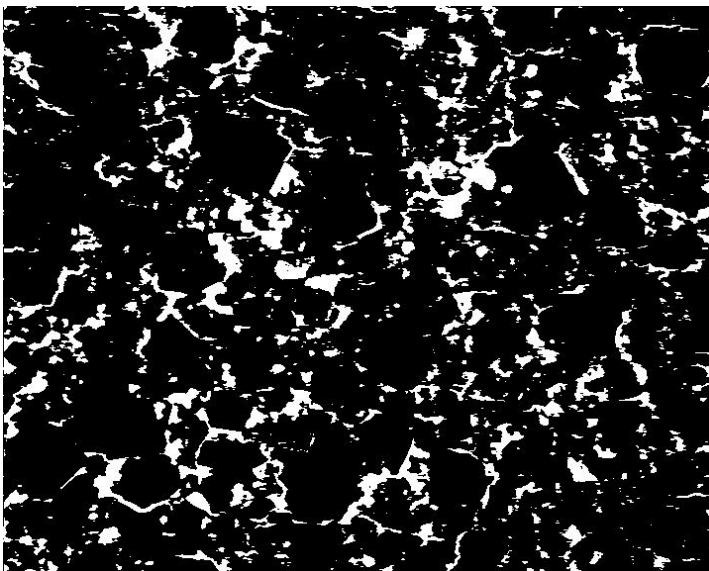


Abbildung 3.6: Binäres Abbild der Porenstruktur des technischen Trägermaterials AL0104T. Vergrößerungen: 1:200. weiß: Porenraum; schwarz: Feststoff.

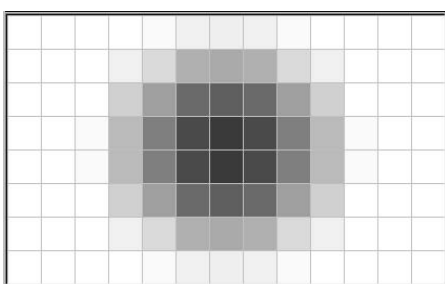
Im folgenden wird beschrieben, wie poröse Materialien anhand solcher binärisierten Abbildungen von Schnitten charakterisiert werden können. Dabei werden immer wieder die Begriffe Porenraum und Feststoff fallen, die der Einfachheit halber für die Teile der Abbildungen benutzt werden, die den Porenraum bzw. den Feststoff repräsentieren.

## Kapitel 4 Charakterisierung poröser Materialien mittels digitaler Bildverarbeitung

Zur Bestimmung der Porosität kann jede professionelle Standardsoftware für die Bildverarbeitung (z.B. Optimas, Fa. Stemmer) verwendet werden. In dieser Arbeit wurden jedoch die Algorithmen zur Auswertung der abgebildeten Porensysteme selbst entwickelt und in der höheren Programmiersprache FORTRAN implementiert, da für die weiter unten beschriebene Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durch Simulation von Teilchenflügen ohnehin Methoden zur Verarbeitung der Bildinformationen zu entwickeln waren. Auf diese Weise ist es in einem Arbeitsschritt möglich, die Charakterisierung der abgebildeten Porenstruktur und den Einfluß dieser Struktur auf den Stofftransport zu ermitteln.

So wurden Algorithmen zur Ein- und Ausgabe der Abbildungen implementiert. Dafür wurde das PGM-Bildformat gewählt (s. Anhang A), das von den meisten Standardprogrammen verarbeitet werden kann. Da es ein reines Textformat auf der Basis von ASCII-Zeichen ist, zeichnet es sich zudem durch eine einfache Handhabung aus.

Die Eingaberoutine konvertiert die Bildinformation in ein zweidimensionales Feld (Tabelle), deren Elementindizes die Koordinaten der Pixel und deren Elementwerte die Grauwerte der Pixel darstellen. Die Abbildung 4.1 verdeutlicht schematisch diese Konvertierung.



255	255	254	253	250	240	238	240	250	253	254	255	255
255	255	254	241	216	179	170	179	216	241	254	255	255
255	255	252	211	156	106	92	106	156	211	252	255	255
255	255	249	187	124	72	58	72	124	187	249	255	255
255	255	249	187	124	72	58	72	124	187	249	255	255
255	255	252	211	156	106	92	106	156	211	252	255	255
255	255	254	241	216	179	170	179	216	241	254	255	255
255	255	254	253	250	240	238	240	250	253	254	255	255

Abbildung 4.1: Vergrößert dargestelltes Graustufenbild (Größe 13•8 Pixel) und die Tabelle als Ergebnis der Bild-Eingabe-Routine.

## 4.1 Die Porosität

Die Porosität läßt sich anhand solcher Abbildungen aus der Fläche des abgebildeten Porenraums und der Gesamtfläche der Abbildung analog Gleichung (2.1) bestimmen. Die Porosität ist dann, durch die Anzahl der Pixel, die Porenraum repräsentieren  $P_{Poren}$  und der Gesamtanzahl der Pixel einer Abbildung  $P_{gesamt}$  wie folgt zu berechnen:

$$e_{err} = \frac{P_{Poren}}{P_{gesamt}} \quad (4.1)$$

Auf diese Weise kann ausschließlich die erreichbare Porosität  $e_{err}$  ermittelt werden, da von außen nicht erreichbarer Porenraum bei der Probenpräparation auch nicht durch das Metall imprägniert wird und somit bei der Bildaufnahme keinen Kontrast zum Feststoff bildet.

Diese Methode der Bestimmung des Wertes der erreichbaren Porosität liefert dann korrekte Ergebnisse, wenn der abgebildete Ausschnitt repräsentativ für die gesamte Porenstruktur ist. Diese Bedingung wird vor allem bei großen Vergrößerungen von z.B. 1:1000 nur sehr selten erfüllt sein. Es ist daher notwendig eine größere Anzahl von Abbildungen verschiedener Ausschnitte der Porenstruktur zu vermessen, um durch die Bildung des Mittelwertes dieser Messungen die korrekte Porosität zu erhalten.

## 4.2 Die mittlere Hohlraumweite

Zur Bestimmung der Hohlraumweite einer abgebildeten porösen Probe wird der Porenraum der Abbildungen mit Linien belegt, die von einem Punkt auf dem Rand des Feststoff bis zum gegenüberliegenden Feststoff reichen. Verwendet man hinreichend viele dieser Linien und wählt deren Orientierungen beliebig, so ergeben die Längen der Linien die Hohlraumweitenverteilung des porösen Materials.

Setzt man die Isotropie des abgebildeten Materials voraus und berücksichtigt, daß die abgebildeten Anschliffe aufgrund der Probenpräparation eine beliebige Orientierung in dem Material haben, so kann man sich darauf beschränken, die Abbildungen zeilen- und spaltenweise mit diesen Linien zu belegen. In Abbildung 4.2 sind einige dieser Bereiche exemplarisch mit einer grauen Linie markiert:

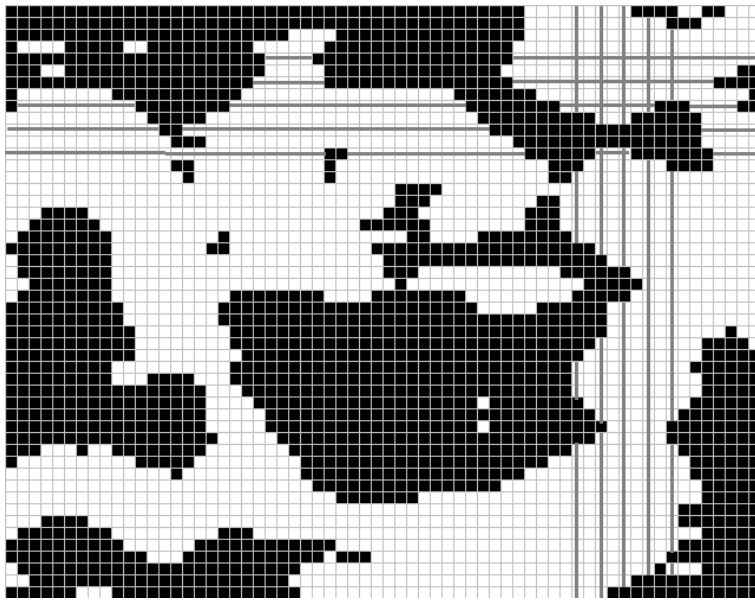


Abbildung 4.2: Stark vergrößerter Ausschnitt der Abbildung 3.6 mit einigen exemplarisch eingezeichneten Linien (grau) im Porenraum der Abbildung.

Die Länge einer Linie ergibt sich dann aus der Anzahl der Pixel, die diese Linie bilden und der Pixeldimension, die durch die Vergrößerung der Abbildung bekannt ist.

Der Wert der mittleren Hohlraumweite ergibt sich aus dem Mittelwert der Linienlängen.

### 4.3 Algorithmen zur Bestimmung des Porenvernetzungsgrades

Für die Bestimmung der Porosität und der mittleren Hohlraumweite bietet sich die digitale Bildverarbeitung an, da sie keinerlei Annahme über Form und Gestalt des Porenraums braucht und diese Größen direkt durch Messen von Längen und Flächen in den abgebildeten Schnitten durch das Porensystem bestimmen kann.

Diese Vorteile der digitalen Bildverarbeitung können auch für die Bestimmung eines Porenvernetzungsgrades benutzt werden. Dabei muß beachtet werden, daß dieses Größe jedoch nicht einfach zu „vermessen“ ist. Versucht man nämlich, den Porenvernetzungsgrad als die Anzahl sich kreuzender Poren zu verstehen, so stellt man fest, daß poröse Materialien nicht aus regelmäßigen Poren oder gar Kapillaren bestehen, sondern aus unregelmäßigen Hohlräumen, die sich durch den Feststoff ziehen (s. z. B. Abbildung 3.6). Es erscheint daher sehr schwer zu sein, einen Vernetzungsgrad zu definieren, der hinreichend allgemein in Bezug auf die möglichen Morphologien poröser Substanzen und „objektiv“ ist. Eine solche Größe existiert wohl nur für Modelle aus Gittern und Netzwerken in Form der Koordinationszahl.

Da in dieser Arbeit keine Kapillarnetzwerkmodelle oder Random-Pore-Modelle erstellt werden, bei denen ein Vernetzungsgrad eingestellt oder angepaßt wird, besteht hier die Aufgabe der digitalen Bildverarbeitung in der Bestimmung der Vernetzung anhand der Abbildungen poröser Stoffe. Somit ist der erste Schritt die Erkennung bzw. Identifizierung von separaten Poren. Dafür ist es notwendig, zu abstrahieren und festzulegen, was eine einzelne Pore ist, und wann zwei Poren miteinander Kontakt haben. Das menschliche Auge ist für solch eine Aufgabe ungeeignet, da der Mensch daran gewöhnt ist, ihm bekannte Muster zu erkennen. Da solche Muster in den meisten Fällen realer poröser Materialien nicht vorliegen, muß eine objektive Regel festgelegt werden, einen bestimmten Bereich des Porenraums als einzelne Pore zu identifizieren. Dazu werden im folgenden verschiedene Methoden vorgestellt. Diese Methoden lassen sich allgemein in drei verschiedene Vorgehensweisen einteilen: Das Segmentieren, das Separieren und das Reduzieren des Porenraums.

Bei der ersten Vorgehensweise wird der Porenraum der Abbildungen vollständig segmentiert, d.h. in viele Flächen einer bestimmten Geometrie unterteilt. Jede dieser Flächen ordnet man dann einer Pore bzw. einem Porenquerschnitt zu. Die Form dieser Flächen ergibt sich aus der Vorstellung, daß Gasteilchen sich innerhalb einer Pore frei, d.h. ohne weiteren Feststoffeinfluß bewegen können. Das bedeutet, daß ein Teilchen von jeder beliebigen Stelle der Pore eine andere beliebige Stelle der selben Pore ohne Feststoffkontakt erreichen kann. Diese Eigenschaft besitzen sog. *konvexe Flächen* [66], wie z.B. Ellipsen und Quader. Konvexe Flächen sind dadurch definiert, daß zwei beliebige Punkte und die Strecke zwischen ihnen vollständig innerhalb dieser Flächen liegen.

Eine alternative Vorgehensweise zu der Segmentierung ist die Separation von einzelnen Gebieten im Porenraum. Es existiert in der digitalen Bildverarbeitung eine Standardmethode zur Separation von zusammenhängenden bzw. sich überlappenden Objekten in binären Abbildungen. Sie besteht aus der aufeinanderfolgenden Anwendung von *Erode-* und *Dilate-Filtern* [67].

Die dritte Vorgehensweise zur Bestimmung eines Vernetzungsgrades ist die Reduzierung des Porenraums auf Linien, die den Verlauf der Poren durch den Feststoff wiedergeben und damit gewissermaßen sein Rückgrat oder Skelett darstellen. Dazu kann der sog. *Skeletonize-Algorithmus* [68] benutzt werden, der ebenfalls eine Standardmethode der digitalen Bildverarbeitung ist.

Die Anwendung dieser drei Methoden wird im folgenden näher erläutert.

### 4.3.1 Algorithmus der konvexen Flächen

Bereits in früheren Arbeiten wurde durch die Segmentierung des Porenraums in konvexe Flächen ein Vernetzungsgrad bestimmt [69]. Aufgrund der Pixelstruktur der Abbildungen, wurden den Porenquerschnitten dabei eine rechteckige Form zuzuweisen. Das Bild wurde dabei von oben links beginnend segmentiert. Der hier vorgestellte Algorithmus erweitert diesen Ansatz, indem ein Punkt im Porenraum per Zufall bestimmt wird. Um diesen Punkt wird das größtmögliche Rechteck, das innerhalb des Porenraumes liegt, aufgezo-gen. Die Fläche des Rechtecks wird als erkannte Pore markiert. Dieser Vorgang wird wiederholt bis der gesamte noch unidentifizierte Porenraum durch Rechtecke segmentiert ist. Der Porenvernetzungsgrad ergibt sich dann aus dem Mittelwert der Anzahl von Kontakten eines Rechtecks zu anderen Rechtecken.

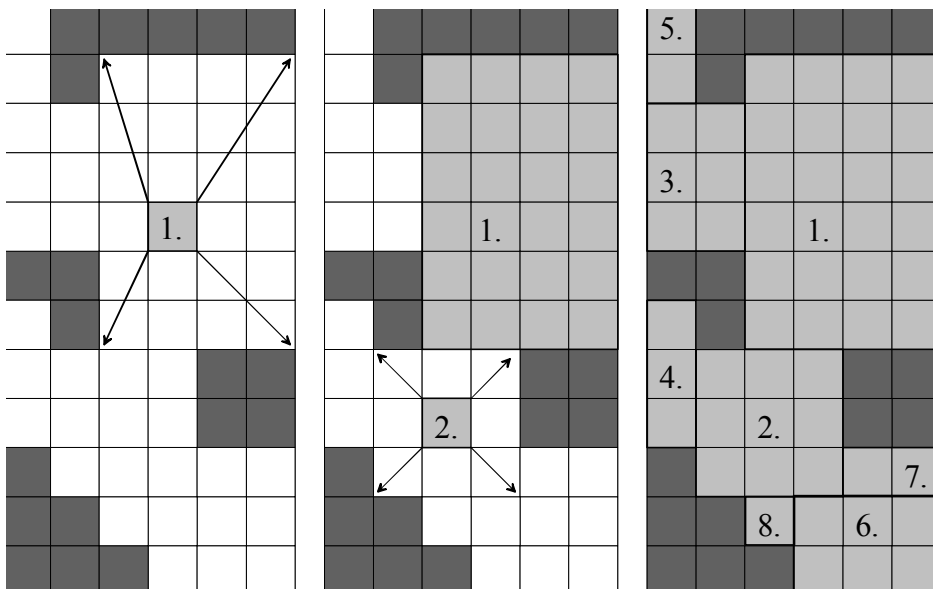


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Algorithmus zur Segmentierung des Porenraums mit konvexen Flächen.

Diese Methode der Bestimmung des Porenvernetzungsgrades birgt ein grundsätzliches Problem in sich: Die Segmentierung des Porenraums mit größtmöglichen Rechtecken hat zur Folge, daß nachdem der Großteil des Porenraums bereits segmentiert ist, nur noch sehr kleine, unzusammenhängende Bereiche unidentifiziert sind. Diese Bereiche sind zum größten Teil nur ein Pixel groß. Nun fällt es schwer einer Pore einen Querschnitt von einem Pixel zuzuordnen. Es ist doch eher so, daß diese Bereiche Artefakte der Segmentierung sind. Daher werden diese Bereiche nicht für die Bestimmung des Vernetzungsgrades berücksichtigt. Der Fehler, der durch diese Vorgehensweise gemacht

wird, ist vertretbar klein. Es zeigt sich, daß dadurch weniger als fünf Prozent des abgebildeten Porenraums unberücksichtigt bleiben.

Bei der Bestimmung der Anzahl an Kontakten eines Rechteck zu einem anderen Rechteck, ist zu beachten, daß es zwei qualitativ verschiedene Kontakte gibt: Zum einen können die Rechtecke gemeinsame Kanten haben, zum anderen kann der Kontakt über eine Ecke erfolgen. Dieser Umstand ist die Folge der Rasterung durch die Bildaufnahme mittels Digitalkamera und anschließender Binärisierung der Bilder. Eine Aussage, ob solche Gasraumsegmente die nur über eine Ecke miteinander in Kontakt stehen, vernetzte Porenquerschnitte repräsentierten, ist kaum zu treffen [70]. Daher wird hier der Mittelwert aus den Werten beider Varianten ermittelt und als Vernetzungsgrad angesehen.

#### 4.3.2 Der Erode-Dilate-Algorithmus

Auch bei diesem Algorithmus wird der Porenraum segmentiert. Den Poren wird jedoch keine definierte Querschnittsfläche zugeschrieben. Es wird angenommen, daß sich der abgebildete Porenraum aus unregelmäßig geformten Poren zusammensetzt, die über Engstellen miteinander vernetzt sind, und somit separiert werden können [71].

Dazu werden schrittweise einzelne Pixelschichten vom Porenraum abgetragen, bis nur noch einzelne Pixel übrig sind, die beim nächsten Abtragen verschwinden würden. Der Porenraum wird also gewissermaßen *erodiert*.

Die verbliebenen Pixel werden sich an Stellen des Porenraums befinden, die den größten Abstand zum Feststoff haben. Sie werden als die Zentren von Porenquerschnitten markiert. Diese Porenzentren bekommen jeweils eine fortlaufende Nummer, um sie eindeutig identifizieren zu können. Anhand von Abbildung 4.4 ist zu erkennen, daß durch dieses Verfahren zwei Objekte, die durch eine Engstelle verbunden sind separiert werden können:

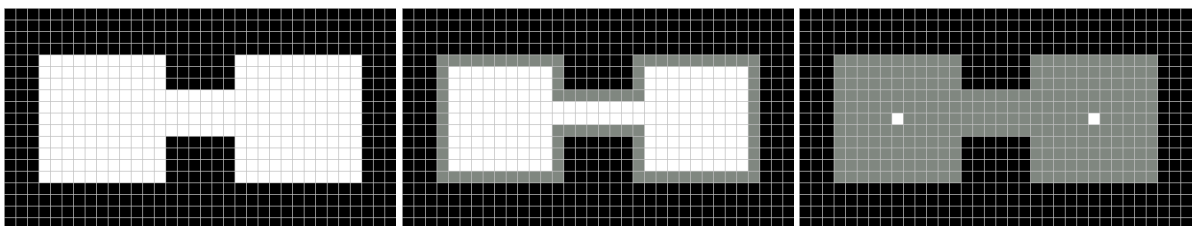


Abbildung 4.4: Ablauf des Erode-Algorithmus nach 0, 1 und 5 Anwendungen des Erode-Filters



Die so erhaltenen Porezentren werden in zufälliger Reihenfolge wieder schrittweise um eine Pixelschicht ausgedehnt (eng: *to dilate*), bis der ursprüngliche Porenraum wieder komplett mit den ausgedehnten Porezentren gefüllt ist.

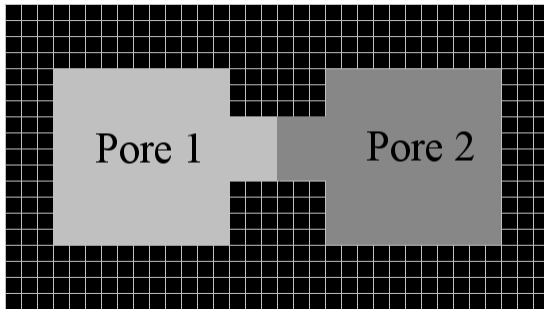


Abbildung 4.5: Ergebnis des Erode-Dilate-Algorithmus

Nun wird das erhaltene Bild auf Kontakte der ausgedehnten Porezentren untereinander untersucht. Der Porenvernetzungsgrad ergibt sich aus dem Mittelwert der Anzahl von Kontakten eines dieser Zentren zu anderen Zentren.

### 4.3.3 Der Skelettierungs-Algorithmus

Eine weitere Möglichkeit, den Vernetzungsgrad anhand von binären Abbildungen zu bestimmen, ist die Anwendung eines Skelettierungs-Algorithmus auf die Abbildungen. Analog dem Erode-Filter werden in der Abbildung einzelne Schichten des Porenraumes abgetragen, bis nur Linien übrig bleiben, die eine Breite von einem Pixel haben. Das Resultat der Anwendung dieses Algorithmus ist das Skelett des Porenraumes, das aus Knotenpunkten besteht, von denen mehrere Linien abgehen, wie in Abbildung 4.6 gezeigt.

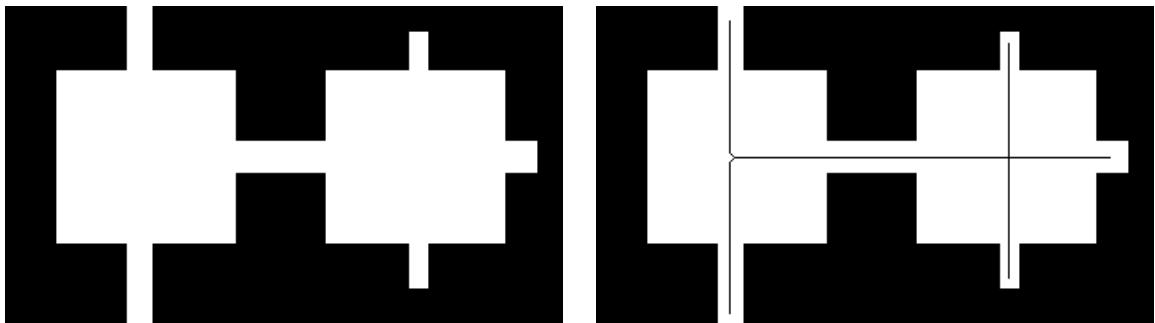


Abbildung 4.6: Binäres Bild und das Ergebnis der Anwendung des Skelettierungs-Algorithmus.

Die anschließende Bestimmung des Mittelwertes der von einem Knotenpunkt abgehenden Linien ergibt den Vernetzungsgrad.

## 4.4 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Anwendung der vorgestellten Algorithmen wird hier exemplarisch an zwei unterschiedlichen Materialien vorgestellt. Zum einem wurden dafür Abbildungen des bereits erwähnten Trägermaterials Al0104T benutzt. Zum anderen wurden Abbildungen der porösen Filtermembrane GMA-EDMA (Fa. BIA, Berlin) angefertigt, von denen eine in Abbildung 4.7 gezeigt wird.

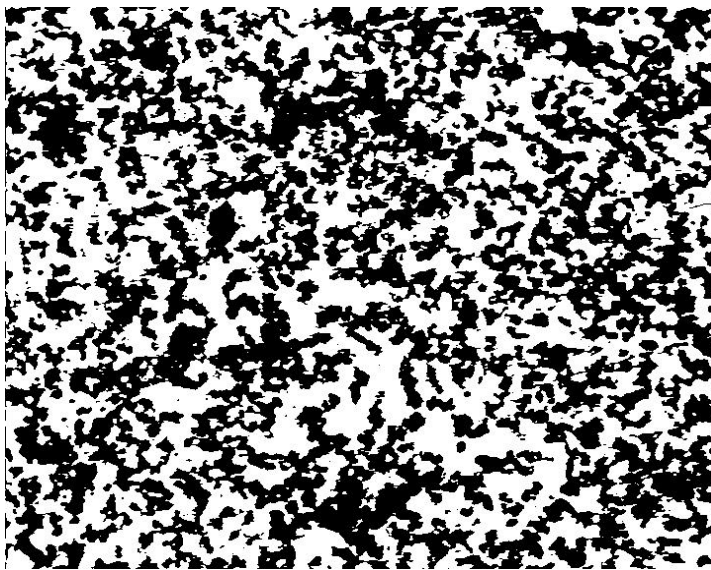


Abbildung 4.7: Binäres Abbild der Porenstruktur der Filtermembrane GMA-EDMA. Vergrößerungen: 1:1000. weiß: Porenraum; schwarz: Feststoff.

Von jeder der abgebildeten Strukturen wurden zur Bestimmung der Porosität, der mittlere Hohlraumweite und des Vernetzungsgrades mehrere verschiedene Abbildungen verwendet, auf die der jeweilige Algorithmus angewendet wurde. Die Werte für diese Strukturparameter sind also als Mittelwerte aus den Ergebnissen der einzelnen Abbildungen zu verstehen. Im Falle der Filtermembrane zeigte es sich, daß die Werte kaum von Abbildung zu Abbildung variieren und die Struktur offenbar mit einer Abbildung repräsentativ dargestellt ist.

### 4.4.1 Porosität und mittlere Hohlraumweite

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4-1 aufgelistet. Der Hersteller des Filtermaterials gibt einen Wert der Porosität von  $e_{err} = 0,5$  an, was mit dem hier ermittelten Wert innerhalb der Meßgenauigkeiten übereinstimmt. Mit dem Trägermaterial ermittelte LERKE [72] für die Porosität des Makroporensystems einen

Wert von  $e_{err} = 0,16$ . Auch dieser Wert stimmt gut mit dem überein, den die hier eingesetzte Methode liefert.

	Poröse Filtermembrane GMA-EDMA (BIA)	Technisches Trägermaterial AL0104T (Engelhard)
Erreichbare Porosität $e_{err}$	0,53	0,17
Mittlere Hohlraumweite $d_p$	2,36 $\mu\text{m}$	5,61 $\mu\text{m}$

Tabelle 4-1: Strukturdaten der untersuchten porösen Proben

Für die mittlere Hohlraumweite steht nur ein experimenteller Wert zum Vergleich zur Verfügung. So gibt der Hersteller des Filtermaterials aus Messungen der Quecksilber-Porosimetrie einen Wert von  $d_p = 2,1 \text{ mm}$  an. Dieser Werte ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem hier ermittelten Wert von  $d_p = 2,36 \text{ mm}$ , der als Mittelwert der Hohlraumweitenverteilung in Abbildung 4.8 ermittelt wurde:

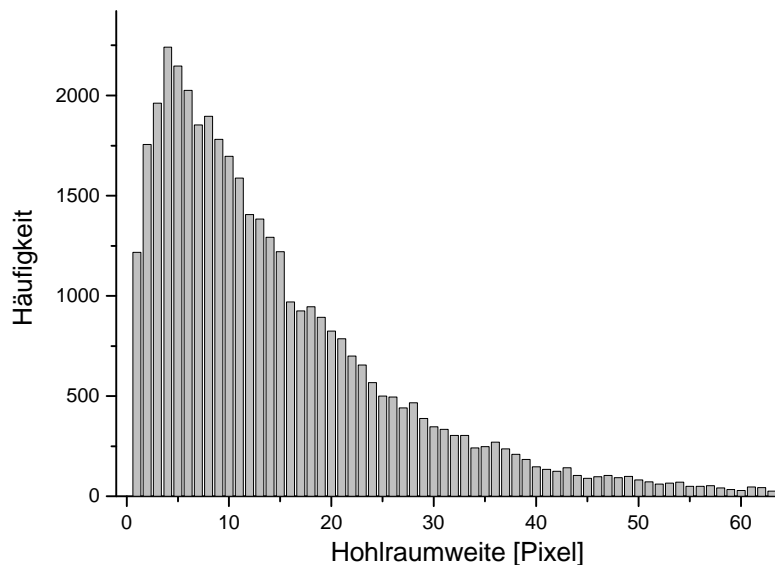


Abbildung 4.8: Hohlraumweitenverteilung der porösen Filtermembrane GMA-EDMA

#### 4.4.2 Vernetzungsgrad

Die Abbildung 4.9 illustriert die Ergebnisse der Anwendung der drei Algorithmen zur Bestimmung des Vernetzungsgrades auf die Abbildungen der porösen Filtermembrane. Dabei wird die Segmentierung des Algorithmus der konvexen Flächen und der Separation des Dilate-Erode-Algorithmus durch verschiedene Graustufen dargestellt. Bei

der Abbildung des Skelettierungs-Algorithmus wurde der Feststoff für eine bessere Übersicht weggelassen.

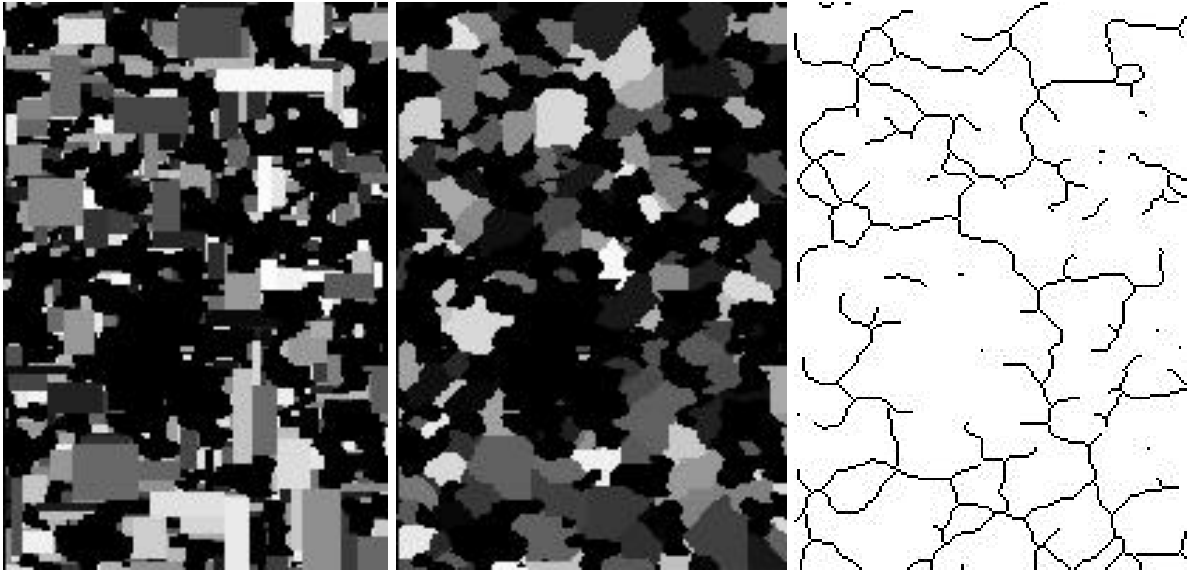


Abbildung 4.9: Ergebnisse der Anwendung der Algorithmen der konvexen Flächen, des Dilate-Erode sowie der Skelettierung auf einen vergrößerten Ausschnitt der Abbildung 4.7.

Es ist festzustellen, daß die Methoden der Segmentierung bzw. der Separation sehr abstrakte Vorgehensweisen sind, um in den Abbildungen poröser Medien Porenquerschnitte zu identifizieren. Niemand wird bei der Betrachtung der Abbildung 4.7 annehmen, daß durch die in Abbildung 4.9 gezeigte Segmentierung tatsächlich vorhandene Poren erkannt wurden. Aufgrund der Komplexität der realen Struktur poröser Materialien, ist es aber auch nicht zu erwarten, daß dieses überhaupt möglich ist. Daher ist es legitim diese Abstraktion der Form von Porenquerschnitten vorzunehmen, wenn der auf diese Weise ermittelte Vernetzungsgrad, einerseits sinnvolle Werte liefert, und andererseits für unterschiedliche poröse Proben verschiedene Werte annimmt. Eine dritte Bedingung, die der Vernetzungsgrad genügen muß, ist daß er einen Einfluß auf den effektiven Stofftransport ausübt. Bei geringerer Vernetzung ist zu erwarten, daß der effektive Diffusionskoeffizient ebenfalls kleiner ist. Diese Bedingung wird im Anschluß an die grundlegenden Erläuterungen zu den dafür notwendigen Teilchenflugsimulationen in Kapitel 6 und Kapitel 7 vorgenommen.

In Tabelle 4-2 werden die ermittelten Vernetzungsgrade für die poröse Filtermembrane und das technische Trägermaterial Al0104T dargestellt.

	<b>Konvexe Flächen</b>	<b>Erode-Dilate</b>	<b>Skelettierung</b>
<b>Filtermembrane GMA-EDMA</b>	3,06	2,25	2,25
<b>Trägermaterial AL0104T</b>	3,35	2,73	2,33

Tabelle 4-2: Vernetzungsgrade für zwei unterschiedliche poröse Proben.

#### 4.4.3 Bewertung der Algorithmen zur Bestimmung des Vernetzungsgrades

Bei dem Erode-Dilate-Algorithmus und dem der konvexen Flächen ist eine Abhängigkeit des Vernetzungsgrades von der untersuchten porösen Probe zu erkennen. Beide Methoden zeigen, daß das technische Trägermaterial eine stärkere Vernetzung aufweist, als die poröse Filtermembrane. Der Wert des Vernetzungsgrades von ca. 3 für das AL0104T scheint zudem sinnvoll zu sein und steht in relativ guter Übereinstimmung mit dem von PORTSMOUTH und GLADDEN ermittelten Wert von 2,5 für ein poröses  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Bei dem Skelettierungs-Algorithmus ist festzustellen, daß die unterschiedlichen porösen Proben faktisch den selben Vernetzungsgrad liefern. Der Grund dafür liegt in dem engen Bereich, den der Vernetzungsgrad bei diesem Algorithmus überhaupt annehmen kann. Bei einem Knotenpunkt im Skelett des Porenraums gehen in der Regel drei Linien ab. Ein Knoten mit vier abgehenden Linien, wie in Abbildung 4.6 kommt nur äußerst selten vor, da die abgebildeten Strukturen nicht die notwendige Symmetrie aufweisen. Auf diese Weise ermittelt man durch den Skelettierungs-Algorithmus ausschließlich eine Vernetzung von relativ exakt 3. Nur durch die Berücksichtigung der Endpunkte der Linien, denen eine Vernetzung von 1 zugewiesen wird, kann der Vernetzungsgrad je nach Anzahl dieser Endpunkte variieren. Es ist jedoch nicht verwunderlich, daß der so ermittelte Vernetzungsgrad bei einem Wert von 2 liegt. Ein Wert eines auf diese Weise ermittelten Vernetzungsgrades ist daher kaum geeignet, Strukturen zu charakterisieren. Daher wird der Skelettierungs-Algorithmus im folgenden nicht weiter betrachtet.

Eine grundsätzliche Problematik der Bestimmung des Vernetzungsgrades ist gut erkennbar, wenn man die Abbildung 4.10 betrachtet:



Abbildung 4.10: Binäre Abbildung der Porenstruktur des Al0104T bei einer Vergrößerung von 1:1000.

Sie zeigt exemplarisch eine Abbildung des Al0104T bei einer Vergrößerung von 1:1000. Wenn man bei der Filtermembrane wohl davon ausgehen kann, daß die ebenfalls 1000fach vergrößerte Struktur in Abbildung 4.7 repräsentativ für die gesamte Porenstruktur ist, da sehr viele ähnliche Strukturelemente abgebildet sind, dann ist dies bei der Abbildung 4.10 des Al0104T eher nicht zu erwarten. Die Abbildung 3.6 des Al0104T bei einer Vergrößerung von 1:200 zeigt hingegen einige dieser Strukturelemente und ist damit wohl eher repräsentativ. Dort stellt sich aber das Problem, daß der Porenraum nicht oder nur partiell zusammenhängend ist. Eine Bestimmung des Porenvernetzungsgrades in einem nicht „perkolierenden“ Porenraum erscheint jedoch widersprüchlich.

Dazu muß man aber beachten, daß die Abbildung 3.6 entstanden ist, indem Kontrast gebendes Metall in den Porenraum eingedrungen ist und der so befüllte Porenraum abgebildet wurde. D.h. der sichtbare Porenraum in Abbildung 3.6 ist vom Äußeren des Trägerpellets erreichbar gewesen und ist somit räumlich zusammenhängend. Erst die zweidimensionale Abbildung zeigt diesen Porenraum als unzusammenhängend.

Es ist also sinnvoll, die Algorithmen zur Bestimmung der Vernetzungsgrades um die dritte Dimension zu erweitern. Für den Erode-Dilate-Algorithmus wurde das im Rahmen dieser Arbeit ausgeführt. Die Vorgehensweise wird im Anschluß an die Erläuterungen zur dreidimensionalen Rekonstruktion poröser Materialien in Kapitel 5 vorgestellt.

## 4.5 Bestimmung der Porenradienverteilung

Die Identifizierung von Poren in den Abbildungen poröser Proben durch die Methoden der Segmentierung oder Separation erlaubt neben der Bestimmung eines Vernetzungsgrades auch noch die Aufnahme einer Porenradienverteilung. Dazu werden die Pixel gezählt, die jeweils einen der identifizierten Porenquerschnitte bilden. Aufgrund der durch Vergrößerung und Auflösung bekannten Größe eines Pixels, erhält man dadurch die Fläche dieser Porenquerschnitte. Ordnet man dieser Fläche  $A$  eine Kreisfläche zu, kann somit ein Porenradius  $r_p$  nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$r_p = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (4.2)$$

Nun sind weder die realen Hohlräume noch die Porenquerschnitte, ermittelt nach den vorgestellten Algorithmen, kreisförmig. Daher werden die nach Gleichung (4.2) berechneten Porenradien um einen Faktor korrigiert, der die Abweichung des Porenquerschnitts von dem eines Kreises berücksichtigt. Dieser Faktor ist die sog. *Zirkularität*  $z$  und ist wie folgt durch das Verhältnis von Porenumfang  $U$  und der Fläche  $A$  definiert:

$$z = \frac{U^2}{4\pi A} \quad (4.3)$$

Die Zirkularität beträgt für einen Kreis  $z=1$  und z.B. für ein Quadrat  $z = \frac{4}{\pi} \approx 1,27$ .

Verwendet man die Abbildung 4.7 der Filtermembrane bei 1000facher Vergrößerung mit der Segmentierungsmethode der konvexen Flächen, so erhält man auf diese Weise die in Abbildung 4.11 gezeigte Porenradienverteilung.

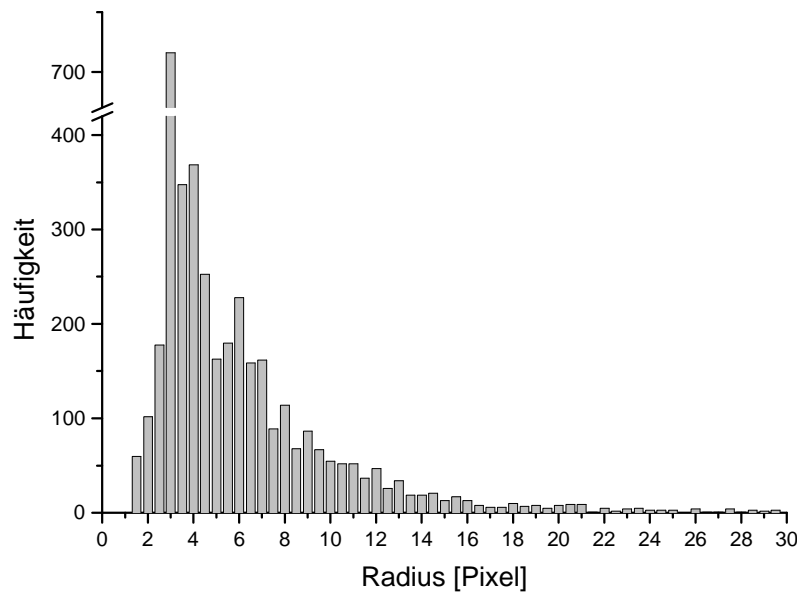


Abbildung 4.11: Porenradienverteilung der porösen Filtermembrane GMA-EDMA

Als mittlerer Porenradius  $\bar{r}_p$  ergibt sich für die Filtermembrane ein Wert von  $\bar{r}_p = 1,07 \text{ mm}$ . Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert der mittleren Hohlraumweite von  $d_p = 2,36 \text{ mm}$ , wie er mit der in Kapitel 4.2 vorgestellten Methode ermittelt wurde.

Für das Al0104T erhält man auf diese Weise einen Wert von  $\bar{r}_p = 2,99 \text{ mm}$ . Diesem Wert steht eine mittlere Hohlraumweite von  $d_p = 5,61 \text{ mm}$  gegenüber.

Die guten Übereinstimmungen dieses mittleren Porenradius mit der objektiv, d.h. ohne Annahmen einer Porengeometrie ermittelten mittleren Hohlraumweite, zeigt, daß die Segmentierung und Separation des Porenraums mittels der vorgestellten Algorithmen zwar abstrakt ist, aber zu sinnvollen Ergebnissen führt. Dieser Umstand untermauert diese Methoden zur Porenidentifizierung und damit auch die Algorithmen zur Bestimmung des Vernetzungsgrades.



## Kapitel 5 3D-Rekonstruktion poröser Materialien

Die Erstellung von 3D-Modellen poröser Materialien beruht auf einem Verfahren, daß mit der zerstörungsfreien Computertomographie vergleichbar ist und *serial sectioning* genannt wird [73, 74]. Es basiert auf der Anfertigung von parallelen Schnitten durch die poröse Probe, die einen so geringen Abstand haben, daß die Porenstruktur sich innerhalb dieses Abstandes nicht wesentlich verändert hat. Durch das Abbilden des selben Ausschnittes jeder dieser Schnitte, erhält man eine Serie von (zweidimensionalen) Abbildungen, die den dreidimensionalen Verlauf der Porenstruktur darstellen.

Die Erstellung dieser Serie von Abbildungen erfolgt im Gegensatz zur Computertomographie nicht zerstörungsfrei, sondern durch die wiederholte Ausführung des Abschleifens der Probe und anschließendem Abbilden dieses Anschliffes. Der Abstand der Schnitte sollte dabei gleichbleibend sein. Bei dem porösen Trägermaterial Al0104T und einer Vergrößerung der Abbildungen von 1:1000 muß dieser Abstand z.B. ca. drei Mikrometer betragen. Um eine so kleine Schicht der Probe abzuschleifen, ist es notwendig, ein weiches Poliertuch und ein Schleifmittel mit sehr kleiner Korngröße zu verwenden und die Polierdauer kurz zu halten. Dabei ist die Messung der Höhe einer einzelnen abgetragener Schichten mit großen Meßfehlern behaftet. Wenn aber jeder einzelne Schleifprozeß unter den selben Bedingungen durchgeführt wird, kann die Höhe der einzelnen Schichten aus der gesamten abgeschliffenen Höhe und der Anzahl der Schleifprozesse bestimmt werden.

Um am Mikroskop immer den selben Probenausschnitt betrachten zu können, wurde ein präziser Kreuztisch angefertigt, der eine Positioniergenauigkeit von einem Mikrometer hat. Bei einer Vergrößerung von 1:1000 entspricht das einer Genauigkeit von fünf Pixeln in der Abbildung. Der Kreuztisch ist mit einer Vorrichtung für die Aufnahme des Probenhalters der Schleifmaschine ausgestattet, so daß die Probe nur einmal pro Serie in diesen Halter eingespannt werden muß. Der abzubildende Ausschnitt der Probe wird jeweils durch das Anfahren konstanter Koordinaten des Kreuztisches ausgewählt.

Eine auf diese Weise erzeugte Serie von bereits binärisierten Abbildungen ist in Abbildung 5.1 gezeigt.

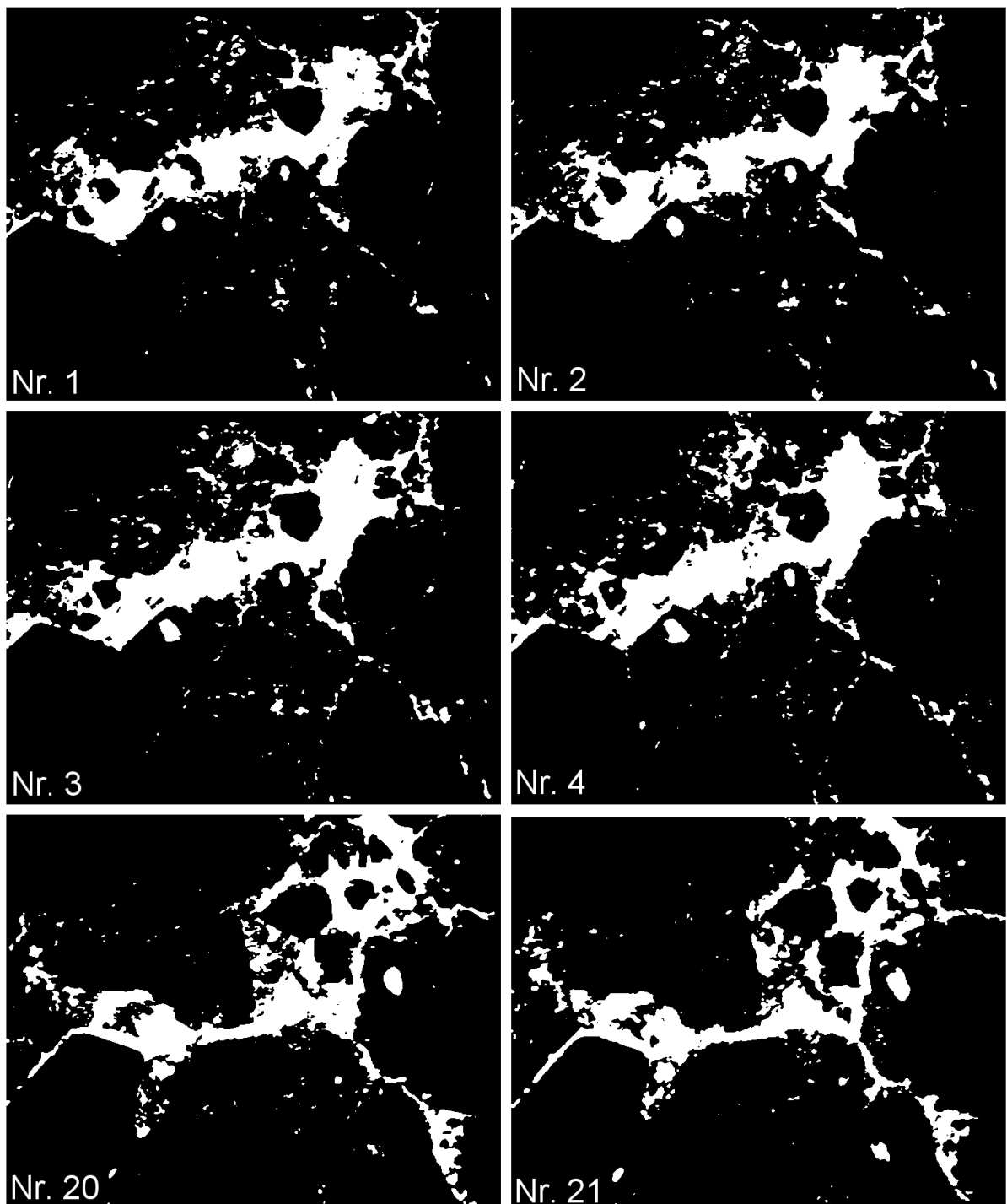


Abbildung 5.1: Die ersten vier und die letzten zwei Abbildungen aus einer Serie von insgesamt 21 Schnitten durch das poröse Trägermaterial Al<sub>10104</sub>T bei einer Vergrößerung von 1:1000. Der Abstand der Schnitte beträgt jeweils 3  $\mu\text{m}$ . Es ist erkennbar, daß die abgebildete Porenstruktur durch den Zwischenraum von annähernd kugelförmigen Feststoffpartikeln gebildet wird.

Mit einer solchen Serie von in der dritten Dimension aufeinander folgenden Abbildungen ist es nun möglich, die Porenstruktur wie folgt zu rekonstruieren:

Die einzelnen Abbildungen werden nicht mehr als zweidimensional angesehen. Sie bekommen eine Schichtdicke, d.h. eine Höhe, zugeordnet. Der Wert dieser Schichtdicke ist durch den beschriebenen Schleif- und Polierprozeß bestimmt. Er entspricht der Höhe der abgeschliffenen Schicht der Probe und damit dem Abstand zwischen den Bildern der aufgenommenen Bilderserie. Die Pixel eines Bildes werden dadurch zu sog. *Voxeln*, also Quadern mit einer Grundfläche, die einem Pixel entspricht und einer Höhe, die der abgeschliffenen Schichtdicke entspricht. Durch dieses Vorgehen entsteht aus jeder Abbildung ein kleines 3D-Modell des Ausschnitts der Porenstruktur, das die Information über die Feststoffverteilung in der Ebene auf die dritte Dimension bis zu der genannten Schichtdicke erweitert. D.h. es wird angenommen, daß die Struktur, die durch die Abbildung dargestellt wird, sich im Verlauf der Schichtdicke nicht verändert.

Diese Bilder mit Schichtdicke werden gedanklich gestapelt, so daß ein quaderförmiger Körper mit Porenraum und Feststoff repräsentierenden Voxeln entsteht. Wenn sich die Struktur im Verlauf einer Bilderserie so wenig verändert, wie am Beispiel des Trägermaterials AL0104T in Abbildung 5.1 gezeigt, erhält man so ein realitätsnahes 3D-Modell des Porensystems. Abbildung 5.2 verdeutlicht diese Vorgehensweise.

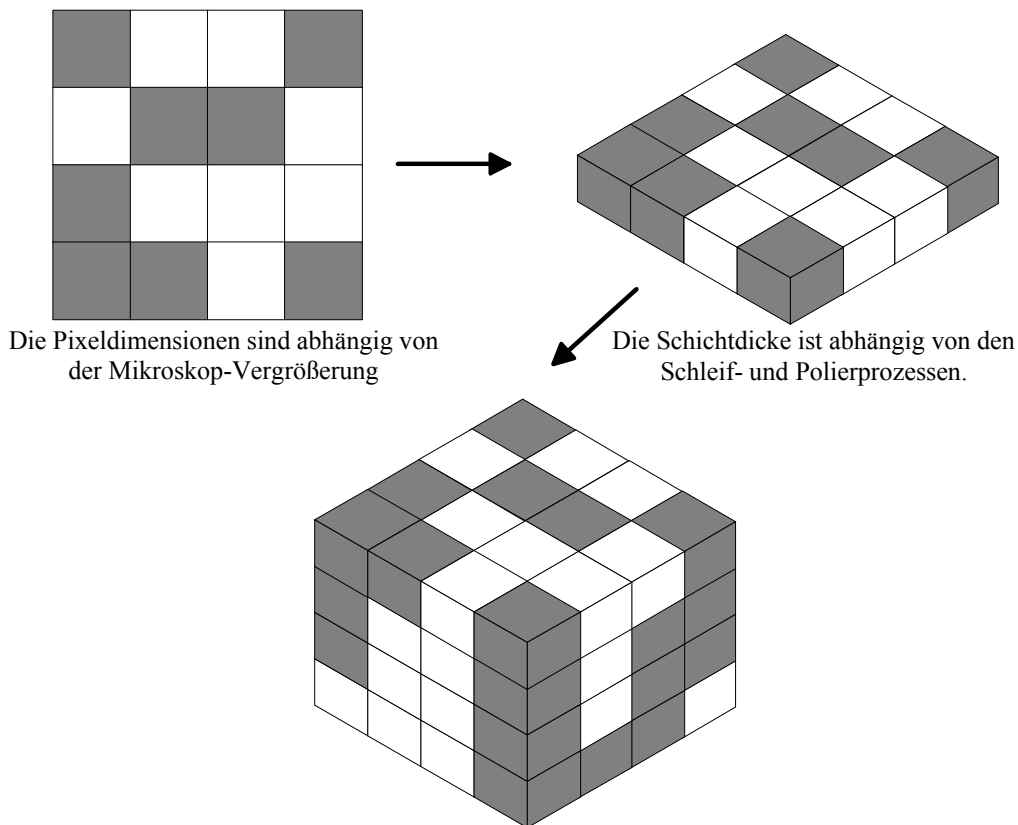


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der 3D-Rekonstruktion.

Das Ergebnis dieser Rekonstruktion ist ein dreidimensionales Feld von Voxeln, dessen Elementindizes die Koordinaten der Voxel und dessen Elementwerte die Grauwerte der Voxel darstellen. Verwendet man für die Rekonstruktion die bereits binärisierten Abbildungen, so hat jeder Voxel entweder den Grauwerte 0 oder 1 und repräsentiert somit Feststoff bzw. Porenraum.

Diese 3D-Rekonstruktion dient als Grundlage für zwei unterschiedliche 3D-Modelle zur Teilchenflugsimulation, die im später folgenden näher beschrieben werden. Für diese Teilchenflugsimulationen ist die einzige benötigte Information, an welcher Position im Strukturmodell sich Porenraum befindet. Wie in Kapitel 6 erläutert wird, müssen die zu simulierenden Teilchen das Modell der Porenstruktur durchqueren, d.h. ihren Flug auf einer Seite des Modells beginnen und an der gegenüber liegenden Seite beenden. Das bedeutet, daß der Porenraum sich von einen Rand bis zum gegenüberliegenden Rand des Modells erstrecken und durchgehend sein muß.

Betrachtet man das Modell als Gitter, deren Gitterplätze entweder Porenraum darstellen und somit durchlässig sind oder Feststoff darstellen und damit undurchlässig sind, so kann man sich für den durchgängigen Porenraum des Begriffs des perkolierenden Clusters aus der Perkolationstheorie bedienen. Ein Cluster ist eine Gruppe benachbarter Elemente des Gitters, hier also benachbarte Voxel. Als benachbart gelten nur Elemente, die über eine gemeinsame Seite Kontakt haben.

Das Strukturmodell wird folglich auf den bzw. die perkolierenden Porenraum-Cluster reduziert, da es natürlich auch möglich ist, daß mehrere solcher Cluster das Modell durchziehen.

Der Algorithmus zur Bestimmung der perkolierenden Cluster ist von STAUFFER und AHARONY [47] entnommen und wurde von HOSHEN und KOPELMANN [75] entwickelt. Dieser Algorithmus erwies sich jedoch in einigen Ausnahmefällen als unzuverlässig und fehlerhaft bei der Erkennung von zusammenhängenden Teilclustern und wurde entsprechend abgeändert. Daher wird im folgenden der in dieser Arbeit verwendete Algorithmus vorgestellt. Der Algorithmus ist nicht an eine bestimmte Dimension des Modells gebunden. Er ist sowohl für die zweidimensionalen Abbildungen als auch für die rekonstruierten dreidimensionalen Modelle brauchbar.

## 5.1 Algorithmus zur Bestimmung perkolierender Cluster

Der Algorithmus durchsucht das gesamte Feld der Pixel bzw. Voxel der Reihe nach, bis ein Element gefunden wird, das Porenraum repräsentiert. Diesem Element wird eine fortlaufende Nummer, ein Label, vergeben. Dann wird geprüft, ob dieses Element Kontakt zu anderen bereits überprüften Elementen hat, die bereits ein Label besitzen. Für diesen Fall bekommt das aktuelle Element das kleinste Label dieser benachbarten Elemente. Alle anderen benachbarten Label, die größer sind, werden „schlechte Label“. Für diese schlechte Label wird dann das eben ermittelte kleinste Label zum „guten“ Label. D.h. wenn ein später zu überprüfendes Element als kleinstes benachbartes Label ein schlechtes Label hat, bekommt es nicht den Wert des schlechten Labels, sondern den des guten Labels. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, allen Feldelementen in einem Durchlauf mit guten Labels, d.h. den kleinstmöglichen fortlaufenden Nummern zu versehen. Jedes dieser Label numeriert einen Cluster zusammenhängender Elemente.

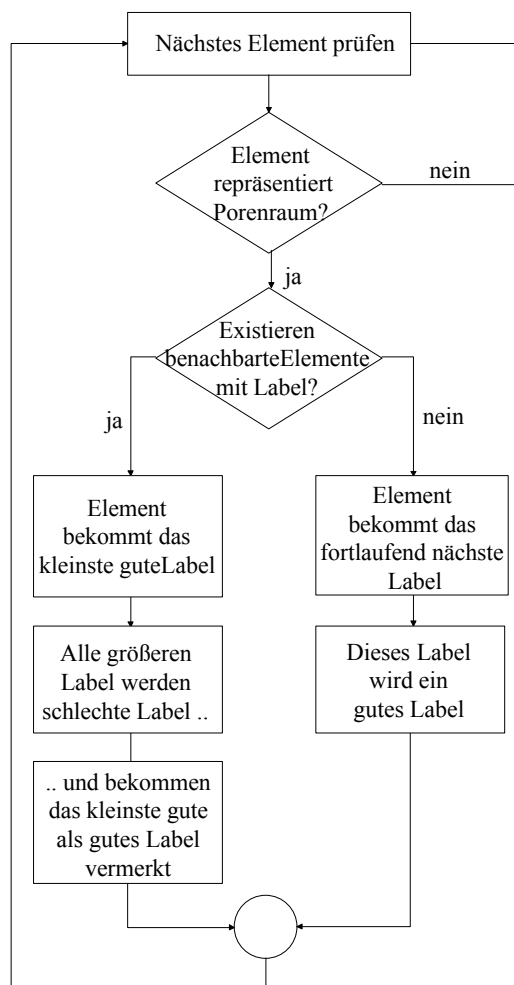


Abbildung 5.3: Steuerflußdiagramm des Algorithmus zur Ermittlung von Clustern aus Porenraum repräsentierenden Feldelementen.

Alternativ zu dieser etwas komplizierten Vorgehensweise könnte man bei jeder Erkennung eines schlechten Labels alle bis dahin mit diesem schlechten Label versehenen Elemente auf ein gutes Label umlabeln. Dieses Vorgehen würde jedoch offensichtlich höhere Rechenzeiten erfordern.

Ist ein Label sowohl am oberen als auch am unteren Rand des Modell vorhanden, ist der so belabelte Cluster perkolierend.

Erstellt man aus den Abbildungen des Trägermaterials Al0104T in Abbildung 5.1 wie beschrieben ein 3D-Modell der Porenstruktur und wendet anschließend den Algorithmus zur Bestimmung des perkolierenden Clusters an, so kann man aus dem so erhaltenen 3D-Modell die in Abbildung 5.4 gezeigten Abbildungen erstellen, die um den Porenraum bereinigt sind, der im dreidimensionalen nicht perkolierend ist:

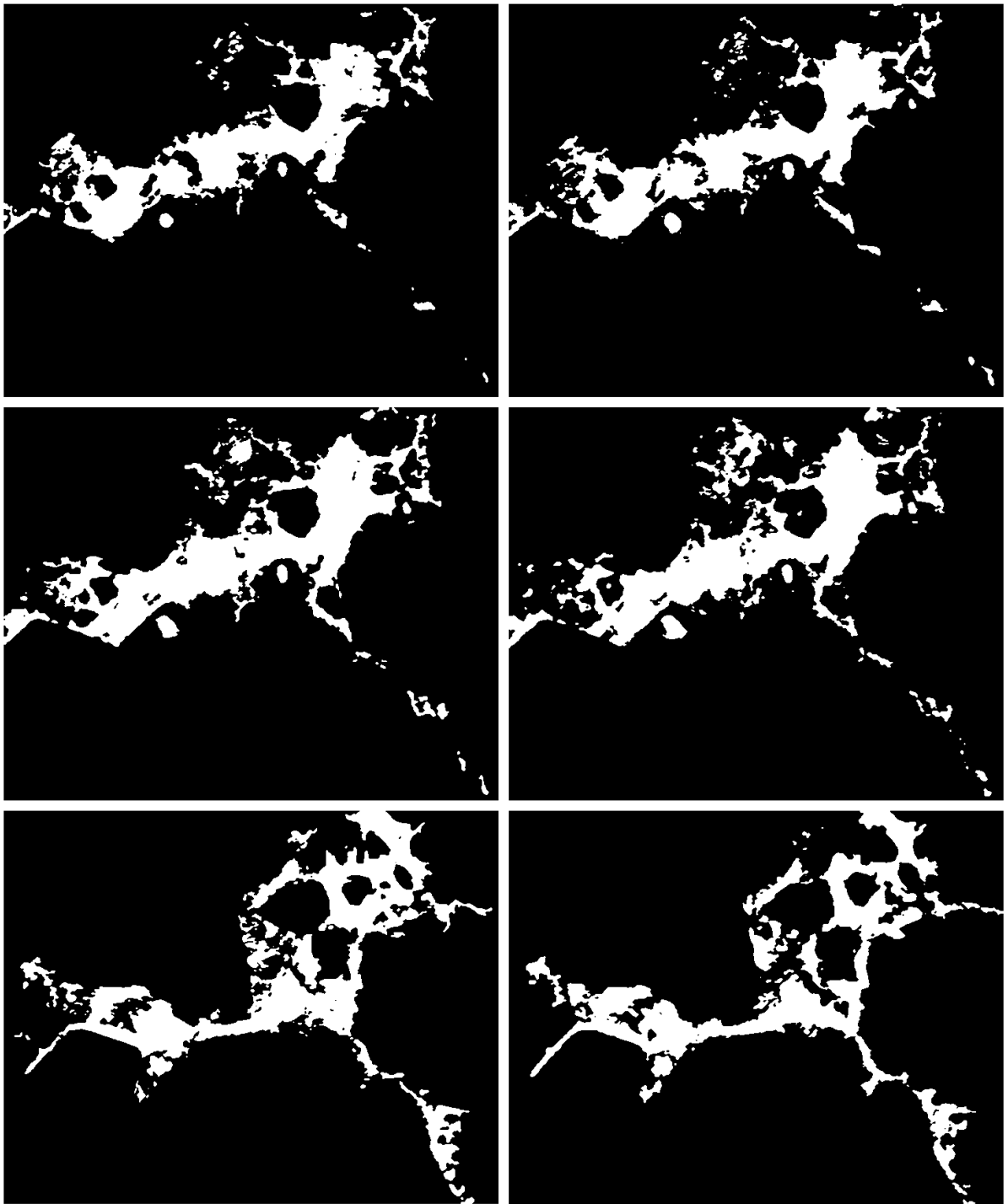


Abbildung 5.4: Die ersten vier und die letzten zwei Abbildungen aus einer Serie von insgesamt 21 Schnitten durch das poröse Trägermaterial Al0104T bei einer Vergrößerung von 1:1000. Die Reihenfolge ist von links nach rechts und oben nach unten. Der Abstand der Schnitte beträgt jeweils 3  $\mu\text{m}$ . Der Porenraum ist auf den dreidimensional perkolierenden Cluster reduziert.

Analog der Argumentation bei der Bewertung der Algorithmen zur Bestimmung des Vernetzungsgrades ist festzuhalten, daß diese bereinigten Porenraumbereiche real sehrwohl zusammenhängend sind, da sie offenbar durch das Metall bei der

Probenpräparation erreicht wurden. Erst die endliche Anzahl an Abbildungen und der beschränkte Ausschnitt den sie abbilden, lassen diese Bereiche unzusammenhängend erscheinen. Die Abbildung 5.5 illustriert den Einfluß der Anzahl an berücksichtigten Abbildungen auf den erreichbar erscheinenden Anteil des Porenraums.

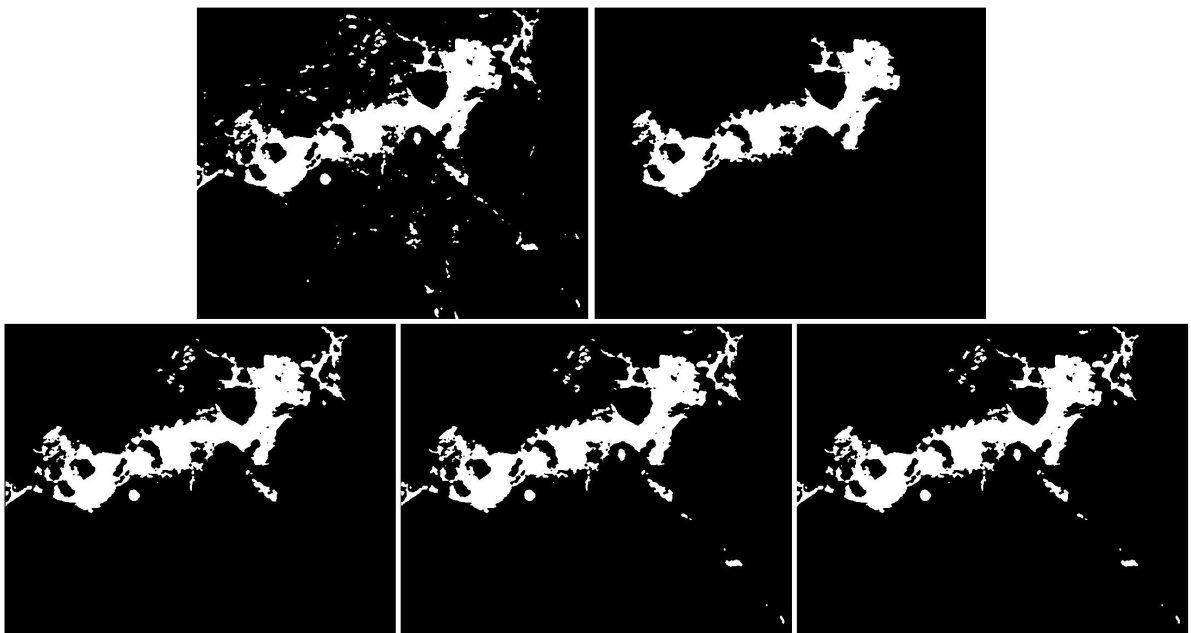


Abbildung 5.5: Die linke Abbildung der oberen Reihe ist das binäre Abbild der Porenstruktur und entspricht Bild Nr. 1 in Abbildung 5.1. Die rechte Abbildung der oberen Reihe zeigt den zusammenhängenden Porenraum der linken Abbildung. Die untere Reihe zeigt den dreidimensional zusammenhängenden Porenraum bei Berücksichtigung von 7, 14 und 21 abgebildeten Schnitten. Somit entspricht das rechte Bild dieser Reihe dem Bild Nr. 1 in Abbildung 5.4. Es ist erkennbar, daß zwischen der Verwendung von 14 und 21 Abbildungen kein weiterer zusammenhängender Porenraum entstanden ist.

Es ist durch die Bestimmung der Porositäten des linken oberen Bildes und des rechten unteren Bildes in Abbildung 5.5 festzustellen, daß der vernachlässigte Porenraum bei der Verwendung von allen 21 Abbildungen dieser Serie nur ca. 6% des gesamten Porenraums ausmacht.

Die dreidimensionale Rekonstruktion des Porenraums poröser Proben ist außer durch die Darstellung von Schnittbildern der 3D-Modelle, wie sie in Abbildung 5.4 zu sehen sind kaum zu visualisieren. Den besten Eindruck von dem Verlauf der Porenstruktur erhält man durch die Anfertigung eines Filmes, der aus der Sequenz der Stapelbilder zu erstellen ist. Bedauerlicherweise ist ein solcher Film in gedruckter Form nicht darstellbar.



Um trotzdem einen Eindruck der Porenstruktur zu gewinnen, wurde ein pseudo-dreidimensionales Stapelbild mittels einer speziell für solche Aufgaben ausgelegten Software (*Confocal Assistant*) angefertigt. Das Resultat ist in Abbildung 5.6 gezeigt.

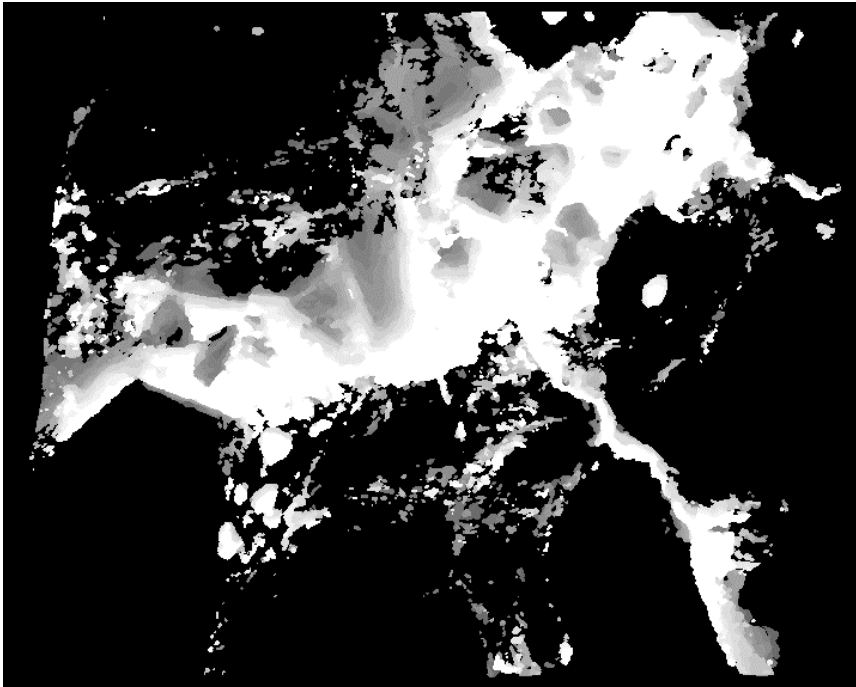


Abbildung 5.6: Pseudo-dreidimensionales Stapelbild der Porenstruktur des Al0104T

## 5.2 Bestimmung des 3D-Porenvernetzungsgrades

Zur Bestimmung des dreidimensionalen Porenvernetzungsgrades wurde der Dilate-Erode-Algorithmus, der in Kapitel 4.3.2 vorgestellt wurde, erweitert. Analog dem Vorgehen im zweidimensionalen wird dazu der Feststoff des dreidimensionalen Modells der Porenstruktur schichtweise erodiert. Dabei beträgt die Schichtdicke die Dimension eines Voxels. Das Ergebnis dieser Erosion sind einzelne isolierte Voxel, die eine eindeutige fortlaufende Nummer erhalten und durch eine anschließende Dilatation wieder ausgedehnt werden, bis der gesamte Porenraum mit nummerierten Poren befüllt ist. Entsprechend der Vorgehensweise bei den Abbildungen, ergibt sich der Vernetzungsgrad aus der mittleren Anzahl an Kontakten einer Pore mit anderen Poren.

### 5.2.1 Ergebnisse

Der 3D-Vernetzungsgrad wurde an zwei unterschiedlichen rekonstruierten Modellen des Al0104T ermittelt, die aus zwei verschiedenen Serien von Schnittebenen erstellt wurden. Das *3D-Modell 1* besteht aus den 21 Abbildungen, die zum Teil in Abbildung 5.4 dargestellt sind. *3D-Modell 2* enthält eine Serie von 25 weiteren Abbildungen.

Wie bereits in Tabelle 4-2 mitgeteilt, erhält man einen zweidimensionalen Vernetzungsgrad  $c_{2D}$  als Mittelwert der Messungen an den insgesamt 46 Abbildungen des Al0104T einen Wert von  $c_{2D} = 2,73$ . Für den dreidimensionalen Vernetzungsgrad  $c_{3D}$  berechnen sich Werte von  $c_{3D} = 4,57$  für das *3D-Modell 1* und  $c_{3D} = 4,84$  für *3D-Modell 2*.

Zur Visualisierung der Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 sowohl die identifizierten Poren der zweidimensionalen Bestimmung an dem ersten Bild der ersten Bilderserie, als auch der entsprechende Schnitt durch das *3D-Modell 1* dargestellt.

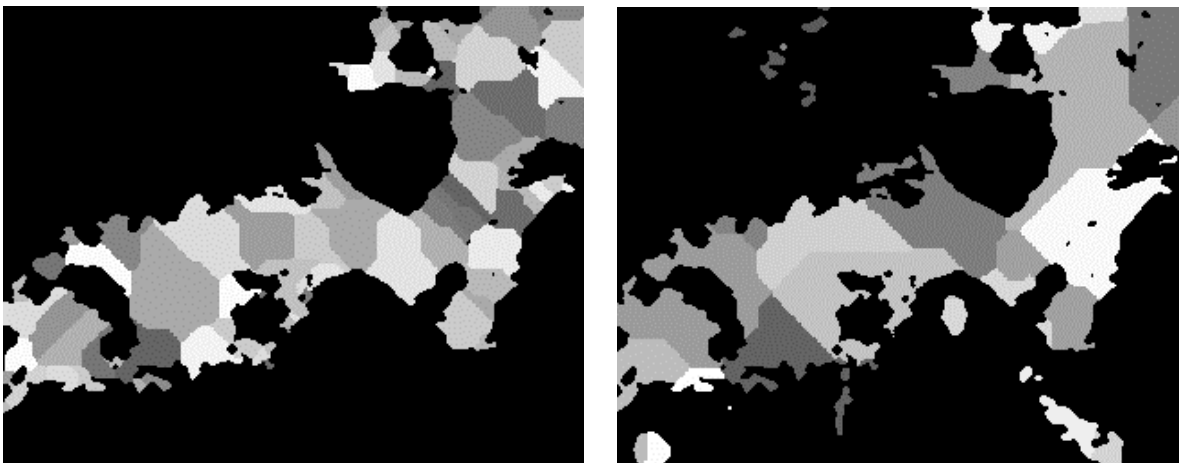


Abbildung 5.7: Darstellung der separierten Poren mittels des Erode-Dilate-Algorithmus.

Es ist zu erkennen, daß im dreidimensionalen sehr viel weniger Poren identifiziert werden, d.h. daß der Porenraum grober segmentiert wird. Das ist eine Folge dessen, daß die Engstellen, die bei dem Erode-Dilate-Algorithmus zu der Separation und damit zu der Segmentierung führen, im zweidimensionalen einen großen Einfluß haben. An den Stellen, wo im zweidimensionalen eine Verengung vorliegt, weist die Struktur in der dritten Dimension offenbar weiteren Porenraum auf.

Diese Aussage ist sehr bemerkenswert, da sie später bei dem Vergleich der Ergebnisse der zwei- bzw. dreidimensionalen Teilchenflugsimulationen analog getroffen wird.

Zum Vergleich der ermittelten Werte ist zu berücksichtigen, daß der dreidimensionale Vernetzungsgrad größer sein sollte als der zweidimensionale. Beim Übergang eines quadratischen Gitter zu einem kubischen Gitter erhält man eine dreidimensionale Koordinationszahl von 6, die um den Faktor  $\frac{3}{2}$  größer als im zweidimensionalen ist. Betrachtet man einen Pixel, der den Porenraum einer Abbildung repräsentiert, so kann er maximal vier benachbarte gleichartige Pixel haben. Ein Voxel hingegen ist mit sechs Nachbarn ebenfalls um den Faktor  $\frac{3}{2}$  stärker koordiniert.

Es ist also allgemein zu erwarten, daß auch für den dreidimensionalen Vernetzungsgrad gilt:

$$c_{3D} = 1,5 \cdot c_{2D} \quad (5.1)$$

Die mitgeteilten Werte zeigen mit einem Faktor von  $c_{3D} = 1,72 \cdot c_{2D}$ , daß diese Beziehung in der Tat gut erfüllt wird.

### 5.3 Zu den Anforderungen der 3D-Modelle an die Rechnerleistung

Die Erstellung der 3D-Modelle stellt im besonderen hohe Anforderungen an den Speicherplatz eines Computers. Indes resultiert aus einer großen Datenmenge auch immer eine hohe Anforderung an den Prozessor, der diese Daten zu verarbeiten hat.

Der Speicherplatz muß einerseits auf einem dauerhaften Speichermedium, üblicherweise einer Festplatte, und im Form des Arbeitsspeichers vorhanden sein, also dem Speicher, aus dem der Prozessor die Daten bezieht. Die Kapazität der heutzutage zur Verfügung stehenden Festplatten stellt im Gegensatz zur Kapazität üblicher Arbeitsspeicher dabei keine Limitierung für die Größe der 3D-Modell dar.

Zur Abschätzung des Speicherbedarfs eines dieser Modelle betrachte man z.B. die Serie aus den 21 Abbildungen des AL0104T. Das 3D-Modell aus diesen Abbildungen besteht aus einem dreidimensionalen Feld aus  $720 \cdot 573 \cdot 21 = 8663760$  Voxeln. Jeder Voxel bekommt einen Grauwert, der als natürliche Zahl, abzuspeichern ist. Natürliche Zahlen werden in Programmiersprachen *INTEGER* genannt und benötigen üblicherweise einen Speicherplatz von 4 Byte. Zusätzlich zu den Grauwerten müssen die räumlichen Koordinaten der Voxel gespeichert werden, wofür man weitere drei *INTEGER* benötigt.

D.h. ein Voxel beansprucht einen Speicherplatz von 16Byte. Damit errechnet sich für das besagte 3D-Modell ein Speicherbedarf von ca. 135 Megabyte (MB).

Zur Bewertung dieses Bedarfs betrachte man die Ausstattung handelsüblicher Personalcomputer (PC) der letzten Jahre: Als die ersten Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit angestellt wurden, bestand ein solcher PC aus einem Prozessor des Typs i486 mit einem Arbeitstakt von max. 100MHz und einem Arbeitsspeicher von 16MB. Die meisten Berechnungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, führte ein Computer mit einem AMD-K6-Prozessor mit einer Taktfrequenz von 350MHz und einem Arbeitsspeicher von 128MB aus. Ein handelsüblicher PC zum Zeitpunkt des Verfassen dieses Textes besteht aus einem Prozessor mit 700-1000 MHz und einem Arbeitsspeicher von 128-256MB.

Das bedeutet, daß die hier geschilderte dreidimensionale Rekonstruktion zu Beginn dieser Untersuchungen nicht möglich oder der Verwendung von speziellen Hochleistungscomputern vorbehalten gewesen wäre. Es ist ersichtlich, daß die 3D-Modelle mit einer Anzahl von ca. 20 Abbildungen, die für die Rekonstruktion verwendet werden, offenbar an die Leistungsgrenze von z.Z. gebräuchlichen Computern stoßen.

#### **5.4 Probleme der 3D-Rekonstruktion**

Ein grundsätzliches Problem der dreidimensionalen Rekonstruktion muß an dieser Stelle erwähnt werden: Betrachtet man einerseits die 200fach vergrößerte Abbildung des Al0104T, die eine Vielzahl kleiner Porenraumelemente zeigt, und andererseits die Serie von Abbildungen die zu der Erstellung des *3D-Modells 1* verwendet wurde (Abbildung 5.4), so ist zu erkennen, daß bei der Erstellung der ersten dieser Abbildungen gezielt ein solches Strukturelement unter dem Mikroskop betrachtet und herausgegriffen wurde. Den dreidimensionalen Verlauf dieses Elementes stellen die nachfolgend erstellten 20 Abbildungen dar. Diese Vorgehensweise hat einen erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften des 3D-Modells, das dadurch nämlich die Isotropie bezüglich der Feststoffverteilung verliert, die das reale Material besitzt. Auch diese Aussage wird bei der Auswertung der Teilchenflugsimulationen eine Rolle spielen.

Diese Anisotropie kann nur durch die Vergrößerung des rekonstruierten Ausschnitts der porösen Probe behoben werden, was, nach den Erläuterungen zu den Anforderungen der Rekonstruktion an die Rechnerleistung, im Moment nicht mit vertretbarem Aufwand möglich ist.

Die fehlende Isotropie führt dazu, daß an den 3D-Modellen keine Bestimmung der Porosität und der mittleren Hohlraumweite durchgeführt werden. Die Notwendigkeit dazu besteht jedoch auch nicht, da zu erwarten ist, daß die Werte dieser Strukturparameter im zweidimensionalen denen im dreidimensionalen entsprechen, wenn die poröse Probe selber isotrop bezogen auf die Masseverteilung ist.

Die Werte der dreidimensionalen Vernetzung scheinen vernünftig und von dieser Anisotropie nicht betroffen zu sein. Der Grund dafür liegt wohl in der Segmentierung des Porenraums in kleine Bereiche, wodurch die Anisotropie zumindest zum Teil aufgehoben wird.

## Kapitel 6 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durch Random-Walk-Simulationen

### 6.1 Random-Walk-Simulationen eines Teilchens im freien Gasraum

Zur Simulation der Selbstdiffusion eines Gases wird der Flug eines einzelnen Gasteilchens simuliert. Der Anwesenheit anderer Teilchen wird lediglich durch die Vorgabe der mittleren freien Weglänge  $l$  berücksichtigt, deren Wert dem Simulationsprogramm als Eingabeparameter übergeben wird. Weitere Eingabeparameter sind die Temperatur  $T$  sowie die Molmasse  $M$  des gewählten Gases, die mit der allgemeinen Gaskonstante  $R$  die mittlere thermische Geschwindigkeit  $\bar{w}$  der Teilchen festlegen. Es wird ein Random-Walk im Ursprung eines gedachten unendlich ausgedehnten Raumes gestartet. Nach einer Zeit  $t$ , in der ein gedachtes punktförmiges Teilchen eine Anzahl  $n$  an Sprüngen der konstanten Länge  $\Lambda$  ausführte, wird die Nettoverschiebung  $Z$  in Richtung der  $z$ -Achse des Raumes aufgenommen. Jeder einzelne dieser Sprünge ist unabhängig von den anderen Sprüngen und findet in beliebige Richtung im Raum statt. Einem solchen Random-Walk liegt die Modellvorstellung zugrunde, daß Gasteilchen durch einen Stoß untereinander in beliebige Richtungen gestreut werden [76], eine sog. *isotrope Streuung* erfahren.

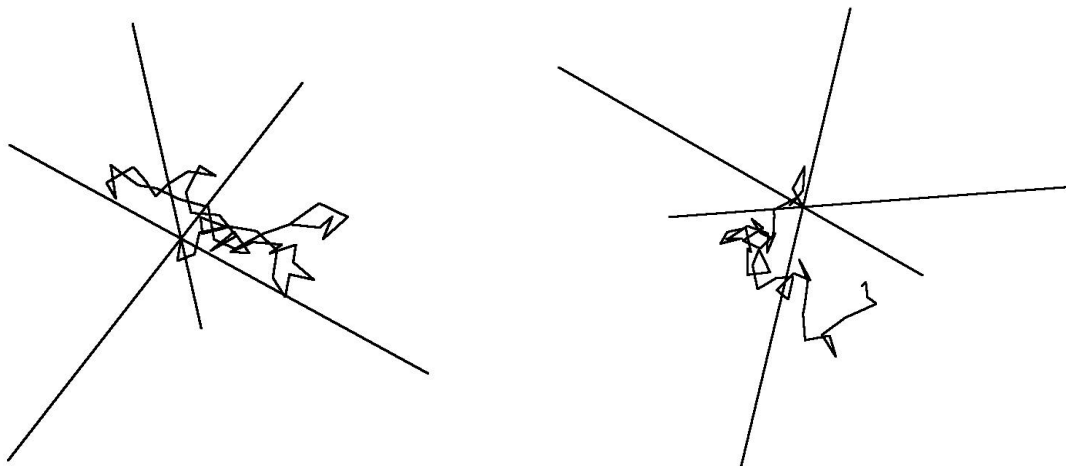


Abbildung 6.1: Darstellungen von zwei Random-Walks im freien Gasraum mit eingezeichneten Koordinatenachsen.

Nach einer hinreichenden Anzahl an solchen Random-Walks erhält man eine Gauß-Verteilung der Häufigkeit der Verschiebung  $Z$ . Die Abbildung 6.2 zeigt die Ergebnisse einer solchen Simulation.

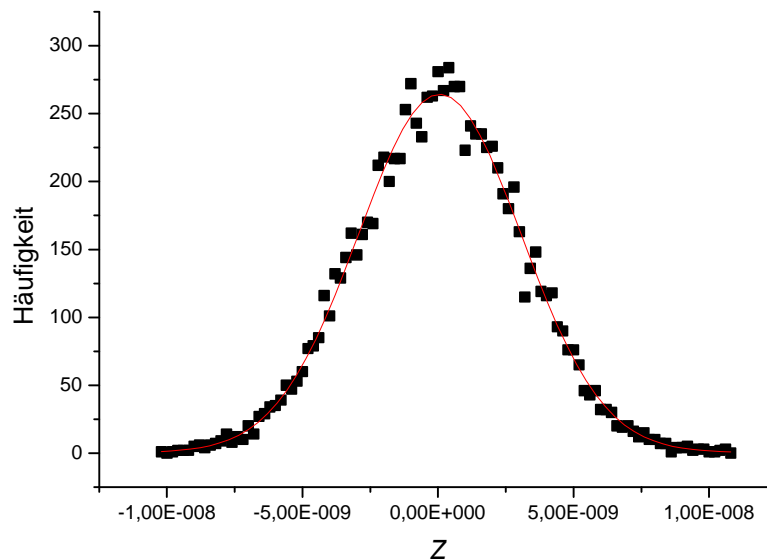


Abbildung 6.2: Häufigkeitsverteilung der Verschiebung  $Z$  [m] einer Random-Walk-Simulation von 10000 Teilchen mit  $n = 300$  und  $\Lambda = 3 \cdot 10^{-10}$  m ( $M = 28$  g/mol,  $T = 298$  K). Die durchgezeichnete Linie ist die Kurve der Anpassung der Werte an die Gauß-Funktion.

Aus der Standardabweichung  $\overline{Z^2}$  der Kurve, die dem Einsteinschen Verschiebungsquadrat entspricht, erhält man nach Gleichung (2.38) den Diffusionskoeffizienten  $D$ :

$$D = \frac{\overline{Z^2}}{2t} \quad (6.1)$$

Für die Zeit  $t$  gilt:

$$t = \frac{n \cdot \Lambda}{\bar{v}} \quad (6.2)$$

mit der Geschwindigkeit  $\bar{v}$  der Teilchen, die durch Gleichung (2.47) gegeben ist:

$$\bar{v} = \sqrt{2} \bar{w} = \sqrt{\frac{16RT}{pM}} \quad (6.3)$$

Mit den in Abbildung 6.2 gezeigten Ergebnissen errechnet sich daraus ein Wert für den Diffusionskoeffizienten von  $D = 3,37 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Aus der Gleichung aus der kinetischen Gastheorie:

$$D^G = \frac{1}{3} \bar{w} l \quad (6.4)$$

und unter Berücksichtigung der Beziehung zwischen mittlerer Sprunglänge und mittlerer freien Weglänge:

$$\Lambda = \sqrt{2} \cdot l \quad (6.5)$$

errechnet sich ein Wert von  $D = 3,36 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Es ist festzuhalten, daß der Diffusionskoeffizient im freien Gasraum durch Random-Walk-Simulationen einzelner Teilchen korrekt zu bestimmen ist, wenn den Sprüngen der Teilchen die mittlere relative Geschwindigkeit  $\bar{v} = \sqrt{2} \cdot \bar{w}$  und eine Sprungweite  $\Lambda = \sqrt{2} \cdot l$  zugeordnet wird, und die Teilchen isotrop gestreut werden.

## 6.2 Random-Walk-Simulationen eines Teilchens in Gegenwart von Wänden

Bevor die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten in rekonstruierten porösen Materialien mittels Random-Walk-Simulationen beschrieben wird, werden die dafür notwendigen Randbedingungen und Modellvorstellungen vorgestellt. Dafür wird zunächst die Diffusion durch Kapillaren betrachtet.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Kapillaren werden Simulationen von Teilchenflügen einer Gassorte durch eine modellierte dreidimensionale Kapillare durchgeführt. Das Simulationsprogramm sollte ohne Veränderung die Diffusion durch Kapillaren als auch durch rekonstruierte dreidimensionale Modelle von porösen



Materialien simulieren. Daher sind die Modelle der Kapillaren analog den Modellen der porösen Materialien wie beschrieben aus Voxeln aufgebaut. Das einfachste Modell einer Kapillare besteht demnach aus einem einzigen Voxel und hat damit einen quadratischen Querschnitt. Es existieren viele theoretische und experimentelle Arbeiten, die auf Untersuchungen an Kapillaren runden Querschnitts basieren (s. z.B. [21], [77], [78]). Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeiten und denen der Simulationen ist daher immer unter Berücksichtigung dieses Unterschiedes der Querschnitte durchzuführen.

Im Gegensatz zur Diffusion im freien Gasraum finden bei der Diffusion in Gegenwart von Wänden, wie z.B. in einer Kapillare oder einem porösen Medium, nicht nur Stöße zwischen den Teilchen selber, sondern auch zwischen den Teilchen und den Wänden statt. Bei kleinen mittleren freien Weglängen wird die Gasdiffusion der bestimmende Mechanismus sein. Wenn hingegen die mittlere freie Weglänge sehr groß im Vergleich zur charakteristischen Hohlraumweite ist, wird die Knudsendiffusion bestimmend. Das bedeutet, daß der Wert der mittleren freien Weglänge einen sehr entscheidenden Eingabeparameter für die Simulationen darstellt.

Die Anwesenheit von Wänden hat zur Folge, daß bei der Simulation des Random-Walk-Vorgangs die Sprunggeschwindigkeit davon abhängt, wer der nächste Stoßpartner des Teilchens ist. Ist dies ein Gasteilchen, so ist die Sprunggeschwindigkeit durch die oben genannte mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  gegeben. Ist es hingegen die Wand, die ortsfest ist und sich somit nicht relativ zu dem Gasteilchen bewegt, so ist dafür die mittlere thermische Geschwindigkeit  $\bar{w}$  einzusetzen.

Die Simulation eines Fluges besteht aus dem Random-Walk eines Teilchens, der an dem oberen Rand, der Eingangsfläche der Kapillare, startet. Er endet, wenn das Teilchen den unteren Rand also die Austrittsfläche erreicht hat.

Für die Festlegung der Eintrittsbedingungen der Teilchen in die Kapillare, d.h. die Flugrichtung und die Eintrittsstelle auf der Eingangsfläche, geht man von der Vorstellung aus, daß Teilchen, die durch eine Kapillare diffundieren, aus einem unendlich großen Reservoir kommend in diese Kapillare eintreten. Um auf der Basis dieser Vorstellung eine Aussage darüber zu bekommen, wie die Eintrittsorte und Eintrittsrichtungen verteilt sind, wurden Random-Walk-Simulationen in einem würfelförmigen Gefäß (dem Reservoir) durchgeführt, das aus fünf durchgehend geschlossenen Wänden besteht. Nur eine Wand hat in der Mitte eine Austrittsöffnung,

die klein im Vergleich zu der Dimension der Wand und im Vergleich zur mittleren freien Weglänge ist. Außerdem wird die Sprunglänge der Random-Walks innerhalb des Reservoirs so gewählt, daß die Teilchen diese Öffnung ausschließlich nach einer größeren Zahl von Gas-Gas-Stößen erreichen können. Damit entspricht dieses Gefäß einem Reservoir und die Austrittsöffnung kann als die Eingangsfläche der Kapillare betrachtet werden.

Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 dargestellt.

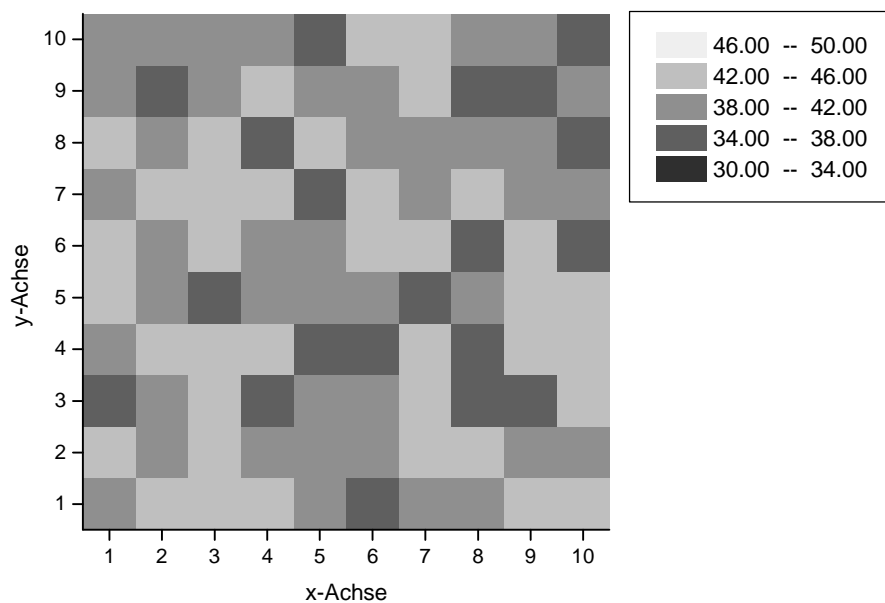


Abbildung 6.3: Graphische Darstellung der Eingangsfläche der Kapillare, die in 100 gleich große Segmente unterteilt wurde. Die Anzahl an Teilchen, welche die Fläche in einem dieser Segmente erreicht hat, ist als Graustufe gemäß der Legende dargestellt (Gesamtanzahl der Teilchen: 4000).

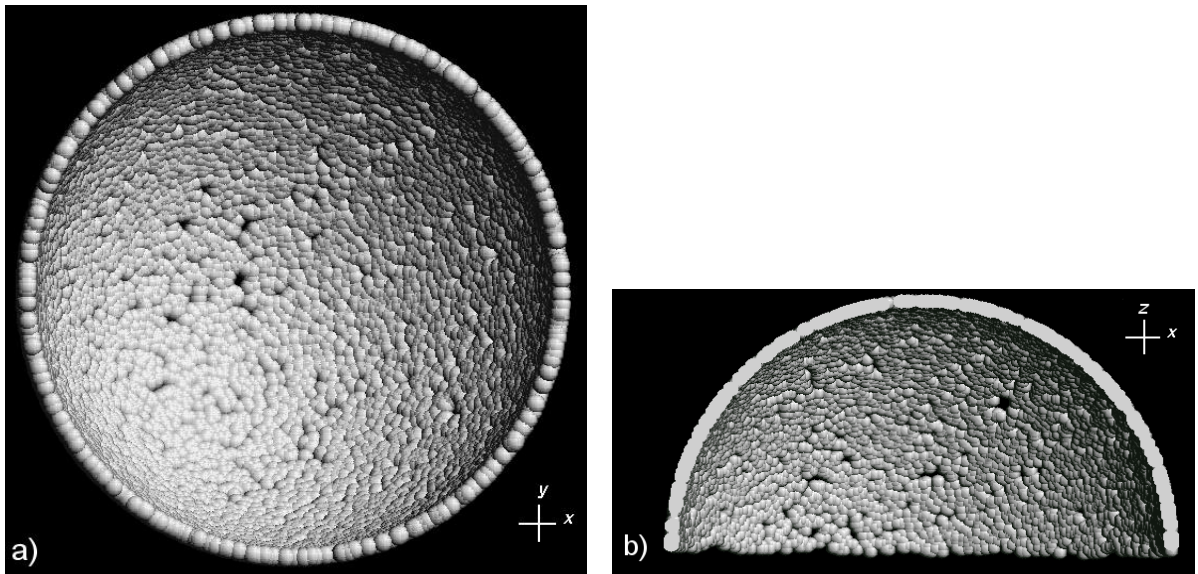


Abbildung 6.4: Darstellungen der Flugrichtungen der Teilchen beim Erreichen der Startfläche der Kapillare. Jede der kleinen grauen Kugeln stellt die Richtung eines Teilchens als Endpunkt eines Einheitsvektors a) auf einer Halbkugel und b) auf einer Viertelkugel dar. Die x- und die y-Achse bezeichnen die Ebene der Startfläche und die z-Achse steht senkrecht zur ihr. Die Darstellung wurde durch das Abspeichern der x-, y- und z-Komponente des Flugvektors im Format der 3D-Darstellungssoftware RasMol realisiert.

Man erkennt aus Abbildung 6.3, daß die gesamte Startfläche gleichmäßig von den Teilchen getroffen wird. Abbildung 6.4 zeigt, daß alle Flugrichtungen der Teilchen beim Erreichen der Startfläche mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten.

Das bedeutet für die Simulationen, daß die Teilchen gleichverteilt auf der gesamten Startfläche ihre Random-Walks in der Kapillare starten und daß ihre Flugrichtungen beim Start isotrop verteilt sind.

Startet ein Teilchen derart in die Kapillare, so fliegt es in eine beliebige Richtung, bis es entweder auf eine Wand trifft und einen Wandstoß erfährt oder die zurückgelegte Strecke den Wert der Sprunglänge  $\Lambda$  im freien Gasraum erreicht hat, und das Teilchen somit einen Gasstoß erfährt. Der Wert der Sprunglänge errechnet sich aus dem Wert des Eingabeparameters der mittleren freien Weglänge  $l$  nach Gleichung (6.5).

Erfährt das Teilchen einen Gasstoß, wird es, wie bei den Random-Walk-Simulationen im freien Gasraum, isotrop gestreut. Bei einem Stoß mit der Wand hat man für ein reales Teilchen davon auszugehen, daß es zumindest für eine so kurze Zeit adsorbiert war bzw. mit der Wand in Wechselwirkung getreten ist, daß es seine bisherige Flugrichtung

„vergessen“ hat. D.h. die Streurichtung ist als unabhängig von der Flugrichtung vor dem Stoß zu betrachten.

Betrachtet man die Wand analog dem Dusty-Gas-Modell [28] als eine sehr große schwere Gaskomponente, so folgt für den Stoß mit einem sich bewegenden Gasteilchen eine *isotrope Wandstreuung*. In der Literatur wird hingegen allgemein angenommen, daß die Wandstreuung der *Kosinus-Verteilung* folgt. Schon KNUDSEN [77] und VON SMOLUCHOWSKI [78] legten diese sog. *diffuse Wandstreuung* ihren Untersuchungen zugrunde. Diese weist eine deutliche Bevorzugung der Streuwinkel  $\mathbf{j}$  in Richtung der Wandflächennormalen  $\vec{n}$  auf (s. Abbildung 6.5). Sie wird durch Streuversuche von Atom- und Molekularstrahlen an Einkristalloberflächen [79, 80] experimentell weitgehend bestätigt.

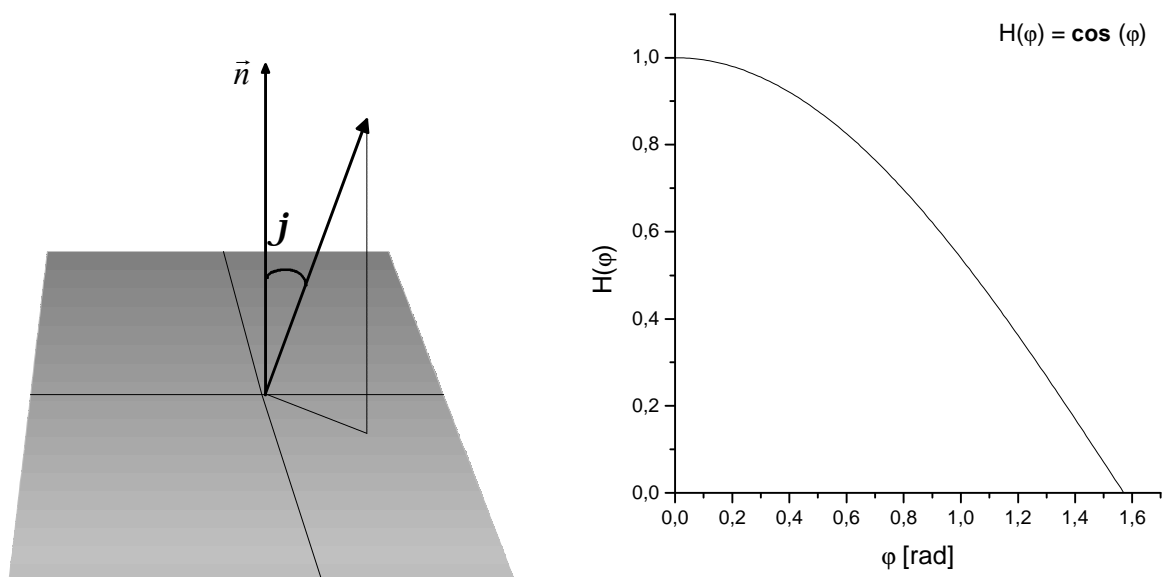


Abbildung 6.5: Darstellungen des Streuwinkels  $\mathbf{j}$  und der Häufigkeitsverteilung  $H(\mathbf{j})$  nach dem Kosinus-Gesetz.

Im folgenden werden die Random-Walk-Simulation sowohl mit der isotropen als auch der diffusen Wandstreuung betrachtet.

Wenn ein Teilchen im Verlauf seines Random-Walks wieder auf die Startfläche trifft, also die Kapillare wieder am Eingang der Kapillare verläßt, wird es verworfen, d.h. sein bereits zurückgelegter Random-Walk wird ignoriert. Es wird ein neuer Teilchenflug gestartet, der unabhängig vom vorigen ist.

Die Abbildung 6.6 zeigt exemplarisch jeweils die Spur eines solchen Random-Walks durch eine Kapillare bei zwei verschiedenen Werten für die mittlere freie Weglänge  $l$  :

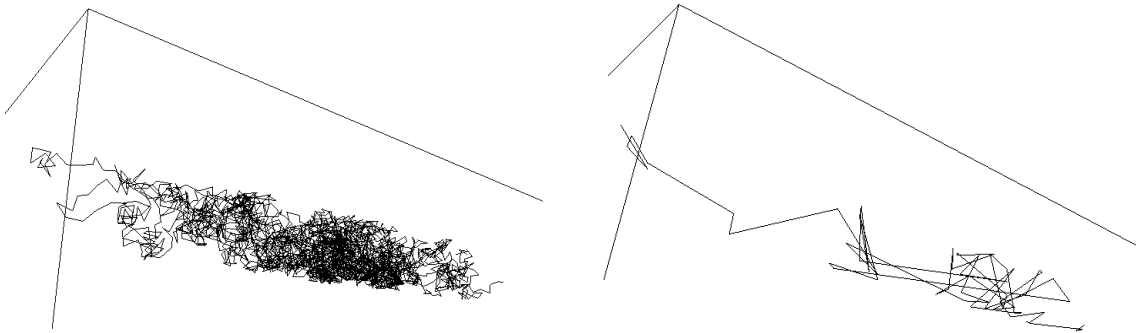


Abbildung 6.6: Pseudo dreidimensionale Darstellung der Flugbahnen eines Teilchens durch eine Kapillare. a)  $l \ll$  Breite der Kapillare; Anzahl Gasstöße  $\gg$  Anzahl Wandstöße. b)  $l \gg$  Breite der Kapillare; Anzahl Gasstöße  $\ll$  Anzahl Wandstöße. Diese Flugbahnen werden erhalten, indem die Koordinaten jedes Richtungswechsels des betrachteten Teilchens in dem Format der Graphikbeschreibungssprache VRML (Virtual Reality Modelling Language) abgespeichert werden und mit geeigneter Darstellungssoftware visualisiert werden. Zur besseren Übersicht wurden statt der Wände der Kapillare nur die drei Koordinatenachsen dargestellt.

### 6.2.1 Random-Walk-Simulationen zur Beschreibung des diffusiven Stofftransportes in langen Kapillaren

Der Meßwert bei diesen Simulationen ist der Weg, den das Teilchen insgesamt zurückgelegt hat, um die Kapillare der Länge  $l$  erstmals zu durchqueren. Dieser Weg ist die Summe der als unabhängig zu betrachtenden Strecken  $s_G$  bzw.  $s_W$ , die das Teilchen zu Gas- bzw. Wandstößen zurücklegt. Wenn hinreichend viele Simulationen durchgeführt werden, kann aus den Mittelwerten dieser Strecken  $\overline{s_G}$  und  $\overline{s_W}$  die *mittlere Diffusionszeit*  $\overline{t_D}$  berechnet werden:

$$\overline{t_D} = \frac{\overline{s_G}}{\overline{v}} + \frac{\overline{s_W}}{\overline{w}} \quad (6.6)$$

In der Statistik [53, 81] wird gezeigt, daß die Wahrscheinlichkeit  $W(t;l)$  dafür, daß ein Teilchen erstmals die Strecke der Länge  $l$  aufgrund einer Random-Walk-Bewegung in der Zeit  $t$  durchlaufen hat, gegeben ist durch:

$$W(t;l) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad (6.7)$$

$D$  bezeichnet den Diffusionskoeffizienten [57].

Bei gegebenem  $l$  ergibt sich die mittlere Zeit  $\bar{t}_D$  damit zu [58]:

$$\bar{t}_D = \int_0^{\infty} t W(t;l) dt = \frac{l^2}{6D} \quad (6.8)$$

Für den Fall eines Teilchens, das mittels Random-Walk eine Kapillare der Länge  $l$  in der nach Gleichung (6.6) ermittelten Zeit durchquert, berechnet sich der Diffusionskoeffizient demnach aus der Beziehung:

$$D = \frac{l^2}{6 \cdot \bar{t}_D} \quad (6.9)$$

Grundvoraussetzung zur Anwendung von Gleichung (6.9) zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $D$  ist, daß die Teilchen einen Random-Walk mit hinreichend vielen Sprüngen durch die Kapillare ausführen. Im Knudsengebiet, wo die mittlere freie Weglänge groß im Vergleich zur charakteristischen Hohlraumweite ist, muß diese Voraussetzung nicht immer erfüllt sein. Besonders bei Kapillaren mit einer im Vergleich zu ihrem Durchmesser  $d_p$  kleinen Länge  $l$  können die Teilchen die Kapillare mit nur sehr wenigen Stößen durchqueren.

In kurzen Kapillaren muß der Diffusionskoeffizient daher mit einer anderen Methode bestimmt werden.

### 6.2.2 Random-Walk-Simulationen zur Beschreibung des diffusiven Stofftransportes in kurzen Kapillaren

CLAUSING [21] zeigte, daß der Diffusionskoeffizient der *Durchgangswahrscheinlichkeit*  $W$  proportional ist. Diese gibt an, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß ein Teilchen, das im Kapillareingang gestartet ist, die Kapillare durch den Ausgang verläßt, ohne vorher den Eingang erneut passiert zu haben. Nach CLAUSING gilt:

$$D = \frac{1}{4} \cdot \bar{w} \cdot l \cdot W \quad (6.10)$$

Bei diesem Konzept zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist allein die Tatsache, ob ein Teilchen die Kapillare durchquert von Interesse. Die Flugdauer oder die Zahl der Stöße, die ein Teilchen erleidet ist nicht interessant. Das bedeutet, daß hier die Random-Walk-Simulationen verwendet werden können, um die Durchgangswahrscheinlichkeit zu ermitteln, ohne daß statistisch hinreichend viele Richtungswechsel stattfinden müssen. Um verlässliche Werte für  $W$  zu bestimmen, sind lediglich hinreichend viele Teilchenflüge durch die Kapillare zu simulieren.

Die Durchgangswahrscheinlichkeit läßt sich mittels Random-Walk-Simulationen bestimmen aus der Anzahl an Teilchen  $N_E$ , welche die Kapillare erfolgreich durchqueren, ohne die Startfläche wieder zu erreichen, bezogen auf die Anzahl der insgesamt gestarteten Teilchen  $N_G$ :

$$W = \frac{N_E}{N_G} \quad (6.11)$$

Beschränkt man diese Simulation auf das Knudsengebiet, so erhält man als Ergebnis der Simulationen die Abhängigkeit des Knudsen-Diffusionskoeffizienten vom Verhältnis der Kapillarlänge und deren Durchmesser  $l/d_p$ . Hierbei wird  $d_p$  aus der Querschnittsfläche  $A$  der Kapillaren wie folgt ermittelt,

$$d_p = \sqrt{\frac{A}{\mathbf{p}} \cdot z} \quad (6.12)$$

wobei die Zirkularität für einen quadratischen Kapillarenquerschnitt den Wert  $z \approx 1,27$  hat.

Die Abbildung 6.7 zeigt, daß sich die Durchgangswahrscheinlichkeit für immer kürzer werdende Kapillaren wie erwartet dem Wert Eins nähert. Je kürzer die Kapillaren sind, desto weniger Wandstöße erleidet ein Teilchen, und dementsprechend klein ist dann auch der Einfluß der Wandstreuung auf die Durchgangswahrscheinlichkeit.

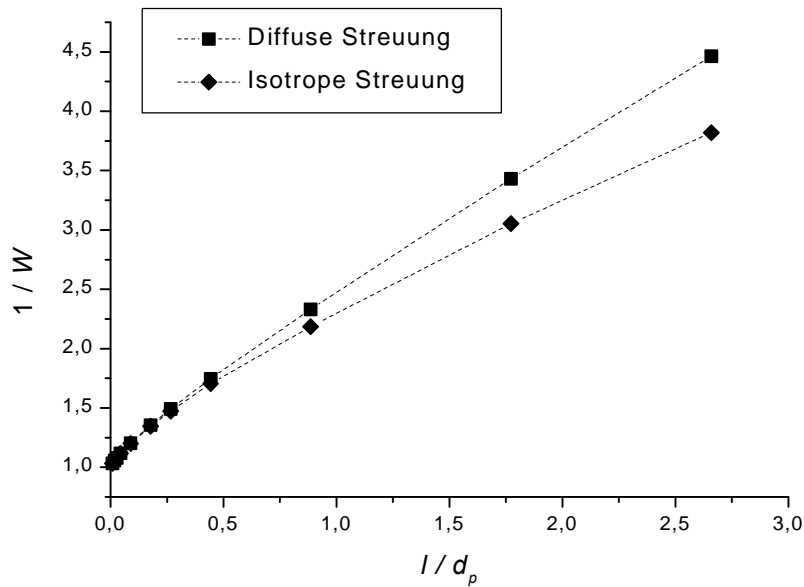


Abbildung 6.7: Kehrwerte der Durchgangswahrscheinlichkeit in einer Kapillare quadratischen Querschnitts für sehr kleine  $l$ .

Für nicht zu kurze Kapillaren ( $l/d_p > 3$ ) lassen sich die Simulationsergebnisse recht gut durch eine lineare Beziehung approximieren, wie es in Abbildung 6.8 dargestellt ist.

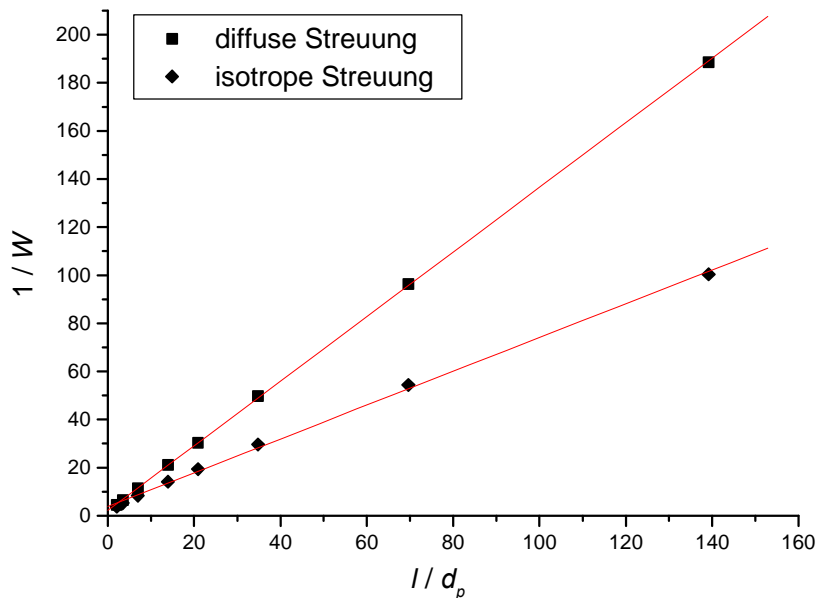


Abbildung 6.8: Kehrwerte der Durchgangswahrscheinlichkeit in einer Kapillare quadratischen Querschnitts für  $l/d_p > 3$ ; Meßwerte und Regressionsgeraden.



Die lineare Regression dieser Ergebnisse ergeben für den Fall der isotropen Wandstreuung die Beziehung :

$$\frac{1}{W} = 3,84 + 0,702 \cdot \frac{l}{d_p} \quad (6.13)$$

oder

$$W = \frac{1,424 \frac{d_p}{l}}{1 + 5,469 \frac{d_p}{l}} \quad (6.14)$$

Setzt man Gleichung (6.14) in Gleichung (6.10) ein, so erhält man:

$$D = \frac{1,424}{4} \cdot \bar{w} \cdot d_p \cdot \frac{1}{1 + 5,469 \frac{d_p}{l}} \quad (6.15)$$

Für die diffuse Wandstreuung ergibt eine analoge Berechnung:

$$\frac{1}{W} = 2,225 + 1,343 \cdot \frac{l}{d_p} \quad (6.16)$$

oder

$$D = \frac{0,745}{4} \cdot \bar{w} \cdot d_p \cdot \frac{1}{1 + 1,657 \frac{d_p}{l}} \quad (6.17)$$

Für eine unendlich lange Kapillare ( $l \rightarrow \infty$ ) geht diese Gleichung über in:

$$D = \frac{0,745}{4} \cdot \bar{w} \cdot d_p \approx 0,186 \cdot \bar{w} \cdot d_p \quad (6.18)$$

Im Fall der isotropen Wandstreuung ergibt sich:

$$D = \frac{1,424}{4} \cdot \bar{w} \cdot d_p \approx 0,356 \cdot \bar{w} \cdot d_p \quad (6.19)$$

Für eine unendlich lange Kapillare mit kreisförmigen Querschnitt erhält man bekanntlich nach KNUDSEN den Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \bar{w} \cdot d_p \quad (6.20)$$

Vergleicht man den aus den Simulationen ermittelten Wert für  $D$  in Gleichung (6.18) mit Gleichung (6.20), so stellt man fest, daß die diffuse Streuung einen um ca. 50% zu kleinen Diffusionskoeffizienten liefert. Dahingegen ist der Wert bei der Verwendung der isotropen Streuung in Gleichung (6.19) in guter Übereinstimmung mit dieser Beziehung. Der Grund für diese starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der verwendeten Wandstreuung liegt in der Bevorzugung von Streuwinkeln in Richtung der Flächennormalen bei der diffusen Streuung. Bei Kapillaren - unabhängig von der Geometrie ihres Querschnitts - zeigen die Flugrichtungen der Teilchen damit bevorzugt in Richtung der gegenüberliegenden Wand. Diese Wand streut die Teilchen wiederum bevorzugt in die Richtung der Flächennormalen, also zum Ausgangspunkt zurück. D.h., daß die Teilchen bei diffuser Wandstreuung im Mittel eine geringere Verschiebung in die Diffusionsrichtung pro Random-Walk-Schritt erfahren, als bei der isotropen Streuung. Daraus resultiert für die diffuse Streuung ein erheblich größerer Diffusionswiderstand. Für die im folgenden durchgeführten Überlegungen wird daher ausschließlich die isotrope Streuung an den Kapillarwänden betrachtet.

HESSE [23] stellte fest, daß der Einfluß der Kapillarenlänge auf die Knudsendiffusion größer als auf die Gasdiffusion ist. Dieses ist dadurch zu erklären, daß die Teilchen nach dem Eintritt in die Kapillare nur durch Stöße, sei es mit der Wand oder mit anderen Teilchen, gestreut und damit in Richtung des Kapillareingangs zurückgeworfen werden können. Im Knudsengebiet bei kurzen Kapillaren finden diese Stöße nur sehr selten statt, und der Anteil der Teilchen, welche die Kapillare ungehindert durchqueren, wächst mit

kleiner werdender Kapillarlänge. Der Fluß durch die Kapillare würde damit gegen Unendlich streben, wenn nicht der Diffusionskoeffizient entsprechend kleiner würde.

Im Gebiet der Gasdiffusion hingegen ist der Einfluß der Kapillarlänge nicht so bedeutend, da die Teilchen dort einige Stöße untereinander ausführen und somit in die Richtung des Kapillareingangs gestreut werden können.

Ab einer bestimmten Länge der Kapillaren erleiden die Teilchen sowohl im Gasdiffusions- als auch im Knudsengebiet hinreichend viele Stöße, so daß keine Längenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mehr zu erwarten ist.

Folgt man diesen Aussagen und vergleicht die Diffusionskoeffizienten  $D$  von zwei unterschiedlich langen Kapillaren, so sollten sich die Werte von  $D$  bei großen mittleren freien Weglängen  $l$  stärker unterscheiden als bei kleinen  $l$ . Ermittelt man durch Random-Walk-Simulationen die Durchgangswahrscheinlichkeiten und daraus den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der mittleren freien Weglänge  $l$ , so erhält man nach BOSANQUET (s. Gleichung (2.13)) eine lineare Beziehung des Diffusionswiderstandes  $1/D$  und der *Knudsenzahl*  $Kn$ :

$$Kn = \frac{d_p}{l} \quad (6.21)$$

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D^{Kn}} + \frac{1}{D^G} = \frac{3}{\bar{w}d_p} + \frac{3}{\bar{w}l} = \frac{1}{D^{Kn}} + \frac{1}{D^{Kn}} \cdot Kn \quad (6.22)$$

Die Abbildung 6.9 zeigt diese Abhängigkeit für eine Kapillare mit einem Verhältnis der Kapillarlänge und deren Durchmesser  $l/d_p = 100$ .

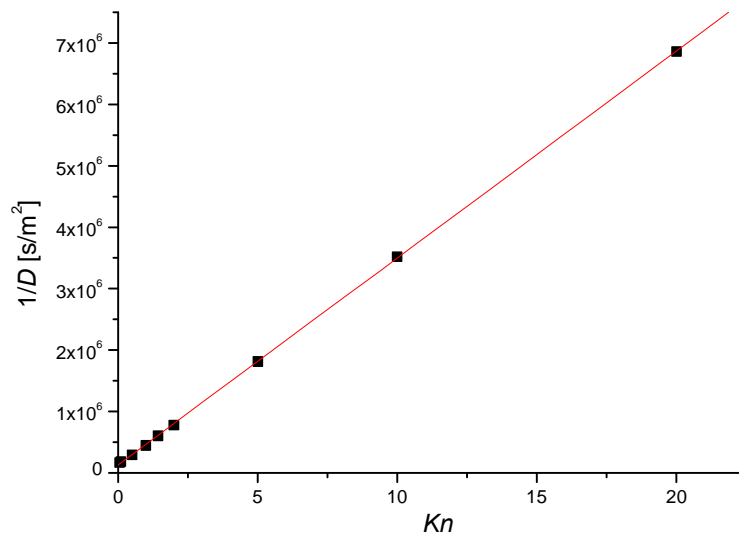


Abbildung 6.9: Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes von der Knudsenzahl für eine Kapillare quadratischen Querschnitts mit einem Durchmesser von  $d_p = 3 \cdot 10^{-8}$  m und einer Länge von  $l = 3 \cdot 10^{-6}$  m.

Die Steigung dieser *Bosanquet-Geraden* sollte nach dem oben gesagten für eine kurze Kapillare kleiner sein als für eine lange. In der Tat erhält man durch die Erstellung der Bosanquet-Geraden an verschiedenen langen Kapillaren die folgende Abhängigkeit:

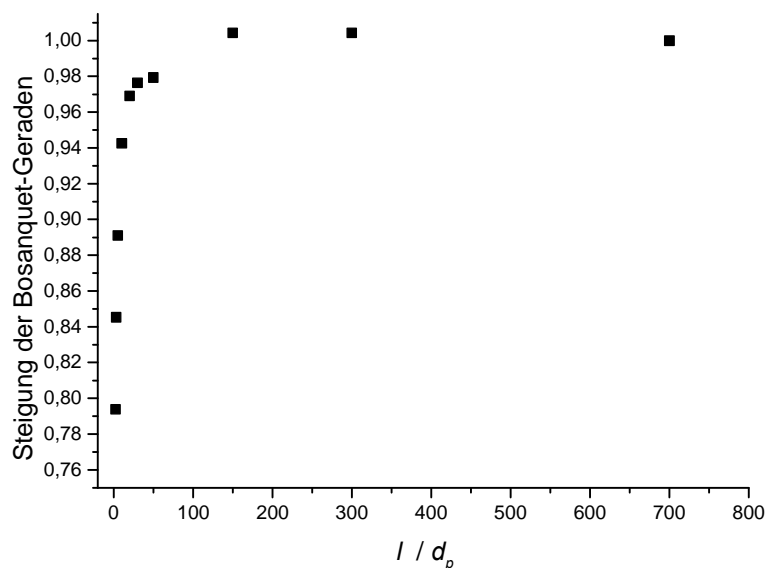


Abbildung 6.10: Steigung der Bosanquet-Geraden für Kapillaren mit einem Durchmesser von  $d_p = 3 \cdot 10^{-8}$  m und unterschiedlicher Länge  $l$ . Die Werte der Steigungen sind normiert auf den Wert der längsten Kapillare.

Es ist zu erkennen, daß tatsächlich ab einem Verhältnis von  $l/d_p \approx 150$  die Steigung der Bosanquet-Geraden konstant ist. Das bedeutet, daß der Einfluß der Kapillarlänge ab diesem Verhältnis sowohl für die Gasdiffusion als auch für die Knudsen-Diffusion gleich ist.

Es ist festzuhalten, daß der Stofftransport in Gegenwart von Wänden ebenso durch Random-Walk-Simulationen zu beschreiben ist, wie im freien Gasraum. Wichtigste Einflußgröße auf den Wert des Diffusionskoeffizienten stellt dabei die Streuung der Teilchen bei einem Wandstoß dar. Dabei ist festzustellen, daß es durch die Verwendung der isotropen Streuung gelingt, den Knudsen-Diffusionskoeffizienten für eine unendlich lange Kapillare korrekt zu bestimmen.

Ein weiterer Umstand spricht für die Verwendung dieser Streuung, gerade wenn die Simulationen in den rekonstruierten Porensystemen poröser Materialien durchgeführt werden: Die Streuung der Teilchen bei einem Wandstoß ist stark gekoppelt mit der Beschaffenheit der streuenden Wand. Da in dieser Arbeit keinerlei Stoßdynamik simuliert wird, wird der Aspekt der Oberflächenbeschaffenheit in molekularer Dimension nicht weiter betrachtet. Es wird angenommen, daß das Teilchen ein glattes Wandsegment vorfindet, an dem es bei einem Wandstoß gestreut wird. Ziel dieser Untersuchungen ist es, den Einfluß der Porenstruktur also der räumlichen Orientierung dieser Wandsegmente auf den Stofftransport zu ermitteln. Für das rekonstruierte Modell eines porösen Stoffes ist die Information über die Gestalt und Form der Oberfläche nicht verfügbar, da die Rekonstruktionen der Materialien aus Voxeln bestehen und somit ausschließlich orthogonal zueinander stehende Wände generiert werden. Diese Orientierung der Wände, führt bei den Simulationen unter Verwendung der diffusen Wandstreuung dazu, daß Teilchen zwischen parallelen Wänden eingefangen werden, was zu unrealistischen Resultaten führt. Nun kann man aber davon ausgehen, daß reale poröse Systeme nicht aus exakt orthogonal orientierten Oberflächen bestehen. Faßt man daher die glatten Wände der Voxel auf, als bestünden sie aus unregelmäßig gekippten kleinen Wandsegmenten, und setzt man voraus, daß die Teilchen an diesen Wandsegmenten diffus gestreut werden, so ergeben sich Reflexionsrichtungen der Teilchen, die isotrop zur glatten Wand verteilt sind [82].

Während z.B. KNUDSEN und CLAUSING ihren Überlegungen durchweg eine diffuse Wandstreuung der Teilchen zugrunde legten, ist es auf der Basis der hier durchgeführten Überlegungen zweckmäßiger davon auszugehen, daß die Wandstreuung bei Random-Walk-Prozessen ganz allgemein isotrop erfolgt.

## **Kapitel 7 Simulation der Diffusion in porösen Materialien**

Im folgenden werden die Random-Walk-Simulationen von Teilchen durch die zweidimensionalen und dreidimensionalen rekonstruierten Modelle poröser Materialien beschrieben. Bei der Implementierung des Algorithmus dieser Random-Walks ist es notwendig, den Ort der Feststoffwände zu kennen, um festzustellen, wann ein Teilchen einen Wandstoß erfährt und wann es sich im Porenraum befindet. Diese Simulationen unterscheiden sich nicht von denen durch Kapillaren, wie sie im vorherigen Kapitel beschrieben sind. Diese Kapillaren stellen jedoch dadurch, daß sie nur vier Feststoffwände haben, ein sehr einfaches Modell für die Simulationen dar. Bei der Erstellung der zwei- oder dreidimensionalen Modelle poröser Proben treten unzählige solcher Feststoffwände auf, so daß es notwendig ist, deren Koordinaten derart zu speichern, daß sie der Random-Walk-Algorithmus geeignet abrufen kann. D.h. der strukturelle Aufbau des Modells und der Simulationsalgorithmus sind sehr eng miteinander verbunden.

### **7.1 Modelle und Simulationsalgorithmen**

Im folgenden werden einige unterschiedliche Modelle der abgebildeten Porensysteme in ihrer chronologischen Entstehung vorgestellt. Im zweidimensionalen Fall werden die Modelle von den Pixeln der Abbildungen aufgebaut. Im dreidimensionalen bilden die Voxel die Grundeinheit der Modelle.

Jedes dieser Modelle benötigt einen anderen Algorithmus für die Teilchenflugsimulation. Diese Algorithmen werden sehr ausführlich dargestellt, da einerseits ihre Entwicklung und Implementation der arbeitsaufwendigste Teil der vorliegenden Arbeit sind. Andererseits ist es von Bedeutung, daß die vorgestellten Daten reproduzierbar sind. Bei Arbeiten, deren Ergebnisse durch Computersimulationen entstehen, sind dafür nicht unbedingt die Quelltexte des Programmierers zu dokumentieren, da sie meistens nur für den Programmierer selbst verständlich sind, trotz gewissenhafter Kommentierung. Anhand der Algorithmen ist es einem interessierten Leser jedoch möglich, selbst die

nötigen Programme zu erstellen, ohne die zeitraubende Behebung unvermeidlicher Fehler vollziehen zu müssen.

Allen Teilchenflugsimulationen ist gemein, daß die Teilchen an dem einen Rand des zugrunde liegenden Modells einen Random-Walk starten, der am gegenüberliegenden Rand endet. Analog den Teilchenflugsimulationen in Kapillaren, fliegt ein Teilchen in eine beliebige Richtung, bis es entweder auf eine Wand trifft und einen isotropen Wandstoß erfährt oder die zurückgelegte Strecke seit dem letzten Stoßereignis den Wert der Sprunglänge  $\Lambda$  erreicht hat, und das Teilchen einen isotropen Gasstoß erfährt. Der Wert der Sprunglänge errechnet sich wiederum aus dem Wert des Eingabeparameters der mittleren freien Weglänge  $l$ . Wenn ein Teilchen im Verlauf seines Random-Walks wieder auf den Modellrand trifft, von dem es gestartet ist, wird sein bereits zurückgelegter Random-Walk ignoriert und es wird ein neuer Teilchenflug gestartet, der unabhängig vom vorigen ist.

### 7.1.1 Einfaches 2D-Modell

Das einfachste Modell das anhand von Abbildungen poröser Materialien erstellt werden kann, ist die Abbildung selbst. Die kleinsten Informationseinheiten dieses Modells sind die einzelnen Pixel mit ihren ganzzahligen Koordinaten und den Werten von Null für Feststoff und Eins für Porenraum.

Bevor der Random-Walk-Algorithmus für dieses Modell vorgestellt wird, muß kurz auf eine Besonderheit von Pixeln eingegangen werden: Pixel bezeichnen die Bildpunkte in digitalen Abbildungen. Nun haben Punkte definitionsgemäß keine Ausdehnung. Pixel hingegen haben eine quadratische Form und somit eine Fläche, die durch die Auflösung der Abbildung und der realen Größe des abgebildeten Ausschnitts bestimmt wird. D.h. Pixel sind ambivalent in dem Sinne, daß die einerseits über ganzzahlige Koordinaten in der Abbildung identifizierbar sind und andererseits ein (kleinen) Bereich der Abbildung durch ihren Wert repräsentieren. In der digitalen Bildverarbeitung wird durchweg der Ursprung des Koordinatensystems des Pixelraster in die linke obere Ecke einer Abbildung gelegt, so daß der linke oberste Pixel die Koordinaten ( $x=0$  /  $y=0$ ) erhält und den Bereich der Abbildung bis zu den Koordinaten (1 / 1) repräsentiert.



Der Algorithmus für die Teilchenflugsimulation anhand eines solchen Pixelrasters läßt ein Teilchen auf einem Pixel des einen Bildrandes starten und es in beliebige Richtung von Pixel zu Pixel fliegen, bis ein Pixel der Feststoff repräsentiert erreicht ist, oder die zurückgelegte Strecke die maximale Sprunglänge überschritten hat. Dann wird eine neue Flugrichtung zufällig bestimmt.

Die größte Schwierigkeit dieses Algorithmus, ist die Berechnung einer Flugbahn beliebiger Richtung auf dem ganzzahligen Koordinatensystem der Pixel. Mittels des sog. *Bresenham-Algorithmus* [83] ist es zwar möglich, diejenigen Pixel, die von einer Strecke überstrichen werden, zu bestimmen. Dafür müssen jedoch die Koordinaten des Start- als auch des Endpunktes der Strecke bekannt sein. Bei der Teilchenflugsimulation sind hingegen nur der Startpunkt und die Richtung bekannt. Wie in diesem Fall vorzugehen ist, zeigt der Pseudocode in Abbildung 7.1.

```

/* m ist die Steigung der Flugtrajektorie */
m = tan(Winkel * pi/180)
/* die Position (x/y) des Teilchens wird gespeichert */
xalt = x, yalt = y
/* dx und dy sind die Inkremente in x- bzw. y-Richtung */
Wenn Winkel = 90°-270°, dann dx = -1, sonst dx = 1
Wenn Winkel > 180°, dann dy = -1, sonst dy = 1

/* Wenn |m| > 1, dann ändert sich y schneller als x */
Schleife über x.
  Schleife über y.
    y = y + dy
    Wenn Start- oder Ziellinie erreicht, dann Ende.
    Wenn Feststoffpixel, dann Ende.
    Wenn SQRT[ (x - xalt)^2 + (y - yalt)^2 ] größer als maximale
      Sprunglänge, dann Ende.
  Wenn |y - yalt| > m * |x - xalt| dann Ende Schleife über y.
x = x + dx
Ende Schleife über x.

/* Wenn |m| < 1, dann ändert sich x schneller als y */
Schleife über y.
  Schleife über x.
    x = x + dx
    Wenn Start- oder Ziellinie erreicht, dann Ende.
    Wenn Feststoffpixel, dann Ende.
    Wenn SQRT[ (x - xalt)^2 + (y - yalt)^2 ] größer als maximale
      Sprunglänge, dann Ende.
  Wenn |x - xalt| > m * |y - yalt| dann Ende Schleife über x.
y = y + dy
Ende Schleife über y.

```

Abbildung 7.1: Pseudocode des Algorithmus zur Berechnung einer Teilchenflugbahn auf einem Pixelraster.

Bei diesem Algorithmus ist es lediglich möglich, den kleinsten Wert der maximalen Sprunglänge in der Größenordnung von einigen Pixelkantenlängen festzulegen, da sonst

Rundungsfehler bei der Summierung der Teilflugstrecken eines Teilchenfluges zu erwarten sind. Es wurde daher ein Modell erstellt, daß den Porenraum kontinuierlich und nicht mehr diskretisiert darstellt.

### 7.1.2 Kontinuierliches 2D-Modell

Für die kontinuierliche Darstellung betrachte man das Koordinatensystem der Abbildung nicht mehr als ganzzahlig sondern als reellzahlig. Dadurch ist es möglich Koordinaten innerhalb einzelner Pixel anzusprechen. Der zu simulierende Teilchenflug muß dann nicht mehr von Pixel zu Pixel, sondern zwischen ebenfalls reellzahligen Ausgangs- und Zielkoordinaten stattfinden. D.h. es können im Gegensatz zum einfachen 2D-Modell Teilchenflüge im Inneren eines Pixels und zu beliebigen Positionen im Inneren eines Pixels stattfinden.

Zwecks Datenreduktion werden für das Modell, dem diese Teilchenflugsimulationen zugrunde liegen, benachbarte gleichartige Pixel zu größeren Rechtecken zusammengefaßt. Die Informationseinheiten dieses Modells sind dann nicht mehr die Koordinaten der Pixel, sondern die Koordinaten von Rechtecken, die Feststoff oder Porenraum repräsentieren und Kantenlängen besitzen, die ein vielfaches von Pixellängen sind. Es wird also eine Liste mit den Eckpunktkoordinaten der Feststoff repräsentierenden Rechtecke und eine Liste der Koordinaten der Porenraum repräsentierenden Rechtecke angelegt, wobei der Feststoff auf die Pixel reduziert wird, die Kontakt zum Porenraum haben.

Durch dieses Vorgehen geht die Möglichkeit verloren, den nächsten Pixel in Flugrichtung auf seine Beschaffenheit abzufragen und gegebenenfalls festzustellen, daß das Teilchen auf Feststoff getroffen ist. Es muß daher sichergestellt werden, daß das Teilchen beim Flug von der aktuellen Position bis zur nächsten Position kein Feststoffgebiet schneidet. Dazu wird bei jedem Positionswechsel des Teilchens der Abstand zum nächsten Feststoff berechnet. Diesen Abstand kann das Teilchen zurücklegen, ohne in ein Feststoffgebiet einzudringen. In diesem kontinuierlichen Modell endet eine Flugstrecke an dem Rand eines Feststoffpixels oder auf einer beliebigen Koordinate innerhalb eines Porenraumpixels, falls die maximale Sprunglänge erreicht ist. Dann ist jeweils eine neue Flugrichtung zu bestimmen.

Wie in Abbildung 7.2 gezeigt ist, benötigt die Simulation einer großen Sprunglänge in der Regel die Berechnung mehrerer kleinerer Teilflugstrecken, d.h. es finden viele dieser Berechnungen ohne Richtungsänderung statt. Es ist ebenfalls zu sehen, daß es nötig ist, zu überprüfen, ob nach einer solchen Teilflugstrecke die maximale Sprunglänge bereits überschritten und dieser Flug entsprechend zu kürzen ist.

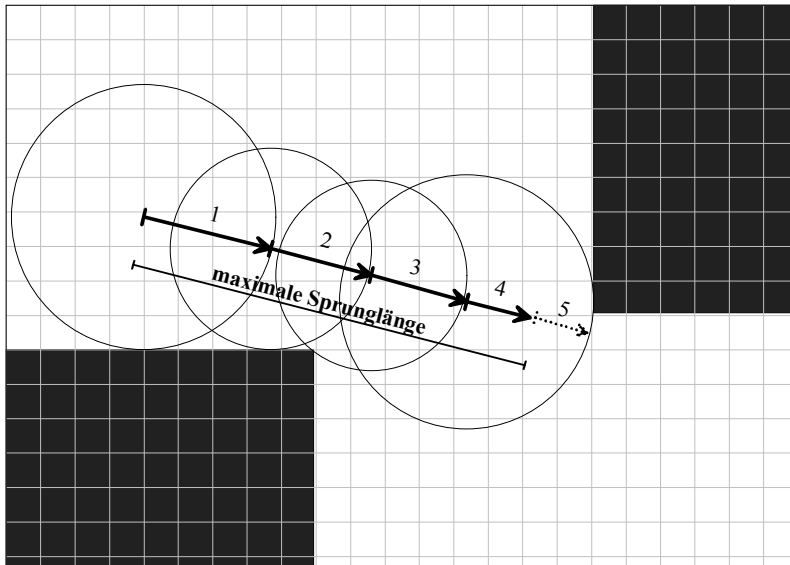


Abbildung 7.2: Vergrößerte schematische Darstellung einer Flugstrecke im (weißen) Porenraum. Der (schwarze) Feststoff begrenzt die Länge der Teilflugstrecken 1 bis 3. Mit Teilflugstrecke 4 wird die maximale Sprunglänge erreicht. Teilflugstrecke 5 wird daher in eine andere Richtung stattfinden.

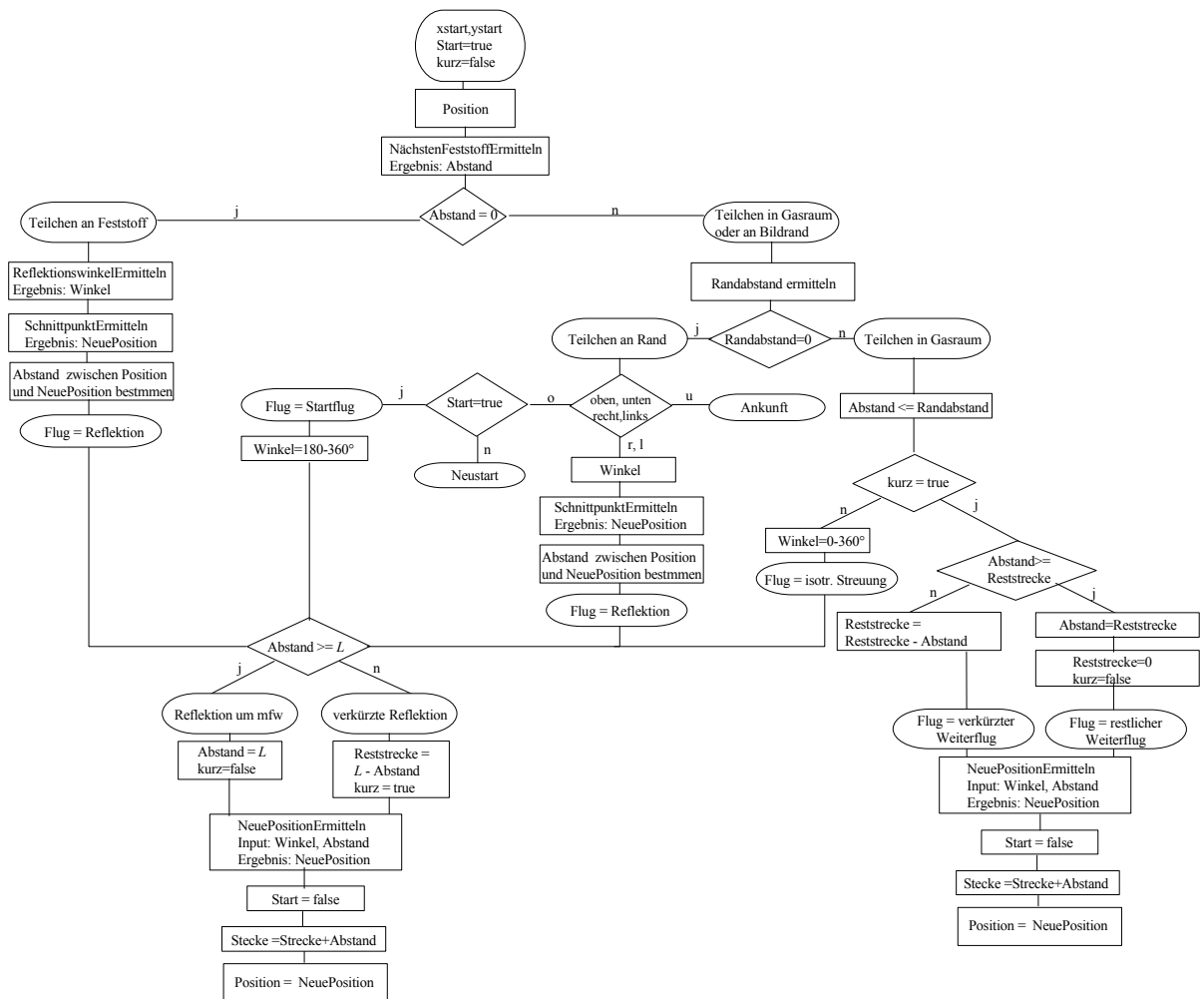


Abbildung 7.3: Steuerflußdiagramm des Algorithmus zur Teilchenflugsimulation anhand eines kontinuierlichen zweidimensionalen Modells. Die Variable *kurz* ist solange wahr (true), wie die maximale Sprunglänge ( $L$ ) noch nicht zurückgelegt wurde. *Reststrecke* bezeichnet die Differenz zwischen der bereits zurückgelegten Teilflugstrecke und  $L$ .

Durch die Segmentierung des Porensystems in Rechtecke entsteht ein zweidimensionales Modell der Porenstruktur, das keine Beschränkung für den Wert der maximalen Sprunglänge und somit des simulierten Gasdrucks beinhaltet. Außerdem zeichnet durch eine erhebliche Datenreduktion aus, die es erlaubt, wie im folgenden erläutert, dreidimensionale Modelle der Porenstruktur zu erstellen, an dem die Teilchenflugsimulationen durchzuführen sind.

Das erste 3D-Modell ist analog diesem kontinuierlichen 2D-Modell aufgebaut und zeichnet sich ebenfalls durch einen geringen Speicherbedarf aus. Es zeigte sich, daß dieses Modell sehr Rechenzeit intensive Simulationen bedingte, was im folgenden näher erläutert wird. Daher wurde noch ein zweites Modell entwickelt, das einen höheren Speicherbedarf hat, aber schnellere Simulationen ermöglicht.

### 7.1.3 Das Rechenzeit intensive 3D-Modell

Die dreidimensionalen Modelle bestehen, den Erläuterungen zu der 3D-Rekonstruktion in Kapitel 5 folgend, aus einem Feld aus Voxeln. Diese Voxel sind analog der Pixel in den zweidimensionalen Modellen über ihre Koordinaten ansprechbar. Dabei werden die x- und die y-Achse des Koordinatensystems durch die Abbildungen festgelegt, und die z-Achse ergibt sich aus deren Stapelrichtung.

Analog dem kontinuierlichen 2D-Modell werden zwecks Datenreduktion benachbarte Voxel ebenfalls zusammengefaßt, wodurch Quader entstehen, die Porenraum oder angrenzenden Feststoff repräsentieren. Als Modell zur Teilchenflugsimulation dienen wiederum zwei Listen der Eckpunktkoordinaten von Feststoff bzw. Porenraum repräsentierenden Quadern.

Die Simulation der Teilchenflüge finden analog zum zweidimensionalen Modell statt. Die Länge einer Teilflugstrecke wird in der Einheit Voxellänge gemessen und muß in Meter umgerechnet werden, wobei beachtet werden muß, daß die Skalierung in den Achsen der Schichtebenen (x- bzw. y-Achse) eine andere ist als in der Richtung der Stapelfolge (z-Achse). Der Umrechnungsfaktor  $U_{xy}$  für die x- bzw. y-Achse berechnet sich dabei aus der Vergrößerung des Mikroskops und der Auflösung der Kamera. Bei der z-Achse ergibt sich der Faktor  $U_z$  aus der Abschleifhöhe. Eine Flugstrecke muß also immer zerlegt werden in die drei Anteile  $dx$ ,  $dy$  und  $dz$  in Richtung der drei Koordinatenachsen. Die Länge  $L$  einer Teilflugstrecke berechnet sich dann aus:

$$L^2 = (dx \cdot U_{xy})^2 + (dy \cdot U_{xy})^2 + (dz \cdot U_z)^2 \quad (7.1)$$

Während es im zweidimensionalen zur Bestimmung einer zufälligen Richtung reicht, einen Winkel zwischen  $0^\circ$  und  $360^\circ$  zu bestimmen, ist die Ermittlung einer zufälligen Raumrichtung etwas aufwendiger. Dazu wird ein Einheitsvektor festgelegt, dessen Anteile in Richtung der x- bzw. y-Achse durch den Sinus bzw. Kosinus eines zufälligen Winkels bestimmt werden. Der Anteil in Richtung der z-Achse wird durch eine weitere Zufallszahl zwischen -1 und 1 ermittelt:

```
z = Zufallszahl (-1.0, 1.0)
Projektion = SQRT (1.0 - z2)
Winkel = Zufallszahl (0.0, 360.0)
x = Projektion * SIN (Winkel)
y = Projektion * COS (Winkel)
```

Abbildung 7.4: Pseudocode der Berechnung einer zufälligen Raumrichtung.

Bei jedem Positionswechsel der Teilchen wird wie beim zweidimensionalen Modell der Abstand zum nächsten Feststoff bestimmt. Dazu müssen die Schnittpunkte der Flugrichtung mit den Wänden der Feststoffquader berechnet werden. Aufgrund der erheblich größeren Anzahl an Feststoffquader im dreidimensionalen als an Feststoffrechtecken im zweidimensionalen, müssen hier sehr viel mehr Berechnungen durchgeführt werden. Es zeigte sich, daß anhand dieses Modells eine Teilchenflugsimulation nicht mit vertretbaren Rechenzeiten durchzuführen war.

Es wurde daher ein Modell entwickelt, das die nötigen Informationen über die Lage des Feststoffes mitgespeichert hat und somit geringere Rechenzeiten auf Kosten eines größeren Speicherbedarfs ermöglicht.

#### 7.1.4 Das Speicher intensive 3D-Modell

Grundlage dieses Modells ist eine Liste mit allen Voxeln, die den perkolierenden Porenraum repräsentieren. Diese Voxel werden fortlaufend nummeriert. Außer der Koordinaten dieser Voxel werden zusätzlich die Art der sechs benachbarten Voxel gespeichert, d.h. die Nummer des angrenzenden Porenraumvoxels bzw. die Information, daß ein Feststoffvoxel angrenzt.

Dieses Finden benachbarter Voxel in einer Liste und die Erstellung der Nachbarschaftslisten ist sehr Rechenzeit intensiv und wird im Gegensatz zur Erstellung der 2D-Modelle in einem separaten Programm durchgeführt.

Die Flugstrecke eines Teilchen zwischen zwei Stößen besteht ähnlich dem vorherigen Modell aus mehreren Teilflugstrecken. Eine Teilflugstrecke startet von einer Seite eines Voxel und endet auf der Seite desselben Voxels, die in Flugrichtung liegt. Dort wird geprüft ob diese Seite an Feststoff grenzt. Ist das nicht der Fall, wechselt das Teilchen in den Voxel mit der Nummer, die aus der Nachbarschaftsliste zu entnehmen ist und fliegt zu dessen nächster Voxelseite in Flugrichtung. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis das Teilchen auf Feststoff stößt oder die maximale Sprunglänge überschritten wird. Dann

endet die Flugstrecke und das Teilchen wird isotrop gestreut. Anschließend wird wiederum die Voxelseite in Flugrichtung bestimmt, wo die nächste Teilflugstrecke endet. Die Abbildung 7.5 illustriert diesen Algorithmus.

Man könnte auch bei diesem Modell versuchen eine Datenreduktion vorzunehmen, indem wiederum mehrere benachbarte Voxel zu größeren Quadern zusammenfaßt werden. Im Gegensatz zu einem Voxel, der immer genau sechs benachbarte Voxel besitzt, hat ein solcher Quader jedoch keine einheitliche und konstante Anzahl an Nachbarn. Es wäre also notwendig sehr komplexe Nachbarschaftslisten zu erstellen. Außerdem wären zusätzliche Berechnungen nötig, um zu bestimmen, in welchen Quader das Teilchen wechseln wird, wenn es eine Quaderseite erreicht hat.

Es wurde daher der hohe Speicherbedarf des Modells zu Gunsten niedriger Rechenzeiten des Algorithmus in Kauf genommen. Aufgrund dieser niedrigen Rechenzeiten wurde ein weiteres 2D-Modell entwickelt, daß auf diesem 3D-Modell basiert.

### **7.1.5 Ein weiteres kontinuierliches 2D-Modell**

Analog dem speicherintensiven 3D-Modell werden alle Pixel des perkolierenden Porenraums mit der Information über ihre Nachbarpixel gespeichert.

Die Teilchenflüge finden in diesem Modell von Pixelseite zu Pixelseite statt und die Teilchen werden isotrop gestreut, wenn die erreichte Pixelseite an Feststoff grenzt oder die maximale Sprunglänge erreicht wurde.

Da hier nur eine Ebene des 3D-Modells betrachtet wird und auch nur vier benachbarte Pixel anstatt sechs benachbarte Voxel gespeichert werden müssen, ist dieses Modell nicht sehr speicherintensiv. Es zeigt natürlich ebenfalls geringe Rechenzeiten bei den Teilchenflugsimulationen.

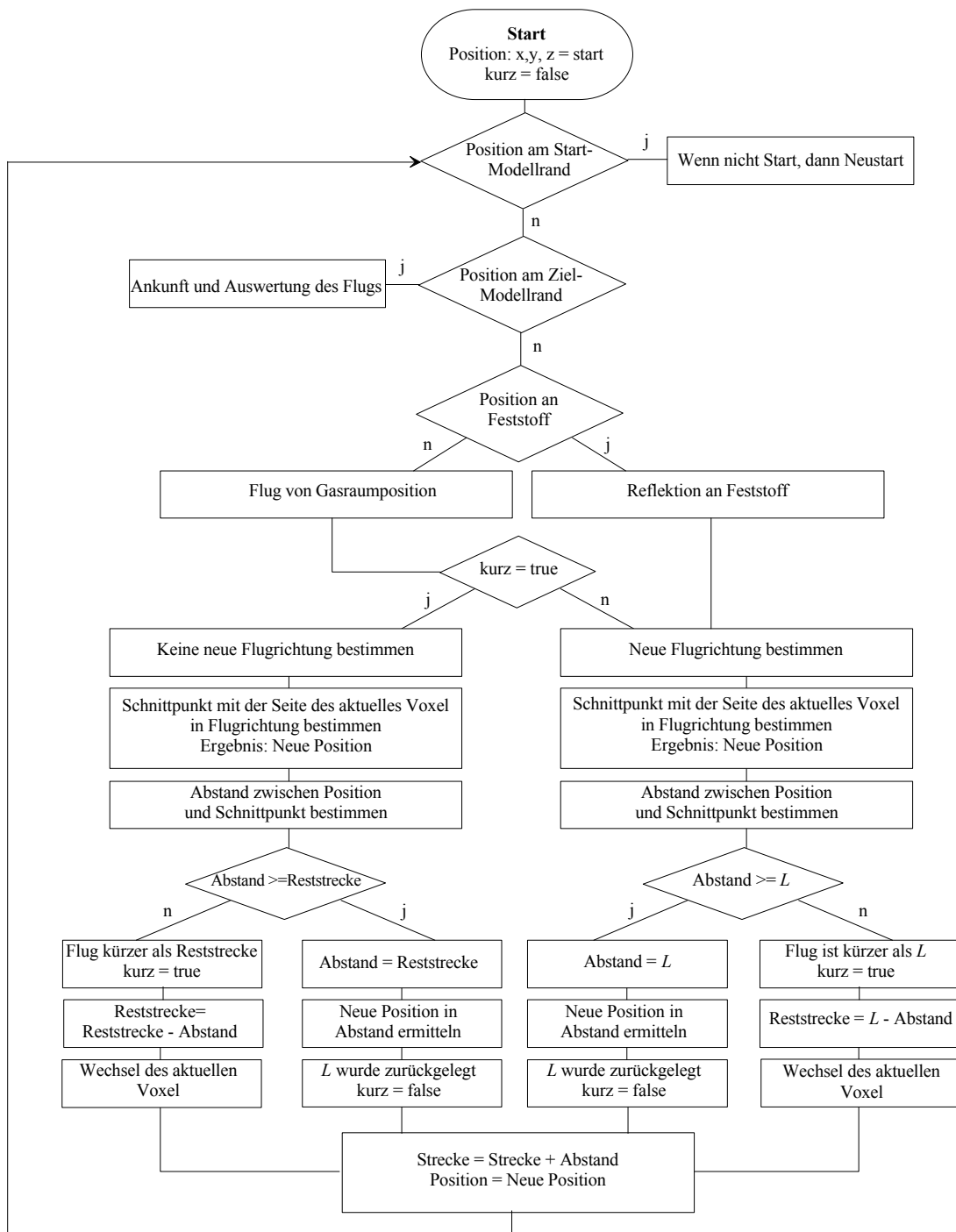


Abbildung 7.5: Steuerflußdiagramm des Algorithmus zur Teilchenflugsimulation anhand des speicherintensiven dreidimensionalen Modells. Die Variable *kurz* ist solange wahr (true), wie die maximale Sprunglänge (*L*) noch nicht zurückgelegt wurde. *Reststrecke* bezeichnet die Differenz zwischen der bereits zurückgelegten Teilflugstrecke und *L*.

### 7.1.6 Vergleich der Modelle und Algorithmen

In Tabelle 7-1 werden die Modelle und die an ihnen durchgeführten Simulationsalgorithmen gegenüberstellend zusammengefaßt. Außerdem wird die



*Performance* dieser Algorithmen angegeben, d.h. deren benötigten Rechenzeiten und der Speicherbedarf für die zugrunde liegenden Modelle. Diese Werte verstehen sich als ungefähre Angaben, die natürlich von dem konkreten Modell und im Fall der Rechenzeiten von der simulierten mittleren freien Weglänge  $l$  abhängen. Sie wurden ermittelt an einem handelsüblichen Personalcomputer (PC), der mit einem AMD K6-2 Prozessor mit 350 Megahertz Taktfrequenz und einem Arbeitsspeicher von 128 Megabyte (MB) ausgestattet war. Die Angabe des tatsächlich benötigten Arbeitsspeichers bezieht sich ebenfalls auf diesen PC. Werden die Simulationen auf anderen Rechnerarchitekturen, wie z.B. Workstations durchgeführt, können andere Werte für den Speicher nötig sein.

Sowohl Rechenzeit als auch Speicherbedarf sind zusätzlich abhängig von dem Compiler, der zur Übersetzung der FORTRAN-Quelltexte in die Maschinsprache der jeweiligen Rechnerarchitektur benutzt wird.

In der Spalte *Performance* wird außerdem angegeben, wie lange die Aufnahme der Simulationsergebnisse dauert, die zur Erstellung einer Bosanquet-Gerade, also zur Aufnahme des Diffusionswiderstandes als Funktion von  $1/l$  benötigt werden.

Die geringen Rechenzeiten anhand des speicherintensiven 3D-Modells und des daraus abgeleiteten 2D-Modells führen dazu, daß das erste kontinuierliche 2D-Modell und das daraus abgeleitete Rechenzeit intensive 3D-Modell nicht zur Erzeugung von Ergebnissen benutzt wurden und daher im folgenden nicht mehr betrachtet werden.

In Tabelle 7-1 sind weiterhin die Namen der drei verwendeten Programme angegeben, die im folgenden der Benennung des jeweiligen Systems aus Modell, Algorithmus und Programm dienen.

Modell	Algorithmus	Performance
<p>Diskretisiertes 2D-Modell: Das Bild, auf durchgängigen Porenraum reduziert. <b>Programmname: Diffusion</b></p>	<p>Teilchen fliegt von Pixel zu Pixel bis Feststoffpixel oder <math>\Lambda</math> erreicht, dann isotrope Streuung.</p>	<p>Speicherbedarf: ca. 8 MB Rechenzeit: wenige Minuten pro Bild und <math>I</math> Bosanquet: ca. 1 Stunde pro Bild</p>
<p>Kontinuierliches 2D-Modell: Auf das Bild wird ein reelzahliges Koordinatensystem gelegt. Feststoffpixel werden auf die Konturpixel reduziert. Porenraumpixel werden auf den zweidimensional durchgängigen Porenraum reduziert und zu größeren Rechtecken zusammengefaßt.</p>	<p>Teilchen fliegt von Koordinate zu Koordinate. Bei jedem Positionswechsel wird der Abstand zum nächsten Feststoff bestimmt. Diesen Abstand legt das Teilchen pro Flugstrecke zurück. Wenn Feststoffkontakt oder Erreichen von <math>\Lambda</math>, dann isotrope Streuung. Hohe Rechenzeit durch Durchsuchen der Liste mit Feststoffrechtecken und Bestimmung der Entfernung zu jedem dieser Rechtecke bei jeder Flugstrecke.</p>	<p>Speicherbedarf: ca. 5 MB Rechenzeit: 5-10 Stunden pro Bild und <math>I</math> Bosanquet: &lt; 1 Woche pro Bild</p>
<p>Rechenzeit intensives 3D-Modell: Stapel von Bildern Pixel werden Voxel mit einer Höhe, die der Abschleifhöhe entspricht. Feststoffvoxel werden auf die Konturvoxel reduziert. Porenraumvoxel werden auf den dreidimensional durchgängigen Porenraum reduziert und zu Quadern zusammengefaßt.</p>	<p>Teilchen fliegt von Koordinate zu Koordinate. Bei jedem Positionswechsel wird der Abstand zum nächsten Feststoff bestimmt. Diesen Abstand legt das Teilchen pro Flugstrecke zurück. Wenn Feststoffkontakt oder Erreichen von <math>\Lambda</math>, dann isotrope Streuung. Hohe Rechenzeit durch Durchsuchen der Liste der Feststoffquader und Bestimmung der Entfernung zu jedem dieser Quader bei jeder Flugstrecke.</p>	<p>Speicherbedarf: ca. 15 MB Rechenzeit: ca. 30 Stunden pro <math>I</math> Bosanquet: nicht erstellt worden</p>
<p>Speicher intensives 3D-Modell: Stapel von Bildern Pixel werden Voxel mit einer Höhe, die der Abschleifhöhe entspricht. Feststoff wird nicht benutzt. Porenraumvoxel werden auf den dreidimensional durchgängigen Porenraum reduziert aber nicht zu Quadern zusammengefaßt. Statt dessen werden die Voxel numeriert, und in einer Liste mit ihrer jeweiligen Nachbarschaft abgespeichert. <b>Programmname: Diffusion3D</b></p>	<p>Teilchen fliegt von einer Voxelseite zur nächsten bis Feststoffkontakt bzw. <math>\Lambda</math> erreicht. Wenn <math>\Lambda</math> überschritten, Flug ins innere des Voxels und im nächsten Teilflug an die nächste Seite in Flugrichtung. Beim Erreichen einer Voxelseite wechselt das Teilchen auch den aktuellen Voxel (bekannt durch die gespeicherte Nachbarschaft) Relativ geringe Rechenzeit da pro Teilflug nur die Voxelseite in Flugrichtung und ihr Schnittpunkt mit der Flugbahn errechnet werden muß.</p>	<p>Speicherbedarf: ca. 120 MB Rechenzeit: 2-8 Stunden pro <math>I</math> Bosanquet: 1-3 Tage pro Modell Erstellung des Modells aus den Einzelbildern: 8-10 h</p>
<p>Weiteres kontinuierliches 2D-Modell: Analog dem Speicher intensiven 3D-Modell; streiche: Voxel, setze: Pixel <b>Programmname: Diffusion2D</b></p>	<p>Analog dem Algorithmus für das Speicher intensive 3D-Modell; Streiche: Voxel, setze: Pixel</p>	<p>Speicherbedarf: ca. 10 MB Rechenzeit: 1-3 Stunden pro Bild und <math>I</math> Bosanquet: ca. 1 Tag pro Bild Erstellung der Modelle aus den Bildern: 2 min</p>

Tabelle 7-1: Zusammenfassung der Modelle und Algorithmen zur Teilchenflugsimulation ( $I$  = mittlere freie Weglänge,  $\Lambda$  = Sprunglänge).

### 7.1.7 Parallele Algorithmen

Um die Dauer der Erstellung der Meßwerte zu verringern, wurde ein Algorithmus entwickelt, um die Simulationen auf Parallelrechnern durchzuführen.

Parallelrechner bieten die Möglichkeit, die Rechenarbeit, die bei einem PC oder einer Workstation auf einem Prozessor geleistet wird, auf mehrere Prozessoren zu verteilen und dort parallel, d.h. zeitgleich, zu verrichten. Der dadurch erzielbare Zeitgewinn wird als der sog. *speed-up* bezeichnet. So kann auf Hochleistungsrechnern, wie z.B. der T3E (Fa. Cray) am Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, der bis zu 256 Prozessoren gleichzeitig zur Verfügung stellt, ein erheblicher Zeitgewinn erzielt werden. Der maximale *speed-up* wird jedoch durch die Kommunikation zwischen den Prozessoren zwecks Datenaustausch und Synchronisation sowie durch nicht parallelisierbare Arbeit begrenzt.

Grundlage für die Nutzung eines Parallelrechners ist es also, parallelisierbare Rechenarbeit zu haben, so daß die Arbeit auf dem jeweiligen Prozessor möglichst unabhängig von der Arbeit auf den anderen Prozessoren ist. Diese Bedingung ist bei der Teilchenflugsimulation, wie sie oben beschrieben ist sehr gut erfüllt, da die simulierten Teilchenflüge nur von der Struktur des porösen Stoffes und den Teilcheneigenschaften abhängen. Der Einfluß anderer Teilchen im System wird lediglich durch die mittlere freie Weglänge berücksichtigt.

Daher wurden die oben genannten Algorithmen, die seriell eine Anzahl von Teilchen simulieren, parallelisiert, indem mehrere Prozessoren sich diese Anzahl von Teilchen teilen. Dafür wurde das sog. Master-Slave-Prinzip verwendet, d.h. es gibt einen Prozessor (den Master), der die Arbeit an die anderen Prozessoren verteilt und die Ergebnisse sammelt. Jeder Slave-Prozessor übernimmt dabei die Simulation des Flugs eines Teilchens. Der Master bekommt vom Slave gemeldet, wenn die Simulation abgeschlossen ist und übergibt dem Slave das nächste Teilchen zur Simulation.

Auf diese Weise ist gewährleistet, daß keiner der eingesetzten Prozessoren dadurch ungenutzt ist, daß er auf die Erledigung der Arbeit eines anderen Prozessors warten muß. Der Geschwindigkeitsgewinn durch diese Vorgehensweise ist proportional der Anzahl eingesetzter Prozessoren abzüglich des Masters.

Zur Implementation dieses Algorithmus wurde das Programmierool MPI (Message Passing Interface) verwendet, das auf den Rechnersystemen T3E und T3D (Cray) zur

Verfügung steht und als Freeware auch für andere Parallelrechner-Systeme erhältlich ist. Das MPI stellt dem Programmierer Routinen zur Kommunikation und zum Datenaustausch zwischen den Prozessoren für die Sprachen FORTRAN und C zur Verfügung. Die freie Verfügbarkeit von MPI für das ebenfalls frei verfügbare Betriebssystem Linux ermöglichen es, den parallelen Algorithmus auf relativ billigen Alternativen zu Hochleistungsrechnern wie der T3E anzuwenden. Zum einen besteht die Möglichkeit der Nutzung von sog. Clustern, d.h. durch ein Netzwerk verbundener PCs oder/und Workstations, zum anderen gibt es heute schon Mehrprozessorsysteme in handelsüblichen PCs, die in naher Zukunft sicher deutlich billiger werden.

### 7.1.8 Bedienung der Programme zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Die Simulationsprogramme sind in FORTRAN verfaßt und sind unabhängig von der Rechnerarchitektur auf der die Programme laufen sollen. Die oben beschriebene Parallelisierung der Programme ist derart implementiert, daß die Verwendung von Parallelrechnern nicht voraus gesetzt aber ermöglicht wird. Zur Hinterlegung der Quelltexte siehe Anhang B.

Jedes der Simulationsprogramme bezieht die nötigen Informationen, wie z.B. die Anzahl der zu simulierenden Teilchen oder die mittlere freie Weglänge aus Eingabedateien. Diese Eingabedateien sind reine ASCII-Dateien. Sie enthalten Zeilen, die mit dem Zeichen ‚#‘ beginnen, in denen beschrieben wird, welche Information in der nächsten Zeile enthalten ist:

```
# Name der Modelldatei
c:\Eigene Dateien\Diss\Bilder\A1104\3Dmodell\A1104.dat
# Teilchenzahl:
300
# Molmasse der Teilchen [g/mol]:
2.0000000000
# Temperatur [K]:
273.150000000
# Knudsenzahl:
10.0
# Teilchennummer, dessen Flug aufgezeichnet werden soll (0 = kein):
0
```

Abbildung 7.6: Beispiel einer Eingabedatei, hier für das Simulationsprogramm Diffusion3D.

Die angeführte Knudsenzahl  $Kn$  übergibt den Wert der mittleren freien Weglänge an das Simulationsprogramm:

$$Kn = \frac{d_p}{\lambda} \quad (7.2)$$

Die Hohlraumweite  $d_p$  wird bei der Erstellung des jeweiligen Modells bestimmt und ist in der Modelldatei mit abgespeichert. Die Bestimmung erfolgt nach dem Kapitel 4.2 geschilderten Verfahren. Weiterhin sind die realen Abmessungen des Modells, errechnet durch die Mikroskopvergrößerung und die Schichthöhe, Bestandteil der Modelldateien.

Um die Bedienung der Programme zu vereinfachen, wurde eine graphische Bedieneroberfläche entworfen. Sie ist in der Programmiersprache Microsoft Visual Basic implementiert und läuft daher nur auf einem PC mit dem Betriebssystem Microsoft Windows ab der Version 95.

Wie aus Abbildung 7.7 ersichtlich, können alle Parameter eingegeben werden, die in den Eingabedateien erscheinen müssen. Nach einem Mausklick auf den Startknopf wird die Eingabedatei geschrieben und das jeweilige Programm gestartet. Ist als Messung der Schalter *Bosanquet* aktiviert, werden die Anzahl und Werte der Knudsenzahlen in einer sog. Dialogbox (s. Abbildung 7.8) abgefragt. Diese Bedieneroberfläche startet dann das Simulationsprogramm wiederholt für alle eingegebenen Knudsenzahlen. Auf diese Weise ist es möglich, die gewünschte Anzahl an Simulationen zur Aufnahme der Bosanquet-Geraden an einem Stück ohne Eingriff eines Operateurs durchzuführen.

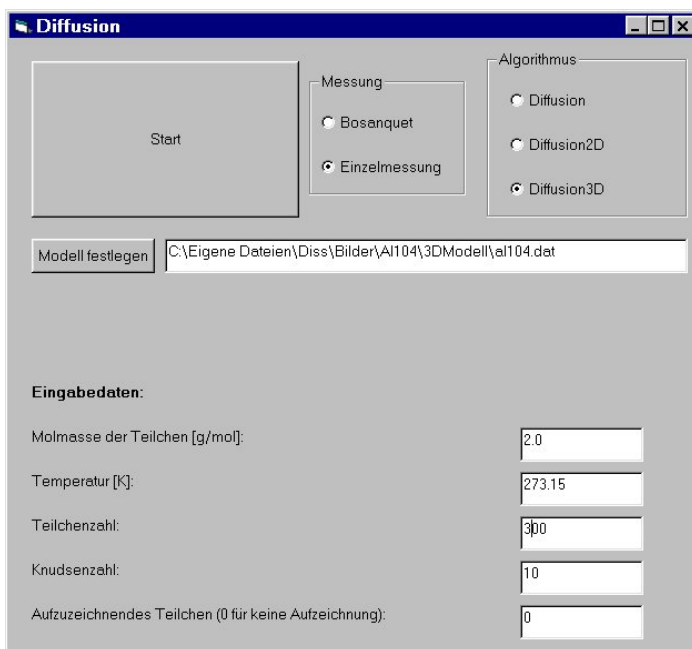


Abbildung 7.7: Graphische Oberfläche zur einfacheren Bedienung der Simulationsprogramme.

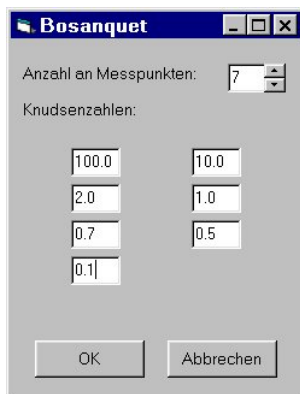


Abbildung 7.8: Dialogbox zur Angabe der Anzahl und Werte der Knudsenzahlen.

## 7.2 Ergebnisse

Zur Bestimmung des Labyrinthfaktors  $\mathbf{c}$  hat man die Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes  $1/D_{eff}$  von der Knudsenzahl  $Kn = d_p / l$  zu bestimmen. Der Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  ist hierzu anhand der Zeit  $t_D$  zu ermitteln, die die Teilchen im Mittel benötigen, eine gegebene Strecke  $l$  zu durchqueren (s. Kapitel 6.2.1). Danach ergibt sich der Diffusionskoeffizient für die dreidimensionalen Simulationen aus Gleichung (6.9):

$$D_{eff} = \frac{l^2}{6 \cdot \bar{t}_D} \quad (7.3)$$

Für die zweidimensionalen Simulationen berechnet sich  $D_{eff}$  nach:

$$D_{eff} = \frac{l^2}{4 \cdot \bar{t}_D} \quad (7.4)$$

Das Ergebnis solcher Simulationen für den Fall einer zweidimensionalen Struktur ist in der Abbildung 7.9 dargestellt. Es überrascht nicht, daß als Ergebnis eine Gerade erhalten wird, da für die Berechnung der Diffusionszeit  $t_D$  nach Gleichung (6.6) entsprechend der Annahme BOSANQUETS (s. Kapitel 2.2) von einer Additivität der Gas- und Knudsendiffusion ausgeht.

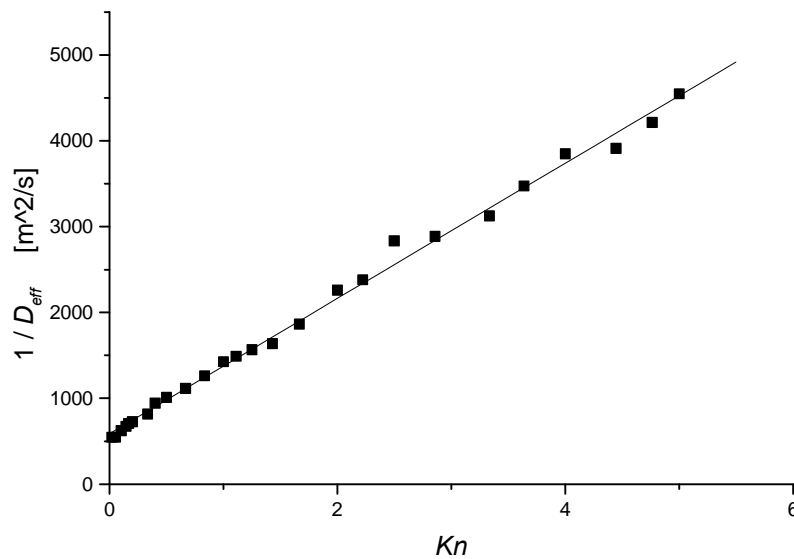


Abbildung 7.9: Diffusionswiderstand als Funktion der Knudsenzahl bei der Computersimulation der Selbstdiffusion durch ein zweidimensionales Porensystem des Trägermaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Zur Erstellung dieser Daten diente das Programm *Diffusion*. Die Verwendung des Programms *Diffusion2D* liefert identische Resultate.)

Über die BOSANQUET-Beziehung:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{eff}^{Kn}} + \frac{1}{D_{eff}^G} \quad (7.5)$$

mit

$$D_{eff}^G = c \cdot \frac{1}{3} \cdot \bar{w} \cdot l \quad (7.6)$$

und

$$D_{eff}^{Kn} = c \cdot \frac{1}{3} \cdot \bar{w} \cdot d_K \quad (7.7)$$

erhält man:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{c \cdot \frac{1}{3} \cdot \bar{w} \cdot d_K} + \frac{1}{c \cdot \frac{1}{3} \cdot \bar{w} \cdot d_p} \cdot Kn \quad (7.8)$$

$d_K$  bezeichnet den *Knudsendurchmesser* und gibt den Wert der Hohlraumweite an, die im Knudsenbereich bestimmend für den Stofftransport ist.

Aus der Steigung der Bosanquet-Geraden in Abbildung 7.9 erhält man den Labyrinthfaktor  $c$  und aus dem Achsenabschnitt  $d_K$ . Wie man anhand der Ergebnisse in Tabelle 7-2 erkennen kann, ist für das Material Al0104T  $d_K \approx d_p$ , was nicht für jedes poröse Medium zutrifft [71]. So beobachtet man z.B. bei der porösen Filtermembrane GMA-EDMA, daß  $d_K$  deutlich kleiner als die mittlere Hohlraumweite  $d_p$  ist. Dieser Unterschied tritt immer dann auf, wenn die Porentextur ausgesprochene Engstellen („Blenden“) aufweist. Um sie zu überwinden, muß das Teilchen viele Anläufe starten, was zu größeren Widerständen im Knudsengebiet führt. Die Abbildung 7.10 verdeutlicht diesen Sachverhalt am Beispiel einer ausgesuchten Teilchentrajektorie in einer zweidimensionalen Textur des porösen Filtermaterials.



Abbildung 7.10: Trajektorie eines Teilchens in einem stark vergrößerten Ausschnitt der zweidimensionalen Textur des porösen Filtermaterials GMA-EDMA.



	Poröse Filtermembrane GMA-EDMA	Technisches Trägermaterial AL0104T
Hohlraumweite $d_p$	2,36 E-6 m	4,25 E-6 m
Knusendurchmesser $d_K$	1,31 E-6 m	4,01 E-6 m
Labyrinthfaktor $C$	0,26	0,37

Tabelle 7-2: Strukturdaten poröser Proben bestimmt aus zweidimensionalen Abbildungen.

Bei der Simulation des diffusiven Transports in 3D-Modellen der rekonstruierten Porensysteme wird ebenfalls eine lineare Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes  $1/D$  von der Knudsenzahl  $Kn = d_p/l$  erhalten (s. Abbildung 7.11), wobei die Auswertung ebenfalls mit Gleichung (7.8) zu erfolgen hat.

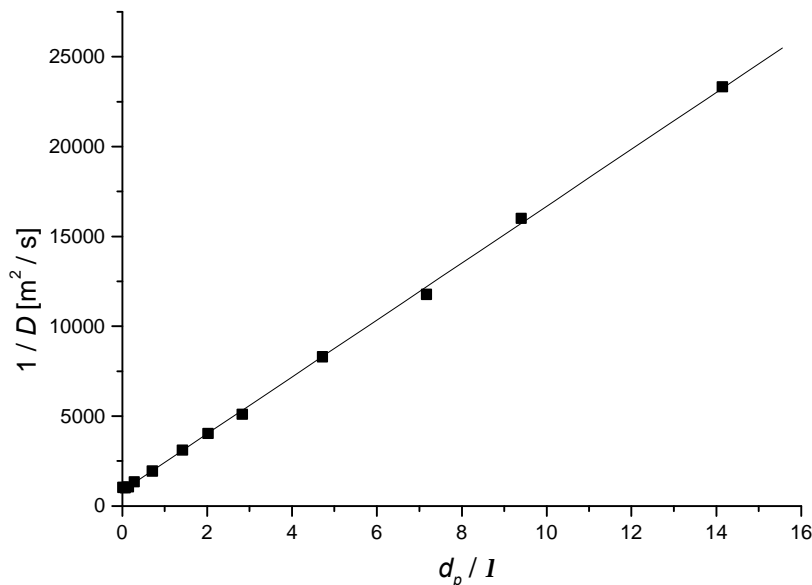


Abbildung 7.11: Diffusionswiderstand als Funktion der Knudsenzahl bei der Computersimulation der Selbstdiffusion durch das dreidimensional rekonstruierte technische Trägermaterial Al0104T. Zur Erstellung dieser Daten diente das Programm *Diffusion3D*.

Die Teilchen durchqueren bei ihrem Random-Walk ein Porensystem mit der Dicke  $l$ . Dabei kann die Diffusionsrichtung gedanklich beliebig vorgegeben werden. In der Regel wird man, wie bereits beschrieben, die Dicke  $l$  längs der x- oder der y-Achse des Koordinatensystems der Abbildungen wählen. Im Fall des dreidimensional rekonstruierten Porensystems kommt zusätzlich die z-Koordinate ins Spiel. Im realen isotrop aufgebauten Trägermaterial sind alle Raumrichtungen gleichwertig und im zweidimensionalen Modell dürfte dies ebenfalls zutreffen. Im 3D-Modell ist allerdings die z-Richtung deshalb ausgezeichnet, weil dort, verfahrensbedingt, in dieser Richtung die Bilder gestapelt werden. Es überrascht daher nicht, daß der anhand der Random-

Walk-Simulationen bestimmte Labyrinthfaktor  $c$  für die Diffusion in der z-Richtung deutlich größer ausfällt als die Werte bei der Diffusion in x- oder y-Richtung (s. Tabelle 7-3). Mittelt man bei gleicher Wichtung der Werte für die drei Raumrichtungen, so erhält man als mittleren Labyrinthfaktor  $c = 0,45$ , der somit größer ist als bei der Diffusion in der Ebene.

Die Werte des Knusendurchmessers  $d_k$  für die Diffusion in x- und y-Richtung sind im dreidimensionalen um ca. 25% höher als bei den Simulationen im zweidimensionalen. Das bedeutet, daß die Teilchen hier nicht so sehr durch Engstellen behindert werden. Sie sind offenbar in der Lage, die im zweidimensionalen vorhandenen Engstellen durch die Bewegung in die dritte Dimension zu umgehen. Diese Aussage deckt sich mit der Feststellung in Kapitel 5.2, wonach die im zweidimensionalen vorliegenden Verengungen durch die dritte Dimension offenbar aufgeweitet werden.

Diffusionsrichtung	Labyrinthfaktor	Knusendurchmesser
x-Richtung	0,30	5,12 E-6 m
y-Richtung	0,20	5,34 E-6 m
z-Richtung	0,84	2,57 E-6 m
Mittelwert	0,45	4,34 E-6 m

Tabelle 7-3: Ergebnisse der dreidimensionalen Computersimulationen der Selbstdiffusion durch das technische Trägermaterial Al0104T.

Den in Tabelle 7-3 gezeigten Werten des Labyrinthfaktors steht ein experimentell ermittelter Wert von  $c = 0,33$  gegenüber. LERKE [72] führte zur Bestimmung dieses Wertes ein Wicke-Kallenbach-Experiment mit o-H<sub>2</sub>/p-H<sub>2</sub> durch und blockierte dabei das Mesoporensystem des Materials vollständig mit schwerflüchtigem Squalan. Angesichts des relativ kleinen rekonstruierten Ausschnitts der Porenstruktur, liefern die Werte für den Labyrinthfaktor in Tabelle 7-3 eine befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert.

### 7.2.1 Erreichbarkeit des Porenraums und Porosität

Im folgenden soll untersucht werden, wie der Stofftransport durch eine Verringerung der Porosität beeinflußt wird. Bei experimentellen Untersuchungen wird dafür der Porenraum mit einer schwerflüchtigen Flüssigkeit schrittweise imprägniert; die poröse Probe wird *beladen*. Mit zunehmender Beladung nimmt die Porosität ab, und die totale Porosität  $p(q)$  ergibt sich dann aus der *relativen Beladung*  $q$ :

$$p(q) = 1 - q \quad (7.9)$$

Zusätzlich können Bereiche des Porenraum unerreichbar werden, wenn diese ausschließlich durch Engstellen mit dem übrigen Porenraum verbunden sind, und diese Engstellen durch das Beladen geschlossen werden. Die sog. *Erreichbarkeitsfunktion*  $R(q)$  ist definiert als:

$$R(q) = \frac{e(q)}{e(0)} \quad (7.10)$$

Dabei ist  $e(0)$  die Porosität der unbeladenen porösen Probe.  $e(q)$  bezeichnet die erreichbare Porosität bei der Beladung  $q$  und unterscheidet sich von  $p(q)$  durch diesen unerreichbaren Porenraum. Eine Auftragung von  $R(q)$  gegen  $p(q)$  zeigt also die Abhängigkeit von erreichbarer und vorhandener Porosität [84].

Anhand der Modelle poröser Materialien, wie sie durch die hier geschilderten Verfahren erhalten werden, kann diese Beladung des Porenraums sehr einfach nachgebildet werden. Dazu wird entsprechend dem Vorgehen des Dilate-Erode-Algorithmus zur Bestimmung des Porennetzungsgrades jeweils eine Schicht des Feststoffes dilatiert. D.h. der Feststoff des 3D-Modells der porösen Probe wird um eine Schicht der Dicke eines Voxels ausgedehnt.

Die Abbildung 7.12 zeigt die Auftragung von  $R(q)$  gegen  $p(q)$  am Beispiel eines 3D-Modells des Trägermaterials Al0104T.

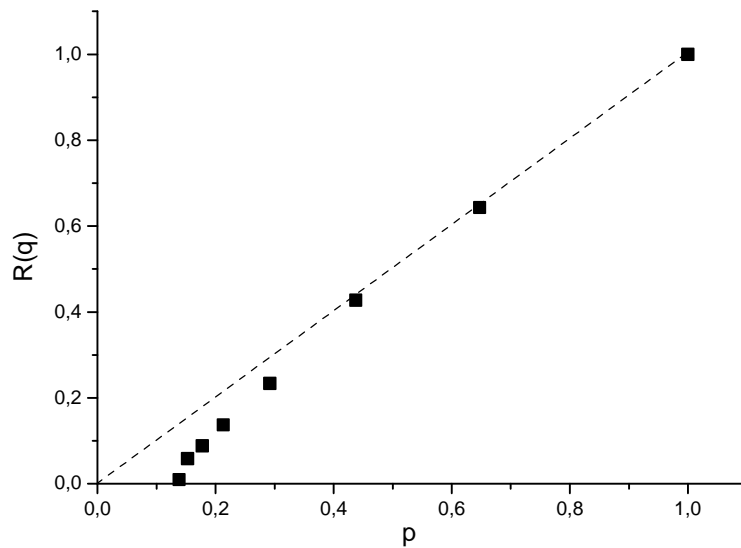


Abbildung 7.12: Die Erreichbarkeit in Abhängigkeit von der totalen Porosität für das Trägermaterial Al0104T ermittelt anhand eines dreidimensionalen Modells der Porenstruktur. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf für den Fall, daß der gesamte unbeladene Porenraum erreichbar bliebe.

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß bei einer Porosität von  $p \approx 0,13$  kein Porenraum mehr erreichbar ist. Dieser Wert stellt also die *kritische Porosität*  $p_c$  oder die *Perkolationschwelle* dar. Benutzt man die Gleichung (2.16), die den Zusammenhang von  $p_c$  und der Koordinationszahl  $c$  eines Bethe-Gitters beschreibt,

$$p_c = \frac{1}{c-1} \quad (7.11)$$

so erhält man einen Wert von  $c \approx 8,7$  für das Al0104T. Vergleicht man diesen Wert mit dem Porenvernetzungsgrad von  $c_{3D} = 4,57$  (s. in Kapitel 5.2.1), so stellt man fest, daß die Annahme eines Bethe-Gitters eine sehr viel größere Vernetzung zur Folge hat. Dieser Umstand resultiert aus der baumartigen Struktur des Bethe-Gitters. In der Informatik wird eine hierarchische Struktur *Baum* genannt, wenn sie aus *Knoten* besteht, die mit *Kanten* verbunden sind. Ein *Pfad* stellt den Weg von einem Knoten zu einem weiteren Knoten entlang der Kanten dar. Eine Bedingung für eine Baumstruktur ist dabei, daß es keine geschlossenen Pfade gibt [85]. Betrachtet man also ein Porensystem anhand der Modellvorstellung eines Bethe-Gitters, so resultiert notwendig eine höhere Vernetzung, als bei einer Struktur, die geschlossenen Pfade zuläßt. Bei der Bestimmung des

Porennetzungsgrades mittels der hier vorgestellten Methoden sind solche geschlossenen Pfade erlaubt. Zur Verdeutlichung dieses Umstands betrachte man gedanklich z.B. einen Bereich des Porenraums, der durch den Algorithmus der konvexen Flächen als Pore identifiziert wurde. Diese Pore stehe in Kontakt mit zwei weiteren Poren, die wiederum untereinander Kontakt haben. Diese drei Poren bilden einen geschlossenen Pfad. Da unzählige solcher Konstellationen von Poren bei der Anwendung dieses Algorithmus generiert werden, ist es nicht überraschend, daß der ermittelte Vernetzungsgrad niedriger ist, als die Koordinationszahl einer angenommenen Baumstruktur.

Sieht man von dem Umstand ab, daß das Bethe-Gitter offenbar eine ungeeignete Beschreibung für Porenstrukturen darstellt, erwartet man anhand der Gleichung (7.11), daß bedingt durch einen kleineren zweidimensionalen Vernetzungsgrad, die zweidimensionale kritische Porosität über der im dreidimensionalen liegt.

Um diese Aussage zu überprüfen, wurde die Erreichbarkeit in Abhängigkeit der Beladung anhand der , Abbildungen des Al0104T ermittelt.

Abbildung 7.13 zeigt diese für eine einzelne dieser Abbildungen:

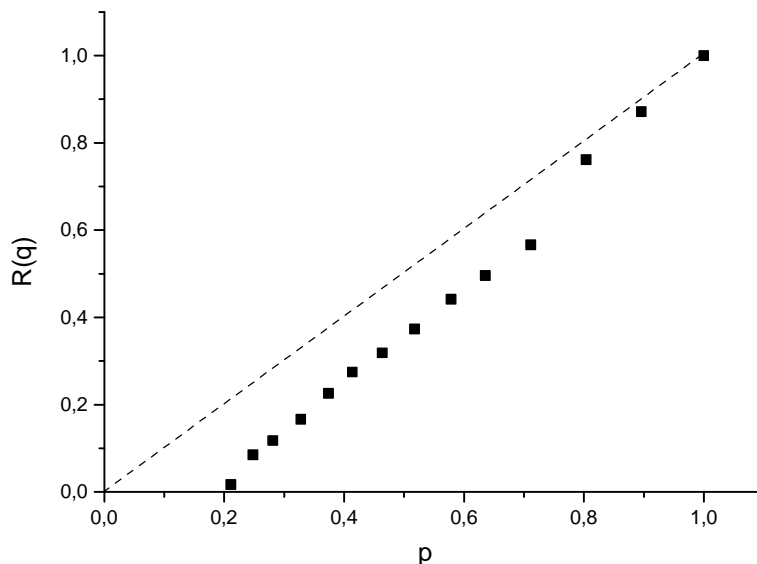


Abbildung 7.13: Die Erreichbarkeit in Abhängigkeit von der Gesamtporosität für das Trägermaterial Al0104T ermittelt anhand einer Abbildung der Porenstruktur.

Es ist zu erkennen, daß ein beträchtlicher Teil des Porenraums schon bei einer geringen Beladung ( $p \approx 0,8$ ) nicht mehr erreichbar ist. Offenbar war dieser Teil lediglich über eine sehr enge Stelle mit dem restlichen Porenraum verbunden. Betrachtet man hingegen den Verlauf der dreidimensionalen Erreichbarkeit, die selbst für relativ hohe Beladungen der gestrichelten Linie in Abbildung 7.12 folgt, so ist erneut ersichtlich, daß die Engstellen im zweidimensionalen eine große Rolle spielen aber durch den zusätzlichen Porenraum im dreidimensionalen an Bedeutung verlieren.

Ermittelt man für alle Abbildungen, die zur Erstellung des 3D-Modells des Al0104T verwendet wurden, die Erreichbarkeit in Abhängigkeit von der Beladung, so erhält man als Mittelwert eine kritische zweidimensionale Porosität von  $p_c \approx 0,21$ , die in der Tat größer ist als im dreidimensionalen Fall.

Nun ist zu erwarten, daß die Erreichbarkeit des Porenraums einen Einfluß auf den Stofftransport hat. Grundsätzlich kann dieser Einfluß zum einen daraus bestehen, daß bei abnehmender Erreichbarkeit eine geringere Hohlraumweite zu erwarten ist, und damit auch der effektive Diffusionskoeffizient im Knudsengebiet abnimmt. Zum anderen werden mehr Engstellen im Porenraum existieren, so daß die Teilchen stärker behindert werden. Außerdem ist zu erwarten, daß die Vernetzung des Porenraums mit abnehmender Erreichbarkeit ebenfalls sinkt, so daß den diffundieren Teilchen weniger Wege um bestehende Engstellen zur Verfügung stehen und dadurch der Diffusionswiderstand steigt. Diese Aussagen werden im folgenden untersucht.

### **7.2.2 Der Einfluß der Erreichbarkeit des Porenraums auf den Vernetzungsgrad und den effektiven Diffusionskoeffizienten**

Zur Untersuchung dieses Einflusses wird anhand eines Modells der Porenstruktur des Al0104T die Porosität schrittweise verringert und anschließend an diesem modifizierten Modell der Vernetzungsgrad, die mittlere Hohlraumweite und der effektive Diffusionskoeffizient im Knudsengebiet nach den vorgestellten Methoden ermittelt. Das Beladen des Porenraums, wie es oben geschildert wurde, ist dabei ein ungeeignetes Vorgehen, die Porosität zu ändern, wie anhand der Abbildung 7.14 nachzuvollziehen ist.

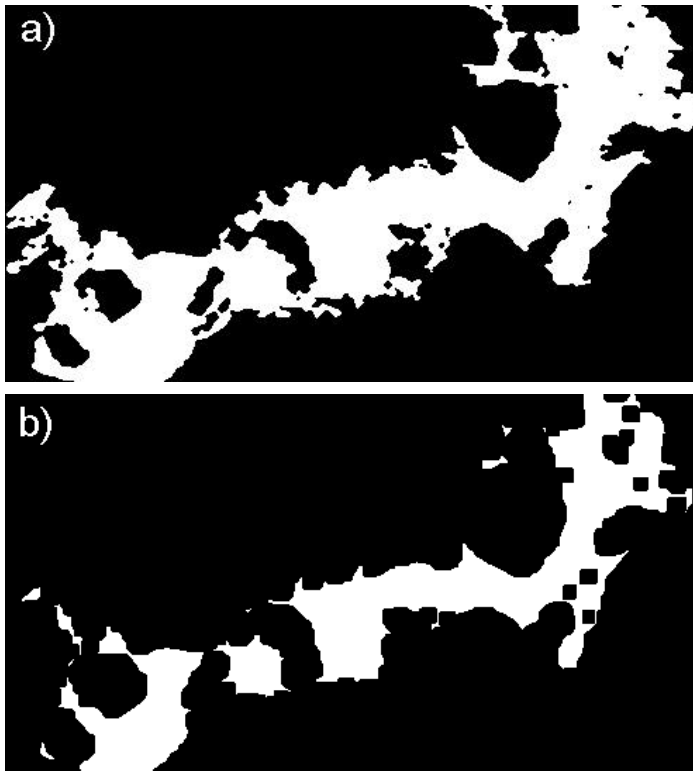


Abbildung 7.14: Porenraum-Cluster nach a) null und b) vier Beladungsschritten.

Es ist zu erkennen daß der zusammenhängende Porenraum nach nur wenigen Beladungsschritten sehr viel kleiner ist als der ursprüngliche Porenraum, der sich von dem oberen Modellrand bis zum unteren erstreckte. Nun ist dieses Erstrecken eines Porenraum-Clusters von Rand zu Rand eine Bedingung für die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten, wie in Kapitel 6 erläutert wurde. Dies bedeutet, daß das Modell mit zunehmender Beladung immer kleiner werden würde, bzw. einen immer kleineren und damit weniger repräsentativen Ausschnitt der Porenstruktur darstellen würde.

Es wurde daher eine andere Methode zur Verringerung der Porosität verwendet, die sich den Dilate-Erode-Algorithmus zur Bestimmung des Porenvernetzungsgrades zunutze macht: Nachdem mittels dieses Algorithmus der Porenraum segmentiert wurde, werden einige der identifizierten Poren aus dem Porenraum entfernt, d.h. in Feststoff umgewandelt. Stellt eine solche entfernte Pore den einzigen Kontakt einer anderen Pore zum übrigen Porenraum dar, so wird diese andere Pore dadurch unerreichbar. D.h., daß durch diese Vorgehensweise ähnlich der Methode des Beladens sowohl die Porosität als auch die Erreichbarkeit geändert wird. Die Auswahl der zu entfernenden Poren erfolgt dabei zufällig.

Ermittelt man dann den Porenvernetzungsgrad  $c^{2D}$ , die mittlere Hohlraumweite  $d_p$  und den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$ , so erhält man die Abhängigkeit dieser Größen von der Erreichbarkeit, wie es in Abbildung 7.15 dargestellt ist. Zur Erstellung dieser Abbildung wurde ein zweidimensionales Modell des Al0104T verwendet. Anhand eines 3D-Modells ist der Einfluß der Erreichbarkeit auf den Vernetzungsgrad und den effektiven Diffusionskoeffizienten nicht zu ermitteln, da sehr viel weniger Poren durch den Dilate-Erode-Algorithmus identifiziert werden, wie es bereits in Kapitel 5.2 mitgeteilt wurde. Das hat zur Folge, daß das Entfernen einer dieser Poren zu einer zu starken Abnahme der Porosität führen würde.

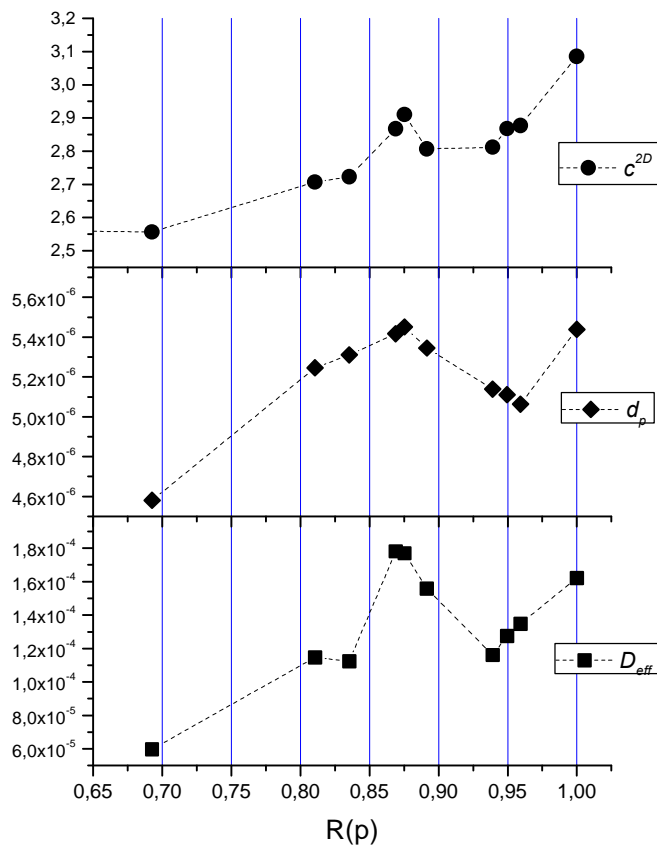


Abbildung 7.15: Porenvernetzungsgrad, mittlere Hohlraumweite und effektiver Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Erreichbarkeit.

Es ist zu erkennen, daß die drei Größen die erwartete Tendenz zeigen, mit abnehmender Erreichbarkeit ebenfalls kleiner zu werden. Interessant ist, daß der Vernetzungsgrad in dem Bereich um  $R(p) = 0,9$  zunimmt. Das ist eine Folge dessen, daß dort die bereits erwähnten Poren, die nur einen Kontakt zum restlichen Porenraum und damit eine



geringe Vernetzung haben, unerreichbar wurden, und somit der mittlere Vernetzungsgrad des erreichbaren Porenraums ansteigt. Diese Poren haben eine kleine Hohlraumweite, so daß die mittlere Hohlraumweite ebenfalls ansteigt. Die Abbildung 7.15 zeigt, daß die Werte des effektiven Knudsen-Diffusionskoeffizienten für eine abnehmende Erreichbarkeit erwartungsgemäß den Verläufen der Hohlraumweite und des Vernetzungsgrades folgt. Es ist jedoch anhand dieser Werte nicht direkt möglich, auf den Einfluß einer dieser Größen zu schließen. Zur Separation des Einflusses des Vernetzungsgrades von dem Einfluß der Hohlraumweite auf den effektiven Stofftransport, wird der Labyrinthfaktor  $c$  bestimmt. Dazu wird für jeden Wert der Erreichbarkeit eine Bosanquet-Gerade aufgenommen, aus deren Steigung  $c$  berechnet wird.

Die Abbildung 7.16 zeigt die Abhängigkeit des Labyrinthfaktors vom Porenvernetzungsgrad. Durch die lineare Extrapolation der Werte, erhält man für den Vernetzungsgrad bei einem Labyrinthfaktor von Eins, also für den Fall, daß die Porenstruktur keinen Einfluß auf den Stofftransport ausübt, einen Wert von  $c^{2D} \approx 5,1$ .

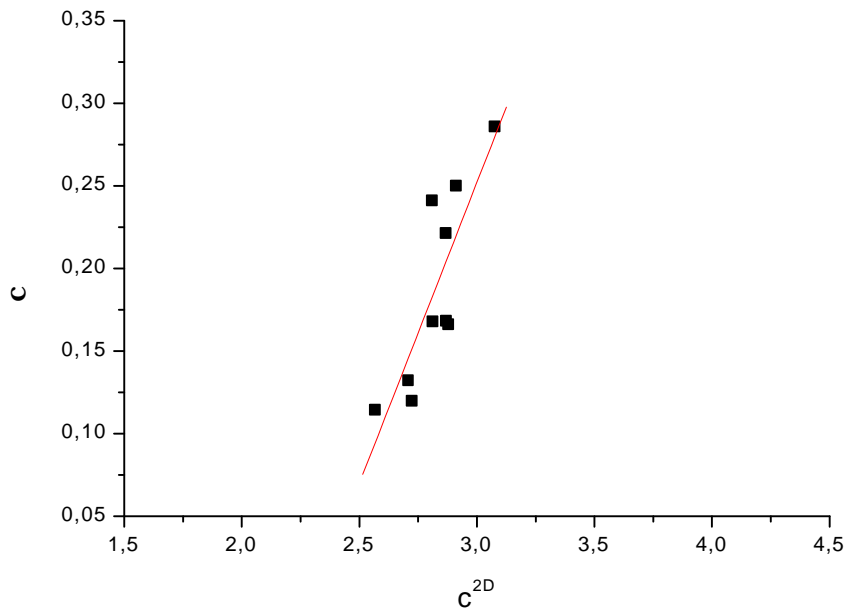


Abbildung 7.16: Abhängigkeit des Labyrinthfaktors  $c$  vom Porenvernetzungsgrad

Dieser Wert entspricht in etwa der Erwartung, wenn man bedenkt, daß den Teilchen im freien zweidimensionalen Gasraum vier Freiheitsgrade der Bewegung zur Verfügung

stehen, entsprechend den Sprungmöglichkeiten beim Random-Walk in die Richtung der vier Koordinatenachsen.

Das Verfahren zur Bestimmung des Porenvernetzungsgrades erfüllt damit auch die letzte ausstehende, der in Kapitel 4.4.2 genannten Bedingungen, eine für die zugrundeliegende Porenstruktur charakteristische Größe zu liefern. Zum einen resultieren sinnvolle Werte des Vernetzungsgrades, die zum anderen für verschiedenen Materialien unterschiedlich sind (s. Kapitel 4.4.3). Außerdem zeigt ein Porensystem, die erwartete Abhängigkeit des effektiven Stofftransports von dem Vernetzungsgrad.

## **Kapitel 8 Zusammenfassung**

In dieser Arbeit wurden Verfahren entwickelt, poröse Materialien zu charakterisieren und den Einfluß der Porenstruktur auf den diffusiven Stofftransport zu ermitteln. Aufbauend auf einer Probenpräparation werden dafür Mikrophotographien von Schnitten durch die porösen Stoffe angefertigt, anhand derer mit Methoden der digitalen Bildverarbeitung die Charakterisierung erfolgt. Es wird gezeigt, wie mit diesen Abbildungen die Porenstruktur poröser Proben sowohl zweidimensional als auch dreidimensional zu rekonstruieren ist. Durch die Rekonstruktion ist es möglich mittels Computersimulationen von Teilchenflügen durch die erstellten Systeme, einen effektiven Diffusionskoeffizienten und damit den Labyrinthfaktor zu bestimmen. Die Erstellung von 3D-Modellen gelingt dabei durch die Anfertigung einer Serie von Abbildungen paralleler Schnitte desselben Ausschnitts einer Porenstruktur.

Zentrale Größen für die Charakterisierung poröser Medien sind die Porosität und die Hohlraumweitenverteilung bzw. die mittlere Hohlraumweite. Zu deren Bestimmung wurden Algorithmen implementiert, um die Bereiche in den Abbildungen zu vermessen, die den Porenraum repräsentieren. Dies geschieht durch das Zählen zusammenhängender Pixel, deren Größe durch die Vergrößerung und die realen Ausmaße des abgebildeten Ausschnitts bekannt ist. Anhand von zwei unterschiedlichen porösen Proben wurde exemplarisch gezeigt, daß durch diese Methode, Daten für die Strukturparameter zu bestimmen sind, die in guter Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten sind.

Zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten wurde ein Random-Walk-Algorithmus entwickelt, der die Flüge einzelner Teilchen durch das Porensystem der rekonstruierten porösen Proben simuliert. Die Anwesenheit anderer Teilchen wird durch die Vorgabe einer mittleren freien Weglänge berücksichtigt, die den Wert der Sprunglänge des Random-Walk bestimmt. Es zeigte sich, daß unter der Annahme einer isotropen Streuung bei Gas-Gas-Stößen der Gas-Diffusionskoeffizient korrekt zu ermitteln ist.

Legt man den Gas-Wand-Stößen auch die isotrope Streuung zugrunde, so gelingt es ebenfalls den Knudsen-Diffusionskoeffizient für eine unendlich lange Kapillare korrekt zu bestimmen. Dazu wird der Diffusionskoeffizient mit einer bisher nicht verwendeten Methode ermittelt, bei der die Durchgangswahrscheinlichkeit der Teilchen bestimmt wird. Dieses Vorgehen ist besonders dann angezeigt, wenn die Teilchen nicht hinreichend viele Sprünge bei ihren Flügen vollziehen, um eine mittlere Diffusionszeit festzulegen. Insbesondere konnte über die Durchgangswahrscheinlichkeit der Diffusionskoeffizient in kurzen Kapillaren erhalten werden und damit die Abhängigkeit des diffusiven Stofftransports von der Kapillarlänge ermittelt werden.

Wenn hinreichend viele Stöße stattfinden, kann der effektive Diffusionskoeffizient sowohl für die Gas- und die Knudsendiffusion als auch für die Diffusion im Übergangsgebiet durch die Diffusionszeit der Teilchen bestimmt werden. Diese Zeit ist über die unabhängig zu betrachtenden Strecken, welche die Teilchen zu Gas- bzw. Wandstößen zurücklegen, zu berechnen. Dazu ist zu berücksichtigen, daß die Geschwindigkeit der Random-Walk-Schritte davon abhängt, ob der nächste Stoßpartner ein anderes Teilchen oder die Wand ist. Diese Unabhängigkeit von Gasdiffusion und Knudsendiffusion resultiert in einer linearen Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes von der Knudsenzahl. Durch die Steigung dieser linearen Beziehung ist der Labyrinthfaktor zu bestimmen und aus dem Achsenabschnitt erhält man die transportbestimmende Hohlraumweite. Diese unterscheidet sich immer dann von der mittleren Hohlraumweite, wenn Engstellen im Porensystem vorhanden sind.

Um den Einfluß der Vernetzung des Porenraums auf den Stofftransport zu untersuchen, wurden Algorithmen entwickelt, die mittels der Modelle der Porenstrukturen einen Porenvernetzungsgrad berechnen. Es zeigte sich, daß dieser Vernetzungsgrad alle Bedingungen erfüllt, eine die Porenstruktur charakterisierende Größe zu sein.

Es ist festzustellen, daß in dieser Arbeit ein umfassendes Paket an Methoden und Algorithmen zur Charakterisierung poröser Medien und zur Bestimmung des effektiven Stofftransports erstellt wurde. Die beschriebenen Methoden der Charakterisierung und der Computersimulationen empfehlen sich auch durch einen relativ geringen Arbeitsaufwand. Die Anforderungen an die Leistung der Rechner und die Rechenzeiten sind dabei vertretbar. So genügt für die Durchführung der zweidimensionalen

Untersuchungen ein handelsüblicher Personalcomputer. Lediglich die dreidimensionale Rekonstruktion erfordert eine hohe Speicherkapazität. Das hat zur Folge, daß die in dieser Arbeit erstellten 3D-Modelle nur einen kleinen und anisotropen Ausschnitt der Porenstruktur darstellen. Durch die ständig steigende Rechnerleistung ist jedoch abzusehen, daß diese Einschränkung in wenigen Jahren hinfällig wird.

## Anhang A

### Das PGM-Graphikformat

Das **Portable Grey Map Format** ist ein reines ASCII-Format (7-Bit).

Die Spezifikation sieht folgenden Aufbau der Dateien vor:

1. Zeile: Magic Number (P2)
2. Zeile: Kommentarzeile (optional, 1. Zeichen: #)
3. Zeile: Dimension in x-Richtung, Leerzeichen, Dimension in y-Richtung
4. Zeile: Maximale Graustufe
- n. Zeile: Bis zu 72 Zeichen lange Zeile mit - durch je ein Leerzeichen –  
getrennten Grauwerten  
keine weiteren Kommentarzeilen zulässig  
1. Spalte : eine Ziffer; kein Leerzeichen

Beispiel:

```
P2
# Beliebiger Text
13 8
255
255 255 254 253 250 240 238 240 250 253 254 255 255 255 255 254 241 216
179 170 179 216 241 254 255 255 255 255 252 211 156 106 92 106 156 211
252 255 255 255 255 249 187 124 72 58 72 124 187 249 255 255 255 255 249
187 124 72 58 72 124 187 249 255 255 255 255 252 211 156 106 92 106 156
211 252 255 255 255 255 254 241 216 179 170 179 216 241 254 255 255 255
255 254 253 250 240 238 240 250 253 254 255 255
```

## **Anhang B**

### **Quelltexte der Programme**

Die Quelltexte der Programme zur Simulation von Diffusion anhand Modellen poröser Materialien und der Programme zur Charakterisierung solcher Materialien sind hinterlegt bei:

Prof. Dr. D. Hesse, Institut für Technische Chemie, Callinstr. 3, 30165 Hannover

## Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
$A$	Fläche
$c$	Koordinationszahl
$c_{2D}$	Zweidimensionaler Porenvernetzungsgrad
$c_{3D}$	Dreidimensionaler Porenvernetzungsgrad
$c_i$	Konzentration der Komponente $i$
$d_K$	Knudsendurchmesser
$d_p$	Hohlraumweite
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_{eff}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D^G$	Gas-Diffusionskoeffizient
$D_{ij}$	Binärer Diffusionskoeffizient der Komponenten $i$ und $j$
$D^{Kn}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient
$J_{iz}$	Materiefluß der Komponente $i$ in $z$ -Richtung
$Kn$	Knudsenzahl
$l$	Länge
$M$	Molmasse
$n$	Anzahl Sprünge
$n_{ad}$	Anzahl adsorbierter Moleküle
$n_m$	Anzahl adsorbierter Moleküle in einer Monoschicht
$N$	Anzahl Teilchen
${}^1N$	Teilchendichte
$m$	Masse
$p$	Druck
$p_c$	Perkolationsschwelle
$p_0$	Sättigungsdampfdruck
$p(q)$	Totale Porosität bei der Beladung $q$
$P_{Poren}$	Anzahl an Porenraum repräsentierenden Pixeln
$P_{gesamt}$	Gesamtanzahl an Pixeln



$q$	Beladung
$r_p$	Porenradius
$\bar{r}_p$	Mittlerer Porenradius
$R$	Allgemeine Gaskonstante
$R(q)$	Erreichbarkeit
$s$	Strecke
$s_{eff}$	Effektive Strecke
$\bar{s}_G$	Mittlere Strecke eines Teilchens zu Gasstößen
$\bar{s}_W$	Mittlere Strecke eines Teilchens zu Wandstößen
$S_{Adsorptiv}$	Oberflächenäquivalent eines Adsorptiv
$S_{BET}$	Innere Oberfläche nach BET
$S_{BET}^*$	Spezifische innere Oberfläche nach BET
$\bar{t}_D$	Mittlere Diffusionszeit
$\bar{t}_{fpt}$	Mittlere Zeit für einen fpt-Schritt
$T$	Temperatur
$U$	Umfang
$\bar{v}$	Mittlere Geschwindigkeit
$V_{gesamt}$	Gesamtvolumen
$V_M$	Molvolumen
$V_{Poren}$	Porenvolumen
$\bar{w}$	Mittlere thermische Geschwindigkeit
$W$	Durchgangswahrscheinlichkeit
$x_i$	Molenbruch der Komponente $i$
$z$	Zirkularität
$z_i$	Anteil der Sprungweite in z-Richtung
$Z$	Verschiebung
$\overline{Z^2}$	(Einsteinsches) mittleres Verschiebungsquadrat
<b>c</b>	Labyrinthfaktor
<b>e</b>	Porosität
<b>e<sub>err</sub></b>	Erreichbare Porosität
<b>j</b>	Benetzungswinkel
<b>l</b>	Mittlere freie Weglänge
<b>Λ</b>	Mittlere Sprungweite

---

<b><i>m</i></b>	Reduzierte Masse
<b><i>r</i></b>	Dichte
<b><i>s</i><sub>Hg</sub></b>	Oberflächenspannung von Quecksilber
<b><i>t</i></b>	Tortuosität
<b><i>z</i></b>	Oberflächenspannung

## Literaturverzeichnis

- [1] WHEELER, A., Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores, *Adv. Catal.* **3**, 252, (1951)
- [2] HAYNES, H. W., *Effect of Pressure on Predicted and Observed Diffusion Rates in Constricted Pores – A Theoretical Study*, *AIChE Journal* **17**, 491, (1971)
- [3] JOHNSON, M. F. L., STEWART, W. E., *Pore Structure and Gaseous Diffusion in Solid Catalysts*, *J. Catal.* **4**, 248, (1965)
- [4] FOSTER, R. N., BUTT, J. B., *A Computational Model for the Structure of Porous Materials Employed in Catalysis*, *AIChE Journal* **12**, 180, (1966)
- [5] WAKAO, N., SMITH, J. M., *Diffusion in Catalyst Pellets*, *Chem. Eng. Sci.* **17**, 825, (1962)
- [6] STILLER, A., *Prozessorgeflüster*, *C't Magazin für Computer Technik* **25**, 27, (1999)
- [7] MOORE, G. E., *The Continuing Silicon Technology Evolution Inside the PC Platform*, IDU Archives, [www.intel.com](http://www.intel.com)
- [8] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems*, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985)
- [9] WASHBURN, E. W., *The Dynamics of Capillary Flow*, *Phys. Rev.* **17**, 273, (1921)
- [10] GREGG, S. J., SING, K. S. W., *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, 2. Edition, Academic Press, London, (1982)
- [11] JAKUBITH M., *Grundoperationen und Chemische Verfahrenstechnik*, VCH, (1998)
- [12] BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, J., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, *J. Amer. Soc.* **60**, 309, (1938)
- [13] WICKE, E. KALLENBACH, R., *Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxid in aktiven Kohlen*, *Kolloid Z.* **97**, 135, (1941)
- [14] JAKUBITH, M., *Chemische Verfahrenstechnik*, VCH, (1991)

- [15] CARMAN, P. C., HAUL, R.A.W., *Measurement of diffusion coefficients*, Proc. Roy. Soc. A **222**, 109, (1954)
- [16] CARMAN, P. C., *Fluid Flow Through Granular Beds*, Trans. Inst. Chem. Eng. **15**, 150, (1937)
- [17] CARMAN, P. C., *Flow of Gases Through Porous Media*, Academic Press, S. 78-79, (1956)
- [18] JEANS, J., *An Introduction to the Kinetic Theory of Gases*, At the University Press Cambridge, (1967)
- [19] ATKINS, P. W., *Physikalische Chemie*, VCH, (1990)
- [20] BAERNS, M., HOFMANN, H., RENKEN, A., *Chemische Reaktionstechnik*, Thieme Verlag, (1987)
- [21] CLAUSING, P., *Über die Strömung sehr verdünnter Gase durch Röhren von beliebiger Länge*, Ann. d. Phys. 5. Folge **12**, 961, (1932)
- [22] HESSE, D., *Selbstdiffusion von Gasen durch Kapillaren*, Z. Physik. Chem. Neue Folge **81**, 113, (1972)
- [23] HESSE, D., *Über den Einfluß der endlichen Porenlänge auf die Diffusion von Gasen durch poröse Stoffe*, Chem. Ing. Tech., **45**, 442, (1973)
- [24] POLLARD, W. G., PRESENT, R. D., *On Gaseous Self-Diffusion in Long Capillary Tubes*, Phys. Rev. **73**, 7, 762, (1948)
- [25] BOSANQUET, C. H., British TA Rep. **BR-507**, (1944) (Original nicht mehr erhältlich, zitiert von POLLARD und PRESENT [24])
- [26] EVANS, R. B., TRUITT, J., WATSON, G. M., *Interdiffusion of Helium and Argon in a large-pore Graphite*, J. Chem. Eng. Data **6**, 522, (1961)
- [27] SCOTT, D. S., DULLIEN, F. A. L., *Diffusion of Ideal Gases in Capillaries and Porous Solids*, Amer. Inst. Chem. Engrs. J. **8**, 293, (1962)
- [28] EVANS, R. B., WATSON, G. M., MASON, E. A., *Gaseous Diffusion in Porous Media at Uniform Pressure*, J. Chem. Phys. **35**, 6, 2076, (1961)
- [29] EVANS, J. W., ABBASI, M. H., SARIN, A., *A Monte Carlo Simulation on the Diffusion of Gases in Porous Solids*, J. Chem. Phys. **72**, 5, (1980)

- [30] ABBASI, M. H., EVANS, J. W., ABRAMSON, I. S., *Diffusion of Gases in Porous Solids: Monte Carlo Simulations in the Knudsen and Ordinary Diffusion Regimes*, AIChE Journal **29**, 617, (1983)
- [31] HUIZENGA, D. G., SMITH, D. M., *Knudsen Diffusion in Random Assemblages of Uniform Spheres*, AIChE Journal **32**, 1, (1986)
- [32] REYES, S.C., IGLESIA, E., *Monte Carlo Simulations of Structural Properties of Packed Beds*, Chem. Eng. Sci. **46**, 1089, (1991)
- [33] AKANNI, K. A., EVANS, J. W., ABRAMSON, I. S., *Effective Transport Coefficient in Heterogeneous Media*, Chem. Eng. Sci. **42**, 1945, (1987)
- [34] REYES, S. C., IGLESIA, E., JENSEN, K. F. , *Application of percolation theory concepts to analysis of gas-solid reactions*, Solid State Ionics **32/33**, 833, (1989)
- [35] RIECKMANN, C., *Lösung des Problems der Diffusion und Reaktion in dreidimensionalen Porennetzwerken für allgemeine Kinetiken - Theoretische und experimentelle Untersuchungen*, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg (1997)
- [36] HAMMERSLEY U. HANDSCOMB, *The Monte Carlo Method*, London: Methuen 1964, Phys. Bl. **40**, 53 (1984)
- [37] BURGANOS, V. N., SOTIRCHOS, S. V., *Fragmentation in Random Pore Structures*, Chem. Eng. Comm. **85**, 95, (1989)
- [38] BURGANOS, V. N., SOTIRCHOS, S. V., *Knudsen Diffusion in Parallel, Multidimensional or Randomly Oriented Capillary Structures*, Chem. Eng. Sci. **44**, 2451, (1989)
- [39] SIEGEL, R. A., LANGER, R., *A New Monte Carlo Approach to Diffusion in Constricted Porous Geometries*, J. Coll. Interf. Sci. **109**, 2, 426, (1986)
- [40] ANDROUTSOPOULOS, G. P., MANN, R., *Evaluation of Mercury Porosimeter Experiments using a Network Pore Structure Model*, Chem. Eng. Sci. **34**, 1203, (1979)
- [41] PORTSMOUTH, R. L., GLADDEN, L. F., *Determination of Pore Connectivity by Mercury Porosimetry*, Chem. Eng. Sci. **46**, 3023 (1991)

- [42] PORTSMOUTH, R. L., GLADDEN, L. F., *Mercury Porosimetry as a Probe of Pore Connectivity*, Trans. IChemE. **70 Part A**, 63, (1992)
- [43] HOLLEWAND, M. P., GLADDEN, L.F., *Modelling of Diffusion and Reaction in Porous Catalysts using a Random Three-Dimensional Network Model*, Chem. Eng. Sci. **47**, 1761 (1992)
- [44] HOLLEWAND, M. P., GLADDEN, L.F., *Presentation of Porous Catalysts using Random Pore Networks*, Chem. Eng. Sci. **47**, 2757 (1992)
- [45] BROADBENT, S. R., HAMMERSLEY, J.M., *Percolation Processes*, Proc. Camb. Phil. Soc. **53**, 629, (1957)
- [46] SHANTE, V.K.S., KIRKPATRICK, S., *An Introduction to Percolation Theory*, Adv. Phys. **85**, 325, (1971)
- [47] STAUFFER, D., AHARONY, A., *Perkolationstheorie - Eine Einführung*, VCH, Weinheim (1995)
- [48] REYES, S., JENSEN, K.F., *Estimation of Effective Transport Coefficients in Porous Solids Based on Percolation Concepts*, Chem. Eng. Sci. **40**, 1723, (1985)
- [49] SEATON, N. A., *Determination of the Connectivity of Porous Solids from Nitrogen Sorption Measurements*, Chem. Eng. Sci. **46**, 1895, (1991)
- [50] LIU, H., ZHANG, L., SEATON, N. A., *Determination of the Connectivity of Porous Solids from Nitrogen Sorption Measurements – II. Generalisation*, Chem. Eng. Sci. **47**, 4393, (1992)
- [51] LIU, H., ZHANG, L., SEATON, N.A., *Sorption Hysteresis as a Probe of Pore Structure*, Langmuir **9**, 2576, (1993)
- [52] BURGANOS, V. N., SOTIRCHOS, S. V., *Simulation of Knudsen Diffusion Random Network of Parallel Pores*, Chem. Eng. Sci. **43**, 1685, (1988)
- [53] WEISS, G.H., *First Passage Time Problems in Chemical Physics*, Adv. Chem. Phys. **13**, 1, (1967)
- [54] MEYERHOFF, K., HESSE, D., *Determination of Effective Macropore Diffusion Coefficients by Digital Image Processing*, Chem. Eng. Technol. **20**, 230, (1997)

- [55] MEYERHOFF, K., *Anwendung der digitalen Bilddatenverarbeitung zur Charakterisierung makroporöser Medien und zur Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten*, Dissertation, Universität Hannover, (1996)
- [56] TORQUATO, S., KIM, I. C., *Efficient Simulation Technique to Compute Effective Properties of Heterogeneous Media*, Appl. Phys. Lett. **55**, 1847, (1989)
- [57] ZHENG, L., CHIEW, Y. C., *Computer Simulation of Diffusion-Controlled Reactions in Dispersions of Spherical Sinks*, J. Chem. Phys. **90**, 322, (1989)
- [58] ZHENG, L., CHIEW, Y. C., *Computer Simulation of Steady-State Diffusion-Controlled Reaction Rates in Dispersions of Static Sinks: Effect of Sink Sizes*, J. Chem. Phys. **93**, 2658, (1990)
- [59] REYES, S.C., IGLESIA, E., *Effective Diffusivities in Catalyst Pellets: New Model Porous Structures and Transport Simulation Techniques*, J. Catal. **129**, 457, (1991)
- [60] MELKOTE, R. R., JENSEN, K. F., *Computation of Transition and Molecular Diffusivities in Fibrous Media*, AIChE Journal **38**, 56, (1992)
- [61] EINSTEIN, A., *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Ann. d. Phys. **17**, 549, (1905)
- [62] EINSTEIN, A., *Zur Theorie der Brownschen Bewegung*, Ann. d. Phys. **19**, 371, (1906)
- [63] EINSTEIN, A., *Elementare Theorie der Brownschen Bewegung*, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie **14**, 235, (1908)
- [64] SCHARFENBERG, R., *Charakterisierung poröser Medien mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung: Methoden der Bildgewinnung und -auswertung*, Dissertation, Universität Hannover, (1998)
- [65] MEHLHOSE, A., *Methoden zur Charakterisierung poröser Medien mit Einlagerungen mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung*, Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1996)
- [66] ZAMPERONI, P., *Methoden der digitalen Bildsignalverarbeitung*, Vieweg, Braunschweig, (1989)
- [67] JÄHNE, B., *Digital Image Processing*, Third Edition, Springer, (1995)

- [68] GONZALEZ, R. C., WOODS, R. E., *Digital Image Processing*, Addison-Wesley, (1993)
- [69] MEYERHOFF, K., SCHNORR, B., HESSE, D., *Characterization of Pore Texture and Determination of Effective Knudsen Diffusion Coefficients by Digital Image Processing*, Hung. J. Ind. Chem. **22**, 227, (1994)
- [70] SCHARFENBERG, R., MEYERHOFF, K., HESSE, D., *Problems in the Determination of Pore Connectivity by Digital Image Processing*, Chem. Eng. Sci. **51**, 1889 (1996)
- [71] MENZEL, O., SCHARFENBERG, R., HESSE, D., *Characterization of Porous Media by Digital Image Processing*, Chem. Eng. Technol. **21**, 3, (1998)
- [72] LERKE, J., *Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten poröser Systeme mit einer stationären Meßmethode*, Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1995)
- [73] YANUKA, M., DULLIEN, F. A. L., ELRICK, D. E., *Serial sectioning and digitization of porous media for two- and three-dimensional analysis and reconstruction*, J. Microsc. **135**, 159, (1984)
- [74] KWIECIEN, M. J., MACDONALD, I. F., DULLIEN, F. A. L., *Three-dimensional Reconstruction of Porous Media from serial data*, J. Microsc. 159, 343, (1990)
- [75] HOSHEN, J., KOPELMAN, R., *Percolation and Cluster Distribution. I. Cluster Multiple Labeling Technique and Critical Concentration algorithm*, Phys. Rev. B **14**, 3438, (1976)
- [76] JEANS, J. H., *The Dynamical Theory of Gases*, Dover Publications, Fourth Edition, (1954)
- [77] KNUDSEN, M., *Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren*, Ann. d. Phys. **28**, 75, (1909)
- [78] v. SMOLUCHOWSKI, M., *Zur kinetischen Theorie der Transpiration und Diffusion verdünnter Gase*, J. Chem. Phys. 4. Folge **33**, 1559, (1910)
- [79] SALTSBURG, H., SMITH, J. N., *Molecule-Beam Scattering from the (111) Plane of Silver*, J. Chem. Phys. **45**, 2175, (1966)



- 
- [80] WEST, L.A., SOMORJAI, G.A., *Scattering of Diatomic and Polyatomic Molecules from the (100) Crystal Face of Platinum*, J. Chem. Phys. **57**, 5143, (1972)
- [81] AGMON, N., *Residence Times in Diffusion Processes*, J. Chem. Phys. **81**, 3644, (1984)
- [82] MAHLER, F., HESSE, D., *Probleme bei der Computersimulation des diffusiven Stofftransports in rekonstruierten porösen Medien*, erscheint in Chem. Ing. Tech. **10**, (2000)
- [83] ALTHAUS, M., *Immer geradeaus*, DOS International **2**, 180, (1992)
- [84] JANUS, H., HESSE, D., *Anwendung der Chromatographischen Methode zur Untersuchung der Perkulationswahrscheinlichkeit imprägnierter Trägersysteme*, Dechema-Monographien **Band 118**, VCH, (1989)
- [85] SEDGEWICK, R., *Algorithmen*, Addison-Wesley, (1992)