

**Charakterisierung poröser Medien
mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung:
Methoden der Bildgewinnung und -auswertung**

dem
Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

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

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Roland Scharfenberg
geboren am 31.03.1970 in Gehrden

Hannover, Juni 1998

Referent:

Prof. Dr. D. Hesse

Korreferent:

Prof. Dr. G. Rotzoll

Tag der Promotion:

15. Juni 1998

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1995 bis April 1998 im Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Hesse angefertigt. Ihm möchte ich an dieser Stelle für die Arbeitsmöglichkeiten und die vielseitigen Anregungen danken.

Für die Übernahme des Korreferates danke ich Herrn Prof. Dr. G. Rotzoll.

Mein besonderer Dank gilt dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Hesse, insbesondere Herrn Dipl.-Chem. J. Lerke, der mir stets tatkräftig zur Seite stand.

Meinem Vater Erhard Scharfenberg und Herrn J. Kastner (BEB GmbH, Hannover) gebühren höchsten Dank. Sie trugen im wesentlichen durch die Überlassung vieler Arbeitsgeräte zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn Dr.-Ing. U. Anemüller (Institut für Werkstoffkunde, Universität Hannover) danke ich für die Aufnahme der elektronenmikroskopischen Bilder.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn W. Behnsen (Mechanische Werkstatt des Instituts für Technische Chemie, Universität Hannover) für die Anfertigung des Mikroskopkreuztisches bedanken.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Graduiertenförderung des Landes Niedersachsen gefördert. Dafür bedanke ich mich sehr.

Zusammenfassung

Roland Scharfenberg

Charakterisierung poröser Medien mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung: Methoden der Bildgewinnung und -auswertung

Schlagwörter: poröse Medien, digitale Bildverarbeitung, 3D-Rekonstruktion

Die Charakterisierung makroporöser Materialien beruht in der Regel auf experimentellen Untersuchungsmethoden. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß es jedoch auch möglich ist, mit Hilfe des Einsatzes von Methoden der digitalen Bildverarbeitung charakteristische Daten über das Makroporensystem poröser Materialien verlässlich und schnell zu erhalten.

Um poröse Materialien mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung charakterisieren zu können, müssen für den Computer auswertbare Bilder, die das Makroporensystem repräsentieren, vorliegen. Hierfür ist eine gezielte Probenpräparation erforderlich. Zur Markierung und Sichtbarmachung der Porenstruktur erweist sich die Imprägnierung der porösen Substanz mit einem kontrastreichen Füllmittel, wie z. B. flüssiges Metall, als nützlich. Auf der Basis von licht- und elektronenmikroskopischen Bildern dieser präparierten Proben können anschließend charakteristische Daten wie die erreichbare Porosität, der mittlere Porendurchmesser, die mittlere Porenkoordinationszahl und die fraktale Dimension mit Hilfe von Methoden der elektronischen Bildverarbeitung in brauchbarer Weise bestimmt werden.

Die Methoden der digitalen Bildverarbeitung lassen sich ebenfalls anwenden, wenn es um die Frage geht, welchen Einfluß der Ablagerungsmechanismus in realen porösen Systemen auf das Erreichen des von der Umgebung her zugänglichen Porenraumes ausübt. Dazu werden in dieser Arbeit zwei Füllmechanismen simuliert: die Filmbildung und die Abscheidung auf unterschiedlichen Stellen der Phasengrenzfläche, wie sie bei einer Koks-Bildung vorkommt. Die erhaltenen Ergebnisse werden auf der Basis von Bethe-Gittern diskutiert.

Um ein dreidimensionales Abbild des Makroporensystems zu erhalten, ist es erforderlich, poröse Materialien dreidimensional zu rekonstruieren. Für eine solche 3D-Rekonstruktion des Makroporensystems wird eine Methode zur Erstellung von histologischen Serienschnitten erarbeitet, die darauf basiert, daß deckungsgleiche Bildausschnitte paralleler Ebenen einer porösen Probe erzeugt werden. Die erhaltenen Bildserien werden im Computer gestapelt, mit Hilfe geeigneter Graphikprogramme visualisiert und anschließend dazu benutzt, die Permeabilität poröser Materialien abzuschätzen.

Abstract

Roland Scharfenberg

Characterization of porous media by digital image processing: Methods of the generation and evaluation of images

key words: porous media, digital image processing, three-dimensional reconstruction

The characterization of macroporous materials is generally performed by experimental methods. In this contribution, it is shown that the methods of digital image processing can also be helpful to obtain usefully as well as fast characteristic data of the macropore system of porous materials.

In order to characterize porous materials by digital image processing, images representing the macropore system must be available for the computer. For this, a specific preparation technique has to be applied to the porous sample. In order to make the pore space visible, the impregnation of the sample with a liquid alloy, e.g. Wood's Metal, is very useful. Taking microphotographs of such prepared specimens, characteristic data such as the accessible porosity, the mean pore diameter, the mean pore connectivity as well as the fractal dimension can be determined with the help of digital image processing.

The methods of digital image processing can also be used if the question arises which influence has the pore filling process on the accessibility of the pore space in real porous systems. Two pore filling processes are simulated: the film formation as well as the coke formation process taking place at random on the inner surface. The results are discussed on the basis of the Bethe lattice concept.

In order to obtain a three-dimensional image of the macropore system, it is necessary to reconstruct the porous material given. In this contribution, the three-dimensional reconstruction is performed by the serial sectioning technique from which one obtains congruent images of parallel sections of the porous sample. The series of images obtained are stacked in a computer, then visualized with the help of a special graphic software and finally used to estimate the permeability of porous materials.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	7
2 Methoden zur Bearbeitung poröser Medien für die mikroskopische Untersuchung	12
2.1 Verwendete poröse Materialien	12
2.2 Allgemeines zur materialographischen Präparation	14
2.3 Anfertigung von Anschliffen	16
2.3.1 Das Einbetten und Imprägnieren	16
2.3.2 Das Schleifen und Polieren	19
2.4 Anfertigung von Dünnschliffen	26
3 Aufnahme und Vorverarbeitung der digitalen Bilder	27
3.1 Erfassung und Darstellungsweise digitaler Bilder	27
3.2 Bildvorverarbeitungsmethoden	35
3.3 Darstellung der licht- und elektronenmikroskopischen Bilder	42
3.4 Segmentierung und Flächenerkennung	48
4 Anwendung der digitalen Bildverarbeitung	56
4.1 Bestimmung der erreichbaren Porosität	56
4.2 Bestimmung des mittleren Porendurchmessers mit dem Abmagerungs-/Verdickungs-Algorithmus	59
4.3 Ermittlung des mittleren Porendurchmessers mit Hilfe des <i>Wheeler</i> -Modells	64
4.4 Bestimmung der mittleren Porenkoordinationszahl mit dem Skelettierungs-Algorithmus	66
4.5 Bestimmung der fraktalen Dimension	69
4.6 Ablagerung in porösen Systemen	76
4.6.1 Einfluß des Füllmechanismus auf das Erreichen des freien Porenraumes	76
4.6.2 Bestimmung des Einflusses der Porenwegblockierung auf die Erreichbarkeit aktiver Zentren	85
5 Dreidimensionale Rekonstruktion makroporöser Medien	91
5.1 Technische Verfahren zur 3D-Erkennung	91
5.2 Erstellung von histologischen Serienschnitten	97
5.2.1 Ermittlung von Strukturparametern als Funktion der Serienschnittnummer	101
5.2.2 Interpolation des Schnittebenenzwischenraumes	103

5.3 Darstellung der 3D-Daten	105
5.4 Bestimmung der Permeabilität mit Hilfe des <i>Kozeny-Carman</i> -Konzepts	110
6 Zusammenfassung	118
7 Ausblick	122
Anhang A: Physikalische Daten der verwendeten porösen Materialien	124
Anhang B: Durchführung des Einbettens und Imprägnierens	126
Anhang C: Durchführung des Schleifens und Polierens	130
Anhang D: Durchführung der Dünnschliffpräparation	135
Anhang E: Technische Daten der verwendeten Geräte	137
Anhang F: Fototafel 1 - Lichtmikroskopaufnahmen	139
Anhang G: Fototafel 2 - REM-Aufnahmen	144
Anhang H: Quelltexte	148
Abbildungsverzeichnis	155
Literaturverzeichnis	162

1 Einleitung

Poröse Systeme sind in vielen technischen Anwendungsgebieten von Bedeutung. In der chemischen Technik beispielsweise spielen poröse Medien deshalb eine wichtige Rolle, weil der überwiegende Teil der dort bedeutsamen Prozesse unter dem Einsatz von porösen Katalysatoren verlaufen (s. Satterfield, C., 1980; Andrew, S.P.S., 1981).

Bei der heterogenen Katalyse erfolgt die Reaktion an der inneren Oberfläche des Katalysators. Dabei werden die Edukte bei der Adsorption an der Katalysatoroberfläche in einen aktiven Zustand versetzt, wobei der chemischen Reaktion der Transport der reagierenden Komponente aus der Gasphase an die innere Oberfläche des porösen Katalysators vorgeschaltet ist. Der Ablauf der Reaktion wird hierdurch beeinflusst, wenn die Geschwindigkeit des Stofftransports deutlich kleiner ist, als die der chemischen Reaktion. Häufig bestehen die Katalysatoren aus gesinterten engporigen Primärpartikeln, so daß der Stofftransport in den durch den Sinterprozeß entstandenen Makroporen, die den engen Poren der Primärpartikel vorgelagert sind, oft der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist.

Poröse Medien finden darüberhinaus in vielen weiteren Anwendungsbereichen, wie z. B. in der Gasadsorption (s. z. B. Gregg, S.J. *et. al.*, 1982; Ruthven, M. *et. al.*, 1994) und in diversen Filtrationsprozessen, ihren Einsatz. Insbesondere spielen sie bei der Erschließung von Öllagerstätten eine wichtige Rolle (s. z. B. Schumacher, M.M., 1978). Poröse anorganische Sedimentgesteine umfassen etwa 70 Prozent der an der Erdoberfläche vorhandenen Gesteine. Hierbei handelt es sich um weitverbreitete Gesteine wie Sandsteine, Kalksteine und Tonsteine sowie um weniger häufige Gesteine wie Salze, Eisenerze und kieselige Gesteine. Verfestigen sich die Lockermaterialien, wie z. B. lockerer Sand, so spricht man von Diagenese, und es entstehen Gesteine. Die Diagenese läuft so ab, daß einmal durch Auflast eine Kompaktion (Verfestigung) eintritt, d. h., Kiese und Sande, die ein großes Porenvolumen besitzen, werden durch den Auflastdruck enger gepackt. Sandsteine und Tonsteine verhalten sich allerdings unterschiedlich: die Sandsteine behalten auch in großen Tiefen ihren relativ großen Porenraum bei, während die Tonsteine mit der Teufe rascher das Porenvolumen verlieren. Frisch abgelagerte Kiese und Sande besitzen eine Porosität von etwa 0,4. Dieser Porenraum bildet Speicherungsraum, z. B. für Wasser, Erdöl oder Erdgas. Die Bohrwürdigkeit einer Erdöl- oder Erdgaslagerstätte hängt im wesentlichen von der Porosität und der Permeabilität des betreffenden Tiefengesteins ab.

Vor dem Hintergrund dieser weitreichenden Einsatzgebiete von porösen Materialien ist es von besonderem Interesse, charakteristische Daten über die Porentextur von solchen porösen Stoffen zu erhalten. Zur Ermittlung charakteristischer Daten über die engen Poren werden vor

allem die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Porenradialverteilung, der BET-Oberfläche, wie auch die Festlegung von Werten für Porendiffusionskoeffizienten, etwa nach der Methode von *Wicke* und *Kallenbach* (s. *Wicke, E. et. al.*, 1941) oder nach der Drucksprungmethode von *Carman* und *Haul* (s. *Carman, P.C. et. al.*, 1954) angewendet.

Da poröse Materialien im allgemeinen eine komplexe Struktur aufweisen, werden zur Beschreibung von porösen Materialien darüberhinaus überwiegend Modelle, etwa das Kapillarmodell (s. z. B. *Scheidegger, A.D.*, 1953) oder das *random-pore*-Modell (s. *Wakao, N. et. al.*, 1962; *Hollewand, M.P. et. al.*, 1992), herangezogen. Zusammen mit solchen Modellvorstellungen poröser Systeme kann beispielsweise der Strukturparameter des Porenvernetzungsgrades der engen Poren mit Hilfe der Stickstoff-Kapillarkondensationsmethode berechnet werden (s. *Seaton, N.A.*, 1991).

Daten über das Makroporensystem, welche eine wesentliche Grundlage zur Optimierung der Stofftransportverhalten der technisch eingesetzten porösen Materialien darstellen, sind jedoch schwer erhältlich. Übereinstimmend mit dieser Tatsache lassen sich Daten über das Makroporensystem erfahrungsgemäß nur mit Hilfe weniger Methoden, z. B. der Quecksilberunterdruckporosimetrie, gewinnen (s. z. B. *Washburn, E.W.*, 1921). Mit der stetigen Steigerung des Leistungsvermögens von Rechnern, aber auch auf dem Sektor neuer Mikroskoptechniken, stellt sich daher die Frage, ob man zur Charakterisierung des Makroporensystems poröser Materialien nicht bereits heute die Methoden der digitalen Bildverarbeitung mit Erfolg einsetzen kann. Als eine neue Vorgehensweise wird aus diesem Grunde in dieser Arbeit versucht, geeignete Verfahren der Bearbeitung poröser Materialien sowie der digitalen Bildverarbeitung mit dem Ziel zu entwickeln, charakteristische Daten des Makroporensystems, die für den Stofftransport von hoher Bedeutung sind, zu erhalten.

Damit ein makroporöses Material mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung charakterisiert werden kann, müssen für den Computer auswertbare Aufnahmen der Porentextur vorliegen. Um ein repräsentatives Bild dieser Textur zu erhalten, ist eine gezielte Probenpräparation notwendig. Wie man hierbei vorgehen kann, wird in dieser Arbeit eingehend gezeigt.

Die Aufnahme der mikroskopischen Bilder von makroporösen Materialien erfolgt auf der Basis der Licht- und Rasterelektronenmikroskopie. Um die Mikrographien im Computer mit Hilfe der elektronischen Bildverarbeitung bearbeiten und auswerten zu können, müssen sie im allgemeinen in einer digitalisierten Form vorliegen. Im Anschluß an die Digitalisierung der Bilder folgen in der Regel Bildverbesserungsmethoden und die Bildinterpretation.

Nach der Erstellung eines für das poröse Material repräsentativen Bildes wird der Versuch unternommen, charakteristische Daten wie die erreichbare Porosität, der mittlere Porendurchmesser, die mittlere Porenkoordinationszahl und die fraktale Dimension mit Hilfe der

Methoden der digitalen Bildverarbeitung zu bestimmen. Dabei wird geprüft, ob ein solches Vorgehen brauchbare Ergebnisse liefert.

Bestimmte Stoffe können die Wirkung poröser Materialien, insbesondere von porösen Katalysatoren, abschwächen, indem sie die Zugänglichkeit von Porenräumen verhindern. Bei Crackprozessen können dies teerartige Ablagerungen (sog. Coke-Bildung oder *Fouling*) auf verschiedenen Stellen der inneren Phasengrenzfläche sein (s. z. B. Maes, N. *et. al.*, 1997). So kann auch Koks bei der dehydrierenden Verkokung durch die Ausbildung von C_x-Fragmenten entstehen, nachdem der umzusetzende Kohlenwasserstoff am Metall-Katalysator (z. B. Pt mit Re-Zusätzen) dehydriert wurde. Diese liegen carbidartig oder als Pseudographit auf der Katalysatoroberfläche vor. Die Lebensdauer von Katalysatoren hängt im wesentlichen vom Mechanismus der Desaktivierung ab. Für die Desaktivierung von porösen Träger-Katalysatoren sind im allgemeinen vier Ursachen verantwortlich (s. z. B. Butt, J.B. *et.al.*, 1988; Wrammersfors, Å., 1993):

- Ablagerung: Verengung und Blockierung von Katalysatorporen infolge von Nebenreaktionen bei der katalytischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen (Coke-Bildung)
- Vergiftung: Blockierung aktiver Zentren durch die stark adsorptive Bindung von Fremdstoffen (Katalysatorgifte, Inhibitoren) auf der Katalysatoroberfläche
- Thermische Prozesse und Sinterung: Porenstrukturänderung aufgrund von Phasenumwandlungen und der Migration von Katalysatoratomen bei hoher Temperatur (s. z. B. Koch, H., 1979)
- Katalysatorverlust: Verlust der Aktivkomponente durch Verdampfung bei hoher Reaktionstemperatur

Während beispielsweise die mittlere Katalysatorlebensdauer bei der Methanisierung



mittels eines Ni/Al₂O₃-Katalysators aufgrund langsamer Vergiftung durch die im Gas ebenfalls vorhandenen Schwefel-Verbindungen etwa 5 bis 10 Jahre beträgt, so kann die Desaktivierung bei katalytischen Crackprozessen infolge einer Verkokung relativ schnell eintreten. Ablagerungen auf der inneren Oberfläche von Katalysatorpellets können auch bei der hydrierenden Entmetallisierung (HDM-Prozeß) von Schweröl infolge der Metall-Abscheidung von Nickel und Vanadium vorkommen (s. Rieckmann, C., 1997). Hierbei besitzen die Metallablagerungen selbst ebenfalls eine katalytische Aktivität, so daß auch noch an bedeckten Porenwänden Reaktion stattfindet.

Auch Gas/Feststoff-Reaktionen gehen vielfach mit einer Volumenänderung des Feststoffes einher. Einbindungen von Gasen in Feststoffe können durch eine Zunahme des Feststoffvolumens gekennzeichnet sein. Als Beispiel sei die Schwefeldioxid-Einbindung in gebrannten Kalkstein



genannt (s. z. B. Bandt, G., 1993).

In Sedimentgesteinen kann eine Abnahme des Porenvolumens durch sogenannte Quellungerscheinungen zustandekommen. Enthält die Matrix des porösen Sedimentgesteins quellbares toniges Gestein, so ist unter der Voraussetzung eines bestimmten Elektrolytgehaltes im Porenwasser ein Porenvolumenabbau zu beobachten. Die Zugänglichkeit von Porenräumen in solchen Gesteinen, die quellbare Tonbestandteile enthalten, hängt dabei sehr stark von der Verteilungsart der Tone ab. Während die Quellungerscheinungen, bei denen die Sandkornoberflächen stellenweise von Tonen überzogen sind, einer Coke-Bildung in porösen Katalysatoren entsprechen, gleicht die Quellung, die durch eine gleichmäßige Bedeckung von Tonen entsteht, einer Film- bzw. Deckschichtbildung.

Die oben genannten Ablagerungsprozesse in porösen Systemen führen zu einem Abbau des Porenvolumens. Dabei wird das Porensystem nicht selten bereits in einem Zustand undurchlässig, bei dem noch freie Hohlräume vorhanden sind. In den meisten Fällen von Ablagerungsprozessen in porösen Systemen - insbesondere in porösen Katalysatoren - kommt es zu einem Aktivitätsverlust gegenüber dem abgelagerungsfreien Porensystem. Hierbei spielt das von der Umgebung her erreichbare Porenvolumen deshalb eine wichtige Rolle, weil es generell ein Maß für die Aktivität des porösen Systems darstellt. In diesem Zusammenhang ist es von hohem Interesse, zu wissen, wann und unter welchen Bedingungen mit einem für den technischen Prozeß bedeutsamen Aktivitätsverlust zu rechnen ist. In dieser Arbeit wird anhand von realen porösen Systemen daher der Frage nachgegangen, welchen Einfluß der Füllmechanismus auf das Erreichen des von der Umgebung her zugänglichen Porenraumes ausübt. Als Füllmechanismen werden die Coke-Bildung und die Film- bzw. Deckschichtbildung auf der Basis der digitalisierten Bilder poröser Materialien mit dem Computer simuliert und miteinander verglichen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden auf der Basis von Bethe-Gittern diskutiert, an denen der Wert der kritischen Restporosität, bei der das als Bethe-Gitter aufgefaßte poröse System durch Blockaden undurchlässig wird, mit Hilfe der Percolationstheorie berechnet werden kann (s. z. B. Reyes, S. *et. al.*, 1985; Beyne, A.O.E., Froment, G.F., 1993; Essam, J.W. *et. al.*, 1961; Stauffer, D., 1995).

Neben der Anwendung der digitalen Bildverarbeitung auf zweidimensionale Projektionen, wird gerade heute der Wunsch nach einer echten dreidimensionalen Aufzeichnung und Verarbeitung immer größer. Die Komplexität der benötigten Berechnungen zur Verarbeitung dreidimensionaler Daten übersteigt die der zweidimensionalen um mehrere Größenordnungen. Erst moderne Rechenanlagen stellen den hierfür benötigten Bedarf an Speicherplatz zur Verfügung und erlauben eine Bearbeitung der Aufgaben in einer angemessenen Zeit. Da es für den Menschen schwierig ist, aus mehreren 2D-Bildern gedanklich ein 3D-Bild zusammenzusetzen, hat die digitale Bildverarbeitung gegenwärtig einen hohen Stellenwert in der Medizin erreicht (s. z. B. Höhne, K.H., 1987). Die Datensätze, die beispielsweise aus den Computertomogrammen (CT's) gewonnen werden, können direkt von Hochleistungsrechnern in 3D-Bilder umgerechnet werden. Die dreidimensionale Darstellung von Objekten ist aber nicht nur in der Medizin zu einem wichtigen Hilfsmittel geworden, sondern findet auch zunehmend in den Bereichen der Robotik und Fertigungstechnik ihre Anwendung.

Um nützliche Aussagen über die dreidimensionale Struktur von makroporösen Materialien zu bekommen, wird in dieser Arbeit der Versuch unternommen, den Porenraum zu rekonstruieren. Dazu bedarf es einer Technik, die es erlaubt, deckungsgleiche Bildausschnitte paralleler Ebenen eines makroporösen Materials, die einen angemessenen Abstand haben, zu finden. Die so erhaltene Serie von Aufnahmen des porösen Mediums spiegelt bei der folgerichtigen Stapelung der Bilder die gewünschte dreidimensionale Porenstruktur wider (s. a. Yanuka, M., Dullien, F.A.L. *et. al.*, 1984; Kwiecien, M.J., Macdonald, I.F., Dullien, F.A.L., 1990; Zhao, H.Q., Macdonald, I.F., 1993). Für eine solche Vorgehensweise werden zunächst Methoden zur Erstellung von sogenannten histologischen Serienschnitten entwickelt, wobei die einzelnen Serienschnittbilder anschließend dazu verwendet werden, sie im Computer zu stapeln und als 3D-Datensätze zu visualisieren. Anhand der erhaltenen 3D-Datensätze wird versucht, die Permeabilität mit Hilfe des *Kozeny-Carman*-Konzepts zu bestimmen (s. Carman, P.C., 1948; Carman, P.C., 1979), welches in abgewandelter Form nach dem Modell von *Walsh* und *Brace* (s. Walsh, J.B. *et. al.*, 1984) angewendet wird.

2 Methoden zur Bearbeitung poröser Medien für die mikroskopische Untersuchung

2.1 Verwendete poröse Materialien

In dieser Arbeit werden technische Trägermaterialien, poröse Filtrationsmembranen und poröse Sedimentgesteine zur Charakterisierung mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung verwendet.

Bei den technischen Trägermaterialien handelt es sich um verschiedene Formkörper, die im allgemeinen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliziumdioxid (SiO_2) bestehen. Diese Formkörper sind meistens Ringe, Kugeln, Tabletten, Pellets oder Stränge. Die Herstellung solcher porösen Formkörper geschieht durch das Füllen des Trägers, an das sich das Waschen, Trocknen und schließlich das Formen des Trägers anschließen (s. z. B. Hagen, J., 1996). Das Verfahren zur Herstellung eines metallaktivierten Trägerkatalysators ist schematisch in Abb. 1 wiedergegeben.

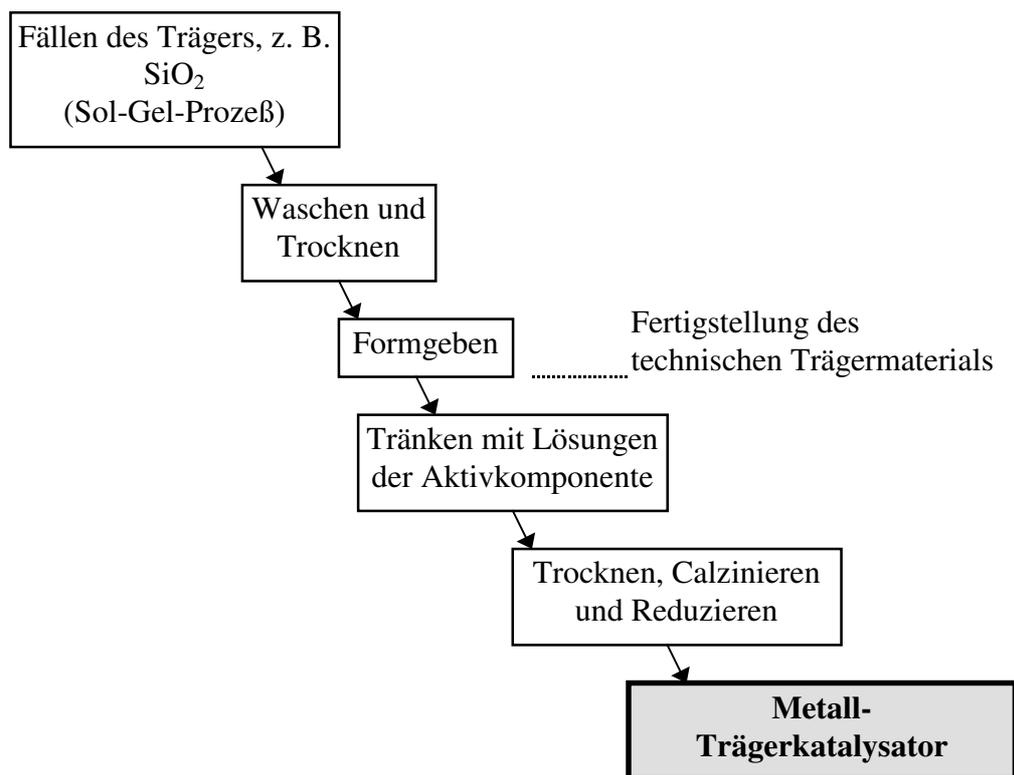


Abb. 1:

Schematische Darstellung eines gebräuchlichen Verfahrens zur Herstellung von Metall-Trägerkatalysatoren (vgl. a. Hagen, J., 1996)

Um das Füllen eines Siliziumdioxid-Trägers zu ermöglichen, kann beispielsweise eine Wasserglaslösung mit einer schwefelsauren Lösung gemischt werden, wobei sich ein Sol bildet, das sich beim Wasserentzug in ein Gel umwandelt. Zur Herstellung des definierten Formkörpers kann die Formgebung schon während dieser Sol-Gel-Umwandlung eine entscheidende Rolle spielen. Nach der Trocknung erfolgt durch z. B. Kneten, Extrudieren oder Verpressen die endgültige Formgebung des Trägermaterials. Die Formgebung hat einen erheblichen Einfluß auf die Wirkungsweise, Porosität und mechanische Festigkeit des heterogenen Katalysators. Zur Herstellung eines Metall-Trägerkatalysators wird der poröse Träger mit einer Lösung, die die Aktivkomponente enthält, getränkt und dann so durch Calzinieren und Reduzieren behandelt, daß das Metall - in der Regel ein Edelmetall (z. B. Platin oder Palladium) - auf der inneren Oberfläche des Trägers katalytisch aktiv ist. Solche edelmetalldotierten Trägerkatalysatoren werden beispielsweise in der Ethylenoxid-Herstellung, der Vinychloridsynthese und bei vielen selektiven Hydrierreaktionen eingesetzt. Die vorliegenden technischen Trägermaterialien (s. Anhang A) besitzen ein ausgeprägtes für den Stofftransport verantwortliches Makroporensystem, so daß es sinnvoll erscheint, die porösen Materialien mit mikroskopischen Methoden zu untersuchen.

Während die zur Verfügung gestellten Filtrationsmembranen der Firma BIA (Berlin) aus Polymer bestehen und als stationäre Phase in der Proteinchromatographie eingesetzt werden, sind die Filtrationsmembranen der Firma Solvay Deutschland (Hannover) poröse Materialien aus Kohlenstoff und kommen in Palladium-beladener Form für die Partikel- oder Mikroorganismenseparation zum Einsatz (vgl. Anhang A).

Zur bildanalytischen Untersuchung von porösen Sedimentgesteinen wurden sieben exemplarische Gesteinsproben von der Firma BEB (Hannover) zur Verfügung gestellt.

2.2 Allgemeines zur materialographischen Präparation

Sowohl in der Keramographie als auch in der Metallographie und Mineralogie entscheidet weitgehend die Probenpräparation über den Erfolg nachfolgender Untersuchungen. Bei der Probenpräparation sind die Möglichkeiten zu unerwünschten Artefakten zahlreich. Diese müssen durch geeignete Präparationstechniken vermieden werden. Für die keramische Probenuntersuchung kommen in erster Linie sowohl Anschliffe als auch durchstrahlbare Dünnschliffe für makroskopische und lichtmikroskopische Vergrößerungen in Betracht. In der keramographischen Praxis dominiert die mikroskopische Untersuchung im Auflicht, das heißt die Anschliffuntersuchung. Da früher das Schleifen ein wesentliches Bearbeitungsverfahren war und auch noch heute ist, erhielt diese Probenart die Bezeichnung Anschliff oder kurz: Schliff. Der Begriff soll für diejenigen Kompaktproben zur Auflichtmikroskopie beibehalten werden, bei der während der Präparation geschliffen und mechanisch poliert wurde. Ein einwandfreier Schliff ist eine repräsentative, handliche Probe, die eine randscharfe, plane, gut reflektierende Fläche enthält, auf der das Gefüge des zu analysierenden Materials eindeutig zu erkennen und zu beurteilen ist, und die möglichst keine von der Bearbeitung herrührenden Veränderungen aufweist. Der Präparationsaufwand in der Materialographie ist erheblich. Er steigt mit zunehmenden Forderungen an das Auflösungsvermögen zur Erkennung der lateralen Ausdehnung der interessierenden Objekteinheiten. Für nahezu alle Präparationsarbeitsgänge sind Geräte, Hilfseinrichtungen und Verbrauchsmaterialien entwickelt worden, die von einschlägigen Firmen auf dem Markt angeboten werden. Trotzdem erfordert die Probenpräparation vom Materialographen immer noch manuelle Geschicklichkeit und gediegene Erfahrungen. Die vollautomatisierte Probenpräparation nach einer einheitlichen Technologie für alle Werkstoffgruppen ist noch nicht verwirklicht. Daher gibt es insgesamt gesehen noch keine "Universalmethode", die den Untersuchungen an allen keramographischen, metallographischen und mineralogischen Materialien gerecht wird. Dennoch werden Versuche unternommen, die Anschliffpräparation immer mehr von einer handwerklichen zu einem maschinellen Vorgang zu entwickeln, der im Routinebetrieb auch voll automatisiert werden soll.

Aus den Abbildungsbedingungen der Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie und den optischen Eigenschaften der Probenoberfläche können allgemeingültige Forderungen an das Präparationsergebnis gestellt werden, die je nach Aufgabenstellung von den Probenbearbeitungsverfahren zu erfüllen sind. Von der Objektfeldgröße des Mikroskops aus betrachtet würde eine Probenfläche von wenigen Quadratmillimetern ausreichen. Aus praktischen und prüftechnischen Gründen wird die Untersuchungsfläche so gewählt, daß in der Regel eine handhabbare Probengröße entsteht. Bei Probenflächen von mehr als 6 cm^2 steigt der Präparationsaufwand überproportional an, wenn die zulässigen Ebenheitsabweichungen eingehalten werden sollen.

Die Präparation materialographischer Proben ist darauf ausgerichtet, das wahre Gefüge einer Probe offenzulegen. Mit einer systematischen Präparationsmethode gelingt dies am einfachsten. Wenn eine bestimmte Arbeitsroutine auf das gleiche Material angewendet wird, sollte man für jede Probe die gleiche Schliffgüte erwarten, was mit anderen Worten heißt, daß das Präparationsergebnis reproduzierbar sein muß. Die Durchführung der Schliffpräparation beruht auf vier Kriterien (z. B. Bjerregaard, J. *et. al.*, 1996):

1. Systematische Präparation

Bei der Probenpräparation gelten gewisse Regeln, die für die meisten Materialien Gültigkeit besitzen. Unterschiedliche Materialien mit vergleichbaren Eigenschaften bezüglich Härte und Duktilität reagieren ähnlich und benötigen bei der Präparation die gleichen Verbrauchsmaterialien. Nur mit Hilfe einer systematischen Abfolge der Präparationsschritte erhält man das gewünschte Präparationsergebnis.

2. Reproduzierbarkeit

Wenn Entwicklung und Anpassung einer Präparationsmethode abgeschlossen ist, sollte sie bei jeder Anwendung auf das gleiche Material die genau gleichen Resultate erzielen. Diese Forderung setzt allerdings Verbrauchsmaterialien hoher Qualität und gleichmäßiger Verarbeitung voraus.

3. Wahres Gefüge

Die Materialographie befaßt sich mit der Untersuchung einer Probenoberfläche, die theoretisch genau das Bild des zu untersuchenden Gefüges trägt. Im Idealfall sollten vor allem die häufig auftretenden Artefakte vermieden werden. Mit gewissen Einschränkungen ist die Präparation eines „Idealschliffes“ zwar für fast alle Materialien möglich, meistens jedoch zu aufwendig und unnötig. Primär bei Routineuntersuchungen braucht ein Schliff nur so gut präpariert zu sein, daß er eine zuverlässige Aussage über den Materialzustand liefert.

4. Kostenbewußte Präparation

Abgesehen von den Anforderungen an die Qualität der präparierten Oberfläche, sind besonders die Gesamtkosten der Präparation von Interesse. Dabei spielen die echte Präparationszeit, der gesamte Zeitaufwand für die Bearbeitung, sowie die Menge der Verbrauchsmaterialien für den gesamten Präparationsablauf eine wichtige Rolle. Hierbei kann nicht davon ausgegangen werden, daß die billigsten Verbrauchsmaterialien in jedem Fall die geringsten Kosten erzielen. Vielmehr muß die Standzeit der Verbrauchsmaterialien und die von ihnen erzeugte Oberflächenbeschaffenheit in Betracht gezogen werden. Bezogen auf die gesamte Präparationszeit, sind diese Gegebenheiten bei der Kostenkalkulation zu berücksichtigen.

2.3 Anfertigung von Anschliffen

Die Präparation von Anschliffen zur Untersuchung im Auflicht umfaßt im allgemeinen die folgenden Präparationsschritte:

1. Einbetten und Imprägnieren
2. Schleifen
3. Polieren

Die Reihenfolge dieser Präparationsschritte sollte unbedingt eingehalten werden. Andernfalls können bei Nichteinhaltung der Reihenfolge der genannten Präparationsstufen im ungünstigsten Fall irreparable Artefakte in der zu untersuchenden porösen Probe entstehen.

2.3.1 Das Einbetten und Imprägnieren

Sinn und Zweck des Einbettens ist das Erreichen einer leichteren Handhabung des zu untersuchenden Probenmaterials. Das Einbetten ist nicht nur bei unhandlich kleinen Proben angebracht, sondern auch dann, wenn nachfolgende Schleif- und Polierprozesse in automatisch arbeitenden Geräten erfolgen sollen, deren Halterungen bestimmte Probenformen erfordern. Das Imprägnieren bedeutet das Füllen (Infiltrieren) der Hohlräume von porösen Proben mit einem flüssigem Stoff, der anschließend fest wird. Ein solches Vorgehen ermöglicht bei der Verwendung eines kontrastreichen Füllmittels eine gute Hohlraum-Erkennbarkeit der im geebneten Zustand vorliegenden Probe. Um das Eindringvermögen zu erhöhen, wird entweder Überdruck angewandt oder aus den Hohlräumen die Luft evakuiert und anschließend die Flüssigkeit eingesaugt. Durch eine Überschlagsrechnung wurde nachgewiesen, daß flüssige Metalle bei einem Druck von etwa 200 bar in Poren $>0,1 \mu\text{m}$ Durchmesser eindringen und diese füllen (s. Rose, E.T. *et. al.*, 1974). Am häufigsten wird jedoch mit flüssigen Gießharzen imprägniert (s. z. B. Drozda, M. *et. al.*, 1979). Häufig wird dabei dem flüssigen Harz ein Farbstoff zugesetzt. Die Präparation poröser Proben ist nach wie vor problematisch und erfordert die sorgfältige Arbeitsweise eines geschulten Präparators. Die Ergebnisse der gemessenen Porenvolumens nach der optischen Auswertung und der Quecksilber-Auftriebsmethode stimmen nur unter Einhaltung bestimmter Präparationsbedingungen überein (s. Kap. 3.5). Um eine vergleichbare Porenwiedergabe im Rasterelektronenmikroskop als auch im Auflichtmikroskop zu erhalten, ist ebenfalls die Wahl der richtigen Probenbearbeitungsverfahren erforderlich. So fanden *Grasenick* und *Warbichler* (s. *Grasenick, F. et. al.*, 1979) heraus, daß die

lichtmikroskopische Porenwiedergabe nur bei der Anwendung des Endpolierens mit Suspensionen eine befriedigende Übereinstimmung mit der REM-Aufnahme zeigt.

Harzeinbettung

Bei der Harzeinbettung werden als Einbettmassen ausschließlich aushärtende Kunstharze verwendet. Die vielfältig zur Verfügung stehenden Kunststoffe werden in Thermoplaste und Duroplaste unterteilt. Die Thermoplaste werden auch nach mehrfachem Erwärmen und Erkalten bei erhöhter Temperatur plastisch. Die Duroplaste erhärten unter Druck-, Wärme- oder Katalysatoreinwirkung irreversibel zu nicht mehr erweichbaren Massen. Je nachdem, ob beim Einbetten eine äußere Wärmezufuhr erforderlich ist oder nicht, wird zwischen Warm- und Kalteinbetten unterschieden. Zum Warmeinbetten werden sowohl Duroplaste als auch Thermoplaste als Einbettmittel verwendet. Sie werden in Form von Granulat oder Granulatbriketten der Probe in einer Einbettform zugesetzt und in dieser über ihren Schmelzpunkt- oder Erweichungspunkt hinaus erhitzt (ca. 150°C). Die Duroplaste härten bei dieser Temperatur aus, während die Thermoplaste bis Raumtemperatur abgekühlt werden müssen, um zu erstarren.

Das Warmeinbetten wird am besten in einer Einbettpresse durchgeführt. In einer Einbettpresse besteht die Einbettform aus einem Stahlzylinder, in dem das Plastgranulat unter einem hohen Überdruck geschmolzen wird und so eine massive Einbettung mit einer guten Haftung zur Probe garantiert.

Zum Kalteinbetten werden zwei oder seltener auch mehr Substanzen, meist das Harz und ein geeigneter Härter, zu einer Flüssigkeit oder einem Brei angerührt und um die in einer Form liegenden Probe gegossen, wo sie zu einer festen Masse reagieren. Es gibt mehrere Mehrkomponentensysteme von Polymermaterialien, die sich zum Kalteinbetten eignen. Die üblichen Systeme basieren auf Acryl-, Polyester und Epoxidharzen (z. B. Lautenschlager, E., 1976; Zechlin, K., 1968). Die folgende Auflistung gibt einen Überblick über die wichtigsten Kunstharze:

1. Aminoplaste (Carbamidharze)

Aus Formaldehyd und Harnstoff lassen sich Eingießharze erzeugen, die außerordentlich klar und farblos sind. Das zähflüssige Gießharz ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

2. Vinylharze

Die gebräuchlichsten Kunstharze sind Polystyrol und Polymethylmethacrylat. Beide Harze sind klar und farblos. Das Polymethylmethacrylat ist unter dem Namen "Plexiglas" bekannt.

3. Polyesterharze

Diese Gießharze bestehen meistens aus Maleinsäure, die durch Esterbindung zu langen Kettenmolekülen verbunden wird. Diese Maleinsäureketten sind in monomerem Styrol aufgelöst. Polyesterharze sind nie vollständig transparent. Das Polymer weist immer mehr oder weniger deutliche Schlieren auf. Neben gelblichen bis bräunlichen Sorten gibt es auch farblose Polyesterharze, die aber mit der Zeit vergilben.

4. Epoxidharze

Epoxidharze werden sehr verbreitet als aushärtende Kunstharze verwendet. Die Epoxide weisen bei ihrer Aushärtung die geringste Schrumpfung auf. Wenn auch die Aushärtezeit relativ lang ist, so steht dem eine hervorragende Haftfähigkeit an fast allen Materialien gegenüber. Epoxide härten durch den Mechanismus einer Polyaddition mit Hilfe eines entsprechenden Härtungsmittels aus. Das ausgehärtete Epoxid besitzt duroplastische Eigenschaften und ist gegen angemessene Wärmeeinwirkung und chemischen Angriff unempfindlich. Bei der Vakuum- und Überdruckimprägnierung werden sie ebenfalls verwendet.

Die Einbettmassen müssen folgenden Anforderungen genügen:

- keine Beeinflussung der Probe
- geringer Schwund beim Erstarren
- gute Haftung an der Probe
- ausreichende mechanische Festigkeit für die nachfolgende Handhabung
- chemische Beständigkeit gegen die im Labor verwendeten Chemikalien

Entscheidend kann der Volumenschwund für die Qualität der Einbettung sein. Bei scharfkantigen oder kompliziert geformten Proben können leicht Risse zwischen Probe und Einbettmaterial selbst auftreten. Kalteinbettmassen mit großem Volumenschwund werden daher nur zum Einbetten von unkomplizierten Proben empfohlen.

Die vorliegenden porösen Materialien müssen für die bildanalytische Untersuchung der Porenstruktur imprägniert werden. Durch das Imprägnieren füllen sich alle mit der äußeren Oberfläche in Verbindung stehenden Poren mit Einbettmittel, und das empfindliche Material wird verstärkt und geschützt. Werden Harze für das Einbetten verwendet, so lassen sich mit dieser Technik nur Epoxide verarbeiten, denn nur sie haben sowohl eine ausreichend geringe Viskosität, als auch einen geringen Dampfdruck. Das Epoxid kann mit einem fluoreszierenden oder dunkelblauen Farbstoff angefärbt werden. Die mit Einbettmittel gefüllten Poren sind dann im fluoreszierenden bzw. im normalen Auflicht am Mikroskop leichter zu erkennen.

Eine reiche Auswahl an Harz/Härter-Systemen für die Kalteinbettung bietet die Firma STRUERS (s. Bjerregaard, J. *et. al.*, 1996, vgl. a. Scharfenberg, R., 1995). Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Harzeinbettungsvarianten mit unterschiedlichen Epoxidharz/Härter-Systemen angewendet (zur Durchführung der Harzeinbettung, s. Anhang B).

Einbettung mit flüssigem Metall

Als eine weitere Einbettungsmethode wurde die Imprägnierung poröser Materialien mit Hilfe von flüssigem Metall vorgestellt (s. Mehlhose, A., 1996). Die Ziele dieser Einbettungsmethode liegen darin, einerseits eine bessere Unterscheidung zwischen dem Feststoff und dem mit Metall imprägnierten Gasraum zu erreichen und andererseits die langen Aushärtzeiten der Epoxidharze zu umgehen. Während Epoxidharze in der Regel mehrere Stunden aushärten, reduziert sich die Dauer der „Aushärtung“ bei der Einbettung mit flüssigem Metall lediglich auf die Erstarrungszeit. Mit dieser Methode soll darüberhinaus der Forderung nachgegangen werden, die „wahre“ Porentextur poröser Materialien sichtbar zu machen. Analog des zur Charakterisierung des Makroporensystems oft angewandte Quecksilberporosimetrie-Verfahrens, ergibt sich die Möglichkeit, Makroporen poröser Materialien mit flüssigem Woodschen Metall zu füllen. Woodsches Metall - eine Legierung aus Blei, Bismut, Zinn und Cadmium - zeichnet sich durch seinen niedrigen Schmelzpunkt (eutektische Temperatur etwa 70°C) aus und ist aufgrund der geringen Arbeitstemperatur, des schnellen Erreichens der flüssigen Phase und angesichts der geringen Viskosität von flüssigem Woodschen Metall gut für das Imprägnieren und Einbetten geeignet (zur Durchführung der Metalleinbettung, s. Anhang B).

2.3.2 Das Schleifen und Polieren

Beim mechanischen Schleifen handelt es sich ausschließlich um einen spanabhebenden Vorgang (s. Bjerregaard, J. *et. al.*, 1996). Die allgemeine Definition des mechanischen Schleifens lautet (s. z. B. Burkart, W. *et. al.*, 1974): „Das Schleifen ist ein spanabhebendes Bearbeitungsverfahren, bei dem durch eine Vielzahl harter Kristalle (Schleifkörner) undefinierter Geometrie ein Werkstoffabtrag erzielt wird.“ Beim Schleifvorgang wird also Material von der Oberfläche des zu bearbeitenden Werkstückes abgehoben und Kratzer und Schleifspuren erzeugt. Je feiner das Schleifkorn ist, desto flacher und feiner sind die Schleifspuren.

Durch das Schleifen werden Rauigkeiten, die der mittleren Erhebung oder Vertiefung der Oberfläche entspricht, bis herab zu etwa 0,1 μm beseitigt. Die Oberflächeneinebnung durch Schleifen erfordert in der Regel mehrere Stufen mit jeweils abnehmender Rauigkeit. Je

nachdem, welche Rauigkeit der geschliffenen Fläche erreicht wird, spricht man von Grobschleifen (etwa 500 - 10 μm) und Feinschleifen (etwa 10 - 0,1 μm). Das Grobschleifen fungiert im wesentlichen als Planschleifvorgang. Das Planschleifen stellt sicher, daß sich alle Probenoberflächen gleichen, ungeachtet des ursprünglichen Zustandes und vorangegangener Behandlung. Wenn zudem mehrere Proben in einem Probenhalter gleichzeitig bearbeitet werden sollen, müssen sie alle in einer Ebene liegen, d. h. für weitere Präparationsstufen plan sein.

Je nachdem, ob unter Gasen (Luft, Schutzgas) oder unter Flüssigkeiten (in der Regel Wasser) geschliffen wird, unterscheidet man zwischen Trocken- und Naßschleifen. Hiervon hat sich das Naßschleifen in der Praxis aus folgenden Gründen durchgesetzt:

1. Der Abrieb wird durch die Flüssigkeit gebunden, wodurch ein staubfreies Arbeiten gewährleistet wird.
2. Kein Zuschmieren der Schleifpapiere durch Abrieb, so daß das Schleifmittel länger wirksam bleibt.
3. Infolge der Kühlwirkung der Flüssigkeit ist die Erwärmung der Probenoberfläche und somit die Gefahr einer oberflächlichen Zustandsänderung gering.
4. Eine gründliche Schliffreinigung zwischen den Schleifstufen kann eventuell entfallen.

Das gebräuchlichste Schleifmittel zum Naßschleifen ist das Siliziumkarbid (SiC), das festgebunden auf wasserbeständigen Papieren oder Geweben zur Anwendung kommt. Siliziumkarbid verfügt über eine hohe Härte, gute Schneidhaltigkeit (Standzeit) und Schneidfähigkeit und steht in geeigneten, gleichmäßigen Korngrößen zwischen etwa fünf und einigen hundert Mikrometern zur Verfügung. Meistens werden die Korngrößen der Schleifmittel in Körnungsnummern angegeben. Als Körnungsnummer gilt die Zahl der Maschen pro Quadratzoll, durch das die größten Schleifeteilchen gerade noch durchfallen (vgl. Tabelle 5 in Anhang C).

Genau wie das Schleifen bezweckt das mechanische Polieren die Einebnung der Schlifffläche (s. z. B. s. Bjerregaard, J. *et. al.*, 1996; Burkart, W. *et. al.*, 1974; Burkart, W., 1955; Burkart, W.; 1959). Der Unterschied zwischen Schleifen und Polieren liegt in der erreichbaren Oberflächenqualität. Diese ist durch Polieren immer besser, als durch Schleifen. Das mechanische Polieren ist ein sehr feines, spanabhebendes Bearbeitungsverfahren, das als direkte Fortsetzung des mechanischen Schleifens angesehen werden kann (s. z. B. Clinton, D.J., 1987). Die enge Verwandtschaft des Schleifens und Polierens geht auch daraus hervor, daß sich das Grob- bzw. Vorpolieren, bei dem Oberflächenrauigkeiten zwischen 10 und 1 μm abgetragen werden, mit dem Feinschleifen überschneidet. Auch der Feinpoliereffekt (Einebnung von Rauigkeiten zwischen 1 und 0,1 μm) kann vielfach noch durch das Feinschleifen erreicht

werden. Dagegen ist eine Rauigkeit unter $0,1 \mu\text{m}$ nur durch Feinst- oder Endpolieren zu erzielen.

Die Analogie zwischen mechanischem Schleifen und Polieren ist jedoch schon teilweise bei den Schleif- und Poliermitteln unterbrochen. Während zum Naßschleifen hauptsächlich Siliziumkarbid zur Anwendung kommt, sind zum Polieren hauptsächlich Diamant- und Oxidpulver in Gebrauch. Die Poliermittel sind durch Härte, Korngröße und Kornform eindeutig gekennzeichnet. Diese Merkmale bestimmen aber nicht allein die Effektivität einer Politur, sondern hierzu muß noch der Polierunterlage, der Poliergeschwindigkeit, dem Polierdruck, der Polierbewegung und anderen Faktoren, die durch die Poliermaschine festgelegt sind, Rechnung getragen werden. Im Gegensatz zu den Schleifmitteln werden Poliermittel als Aufschlämmungen in Wasser, öligen, leichtviskosen Schmiermitteln (Lubricanten) auf eine geeignete Polierunterlage, meistens Tücher, aufgetragen. Sie sind also nicht fest auf einer Unterlage gebunden wie die Schleifmittel. Daraus resultiert letztlich ein etwas anderer Abtragemechanismus als es beim Schleifen der Fall ist. Das Schmiermittel erfüllt die Bedingung, die Schneidkörner und das abgetragene Material in Schwebelage zu halten, so daß sich die Körner bewegen und ihre Schneidkanten von anhaftendem Probenmaterial befreien können. Richtige Dosierung von Schmiermittel ist notwendig, um eine gute Probenoberfläche zu erreichen, und auch um wirtschaftlich zu arbeiten.

Der Vorgang des Polierens ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt. Es existieren unterschiedliche Auffassungen über die theoretische Deutung des mechanischen Poliervorgangs. Die am meisten angegebene Erklärung ist die, daß beim Polieren unter dem Druck des Polierkornes zusammen mit der durch die Polierscheibe erzeugte Temperaturerhöhung ein Schmelzen der obersten Schicht der Probe eintritt und dadurch eine amorphe, polierte Oberfläche, die sogenannte Beilby-Schicht, entsteht (s. Samuels, L.E., 1982; Burkart, W. *et. al.*, 1974). Aufgrund des Abrollens der Polierkörner wird eine Materialbewegung durch plastisches Fließen hervorgerufen, bei der überhöhte Kratzerränder in Kratzervertiefungen gedrückt werden. Der Poliervorgang wird am idealsten sein, wenn die durch das Schleifen stehengebliebenen Erhöhungen ausreichen, um die danebenliegenden Vertiefungen gerade auszufüllen. Die Beilby-Schicht besteht aus stark verformtem, feinkristallinem Probenmaterial, das mit Oxiden und Poliertrümmern innig vermischt ist. Sie ist eine Verformungsschicht, die genau wie beim Schleifen zustandekommt, überlagert. Während die Schicht durch richtig geführte Polierprozesse vermieden werden kann, ist die Verformungsschicht grundsätzlich nicht vollständig zu unterdrücken. Sie kann aber in den Endpolierstufen so weit abgebaut werden, daß sie praktisch bedeutungslos wird. Ein zeitlich ausgedehntes Polieren in den feinen Stufen bringt auch die durch das Grobschleifen eingebrachte Verformungstiefe weitgehend zum Ver-

schwinden, wie aus der Darstellung in Abb. 2 hervorgeht, da die Verformungstiefe stark korngrößenabhängig ist.

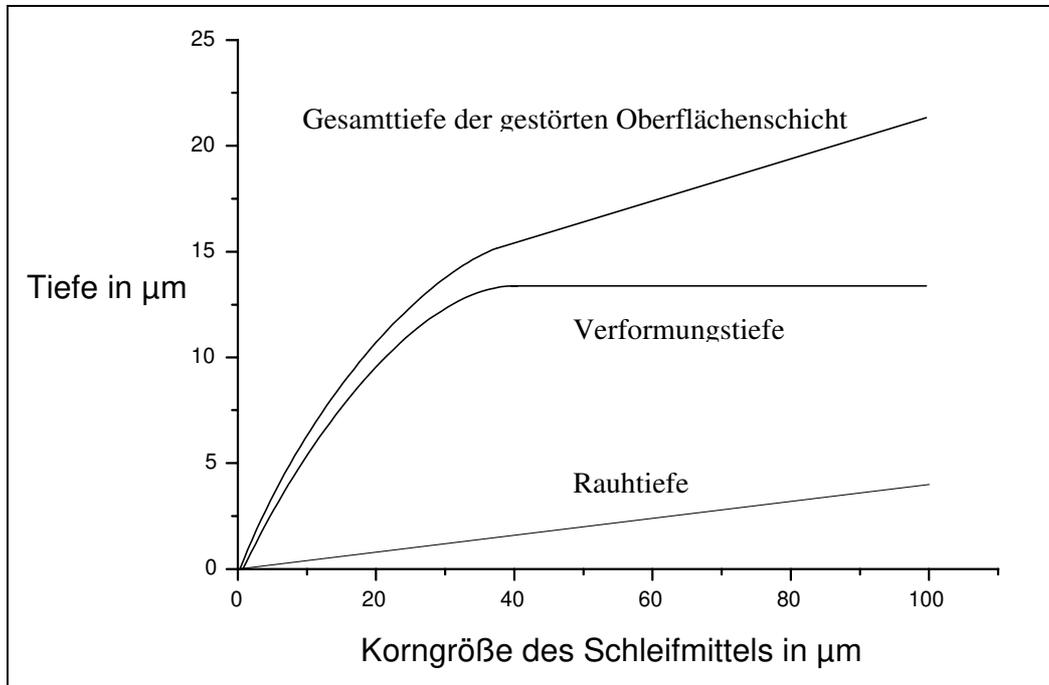


Abb. 2:

Rauh-, Verformungs- und Gesamttiefe in Abhängigkeit von der Korngröße
(s. Bjerregaard, J. *et. al.*, 1996)

Das Schleifen und Polieren findet auf einer automatischen Schleif- und Poliermaschine statt (zur Durchführung des Schleifens und Polierens, s. Anhang C). Um eine einwandfreie Probenpräparation zu gewährleisten, muß die Schleif- und Poliermaschine mit folgenden Funktionen ausgestattet sein:

1. Regelbare Andruckkraft
2. Regelbare Drehgeschwindigkeit von Probenteller und Probenhalter
3. Zuführung von Wasser und Schmiermittel für das Naßschleifen bzw. für die Politur

Die Präparationsparameter, die auf das jeweilige Probenmaterial optimal eingestellt werden müssen, sind im wesentlichen:

- die Wahl der Unterlage, d. h. des zu benutzenden Schleifpapiers und Polierts
- die Wahl des Schleif- und Poliermittels
- die Wahl der Körnung bzw. der Korngröße beim Schleifen und Polieren

- die Wahl des geeigneten Schmiermittels bei der Politur
- die Drehgeschwindigkeit mit der die Schleif- bzw. Polierscheibe rotiert
- die Andruckkraft mit der die Proben auf die Schleif- bzw. Polierscheibe gepreßt wird
- die Präparationszeit der jeweiligen Schleif- und Polierstufe

Es kommt auf die richtige Wahl dieser Präparationsparameter an, die im allgemeinen über den Erfolg des anzustrebenden Präparates entscheidet. Gelegentlich kann es an einem einzigen, vielfach leicht übersehbarem Faktor liegen, der zum Mißerfolg führt. Die starke gegenseitige Beeinflussung der Präparationsparameter macht dabei die Ermittlung eines optimalen Präparationsweges recht schwierig. Im folgenden wird eine Methode beschrieben, mit der es gelingt, auf der Basis der vorliegenden Materialien brauchbare und reproduzierbare Ergebnisse bei der Probenpräparation zu erzielen.

Die Vielfalt unerwünschter Präparationseffekte ist nicht gering. Folgende Liste beschreibt die am häufigsten auftretenden Artefakte bei der Schliffpräparation:

1. Kratzer

Kratzer sind Rillen in der Probenoberfläche, die im wesentlichen durch die Spitzen der Schleifkörner verursacht werden.

Gegenmaßnahmen: Reinigung der Proben und des Probenhalters nach jeder Stufe und Erhöhung der Schleif- und Polierzeiten um 25 bis 50 %.

2. Verformung

Es gibt zwei Arten der Verformung, die elastische und die plastische. Die elastische Verformung verschwindet mit der Wegnahme der Belastung, sprich der angelegten Andruckkraft auf die Schleif- und Polierscheibe. Die plastische Verformung (s. Abb. 2) wird auch als Kaltverformung bezeichnet. Von ihr stammen, nach Ausführung des Schleifens und Polierens, die Verformung unterhalb der Probenoberfläche. Die bleibenden plastischen Verformungen sind frühestens nach der Endpolitur zu beobachten.

Gegenmaßnahmen: Andruckkraft verringern, Schleif- und insbesondere die Polierzeiten erhöhen.

3. Schmierer

Die plastische Verformung weiter Probenbereiche wird als Schmierer bezeichnet. Beim Schmierer wird das Material nicht abgetragen, sondern über die Oberfläche geschoben. Der Grund liegt hauptsächlich in der Anwendung eines falschen Schleif-, Polier- oder Schmiermittels und eines nicht geeigneten Poliertuches.

Gegenmaßnahmen: Prüfen der Schmiermittelmenge; Poliertuch: die Schleifkörner werden bei zu hoher Stoßelastizität des Tuches zu tief in dieses hineingedrückt und können nicht mehr abtragen; Schleif- und Poliermittel: die Korngröße der Diamantkörner kann zu gering sein, weshalb die Partikel nicht in die Materialoberfläche eindringen und somit der Schneideffekt ausbleibt. Daher sollte gegebenenfalls gröbere Korngröße benutzt werden.

4. Kantenabrundung

Bei der Anwendung einer Polierunterlage mit hoher Stoßelastizität kann es vorkommen, daß hin zum Probenrand das Einbettmaterial stärker abgetragen wird, als die Probenoberfläche. Diese Erscheinung wird Kantenabrundung genannt.

Gegenmaßnahmen: Poliertuch mit niedriger Stoßelastizität benutzen.

5. Relief

Das Material unterschiedlicher Phasen wird unterschiedlich stark abgetragen. Der Grund liegt in der verschiedenen Härte oder Verschleißgeschwindigkeit der einzelnen Phasen.

Gegenmaßnahmen: Hartes Poliertuch verwenden und Präparationszeiten verringern.

6. Ausbrüche

Mit diesem Begriff werden Löcher bezeichnet, die entstehen, wenn Körner oder Teilchen die Probenoberfläche während des Materialabtrags verlassen. Ausbrüche kommen eher bei harten, spröden Materialien vor, als bei weichen und duktilen.

Gegenmaßnahmen: Andruckkraft auf die Schleifscheibe verringern; für die nötige Stabilität ist das Imprägnieren (s. Kap. 2.3.1) empfehlenswert.

7. Kometenschweife

Die nach ihrer charakteristischen Form bezeichneten Kometenschweife treten in Zusammenhang mit Einschlüssen oder Poren immer dann auf, wenn die Drehgeschwindigkeiten von Probenhalter und Polierteller stark voneinander abweichen.

Gegenmaßnahmen: Kontrolle der Polierdynamik, insbesondere der Relativgeschwindigkeit von Probenhalter und Poliertuch.

8. Eingedrückte Schleifmittel

Darunter werden lose Schleif- oder Polierpartikel verstanden, die sich in der Probenoberfläche festgesetzt haben.

Gegenmaßnahmen: Benutzung von Schmiermitteln hoher Viskosität und Poliertücher mit hoher Stoßelastizität verwenden.

9. Verschmutzung

Unter Verschmutzung wird solches Material verstanden, welches nicht von der Probe stammt und während des mechanischen Schleifens und Polierens auf der Probenoberfläche abgelagert wird.

Gegenmaßnahmen: Reinigung der Poliertücher, der Proben und des Probenhalters nach jeder Präparationsstufe. Der Probenhalter und die eingespannten Proben werden am besten in einem mit Wasser oder Ethanol befüllten Ultraschallbad gereinigt.

2.4 Anfertigung von Dünnschliffen

Dünnschliffe sind spanabhebend bearbeitete Schliffe, die eine Schichtdicke von etwa 20 Mikrometern besitzen und daher im Gegensatz zu Anschliffen auch im Durchlicht im Lichtmikroskop untersucht werden können. Eine sichere Methode zur Präparation von Dünnschliffen hat sich bei dem Unternehmen BEB (Hannover) durchgesetzt (zur detaillierten Beschreibung dieser Methode, s. Anhang D). Fünf Präparationsstufen sind für die Anfertigung von Dünnschliffen erforderlich:

1. Probeneinbettung
2. Dünnschneiden
3. Aufkitten der Probe auf einen Objektträger
4. Schleifen
5. Fertigstellen des Dünnschliffes

3 Aufnahme und Vorverarbeitung der digitalen Bilder

3.1 Erfassung und Darstellungsweise digitaler Bilder

Das zur Aufnahme der lichtmikroskopischen Bilder dienende Bildaufnehmersystem besteht aus den folgenden Komponenten:

- Hochleistungslichtmikroskop DM-RX (Leica, Wetzlar, s. Abb. 3)
- Farb- und Schwarzweißkamera (Stemmer, Puchheim, s. Abb. 3)
- Grafikkarte (Stemmer, *frame grabber*)
- Computer (PC)
- Bildverarbeitungsprogramm OPTIMAS (Stemmer)

Das Hochleistungslichtmikroskop DM-RX enthält im wesentlichen folgende Ausstattungen (s. dazu auch die Angaben zum Lichtmikroskop im Anhang E):

- Vergrößerungen: 50-, 100-, 200-, 500- und 1000fach
- Dunkel- und Hellfeld
- Auflicht und Durchlicht
- diverse Farbfilterblöcke
- UV-Lichteinrichtung mit entsprechenden Farbfiltern
- Aperturblende
- Regelung der Lichtintensität
- zwei senkrecht zueinander angeordnete Polarisatoren
- Schwarzweißkamera: CCD-Kamera CF-8 (*charge coupled device*, Kappa, Gleichen)
- Farbkamera: CCD-Kamera CF-15 (Kappa)

Die vergrößerten, vom Mikroskop herrührenden Lichtwerte werden von einer Halbleiterplatte (Analog-Digital-Wandler) der CCD-Kamera aufgenommen. Diese Bildsignale werden über eine Steuereinheit der Kamera zur der Grafiksteckkarte, die im Computer eingebaut ist, übertragen und hier - wie oben erwähnt - in ein codiertes, digitalisiertes Bildformat umgewandelt. Das vorliegende Bildaufnehmersystem arbeitet mit einer Zwei-Monitor-Lösung, d. h. das vom Mikroskop stammende Live-Bild und das Bildverarbeitungsprogramm sind durch zwei verschiedene Monitoren aus arbeitstechnischen Gründen voneinander lokal getrennt. Das digitalisierte Bild kann nach der Bildaufnahme mit Hilfe einer Bildverarbeitungssoftware bearbeitet, ausgewertet und abgespeichert werden. Während die Bildsignale durch eine MFG *multi frame grabber*-Steckkarte (Stemmer) codiert werden, können die aufgenommenen Bilder mit

dem Bildverarbeitungsprogramm OPTIMAS (Stemmer) bearbeitet werden. Neben einer Vielzahl von Bildbearbeitungs- und Auswertfunktionen von durch OPTIMAS identifizierten Helligkeitswerte, Flächen, Linien und Punkten auf dem Bild, verfügt dieses Bildverarbeitungsprogramm über einen Interpreter, der es gestattet, Makroprogramme auf der Basis digitaler Bildverarbeitung zu erstellen. Die Makrosprache ALI (*Analytical Language for Images*) ist dabei eng an die Programmiersprache C angelehnt. Eine Programmierung auf der Basis der Grafikkarte ohne Nutzung einer grafische Benutzeroberfläche - wie etwa die von OPTIMAS - ist ebenfalls möglich.

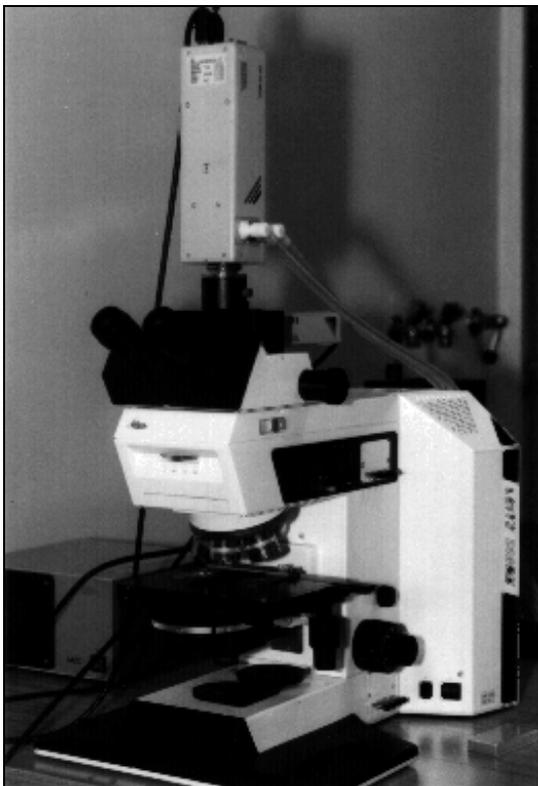


Abb. 3:
Lichtmikroskop DM-RX (Leica) mit Farb- und Schwarzweißkamera

Zum optischen System des Lichtmikroskops gehören die Beleuchtungseinrichtungen, Objektiv und Okular oder Projektiv. Nach der Abbeschen Theorie läßt eine mit kohärentem Licht beleuchtete Objekteinheit in der hinteren Brennebene des Objektivs eine für das Objekt typische Beleuchtungsfigur ausgesandte Licht interferierte in der Zwischenbildebene und erzeugt damit das mit dem Okular zu beobachtende Bild. Das Auflösungsvermögen des Mikroskops wird dadurch bestimmt, daß zwei kleine Objekte noch als getrennt gesehen werden (s. z. B. Neumann, A., 1977). Der Abstand der Objekte bei dem das passiert, wird mit d_0 bezeichnet. Bedeutet d_0 der Abstand zweier eng benachbarter, beleuchteter Objektpunkte, dann ist die Auflösungsgrenze d_{gr} durch die Beziehung

$$d_{\text{gr}} = \lambda/n \cdot \sin \alpha \quad (1)$$

gegeben. λ kennzeichnet die Lichtwellenlänge, n die Brechzahl des Mediums zwischen Probe und Objektivfrontlinse und α den halben Öffnungswinkel des Objektivs.

Die numerische Apertur ε ist der Wert, der den Sinus des halben Öffnungswinkels (α) des Objektivs angibt. Das gilt nur, wenn sich Luft zwischen Objektiv und Präparat befindet. Exakter formuliert muß man daher noch den Brechungsindex des Immersionsmediums berücksichtigen. Daher gilt die Formel:

$$\varepsilon = n \cdot \sin\left(\frac{1}{2} \cdot \alpha\right) \quad (2)$$

Die Gesamtvergrößerung des Mikroskops berechnet sich aus der Maßstabszahl des Objektivs multipliziert mit der Vergrößerung des Okulars und gegebenenfalls multipliziert mit der Zwischenvergrößerungen. Darüberhinaus unterscheidet man die Vergrößerung vom Abbildungsmaßstab. Während die Vergrößerung immer auf den Eindruck des Auges bezogen ist, ist der Abbildungsmaßstab immer eine ausmeßbare Größe. Betrachtet man etwas mit dem Auge aus einer Entfernung von 250 mm, so spricht man von einer Vergrößerung von 1x. Ist die Entfernung 500 mm, aus der man es betrachtet, so sieht man das Objekt nur noch halb so groß, die Vergrößerung ist jetzt nur noch 0.5x. Entscheidend ist der Sehwinkel unter dem man etwas sieht. Beim Blick in das Mikroskop wird der Sehwinkel, unter dem man das Objekt sieht, vergrößert, und zwar genau um den Faktor, der sich aus der oben genannten Rechnung für die Gesamtvergrößerung ergibt. Das bedeutet nicht, daß man den gesamten Sehwinkel auch in das Auge abbildet. Begrenzt wird der Sehwinkel durch das Sehfeld. Der Abbildungsmaßstab kommt immer dann in Betracht, wenn man ein Bild erzeugt, das man mit einem Maßstab vermessen will. Will man ausgehend von einem mit dem Lichtmikroskop aufgenommenen Bild wissen, wie groß ein Objektdetail im Präparat war, so erhält man die Originalgröße, indem man das Detail im Bild ausmißt und durch die Gesamtvergrößerung teilt.

Die in der Mikroskopie definierte Tiefenschärfe ist die Abbildungstiefe (in mm) und bedeutet die Gesamttiefenschärfe bezogen auf das Auge. Der Bereich ober- und unterhalb der Fokusebene, der noch als scharf abgebildet wahrgenommen wird. Da das Auge ein begrenztes Auflösungsvermögen hat, sollte man die Vergrößerung so wählen, daß das Auge sie noch auflösen kann. Das ist - nach Abbe - immer der Fall, wenn die Vergrößerung zwischen dem 500fachen und 1000fachen der numerischen Apertur des Objektivs liegt. Liegt die Gesamtvergrößerung darüber, so spricht man von leerer Vergrößerung. Das Objektiv kann die Strukturen nicht

mehr auflösen. Liegt die Gesamtvergrößerung darunter, so kann das Auge die Einzelheiten nicht mehr erkennen.

Als Arbeitsabstand wird in der Lichtmikroskopie der Abstand zwischen der Objektivfrontfassung und der Fokusebene bezeichnet. Mit zunehmender numerischer Apertur verringert sich der Arbeitsabstand.

Während bei einer Dunkelfeldbeleuchtung am Lichtmikroskop das benötigte Licht parallel zur Oberfläche des zu begutachtenden Objektes geleitet wird, wird bei der Hellfeldbeleuchtung das Licht senkrecht von oben auf die Probe geführt. Da die Dunkelfeldbeleuchtung vorwiegend zur Sichtbarmachung von Vertiefungen, Rissen und Relief in der Probe geeignet ist, werden in dieser Arbeit die Bilder zur Darstellung der Porentexturen aus ebenen Anschliffen ausschließlich im Hellfeld aufgenommen.

Beim Elektronenmikroskop wird der Wellencharakter von Elektronen dazu ausgenutzt, Objekte analog zum Lichtmikroskop vergrößert abzubilden. Nach de Broglie besitzen Teilchen im relativistischen Fall eine Wellenlänge λ , die durch die Beziehung

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\sqrt{2 \cdot E \cdot E_0 \cdot (1 + E / 2E_0)}} \quad (3)$$

bzw. bei kleineren Geschwindigkeiten durch

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\sqrt{2 \cdot E \cdot E_0}} \quad (4)$$

gegeben ist, wobei E_0 die Ruheenergie ($= m \cdot c^2$) und E die kinetische Energie (bei Elektronen, die mit der Spannung U beschleunigt wurden: $E = e \cdot U$, $e =$ Elementarladung) bezeichnet. Hieraus folgt für nicht relativistische Elektronen, die mit einer Spannung von 100 kV beschleunigt wurden eine Wellenlänge von $\lambda = 0,0037$ nm. Dies ist etwa 10^5 mal kleiner, als die Wellenlänge von sichtbarem Licht.

Emittiert von einer Glühkathode werden die Elektronen in einer Hochvakuumapparatur bei genügend hoher freier Weglänge beschleunigt. Im Gegensatz zur Lichtmikroskopie verwendet man in Elektronenmikroskopie magnetische Linsen, die durch Magnetfelder die Bahn der Elektronen umlenken. Beim Rasterelektronenmikroskop (REM, engl. *scanning electron microscope*) erfolgt die Bilderzeugung, indem der Elektronenstrahl zeilenweise über das Objekt gelenkt wird, die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen in einem Elektronenmultiplier nachgewiesen und mit Hilfe einer Detektorplatte auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht wird (s. z. B. Ohnsorge, J. et. al., 1978). Da die Nachweiswahrscheinlichkeit für Sekundärelektronen sehr hoch ist, kann mit einem schwachen primären Elektronenstrahl gear-

beitet werden, der nicht das Präparat zerstört. Außerdem kann man mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie dicke Präparate verwenden, denn die Elektronen müssen nicht das Präparat durchdringen. Dies entspricht der optischen Auflichtmikroskopie. Die Objektpräparation beim Rasterelektronenmikroskop ist relativ einfach. Nichtleitende Proben - wie die vorliegenden porösen Proben - würden bei Elektronenbeschuß Bereiche mit hoher negativer Ladung erhalten. Das dadurch aufgebaute elektrische Feld würde den primären Elektronenstrahl unkontrolliert ablenken und defokussieren. Daher müssen diese Proben mit einem leitfähigen Überzug aus Metall (meistens Gold) oder Kohlenstoff beschichtet werden.

Um verschiedene Phasen innerhalb einer Probe unterscheiden zu können, ist die Anwendung des sogenannten Materialkontrastes nötig. Ausgangspunkt für elektronenmikroskopische Aufnahmen mit Materialkontrast ist die Änderung der Ausbeuten an Rückstreuelektronen zwischen unterschiedlichen Phasen. Bei den präparierten porösen Materialien sollte man so zwischen mit Metall gefülltem bzw. ungefülltem Hohlraum und der Feststoffphase (z. B. Al_2O_3) hinreichend unterscheiden können. Allerdings ist durch die Anwendung des Materialkontrastes die elektronenmikroskopische Vergrößerung begrenzt, so daß bei modernen Rasterelektronenmikroskopen diese maximale Auflösungsgrenze bei etwa 1:40000 liegt. Ohne Materialkontrast läßt sich zwar das Auflösungsvermögen um etwa das zwei- bis dreifache erhöhen, jedoch sind die so erzeugten REM-Bilder für den Zweck des Phasenkontrastes in der Regel unbrauchbar.

Für die Untersuchung der präparierten porösen Proben werden folgende Aufnahmetechniken eingesetzt:

Technisches Trägermaterial → Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie im Auflicht am Anschliff

Poröses Filtermaterial → Lichtmikroskopie im Auflicht am Anschliff

Poröses Sedimentgestein → Lichtmikroskopie im Durchlicht am Dünnschliff

Die Bilderfassung eines Bildverarbeitungssystems ist durch die Umwandlung von Licht- oder Intensitätssignalen eines Objekts in eine quantisierte, codierte Form von Helligkeits- oder Farbwerten gekennzeichnet. Bei dieser Bildcodierung wird das Bild in eine Zahlenmatrix zerlegt, die vom Rechner ausgewertet werden kann. Die Zahlenmatrix wird im allgemeinen mit Hilfe des Rechners und einem daran angeschlossenen Monitor wieder in separate Farb- oder Helligkeitswerte, die einzelnen Bildpunkten (Pixel) des Bildes zugeordnet werden, zurückkonvertiert. Das so beispielsweise erhaltene Grauwertbild muß soviel Detailinformation enthalten, daß der visuelle Betrachter zur Bildinterpretation die wesentlichen Eigenschaften des abgebildeten Gegenstandes erkennen kann.

Mathematisch gesehen wird ein ebenes Bild als eine Funktion $g(x,y)$ mit den zwei örtlichen Variablen x und y betrachtet. Der Funktionswert g entspricht im Fall eines Schwarzweißbildes dem Helligkeits- oder Grauwert eines Bildpunktes (Pixels) mit den Koordinaten x und y . Die meisten Bilder werden im sogenannten ganzzahligen INTEGER 8-Bit-Modus abgelegt, d. h. es sind $2^8 = 256$ diskrete Graustufen je Pixel möglich. Jeder einzelne Bildpunkt wird dann als sog. *Byte* abgespeichert. Um Bilder im Digitalrechner verarbeiten zu können, müssen also die Grauwerte und die Ortsvariablen quantifiziert und diskretisiert werden. In Abb. 4 ist als Beispiel ein Ausschnitt eines 256-Graustufenbildes in codierter Form - in der sogenannten *bit-map*-Form - gezeigt.

31	32	47	61	19	60	94	101	234	240
20	30	45	67	78	13	20	134	100	120
1	0	17	23	44	90	160	150	111	117
3	200	214	248	249	22	57	99	186	100
10	169	233	255	228	231	206	149	34	110
2	9	198	152	49	116	4	115	19	50
61	22	244	77	21	171	230	58	153	39
10	71	60	247	1	96	31	148	32	129
79	36	20	181	102	223	175	89	66	230
9	13	6	54	165	208	169	133	24	27

Abb. 4:

Codierte Darstellung eines 256-Graustufenbildes (Kasten entspricht Bildpunkt; Zahl entspricht Graustufe)

Die Auflösung der digitalen Bilder von einem modular aufgebauten Bildverarbeitungssystem kann unter Umständen durch das Auflösungsvermögen der Zeilenkamera festgelegt sein. Im vorliegenden Aufnahmersystem wurde eine solche CCD-Kamera installiert, deren Auflösung mit der Auflösungsgrenze des sichtbaren Lichts (entspricht etwa 1000fache Vergrößerung) konform ist. So beträgt das Auflösungsvermögen bei einer 1000fachen Vergrößerung am Lichtmikroskop 170 nm, was der Kantenlänge eines Pixels entspricht. Üblicherweise besteht ein solches digitales Bild aus mehreren tausend Bildpunkten. Die mit dem vorliegenden Aufnahmersystem erzeugten Bilder haben eine Größe von 720*573 Pixeln, so daß die Aufnahmen bei einer 1000fachen Vergrößerung einen Ausschnitt der Probe von 125 μm *100 μm wiedergeben. Mit dieser Auflösung ist der gesamte obere Bereich des Makroporensystems (Porenweiten > 100 nm) erreichbar. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops können hingegen sogar Porenweiten des unteren Makroporensystems sichtbar gemacht werden.

Aufgrund der Vielzahl von Elementen, die im allgemeinen eine digitale Bildmatrix enthält, können den Bildern auch statistische Eigenschaften zugeordnet werden. So sind Graustufenhistogramme ein wichtiges Hilfsmittel der statistischen Analyse. Zur Berechnung der Grauwert-

häufigkeit oder des Histogramms eines Bildes werden einzelne Bildpunkte einer bestimmten Graustufe in ihrer Häufigkeit abgezählt und über die Grauwertskala aufgetragen (s. Abb. 5).

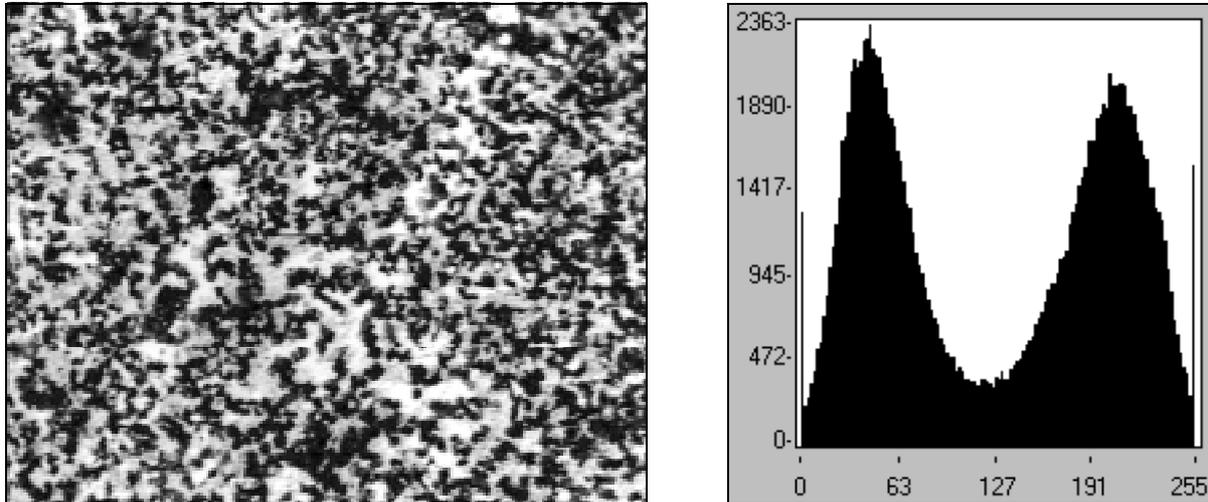


Abb. 5:

Links: 256-Graustufenbild der präparierten Filtermembran GMA-EDMA (BIA, Lichtmikroskopaufnahme, Vergrößerung 1:1000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 125 µm, hell = mit Woodschem Metall gefüllter Hohlraum, dunkel = Feststoff)
 Rechts: Graustufenhistogramm des 256-Graustufenbildes
 (Abszisse: Graustufe; Ordinate: Anzahl zugehöriger Pixel)

Zur Klassifizierung von digitalen Bildern wird vielfach eine Einteilung wie folgt zugrundegelegt (s. z. B. Abmayr, W., 1994):

Binäre, logische Bilder:

Binärbilder sind Bilder, die nur zwei Quantisierungsstufen aufweisen (vgl. Kap. 3.4). Der Wert 1 entspricht Objekt und der Wert 0 entspricht Untergrund. Üblicherweise wird dabei dem Objekt die Graustufe 255 (weiß) und dem Hintergrund die Graustufe 0 (schwarz) zugeordnet.

Graubilder:

Graubilder bestehen aus ganzen, positiven und nach oben begrenzten Zahlen, wobei der Wert dieser Zahlen Graustufen entsprechen. Im Regelfall haben die schwarzen Punkte eines Bildes den Grauwert 0 und weiße Punkte den Grauwert 255.

Farbbilder:

Im RGB-System bestehen Farbbilder aus drei Graubildern mit Grauwerten für die Grundfarben Rot, Grün und Blau (RGB). Durch eine additive Farbmischung dieser Grundfarben erhält man die Farbe Weiß. Mischt man die Grundfarben mit unterschiedlichen Intensitäten, so können im Prinzip fast alle Farbtöne erzeugt werden.

3D-Bilder:

Wenn man den Ortskoordinaten x und y noch eine z -Komponente senkrecht zur (x,y) -Ebene hinzufügt, so erhält man ein 3D-Bild (mehr dazu in Kap. 5).

Bildfolgen:

Bildfolgen sind zeitlich variierende Bildsequenzen, wobei sich bewegende Objekte aufgezeichnet werden.

Eine Bilddatenreduktion bedeutet das Weglassen von nicht interessierenden Objekten eines Bildes. Bilddatenreduktionen sind auch häufig mit einer Reduzierung der Grauwerte verbunden. So ist z. B. die Erzeugung von Binärbildern aus Graustufenbildern eine Bilddatenreduktion. Eine Rekonstruktion des Originalbildes ist aus dem reduzierten Bild allerdings nicht mehr möglich. Eine Bilddatenkompression hingegen ist mit einer neuen Codierung des Informationsinhaltes des Bildes gekoppelt, wobei im allgemeinen keine Informationsverluste auftreten. Diese neue Codierung dient dazu, den Speicherbedarf eines digitalen Bildes zu verringern. Bei *Abmayr* (s. *Abmayr, W.*, 1994) sind einige Bildkompressionsverfahren aufgeführt.

3.2 Bildvorverarbeitungsmethoden

Das Ziel der Bildvorverarbeitungsmethoden ist, das mit Hilfe eines modular aufgebauten Bildverarbeitungssystems augenommene Ursprungsbild so zu verbessern, ohne dabei den Informationsinhalt des Ausgangsbildes für die spätere Auswertung wesentlich zu verändern. Die Verbesserung des Bildes ist notwendig, um die vielfach durch opto-elektrische Fehler von Mikroskop und Kamera herrührenden Artefakte auf ein Minimum zu reduzieren. Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen kommen folgende Korrekturmethode in Frage:

1. Beleuchtungskorrektur aufgrund inhomogener Beleuchtung der Probe
2. Erhöhung des Bildkontrastes
3. Senkung des Rauschanteils

Um eine Verbesserung bei den rasterelektronenmikroskopischen Bildern am Anschliff und den Durchlicht-Aufnahmen am Dünnschliff hervorzurufen, ist lediglich das Senken des Rauschanteils im Bild erforderlich.

Bei allen Bildverarbeitungsoperationen wird ein Operator F auf ein Eingangsbild $B(i,j)$ angewendet und dadurch ein Ausgangsbild $A(x,y)$ erzeugt:

$$A(x,y) = F\{B(i,j)\} \quad (5)$$

Eine Einteilung von Bildverarbeitungsoperationen wird beispielweise von Abmayr, W. (1994) wie folgt gemacht:

- global: alle Bildpunkte des Bildes beeinflussen den bearbeiteten Bildpunkt
- lokal: jeder Bildpunkt wird nur von seiner direkten Umgebung beeinflusst
- Bildpunkt bezogen: jeder Bildpunkt ist unabhängig von seiner Umgebung und hängt nur von einem Punkt des Eingangsbildes ab
Beispiel: Rotation, Translation, Verkleinerung und Vergrößerung von Bildern
- homogen: der Operator ist unabhängig von der Bildkoordinate
Beispiel: Mittelwertfilter (s. o.)
- inhomogen: verschiedene Stellen im Bild werden mit einer verschiedenen Verarbeitungsfunktion bearbeitet

Da für die 3D-Rekonstruktion der porösen Materialien (s. Kap. 4) gleiche Lichtverhältnisse bei der Bilderfassung erforderlich sind, muß vor Beginn der Datenaufnahme eine Kalibrierung

von Helligkeit und Kontrast stattfinden. Hierzu wird eine homogene Standard-Referenzprobe mit bekanntem mittleren Grauwert unter das Mikroskop gelegt und alle Einstellmöglichkeiten von Mikroskop und Bildverarbeitungsprogramm, die die Helligkeit des Bildes beeinflussen, so justiert, daß der durch das Bildverarbeitungsprogramm ermittelte Grauwert mit dem Grauwert des Standards übereinstimmt. Anschließend ist die Veränderung sämtlicher Parameter, die auf die Helligkeit des Bildes Einfluß haben, zu vermeiden.

Nach der Kalibrierung der Lichtverhältnisse erfolgt generell eine Ausleuchtungskorrektur an jedem aufzunehmenden Bild. Eine Ausleuchtungskorrektur ist nötig, weil bei der Bilderfassung Inhomogenitäten der Beleuchtung, Fehler am opto-elektrischen Wandler oder Inhomogenitäten der zu untersuchenden Probe dazu führen können, daß das aufzunehmende Bild ungleichmäßig ausgeleuchtet ist. Oftmals verursacht die Apertur des Objektivs eine ungleichmäßige Beleuchtung des Bildes. Diese fast nie vollständig zu beseitigenden Artefakte im Bild können mit Hilfe von Bildverarbeitungsoperationen, entweder einer sogenannten *Shading*-Korrektur (s. Abmayr, W., 1994) oder einer polynomischen Anpassung der Graustufen, weitgehendst unterdrückt werden. Um zu prüfen, ob eine Ausleuchtungskorrektur erforderlich ist, wird das Bild mit Hilfe von vier Linien eingeteilt (s. Abb. 6). Danach wird jeweils der mittlere Grauwert entlang dieser Linien bestimmt. Wenn sich eine der vier Linien um mehr als zehn Graustufen vom mittleren Grauwert einer anderen Linie unterscheidet, so gilt das Bild als ungleichmäßig ausgeleuchtet, und es wird die Ausleuchtungskorrektur aktiviert (s. a. Scharfenberg, R., 1995). Am Beispiel des ungleichmäßig ausgeleuchteten Bildes in Abbildung 6 des präparierten technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard) wird die Wirkungsweise der Ausleuchtungskorrektur nach der polynomischen Anpassung demonstriert.

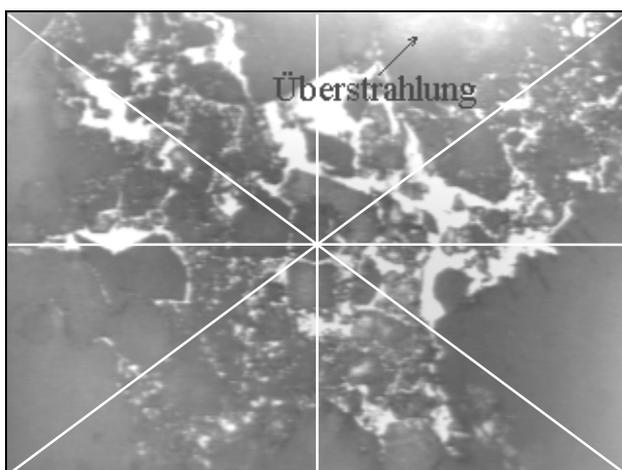


Abb. 6:

Unausgeleuchtete Aufnahme des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard), aufgenommen mit dem Lichtmikroskop DM-RX (Leica, Vergrößerung 1:1000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 125 µm, weiß = mit Woodschem Metall gefüllter Porenraum, grau = Feststoff)

In Abbildung 6 ist ein überstrahlter Bereich eines 256-Graustufenbildes des technischen Trägermaterials gezeigt. Im ungünstigen Fall würden solche überstrahlten Bereiche vom Bildverarbeitungsprogramm als Gasraum fehlinterpretieren. Um derartige Fehler zu verringern, wer-

den feststoff-repräsentierende Bereiche des Bildes, welche Graustufenprofile mit hohen Graustufengradienten aufweisen, mittels einer *Fit*-Funktion geglättet (s. Abb. 7).

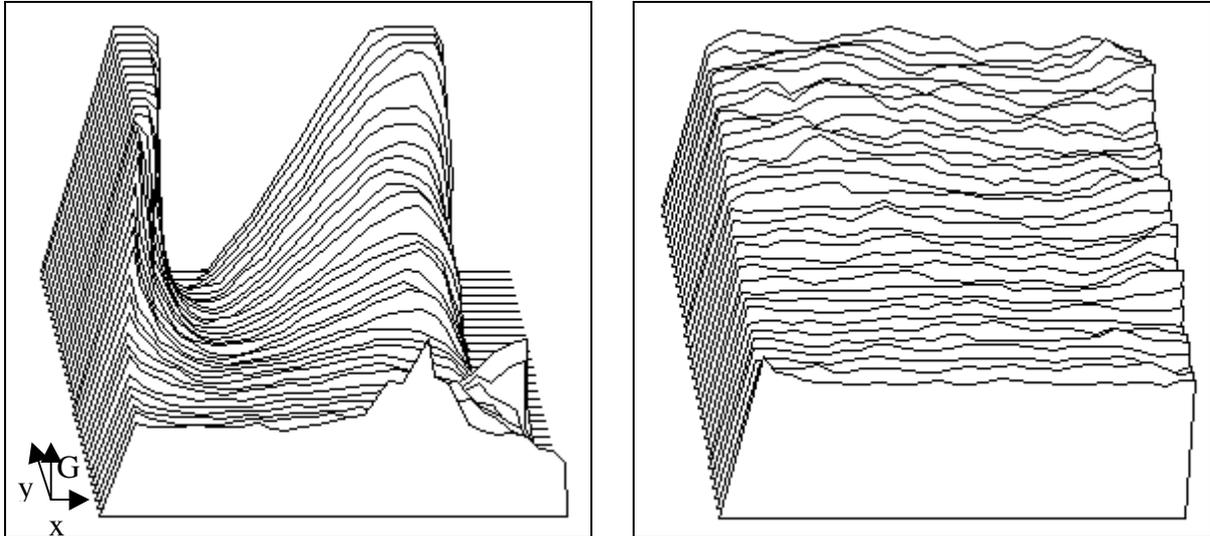


Abb. 7:

Links: 3D-Graustufenprofil $G(x,y)$ des überstrahlten Bereiches im 256-Graustufenbildes von Abb. 6

Rechts: 3D-Graustufenprofil $G(x,y)$ als Ergebnis der Anwendung der polynomischen Anpassung von Graustufen auf das Bild in Abb. 6

Wendet man diese Ausleuchtungskorrektur auf den ungleichmäßig ausgeleuchteten Ausschnitt der Porentextur des technischen Trägermaterials an, erhält man ein gleichmäßig ausgeleuchtetes Bild, wie Abbildung 8 verdeutlicht.

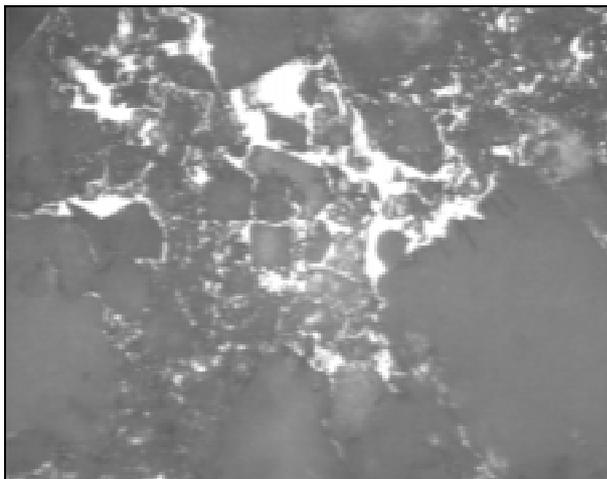


Abb. 8:

Korrigiertes Bild als Ergebnis der Anwendung der polynomischen Anpassung von Graustufen auf das Bild in Abb. 6

Um für die Unterscheidung zwischen Hohlraum und Feststoff einen genügend hohen Kontrast zu erzielen, können Bildpunktoperationen, eine Untergruppe der lokalen Operationen, auf der

Basis sogenannter *Look-up*-Tabellen angewendet werden. Bei diesem Verfahren werden Grauwerte von Bildpunkten eines Eingangsbildes $B(x,y)$ in ein Ausgangsbild $A(x,y)$ transformiert, wobei die Umgebung von jedem einzelnen Pixel unberücksichtigt bleibt. Bildpunktoperationen auf der Basis von *Look-up*-Tabellen gewichten die Graustufenverteilung eines Bildes. Dabei wird die Grauwertskala des Eingangsbildes durch eine Funktion oder Wertetabelle in eine neue Grauwertskala des Ausgangsbildes umgewandelt. Bezeichnet man den Inhalt des Eingangsbildes als Adresse x , so werden bei einem 8-Bit-Speicherchip 256 Graustufenwerte in die gleiche Anzahl an Ausgangssignalen y im Ausgangsbild transformiert (s. Abb. 9):

$$y = \text{LUT}(x) \tag{6}$$

$$\Leftrightarrow A(x, y) = \text{LUT}(B(x, y)) \tag{7}$$

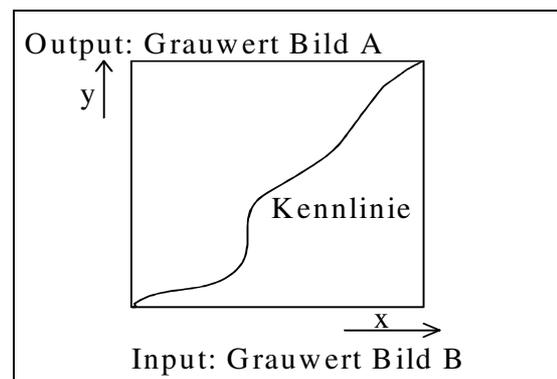
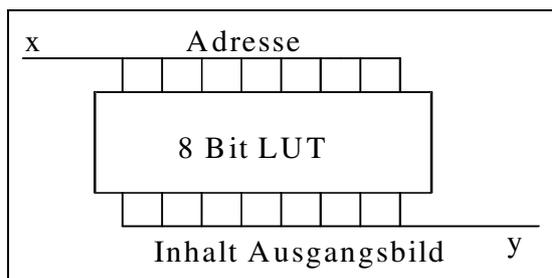


Abb. 9:

Links: LUT-Verfahren am Beispiel eines 8-Bit-Speichers mit den Grauwerten des Eingangsbildes als Adresse x und dem Inhalt der Grauwerte des Ausgangsbildes als Antwort y (s. z. B. Abmayr, W., 1994)

Rechts: *Look-up*-Kennlinie

Die Übertragungskennlinie kann auch eine analytisch darstellbare Funktion sein. Im Regelfall ist diese Funktion die Winkelhalbierende ($y = x$, s. Abb. 10). Bei den mit Woodscher Legierung präparierten Proben erscheint es für eine optimale Unterscheidung zwischen Porenraum und Feststoff sinnvoll, den gasraum-repräsentierenden Teil des 256-Graustufenbildes gegenüber den feststoff-repräsentierenden Bereichen stärker hervorzuheben. Dies gelingt beispielsweise durch eine Erhöhung des Kontrastes mit Hilfe einer Gaußschen LUT-Funktion (s. Abb. 10). Hierbei werden sämtliche Bildpunkte mit einer Graustufe von 127 bis 255 aufgehellt, alle anderen etwas abgedunkelt. Die Wirkung einer Gaußschen LUT-Funktion wird anhand Abbildung 10 verdeutlicht.

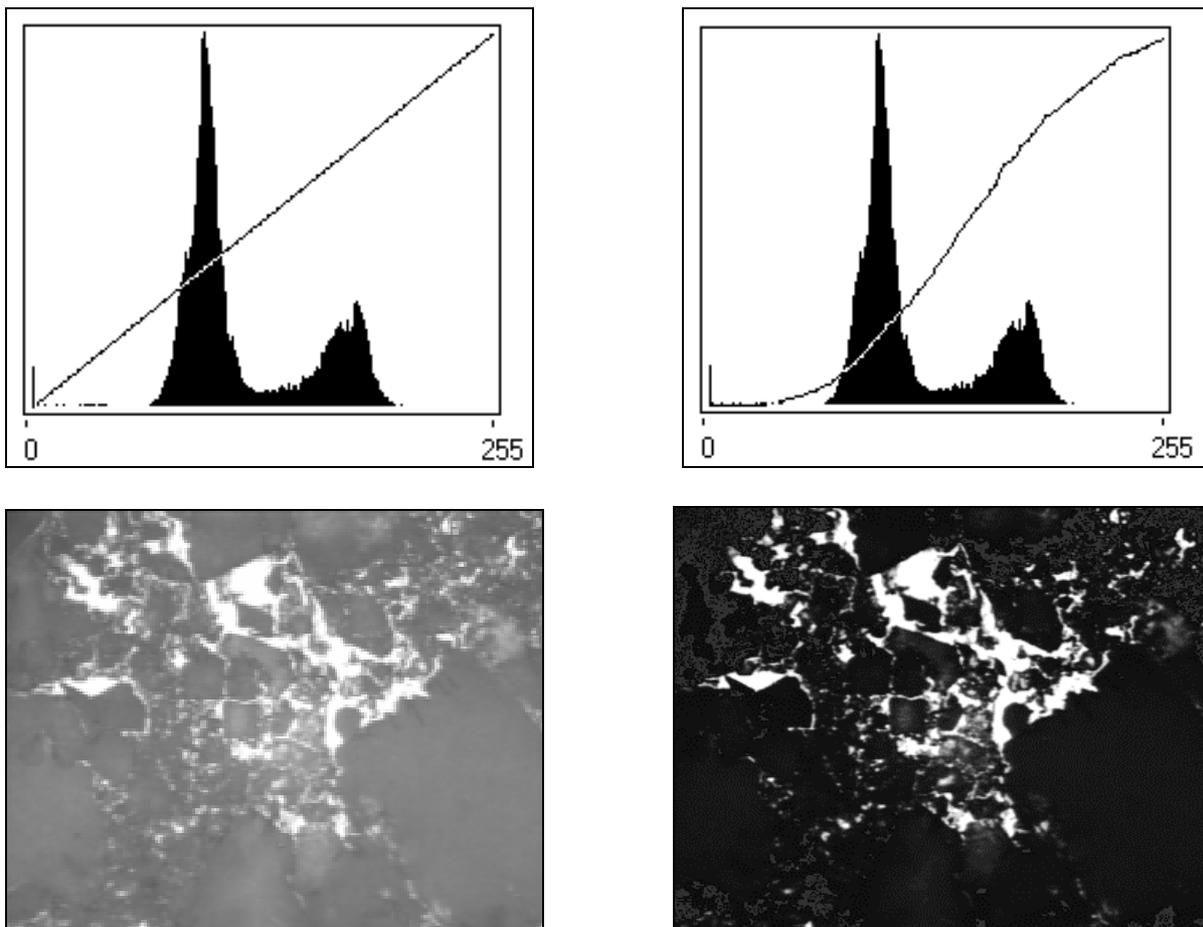


Abb. 10:

Kontraststeigerung durch die Anwendung des LUT-Verfahrens

Links: LUT-Kennlinie nach der Funktion $y = x$ mit Graustufenhistogramm für das Graustufenbild links unten

Rechts oben: LUT-Kennlinie nach einer Gaußschen Funktion mit dem Graustufenhistogramm des Graustufenbildes links unten

Rechts unten: Kontrastreiches Bild als Ergebnis der Anwendung des LUT-Verfahrens auf das Bild unten links

Wie anhand Abbildung 10 zu erkennen ist, wird der mit Woodschem Metall gefüllte Porenraum mit Hilfe des LUT-Verfahrens hervorgehoben. Durch diese Methode werden Segmentierungsfehler (vgl. Kap. 3.4) minimiert.

Die Funktionsweise von opto-elektrischen Wandlern in CCD-Kameras führt zu Rauschen und Störungen bei der Bilderfassung. Um solche „Unebenheiten“ in den Grauwerten des Bildes zu entfernen, werden Glättungsverfahren auf das Bild angewendet. Glättungsverfahren sind lokale Graubildoperationen, bei denen das Eingangsbild mittels einer Faltungsoperation

in das Ausgangsbild transformiert wird. Diese Transformation unterdrückt das Rauschen in den Graustufenbildern, ohne dabei die für die Auswertung der Bilder wichtigen originalen Bildsignale zu verlieren. Stellt man die Grauwerte eines Pixel-Bildes als Zahlen in Form einer Tabelle dar (s. z. B. Abb. 9), so kann das 256-Graustufenbild mathematisch als Matrix behandelt werden. Mit dem Beispiel einer 3×3 - Faltungsmatrix mit der Durchlässigkeit 1 wird das Prinzip der Faltung aufgezeigt (s. Gl. 6 bis 8). Eine Matrix oder Blende \mathbf{C} wird über die Graustufen des Eingangsbildes mit der Matrix \mathbf{B} geschoben, die Faltungsoperation gemäß Gl. 6 vollzogen und bei jeder Transformation einen Bildpunkt mit dem neuen Grauwert der Matrix \mathbf{A} im Ausgangsbild erhalten. Wie Gl. 6 zu entnehmen ist, wird der Bildpunkt B_{22} des Eingangsbildes durch den neu berechneten Bildpunkt A_{22} substituiert. Weiterhin beeinflussen die Bildpunkte in der lokalen Nachbarschaft den neu zu bestimmenden Grauwert des zentralen Bildpunktes der 3×3 - Matrix, wie ebenfalls Gl. 6 verdeutlicht.

$$\begin{aligned}
 A_{22} = & C_{11}B_{11}+C_{12}B_{12}+C_{13}B_{13}+ \\
 & C_{21}B_{21}+C_{22}B_{22}+C_{23}B_{23}+ \\
 & C_{31}B_{31}+C_{32}B_{32}+C_{33}B_{33}
 \end{aligned} \tag{6}$$

In Zahlen kann das beispielsweise wie folgt aussehen:

$$\begin{aligned}
 A_{22} = & 1 \times 8 + 1 \times 5 + 1 \times 4 + \\
 & 1 \times 4 + 1 \times 5 + 1 \times 5 + \\
 & 1 \times 5 + 1 \times 6 + 1 \times 8 = 49
 \end{aligned} \tag{7}$$

Die diskrete Faltung kann also mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$A(x, y) = c_1 \sum_{i=-k}^{+k} \sum_{j=-1}^{+1} C(i, j) B(x - i, y - j) + c_0 \tag{8}$$

mit

$A(x, y)$ = Matrix des Ausgangsbildes

$B(x-i, y-j)$ = Matrix des Eingangsbildes

$C(i, j)$ = Koeffizienten der Faltungsmatrix

c_1 = multiplikative Konstante zum Skalieren

c_0 = additive Konstante

Anhand Gl. 7 wird deutlich, daß die mit Hilfe der Faltung berechneten Grauwerte den Zahlenbereich 0 bis 255 leicht überschritten werden können. Um aber im zulässigen und als Graustufe darstellbaren Zahlenbereich zu bleiben, wird eine multiplikative Konstante zum Skalieren

(s. Gl. 8) eingeführt. Bei der als Beispiel aufgeführten Faltungsmatrix C mit einer Durchlässigkeit von 1 entspricht die multiplikative Konstante einen Wert von $1/9$. Die additive Konstante in Gl. 8 dient zum gleichmäßigen Aufhellen oder Abdunkeln des gesamten Bildes. Normalerweise wird die additive Konstante aber gleich Null gesetzt. Durch die angegebene Faltungsoperation werden alle Bildpunkte des Graustufenbildes neu berechnet. Dabei entstehen bei einer Faltungsmatrix mit $(2k+1)$ Spalten und $(2k+1)$ Zeilen undefinierte Bildpunkte am Rand des Bildes mit der Breite k . Eine häufig benutzte Methode, das Fehlen dieser Bildpunkte zu umgehen, ist das Kopieren des Randes des Eingangsbildes in das Ausgangsbildes. Folgende Abbildung verdeutlicht die Wirkungsweise einer 3×3 - Blende auf ein 256-Graustufenbild des mit Woodschem Metall präparierten technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard):

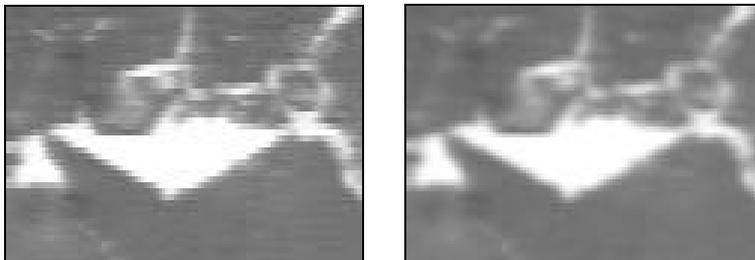


Abb. 11:

Links: Ungelättetes Graustufenbild des mit Woodschem Metall eingebetteten technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard, Ausschnitt vergrößert dargestellt)

Rechts: Geglättetes Bild als Ergebnis der Anwendung der Faltungsoperation mit Hilfe einer 3×3 - Blende mit den Matrixkoeffizienten vom Wert je gleich eins auf das Bild links

Während im linken Bild von Abbildung 11 Störungen in Form von unerwünschten, unrealen Stufen und Kanten zu erkennen sind, vermittelt das rechte Bild von Abbildung 11 einen weichen, geglätteten Eindruck. Das so erhaltene Ausgangsbild entspricht mehr dem realen Erscheinungsbild des porösen Materials.

3.3 Darstellung der licht- und elektronenmikroskopischen Bilder

Hinsichtlich des Vergleichs der lichtmikroskopischen Bilder derjenigen Proben, die mit Harz imprägnierten wurden, mit denen, die mit Woodschem Metall infiltriert wurden, konnte festgestellt werden, daß die Bilder der Harzproben für die Repräsentation des gefüllten Porenraumes nur bis zu einer Vergrößerung von 1:200 brauchbar sind (s. Abb. 12 und 13). Bei einer lichtmikroskopischen Vergrößerung von 1:1000 liefern hingegen nur die mit Woodschem Metall präparierten porösen Proben nützliche Ergebnisse (s. Abb. 14, 15 und das Beispielbild der porösen Filtermembran auf S. 33).

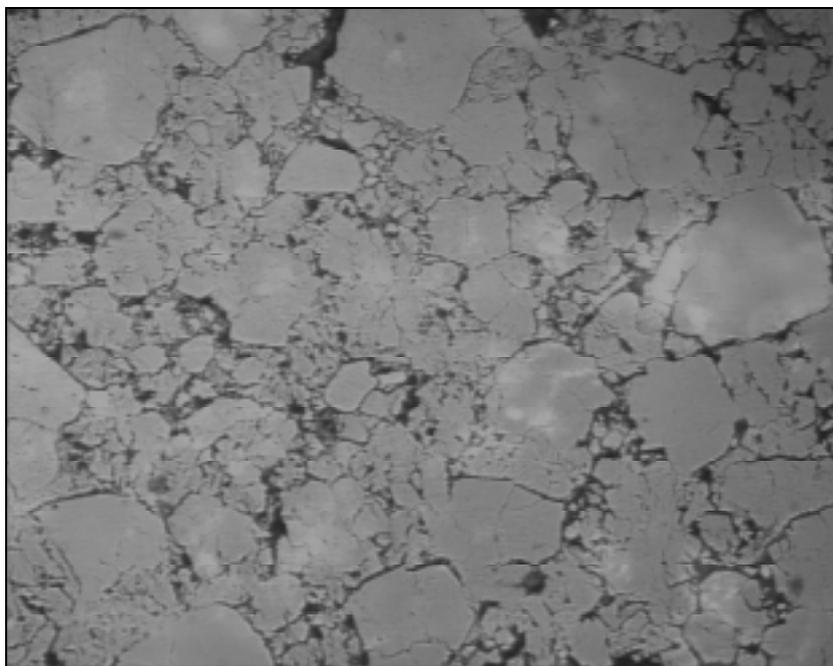


Abb. 12:

256-Graustufenbild eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard, Lichtmikroskopaufnahme, Vergrößerung 1:200, horizontale Kantenlänge des Bildes = 625 μm , dunkelgrau = mit blau angefärbtem Harz gefüllter Porenraum, hellgrau = Feststoff)

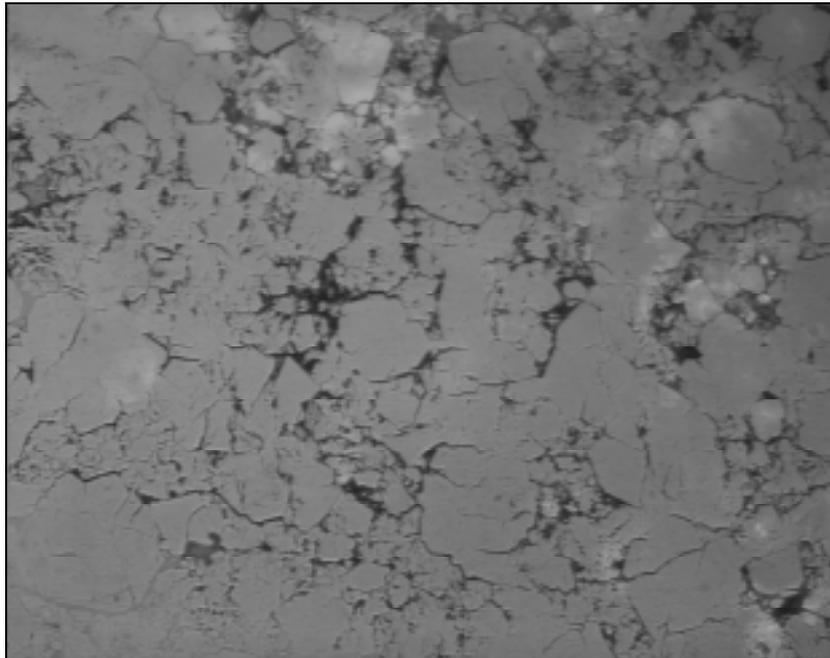


Abb. 13:

256-Graustufenbild eines Auschnittes des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard, Lichtmikroskopaufnahme, Vergrößerung 1:200, horizontale Kantenlänge des Bildes = 625 µm, dunkelgrau = mit blau angefärbtem Harz gefüllter Porenraum, hellgrau = Feststoff)

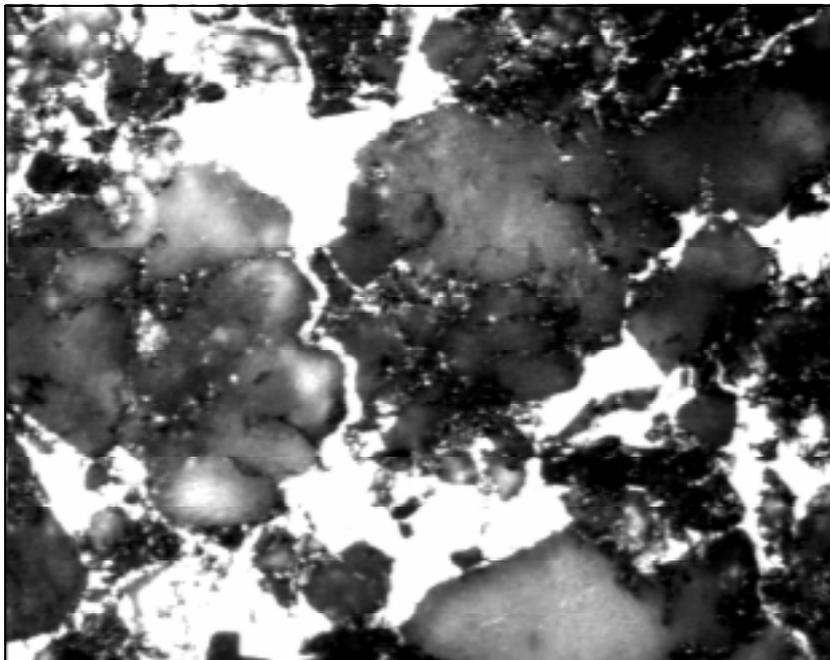


Abb. 14:

256-Graustufenbild eines Auschnittes des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard, Lichtmikroskopaufnahme, Vergrößerung 1:1000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 125 µm, hell = mit Woodschem Metall gefüllter Porenraum, dunkel = Feststoff)

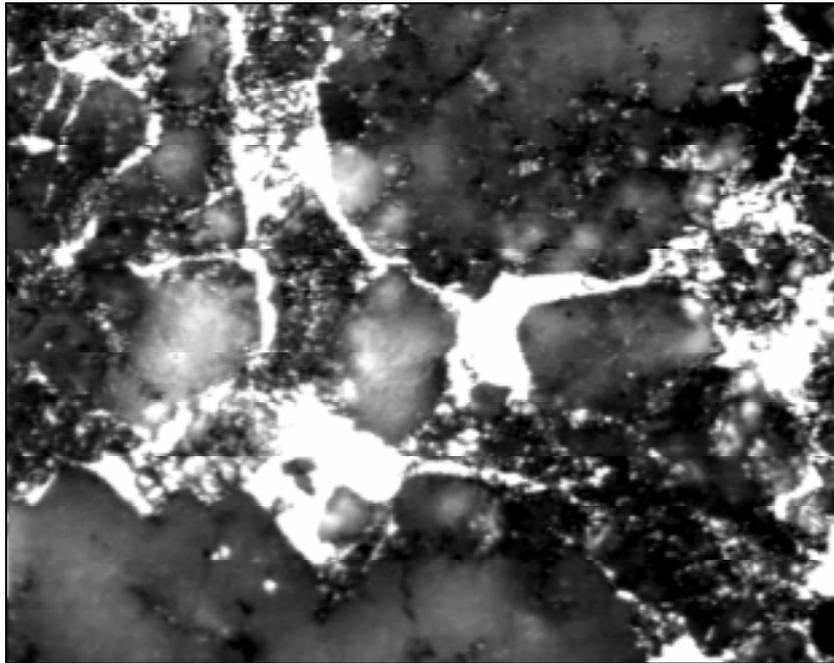


Abb. 15:

256-Graustufenbild eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard, Lichtmikroskopaufnahme, Vergrößerung 1:1000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 125 μm , hell = mit Woodschem Metall gefüllter Porenraum, dunkel = Feststoff)

Vergleicht man die beiden Einbettungsvarianten (s. dazu die Abb. 12 bis 15), so repräsentieren die Bilder, die aus den metallimprägnierten Proben hervorgehen, noch bei einer 1000fachen Vergrößerung eine zur Charakterisierung des Makroporensystems brauchbare Porentextur. Deshalb werden in erster Linie die metalleingebetteten Proben für eine solche Charakterisierung verwendet.

Auch unter dem Rasterelektronenmikroskop ist auf der Basis von Materialkontrastaufnahmen das hell in Erscheinung tretende Woodsche Metall eindeutig zu lokalisieren, wie Abbildung 16 verdeutlicht. Weil durch die Lichtmikroskopie im Prinzip alle mit Woodschem Metall gefüllten Porenräume sichtbar werden (vgl. das Eindringvermögen von Metallen in poröse Proben bei Überdruck in Kap. 2.3), wurden nun mit Hilfe der Elektronenmikroskopie solche Bereiche der porösen Materialien stark vergrößert abgebildet, die kein Woodsches Metall enthalten. Die Vermutung, daß hier noch enge, nicht mit Woodschen Metall gefüllte Porenräume sichtbar würden, konnte dabei bestätigt werden (s. Abb. 17 und 18). Die Darstellung einer auswertbaren Porenstruktur gelingt jedoch dabei nur, wenn die porösen Proben einer Oberflächeneinebnung unterworfen werden, wie sie in Kap. 2 beschrieben ist. REM-Aufnahmen von Bruchkanten des porösen Materials (s. Anhang G) sind zur Auswertung von Porenstrukturen in der Ebene dagegen unbrauchbar. Solche Aufnahmen vermitteln einen dreidimensionalen

Eindruck, der im wesentlichen durch die in der Rasterelektronenmikroskopie bedingte hohe Tiefenschärfe hervorgerufen wird.

Mit den Ausmaßen der REM-Bilder in den Abbildungen 17 und 18 läßt sich die mittlere Porenweite abschätzen. Danach liegt sie in der Größenordnung von etwa 100 nm, was dem unteren Bereich des Makroporensystems entspricht. Vergleicht man das Bild in Abbildung 17 mit dem Bild in Abbildung 18, so fällt auf, daß die 40000fache Vergrößerung am Rasterelektronenmikroskop gegenüber der 20000fachen keine zusätzliche Information über noch kleinere Poren liefert. Weil die kleinere Vergrößerung ein größerer Ausschnitt des porösen Mediums bedeutet, werden daher für die Auswertung der Porenstrukturen von REM-Bildern die Aufnahmen, die bei einer 20000fachen Vergrößerung angefertigt wurden, verwendet. Koppelt man also diese Bilder mit denen aus der Lichtmikroskopie, so ist das gesamte Makroporensystem bestimmbar.

Die in den Abbildungen 16 bis 18 gezeigten REM-Aufnahmen konnten mit freundlicher Unterstützung des Instituts für Werkstoffkunde der Universität Hannover angefertigt werden.

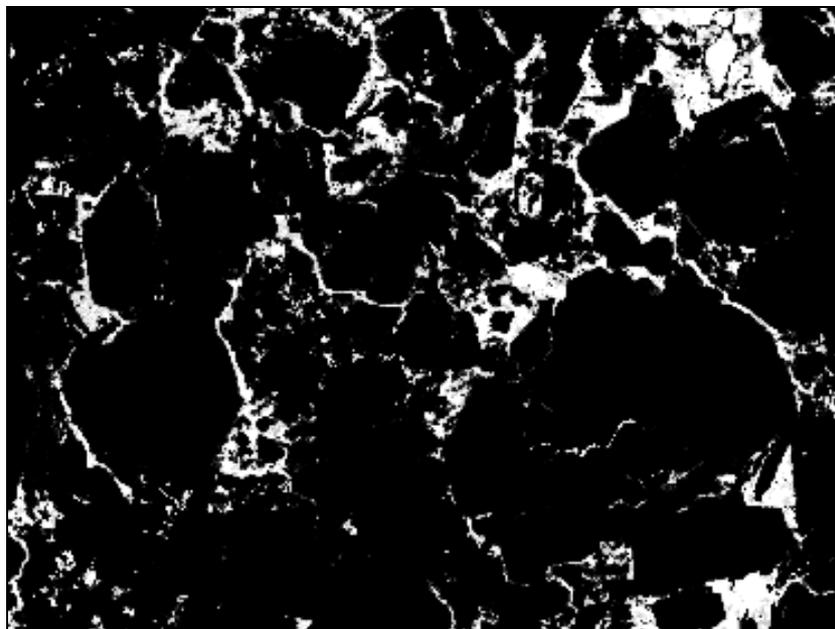


Abb. 16:

Das durch das REM-Aufnahmesystem JEOL JSM-TC 848 erhaltene Rasterelektronenmikroskopbild (256-Graustufenbild) eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard, Vergrößerung 1:1000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 120 μm , hell = mit Woodschem Metall gefüllter Porenraum, dunkel = Feststoff)

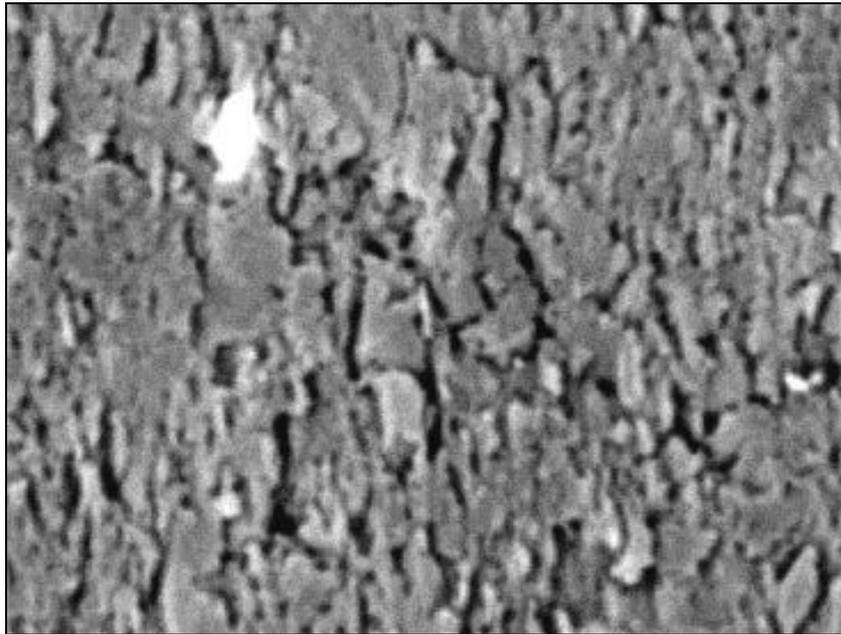


Abb. 17:

REM-Aufnahme (256-Graustufenbild) eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T, der kein Woodsches Metall enthält (Engelhard, Vergrößerung 1:20000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 6,2 µm, dunkelgrau = Porenraum, hellgrau = Feststoff)

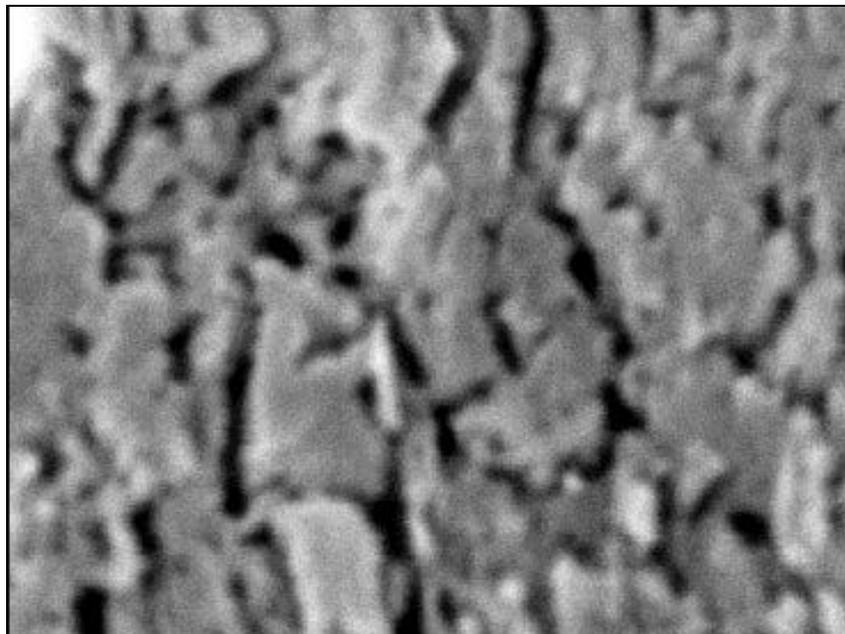


Abb. 18:

REM-Aufnahme (256-Graustufenbild) eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T, der kein Woodsches Metall enthält (Engelhard, Vergrößerung 1:40000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 3,1 µm, dunkelgrau = Porenraum, hellgrau = Feststoff)

Insgesamt wurden sieben Sedimentgesteinsproben, die in Form von Dünnschliffen präpariert worden sind, mit freundlicher Genehmigung der Firma BEB (Hannover) zur Verfügung gestellt. Die folgende Abbildung zeigt beispielhaft einen Ausschnitt eines erbohrten porösen Sandsteins der Firma BEB:

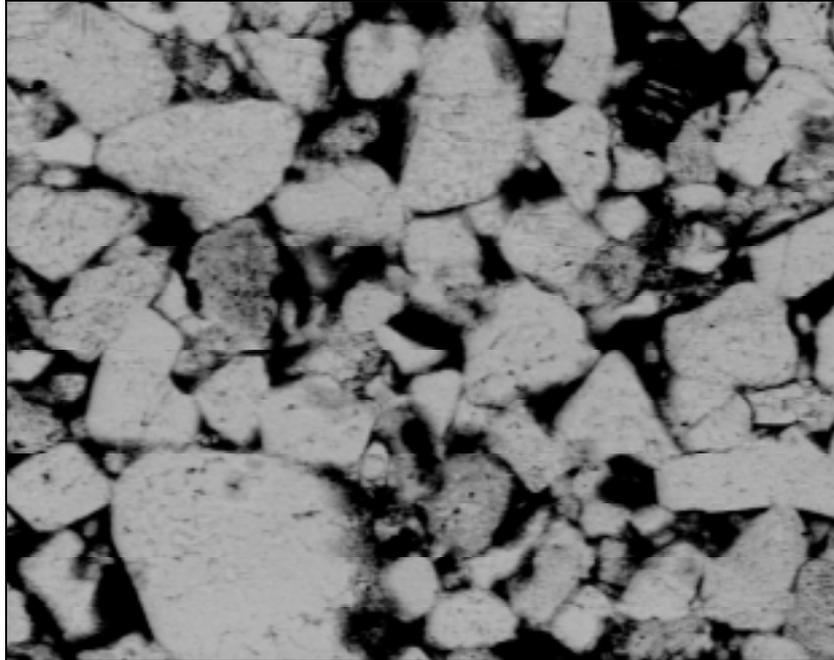


Abb. 19:

256-Graustufenbild eines Ausschnittes eines porösen Sandsteins (BEB, Lichtmikroskop-
aufnahme, Vergrößerung 1:500, horizontale Kantenlänge des Bildes = 250 μm ,
dunkel = Porenraum (blau angefärbtes Harz), hellgrau = Feststoff (Gestein))

3.4 Segmentierung und Flächenerkennung

Um den hohlraumrepräsentierenden Teil der 256-Graustufenbilder eindeutig zu identifizieren und anschließend mit Hilfe von Methoden der Bildverarbeitung auszuwerten zu können, ist eine Segmentierung der Bilder erforderlich. Die Segmentierung teilt das Bild in die zu vermessenden Objekte (Vordergrund) und den Hintergrund auf. Zur Identifikation der Vordergrund- und Hintergrundpixel muß ein geeignetes Merkmal gefunden werden. Im allgemeinen ist ein geeignetes Merkmal der Grauwert. Das Resultat der Segmentierung ist ein Binärbild, in dem die Objektpunkte den Wert 1 und die Hintergrundpunkte den Wert 0 haben. Diese Binärbilder, die ausschließlich aus gesetzten (Wert 1) und nicht gesetzten Pixeln (Wert 0) bestehen, werden dargestellt, indem den Vordergrundbildpunkten die Graustufe 255 (weiß) und den Hintergrundbildpunkten die Graustufe 0 (schwarz) zugewiesen wird. Graustufenbilder mit hellen Objekten und dunklem Hintergrund können durch ein sogenanntes Schwellwertverfahren segmentiert werden. Definiert man eine Schwelle T (*threshold*), die ein Graustufenbild in Objekt und Unter- bzw. Hintergrund einteilt, so kann die allgemeine Transformationsfunktion

$$A_T(x, y) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } B(x, y) \geq T \\ 0, & \text{wenn } B(x, y) < T \end{cases} \quad \text{für } 0 \leq T \leq 255 \quad (9)$$

formuliert werden. Dieses Schwellwertverfahren klassifiziert Bildpunkte, wobei die Nachbarschaft der Bildpunkte unberücksichtigt bleibt. Damit die Klassifizierung in Vordergrund und Hintergrund nicht subjektiv durch das menschliche Auge vorgenommen wird, sondern objektiv auf der Basis der vorhandenen Signalstatistik des Graustufenbildes stattfindet, kann ein optimaler Schwellenwert T_{opt} berechnet werden (s. Abmayr, W., 1994; Gonzalez, R.C. *et. al.*, 1977). Nimmt man an, daß sich die Grauwerte der Bildpunkte der Objekte (Index A) und des Hintergrundes (Index B) jeweils durch eine Gaußsche Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

$$p_i(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left(-\frac{(z - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad \text{mit } i = A, B \quad (10)$$

mit

μ_i = Mittelwerte der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen

σ_i = Standardabweichungen der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen

z = Graustufe

Wenn P_B und P_A die *a priori* Wahrscheinlichkeiten für Hintergrund und Objekte sind, so gilt mit

$$P_A + P_B = 1 \quad (11)$$

für die Graustufenverteilung des gesamten Bildes:

$$p(z) = P_A p_A(z) + P_B p_B(z) \quad (12)$$

Geht man davon aus, daß sich die Wahrscheinlichkeitsfunktionen für den Vordergrund und den Hintergrund überlappen, so ergeben sich Segmentierungsfehler, wenn die Schwelle T in die sich daraus resultierende „Mulde“ in der Graustufenverteilung $p(z)$ gesetzt wird. Die Größe dieser Fehler werden durch

$$E_B(T) = \int_0^T p_A(z) dz \quad (13)$$

und

$$E_A(T) = \int_T^{255} p_B(z) dz \quad (14)$$

berechnet. Folglich ergibt sich ein Gesamtfehler $E(T)$ zu

$$E(T) = P_A E_B(T) + P_B E_A(T) \quad (15)$$

Um nun den gesuchten optimalen Schwellwert T zu bestimmen, bei dem der Segmentierungsfehler $E(T)$ minimal wird, müssen die Gl. 9 bis Gl. 14 in Gl. 15 eingesetzt, nach T differenziert und gleich Null gesetzt werden. Die sich daraus ergebende quadratische Gleichung für T wird anschließend gelöst und man erhält unter der Annahme $\sigma_A = \sigma_B = \sigma$ eine optimale Schwelle T bei:

$$T = \frac{\mu_A + \mu_B}{2} - \frac{\sigma^2}{\mu_A - \mu_B} \ln \frac{P_A}{P_B} \quad (16)$$

Zur Demonstration der Wirkungsweise dieses auf der Graustufenverteilung des jeweiligen Bildes basierenden Schwellwertverfahrens wird die Segmentierung anhand eines Graustufenbildes des mit Woodschem Metall imprägnierten technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard) veranschaulicht (s. Abb. 20):

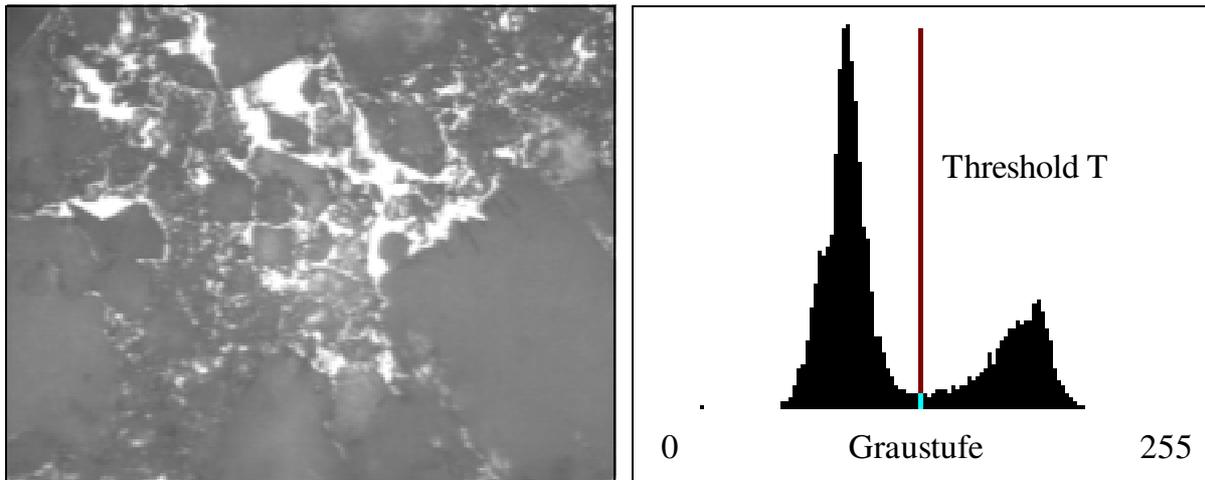


Abb. 20:

Links: Graustufenbild des technischen Trägermaterials AlO₁₀4T (Engelhard)

Rechts: dazugehöriges Graustufenhistogramm mit optimaler Schwelle (*threshold*) bei T=129

Segmentiert man das Graustufenbild in Abb. 20 (links) mit Hilfe des Schwellwertverfahrens (s. Abb. 20 rechts), so erhält man das Binärbild in Abbildung 21:

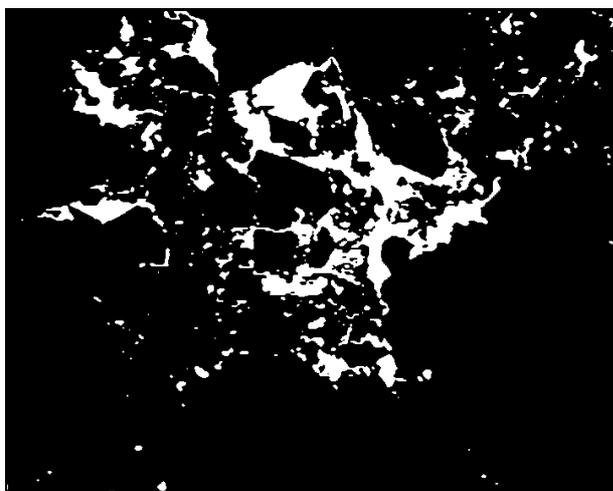


Abb. 21:

Binärbild als Ergebnis der Anwendung des Schwellwertverfahrens auf das Graustufenbild in Abb. 20 links (weiß = Gasraum (Objekt, Graustufe 255), schwarz = Feststoff (Hintergrund, Graustufe 0))

Häufig besitzen Graustufenbilder - wie die Graustufenverteilung in Abb. 20 rechts zeigt - ein Minimum. Objekte, die sich deutlich vom Untergrund abheben, führen im allgemeinen zu einem bimodalen Histogramm, welches zwischen den beiden Maxima ein Minimum hat. Je ausgeprägter das Minimum ist, desto leichter ist die Bestimmung des optimalen Schwellwertes. Die in Kap. 3.2 vorgestellte Methode der Kontraststeigerung durch das LUT-Verfahren führt genau zu solchen ausgeprägten Minima in den Graustufenverteilungen. Oftmals bewirkt diese Kontraststeigerung aber schon eine Binärisierung des Bildes in die zwei Graustufen 0 und 255.

Die Zuordnung von gasraum- und feststoffrepräsentierenden Flächen bei den elektronenmikroskopischen Graustufenbildern ist im Vergleich zu den metallimprägnierten lichtmikroskopischen Bildern invertiert: der Porenraum repräsentiert sich schwarz, der Feststoff hellgrau. Die Binärisierung dieser Bilder erfolgt somit grundsätzlich wie mit den lichtmikroskopischen Bildern, jedoch mit dem Unterschied, daß hier die dunkel erscheinenden Flächen das Objekt darstellen. Das Binärbild als Ergebnis des Schwellwertverfahrens auf das REM-Bild in Abbildung 17 zeigt das Bild Abbildung 22.

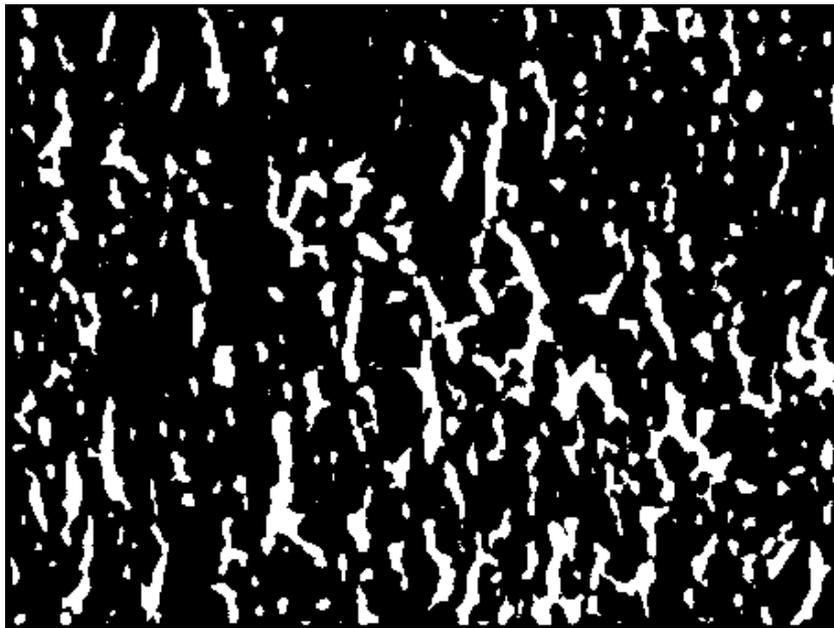


Abb. 22:

Binärbild als Ergebnis der Anwendung des Schwellwertverfahrens auf das REM-Bild in Abb. 17 (Vergrößerung 1:20000, weiß = Gasraum (Objekt, Graustufe 255), schwarz = Feststoff (Hintergrund, Graustufe 0))

Ein für das technische Trägermaterial AIO104T (Engelhard) charakteristisches Binärbild bei 200facher Vergrößerung ist in Abbildung 23 gezeigt. Dieses Binärbild ist sehr typisch für dieses Trägermaterial. Typische Binärbilder für das poröse Filtermaterial und die Sandsteinprobe sind auf den folgenden Seiten in den Abbildungen 24 und 25 angegeben.

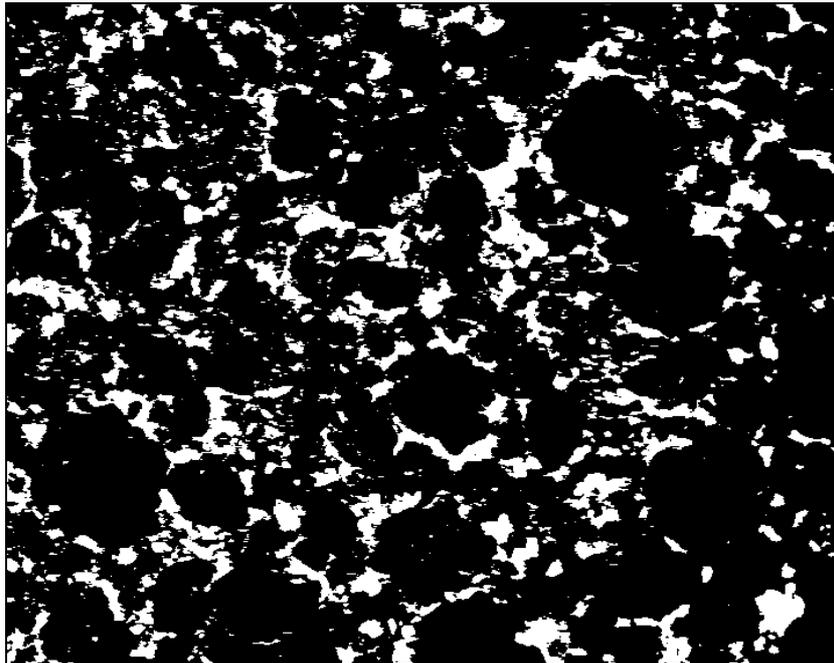


Abb. 23

Binärbild als Ergebnis der Anwendung des Schwellwertverfahrens auf das 256-Graustufenbild eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard, Vergrößerung 1:200, weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)

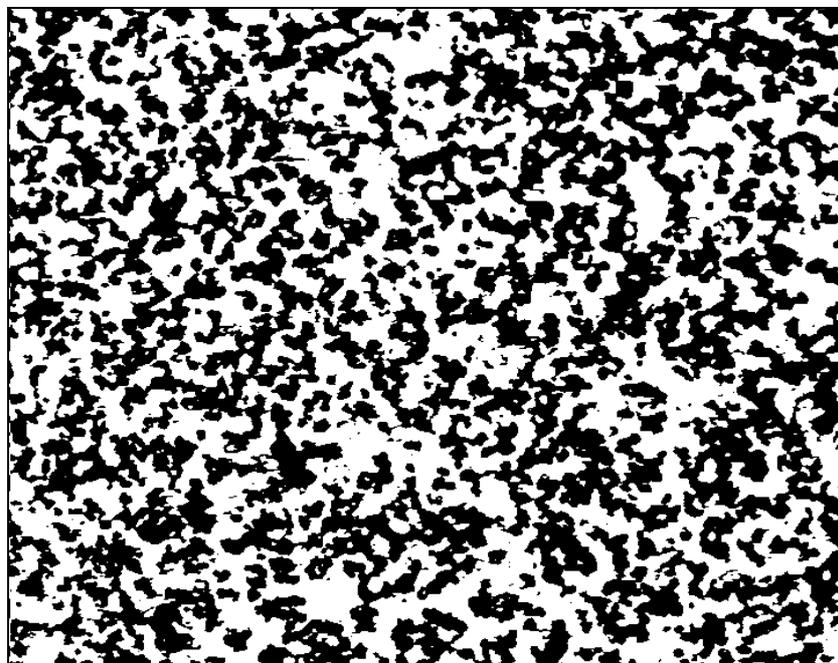


Abb. 24:

Binärbild als Ergebnis der Anwendung des Schwellwertverfahrens auf das 256-Graustufenbild eines Ausschnittes der porösen Filtermembran GMA-EDMA (BIA, Vergrößerung 1:1000, weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)

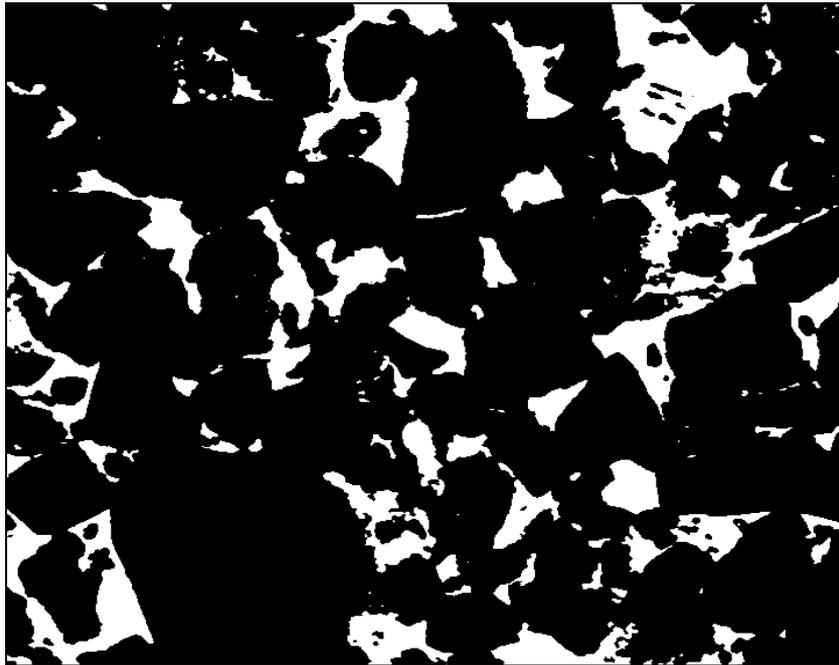


Abb. 25:

Binärbild als Ergebnis der Anwendung des Schwellwertverfahrens auf das 256-Graustufenbild in Abb. 19 eines Ausschnittes eines porösen Sandsteines (BEB, Vergrößerung 1:500, weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)

Nachdem die Segmentierung und die Binärisierung des Graustufenbildes erfolgt ist, findet generell die automatische Flächenerkennung statt. Mit der automatischen Flächenerkennung ist die Kennzeichnung und Identifizierung von gasraumrepräsentierenden Flächen, die für die spätere Auswertung von flächencharakteristischen Daten entscheidend sind, gemeint. Die Erkennung dieser Flächen kann mit Hilfe eines geeigneten Bildverarbeitungsprogramms, wie beispielsweise mit dem in Kap. 3.1 erwähnten Programm Optimas (Stemmer), durchgeführt werden. Für die automatische Flächenerkennung stehen auf der Basis von Optimas mehrere Flächenidentifizierungsparameter zur Verfügung. Die Parameter lauten wie folgt:

1. Auswahl des Mindestumfangs der einzuzeichnenden Flächen
2. Auffinden von solchen Flächen, die sich innerhalb anderer befinden
3. Platzierung der Umfangslinien

Bei der Auswahl des Mindestumfangs der zu identifizierenden Flächen wird die Anzahl an Pixeln, die dem minimalen Umfang entspricht, eingegeben. Wenn *alle* Flächen erkannt werden sollen, muß der Mindestumfang gleich Eins (in Bildpunkten) gesetzt werden.

Gelegentlich kommt es vor, daß sich gasraumrepräsentierende Flächen in anderen befinden. Sollen auch in diesem Fall *alle* Flächen identifiziert werden, so muß der Eingabeparameter „*find all hole boundaries*“ aktiviert werden.

Für die Platzierung von Umfangslinien auf der Basis des Bildverarbeitungsprogramms Optimas existieren vier Optionen. Es können folgende Eingabeparameter programmiert werden:

1. Einzeichnen der Umfangslinien innerhalb des als Objekt erkannten Segments
2. Einzeichnen der Umfangslinien außerhalb des als Objekt erkannten Segments
3. Einzeichnen der Umfangslinien auf der Kante des als Objekt erkannten Segments im sogenannten *8-connectivity*-Modus
4. Einzeichnen der Umfangslinien auf der Kante des als Objekt erkannten Segments im sogenannten *4-connectivity*-Modus

Anhand eines vergrößerten Ausschnittes von einem binärisierten Bild werden die vier Platzierungsoptionen der Umfangslinien, die zur Identifikation von gasraumrepräsentierenden Flächen dienen, illustriert (s. Abb. 26 bis 28):

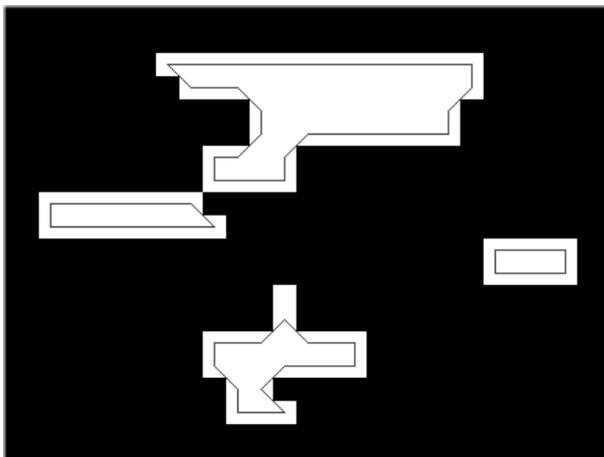


Abb. 26:

Plazierung der Umfangslinien innerhalb der Objekte am Beispiel eines vergrößerten Ausschnittes von einem Binärbild
(weiß = Objekt, schwarz = Hintergrund, Linien = Umfangslinien)

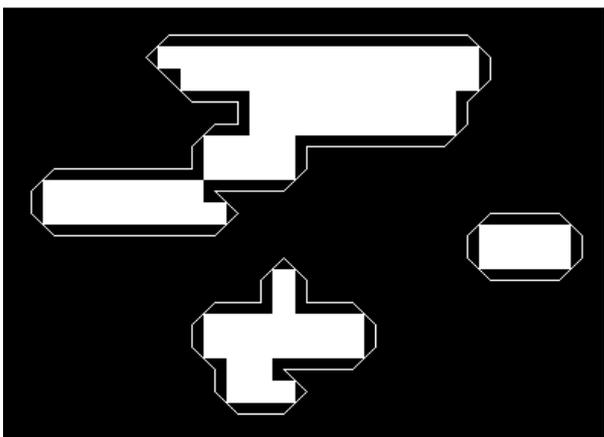
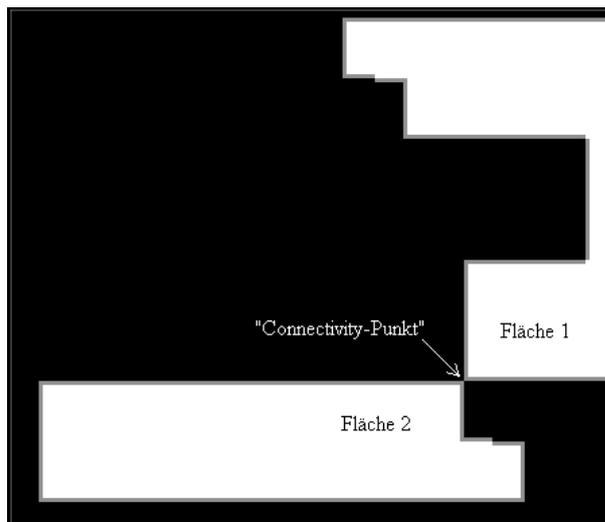


Abb. 27:

Plazierung der Umfangslinien außerhalb der Objekte am Beispiel des vergrößerten Ausschnittes des Binärbildes in Abb. 26
(weiß = Objekt, schwarz = Hintergrund, Linien = Umfangslinien)

Abb. 28:

Plazierung der Umfangslinien auf den Kanten der als Objekte erkannten Segmente im 8- oder 4-connectivity-Modus

(weiß = Objekt; schwarz = Hintergrund; graue Linien = Umfangslinien; Erläuterung zum connectivity-Problem, s. im Text unten)

Sowohl im 8- als auch im 4-connectivity-Modus sind die vom Bildverarbeitungsprogramm automatisch gekennzeichneten Umfangslinien identisch. Ein Unterschied ergibt sich aber in der Anzahl der gefundenen Flächen, wenn man gleiche Bildausschnitte vorgibt. Legt man das vergrößerte Binärbild von Abbildung 28 zugrunde, so wird im 8-connectivity-Modus lediglich eine Fläche identifiziert. Im 4-connectivity-Modus hingegen werden zwei Flächen erkannt. Der Unterschied liegt in der anderen Behandlung derjenigen Umfangslinien, die sich über Ecken berühren bzw. überschneiden, was das Bild in Abbildung 28 durch die Kennzeichnung „Connectivity-Punkt“ verdeutlicht. Während im 8-connectivity-Modus die Verknüpfung über Ecken keine Trennung des Objekts in zwei Flächen bedeutet, ist im 4-connectivity-Modus nur eine Verknüpfung über Kanten erlaubt, was einer Separation von eckenverknüpften Objekten gleichkommt.

Die Flächenerkennung sollte in der Regel im 8-connectivity-Modus erfolgen, weil bei der Visualisierung des Makroporensystem davon auszugehen ist, daß eine im Makroporensystem sichtbare Eckenverknüpfung von Poren im submikroskopischen Bereich nicht durch eine Trennung in einzelne Objekte charakterisiert ist. Darüberhinaus sollen möglichst alle durch das Bildaufnehmersystem auflösbaren Poren identifiziert werden. Daher sind folgende Einstellungen zur automatischen Flächenerkennung im Bildverarbeitungsprogramm Optimas vorzunehmen:

1. Mindestumfang der zu identifizierenden Flächen (in Pixel): 1
2. Option „Flächen innerhalb von anderen finden“: aktiviert
3. Option „8-connectivity-Modus“: aktiviert

4 Anwendung der digitalen Bildverarbeitung

Nach der Erstellung der für die porösen Materialien repräsentativen Binärbilder lassen sich charakteristische Daten poröser Medien aus den digitalen Bildern mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung bestimmen.

4.1 Bestimmung der erreichbaren Porosität

Da durch die beschriebene Präparationsmethode für die Lichtmikroskopie ausschließlich von außen zugängliche Porenräume markiert werden, kann nach der Formel

$$\varepsilon_{\text{err}}^{\text{licht}} = \frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{gesamt}}} \quad (17)$$

die erreichbare Porosität der porösen Substanz anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen erhalten werden, wobei P_{gas} die Anzahl der Pixel eines Bildes bezeichnet, die Gasraum repräsentieren, und P_{gesamt} die Gesamtzahl der Pixel eines Bildes bedeutet. Diese Vorgehensweise führt dann zu korrekten Ergebnissen, wenn im porösen Medium Isotropie in bezug auf die Feststoffverteilung herrscht, was bei den hier benutzten porösen Materialien angenommen werden kann. Neben der lichtmikroskopischen Charakterisierung poröser Materialien konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (s. Kap. 3) noch Poren an solchen Stellen der porösen Probe, die sich unter dem Lichtmikroskop als Feststoff repräsentieren, sichtbar zu machen, die dem unteren Bereich des Makroporensystems entsprechen (s. dazu Abb. 29). Koppelt man die mit den Lichtmikroskop-Aufnahmen erfaßten Hohlräume mit denen aus den REM-Bildern sichtbar gemachten, so ist das gesamte Makroporensystem erreichbar.

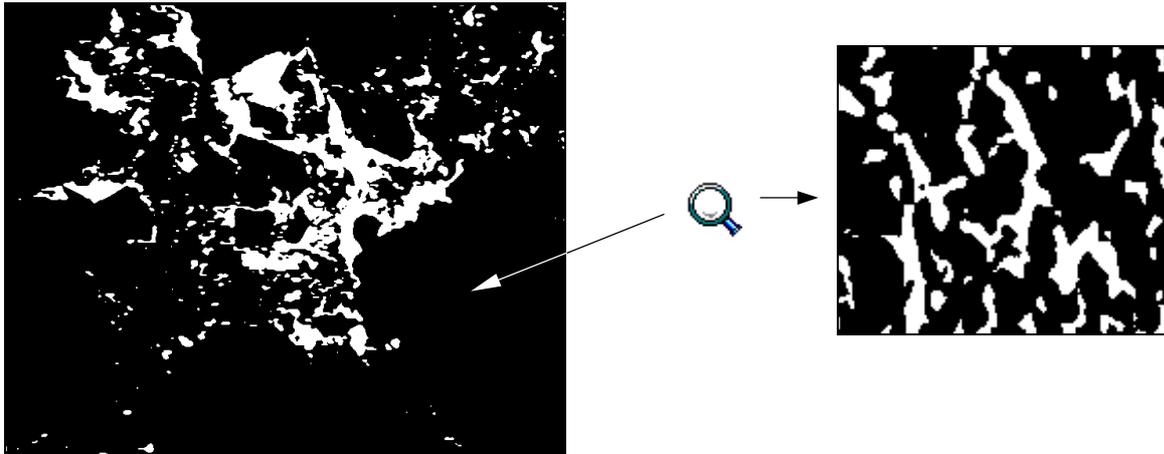


Abb. 29:

Erläuterung der Verknüpfung von lichtmikroskopischen mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Charakterisierung des Makroporensystems poröser Materialien (weiß = Gasraum; schwarz = Feststoff)

Links: Binärbild einer Lichtmikroskop-Aufnahme (1000fache Vergrößerung) des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)

Rechts: Binärisierte REM-Aufnahme (20000fache Vergrößerung, Ausschnitt) einer Stelle dieses porösen Trägermaterials, die unter dem Lichtmikroskop Feststoff repräsentiert

Verknüpft man die bei den REM-Bildern (20000fache Vergrößerung) analog zu Gl. 17 bestimmbare Porosität ϵ^{REM} mit der erreichbaren Porosität der lichtmikroskopischen Aufnahmen (1000fache Vergrößerung), so läßt sich die erreichbare Porosität des gesamten Makroporensystems $\epsilon_{\text{err}}^{\text{makro}}$ durch die Beziehung

$$\epsilon_{\text{err}}^{\text{makro}} = \epsilon_{\text{err}}^{\text{licht}} + \frac{\epsilon^{\text{REM}}}{20} \quad (18)$$

ermitteln. Bei der Auswertung der REM-Bilder wird die möglicherweise vorhandene geschlossene Porosität miterfaßt, weil hier die Porenräume nicht mit Metall oder Harz gefüllt werden und somit die ebenfalls dunkel erscheinende geschlossene Porosität mitregistriert wird. Die Berechnung der erreichbaren Makroporosität nach Gl. 18 setzt allerdings voraus, daß diese geschlossene Porosität gegenüber der erreichbaren sehr klein ist, was für die vorliegenden porösen Materialien angenommen werden kann.

Um die Brauchbarkeit dieser Bestimmung der Porosität des Makroporensystems zu prüfen, wurde das Verfahren auf die porösen Materialien (s. Kap. 2.1 und Anhang A) angewendet und mit den experimentell ermittelten Porositäten verglichen. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 aufgelistet.

	AIO104T (Engelhard)	AIO184T (Engelhard)	AI3980T (Engelhard)	AF125 (Engelhard)	T1571 (Süd- Chemie)	Filtrations- membran GMA- EDMA (BIA)	Filtrations- membran LCL (Sol- vay)
durch die digitale Bild- verarbeitung ermittelte Porosität	0,13 ¹⁾	0,134 ¹⁾	0,125 ²⁾	0,09 ²⁾	0,15 ²⁾	0,47 ¹⁾	0,18 ²⁾
experimentell ermittelte Porosität	0,16 ³⁾	0,16 ⁴⁾	0,15 ⁴⁾	-	0,17 ⁴⁾	0,5 ⁴⁾	0,2 ⁴⁾

	Sandstein- probe Nr. 1 (BEB)	Sandstein- probe Nr. 2 (BEB)	Sandstein- probe Nr. 3 (BEB)	Sandstein- probe Nr. 4 (BEB)	Sandstein- probe Nr. 5 (BEB)	Sandstein- probe Nr. 6 (BEB)	Sandstein- probe Nr. 7 (BEB)
durch die digitale Bild- verarbeitung ermittelte Porosität	0,113 ²⁾	0,105 ²⁾	0,16 ²⁾	0,061 ²⁾	0,15 ²⁾	0,1 ²⁾	0,07 ²⁾
experimentell ermittelte Porosität	0,13 ⁵⁾	0,119 ⁵⁾	0,187 ⁵⁾	0,08 ⁵⁾	0,169 ⁵⁾	0,109 ⁵⁾	0,092 ⁵⁾

Tab. 1:

Makroporositäten der untersuchten porösen Materialien

¹⁾ Makroporosität aus Lichtmikroskop- und REM-Bildern (s. Gl. 18)

²⁾ erreichbare Porosität aus Lichtmikroskop-Bildern (s. Gl. 17)

³⁾ experimentell bestimmt nach *Lerke* (s. Lerke, J., 1995)

⁴⁾ Herstellerangabe

⁵⁾ gemessen im Lagerstättenlaboratorium der BEB (Hannover)

Anhand des in Tabelle 1 dargelegten Vergleichs von Porositäten der untersuchten porösen Materialien ist festzustellen, daß die mit Hilfe der Methoden der digitaler Bildverarbeitung bestimmten Werte zufriedenstellend mit den experimentell ermittelten übereinstimmen.

4.2 Bestimmung des mittleren Porendurchmessers mit dem Abmagerungs-/Verdickungs-Algorithmus

Zur Festlegung von Porenbegrenzungen in den digitalisierten Bildern wird ein sogenannter Abmagerungs-/Verdickungs-Algorithmus auf die Binärbilder angewendet. Dabei werden die gasraum-repräsentierenden Flächen der Bilder in Untereinheiten separiert, die dann einzelne Poren darstellen. Diese Vorgehensweise liegt der Idee zugrunde, daß Poren - wie eben diese poren-repräsentierenden Untereinheiten - miteinander vernetzt sein können.

Der Abmagerungs-/Verdickungs-Algorithmus basiert auf der mathematischen Morphologie von Binärbildern (s. z. B. Abmayr, W., 1994; Menzel, O.). Dabei werden exakte Aussagen zur Transformation eines Bildes ermöglicht, wobei ein Umgebungselement eingeführt wird, das die Verbindung eines Bildpunktes mit seiner lokalen Nachbarschaft festlegt. Dieses Umgebungselement ist das sogenannte strukturierende Element X. In Abhängigkeit von der Form des strukturierenden Elements können gezielt Bildinhalte gelöscht oder ergänzt werden. Das strukturierende Element beschreibt somit, in welcher Weise die lokale Nachbarschaft mit dem Bildpunkt zu verarbeiten ist. Der Abmagerungs-/Verdickungs-Algorithmus beinhaltet zwei solche logische Bildoperationen:

- Erosion (Abmagerung) des Bildes B mit dem strukturierenden Element X:

$$C = B - X \quad (19)$$

Das Bild C entsteht dadurch, daß das Bild B mit dem strukturierenden Element X „erodiert“ wird. Die Erosion trägt den Rand des Objektes entsprechend der Größe und Form des strukturierenden Elements X ab. Jeder Objekt-Bildpunkt wird in Abhängigkeit von seinen Nachbarn gelöscht oder stehengelassen. Man bezeichnet diese Operation auch als Minkowski-Subtraktion.

- Dilatation (Verdickung) des Bildes B mit dem strukturierenden Element X:

$$C = B + X \quad (20)$$

Das Bild C entsteht dadurch, daß das Bild B mit dem strukturierenden Element X „dilatiert“ wird. Die Dilatation fügt an den Rand des Objektes Bildpunkte entsprechend der Größe und Form des strukturierenden Elements X an. Zu jedem Objekt-Bildpunkt wird in Abhängigkeit von seinen Nachbarn ein Objekt-Bildpunkt hinzugefügt oder nicht. Man bezeichnet diese Operation auch als Minkowski-Addition.

Im strukturierenden Element X ist die logische Verknüpfungsvorschrift hinterlegt, mit der die lokale Umgebung eines Bildpunktes verarbeitet wird. Im Binärbild sind das die Werte 0 (nicht gesetzter Bildpunkt) und 1 (gesetzter Bildpunkt). Ein Bildpunkt hat 8 Nachbarn, infolgedessen gibt es $2^8 = 256$ verschiedene Nachbarschaften. Berücksichtigt man Symmetrien, d. h. die Tatsache, daß einige dieser Nachbarschaften durch Rotation oder Spiegelung in andere übergehen, so bleiben noch 51 verschiedene strukturierende Elemente übrig. Ein Abmagerungsschritt ist vollständig beschrieben, wenn man die Reihenfolge angibt, in der man die Bildelemente des Binärbildes abarbeitet, und wenn man die Teilmenge von strukturierenden Elementen angibt, bei deren Vorliegen ein gesetzter Bildpunkt gelöscht werden soll. Ein Verdickungsschritt hingegen ist vollständig beschrieben, wenn man ebenso die Reihenfolge angibt, in der man die Bildelemente des Binärbildes abarbeitet, und wenn man die Teilmenge von strukturierenden Elementen angibt, bei deren Vorliegen ein gesetzter Bildpunkt addiert werden soll. Kombiniert man eine bestimmte Reihe von Abmagerungsschritten mit der gleichen Anzahl an Verdickungsschritten, so erhält man den Abmagerungs-/Verdickungs-Algorithmus, der hier zur Ermittlung der Porenbegrenzungen dient. Ausgehend von den Binärbildern werden zunächst die den Gasraum repräsentierenden Flächen von ihren Rändern her gleichmäßig bis auf einen Bildpunkt abgetragen (Abmagerungs-Mechanismus). Von diesem ausgehend wird in einem zweiten Schritt dann die Fläche wieder auf die ursprüngliche Größe ausgedehnt (Verdickungs-Mechanismus). Mit diesem Vorgehen läßt sich der Gasraum über die Engstellen in Untereinheiten separieren. Diese Untereinheiten werden dann als Poren identifiziert. In den Abbildungen 30 und 31 wird die Wirkungsweise dieses Abmagerungs-/Verdickungs-Algorithmus auf eine Modellpore demonstriert.

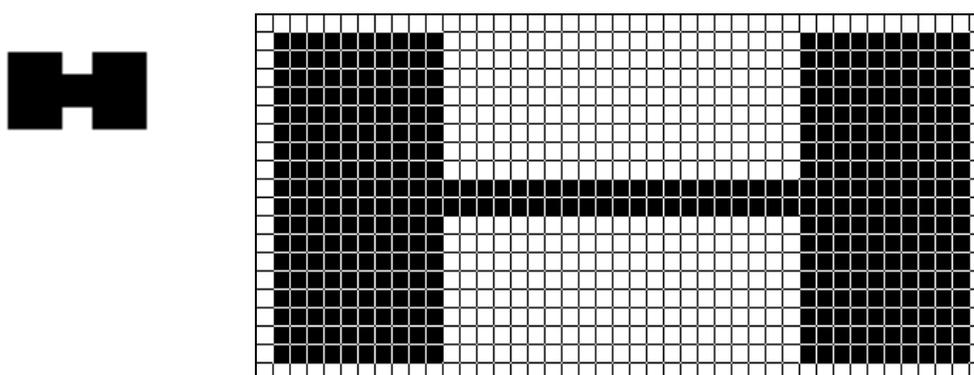


Abb. 30:

Links: Darstellung einer Modellpore mit einer Engstelle in der Mitte (schwarz = Hohlraum)
 Rechts: vergrößerter Bildausschnitt der Modellpore nach der Abtragung von fünf Pixellagen (Abmagerungs-Mechanismus, Kasten = Bildpunkt (Pixel), weiß = Feststoff, schwarz = Gasraum)

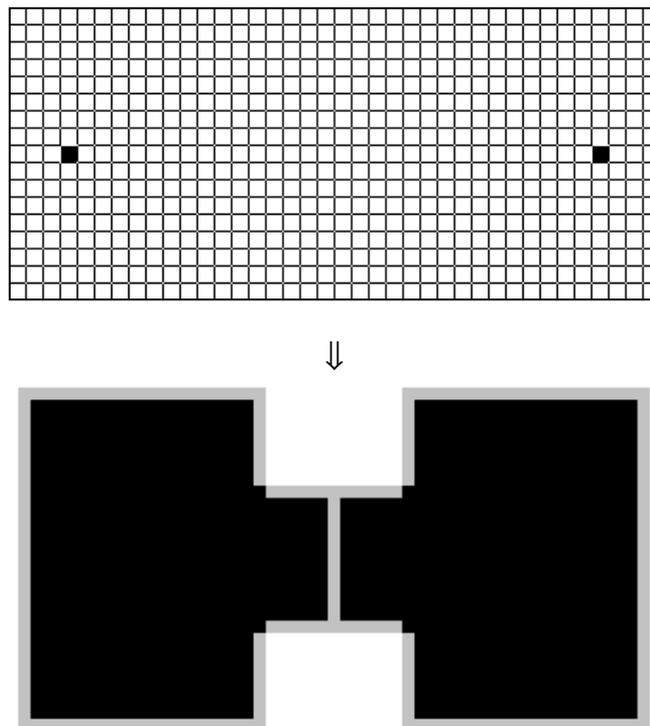


Abb. 31:

Oben: Die Engstelle in der Mitte der Pore (vgl. Abb. 30) ist nach der Abtragung von 10 Pixellagen getrennt worden

Unten: Durch die Auftragung aller vorher abgetragenen Pixel auf die ursprüngliche Porengröße (Verdickungs-Mechanismus) hat eine Separation der anfangs einen Pore in zwei Porenräume stattgefunden (weiß = Feststoff, schwarz = Gasraum, grau = Begrenzung der entstandenen zwei Poren)

Das Ergebnis einer solchen Bearbeitung auf eine reale Porentextur ist in Abbildung 32 am Beispiel der porösen Filtermembran deutlich erkennbar:

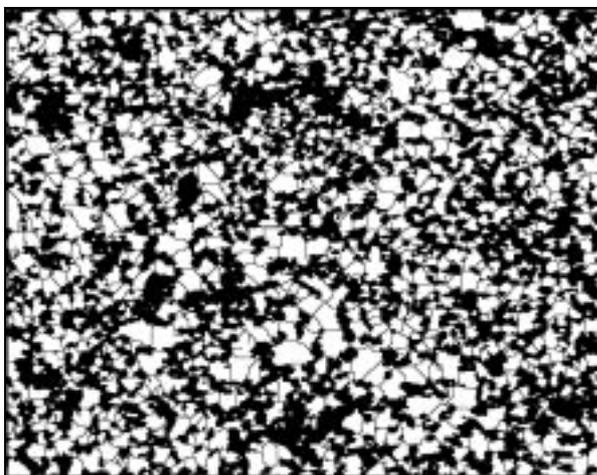


Abb. 32:

Bildsegmentierung als Ergebnis der Anwendung des Abmagerungs-/Verdickungs-Algorithmus auf ein Binärbild von einer Lichtmikroskop-Aufnahme der porösen Filtermembran GMA-EDMA (BIA)

Die Flächen F , die die Untereinheiten und somit die Poren repräsentieren, werden bestimmt aus der jeweiligen Zahl der Objektpunkte des Binärbildes $B(x,y)$ mit M Spalten und N Zeilen, wobei die Länge bzw. Fläche eines Bildpunktes aufgrund der Bilderzeugung bekannt ist (vgl. Kap. 3.1). Die Objektpunkte haben den Wert $B(x,y) = 1$ und die Untergrundpunkte den Wert $B(x,y) = 0$.

$$Z = \sum_{x=1}^M \sum_{y=1}^N B(x, y) \quad \text{für } B(x, y) \in \{0,1\} \quad (21)$$

Zunächst werden die jeweiligen Werte von Z nach Gl. 21 ermittelt und dann in die dimensionsbehafteten Flächen F umgerechnet. Bei einer 1000fachen Vergrößerung am Lichtmikroskop beträgt der Umrechnungsfaktor beispielsweise $(170 \text{ nm})^2 = 2,89 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$. Um schließlich den mittleren Porendurchmesser zu bestimmen, werden die Flächeninhalte F in die Porendurchmesser d_p für die flächengleichen Kreise

$$d_p = \sqrt{\frac{4F}{\pi}} \quad (22)$$

umgerechnet und der Mittelwert aus diesen Werten d_p berechnet.

Zur Bestimmung des mittleren Porendurchmessers des Makroporensystems anhand der zweidimensionalen Bilder wird zunächst eine dem Material charakteristische Porendurchmesser-Häufigkeitsverteilung bestimmt, die dann in eine Porenvolumenverteilung, bei der dem jeweiligen Porendurchmesser ein Volumen zugeordnet wird, umzurechnen ist. Zur Umrechnung der Porendurchmesser-Häufigkeitsverteilung in die Porenvolumenverteilung, bei der die von Poren bestimmter Durchmesser eingenommenen Volumina bestimmt werden, wurden die einzelnen Poren als zylindrisch angenommen. Mit den aus der Porenvolumenverteilung bestimmten Daten ist dann ein Vergleich mit den aus z. B. dem Hg-Porosimetrieverfahren experimentell erhaltenen möglich. Dieses Verfahren zur Ermittlung des mittleren Porendurchmessers mit Hilfe zweidimensionaler Bilder führt nur dann zu korrekten Ergebnissen, wenn - wie im Fall der Bestimmung der Porosität - im porösen Medium Isotropie in bezug auf die Feststoffverteilung herrscht, was für die hier verwendeten porösen Materialien angenommen werden kann. Folgende Abbildung (s. Abb. 33) zeigt die durch das Bildverarbeitungsprogramm Optimas erhaltene charakteristische Porenvolumenverteilung der porösen Filtermembran GMA-EDMA (BIA, vgl. auch Abb. 32).

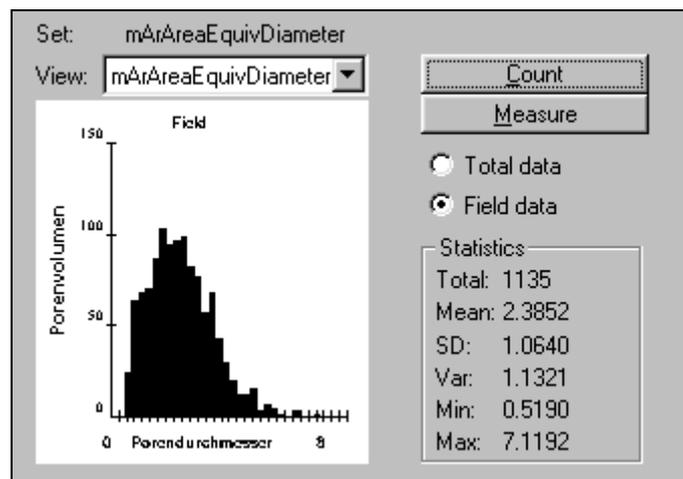


Abb. 33:

Die aus einer repräsentativen Anzahl von Bildern erhaltene Porenvolumenverteilung der porösen Filtermembran GMA-EDMA (BIA) mit statistischer Auswertung (ermittelt mit dem Programm Optimas, x-Achse in μm , statistische Angaben (*statistics*): *Total* = Anzahl registrierter Poren, *Mean* = Mittelwert (in μm), *SD* = Standardabweichung in (μm), *Var* = Varianz (in μm), *Min* = minimaler Porendurchmesser (in μm), *Max* = maximaler Porendurchmesser (in μm))

Wie den Angaben in Abbildung 33 zu entnehmen ist, konnte ein mittlerer Porendurchmesser von $\bar{d}_p = 2,38 \mu\text{m}$ aus der Porenvolumenverteilung bestimmt werden. Eine experimentelle Überprüfung des Makroporensystems nach dem Quecksilberporosimetrie-Verfahren ergab für die poröse Filtermembran GMA-EDMA (BIA) den Wert $\bar{d}_p \approx 2,1 \mu\text{m}$ (Herstellerangabe), was mit dem hier ermittelten Wert innerhalb der Meßgenauigkeiten übereinstimmt. Obwohl es sich um zwei ganz unterschiedliche Verfahren handelt, zeigt dieses Resultat, daß die hier vorgestellte Methode quantitativ brauchbare Ergebnisse liefert.

4.3 Ermittlung des mittleren Porendurchmessers mit Hilfe des Wheeler-Modells

Der Ansatz nach *Wheeler* (s. Wheeler, A., 1951) zur Berechnung des mittleren Porenradius in porösen Katalysatorpellets beruht auf der Vorstellung, daß poröse Systeme nach dem Kapillarmodell aus parallelen, zylindrischen und sich nicht überschneidenden Hohlräumen bestehen. Wenn das spezifische Volumen V_g mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{1}{\rho_t} - \frac{1}{\rho_p} = V_g = \frac{\epsilon}{\rho_p} \quad (23)$$

mit

ρ_t = Dichte der das poröse Material aufbauenden Substanz

ρ_p = Dichte des porösen Materials

ϵ = Porosität

bestimmt werden kann, so folgt daraus für den mittleren Porendurchmesser \bar{d}_p

$$\bar{d}_p = \frac{4V_g}{S_g} \quad , \quad (24)$$

da die spezifische innere Oberfläche S_g dem Produkt $\pi \bar{d}_p L_g$ (L_g = spezifische Porenlänge) und dem spezifischen Porenvolumen V_g dem Produkt $\pi (\bar{d}_p/2)^2 L_g$ entspricht. Multipliziert man dieses spezifische Porenvolumen V_g mit der Dichte ρ_p des Pellets, so folgt daraus die Porosität ϵ und man erhält

$$\bar{d}_p = \frac{4\epsilon}{\rho_p \cdot S_g} \quad . \quad (25)$$

Nach *Wheeler* wird für die spezifische innere Oberfläche S_g die BET-Oberfläche eingesetzt. Bei der experimentellen Überprüfung des *Wheeler*schen Modells erwies sich der in Gl. 25 angegebene Zusammenhang für eine Vielzahl poröser Materialien qualitativ als brauchbar (s. Wheeler, A., 1951).

Um zu testen, ob das *Wheeler*sche Modell auch bei den Bestimmungsmethoden der digitalen Bildverarbeitung brauchbare Ergebnisse liefert, wird zur Berechnung des mittleren Porendurchmessers (s. Gl. 25) die spezifische Oberfläche und die Porosität anhand von digitalisierten Bildern der porösen Filtermembran GMA-EDMA (BIA) und des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard) bestimmt. Daß die Bestimmung der Porosität zuverlässige Ergeb-

nisse liefert, wurde bereits in Kap. 4.1 gezeigt. Die Ermittlung der inneren Phasengrenzfläche mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung wurde vorgenommen, indem diejenigen Bildpunkte (Pixel), die Porenumrandungen repräsentieren, aufsummiert wurden, so daß sich daraus die Gesamtlänge der Umfänge bei bekannter Kantenlänge eines Pixels ergab. Nimmt man an, das poröse Material besitze eine isotrope Feststoffverteilung, so kann die spezifische innere Phasengrenzfläche S_g errechnet und in Gl. 25 eingesetzt werden. Bei der Auswertung einer repräsentativen Anzahl von Bildern des Filtermaterials GMA-EDMA (BIA) ergab sich das folgende Resultat:

$$\bar{d}_p = \frac{4\varepsilon}{\rho_p \cdot S_g} = \frac{4 \cdot 0,47}{0,5 \text{ g / cm}^3 \cdot 18160 \text{ cm}^2 / \text{g}} = 2,07 \text{ } \mu\text{m}$$

Für das technische Trägermaterial AlO104T (Engelhard) wurde folgender Wert berechnet:

$$\bar{d}_p = \frac{4 \cdot 0,13}{1,65 \text{ g / cm}^3 \cdot 4000 \text{ cm}^2 / \text{g}} = 0,79 \text{ } \mu\text{m}$$

Während für die Filtermembran ein mittlerer Porendurchmesser von $\bar{d}_p = 2,1$ aus Quecksilberporosimetrie-Daten hervorgeht, wurde für das technische Trägermaterial ein Wert, der in der Größenordnung von etwa 1 bis 2 μm liegt, gemessen (s. Janus, H., 1990). Die errechneten Werte des mittleren Porendurchmessers mit der hier eingesetzten Methode stimmen demnach recht gut mit den Ergebnissen überein, die durch das vollkommen andere Verfahren der Quecksilberporosimetrie ermittelt wurden. Dieses Resultat zeigt, daß es mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung möglich ist, den mittleren Porendurchmesser von Makroporensystemen unter der Verwendung der *Wheeler*schen Interpretation des Kapillarmodells abzuschätzen.

4.4 Bestimmung der mittleren Porenkoordinationszahl mit dem Skelettierungs-Algorithmus

Vielfach werden Porensysteme als ein verwinkeltes Labyrinth einander überschneidender Kapillaren aufgefaßt. Zur Vereinfachung der mathematischen Beschreibung von porösen Systemen zieht man häufig ein Gitter, wie beispielsweise das sogenannte Bethe-Gitter (auch *Caylee-tree* genannt), heran. Ein strukturaufbauendes Element eines Bethe-Gitters ist in Abbildung 34 (s. u.) zu erkennen. Wie man anhand Abbildung 34 erkennen kann, besteht ein Bethe-Gitter aus einer Anordnung von Knotenpunkten, wobei sich das gezeigte Muster unbegrenzt fortsetzt. Die Koordinationszahl z ergibt sich aus der mittleren Anzahl der von einem Knotenpunkt ausgehenden Verbindungswege.

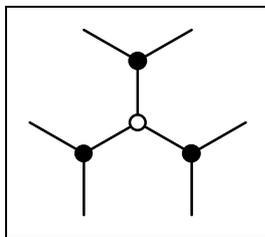


Abb. 34:

Strukturaufbauendes Element eines Bethe-Gitters
der Koordinationszahl $z = 3$

(\circ = Gitterursprung, \bullet = Knotenpunkt, — = Verbindungslinie)

Um aus den realen Porentextur-Bildern ein dem Bethe-Gitter vergleichbares Liniennetzwerk zur Bestimmung der mittleren Porenkoordinationszahl zu erstellen, wurde ein sogenannter Skelettierungs-Algorithmus auf die Bilder angewendet. Weil es sich bei der Skelettierung, ähnlich wie bei dem Abmagerungs-/Verdickungs-Algorithmus (s. Kap. 4.2), um die Abmagerung von flächenehaften Objekten im Binärbild handelt, zählt dieser Algorithmus auch zu den logischen Bildoperationen der Erosion (s. z. B. Zamperoni, P., 1989; Pratt, W.K., 1991). Unter Skelettierung wird die Transformation des Original-Binärbildes in ein anderes Binärbild, in dem Objektflächen - im Unterschied zum Abmagerungs-/Verdickungs-Algorithmus - auf Linien der Breite eines Bildpunktes reduziert werden, verstanden. Dabei werden die Flächen vom Objektrand her bis auf die in der Mitte des Objekts verlaufende Skelettlinie erodiert. Im skelettierten Binärbild hat also ein Punkt einer Linie genau zwei benachbarte Linienpunkte, es sei denn, es handelt sich um einen End- oder Knotenpunkt. An eine Skelettlinie werden somit folgende Anforderungen gestellt (s. Abmayr, W., 1994):

- a) die Skelettlinie hat die Breite eines Pixels
- b) die Skelettlinie muß in der Mitte des Objekts verlaufen und zu allen Randpunkten den gleichen Abstand haben
- c) die Skelettlinie darf sich nicht mehr verändern, wenn weitere „Verdünnungsoperationen“ ausgeführt werden

- d) die Skelettlinie darf keine „Löcher“ enthalten, der ursprüngliche Zusammenhang muß erhalten bleiben

Diese Skelettierung eines Binärbildes wird iterativ realisiert, indem man die bestimmte abmagernde Transformation, der Skelettierungsschritt, so oft auf das Binärbild anwendet, bis sie keine Verbesserung mehr bringt. Bei dem Skelettierungsschritt wird nacheinander für jeden Bildpunkt (1-Bildelement, gesetzter Bildpunkt) des Binärbildes entschieden, ob er für die Linienstruktur von Bedeutung ist, und löscht ihn widrigenfalls, indem man ihn auf Null (0-Bildelement, nicht gesetzter Bildpunkt) setzt. Diese Entscheidung kann man für jeden Bildpunkt treffen, wenn man seine Nachbarschaft kennt. Deshalb wird ein Skelettierungsschritt durch sequentielle Anwendung lokaler Nachbarschaftsoperationen wiederum mit Hilfe von strukturierenden Elementen (s. Kap. 4.2) realisiert. Ein Skelettierungsschritt ist vollständig beschrieben, wenn man die Reihenfolge angibt, in der man die Bildelemente eines Binärbildes abarbeitet, und wenn man die Teilmenge von 51 möglichen, verschiedenen Nachbarschaftstypen (strukturierenden Elementen) angibt, bei deren Vorliegen ein Bildpunkt gelöscht werden soll. Die folgende Abbildung (s. Abb. 35) zeigt ein Binärbild der Filtermembran GMA-EDMA (BIA) und das mit dem Skelettierungs-Algorithmus daraus erhaltene Liniennetzwerk:

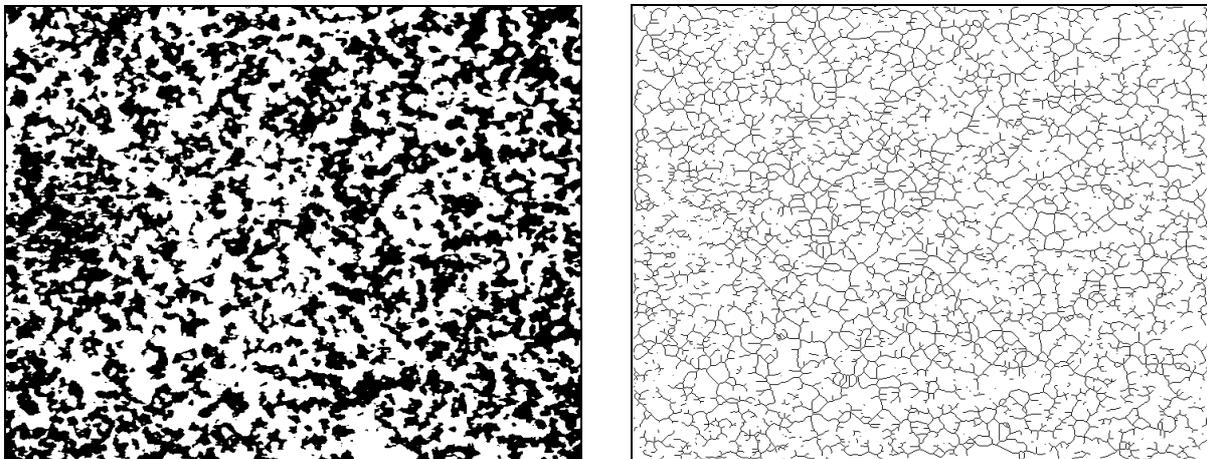


Abb. 35:

Links: Binärbild der porösen Filtermembran GMA-EDMA (BIA, Lichtmikroskop-Bild, Vergrößerung 1:1000, weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)

Rechts: Liniennetzwerk als Ergebnis der Anwendung des Skelettierungs-Algorithmus auf das Binärbild links (Linien = Skelettlinien)

Die mittlere Porenkoordinationszahl z wird nun berechnet, indem alle End- und Knotenpunkte der Skelettlinien im Bild (s. Abb. 35 rechts) ermittelt werden und die mittlere Anzahl an Verbindungswegen, die von diesen Punkten abzweigen, bestimmt wird. Diese Bestimmung ge-

lingt auf der Basis des Bildverarbeitungsprogramms Optimas mit einem Makroprogramm (s. dazu Anhang H). Dabei ergaben sich sowohl für eine Vielzahl der lichtmikroskopischen Bilder als auch für die REM-Bilder der vorliegenden porösen Materialien mittlere Porenkoordinationszahlen z zwischen 1,5 und 2,5. Grundsätzlich läßt sich auch mit dem Abmagerungs-/Verdickungs-Verfahren zur Separation des Gasraumes in Untereinheiten (s. Kap. 4.2) ein mittlerer Porenvernetzungsgrad über die mittlere Anzahl an Poren, die an einer Untereinheit grenzen, bestimmen (s. Menzel, O.). Diese Meßwerte liegen aber in der Regel ebenfalls im Wertebereich von etwa 2. Diese Werte und die für die mittlere Porenkoordinationszahl lassen sich zur Zeit mit keinem anderen Verfahren ermitteln, so daß die mit dieser Methode bestimmten Daten nicht weiter überprüfbar sind. Generell kann man allerdings davon ausgehen, daß eine Koordinationszahl zwischen 2 und 3 dann vernünftig erscheint, wenn von den Materialien eine hinreichende mechanische Stabilität erwartet wird.

4.5 Bestimmung der fraktalen Dimension

Daß Porenwände in porösen Medien rauh sein können, wurde nicht nur schon im *Wheeler-Modell* (s. Wheeler, A., 1951) berücksichtigt, sondern ist auch anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Bilder (s. Kap. 3.3 u. Anhang F) deutlich zu erkennen. Zur Beschreibung solcher Oberflächenstrukturen werden nicht selten die Aussagen der Theorie der Fraktale benutzt. Fraktale sind geometrische Strukturen, in denen sich das Motiv in immer kleinerem Maßstab wiederholt (s. Mandelbrot, B.B., 1983). Man spricht dabei von der sogenannten Selbstähnlichkeit oder Skaleninvarianz. Um eine geometrische Struktur zu beurteilen, ob sie fraktal aufgebaut ist oder nicht, wird die fraktale Dimension bestimmt. Diese fraktale Dimension geht auf den Begriff der sogenannten *Hausdorff-Dimension* zurück (s. Hausdorff, F., 1919). Wenn b den Skalierungsfaktor bezeichnet und N die Anzahl der Einteilungen, so kann das folgende Potenzgesetz formuliert werden:

$$N = b^D \quad , \quad (26)$$

wobei die Größe D die sogenannte *Hausdorff-Besicovitch-Dimension* bedeutet. Hierbei kann der Wert von D sowohl ganzzahlig als auch gebrochen sein. Ursprünglich wurde angenommen, daß eine fraktale Struktur vorliegt, wenn D den Wert der topologischen Dimension T (z. B. $T = 2$ für Flächen, $T = 3$ für Körper) überschreitet (s. Mandelbrot, B.B., 1977). Später wurde diese Definition jedoch revidiert (s. Feder, J., 1988). Weil bis heute noch nicht eindeutig definiert werden kann, ab welchem Wert von D (s. Gl. 26) sicher von einer fraktalen Struktur auszugehen ist, beruft man sich auf die Selbstähnlichkeit von geometrischen Strukturen. Einige fraktale Strukturen mit nicht-ganzzahligen Dimensionen D sind in Abbildung 36 gezeigt:

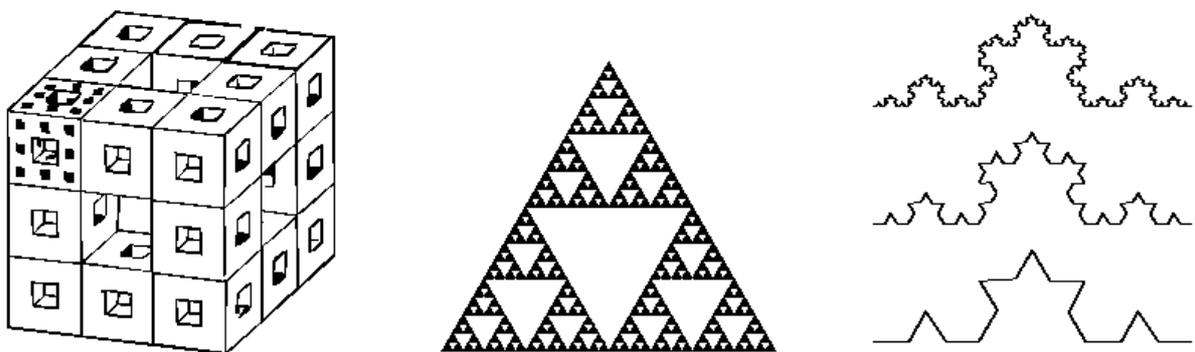


Abb. 36:

Fraktale Strukturen

Links: *Menger-Schwamm* ($D = 2,73$), Mitte: *Sierpinski-Dreieck* ($D = 1,58$), Rechts: *Koch-Kurve* ($D = 1,26$)

Am Beispiel der in Abbildung 36 gezeigten *Koch*-Kurve wird nun demonstriert, wie die fraktale Dimension D berechnet werden kann: Der Kurvenzug wird zunächst mit unterschiedlich großen geometrischen Formen (z. B. Quadrate) überdeckt (s. Abb. 37).

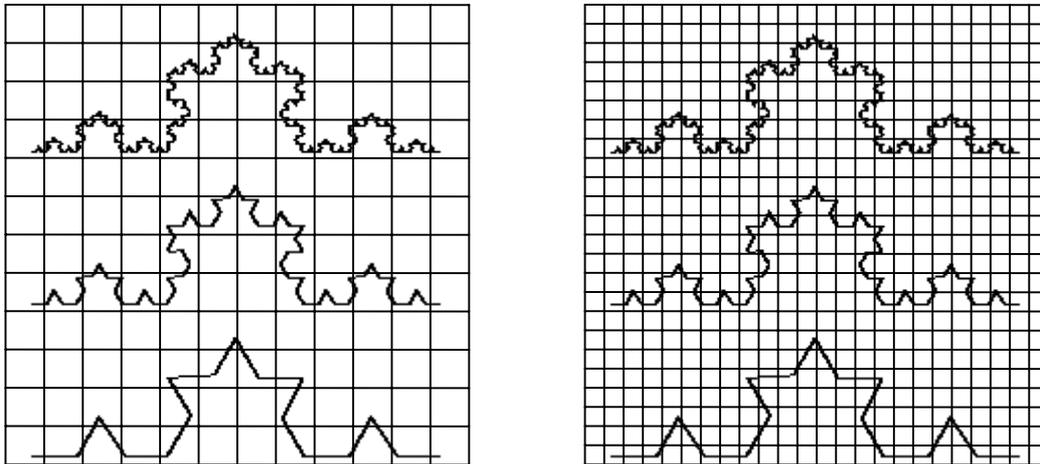


Abb. 37:

Überdeckung der fraktalen *Koch*-Kurvenzüge mit Quadraten unterschiedlicher Maschenweite

Danach wird die Zahl der Überdeckungen N in Abhängigkeit der Maschenweite γ , deren Kehrwert der Zahl der Maschen b entspricht, ermittelt. Analog zu Gl. 26 kann dann folgendes Potenzgesetz formuliert werden:

$$N(b) = \left(\frac{C}{\gamma} \right)^D = (Cb)^D, \quad (27)$$

wobei C eine Konstante darstellt. Aus der Steigung der Geraden, die sich ergibt, wenn $\log N(b)$ gegen $\log(b)$ aufgetragen wird, resultiert der Wert von D . Für die *Koch*-Kurve (s. Abb. 36 und 37) erhält man dabei folgende Graphik (s. Abb. 38):

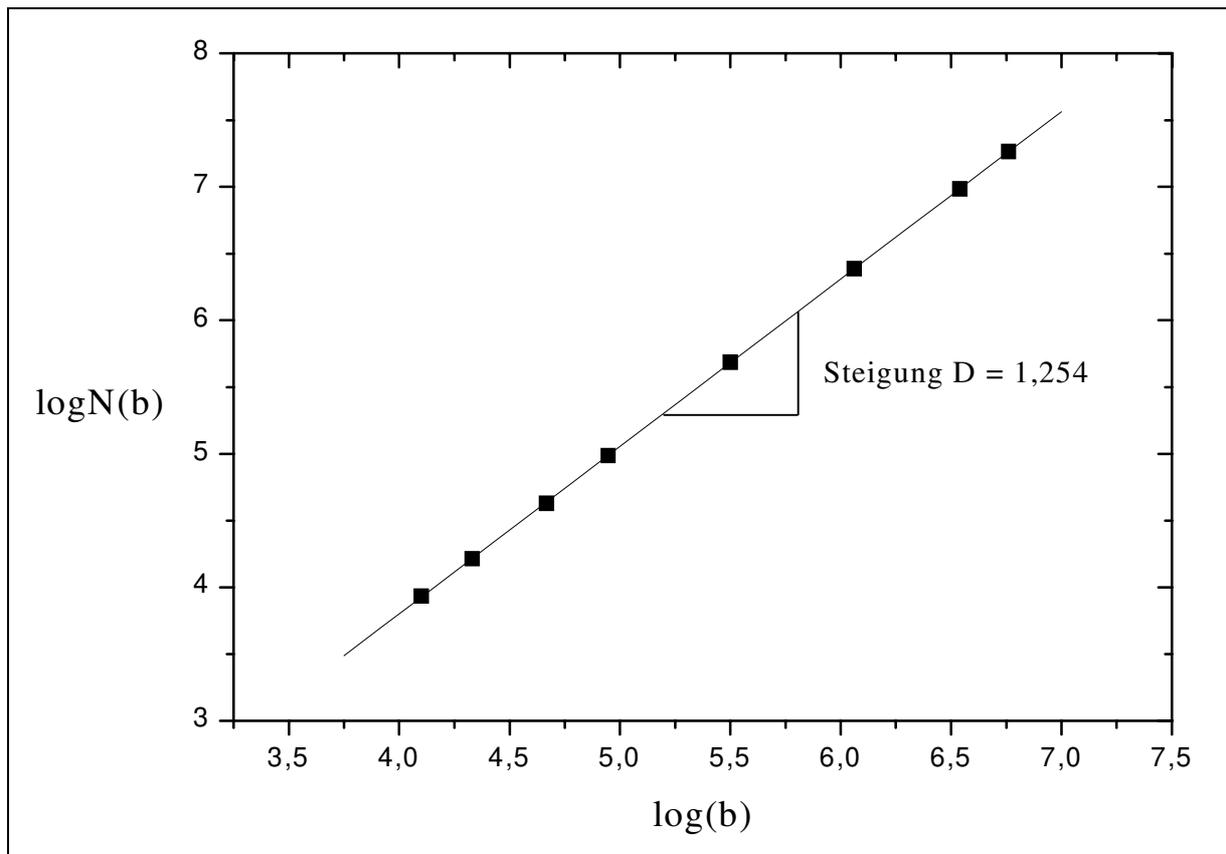


Abb. 38:

Ermittlung der fraktalen Dimension am Beispiel der fraktalen *Koch*-Kurve

($\log(b)$ = Logarithmus der Maschenzahl b , $\log N(b)$ = Logarithmus der Zahl der Überdeckungen N)

Aus der Auftragung $\log N(b)$ gegen $\log(b)$ ergibt sich also eine Gerade mit der Steigung $D = 1,254$ (s. Abb. 38). Dieser Wert stimmt mit dem theoretisch zu erwartenden von $D = 1,26$ recht gut überein.

Mit Hilfe bekannter Adsorptionsmessungen (z. B. BET) wurden schon Untersuchungen hinsichtlich der fraktalen Struktur poröser Systeme angestellt (s. z. B. Avnir, D., 1989). In dieser Arbeit soll nun mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung überprüft werden, ob die hier verwendeten porösen Materialien bezüglich ihres Makroporensystems fraktal aufgebaut sind. Dazu wird einerseits das oben beschriebene Verfahren zur Bestimmung der fraktalen Dimension D auf digitalisierte Bilder angewendet, andererseits kontrolliert, ob eine Selbstähnlichkeit der Struktur vorliegt, wenn der Maßstab, d. h. die mikroskopische Vergrößerung variiert wird.

Zur Bestimmung der fraktalen Dimension an digitalisierten Mikrophotographien werden die binärisierten Bilder mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung in ein Bild, das die Porenumrandungen als Linien dargestellt, überführt. In Abbildung 39 ist das Ergebnis einer solchen Kon-

vertierung am Beispiel eines Binärbildes des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard) gezeigt:

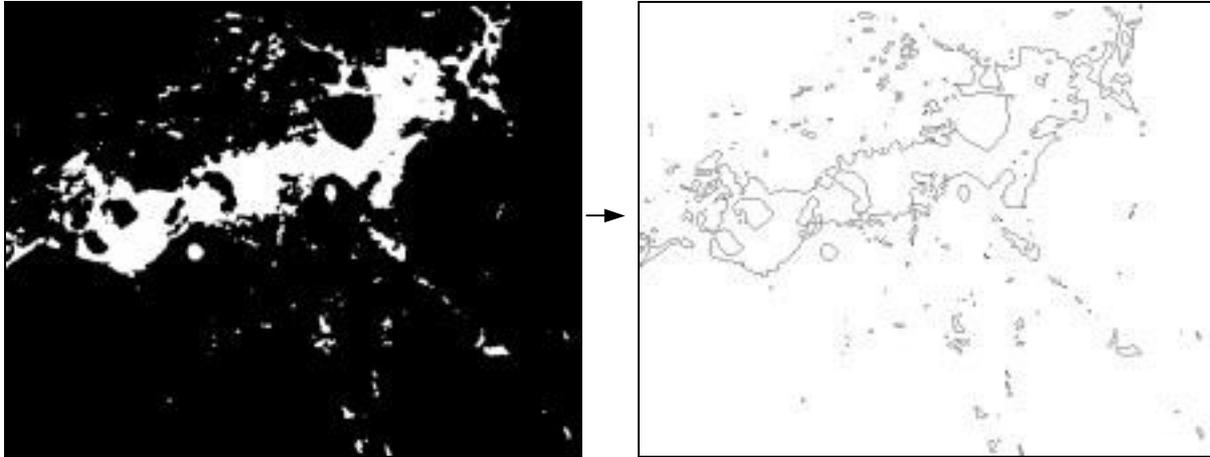


Abb. 39:

Konvertierung eines Binärbildes in das Porenumrißlinien-Bild am Beispiel eines Bildausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard, Vergrößerung 1:1000)

Links: Binärbild eines Ausschnitts des technischen Trägermaterials (weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)

Rechts: Porenumrißlinien-Bild als Ergebnis der Konvertierung des Binärbildes (links) mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung

Mit dem in Abbildung 39 (rechts) dargestellten Porenumrißlinien-Bild wurde nun analog der oben beschriebenen Bestimmung der fraktalen Dimension D anhand der *Koch-Kurve* vorgegangen. Dabei ergab sich das folgende Ergebnis (s. Abb. 40):

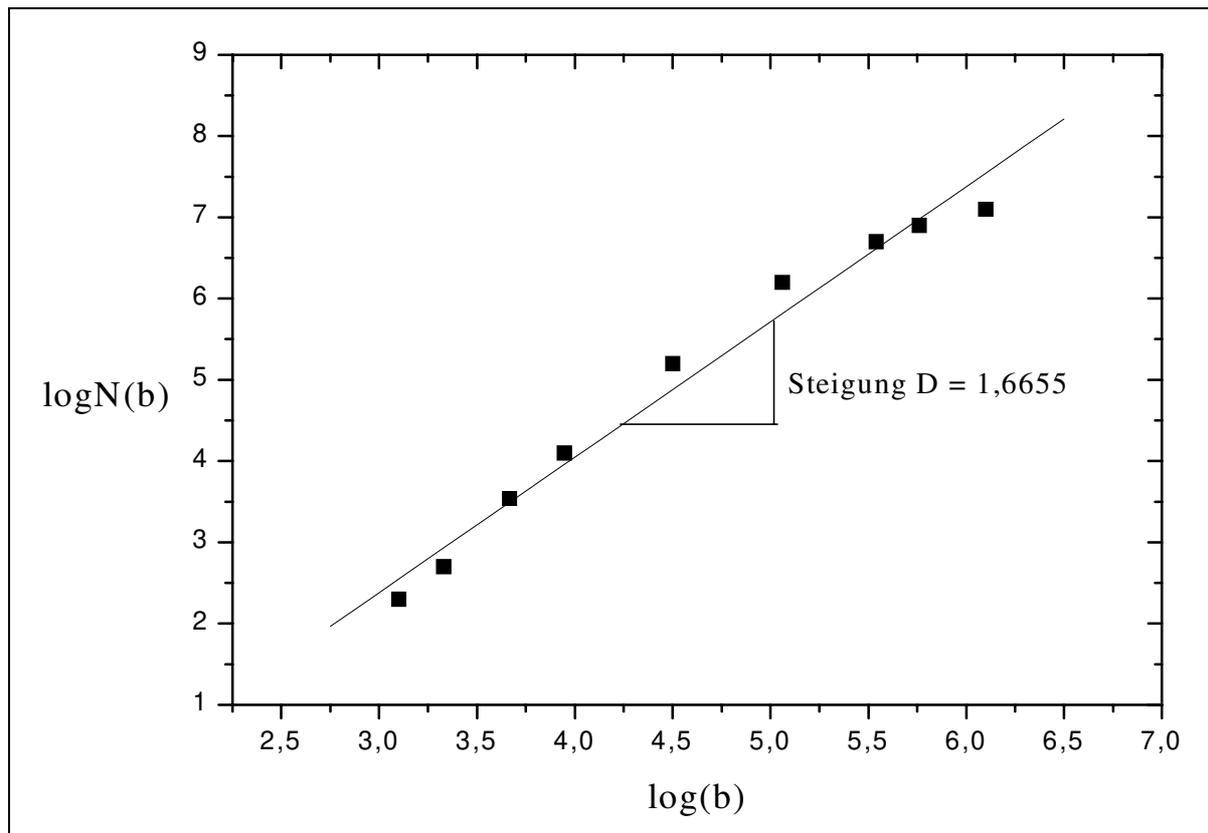


Abb. 40:

Ermittlung der fraktalen Dimension an digitalisierten Mikrophotographien des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard, Vergrößerung 1:1000)

Die Auftragung in Abbildung 40 macht deutlich, daß die ermittelten Punkte $\log N(b)$ vs. $\log(b)$ keine exakte Gerade ergeben. Nur im Intervall von $3,0 \leq \log(b) \leq 5,0$, das heißt im Bereich von zwei Zehnerpotenzen, scheint die Porenstruktur fraktal aufgebaut zu sein. Die lineare Anpassungsfunktion in Abbildung 40 liegt mit ihrer Steigung von $D = 1,6655$ in einem Bereich, wo man fraktale Strukturen erwarten kann. Auch für ein zweites Porenurmaßlinien-Bild des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard) ergab sich ein Wert von $D = 1,677$ mit einem ähnlich wie in Abbildung 40 nicht exakt linearen Zusammenhang der graphisch aufgetragenen Werte. Anhand dieses Ergebnisses läßt sich nicht eindeutig festlegen, ob das hier untersuchte Makroporensystem eine fraktale Struktur aufweist.

Eine weitere Möglichkeit, Hinweise über das Vorhandensein einer fraktalen Struktur des Makroporensystems des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard) zu bekommen, ist die Untersuchung des porösen Materials mit verschiedenen mikroskopischen Vergrößerungen. Die Methode basiert analog dem obigen Verfahren der unterschiedlichen Aufteilung von Kurvenzügen in geometrische Formen bestimmter Größe auf der Suche nach der Selbstähnlichkeit von Porenurmaßlinien. Hier wird im Unterschied zum oben beschriebenen Verfahren nicht die

Maschenweite bei ein und demselben Bild geändert, sondern das Porensystem stufenweise „näher herangeholt“ und dabei überprüft, ob eine Selbstähnlichkeit in Bezug auf die Anzahl der Pixel im Bild, die Porenränder repräsentieren, vorliegt. Damit eine aussagekräftiges Ergebnis über das gesamte Makroporensystem getroffen werden kann, wurden mikroskopische Vergrößerungen über einen großen Bereich verwendet, die sich beginnend von der kleinsten lichtmikroskopischen (50fach) bis zur größten, der elektronenmikroskopischen Vergrößerung (40000fach) durch einen Faktor von 1:800 unterscheiden. Zur Bestimmung der fraktalen Dimension D wird hier analog der Beziehung $N(b) = (Cb)^D$ (s. Gl. 27) die Gleichung

$$P \cdot F = V^D \quad (28)$$

mit

P = Anzahl der Pixel, die Porenränder (Porenumrisse) im Bild repräsentieren

F = Faktor, der sich ergibt, indem die jeweilige Vergrößerung, bei der die Anzahl P bestimmt wird, durch die kleinstmögliche ($V = 50$) dividiert wird

V = mikroskopische Vergrößerung ($V = 50$, $V = 100$ usw. bis $V = 40000$)

benutzt. Da die der Maschenzahl N gleichwertige Pixelzahl P für jedes Bild gleichgroß ist, muß die Zahl der im Bild bestimmten Porenrand-Pixel mit dem Faktor F multipliziert werden, der sich ergibt, wenn man die jeweilige Vergrößerung, bei der die Anzahl P ermittelt wird, durch die kleinstmögliche (also $V = 50$) teilt. Die mikroskopische Vergrößerung V kann der Zahl der Maschen b (s. Gl. 27) als äquivalent angesehen werden, weil die Vergrößerung den Grad der Auflösung (Pixelgröße) des Bildes ergibt, was der Maschenzahl b gleichkommt. Bei der Auswertung einer dem technischen Trägermaterial AIO104T (Engelhard) repräsentativen Anzahl von Porenumrißlinien-Bildern mit verschiedenen mikroskopischen Vergrößerungen ergab sich das folgende Ergebnis (s. Abb. 41):

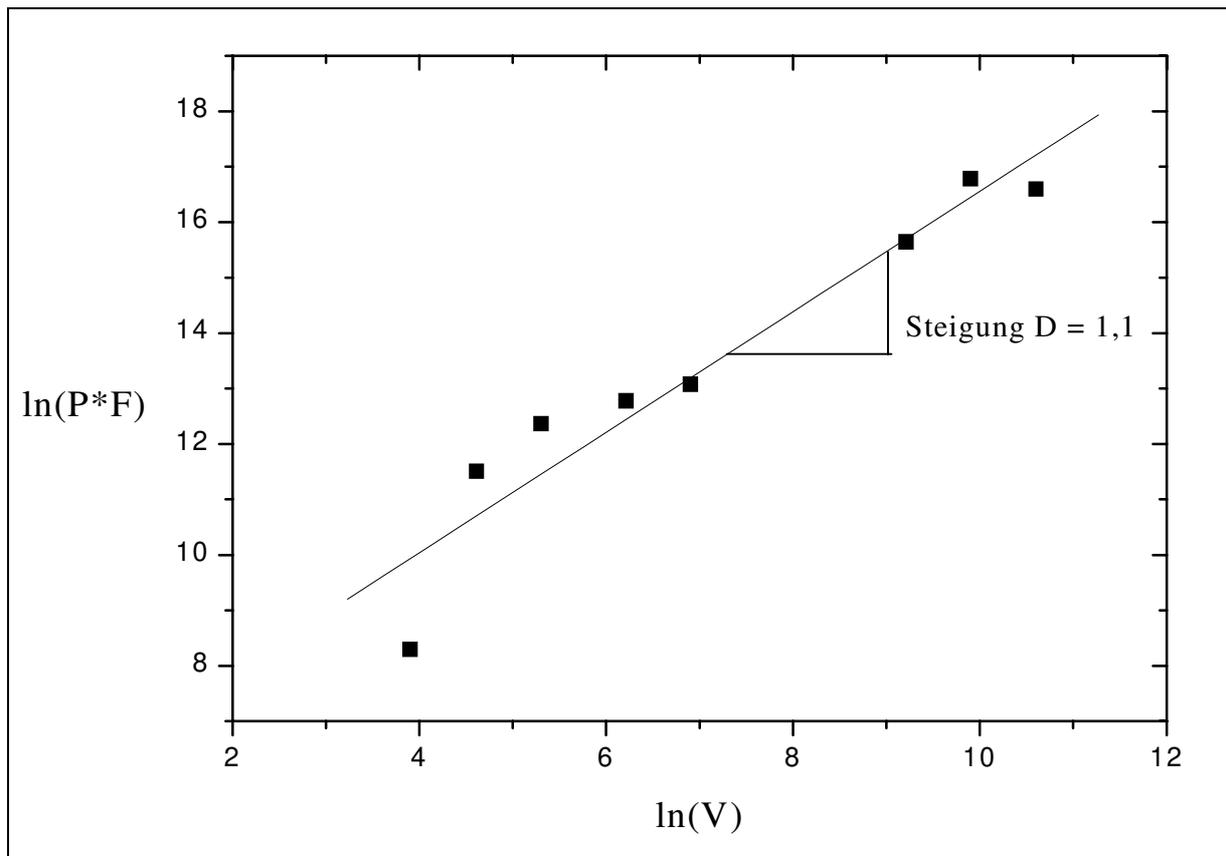


Abb. 41:

Ermittlung der fraktalen Dimension an digitalisierten Mikrophotographien des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard) durch Variation der mikroskopischen Vergrößerung

Aus der graphischen Auftragung $\ln(P \cdot F)$ gegen $\ln(V)$ ergibt sich keine Gerade (s. Abb. 41). Während die lineare Anpassungsfunktion eine Steigung von $D = 1,1$ besitzt, ist die Abweichung der graphisch aufgetragenen Punkte von einer Gerade größer, als in der Graphik in Abbildung 40. Der Wert von D weicht darüberhinaus in erheblichem Maße von dem ab, der durch die Variation der Maschenweite ermittelt wurde ($D = 1,6655$). Die erhaltenen Ergebnisse lassen vermuten, daß das hier untersuchte Makroporensystem über einen weiten Maßstabsbereich eher keine fraktale Struktur aufweist, was sich bereits bei der Auftragung $\ln N(b)$ gegen $\ln(b)$ in Abbildung 40 andeutete. Diese Annahme deckt sich auch mit Untersuchungsergebnissen in anderen Arbeiten (s. Gottsleben, F., 1992; Gottsleben, F. *et. al.*, 1991).

4.6 Ablagerung in porösen Systemen

Ablagerungsprozesse in porösen Systemen haben die Verengung der Porenräume zur Folge, was zur Blockierung der Transportwege führen kann. Obwohl in einem bestimmten Stadium der Porenwegblockierung noch freie Hohlräume im porösen Medium vorhanden sind, kann das Porensystem bereits undurchlässig sein.

In diesem Abschnitt wird einerseits untersucht, welchen Einfluß der Ablagerungsmechanismus in porösen Systemen auf das Erreichen des von der Umgebung her erreichbaren Porenvolumens hat, andererseits der Frage nachgegangen, welchen Einfluß die Porenwegblockierung auf die Erreichbarkeit aktiver Zentren ausübt. Als Ablagerungsprozesse werden zwei verschiedene Füllmechanismen mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung simuliert und auf die digitalisierten Mikrophotographien der porösen Materialien angewendet. Zum einen handelt es sich um die Abscheidung auf verschiedenen Stellen der inneren Phasengrenzfläche, wie sie bei einer Coke-Bildung in porösen Crack-Katalysatoren vorkommt (vgl. Kap. 1), zum anderen um die Film- bzw. Deckschichtbildung gemäß einer Quellung in porösen Sandsteinen, bei der die innere Phasengrenzfläche gleichmäßig von quellbaren Tonen überzogen ist. Die Simulation einer Filmbildung gemäß der Flüssigkeitsbeladung von SLP-Katalysatoren (*supported liquid phase catalysts*) wäre hierbei ebenfalls denkbar. Sie ist aber problematisch, weil die bei der Beladung entstehenden Filme nur bis zu einem bestimmten Beladungsgrad stabil sind (s. Richers, U., 1991; Meyer, C. *et. al.*, 1994; Hoffmeister, M. *et. al.*, 1990).

4.6.1 Einfluß des Füllmechanismus auf das Erreichen des freien Porenraumes

Der Abscheidung auf verschiedenen Stellen der inneren Phasengrenzfläche wird der Mechanismus einer dehydrierenden Verkokung zugrundegelegt (vgl. Kap. 1). Der Koks bildet sich durch die Ausbildung von C_x -Fragmenten, nachdem der umzusetzende Kohlenwasserstoff (C_xH_y) am Metall-Katalysator dehydriert wurde (s. Abb. 42). Diese Fragmente liegen dann als Abscheidung carbid- oder teerartig auf der Katalysatoroberfläche vor.

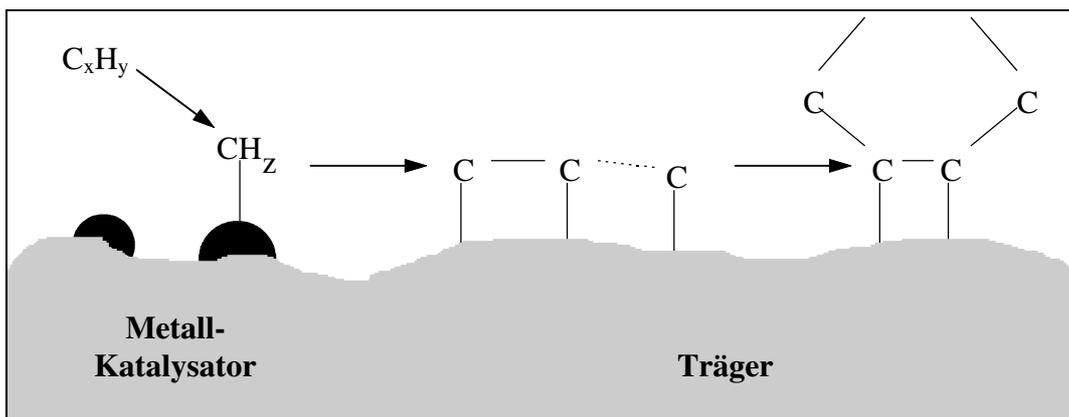


Abb. 42:

Schematische Darstellung einer dehydrierenden Verkokung (aus: Hagen, J., 1996)

Enthält ein Sandstein toniges Material, so können Quellungserscheinungen, die dem Abscheidungsmechanismus entsprechen, auftreten. Die Permeabilität (vgl. Kap. 4.4) hängt dabei vom Elektrolytgehalt der wässrigen bzw. vom Dipolmoment der nichtwässrigen Porenfüllung ab. Die Detaildiskussion von innerkristallinen Quellungsprozessen, wie sie z. B. beim Tonmineral Montmorillonit auftreten, sowie das Eingehen auf Grenzschichtphänomene - Hydratation, Dipolanlagerung - würde allerdings den Rahmen dieser Darstellung überschreiten. Bei einer wässrigen Porenfüllung hängt der effektive Querschnitt einer Pore von der Elektrolytkonzentration ab (s. Abb. 43).

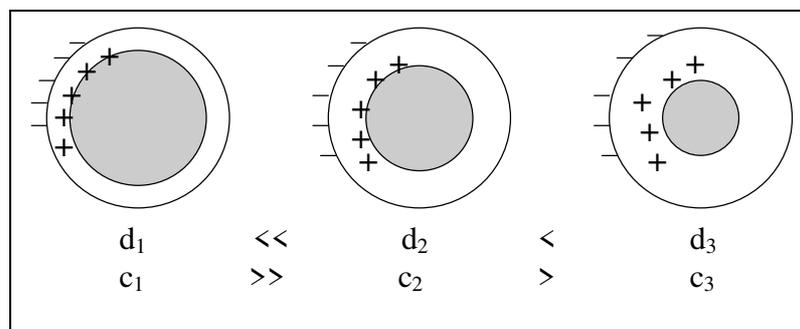


Abb. 43:

Schematische Darstellung des effektiven Porenradius als Funktion der Elektrolytkonzentration bei Tonquellung in Sandsteinen
(grau = Querschnittsfläche der Pore; c_{1-3} = Elektrolytkonzentrationen;
 d_{1-3} = gequellte Grenzschichten)

Der effektive Porenradius wird mit abnehmender Elektrolytkonzentration immer kleiner. Das hat nach dem *Hagen-Poiseuille*-Gesetz (vgl. Kap. 4.4) besonders im Bereich kleiner Elektrolytgehalte eine drastische Reduktion der Permeabilität zur Folge. Tabelle 2 zeigt das Ergebnis

einer Labormessung (Lagerstättenlabor der BEB, Hannover) an einer Sandsteinprobe, die etwa 10 Gew. % Montmorillonit enthält:

NaCl-Konzentration (Gew. %)	k_{Wasser} (mDarcy)
26	9,7
10	7,8
3	5,6
1	2,1
0,5	0,085
0,2	0,008

Tab. 2:

Wasserdurchlässigkeit als Funktion der NaCl-Konzentration am Beispiel eines Sandsteines mit etwa 10 Gew. % quellbarem Montmorillonit ($k_{\text{Luft}} = 12$ mDarcy, $\varepsilon = 0,172$, Werte: gemessen im Lagerstättenlaboratorium der BEB, Hannover)

Im folgenden werden die beiden Füllmechanismen mit Hilfe des Einsatzes der elektronischen Bildverarbeitung möglichst realistisch simuliert und auf die digitalisierten Mikrophotographien (Ausschnitte des Makroporensystems) des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard), der Filtermembran GMA-EDMA (BIA) und einem porösen Sandstein (BEB) angewendet. Dabei wird gezeigt, welchen Einfluß der Füllmechanismus auf das Erreichen des von der Umgebung her zugänglichen Porenraumes hat. Darüberhinaus wird der Einfluß der Porenverengung durch Abscheidung auf die Erreichbarkeit aktiver Zentren unter Zuhilfenahme eines Porenmodellsystems herausgearbeitet.

Die Struktur poröser Materialien wird vielfach idealisiert als Modellgitter aufgefaßt. Zu den am häufigsten verwendeten Modellgittern gehört das Bethe-Gitter (vgl. Kap. 4.4). Blockiert man ein Bethe-Gitter, so werden im Sinne der Percolationstheorie die Verbindungen zwischen den Knoten Schritt für Schritt getrennt (s. z. B. Reyes, S. *et. al.*, 1985).

Bezeichnet man die Porosität des abgelagerungsfreien Porensystems mit $\varepsilon(0)$ und die des mit Ablagerung versehenen Porensystem mit $\varepsilon(q)$, so ergibt sich der sogenannte Beladungsgrad q bzw. die relative Restporosität p aus der Beziehung:

$$p = \frac{\varepsilon(q)}{\varepsilon(0)} = 1 - q \quad (29)$$

Da keineswegs sicher ist, daß der noch freie Porenraum vollständig von der Feststoff-Umgebung aus erreicht werden kann, wird die Erreichbarkeitsfunktion definiert. Sie ist als das Verhältnis des von außen zugänglichen Porenvolumens bei der Beladung q zum zugänglichen Porenvolumen bei Beladung $q = 0$ definiert, d. h. es gilt

$$R(p) = \frac{\varepsilon_{\text{err}}(p)}{\varepsilon(0)} \quad (30)$$

wobei ε_{err} den erreichbaren Teil der freien Porosität bezeichnet.

Für Bethe-Gitter zeigt sich, daß eine kritische relative Restporosität p_c existiert, unterhalb derer das Porensystem undurchlässig wird. Für ein Bethe-Gitter mit der Koordinationszahl z ergibt sich p_c zu:

$$p_c = \frac{1}{z-1} \quad (31)$$

Für die kritische Porosität ε_c gilt dann:

$$\varepsilon_c = \varepsilon(0) \cdot \frac{1}{z-1} \quad (32)$$

Die Simulation der Filmbildung mit Hilfe der Bildverarbeitung erfolgt durch den Verdickungs-Algorithmus (s. Kap. 4.5), bei dem die Phasengrenzflächen in mehreren Stufen gleichmäßig mit feststoffrepräsentierenden Bildpunkten belegt werden (s. Abb. 44 links). Zur Simulation des Füllmechanismus der Abscheidung auf verschiedenen Stellen der inneren Phasengrenzfläche sollte zunächst die Phasengrenzfläche in Bereiche, die aktive Zentren (z. B. ein Edelmetall) repräsentieren, und in solche, die den Phasenübergang Trägermaterial - Hohlraum darstellen, klassifiziert werden. Angesichts der Tatsache, daß die in der Praxis üblichen Belegungsgrade von hoch dispersem Edelmetall bei maximal 0,5 % liegen, kann der Platzbedarf gegenüber der Phasengrenzfläche des Trägermaterials als vernachlässigbar klein angesehen werden. Die Abscheidung wurde also für alle porösen Materialien durch ein stochastisches Belegen der inneren Phasengrenzfläche simuliert, was für eine Coke-Bildung als realistisch angenommen werden kann (lokaler Verdickungs-Algorithmus, s. Abb. 44 rechts). Um eine äquivalente zeitliche Produktbildung zwischen der Filmbildung und der Abscheidung zu gewähren, wurden die Belegungszuwächse derart gewählt, daß sie bei jedem Schritt gleich groß waren.

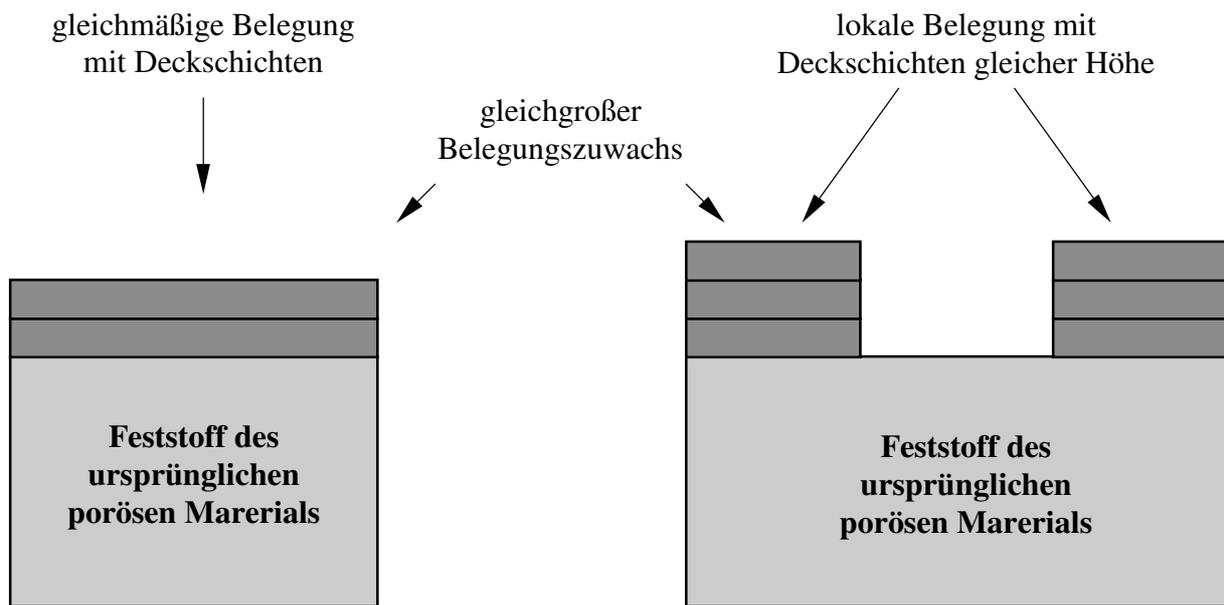


Abb. 44:

Links: Schematische Darstellung der Filmbildung

Rechts: Schematische Darstellung der Abscheidung

Die Abbildung 45 illustriert die Wirkungsweise des zur Simulation der Ablagerung benutzten Verdickungs-Algorithmus am Beispiel eines Binärbildes des technischen Trägermaterials AlO₁₀₄T (Engelhard):

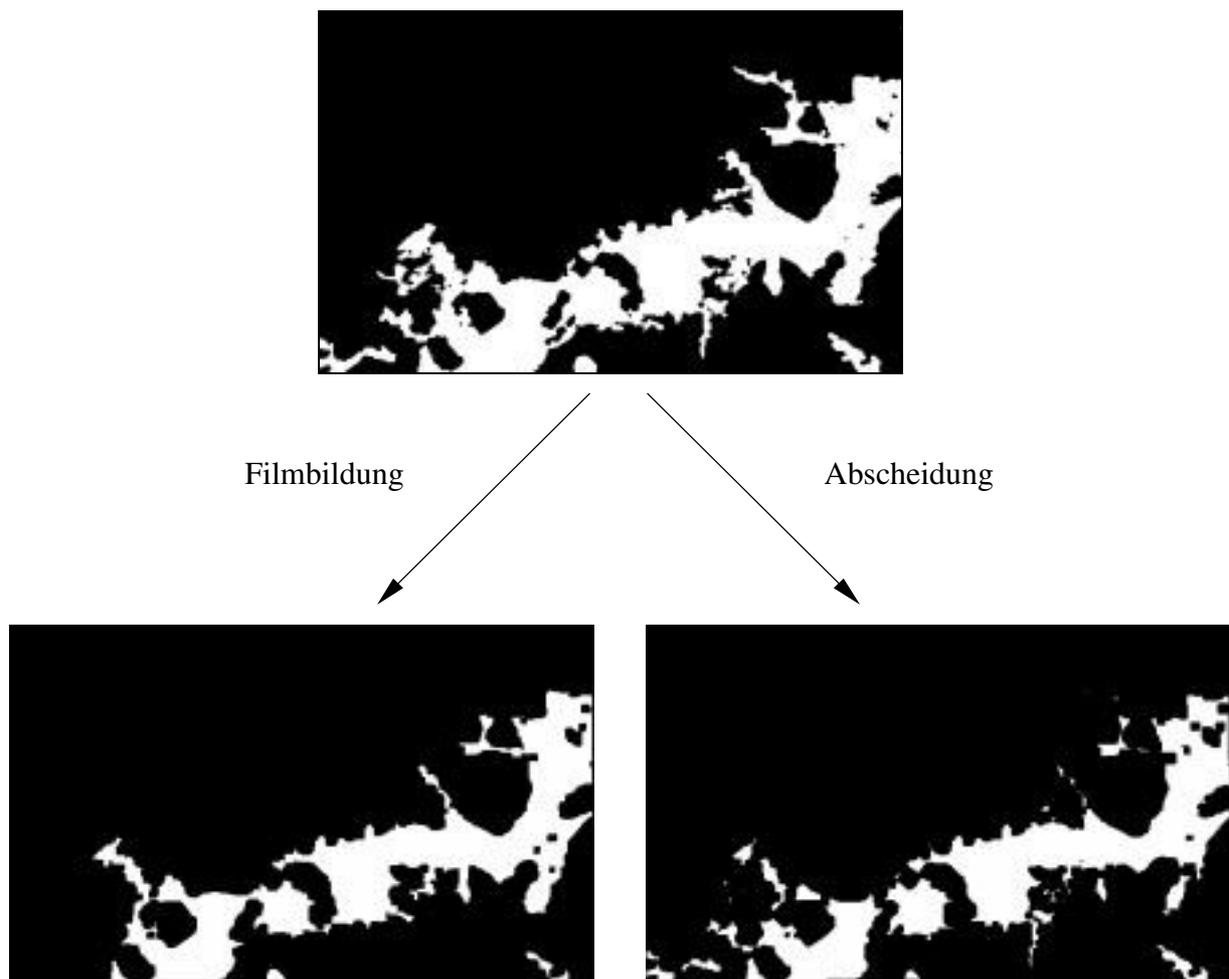


Abb. 45:

Simulation der Filmbildung und der Abscheidung für die Porentextur des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)

Oben: Ausschnitt aus der Porentextur des technischen Trägermaterials AlO104T (weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)

Unten links: Binärbild im fortgeschrittenen Stadium der Filmbildung (simuliert durch den Verdickungs-Algorithmus)

Unten rechts: Binärbild im fortgeschrittenen Stadium der Abscheidung (simuliert durch den lokalen Verdickungs-Algorithmus)

Der erreichbare Porenraum wurde mit Hilfe der Bildverarbeitung bestimmt, indem zuerst in jedem Stadium zunehmender Deckschichtbildung die Fläche des gasraum-repräsentierenden Teils des Bildes, die den Bildrand berührt, berechnet wurde. Danach wurden die von außen unzugänglichen Flächen von der Fläche, die den Bildrand berührt, subtrahiert, wobei man den jeweils erreichbaren Porenraum bzw. die erreichbare Porosität ϵ_{err} erhält. Gleichzeitig ist in jedem Stadium der Gasraumbelegung die relative Restporosität p nach Gl. 29 zu bestimmen.

Bei Auftragung der Erreichbarkeitsfunktionen $R(p)$ für die beiden Mechanismen ergaben sich die folgenden Ergebnisse (s. Abb. 46 und 47):

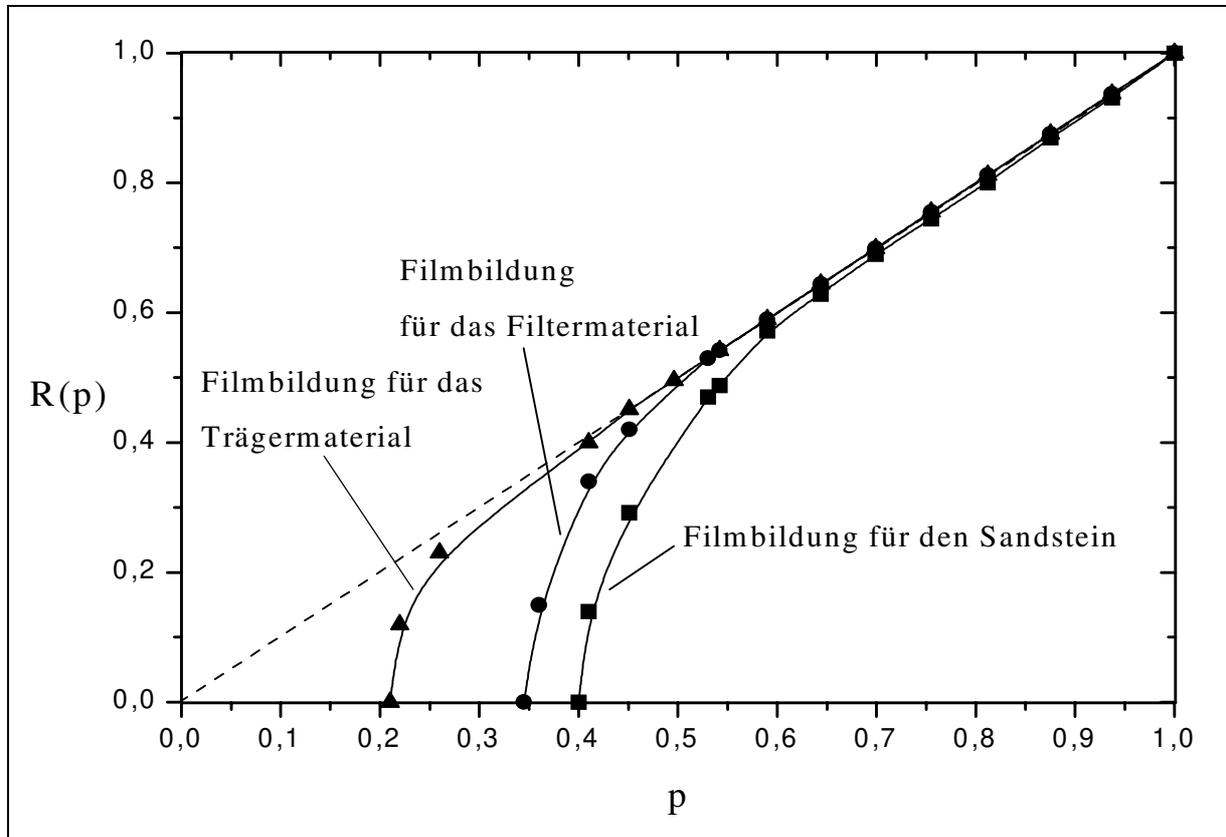


Abb. 46:

Erreichbarkeitsfunktionen $R(p)$ für die Porentexturen des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard), des porösen Filtermaterials GMA-EDMA (BIA) und einem porösen Sandstein (BEB) bei Filmbildung (erhalten aus einer repräsentativen Anzahl von Bildern der drei porösen Materialien)

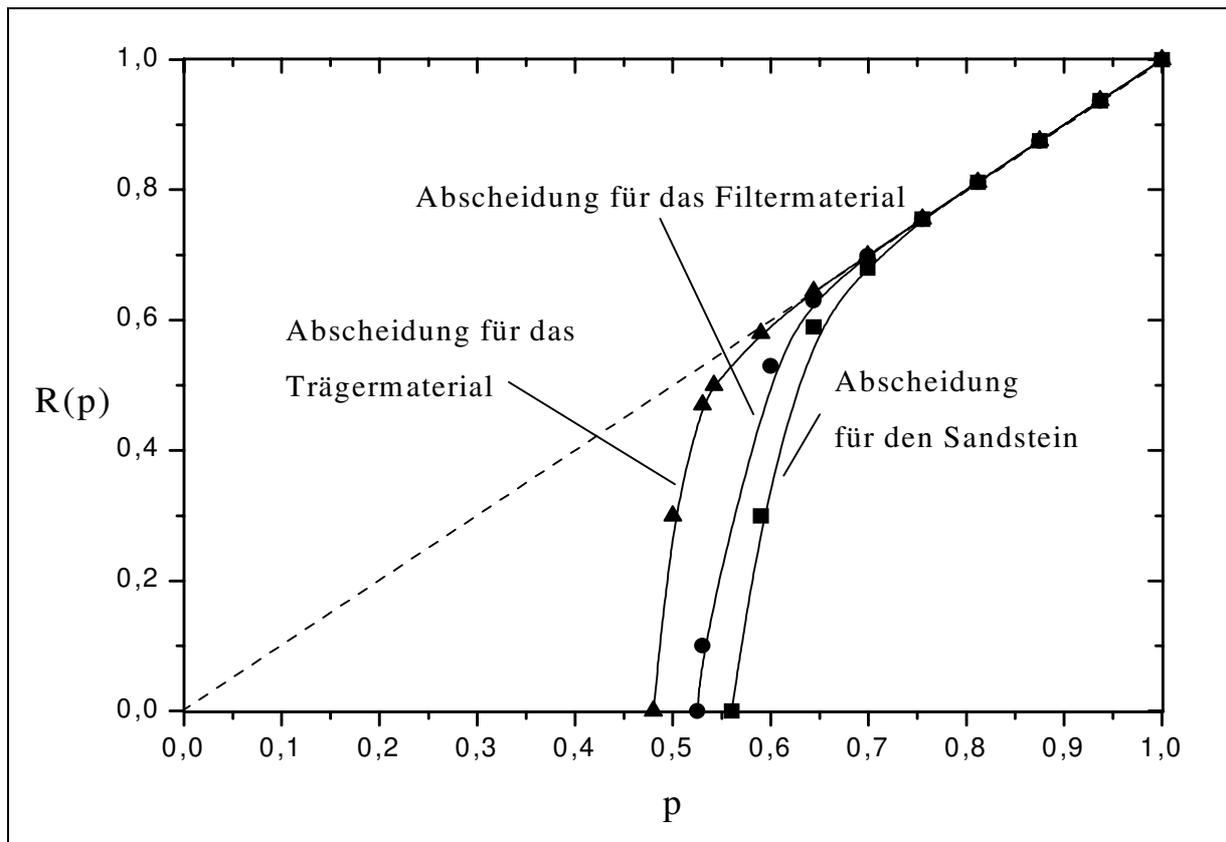


Abb. 47:

Erreichbarkeitsfunktionen $R(p)$ für die Porentexturen des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard), des porösen Filtermaterials GMA-EDMA (BIA) und einem porösen Sandstein (BEB) bei Abscheidung (erhalten aus einer repräsentativen Anzahl von Bildern der drei porösen Materialien)

Die Graphiken in den Abbildungen 46 und 47 zeigen, daß für die ins Auge gefaßten Porensysteme zu Beginn der Gasraumbelegung alle freien Porenräume erreichbar sind. Belädt man die Porensysteme danach durch Filmbildung weiter, so werden die Porensysteme bei einer kritischen relativen Restporosität, die bei dem Wert 0,4 und kleiner ($p_c \leq 0,4$) liegt, undurchlässig. Für das technische Trägermaterial AIO104T liegt dieser Wert sogar bei etwa 0,2. Während die Filmbildung bewirkt, daß bei zunehmender Beladung des Gasraums die Porenwege nicht sofort blockiert werden, sondern allmählich von den Phasengrenzflächen ausgehend zuwachsen, sind Hohlräume bei der Abscheidung auf unterschiedlichen Stellen der Phasengrenzfläche durch Porenwegblockierungen schon in der frühen Gasraumbelegung nicht mehr erreichbar. Dies führt zu einer schnelleren Blockierung des Porensystems, wobei die kritische relative Restporosität für alle drei Porensysteme bei etwa $p_c \approx 0,5$ liegt.

Untersuchungen an den vorliegenden technischen Materialien geben Hinweise darauf, daß es sich um Materialien mit isotroper Feststoffverteilung handelt. Nimmt man an, daß die techni-

schen Trägermaterialien eine isotrope Feststoffverteilung besitzen, so kann auf den Porenvernetzungsgrad des dreidimensionalen Porensystems geschlossen werden. Zur Berechnung der Porenkoordinationszahl des dreidimensionalen Porensystems wird dieser zur Koordinationszahl der Ebene z_{Ebene} ins Verhältnis 3:2 gesetzt. Zur Bestimmung des mittleren Porenkoordinationszahl z_{Ebene} wird - wie in Kap. 4.4 vorgestellt - der Skelettierungs-Algorithmus verwendet. Dabei ergab sich, daß für die hier eingesetzten Bilder der drei porösen Materialien bezüglich der mittleren Porenkoordinationszahl der Ebene keine wesentlichen Unterschiede festzustellen waren. Diese mittleren Koordinationszahlen liegen allesamt bei einem Wert von $z_{\text{Ebene}} \approx 1,9$. Für die unbeladenen Porensysteme ergibt sich demnach eine mittlere Porenkoordinationszahl für das dreidimensionale Porensystem von $z_{3D} \approx 2,85$. Nach Gl. 31 würde man für ein Bethe-Gitter mit der mittleren Koordinationszahl von $z = 2,85$ eine kritische relative Restporosität von $p_c = 0,54$ erhalten. Wie anhand der Erreichbarkeitsfunktionen für Filmbildung (s. Abb. 47) zu erkennen ist, liegt dieser Wert der kritischen relativen Restporosität p_c weit über dem für die realen Porentexturen experimentell ermittelten, weil sich durch die Deckschichtbildung über einen weiten Bereich der Gasraumeinengung kaum Menisken in den Poren ausbilden und daher der noch freie Porenraum lange zugänglich bleibt. Unterschiede hinsichtlich der erhaltenen p_c -Werte für die drei Materialien bei gleichem Füllmechanismus sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Anzahl und die Positionen von Engstellen im Porensystem zurückzuführen. Die aus der Graphik in Abbildung 46 ablesbaren Werte der kritischen relativen Restporosität machen deutlich, daß der Füllmechanismus der Abscheidung analog dem Entfernen von Verbindungswegen bei Bethe-Gittern angesehen werden kann. Die im Vergleich zu Bethe-Gittern hier durch den Skelettierungs-Algorithmus entstandenen unsymmetrischen Gitter mit einigen ringförmigen Verbindungswegen (s. z. B. Abb. 35 auf S. 67) führen dazu, daß die kritische relative Restporosität des realen Porensystems nur näherungsweise mit der nach Gl. 31 erhaltenen übereinstimmt. Darüberhinaus konnte festgestellt werden, daß die mittlere Porenkoordinationszahl z bei steigender Porenverengung durch Filmbildung praktisch unverändert bleibt, während bei Abscheidung der Wert von z leicht, aber stetig abnimmt. Eine Änderung der Porenkoordinationszahl ist demnach zu erwarten, wenn Blockierungen von Porenwegen im System auftreten.

Diese Ergebnisse lassen zusammenfassend die Schlußfolgerung zu, daß reale poröse Systeme bezüglich ihres Aktivitätsverlustes gegenüber einer Film- bzw. Deckschichtbildung weniger sensibel sind, als gegenüber der Abscheidung auf unterschiedlichen Stellen der Phasengrenzfläche entsprechend einer Coke-Bildung.

4.6.2 Bestimmung des Einflusses der Porenwegblockierung auf die Erreichbarkeit aktiver Zentren anhand eines Modellsystems

In diesem Abschnitt wird anhand eines digitalen Modellsystems verdeutlicht, welchen Einfluß die Blockierung von Porenwegen im Sinne der Abscheidung auf die Erreichbarkeit aktiver Plätze ausübt. Insbesondere wird diejenige mittlere Weglänge ermittelt, die ein Teilchen zurücklegen muß, um ein aktives Zentrum zu erreichen. Diese mittlere Weglänge wird als Funktion der mittleren Porenkoordinationszahl bestimmt. Die Porenverengung bzw. Porenwegblockierung wird bewerkstelligt, indem der Verdickungs-Auftragungsalgorithmus, der der Abscheidung entspricht, auf das Modellsystem angewendet wird. Zur Ermittlung der mittleren Porenkoordinationszahl, der Bestimmung von Endpunkten („Sackgassen“) und der mittleren Weglänge zum Erreichen aktiver Zentren im Porensystem wird der Skelettierungs-Algorithmus (s. Kap. 4.4) eingesetzt. Als terminaler Pixel (Endpunkt) im skelettierten Bild wird ein solcher identifiziert, der höchstens eine Verknüpfung über eine Kante oder eine Ecke besitzt. Auf der Basis der Anwendung dieser Algorithmen wurde das Modellsystem in Abb. 48 in bezug auf die Anzahl der Endpunkte („Sackgassen“) als Funktion der Porosität ausgewertet.

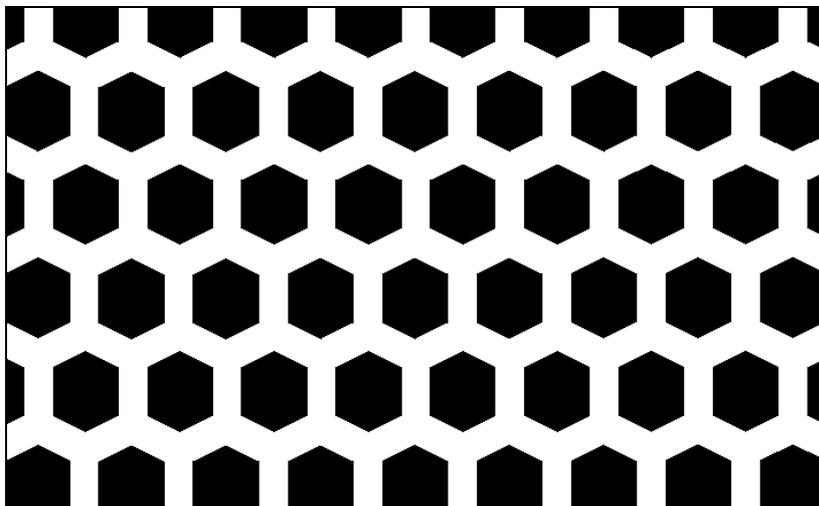


Abb. 48:
Struktur des verwendeten
Modellsystems
(weiß = Gasraum, schwarz =
Feststoff)

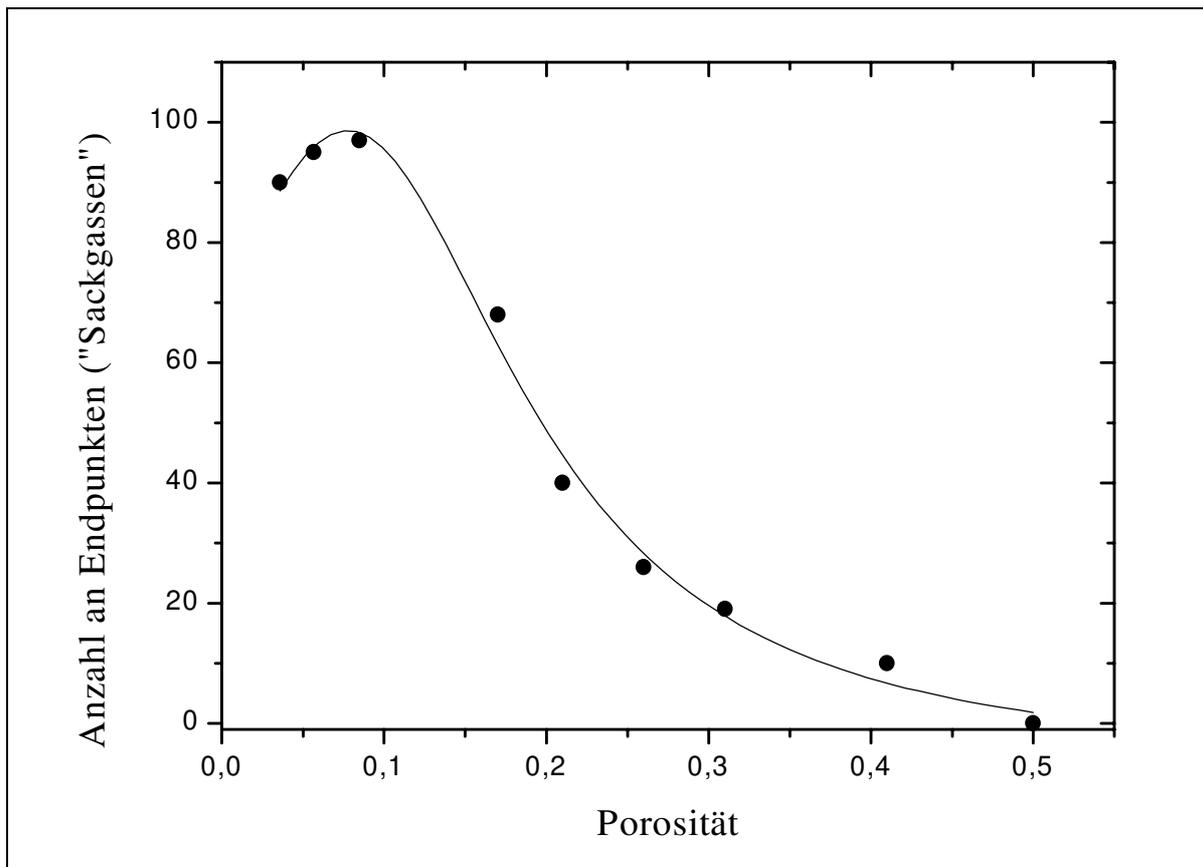


Abb. 49:

Anzahl der Endpunkte („Sackgassen“) als Funktion der Porosität für das Modellsystem in Abb. 48 bei Abscheidung

Anhand der Graphik in Abbildung 49 läßt sich erkennen, daß die Anzahl der Endpunkte („Sackgassen“) mit abnehmender Porosität, also zunehmender Anzahl von Blockaden, zunächst ansteigt, aber ab einer Porosität von 0,1 wieder abfällt. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß anfangs immer mehr Endpunkte („Sackgassen“) durch die Teilung der Porenwege entstehen, später jedoch das gesamte Porensystem fast vollständig belegt wird, was den Abfall der Anzahl an Endpunkten bedingt. Die maximale Anzahl an Blockaden wird bei einer Porosität von $\varepsilon \approx 0,1$ erreicht. Bei dieser Porosität kann davon ausgegangen werden, daß das Porensystem undurchlässig geworden ist. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen in eine Sackgasse des Porensystems gelangt, ist hier besonders hoch.

Um die Frage zu klären, welchen Einfluß die Porenwegblockierung auf die Erreichbarkeit aktiver Zentren hat, wurde in jedem Stadium der Porenverengung bzw. -blockierung die mittlere Weglänge bestimmt, die ein Teilchen zurücklegen muß, um ein aktives Zentrum zu erreichen. Zur Berechnung dieser mittleren Weglänge wurde der Skelletierungs-Algorithmus ein-

gesetzt und anschließend alle möglichen Wege, die zum Zentrum führen, in bezug auf ihre Länge in Pixeln ermittelt. Dabei wurde angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen, das sich an einem Knoten befindet, in eine von mehreren Verzweigungen zu gelangen, gleichgroß ist. Die Möglichkeit, Wege wiederholt oder rückläufig zu passieren, wird nicht gegeben. Folgende Abbildungen illustrieren die Vorgehensweise zur Bestimmung der mittleren Weglänge:

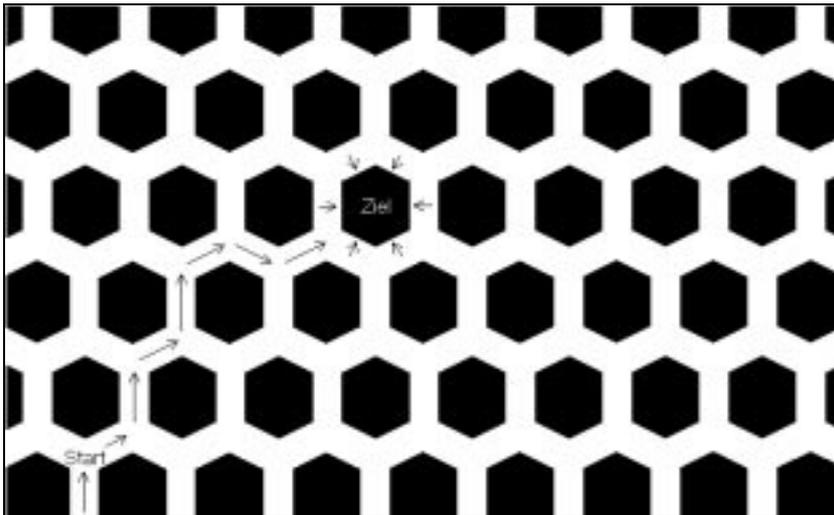


Abb. 50:

Beispiel einer Wegstrecke zum Erreichen eines aktiven Zentrums (ausgehend von einem möglichen Aufpunkt, Modellsystem aus Abb. 48; Start = möglicher Aufpunkt, Ziel = aktives Zentrum, schwarz = Feststoff, weiß = Gasraum)

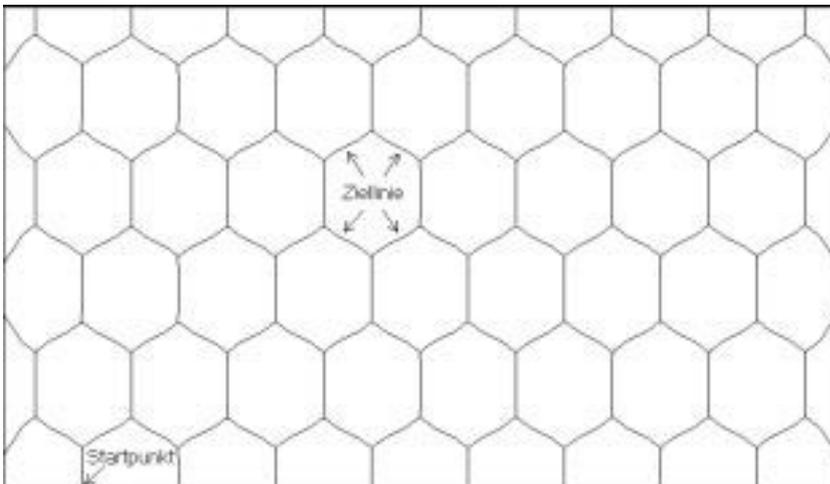


Abb. 51:

Skelettiertes Bild als Ergebnis der Anwendung des Skelettierungs-Algorithmus auf das Modellsystem in Abb. 48 bzw. 49 (nulltes Stadium, keine Blockierung)

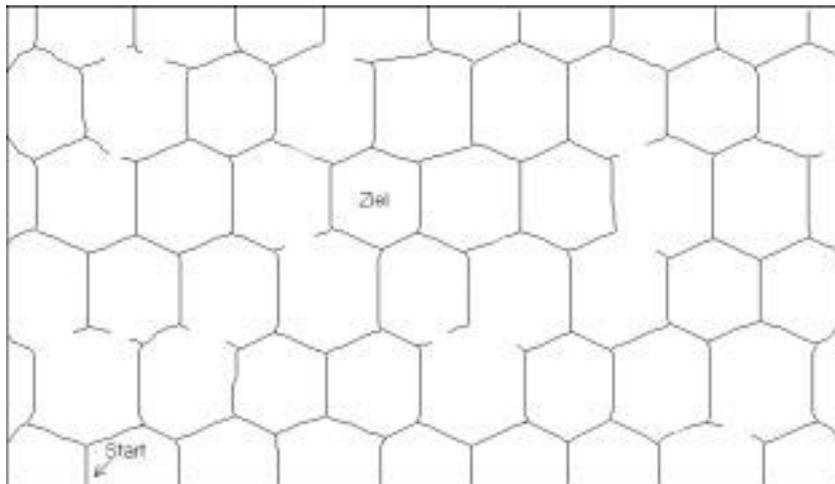


Abb. 52:
Skelettiertes Bild
im zweiten Stadium der
Blockierung (die Anzahl
der Wege zum Erreichen
der Ziellinie hat sich ver-
ringert, die mittlere
Weglänge vergrößert)

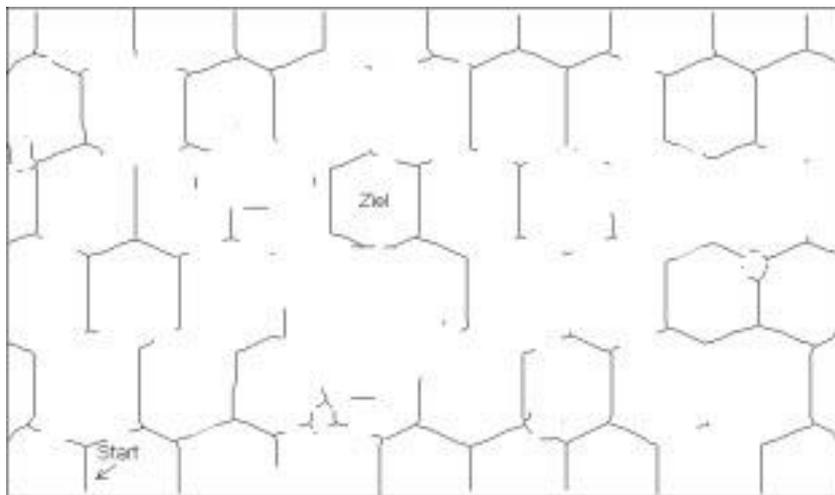


Abb. 53:
Skelettiertes Bild im vierten
Stadium der Blockierung
(es gibt keinen Weg mehr,
der zum Ziel führt)

Ausgehend von allen möglichen Stellen im Gitter (s. Abb. 51 bis 53), die durch Linien, die den Bildrand berühren, gekennzeichnet sind, wurde in jedem Stadium der Porenwegblockierung die mittlere Länge aus denjenigen Wegen bestimmt, die zum aktiven Zentrum führen. In Abbildung 54 ist die mittlere Weglänge als Funktion der mittleren Porenkoordinationszahl angegeben.

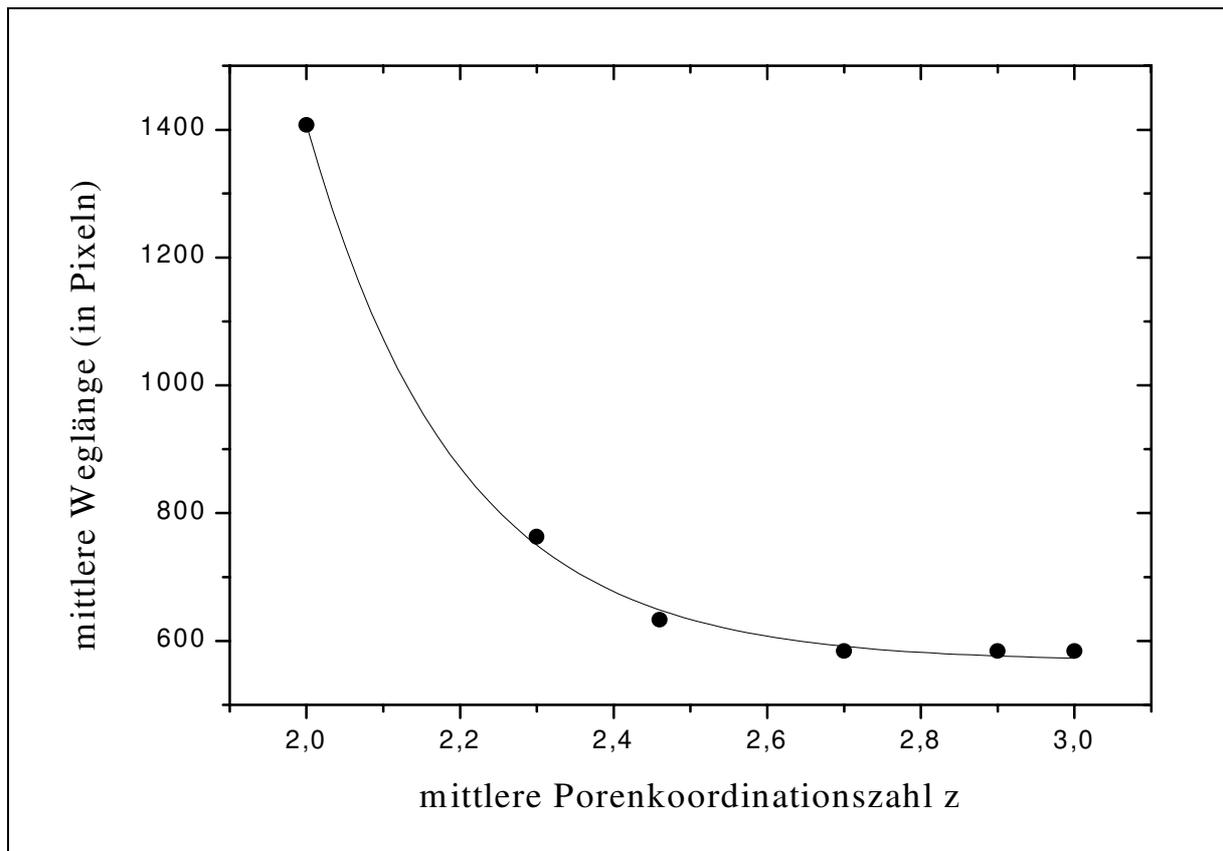


Abb. 54:

Die zum Erreichen aktiver Zentren erforderliche Weglänge (Mittelwert) als Funktion der mittleren Porenkoordinationszahl für das Modellsystem in Abb. 48 bei Abscheidung

Aus der Graphik in Abbildung 54 geht hervor, daß zu Beginn der Produktschichtbildung keine Blockierung der Porenwege, sondern lediglich eine Porenverengung stattfindet. Daher bleibt die mittlere Weglänge, die zum Erreichen des aktiven Zentrums nötig ist, zunächst praktisch unverändert. Mit weiterer Gasraumeinengung werden schließlich Porenwege unterbrochen, so daß ein Teilchen, welches in das Labyrinth gelangt, nur noch über große Umwege auf das aktive Zentrum trifft. Gleichzeitig nimmt die Anzahl der Verzweigungen der Porenwege ab. Bei einer Porenkoordinationszahl von $z = 2$ in der Ebene ist die mittlere Weglänge am größten, wobei die Anzahl möglicher Wege, die zum aktiven Zentrum führen, ein Minimum erreicht. Ab einer Porenkoordinationszahl kleiner als zwei ($z < 2$), gibt es schließlich keinen möglichen Weg mehr, der zum aktiven Zentrum führt. Anders kann dieses Ergebnis folgendermaßen formuliert werden: bei einer Koordinationszahl von $z = 2$ in der Ebene verbleibt einem Teilchen, das auf einen Knotenpunkt trifft, lediglich noch ein einziger Weg der Weiterbewegung, da Rückwege ausgeschlossen sind. Somit besteht im Mittel nur noch ein einziger zusammenhängender Weg im Porensystem. Sobald dieser Weg blockiert wird, „bricht“ das System zu-

sammen, das Porensystem wird undurchlässig. Die Porenkoordinationszahl $z = 2$ in der Ebene kann somit als eine kritische Koordinationszahl (Grenzwert) angesehen werden.

Aus den erhaltenen Resultaten dieses Abschnitts folgt, daß bei Ablagerungen in porösen Systemen nicht nur die Erreichbarkeit von Porenräumen in charakteristischer Weise abnimmt, sondern auch die Zugänglichkeit spezifischer Stellen (z. B. aktiver Zentren) der inneren Phasengrenzfläche sinkt. Die Abnahme dieser Zugänglichkeiten und der damit verbundene Aktivitätsverlust eines porösen Systems ist insbesondere dann erheblich, wenn es zur Blockierung von Porenwegen kommt. Mit den hier gewonnenen Ergebnissen kann die Aktivität von z. B. edelmetalldotierten Trägerkatalysatoren als weitgehend deaktiviert angenommen werden, wenn durch Porenwegblockaden die mittlere Porenkoordinationszahl für die Ebene einen Wert erreicht, der weit unterhalb von zwei liegt.

5 Dreidimensionale Rekonstruktion makroporöser Medien

Mehrere der vorliegenden porösen Materialien (s. Anhang A) werden dazu verwendet, das Makroporensystem bei einer hohen lichtmikroskopischen Vergrößerung dreidimensional zu rekonstruieren. Dabei werden technische Methoden zur 3D-Rekonstruktion vorgestellt, die mit den Verfahren der digitalen Bildverarbeitung zu koppeln sind. Mit den in dieser Weise dreidimensional rekonstruierten Porenstrukturen werden darüberhinaus Möglichkeiten zur Bestimmung der Permeabilität poröser Medien erörtert (s. Kap. 5.4).

5.1 Technische Verfahren zur 3D-Erkennung

In der Vergangenheit wurde eine Reihe an Methoden entwickelt, die zur Erkennung und Rekonstruktion dreidimensionaler Objekte dienen. Folgende Auflistung gibt einen Überblick über die wichtigsten technischen Verfahren zur 3D-Rekonstruktion:

- Computertomographie und Magnetresonanztomographie
- Konfokale Mikroskopie
- Ultraschall-Mikroskopie
- Holographie
- Stereoskopie
- Erstellung von Fokuserien
- Erstellung histologischer Serienschnitte

Tomographieverfahren zählen in der Medizin zu den wichtigsten bildgebenden Verfahren bei der Gewinnung dreidimensionaler Objektstrukturen. Durch genügend viele Aufnahmen von parallelen Ebenen der inneren Struktur eines Objektes kann bei der Computer-Tomographie (CT) oder der Magnetresonanztomographie (MRT) die dreidimensionale Gestalt von z. B. Knochen oder Organen rekonstruiert werden (s. z. B. Höhne, K.H., 1987). Zur Bildgewinnung werden bei der Computertomographie in erster Linie Röntgenstrahlen, die das Material durchdringen, verwendet. Allerdings liegt bei der Verwendung von Röntgenstrahlung die Auflösungsgrenze bei etwa drei Mikrometern. Würde man versuchen, die Verfahren der Computertomographie auf die porösen Materialien anwenden, so wäre aufgrund der Auflösungsgrenze lediglich ein geringer Teil des Makroporensystems erreichbar. Darüberhinaus ist es fraglich, ob die Anwendung dieser Röntgentomographie auf die hart gesinterten keramischen Materialien selbst bei einer Auflösung von drei Mikrometern brauchbare Bilder liefert.

Mit dem konfokalen Mikroskop hat man die Möglichkeit der dreidimensionalen Objekterfassung im Lichtmikroskop (s. z. B. Jähne, B., 1989). Im Gegensatz zur "normalen" Lichtmikroskopie wird bei der konfokalen Mikroskopie immer nur ein möglichst kleiner Fleck des Präparates beleuchtet. Um daraus ein Bild zusammensetzen zu können, muß die Probe abgerastert werden. Das Bild dieses Punktes wird in einer Zwischenbildebene durch eine sehr kleine Blende geführt. Das hat zur Folge, daß nur Licht aus der Fokusebene den Detektor (Photomultiplier) erreichen kann. Alle anderen (unscharfen) Ebenen werden ausgeblendet. Damit erhält man einen "optischen Schnitt". Die Bilder werden elektronisch gespeichert und auf einem Monitor dargestellt. Eine Folge von optischen Schnitten kann aufgezeichnet werden, indem ein Motor nach jedem aufgenommenen Bild ein Stückchen entlang der z-Achse weiterfährt, und dann das nächste Bild aufgenommen wird. Aus einer solchen z-Serie kann man mit geeigneten Computerprogrammen die dreidimensionale Struktur elektronisch rekonstruieren. Das Verfahren ist auf Auflicht-Verfahren beschränkt und hat insbesondere die Fluoreszenzmikroskopie in der Biologie völlig revolutioniert. Darüberhinaus können mit dem sogenannten *Confocal Scan Module* konfokale Bilder im Okular erzeugt werden, wobei die Höhe des reflektierenden Präparates durch eine Farbkonversions-Optik farbig kodiert wird. So kann man schnell und zweifelsfrei kleinste Fehler und Verunreinigungen am Objekt feststellen. In der Regel ist die konfokale Mikroskopie nur für mit Licht durchstrahlbare Objekte bzw. Materialien geeignet, so daß sich vor allem biologische Objekte gut dreidimensional rekonstruieren lassen. Möglicherweise würde die Anwendung dieses Verfahrens auf die porösen Materialien in Form eines durchstrahlbaren Dünnschliffes (vgl. Kap. 2.4) nützliche Ergebnisse bezüglich der 3D-Rekonstruktion liefern. Wenn man jedoch berücksichtigt, daß die axiale Ausdehnung eines Dünnschliffes etwa 20 Mikrometer beträgt, lassen sich keine 3D-Bilder rekonstruieren, die ein ausreichend großes Volumen des porösen Mediums repräsentieren (s. auch bei „Erstellung von Fokuserien“).

Die Ultraschall- bzw. akustische Mikroskopie, die seit etwa 20 Jahren in der Form der konfokalen Mikroskopie verfügbar ist, nutzt zur Abbildung longitudinal polarisierte Ultraschallwellen (Kompressionswellen), die den mechanischen Wellen zuzuordnen sind (s. z. B. Briggs, A., 1992). Der Kontrast beruht deshalb unmittelbar auf den mechanischen respektive den elastischen Eigenschaften der untersuchten Proben. Dazu gehören die Dichte, die Kompressibilität, die Geschwindigkeit der Schallwellen und deren Dämpfung sowie die akustische Impedanz. Bei der Werkstoff- und Materialcharakterisierung sowie bei Anwendungen in der Biologie im Bereich der hochauflösenden Ultraschallmikroskopie, die auch die Untersuchung lebender Zellen einschließt, werden Ultraschallfrequenzen im Bereich von 1 bis 2 GHz genutzt. Bei 2 GHz ist mit kommerziell erhältlichen Ultraschallobjektiven eine laterale Auflösung von bis zu 0,6µm erreichbar. Zur Erzeugung eines Bildes in Reflexion wird mit einer

mechanischen Rastereinheit die Position des Ultraschallobjektives - ein Ultraschall-Meßkopf - relativ zur Probe verändert. Analog dem Echo-Lot-Verfahren durchdringen Ultraschallwellen die meisten Materialien. Aus diesem Grund ist eine dreidimensionale Bildrekonstruktion aus Ultraschalldaten möglich. Bedingt durch die niedrigere Auflösungsgrenze bei den aus Ultraschall-Daten, als bei lichtmikroskopischen Aufnahmen, ist die Durchführung der Ultraschall-Mikroskopie zur 3D-Rekonstruktion der porösen Materialien nicht erforderlich.

Die Holografie ist ebenfalls eine Methode der dreidimensionalen Aufzeichnung und Darstellung von Gegenständen (s. z. B. Eichler, J. *et. al.*, 1993; Bergmann, L. *et. al.*, 1993). Die Holografie ist ein zweistufiger Prozeß, der aus die Aufnahme und die Rekonstruktion des Objektes beinhaltet. Bei der optischen Herstellung eines Hologramms wird für die Aufnahme die vom aufzunehmenden Gegenstand ausgehende Objektwelle mit einer Referenzwelle überlagert. Das resultierende Interferenzmuster wird auf fotografischem Material, dem Hologramm, festgehalten. Das dreidimensionale holografische Bild wird in der zweiten Stufe reproduziert, indem das Hologramm mit der kohärenten Referenzlichtquelle beleuchtet wird. In der synthetischen Holografie wird der Prozeß der Hologramm-Aufnahme simuliert. Ein Computer berechnet dann das auf dem Hologramm abzuspeichernde Muster. Für die Rekonstruktion wird es typischerweise mit geeigneten Methoden auf fotografisches Material gebracht und mit einer kohärenten Lichtquelle reproduziert. Hier liegt der Vorteil der holografischen Methode, denn sie gibt ein plastisches Abbild von der Wirklichkeit auf einem einzigen Film wieder. Sie dient als Ersatz für die vielen einzelnen Schichtbilder in der Tomographie, die der Arzt beispielsweise für eine Operation noch unbedingt benötigt, sondern sie ist eine zusätzliche Information, z. B. über die wirkliche Lage eines für die Operation wichtigen Details. Da die mit dieser Technik erzeugten Hologramme nur ein virtuelles 3D-Bild zeigen, ist die Holografie zur Ermittlung „echter“ dreidimensionaler Abbildungen, wie sie für die Auswertung der Porenstrukturen erforderlich sind, nicht geeignet.

In der Stereoskopie wird durch Aufnahme eines Objektes aus verschiedenen Richtungen ein oberflächenorientiertes dreidimensionales Bild aufgebaut. Dabei lassen sich aus den einander zugeordneten Abbildungen eines Objektpunktes dessen Lage im Raum berechnen, wenn die geometrischen Parameter der Bildaufnahme bekannt sind. Im Prinzip reichen hierzu zwei Aufnahmen aus, um eine Tiefenkarte der Szene aus den beobachteten Parallaxen zu berechnen. Durch mehrere Aufnahmen jedoch kann die Genauigkeit verbessert und die Anzahl von Fehlzuordnungen reduziert werden. Gleichzeitig wird die Erfassung der gesamten dreidimensionalen Gestalt des Objektes möglich. Aufnahmeserien mit bewegter Kamera und/oder bewegten Objekten eignen sich ebenfalls zur 3D-Bildverarbeitung. Aufgrund der Tatsache, daß es sich bei der stereoskopischen Bildverarbeitung ausschließlich um oberflächenorientiertes

Verfahren handelt, ist auch diese Methode für Darstellung der inneren Struktur der vorliegenden porösen Materialien unbrauchbar.

Ein weiteres Verfahren zur 3D-Rekonstruktion von Gegenständen stellt die Erstellung von Fokussereien dar. Bei dieser Methode wird die geringe Schärfentiefe von hochauflösenden Licht- oder Elektronenmikroskopobjektiven zur Erzeugung von „optischen Schnitten“ ausgenutzt. Von einem durchstrahlbaren Präparat, wie beispielsweise einem Dünnschliff (s. dazu Kap. 2.4), wird bei variierender Einstellung der Fokusebene des Lichtmikroskops eine Serie zweidimensionaler Bilder erzeugt. Beim Fokussereien-Verfahren wirken sich die Intensitätsüberlagerungen von Teilen der Probe, die außerhalb der Fokusebene liegen, in der jeweiligen fokussierten Abbildung störend aus. Diese können die vorliegende Bildinformation verfälschen und zu systematischen Fehlinterpretationen führen. Seit einiger Zeit werden deshalb Versuche unternommen, ein dreidimensionales Objekt durch Aufnahmen von Fokussereien darzustellen, wobei die störenden defokussierten Projektionen aufgrund der Kenntnis über das sogenannte Übertragungsverhalten des Mikroskops rechnergestützt eliminiert werden (s. z. B. Weinstein, M. *et. al.*, 1971).

Um zu überprüfen, ob die 3D-Rekonstruktion aus Fokussereien auf der Basis der angefertigten lichtdurchlässigen Dünnschliffe (vgl. Kap. 2.4) prinzipiell möglich ist, wurde eine Fokusserie mit Hilfe des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard) erstellt. In einem ersten Schritt wurden bei einer tausendfachen Vergrößerung am Lichtmikroskop (Durchlicht) diejenigen Fokus-Einstellungen des Mikroskops ermittelt, bei denen das erste und letzte Bild der Serie den Ebenen entsprechen, die bereits außerhalb der Probe liegen. Danach wurden serielle Bilder aufgenommen, wobei solche Fokusebenen gewählt wurden, die innerhalb der zuvor bestimmten fokalen „Grenzebenen“ lagen und gleichzeitig äquidistant bezüglich der axialen Ausdehnung des Dünnschliffes waren. Eine nach dieser Methode angefertigte Fokusserie des technischen Trägermaterials AIO104T zeigt Abbildung 55.

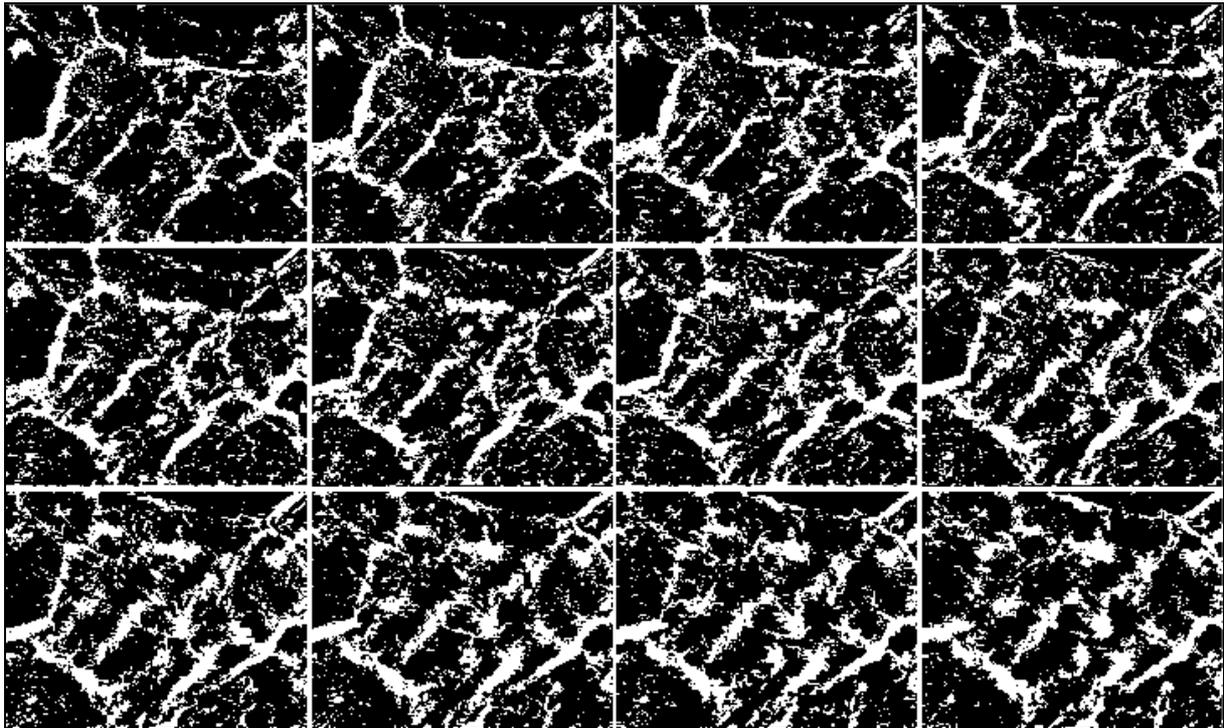


Abb. 55:

Ausschnitt einer Fokusserie des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard, 12 Binärbilder, erstes Bild oben links, zwölftes Bild unten rechts, Vergrößerung 1:1000, weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff, Fokusebenenabstand = 0,5 μm)

Wie aus der Bildserie in Abbildung 55 hervorgeht, ist eine sukzessive „Veränderung“ der Porenstruktur stufenweise von Bild zu Bild zu erkennen. Vergleicht man die Bilder des technischen Trägermaterials AIO104T in Abbildung 55 mit den angefertigten Bildern in Kapitel 3, so fällt auf, daß die Aufnahmen in Abbildung 55 mehr Rauschen und Störungen enthalten, was an den rauhen und stärker zerklüfteten Phasengrenzflächen zu erkennen ist.

Mit der vorgestellten Methode zur Herstellung durchstrahlbarer Dünnschliffe (s. Kap. 2.4) ist es also generell möglich, eine 3D-Rekonstruktion mit Hilfe von Fokusserien vorzunehmen. Auf die rechnergestützte Eliminierung des Rauschens der störenden defokussierten Projektionen, die sich in jedem Fall bei der Aufnahme von Fokusserien durchgeführt werden muß, wird an dieser Stelle verzichtet: da die axiale Ausdehnung eines Dünnschliffes nur etwa $1/5$ der lateralen Länge entspricht, können keine 3D-Bilder gleicher Kantenlänge rekonstruiert werden. Durch diesen Nachteil ist die Wahrscheinlichkeit hoch, daß das dreidimensional rekonstruierte Porenvolumen das Porensystem des betreffenden Materials nicht ausreichend repräsentiert. Aufgrund dieser Tatsache wird das Verfahren zur 3D-Rekonstruktion auf der Basis von Fokusserien an dieser Stelle nicht weiter verfolgt.

Der Nachteil, daß die Größe von lichtmikroskopisch rekonstruierten 3D-Bildern - wie eben bei der 3D-Rekonstruktion mit Hilfe von Fokussereien an Dünnschliffen - längs der optischen Achse begrenzt sein kann, besteht nicht, wenn man eine dreidimensionale Rekonstruktion auf der Basis von histologischen Serienschnitten durchführt (s. Kap. 5.2).

5.2 Erstellung von histologischen Serienschritten

Bei der Erstellung histologischer Serienschritte handelt es sich um ein abrasives Verfahren. Dabei wird die Probenoberfläche eines Anschliffes längs der optischen Achse des Lichtmikroskops mehrfach um eine definierte Schicht mechanisch abgetragen, wobei zwischen jedem einzelnen Abtrag ein lichtmikroskopisches Bild des präparierten Probenmaterials so aufgenommen wird, daß damit deckungsgleiche Bildausschnitte paralleler Ebenen der Probe erhalten werden. Die so erhaltene Serie von Aufnahmen der porösen Materialien spiegelt - wie bei den beschriebenen Verfahren in Kapitel 5.1 - bei der folgerichtigen Stapelung der Bilder die dreidimensionale Makroporenstruktur wider. Gegenüber der Erstellung von Fokuserien aus Dünnschliffen (s. Kap. 5.1) liegt der Vorteil dieser lichtmikroskopischen Methode darin, daß die Ausdehnung des zu rekonstruierenden 3D-Bildes bei hoher Vergrößerung durchaus in der Größenordnung des porösen Pellets liegen kann. Hierzu ist es allerdings nötig, mehrere deckungsgleiche Bildserien des gleichen porösen Materials aneinanderzufügen.

Die Methode der histologischen Serienschritte ist weitgehend unter der Bezeichnung *serial sectioning* bekannt (s. z. B. Yanuka, M. *et. al.*, 1984; Kwiecien, M.J. *et. al.*, 1990; Zhao, H.Q. *et. al.*, 1993). In den Arbeiten von Yanuka, Kwiecien und Zhao werden Porenstrukturen mit Hilfe des Verfahrens der histologischen Serienschritte rekonstruiert, die weit oberhalb des Makroporensystems liegen. Die Probleme der Ermittlung deckungsgleicher Bildausschnitte der porösen Materialien und die Schwierigkeiten beim definierten Abtrag der Probenoberfläche steigen mit zunehmender Vergrößerung am Lichtmikroskop an. So wird in dieser Arbeit der Frage nachgegangen, ob sich das Verfahren der histologischen Serienschritte auch zur 3D-Rekonstruktion von Porenstrukturen in der Größenordnung des Makroporensystems eignet.

Für die Ermittlung deckungsgleicher Bildausschnitte dient ein Präzisionskreuztisch mit einer Wiederholgenauigkeit von einem 1000stel Millimeter. Dies bedeutet im digitalisierten Bild eine Ungenauigkeit von ± 5 Pixel gegenüber der zuvor als Bild aufgenommenen parallelen Schnittebene. Die eingebetteten Proben sind fest in einem Probenhalter (s. Anhang C) eingespannt, auf dem sich Nullpunktmarkierungen befinden, die sich während der Abtragungsprozeduren nicht ändern. Nach jedem Abtrag wird ausgehend von dem Nullpunkt eine Zielkoordinate angefahren, die dem jeweils aufzunehmenden Bildausschnitt entspricht. Beim Anfahren dieser Zielkoordinate muß aus technischen Gründen stets eine Vorwärtsbewegung des Kreuztisches ausgeführt werden (s. Abb. 56). Andernfalls ist die Wiederholgenauigkeit des Tisches aufgrund des Gewindespiels sehr niedrig.

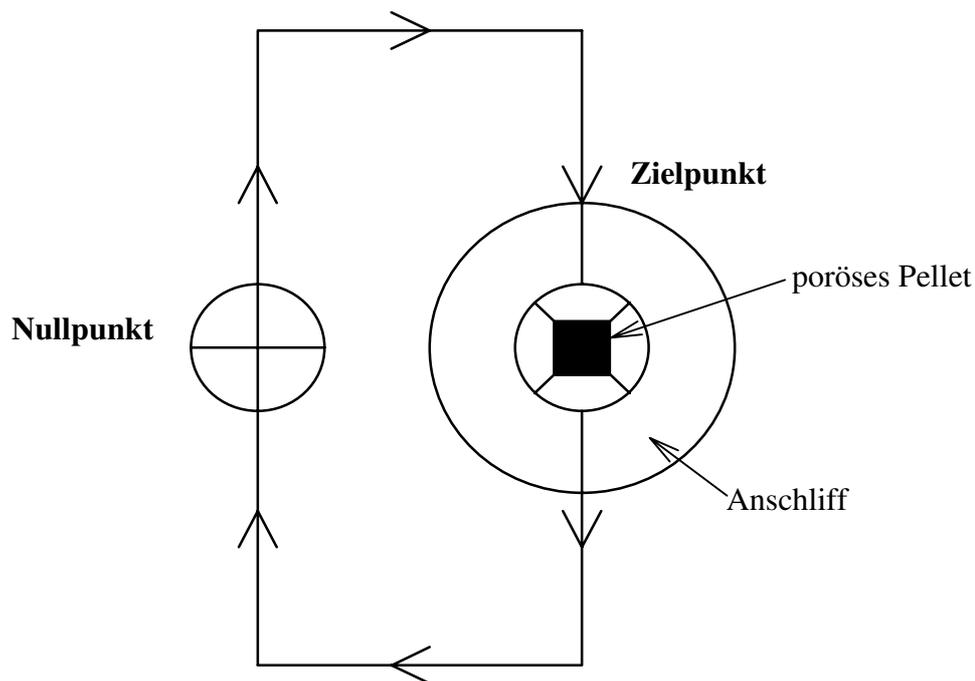


Abb. 56:

Skizze zur Erläuterung des Anfahrens von Zielkoordinaten (Zielpunkten), die den aufzunehmenden Bildausschnitten der präparierten porösen Materialien (Anschliff) entsprechen

Der definierte Abtrag der präparierten Probe wird durch abrasives mechanisches Polieren ermöglicht. Die Abtragsrate beim mechanischen Polieren hängt von mehreren Faktoren ab und kann unter Zuhilfenahme eines Modells, das den Prozeß des mechanischen Polierens beschreibt, berechnet werden (s. Mulhearn, T.O. *et. al.*, 1962; Rabinowicz, E., 1965; Brook, R.J., 1991). So erhält man für die mittlere Furchentiefe y_m , die ein Schleifkorn beim mechanischen Polieren verursacht durch die Beziehung

$$y_m = \frac{1}{\phi_m} \cdot \sqrt{\frac{L}{P \cdot C \cdot A}} \quad (33)$$

mit $\phi_m = \frac{x}{y}$

ϕ_m = Formfaktor aus dem Verhältnis der Tiefe x und der Breite y einer durch ein Schleifkorn erzeugten Furche

L = Anpressdruck der Probe auf die Polierscheibe

P = Härte der Probe

C = Anzahl der Schleifkörner pro Flächeneinheit, die mit der Probe in Kontakt stehen

A = Flächeninhalt der mit der Polierscheibe in Kontakt stehenden Probenoberfläche

Der Abtrag m_n , der sich ergibt, wenn ein Schleifkorn eine geradlinige Furche im Probenmaterial erzeugt, ist gegeben durch die Funktion

$$m_n = \frac{f_n \cdot \rho \cdot D \cdot L}{P \cdot \phi_m} \quad (34)$$

mit

f_n = Korngröße des Schleifkornes beim n-ten Passieren der Probe

ρ = Dichte des Probenmaterials

D = Länge der Furche

Aufgrund der starken Reibung, die die Schleifkörner auf der Probenoberfläche ausüben, zerbrechen die Körner, so daß die Korngröße eine Funktion der Zahl an Überquerungen der Probenoberfläche durch ein Schleifkorn wird. Allgemein kann für die Korngröße eines Schleifkornes f_n beim n-ten Passieren der Probe die Funktion

$$f_n = f_0 \cdot e^{-\beta n} \quad (35)$$

formuliert werden, wenn f_0 die Korngröße des Schleifkornes im unbenutzten Zustand und β eine Zerfallskonstante bezeichnet. Der insgesamt bis zum n-ten Passieren eines Schleifkornes erzeugte Abtrag M_n errechnet sich damit zu:

$$M_n = \frac{\rho DL}{P \phi_m \beta} \cdot f_0 (1 - e^{-\beta n}) \quad (36)$$

Mit Hilfe der Gl. 36 kann der definierte Abtrag beim mechanischen Polieren theoretisch berechnet werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen ergab sich jedoch, daß die Bestimmung der in Gl. 36 vorkommenden Größen, vor allem die den Kornzerfall beschreibenden Parameter, sich vom Aufwand her nicht lohnt. Aus diesen Gründen erschien es sinnvoller, mit Hilfe der multifunktionalen Schleif- und Poliermaschine ECOMET III (Buehler, s. Anhang C) unter geeigneten Bedingungen, was die Wahl der Polierparameter Polierdauer, Andruckkraft, Polierunterlage usw. betrifft, den für die 3D-Rekonstruktion erforderlichen definierten Abtrag mittels einer präzisen Meßuhr abzumessen. Für die Erstellung histologischer Serienschnitte bei einer 1000fachen Vergrößerung am Lichtmikroskop ist es zweckmäßig, einen Abtrag von wenigen Mikrometern zu wählen. Die Messung einzeln abgetragener Schichten mittels der Meßuhr führen zu großen Meßfehlern. Um dennoch einzelne Abträge von wenigen Mikrometern verlässlich durch mechanisches Polieren zu gewähren, wurde das folgende Vorgehen gewählt: in einem ersten Schritt wurden unter gleichen Polierbedingungen mehrere größere

Schichtdicken (bestimmt mit der präzisen Meßuhr) abpoliert und die jeweils dafür benötigte Polierdauer gemessen. Anschließend läßt sich daraus diejenige Polierdauer bestimmen, die erforderlich ist, um einen definierten Abtrag von wenigen Mikrometern (z. B. 3 μm) zu erzielen. Folgende Bedingungen wurden für einen definierten Abtrag von 3 Mikrometern beim mechanischen Polieren gewählt (Handelsnamen der Firma STRUERS, s. Anhang C):

Politur mit Diamantspray (Korngröße 1 μm)

- Schmiermittel: Diamant-Schmiermittel Grün
- Polierruch: DP-Plus (robustes Kunstfaserruch)
- Scheibendrehzahl: 200 U/min
- Probenandruck: 5 N/cm²
- Polierdauer: 30 Sekunden
- Zuführung der Diamantkörner: zweimaliges kurzzeitiges Besprühen des Polierruches während der 30 Sekunden langen Polierprozesses
- Zuführung des Schmiermittels: Einstellung einer Zutropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen/Sekunde (entspricht etwa 0,1 ml/s)

Von folgenden porösen Materialien wurden insgesamt etwa 700 histologische Serienschritte angefertigt (vgl. dazu die in Anhang A angegebenen porösen Materialien):

- Trägermaterial AlO104T: 5 Serien je 36 Bilder (Schnittabstand 3 μm)
5 Serien je 25 Bilder (Schnittabstand 1 μm)
- Trägermaterial AlO184T: 3 Serien je 40 Bilder (Schnittabstand 3 μm)
- Trägermaterial Al3980: 3 Serien je 16 Bilder (Schnittabstand 1 μm)
- Trägermaterial LCL: 2 Serien je 40 Bilder (Schnittabstand 3 μm)
- Trägermaterial AF125: 5 Serien je 12 Bilder (Schnittabstand 1 μm)
- Trägermaterial T1571: 5 Serien je 12 Bilder (Schnittabstand 1 μm)

Gegenüber der Erstellung von Fokusserien liegt der Nachteil dieser Methode darin, daß Schnittabstände unterhalb von einem Mikrometer nicht mehr technisch zu realisieren sind, weil allein die Polierdauer bei einem Abtrag von 1 Mikrometer auch bei geringer Andruckkraft nur noch etwa 10 Sekunden beträgt. Obwohl dieser Nachteil ein Verlust an Informationen im zu rekonstruierenden 3D-Bild bedeutet, reicht jedoch ein Schnittabstand von 1 bis 3 Mikrometern bei den meisten porösen Materialien dazu aus, ein 3D-Stapelbild zu rekonstruieren, dessen „Porenverläufe“ mit Hilfe des Computers dargestellt werden können (s. Kap. 5.3). Bei zwei der vorliegenden Materialien (AF125, T1571) war der geringstmögliche Schnittabstand von 1 Mikrometer schon zu groß, um ein 3D-Bild der Porenstruktur zu erstellen.

Ein weiteres Problem bei der Erstellung von histologischen Serienschritten ist die Wahl des optimalen Schnittabstandes. Die Steigerung des definierten Abtrages kommt einem höherem Informationsverlust gleich. Gleichzeitig aber bedeutet die Erhöhung des Schnittabstandes eine Beschleunigung des Verahrens zur 3D-Rekonstruktion, was für eine schnellere Charakterisierung der porösen Materialien wichtig ist. Vor diesem Hintergrund ergab sich bei den meisten der vorliegenden Materialien ein optimaler Schnittabstand von 3 Mikrometern.

Trotz der technisch bedingten Schnittabstandsgrenze von 1 Mikrometer, lassen sich jedoch Methoden der digitalen Bildverarbeitung einsetzen, bei denen die erwähnten Informationsverluste durch Interpolation des Schnittebenenzwischenraumes kompensiert werden können (s. Kap. 5.2.2). So läßt sich der aus dem mechanischen Polieren resultierende Schnittabstand einer Bildserie halbieren.

5.2.1 Ermittlung von Strukturparametern als Funktion der Serienschrittnummer

In diesem Kapitel werden Strukturparameter als Funktion der Serienschrittnummer anhand der histologischen 3D-Serienschrittbilder ermittelt, um Aussagen darüber treffen zu können, ob die hier vorliegenden porösen Materialien eine isotrope Feststoffverteilung bezüglich ihres Makroporensystems besitzen. Darüberhinaus ist eine solche graphische Auftragung deshalb nützlich, um zu sehen, ob der hier gewählte Schnittabstand von 3 Mikrometern nicht eine zu starke Änderung der Porenstruktur von Bild zu Bild verursacht. Als Strukturparameter werden die in Kap. 4 eingehend beschriebenen Größen wie die erreichbare Porosität, die mittlere Porenkoordinationszahl und der mittlere Porendurchmesser bestimmt. Am Beispiel der technischen Trägermaterialien AIO104T und AIO184T (Engelhard) wurden histologische Serienschritte, welche bei einer 1000fachen lichtmikroskopischen Vergrößerung aufgenommen wurden, ausgewertet. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse (s. Abb. 57 bis 59):

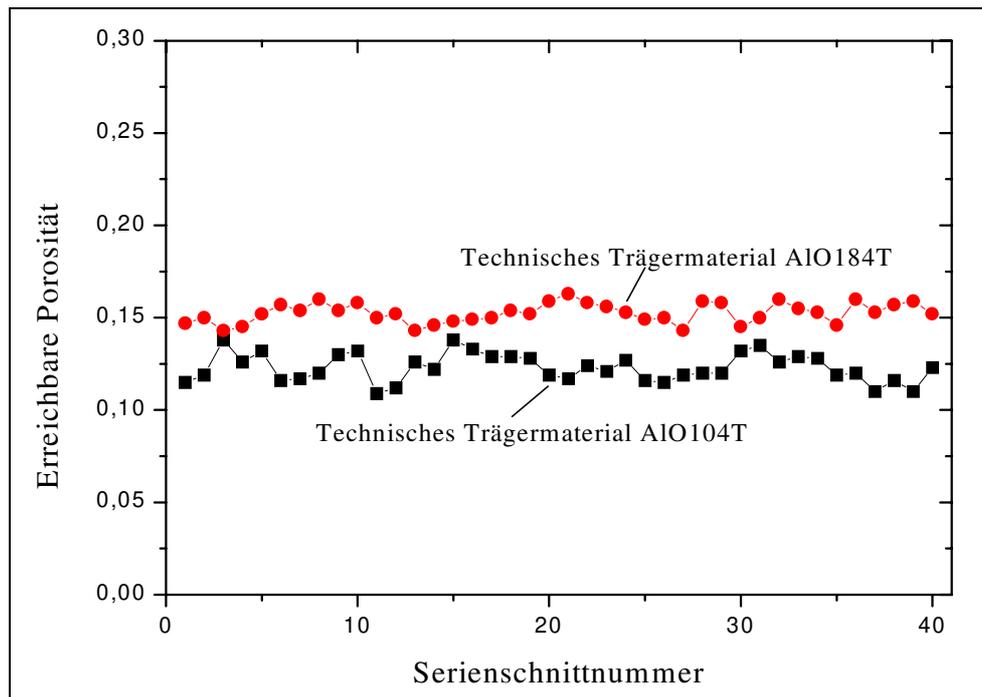


Abb. 57:

Erreichbare Porosität als Funktion der Serienschnittnummer für die technischen Trägermaterialien AIO104T und AIO184T (Engelhard, Schnittabstand 3 μm , Vergrößerung 1:1000)

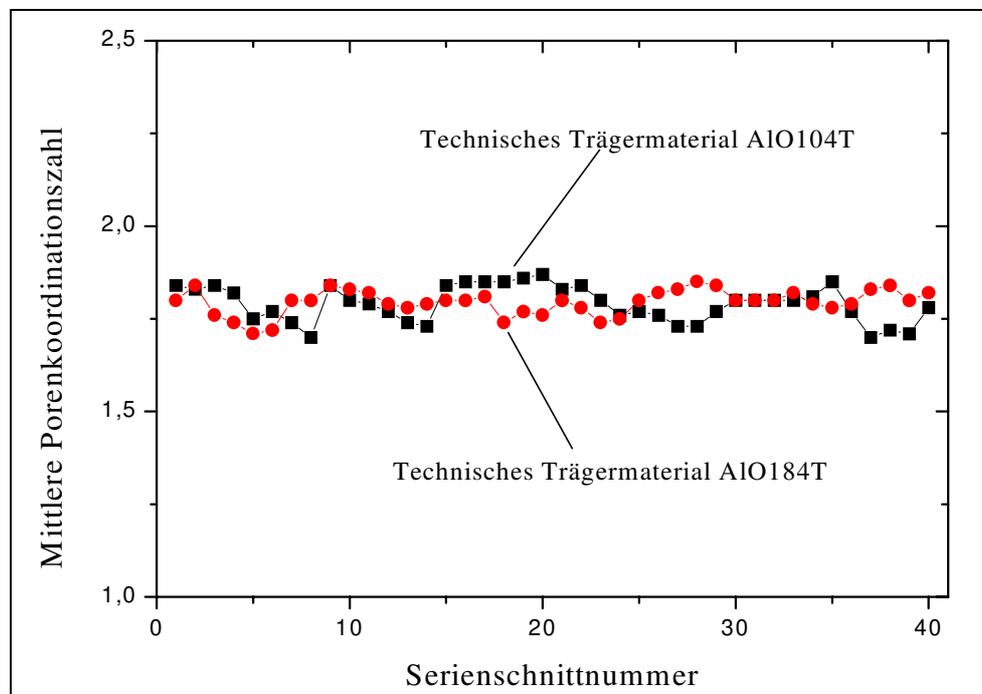


Abb. 58:

Mittlere Porenkoordinationszahl als Funktion der Serienschnittnummer für die technischen Trägermaterialien AIO104T und AIO184T (Engelhard, Schnittabstand 3 μm , Vergrößerung 1:1000)

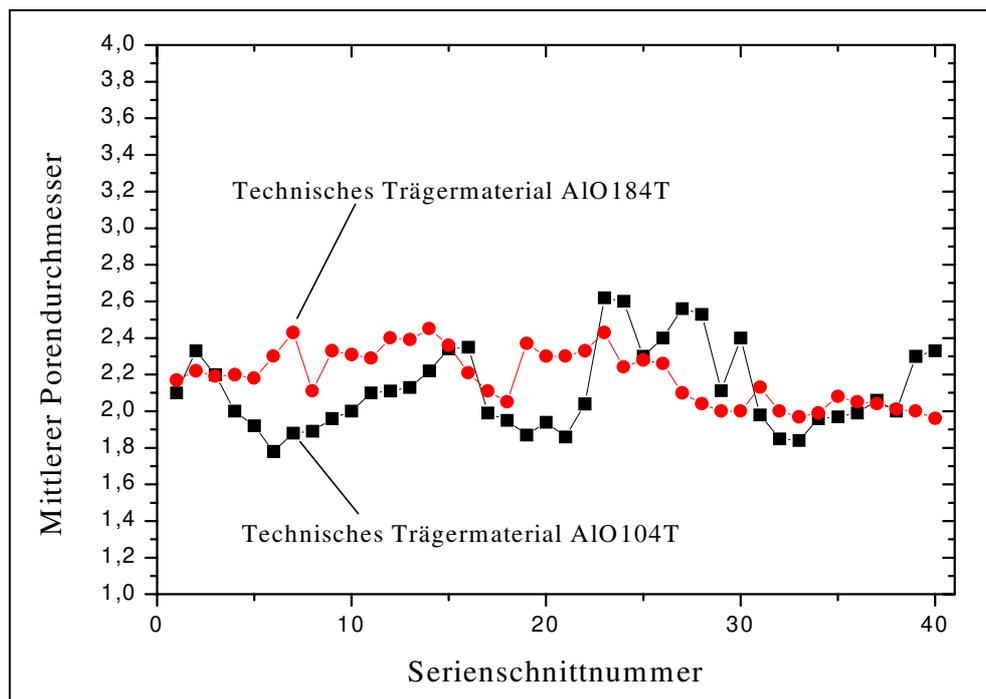


Abb. 59:

Mittlerer Porendurchmesser als Funktion der Serienschnittnummer für die technischen Trägermaterialien AIO104T und AIO184T (Engelhard, Schnittabstand 3 μm , Vergr. 1:1000)

Wie anhand der Graphiken in den Abbildungen 57 bis 59 deutlich erkennbar ist, bleiben die ermittelten Werte der erreichbaren Porosität, der mittleren Porenkoordinationszahl und des mittleren Porendurchmessers im Verlauf der schrittweisen Abtragung praktisch unverändert. Dies deutet daraufhin, daß die technischen Trägermaterialien AIO104T und AIO184T (Engelhard) in der Tat als isotrop bezüglich ihrer Feststoffverteilung im Bereich des Makroporensystems angesehen werden können. Ein ähnliches Verhalten bei der Erstellung histologischer Serienschnitte konnte auch für die anderen hier vorliegenden porösen Materialien festgestellt werden. Desweiteren resultiert aus den obigen Auftragungen, daß sich der Abtrag von 3 Mikrometern als sinnvoll erweist, weil bei einem solchen Schnittabstand keine schlagartige Änderung der Porenstruktur von Bild zu Bild zu erwarten ist. Starke Schwankungen der Strukturparameterwerte von Schnitt zu Schnitt tauchen gar nicht oder nur relativ selten auf (s. Abb. 57 bis 59).

5.2.2 Interpolation des Schnittebenenzwischenraumes

Um den Schnittabstand einer Schnittserie bildtechnisch zu verringern, werden mit Hilfe der Methoden der digitalen Bildverarbeitung Bilder erzeugt, die sich in die ursprüngliche Bildfol-

ge so einfügen lassen, daß damit der durch den abrasiven Abtrag hervorgehende Informationsverlust des 3D-Bildes kompensiert wird. Dabei wird für jeden Schnittebenenzwischenraum einer histologischen Serie ein „gemitteltes Bild“ erzeugt, das jeweils aus den Zwischenraum begrenzenden zwei Bildern der ursprünglichen Sequenz entsteht. Die bildtechnische Erzeugung eines solchen interpolierten Bildes geschieht durch Superponierung von jeweils zwei Binärbildern der histologischen Bildserie mittels einer sogenannten *AVERAGE*-Anweisung (s. dazu Abb. 60). Anschließend wird das superponierte Bild einer Bildglättung nach dem Verfahren der Faltungsoperation auf der Basis einer 3×3 -Konvolutionsmatrix (vgl. Kap. 3.2) unterworfen, wodurch die Breite der grau markierten Flächen im superponierten Bild (vgl. Abb. 60), die die Porenstrukturänderung bei einem definierten Abtrag repräsentiert, halbiert wird. Um daraus wieder ein für den Computer auswertbares Binärbild zu erstellen, wird die Binärisierungsschwelle - wie in Kap. 3.4 vorgestellt - erneut gesetzt.

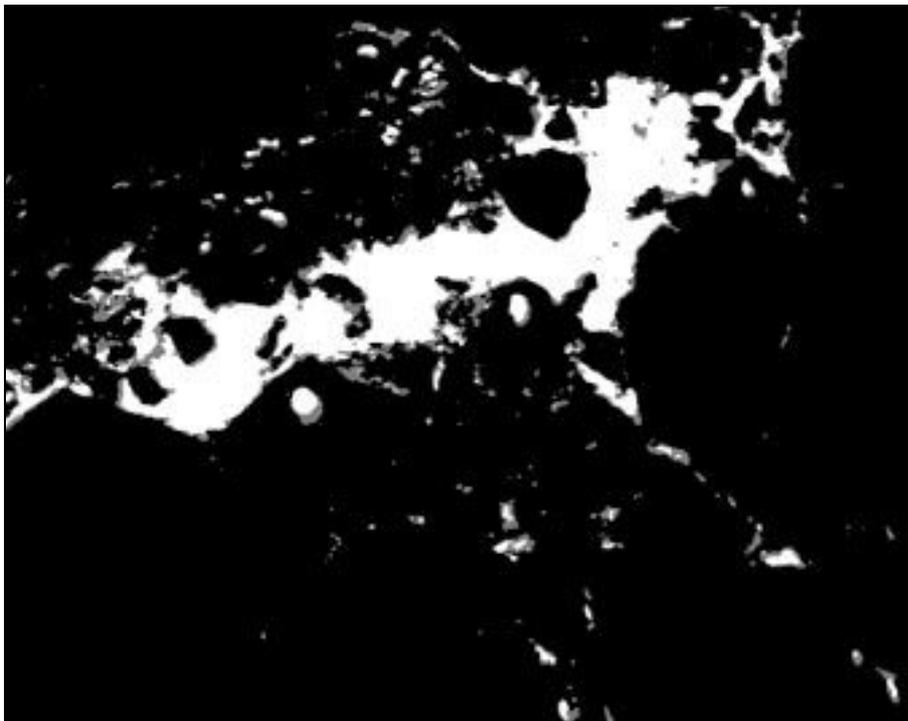


Abb. 60:

Erläuterung des Superponierungsverfahrens von zwei aufeinanderfolgenden Binärbildern einer histologischen Bildserie des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard, erhalten mit Hilfe der sog. *AVERAGE*-Anweisung; weiß, schwarz = aus der Superposition der beiden Binärbilder hervorgehender Teil des Bildes, der die Kongruenz der beiden Bilder repräsentiert; grau = aus der Superposition der beiden Binärbilder hervorgehender Teil des Bildes, der die Änderung der Porenstruktur längs des drei Mikrometer großen Abtrages repräsentiert)

5.3 Darstellung der 3D-Daten

Da die räumlichen Abstände zwischen den Schnittebenen auch nach der Halbierung der Schnittlücken (s. Kap. 5.2.1) immer noch größer sind als die Ausdehnung der Bildelemente innerhalb der Schnittbilder, ist vielfach ein weiteres Auffüllen der Bildsequenz zu einem Volumen notwendig. Dies geschieht in der Regel durch lineare Interpolation derart, daß die entstehenden Volumenelemente (Voxel) kubisch werden. Die so entstandene Objektrepräsentation wird als Binär-Voxel-Modell bezeichnet. Das Datenvolumen einer würfelförmigen dreidimensionalen Abbildung (Kantenlänge 100 μm) des porösen Materials nach dem Binär-Voxel-Modell beträgt im 8-Bit-Modus über 200 Mbyte. Um aus einem solchen Datenvolumen eine Ansicht zu projizieren, benötigt man einen Prozessor mit einer Kapazität von der Größenordnung 100 MIPS. Solchen Anforderungen genügen im allgemeinen nur Spezialprozessoren in einem Hochleistungsrechner. Aus diesen Gründen wird zunehmend versucht, Algorithmen zu entwickeln, aus denen auf der Basis des Binär-Voxel-Modells neue Datenstrukturen entstehen und so die 3D-Daten leichter verarbeitbar machen.

Der erste speziell an den Bedürfnissen der Computertomographie orientierte Algorithmus ist das „Cuberille“-Verfahren (s. Hermann, G.T. *et. al.*, 1979). Dabei wird im Binärvolumen anfangs ein erstes Voxel, das die Oberfläche repräsentiert, gesucht. Von ihm ausgehend wird mit Hilfe eines sogenannten Graphensuchverfahrens die Oberfläche verfolgt. Ergebnis dieser Vorgehensweise ist eine Menge von Oberflächenelementen, welche die Oberfläche des Objektes darstellt.

Beim sogenannten *Ray-tracing*-Verfahren hingegen wird das Objekt mit Strahlen in der Betrachtungsrichtung solange durchlaufen, bis die Oberflächenvoxel gefunden sind (s. z. B. Feller, W.D., 1992). Hierbei muß ohne Rücksicht auf die Größe des 3D-Bildes das gesamte Datenvolumen durchlaufen werden, was zu ungünstigen Ausführungszeiten bei der Visualisierung führen kann. Der Vorteil dieser Methode liegt neben der reinen Oberflächenextraktion darin, daß die Objekte auch volumenorientiert transparent dargestellt werden können. Will man die groben Konturen der dreidimensionalen Struktur hervorheben, also z. B. solche detaillierten Einzelheiten des Objektes weglassen, die den Gesamteindruck des Bildes stören könnten, so kann man zu den Mitteln der unscharfen Logik (*fuzzy logic*) greifen (s. z. B. Kahler, J. *et.al.*, 1993). Dieser Algorithmus trifft keine Ja-Nein-Aussage darüber, ob ein Voxel zu einer Kontur gehört oder nicht, sondern berechnet eine Wahrscheinlichkeit dafür zwischen 0 (sicher nein) und 1 (sicher ja). Die Wahrscheinlichkeit ist umso größer, je „zusammenhängender“ die zu den Konturen gehörigen Voxel sind. Anstelle der Rohdaten zeigt das Programm auf dem Bildschirm ein fiktives Objekt, das an der Stelle umso undurchsichtiger ist, je höher

dort die errechnete Konturwahrscheinlichkeit ist. Was mit einiger Sicherheit eine Kontur ist, wird also stärker und deutlicher dargestellt, während die weniger plausiblen Stellen milchig, verschwommen und weniger bis kaum sichtbar werden. Sie bilden eine Art Wolke um die klaren Konturen herum und werden vom Beobachter kaum wahrgenommen.

Die gängigste Methode, die zu einfacheren Datenstrukturen führt, ist die Approximation der darzustellenden Oberflächen durch Polygonoberflächen (s. z. B. Geiger, B., 1993; Keppel, E., 1974). Hierbei werden zunächst aus den einzelnen Binär-Schnittbildern mit einem Kantenfinder Konturen des Objekts erzeugt. Diese werden dann von Schicht zu Schicht durch Polygonoberflächen verbunden. Häufig werden hierzu Dreiecksflächen benutzt (Triangulation), wobei die Minimierung der Seitenlängen oder der erzeugten Oberflächen als Optimierungskriterium herangezogen werden kann. Polygonapproximierte Oberflächen zeichnen sich darüber hinaus dadurch aus, daß der Aufwand zum Drehen der Darstellung, insbesondere als Drahtmodell, wenig aufwendig ist. Im allgemeinen gelingt es dennoch nicht, die 3D-Oberflächen trotz einer Datenreduktion durch Dreieckapproximation ohne Unterstützung durch einen Spezialprozessor eines Hochleistungsrechners aus den 3D-Daten darzustellen. Daher wurde für die Visualisierung der dreidimensionalen Porenstrukturen eine 3D-Graphik-Workstation (*Silicon Graphics Onyx Reality Engine*) und das Computerprogramm AVS (*Application Visualization System*) eingesetzt. Das Programm AVS ist ein Anwender- und Entwicklungssystem zur Visualisierung großer, komplexer Datenmengen. AVS stellt darüber hinaus eine Vielzahl fertiger Module zur Datenbearbeitung (Konvertierung, Analyse, Interpolation) und Darstellung zur Verfügung. Die Module können mit Menü und Mausclick in einem sogenannten Network-Editor zu eigenen Anwendungen zusammengestellt werden. Ein wesentlicher Anwendungsbereich von AVS ist die interaktive 3D-Visualisierung, wobei entsprechende Hardware (3D, *Stereo-View*) besonders unterstützt wird. Ein mit AVS erzeugtes dreieckapproximiertes 3D-Bild des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard) ist in Abb. 61 gezeigt.

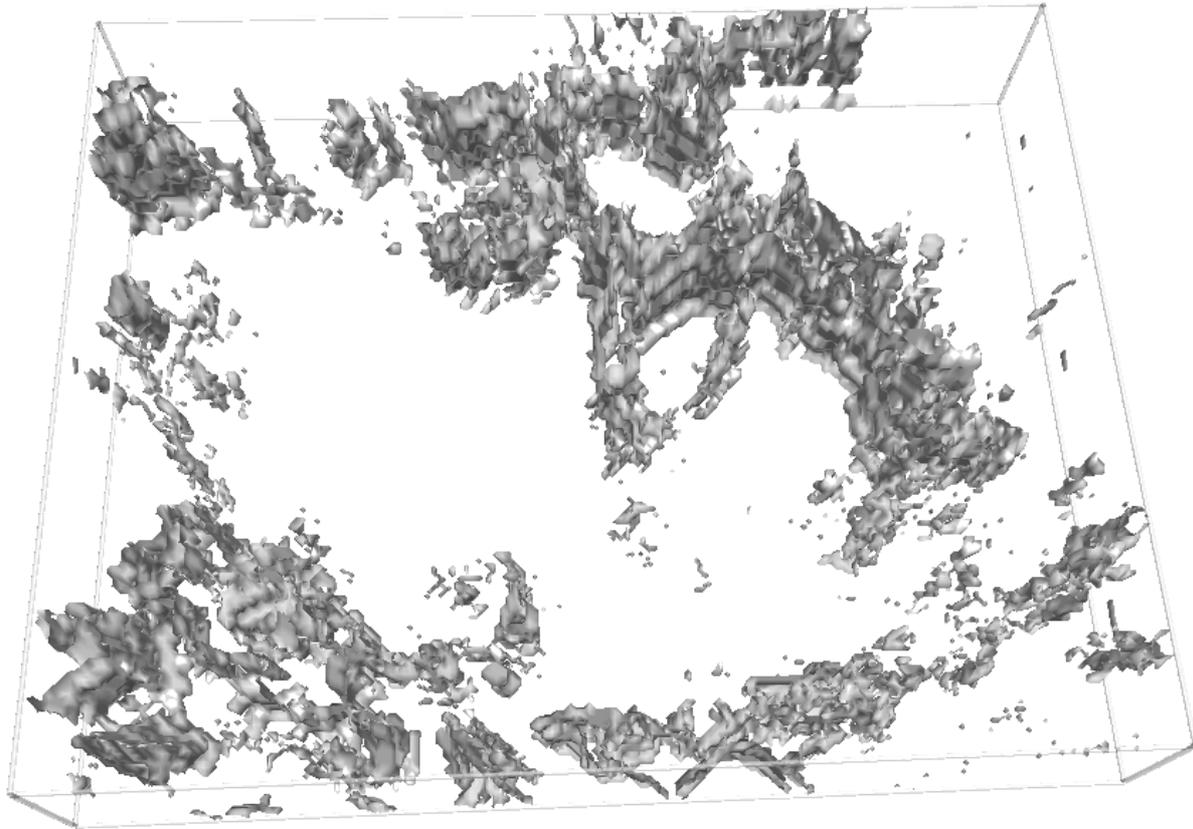


Abb. 61:

3D-Bildausschnitt des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard, erstellt mit dem Programm AVS, Vergrößerung 1:1000, grau = Gasraum, weiß = Feststoff, Originalsequenz: 25 Schnittebenen, Schnittabstand 1 μm)

Eine andere Darstellung von aus Schnittserien bestehenden 3D-Bildern ist eine Stapelung der Bildfolge, bei dem das 3D-Bild im Gegensatz zum Binär-Voxel-Modell nicht auf der Basis einer einzigen 3D-Voxel-Datei visualisiert wird, sondern jedes 2D-Stapelbild einzeln nacheinander aus einer bestimmten Perspektive geladen und dargestellt wird. Dabei handelt es sich nicht um eine Konvertierung in eine neue Datenstruktur, wie es beispielsweise bei der Polygonapproximation der Fall ist. Hierbei wird lediglich ein pixelorientiertes Bild erzeugt, welches einen dreidimensionalen Eindruck des Objektes vermittelt. Zur Auffüllung der Bildsequenz wird auch hier der Schnittebenenzwischenraum mit Hilfe der Methoden digitaler Bildverarbeitung interpoliert. Mit dem Grafik-Programm CAS (*Confocal Assistant*), für dessen Bedienung keine hohen Leistungsanforderungen an den Computers gestellt werden, konnten die folgenden perspektivischen Bilder von einigen der vorliegenden porösen Materialien erstellt werden (s. Abb. 62 und 63):

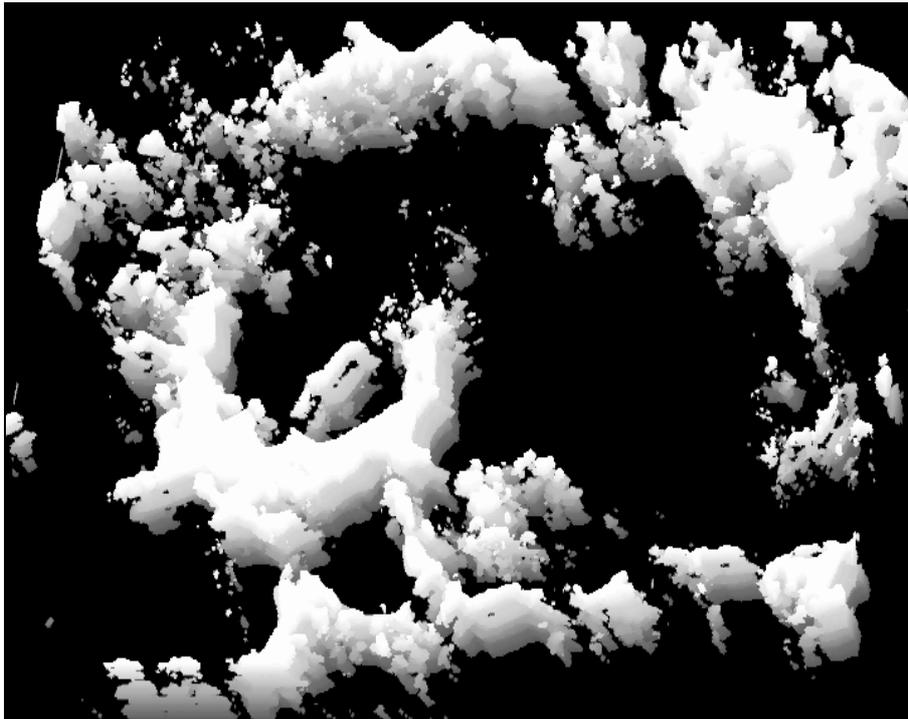


Abb. 62: 3D-Bildausschnitt des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard, erstellt mit dem Programm CAS, Vergrößerung 1:1000, weiß bis grau = Gasraum, schwarz = Feststoff, Originalsequenz: 25 Schnittebenen, Schnittabstand 1 μm)

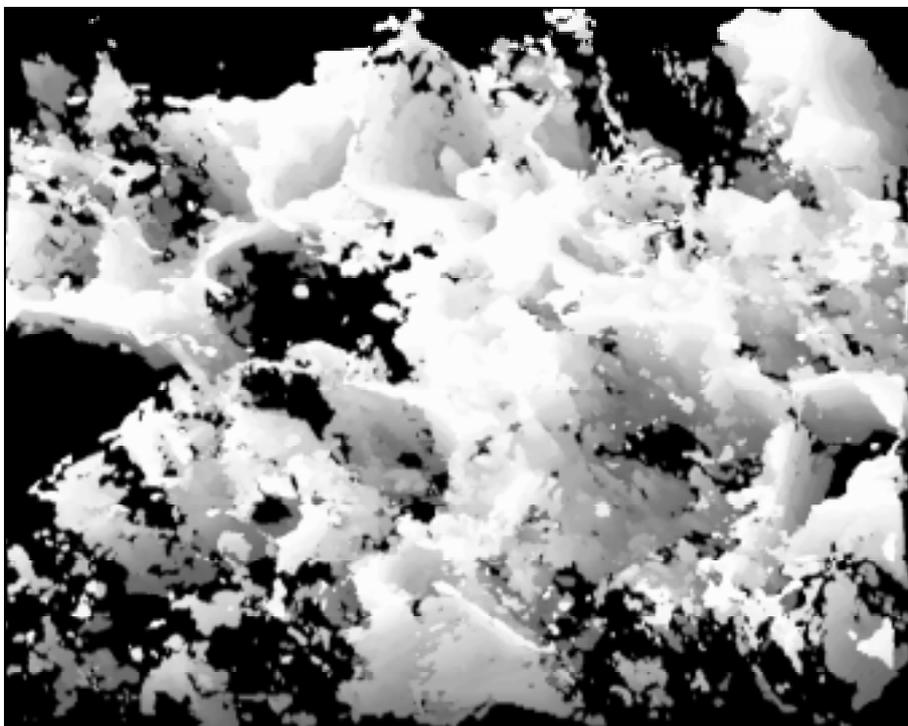


Abb. 63: 3D-Bildausschnitt des technischen Trägermaterials AlO184T (Engelhard, erstellt mit dem Programm CAS, Vergrößerung 1:1000, weiß bis grau = Gasraum, schwarz = Feststoff, Originalsequenz: 30 Schnittebenen, Schnittabstand 3 μm)

Mit dem Computergrafik-Programms CAS ist es ebenfalls möglich, ein dreidimensionale topografische Karte aus einer Bildserie zu erstellen. Wählt man zur Visualisierung der Porenstrukturen eine solche Darstellung, so gewinnt man von diesem Bild den Eindruck einer zerklüfteten Kraterlandschaft, wie Abbildung 64 mit Hilfe der porösen Filtrationsmembran LCL (Solvay) verdeutlicht.

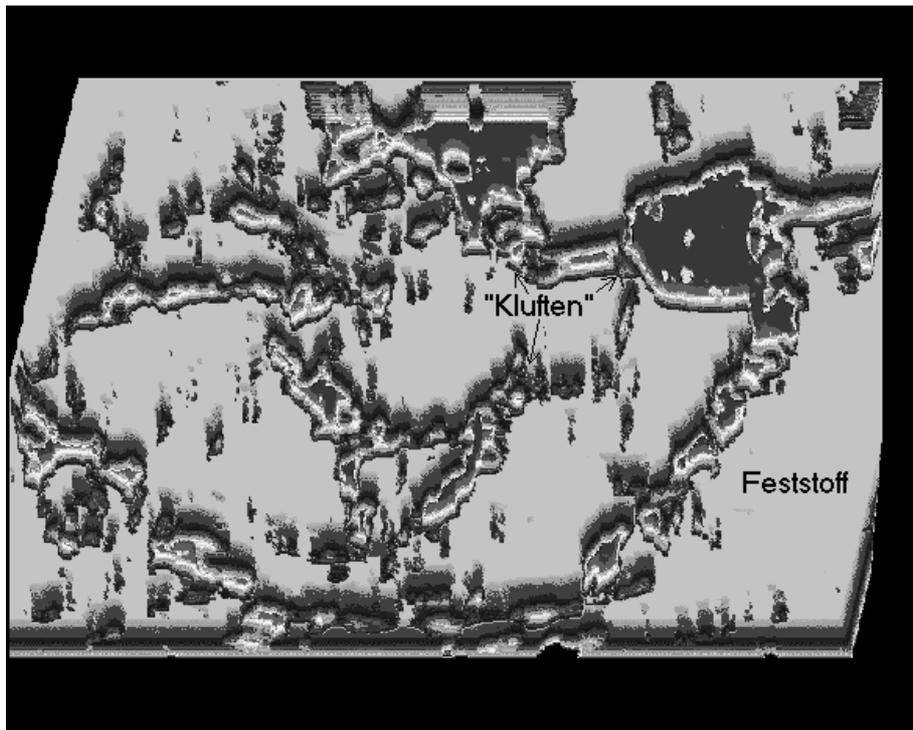


Abb. 64:

Zerklüftete topografische 3D-Darstellung der Filtrationsmembran LCL (Solvay, erstellt mit dem Programm CAS, Vergrößerung 1:200, Originalsequenz: 14 Schnittebenen, Schnittabstand 3 μm)

Neben den Darstellungen der Porentexturen in einem einzigen Bild besteht die Möglichkeit, die Bildserien durch eine schnell ablaufende Filmsequenz zu visualisieren. Bei einer solchen Veranschaulichung gewinnt der Betrachter eine Vorstellung über den Aufbau einer Porenstruktur, weil dadurch gewissermaßen ein Flug durch die Hohlräume des porösen Systems gezeigt wird.

5.4 Bestimmung der Permeabilität mit Hilfe des *Kozeny-Carman-Konzepts*

Stehen Hohlräume eines porösen Mediums miteinander in Verbindung, so können sich unter der Einwirkung geeigneter Kräfte flüssige und gasförmige Medien durch einen solchen porösen Körper hindurchbewegen, der Körper ist durchlässig. Zusammengefaßt bezeichnet man sämtliche Vorgänge in Porensystemen, die einen Einfluß auf die Strömungseigenschaften von porösen Medien haben, als Permeabilität. Eine sehr häufig verwendete Größe ist dabei die Permeabilität nach *Darcy*.

In der Erdölgeologie pflegt man zwischen dem Nutzporenraum (erreichbare Porosität, *effective porosity*), womit die miteinander in Verbindung stehenden Hohlräume gemeint sind, und dem Gesamtporenraum, der auch allseitig abgeschlossene Hohlräume erfaßt, zu unterscheiden. Der Gesamtporenraum ist also im allgemeinen größer, als der Nutzporenraum. In Sandsteinen beispielsweise pflegen beide etwa gleich groß zu sein, so daß die aus diesen Untersuchungen hervorgehenden Porositäten den für die Bestimmung der Permeabilität entscheidenden Nutzporositäten gleichzusetzen sind.

Für die Fließgeschwindigkeit eines homogenen Mediums durch eine kreisförmige Kapillare gilt das Gesetz von *Hagen-Poiseuille*:

$$u = \frac{r^2 \cdot \Delta p}{8\eta L} \quad (37)$$

mit

u = Strömungsgeschwindigkeit

r = Radius der Kapillare

Δp = Druckdifferenz

η = Viskosität

L = Länge der Kapillare

Die Fließgeschwindigkeit durch Kapillaren von nicht kreisförmigem Querschnitt läßt sich durch die folgende Verallgemeinerung der obigen Gleichung ausdrücken:

$$u = \frac{m^2 \cdot \Delta p}{c \cdot 8\eta L} \quad (38)$$

Hier bezeichnet m den hydraulischen Radius, d. h. das Verhältnis des Volumens der Kapillare zu ihrer Oberfläche, während c eine Zahlenkonstante darstellt, deren Wert von der Gestalt der Kapillare abhängt. Beim Betrachten einer porösen Platte, kann Gl. 38 in die zuerst von *Kozeny* (s. *Kozeny, J., 1927*) angegebene Gleichung umgeformt werden:

$$u = \frac{m^2 \cdot \varepsilon}{c} \cdot \frac{\Delta p}{\eta L} \quad (39)$$

Die Permeabilität ist umgekehrt proportional dem Widerstand, den ein poröses Medium dem Fließen seines Poreninhaltes entgensetzt. Legt man an einen porösen Körper der Länge L eine Druckdifferenz Δp , so beobachtet man eine bestimmte Fließgeschwindigkeit u für das die Poren gerade erfüllende Medium mit der Viskosität η . Solange die Strömung laminar ist, gilt das von *Darcy* aufgestellte Gesetz (s. *Darcy*, H., 1856):

$$u = k \cdot \frac{\Delta p}{\eta L} \quad (40)$$

Der Proportionalitätsfaktor k ist die für das betreffende poröse Medium charakteristische Größe, die Permeabilität. Aus dem Vergleich der Gl. 39 und Gl. 40 erhält man für die Permeabilität k die von *Kozeny* und *Carman* aufgestellte Beziehung (s. *Carman*, P.C., 1948; *Carman*, P.C., 1979):

$$k = \frac{m^2 \cdot \varepsilon}{c} \quad (41)$$

Der hydraulische Radius m ist definiert als das Verhältnis Porenvolumen / Porenoberfläche (vgl. a. Kap. 4.3). Nimmt man 1 m^3 poröse Substanz als Bezugsvolumen, so ist das Porenvolumen durch die Porosität ε gegeben. Die Oberfläche der Poren ist gleich der Oberfläche der in 1 m^3 porösem Medium enthaltenen festen Substanz. Die gesuchte Oberfläche ist gleich $(1 - \varepsilon) \cdot S$, wenn mit S die spezifische Phasengrenzfläche der das poröse Medium aufbauenden festen Substanz bezeichnet wird. Man erhält also:

$$m = \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot S} \quad (42)$$

Und für die Permeabilität des porösen Mediums:

$$k = \frac{\varepsilon}{c \cdot (1 - \varepsilon)^2 S^2} \quad (43)$$

Die spezifische Phasengrenzfläche der festen Substanz S ist wohl zu unterscheiden von der spezifischen inneren Phasengrenzfläche s des porösen Mediums. Die letztere ist gleich der in 1 m^3 porösem Medium enthaltenen inneren Phasengrenzfläche:

$$s = (1 - \varepsilon) \cdot S \quad . \quad (44)$$

Somit kommen wir für die Permeabilität k zu:

$$k = \frac{\varepsilon^3}{c \cdot s^2} \quad . \quad (45)$$

Wie man anhand von Gl. 45 erkennen kann, wurde die Permeabilität k auf geometrische Größen der porösen Struktur zurückgeführt. Die Permeabilität eines porösen Materials mit überwiegend Nutzporenraum ist um so größer, je größer die Porosität und je kleiner die spezifische innere Phasengrenzfläche ist. Bei gleichbleibender Porosität wird die spezifische innere Phasengrenzfläche durch die Größe der Einzelporen bestimmt. Je kleiner also die Einzelporen werden, desto größer wird die spezifische innere Phasengrenzfläche und desto geringer daher die Permeabilität.

Die Konstante c in Gl. 45 ist für parallele kreisförmige Kapillaren vom Wert $c = 2$. Geht man davon aus, die Poren eines porösen Mediums sind nicht parallel zum Druckgradienten angeordnet, sondern stehen in einem bestimmten Winkel zu diesem, so kommt der Begriff der Tortuosität ins Spiel, der in diesem Sinne auf das Modell von *Walsh* und *Brace* (s. *Walsh, J.B. et. al.*, 1984; *Fogler, H.S.*, 1992) zurückgeht. Hierzu sei die Skizze in Abbildung 65 betrachtet.

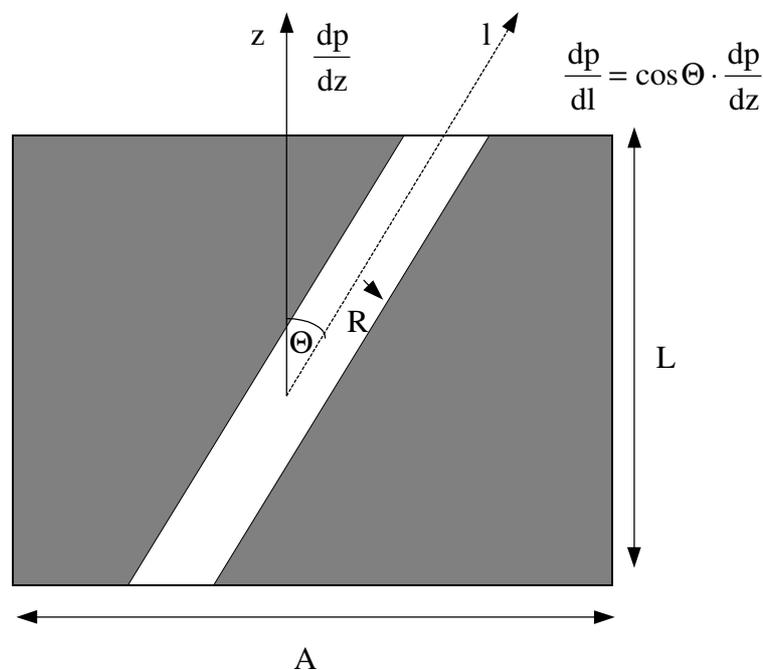


Abb. 65:

Erläuterung zur Bestimmung der Tortuosität nach dem Modell von *Walsh* und *Brace*

Mit Hilfe der Skizze in Abbildung 65 wird gezeigt, daß nach dem Modell von *Walsh* und *Brace* ein Druckgradient dp/dl entlang einer zylindrischen Kapillaren, die in einem Winkel Θ zum Druckgradienten dp/dz steht, wirkt:

$$\frac{dp}{dl} = \cos\Theta \cdot \frac{dp}{dz} \quad . \quad (46)$$

Die Wegverlängerung dl/dz entspricht dann der Tortuosität τ :

$$\tau = \frac{dl}{dz} = \frac{1}{\cos\Theta} \quad . \quad (47)$$

Umgekehrt entspricht der Projektion des Vektors \vec{l} auf die z -Achse dem Kehrwert der Tortuosität τ , der als sogenannter Labyrinthfaktor bezeichnet wird.

Der Volumenstrom Q durch eine zylindrische Kapillare ist gegeben durch das Gesetz von *Hagen-Poiseuille* (vgl. Gl. 37):

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta} \cdot \frac{dp}{dz} \quad (48)$$

Setzt man die Beziehung von *Darcy* in Gl. 48 ein und löst nach der Permeabilität k auf, so folgt

$$k = \frac{\pi R^4}{8A} \quad (49)$$

Da nun die spezifische Oberfläche der zylindrischen Kapillare in Abbildung 65 durch $s = 2\pi R\tau/A$ und die Porosität durch $\varepsilon = \pi R^2\tau/A$ gegeben ist, erhält man mit der Gl. 49 und mit dem Vergleich von Gl. 45 die Beziehung (s. *Berryman, J.G. et. al.*, 1987):

$$k = \frac{\varepsilon^3}{2s^2\tau^2} \quad . \quad (50)$$

In dieser Form der Bestimmung der Permeabilität k wird berücksichtigt, daß die als zylinderförmig angenommenen Poren (Kapillaren) nicht nur parallel zueinander angeordnet, sondern auch verwinkelt sein können. Ein Maß für die Stärke dieser Verwinkelung ist die Tortuosität, die die Permeabilität exponentiell beeinflusst. In Gl. 50 (bzw. Gl. 45) ist die Permeabilität auf geometrische Größen reduziert worden. An dieser Stelle stellt sich nunmehr die Frage, ob es nicht möglich ist, auf der Basis der digitalisierten Bilder poröser Medien die Permeabilität

unter Verwendung von Gl. 50 zu bestimmen. Im folgenden wird die Brauchbarkeit einer solchen Vorgehensweise geprüft.

Um für die Ermittlung der Tortuosität dem Modell von *Walsh* und *Brace* zu folgen, wurden zunächst anhand der angefertigten 3D-Serienschnittbilder eine genügende Anzahl an kanalartigen, durch die Serienschnittbilder verlaufende Poren aufgesucht. Anschließend wurde der geometrische Schwerpunkt dieser Poren in jedem Schnittbild bestimmt, wobei sich der geometrische Schwerpunkt x_s, y_s eines ebenen Binärobjektes aus

$$x_s = \frac{1}{F} \sum_{i=1}^F x_i \quad \text{und} \quad y_s = \frac{1}{F} \sum_{i=1}^F y_i \quad (51)$$

mit x_i, y_i als den (x, y) -Koordinaten der Bildpunkte des untersuchten Objektes mit der Fläche F berechnet. Die Tortuosität τ (vgl. Abb. 66) wurde anschließend mit Hilfe der Gleichung

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^N l_i}{L} \quad (52)$$

mit

l_i = Teilstrecke zwischen der i - und $(i+1)$ -ten Schnittebene

L = durch die Abtragungen aus N Schnittebenen hervorgehende Gesamtschichtdicke

bestimmt.

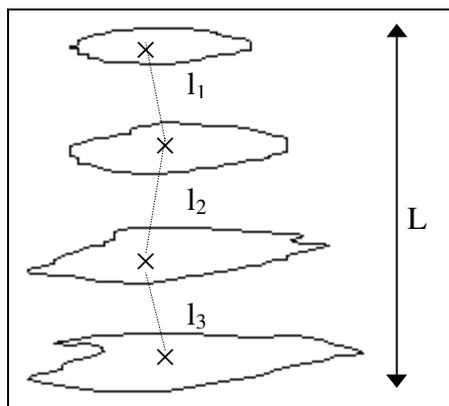


Abb. 66:

Skizze zur Berechnung der Tortuosität an einer Bildserie

Auf der Basis von Bildserien des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard) und mehreren Fokussereien (vgl. Kap. 5.1) poröser Sandsteine (BEB, Hannover) sind die Ergebnisse der mit dieser Methode erhaltenen Tortuositätswerte in Tab. 3 aufgelistet.

	Tortuosität τ
Bildserie Nr. 1 (Schnittabstand 1 μm)	1,96
Bildserie Nr. 2 (Schnittabstand 1 μm)	2,05
Bildserie Nr. 3 (Schnittabstand 1 μm)	2,11
Bildserie Nr. 4 (Schnittabstand 1 μm)	2,33
Bildserie Nr. 5 (Schnittabstand 3 μm)	2,46
	$\bar{\tau}_{\text{AlO104T}} = 2,18$
gemittelter Wert aus 10 Fokuserien poröser Sandsteine	$\bar{\tau}_{\text{Sandsteine}} = 2,73$

Tab. 3:

Ermittelte Tortuositätswerte aus 3D-Serienschnittbilder des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard) und Fokuserien von porösen Sandsteinen (BEB)

Der gemittelte Tortuositätswert von $\bar{\tau} = 2,18$ für das technische Trägermaterial AlO104T (s. Tab. 3) stimmt zufriedenstellend mit dem von *Lerke* gemessenen überein (s. *Lerke, J., 1995*). *Lerke* erhielt für das Makroporensystem des technischen Trägermaterials AlO104T einen Wert von $\tau_{\text{makro}} \approx 2,5$. Dieses Ergebnis untermauert die von *Gottsleben* (s. *Gottsleben, F., 1992*) angenommene Porenstruktur dieses technischen Trägermaterials. Der in Tab. 3 angegebene Tortuositätswert von $\bar{\tau} = 2,73$ für die porösen Sandsteine ist realistisch, zumal für die meisten Sandsteine ein Wert von $\bar{\tau} \approx 3$ gemessen wird, was in aller Regel auf den kompaktierten Korn-Aufbau der Sandsteine zurückzuführen ist (s. z. B. *Engelhardt, W. et. al., 1951*).

Die Porosität ε wird nun - wie in Kap. 4.1 beschrieben - mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung bestimmt. Die spezifische innere Phasengrenzfläche s wird ermittelt, indem die aus der Auflösung resultierenden Längen derjenigen Pixel, die Porenumrandungen repräsentieren, aufsummiert werden (s. Kap. 4.3). Die Bestimmung der spezifischen inneren Phasengrenzfläche s hängt dabei von der Vergrößerung und somit von der Bildauflösung ab.

Die in Gl. 50 eingehende spezifische innere Phasengrenzfläche s entspricht im allgemeinen nicht derjenigen spezifischen inneren Oberfläche, die über die molekulare Adsorption von Gasen auf der inneren Phasengrenzfläche (z. B. gemäß einer BET-Oberflächenbestimmung)

ermittelt wird (s. z. B. Berryman, J.G., *et. al.*, 1987). Der Grund hierfür liegt darin, daß die durch molekulare Adsorption gemessenen Rauigkeiten der Porenwände keinen wesentlichen Einfluß auf die Permeabilität ausüben. Um der Frage nachzugehen, bei welcher Bildauflösung der für die Beziehung in Gl. 50 "richtige" Wert der spezifischen inneren Phasengrenzfläche bestimmt wird, wurden die von BEB (Hannover) als Dünnschliffpräparate zur Verfügung gestellten Sandsteine mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung ausgewertet und die nach Gl. 50 bestimmten Permeabilitätswerte mit den experimentell ermittelten verglichen. Für die in Gl. 50 einzusetzende Tortuosität wurde der Wert $\tau = 2,73$ (s. o.) verwendet. Am Beispiel einer Sandsteinprobe der BEB (Hannover) wurden folgende Ergebnisse erhalten (s. Tab. 4):

Vergrößerung	Pixellänge in μm	spezifische innere Phasen- grenzfläche s in cm^{-1}	Permeabilität (digitale Bild- verarbeitung) in mDarcy	Permeabilität (experimentell) in mDarcy
1:50	3,47	311,31	274,65	1,51 ²⁾
1:100	1,74	678,8	98,3	1,51 ²⁾
1:200	0,87	980,32	22,5	1,51 ²⁾
1:500	0,35	4537,3	1,64	1,51 ²⁾
1:1000	0,17	5082,7	1,307	1,51 ²⁾

Tab. 4:

Abhängigkeit der an digitalen Bildern bestimmten Permeabilitätswerte von der Pixel-Auflösung (poröser Sandstein der BEB, Hannover)

²⁾ gemessen im Lagerstättenlaboratorium der BEB (Hannover)

Wie der Tabelle 4 zu entnehmen ist, stimmt die berechnete Permeabilität für den porösen Sandstein der BEB (Hannover) am besten mit der experimentell ermittelten überein, wenn mit einer 500fachen Vergrößerung am Lichtmikroskop gearbeitet wird. Dies entspricht einer Pixellänge von etwa $0,35 \mu\text{m}$ unter den hier gewählten Bedingungen der Bildsignalübertragung. Dieses Ergebnis wurde auch für die weiteren von der BEB zur Verfügung gestellten Proben gefunden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß das Konzept von *Kozeny* und *Carman* zur Bestimmung der Permeabilität grundsätzlich auf die Bestimmungsmethoden der digitalen Bildverarbeitung übertragbar ist. Die mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung bestimmten Permeabilitätswerte hängen im wesentlichen von der mikroskopischen Vergrößerung ab. Unter der Berücksichtigung der Tortuosität von Poren im Sinne des Modells von *Walsh* und *Brace*, die

ebenfalls mit den Methoden der elektronischen Bildverarbeitung bestimmt wurde, konnte festgestellt werden, daß die Ermittlung der Permeabilität an digitalisierten Bildern brauchbar ist, wenn mit einer 500fachen Vergrößerung gearbeitet wird. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Forderung, daß nicht die innere Oberfläche, welche über BET-Messungen erhältlich ist, für die Permeabilität verantwortlich ist. Obwohl die Bestimmung der Permeabilität an porösen Materialien mit den Verfahren der digitalen Bildverarbeitung gegenüber dem Experiment eine vollkommen andere Methode ist, zeigen die Ergebnisse, daß die elektronische Bildverarbeitung durchaus in der Lage ist, Werte bezüglich der Durchlässigkeit an porösen Materialien abzuschätzen.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt im wesentlichen folgende vier Themen:

1. Methoden zur Präparation von porösen Medien
2. Mikroskopische Verfahren sowie Bildverarbeitungsalgorithmen zur Ermittlung charakteristischer Daten poröser Medien
3. Einfluß des Ablagerungsmechanismus in realen porösen Systemen auf die Erreichbarkeit des freien Porenraumes
4. Methoden zur 3D-Rekonstruktion poröser Medien

Um poröse Materialien mit Methoden der digitalen Bildverarbeitung charakterisieren zu können, ist eine vorangehende Probenpräparation erforderlich. Es konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe geeigneter Präparationsstufen des Einbettens, Imprägnierens, Schleifens und Polierens es möglich ist, die Porenstruktur von porösen Materialien hinreichend gut sichtbar zu machen. Bezüglich des Einbettens und Imprägnierens wurden spezielle Maßnahmen zur Markierung des Porenraumes getroffen. Das für die Sichtbarmachung notwendige Markieren der Poren konnten die Imprägnierung der porösen Substanzen mit einem von aushärtenden, tiefblau angefärbten Kunstharz und die Infiltration mit einer niedrigschmelzenden Legierung (z. B. Woodsches Metall) gewährleisten. Damit möglichst alle von außen erreichbaren Hohlräume des Makroporensystems mit Imprägniermittel gefüllt werden, wurden die eingebetteten Proben im Autoklaven Überdrücken von etwa 200 bar ausgesetzt. Obwohl beide Präparationsverfahren, die Imprägnierung mit einem Kunstharz und die Einbettung mit flüssigem Metall, hinsichtlich Sichtbarmachung von Porenstrukturen gleichermaßen brauchbare Ergebnisse liefern, ergibt sich bei der Anwendung des flüssigen Metalls ein wesentlicher Vorteil: Während die Präparationszeit aufgrund der Aushärtdauer von Harz/Härter-Gemischen in der Regel einen Tag beträgt, läßt sich die Präparationsdauer bei der Metalleinbettung erheblich verkürzen, weil die niedrig schmelzende Legierung durch die etwa 30-minütige Abkühlungsphase lediglich erstarren muß.

Die für die Auswertung am Computer benötigten digitalisierten Bilder wurden erhalten, indem sowohl licht- als auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von den porösen Materialien angefertigt wurden. Zur Anfertigung der lichtmikroskopischen Bilder werden die Lichtsignale über eine am Mikroskop angebrachte Kamera zu einer speziellen Computer-Graphiksteckkarte übertragen. Um die Bilder mit Hilfe der elektronischen Bildverarbeitung auswerten zu können, ist es erforderlich, die Bilder zu binärisieren. Als Kriterium für das Setzen dieser Binärisierungsschwelle wurde das Minimum der Graustufenverteilung des Aus-

gangsbildes verwendet. Nach der Erstellung eines für das poröse Material repräsentativen Binärbildes ließen sich die erreichbare Porosität, die mittlere Porenkoordinationszahl, der mittlere Porendurchmesser und die fraktale Dimension mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung bestimmen.

Da durch die beschriebene Präparationsmethode ausschließlich von außen zugängliche Porenräume markiert werden, konnte die erreichbare Porosität aus dem Verhältnis der Anzahl der Pixel eines Bildes, die Gasraum repräsentieren, zur Gesamtzahl der Pixel des Bildes erhalten werden. Diese Vorgehensweise führt aber nur dann zu korrekten Ergebnissen, wenn im porösen Medium Isotropie in bezug auf die Feststoffverteilung herrscht, was bei den hier benutzten porösen Materialien angenommen wurde.

Zur Festlegung der mittleren Porenkoordinationszahl wurde ein sogenannter Skelettierungs-Algorithmus benutzt, der von den Binärbildern ausgehend die den Gasraum repräsentierenden Flächen von ihren Rändern her gleichmäßig bis auf Linien, die in der Mitte der gasraumrepräsentierenden Flächen verlaufen, abträgt. Die mittlere Porenkoordinationszahl konnte danach dadurch bestimmt werden, indem die mittlere Anzahl der von einem Knotenpunkt abzweigenden Verbindungswege ermittelt wurde. Mit diesem Vorgehen kann die Porenkoordinationszahl in der gleichen Weise gedeutet werden, wie die Koordinationszahl in einem gitterförmigen Porennetzwerk.

Für die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers wurde auf die Bilder ein sogenannter *erode/dilate*-Algorithmus angewendet, der die gasraumrepräsentierenden Flächen in den Binärbildern zunächst von ihren Rändern her gleichmäßig bis auf einen Bildpunkt abträgt (*erode*-Mechanismus). Von diesem ausgehend wird in einem zweiten Schritt dann die Fläche wieder auf die ursprüngliche Größe ausgedehnt (*dilate*-Mechanismus). Mit diesem Vorgehen ließ sich der Gasraum über die Engstellen in Untereinheiten separieren. Diese Untereinheiten wurden dann als Poren identifiziert, wobei der mittlere Porendurchmesser aus den flächengleichen Kreisen dieser Untereinheiten berechnet wurde.

Um die Brauchbarkeit dieser Vorschläge zu prüfen, wurden die Verfahren zur Charaktersistierung auf mehrere poröse Materialien angewendet. Beim Vergleich der Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen ergab sich dabei, daß die hier eingesetzten Methoden brauchbare Ergebnisse liefern.

Daß das Makroporensystem realer poröser Medien eine fraktale Struktur aufweist, konnte nicht eindeutig festgelegt werden. Durch den Einsatz der digitalen Bildverarbeitung wurde die fraktale Dimension auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt.

Die Bestimmung charakteristischer Daten aus den zweidimensionalen Bildern zeigte insgesamt, daß es möglich ist, poröse Materialien mit den Methoden der digitalen Bildverarbeitung verlässlich zu charakterisieren. Das vorgestellte Verfahren empfiehlt sich zudem auch vom

Aufwand her. So benötigt ein geübter Experimentator zur Bestimmung der in dieser Arbeit behandelten Strukturparameter mindestens zwei Tage. Die Bestimmung der Parameter mit den hier beschriebenen Methoden braucht demgegenüber eine Probenpräparationszeit von etwa zwei Stunden. Die Bestimmung der Parameter erfordert dann mit einigen Minuten relativ wenig Computer-Rechenzeit.

Bei der Bestimmung des Einflusses des Ablagerungsmechanismus in realen porösen Systemen auf das Erreichen des von der Umgebung her zugänglichen Porenraumes wurden zwei Füllmechanismen mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung simuliert und auf die digitalisierten Bilder mehrerer poröser Materialien angewendet. Simuliert wurden die Filmbildung und die Abscheidung auf verschiedenen Stellen der inneren Phasengrenzfläche gemäß einer Koks-Bildung. Bei der Auswertung konnte aufgezeigt werden, daß die Koks-Bildung eher zum blockierten Porensystem führt, als bei Filmbildung. Die erhaltenen Resultate wurden anschließend auf der Basis des Konzeptes von Bethe-Gittern erörtert.

Weitergehende Untersuchungen zum Einfluß der Porenwegblockierung auf die Erreichbarkeit aktiver Zentren anhand eines Modellsystems führten zu dem Ergebnis, daß unterhalb einer mittleren Porenkoordinationszahl von zwei in der Ebene von der Umgebung des Porensystems her keine Wege mehr zum aktiven Zentren führen. Somit kann die Porenkoordinationszahl vom Wert $z = 2$ für die Ebene als eine kritische Koordinationszahl angesehen werden, unterhalb derer Porensysteme durch Porenwegblockaden als vollständig deaktiviert angenommen werden können.

Zur 3D-Rekonstruktion des Makroporensystems wurde das Verfahren zur Erstellung histologischer Serienschritte angewendet, wobei deckungsgleiche Bildausschnitte paralleler Ebenen einer porösen Probe, die einen angemessenen Abstand haben, erzeugt werden. Für die Ermittlung dieser Bildausschnitte wurde ein Präzisionskreuztisch für das Lichtmikroskop mit einer Wiederholgenauigkeit von einem 1000stel Millimeter konstruiert. Die präparierten Proben waren dabei fest in einem Probenhalter eingespannt, auf dem sich Nullpunktmarkierungen befinden, die sich während der Abtragungsprozesse durch Polieren nicht änderten. Nach jeder Polierprozedur wurde ausgehend von dem Nullpunkt eine Zielkoordinate angefahren, die dem jeweils aufzunehmenden Bildausschnitt entsprach. Durch wiederholtes Polieren der Probe mit anschließender Bildaufnahme dieser Proben-Oberfläche war es somit möglich, Serien von Mikrographien zu erstellen, die den Verlauf der Struktur in der dritten Dimension aufzeigen. Zur Visualisierung der 3D-Stapelbilder wurden das Software-Paket CAS (*Confocal Assistant*) und die Graphik- und Entwicklungs-Software AVS (*Application Visualization System*) eingesetzt.

Die digitale Bildverarbeitung ermöglicht auch, Strömungseigenschaften von makroporösen Medien abzuschätzen. Mit Hilfe des Konzepts von *Kozeny* und *Carman* kann die Permeabilität nach *Darcy* bestimmt werden. Hierbei ist die Permeabilität lediglich eine Funktion von geometrischen Größen, nämlich von der Porosität, der spezifischen inneren Phasengrenzfläche und der Tortuosität. Da es möglich ist, diese Parameter mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung zu ermitteln, wurde das Verfahren auf Bilder poröser Sandsteinproben angewendet, deren experimentell bestimmte Werte der Permeabilität nach *Darcy* bekannt waren. Bei der Überprüfung der mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung bestimmten Permeabilitätswerte ergab sich, daß die beste Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten vorzufinden ist, wenn mit einer 500-fachen lichtmikroskopischen Vergrößerung gearbeitet wird.

7 Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine Methode zur Bearbeitung von porösen Materialien für die mikroskopische Untersuchung entwickelt, die es ermöglicht, charakteristische Bilder der Porentextur schnell und vor allem zuverlässig zu erhalten. Vor dem Hintergrund, daß die sich daran anschließende Auswertung der Bilder mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung ebenfalls in kurzer Zeit erfolgt, ist es durchaus erwägenswert, ob nicht der Einsatz der in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren für die laufende Produktionskontrolle dienen könnte.

Bezüglich der Untersuchung von Ablagerungsprozessen in porösen Systemen wurde versucht, die Film- und Coke-Bildung möglichst realistisch zu simulieren. Um der Frage nachzugehen, ob die hier vorgestellten Simulationen von Ablagerungsprozessen tatsächlich den realen Gegebenheiten in z. B. industriell eingesetzten porösen Materialien entsprechen, wäre u. a. eine Charakterisierung von vergifteten Crack-Katalysatoren mit Hilfe digitaler Bildverarbeitungsmethoden zweckmäßig. Möglicherweise sind unter der Anwendung einer geeigneten Probenpräparation Phasengrenzen zwischen der Ablagerung und dem Trägermaterial zu erkennen.

Die quantitative Bestimmung von Stofftransportparametern mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung, wie z. B. des effektiven Diffusionskoeffizienten, wird mittels Teilchenflugsimulationen anhand der zweidimensionalen Bilder vorgenommen (s. Menzel, O.; Meyerhoff, K., 1996). Die in dieser Arbeit erzeugten 3D-Bilder makroporöser Medien eröffnen nunmehr Möglichkeiten zur Ermittlung effektiver Diffusionskoeffizienten in der dritten Dimension. Dabei ist eine Reduktion des hohen Datenvolumens der 3D-Bilder sinnvoll, weil dann Teilchenflugsimulationen (z. B. *random-walk*-Prozesse) zur Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten schneller und sogar auf einem handelsüblichen Personal-Computer durchführbar wären. Um diesem Wunsch gerecht zu werden, wird versucht, dreidimensionale Modellsysteme aus den 3D-Daten zu entwickeln (s. Mahler, F., 1997; Mahler, F.). Ein weitergehendes Ziel bei der Bestimmung der Transportparametern ist es ferner, die auf der Basis der digitalisierten Mikrophotographien gewonnenen Ergebnisse mit denen aus solchen 3D-Modellen erhaltenen Daten zu vergleichen und somit die Notwendigkeit der arbeitsaufwendigen 3D-Rekonstruktion zu überprüfen. Vorausgesetzt, die so erstellten 3D-Porenstrukturbilder bieten bei der Ermittlung dieser charakteristischen Parameter wesentliche Vorteile gegenüber den zweidimensionalen Aufnahmen, so wäre es durchaus vorstellbar, die 3D-Rekonstruktion auf der Basis der hier vorgestellten Methoden zu automatisieren.

Die in dieser Arbeit dargestellten Methoden zur Charakterisierung poröser Medien zeigen, daß sich mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung praktisch das gesamte Makroporensystem erfas-

sen und charakterisieren läßt. Zur Erzeugung von Bildern des Meso- und Mikroporensystems wären zwar weitere Verfahren der Elektronenmikroskopie z. B. mit einer hunderttausendfachen Vergrößerung denkbar, in der Regel jedoch sind solche Aufnahmen für die Auswertung mit Hilfe der Bildverarbeitung ungeeignet. Dies liegt zum einen daran, daß diese Aufnahmen für die Darstellung der Porenstruktur in der Ebene eine zu hohe Tiefenschärfe besitzen, zum anderen in der bei solch hohen Vergrößerungen vorhandene Wirkungslosigkeit der mechanischen Probenpräparationsmethoden zur Einebnung der Probe.

Demhingegen könnte aber die Kopplung von experimentellen Untersuchungen über das Mikro- bzw. Mesoporensystem, wie z. B. aus den Messungen von BET-Oberflächen, mit den hier diskutierten Charakterisierungsmethoden des Makroporensystems hilfreich sein. Ein solches Vorgehen könnte beispielsweise derart realisiert werden, indem in die feststoffrepräsentierenden Bereiche der lichtmikroskopisch vergrößerten Bilder gasraumrepräsentierende Linien eingezeichnet werden, die die erhaltenen Ergebnisse aus BET-Messungen verkörpern.

Anhang A: Physikalische Daten der verwendeten porösen Materialien

Nachfolgend sind die für die mikroskopische Untersuchung verwendeten technische Trägermaterialien mit ihren wichtigsten physikalischen Daten aufgeführt:

1. Bezeichnung: AlO104T (Engelhard)

Material: Al_2O_3

Form: Zylinder

Durchmesser: 3,2 mm

Höhe: 3,5 mm

Porosität: 0,59

Innere Oberfläche (BET-Oberfläche): $87 \text{ m}^2/\text{g}$

scheinbare Dichte: $1,65 \text{ g/cm}^3$

Dichte des Feststoffes: 4 g/cm^3

2. Bezeichnung: Al3980T (Engelhard)

Material: Al_2O_3

Form: Zylinder

Durchmesser: 2,59 mm

Höhe: 2,61 mm

Porosität: 0,47

Innere Oberfläche (BET-Oberfläche): $5,5 \text{ m}^2/\text{g}$

scheinbare Dichte: $2,15 \text{ g/cm}^3$

Dichte des Feststoffes: 4 g/cm^3

3. Bezeichnung: AlO184T (Engelhard)

Daten wie bei AlO104T (s.o.)

4. Bezeichnung: AF125 (Engelhard)

Material: SiO_2

Form: Kugel

Durchmesser: 2 bis 4 mm

Porosität: 0,45

Innere Oberfläche (BET-Oberfläche): $300 \text{ m}^2/\text{g}$

scheinbare Dichte: $0,45 \text{ g/cm}^3$

Dichte des Feststoffes: $2,6 \text{ g/cm}^3$

5. Bezeichnung: T1571 (Süd-Chemie)

Material: SiO₂

Form: Kugel

Durchmesser: 4 bis 5 mm

Porosität: 0,43

Innere Oberfläche (BET-Oberfläche): 131 m²/g

scheinbare Dichte: 0,6 g/cm³

Dichte des Feststoffes: 2,6 g/cm³

6. Filtrationsmembran GMA-EDMA (BIA)

Polymer: Glycidyl methacrylat-co-ethylen-dimethacrylat (GMA-EDMA)

Form: tablettenförmige Pellets in der Größenordnung von etwa 0,5 cm

scheinbare Dichte: 0,5 g/cm³

Dichte des Feststoffes: 1,3 g/cm³

Porosität: 0,5

innere Oberfläche: 30 - 70 m²/g

mittlerer Porendurchmesser: 1 µm

7. Mikrofiltrationsmembran LCL (Solvay Deutschland)

Trenngrenze: 0,1 bis 10 µm

Material: Kohlenstoff

Abmessungen: Länge 1200 mm

Außendurchmesser 8 mm

Innendurchmesser 6 mm

Druckbeständigkeit: Berstdruck 50 bar

Betriebsdruck: 1 bis 6 bar

Betriebstemperatur: bis 180 °C

Anwendungen: Kontinuierliche Extraktionen bei heterogen katalysierten Reaktionen, Separation von Proteinen und Enzymen, Entfernung von Trübungen in z. B. Fruchtsäften

Anhang B: Durchführung des Einbettens und Imprägnierens

In diesem Anhang werden die für vorliegenden porösen Materialien angewendeten Verfahren des Einbettens und Imprägnierens detailliert beschrieben.

Harzeinbettungsvariante A

Harz: Epoxidharz XW 396

(enthält Bisphenol A mit Diglycidylether in 1,4-Butandiol)

Eigenschaften: Dichte = $1,12 \text{ g/cm}^3$ (20°C); Viskosität = 150 mP (20°C);

Brechungsindex = 1,553 (20°C); Farbzahl (nach Gardner) = 1 - 2 (wasserhell)

Härter: XW 397 (enthält Isophorondiamin)

Eigenschaften: Dichte = $0,95 \text{ g/cm}^3$ (20°C); Viskosität = 50 - 100 mP (20°C);

Farbzahl = 1 - 2 (wasserhell)

Mechanismus der Aushärtung: Polyaddition

Zur Erniedrigung der Viskosität und damit zur Verbesserung des Eindringens in die Poren kann zusätzlich ein Verdünnungsmittel verwendet werden. Als Verdünner eignet sich gut vermischbares Methylethylketon (Handelsname: TEK MEK).

Eigenschaften von Methylethylketon (TEK MEK): Schmelzpunkt = -86°C ;

Siedepunkt = $79 - 80,5^\circ\text{C}$; Dichte = $0,804 - 0,807 \text{ g/cm}^3$ (20°C);

Viskosität = 0,40 mP (20°C)

Einbettvorschrift der Harzeinbettungsvariante A:

Harz und Härter werden im Verhältnis 100 : 30 Gewichtsteile (MEK-anteil maximal 2%) unter Zuhilfenahme eines Holzspatels etwa drei Minuten lang in einem Einwegpappbecher innig vermischt. Dabei sollte auch vertikal gerührt werden, damit die Mischung stoffisotrop wird. Danach wird das farblose Gemisch in Einbettformen aus Silikonkautschuk, sogenannte Flexiformen, in denen sich die einzubettenden, getrockneten Proben befinden, gegeben. Die zylindrische Pellets liegen sowohl quer als auch mit der Stirnfläche auf dem Boden der Flexiform. Zur Entfernung durch das Rühren eingebrachter Luftblasen, werden die Formen in einem Exsikkator etwa 30 Minuten unter Vakuum gehalten. Die Verweildauer des Kunstharzes im Vakuum sollte 30 Minuten nicht überschreiten, da sonst die leichtflüchtigen Bestandteile des Härters entweichen und das Harz nicht ausreichend abbindet. Anschließend werden die Einbettform mit der in Harz eingegossenen Probe in einen

Autoklaven (200 bar - Autoklav: gestiftet von der Firma BEB, Hannover, Skizze s. Abb. 68) gelegt und bei einem Überdruck 200 bar, der mittels eines Hochdruck-Atemluftkompressors (Fa. Bauer, München, s. Abb. 67, technische Daten s. Anhang E) befüllt wurde, im Autoklaven ausgehärtet. Bei einem Überdruck von 200 bar und einer Temperatur von etwa 20°C härtet das Stoffgemisch etwa 12 bis 15 Stunden aus. Das gehärtete Harz weist folgende Eigenschaften auf: Zugfestigkeit = 10 N/mm² (20°C), Druckfestigkeit = 7,154·10³ N/cm².

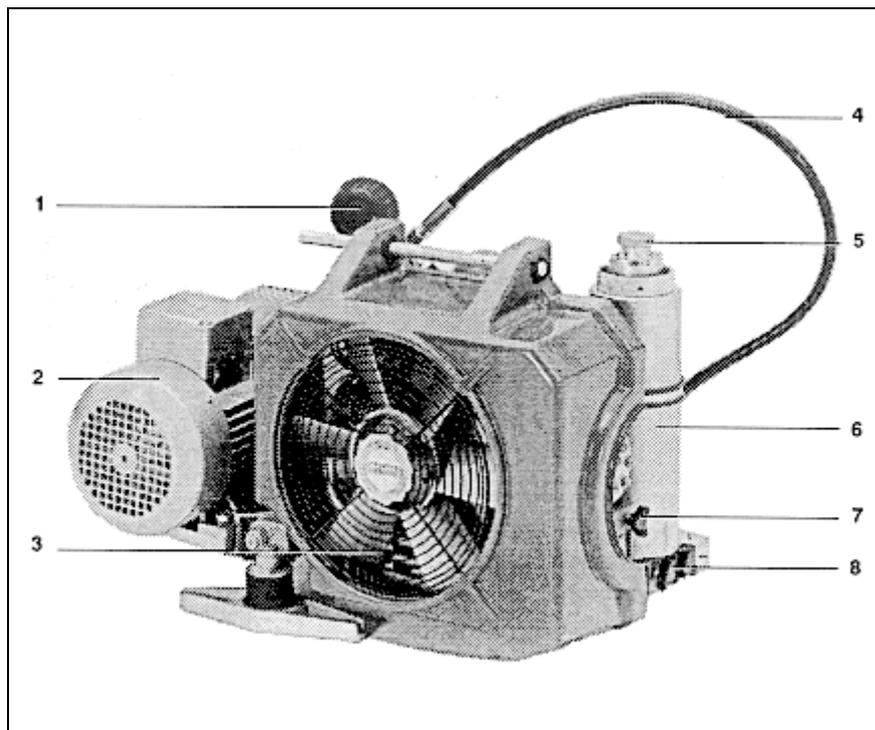


Abb. 67:

Hochdruck-Atemluftkompressoranlage PURUS P3E (Bauer)

- | | | | |
|---|-------------------|---|-----------------------------------|
| 1 | Enddruckmanometer | 5 | Enddruck-Sicherheitsventil |
| 2 | Antriebsmotor | 6 | Zentralfilter |
| 3 | Lüfterradschutz | 7 | Kondensatablaßhahn |
| 4 | Füllschlauch | 8 | Kondensatablaßhähne, Filtersystem |

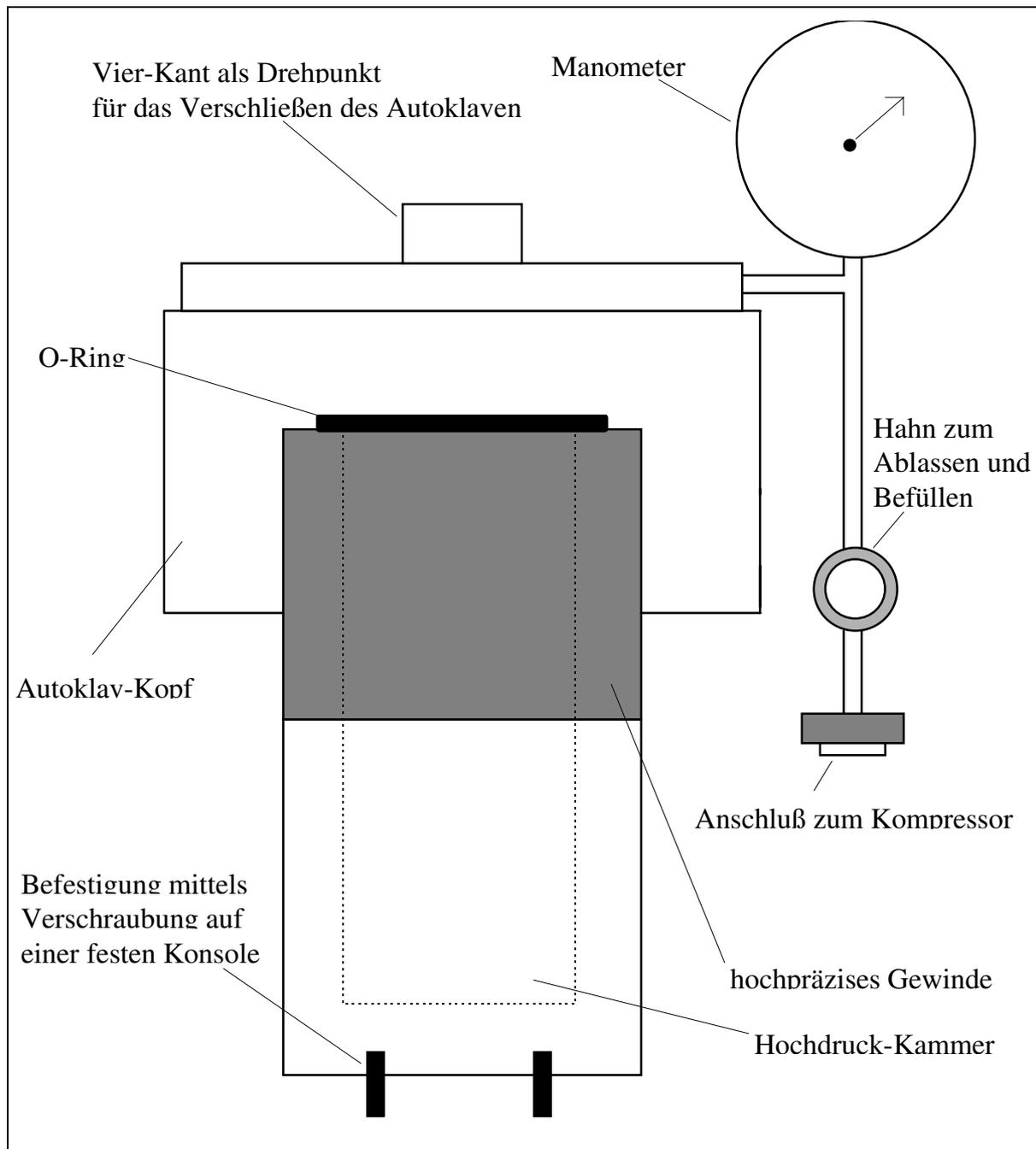


Abb. 68:

Skizze des verwendeten Hochdruck-Atemluft-Autoklaven (BEB)

Gewicht: ca. 45 kg

Dicke der Wandung: ca. 4 cm

Volumen der Hochdruckkammer: 0,98 l

Harzeinbettungsvariante B

Harz: Araldit (Epoxidharz von Ciba-Geigy, Schweiz)

Lösungsmittel: Butylglycidether

Eigenschaften: Siedepunkt: 165°C; Dichte = 0,910 g/cm³; Brechungsindex = 1,419

Härter: Diethylentriamin

Eigenschaften: Schmelzpunkt: -33°C; Siedepunkt: 199-209°C; Dichte = 0,951;

Brechungsindex = 1,4826

Blaues Färbemittel: Anthrachinon-Farbstoff (Indanthren-Blau)

Handelsname: Sudan-Blau

Einbettvorschrift der Harzeinbettungsvariante B:

Araldit und Butylglycidether werden im Verhältnis 7,5 : 1 innig vermischt. Dann werden sieben Prozent Härter (Diethylentriamin) und ein Prozent Indanthren beigemischt. Die Form mit der Probe wird im Exsikkator etwa 30 Minuten unter Vakuum gehalten. Anschließend wird für mindestens vier Stunden ein Druck von 200 bar aufgebaut. Nach 24 Stunden Temperung bei 50°C im Trockenschrank wird die Probe abgekühlt.

Durchführung der Metalleinbettung:

Das Probenmaterial wird mit ausreichend Granulat aus Woodschem Metall in einem Probengläschen überschichtet und danach auf ca. 100°C im Trockenschrank erhitzt. Noch während die Woodsche Legierung flüssig ist, wird die Probe in ein vorgewärmtes Gefäß und dann in den 200 bar - Autoklaven gelegt. Nachdem die Probe einem Überdruck von ca. 200 bar gut 45 Minuten ausgesetzt wurde, kann die imprägnierte und erkaltete Probe aus dem Autoklaven entnommen werden.

Anhang C: Durchführung des Schleifens und Polierens

Nachfolgend wird eine ausgearbeitete Methode für das Schleifen und Polieren der vorliegenden Materialien beschrieben, bei der die in Kap. 2.3.2 angeführten unerwünschten Präparationseffekte fast vollständig vermieden werden.

Durchführung des Schleifens und Polierens

Das Schleifen und Polieren der imprägnierten und eingebetteten porösen Materialien wird auf der automatischen Schleif- und Poliermaschine ECOMET III (Fa. Buehler, vgl. Abb. 69) durchgeführt.

Die Abbildungen 69 bis 71 zeigen die zur Probenpräparation verwendete Schleif- und Poliermaschine ECOMET III mit Zubehör der Firma Buehler Ltd. (Evanston, USA). Technische Daten zur Schleif- und Poliermaschine ECOMET III sind im Anhang E aufgeführt.



Abb. 69:

Schleif- und Poliermaschine ECOMET III (Buehler, USA)
ohne Schleif- und Polierkopf

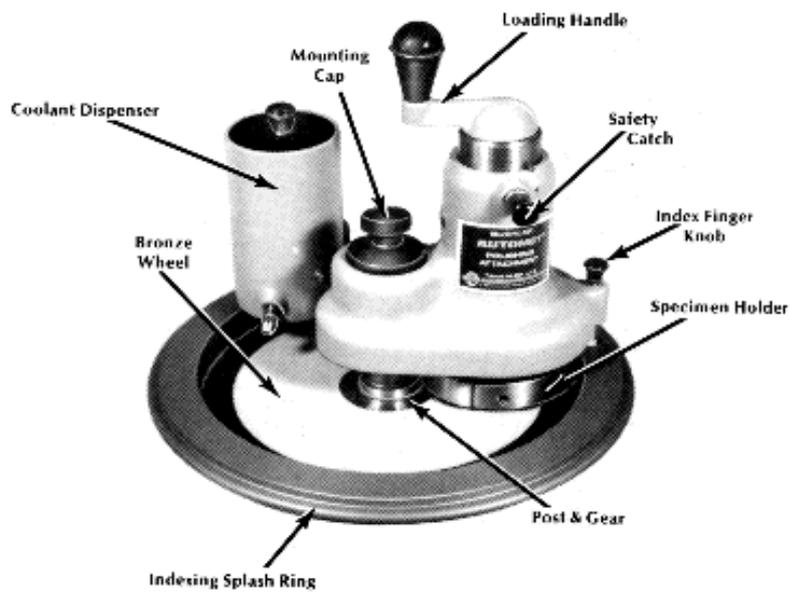


Abb. 70:
Schleif- und Polierkopf der Maschine ECOMET III (Buehler)

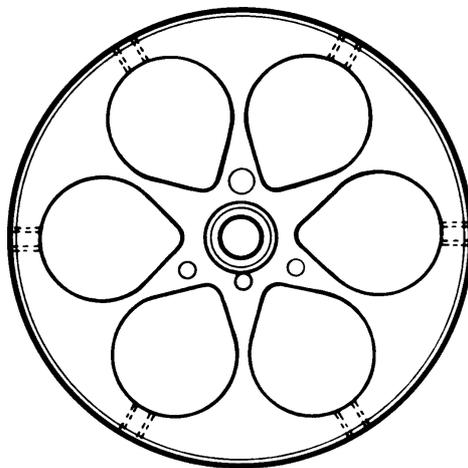


Abb. 71:
Probenhalter der Schleif- und Poliermaschine ECOMET III
(Buehler) zum Einspannen von maximal sechs Proben (Draufsicht)

Die meisten Naßschleifpapiere (SiC-Papiere) werden vorwiegend nach den Körnungsnummern des Handels und der *Fédération Européenne des Fabricants des Produits Abrasives* (FEPA) klassifiziert. In Tabelle 5 sind einige solcher Körnungsnummern mit den Angaben der jeweiligen Korngrößen in Mikrometern aufgeführt.

Korngrößen in μm	Körnungs- nummer des Handels	FEPA Körnungs- nummer	Korngrößen in μm
105-88	150	230	56 ± 5
88-74	180	240	$49,3 \pm 2$
74-62	200	280	$41,5 \pm 1,5$
62-53	220	320	$34,4 \pm 1,5$
53-45	240	360	$28,2 \pm 1,5$
45-37	280	400	$23,0 \pm 1,0$
37-31	320	500	$18,2 \pm 1,0$
31-27	400	600	$14,3 \pm 1,0$
27-22	500	800	$10,6 \pm 1,0$
22-18	600	1000	$7,8 \pm 0,8$
18-15	700	2400	$5,6 \pm 0,5$
15-11	800	4000	$5,0 \pm 0,3$
11-8	1000		
8-5	2000		
5-0	3000		

Tab. 5:

Korngrößen-Bezeichnungen (aus Bjerregaard, J. *et. al.*, 1996)

Folgende Auflistung gibt die Chronologie der angewendeten Schleif- und Polierprozesse wieder (die Handelsnamen sind Produkte der Firma STRUERS, Dänemark):

1. Grobes Anschleifen zum Freilegen des Probenmaterials

- Naßschleifen mit Papier der Körnung 320
- Schleifflüssigkeit: Wasser
- Scheibendrehzahl: 250 U/min
- Probenhaltergeschwindigkeit: Probenhalter ist mit der Rotation der Schleifscheibe für die Einhaltung einer optimalen Relativgeschwindigkeit gekoppelt
- Probenandruck: 10 N/cm^2
- Dauer: 2 Minuten

2. Schleifen zum Entfernen von groben Kratzern

- Naßschleifen mit Papier der Körnung 600
- Schleifflüssigkeit: Wasser

- Scheibendrehzahl: 250 U/min
- Probenandruck: 10 N/cm²
- Dauer: 2 Minuten

3. Feinschleifen zum Entfernen von feinen Kratzern

- Naßschleifen mit Papier der Körnung 1000
- Schleifflüssigkeit: Wasser
- Scheibendrehzahl: 250 U/min
- Probenandruck: 6 N/cm²
- Dauer: 3 Minuten

4. Feinschleifen zum Entfernen von sehr feinen Kratzern

- Naßschleifen mit Papier der Körnung 2400
- Schleifflüssigkeit: Wasser
- Scheibendrehzahl: 250 U/min
- Probenandruck: 6 N/cm²
- Dauer: 3 Minuten

5. Feinschleifen zum Entfernen von feinsten Kratzern

- Naßschleifen mit Papier der Körnung 4000
- Schleifflüssigkeit: Wasser
- Scheibendrehzahl: 250 U/min
- Probenandruck: 6 N/cm²
- Dauer: 3 Minuten

6. Vorpolitur mit Diamantspray (Korngröße 3 µm)

- Schmiermittel: Diamant-Schmiermittel Grün (dünnflüssiges Schmiermittel auf Wasserbasis mit starker Kühl- und schwacher Schmiereigenschaften)
- Poliertuch: DP-Plus (robustes Kunstfasertuch)
- Scheibendrehzahl: 200 U/min
- Probenandruck: 5 N/cm²
- Dauer: 3,5 Minuten

7. Politur mit Diamantspray (Korngröße 1 µm)

- Schmiermittel: Diamant-Schmiermittel Grün
- Poliertuch: DP-Plus
- Scheibendrehzahl: 200 U/min

- Probenandruck: 5 N/cm²
- Dauer: 3,5 Minuten

8. Endpolitur mit alkalischer Suspension

- alkalische Suspension OP-S (enthält Siliziumdioxid der Korngröße 0,04 µm)
- Poliertuch: OP-Chem (weiches, poröses Kunstfasertuch)
- Scheibendrehzahl: 180 U/min
- Probenandruck: 5 N/cm²
- Dauer: 15 Sekunden

Zwischen den Schleif- und Polierstufen, insbesondere bei den Polierschritten, sollten die Proben aufgrund der Gefahr des Mitschleppens von Körnern sowie Probenspänen aus den vorangehenden Präparationsstufen gereinigt werden. Dies kann beispielweise durch ein mit destilliertem Wasser oder Ethanol befüllten Ultraschallbad geschehen.

Anhang D: Durchführung der Dünnschliffpräparation

Verwendete Geräte und Reagenzien:

Geräte: 200 bar - Autoklaven
 Automatische Schleif- und Poliermaschine
 Mikrometerschraube

Reagenzien: Araldit (Epoxidharz, Ciba-Geigy)
 Diethyltriämin (Härter 1)
 Butylglycidether (Verdünnungsmittel)
 Indanthren-Blau (Farbstoff)
 Kanadabalsam (Kitt für optische und mikroskopische Zwecke)
 Körapox 439 A (Epoxidharz der Fa. Kömmerling, Pirmasenz)
 Körapox 439 B (Härter 2)

Durchführung:

Zuerst wird das zu bearbeitende Probenmaterial in eine rechteckige Form gelegt. Danach wird das Gemisch aus Araldit, Diethyltriämin, Indanthren-Blau und Butylglycidether (vgl. dazu Kap. 2.3.1) derart über die Probe gegossen, daß keine Luftblasen eingeschlossen werden. Sonst muß wie bei Anschliffpräparation kurz evakuiert werden. Den in der Form befindlichen flüssigen Harzblock stellt man für mindestens vier Stunden bei einem Druck von 200 bar in den Autoklaven. Anschließend läßt man bei 50 °C 24 Stunden aushärten. Mit einer Diamanttrennscheibe wird der feste Harzblock auf 8 mm Schichtdicke abgeschnitten. Man achte darauf, daß genügend mit Wasser gekühlt wird, damit durch die hohe Reibungswärme keine thermische Veränderung in Form von Ausdehnung und Bruch stattfinden kann. Dann wird bei 150 °C die 8 mm dicke Schicht mit Hilfe von Kanadabalsam auf eine plane Metalloberfläche (Metallscheibe) geklebt. Der Brechungsindex von Kanadabalsam muß mit dem des Objektträgerglases übereinstimmen. Wenn die Brechungsindices zu weit voneinander abweichen, kommt es bei der lichtmikroskopischen Betrachtung zu einer optisch veränderten, verfälschten Bildwiedergabe. Nachdem der Kanadabalsam eine feste Einheit mit dem 8 mm dicken Probenblock und der Metallscheibe gebildet hat, wird mit Schleifpapier der Körnung 800 auf einer Spezialschleifmaschine die Probe plangeschliffen. Auf die soeben plangeschliffene Oberfläche wird jetzt ein Objektträger mit Körapox 439 A und Körapox 439 B blasenfrei geklebt. Dann läßt man 24 Stunden unter leichter Erwärmung im Trockenschrank aushärten. Als nächstes folgt das Abtrennen der Metallscheibe, indem mit der Diamanttrennscheibe auf 100 µm abgeschnitten wird. Die jeweiligen Schichtdicken im Mikrometerbereich werden mit einer Mikrometerschraube gemessen. In einem Naßschleifvorgang mit 250er Schleifpapier kann

dann weiter auf 40 μm Schichtdicke abgetragen werden. Um 28 μm Dicke zu erreichen, wird mit Schleifpapier der Körnung 800 feingeschliffen. Danach wäscht man mit Neutralreiniger ab und trocknet im Trockenschrank bei etwa 40 °C. Nach Abkühlen auf ca. 30 °C, werden nochmals 8 μm im Feinschleifvorgang abgenommen und sofort ein etwas angewärmtes Deckglas mit Kanadabalsam blasenfrei aufgeklebt. Schließlich läßt man 24 Stunden bei 30 °C aushärten. Der so erhaltene Dünnschliff hat schließlich eine Probenschichtdicke von etwa 20 Mikrometern.

Anhang E: Technische Daten der verwendeten Geräte

Schleif- und Poliermaschine ECOMET III (Fa. Buehler, USA):

Elektromotor: 220 V / 50 Hz / 187 W / 1/3 PS

Sicherung 5 A / 220 V

Drehzahl des Schleifscheibe: 50 - 500 U/min

Scheibentyp: nichtleitend

- Zubehörliste:
- vier Schleifscheiben mit je einem Zahnrad
 - Probenhalter für sechs Proben
 - Schmiermittelverteiler
 - Gußgehäuse für das automatische Schleifen
 - Staubschutzhaube
 - Vorrichtung zum Einspannen der Proben in den Probenhalter
 - Spritzschutzring für das automatische Schleifen

Hochdruck-Atemluftkompressor PURUS P3E (Fa. Bauer, München):

Kompressoranlage

Liefermenge:	80 l/min
Betriebsdruck:	PN 200 bar
Einstelldruck:	225 bar
Geräuschpegel:	81 dB(A)

Kompressorblock

Anzahl der Stufen:	3
Anzahl der Zylinder:	3
Kolbenhub:	24 mm
Drehzahl:	1800 U/min
Zwischendruck, 1. Stufe:	5,5 bar
Zwischendruck, 2. Stufe:	55 bar
Kompressorblock-Ölmenge:	360 cm ³
Maximal zuläss. Umgebungstemperatur:	+5 bis +45 °C
Maximal zuläss. Neigung des Kompressors:	10°

Antriebsmotor

Betriebsspannung:	400 V, 50 Hz
Leistung:	2,2 kW
Drehzahl:	2850 U/min

Lichtmikroskop DM-RX (Fa. Leica, Wetzlar):

Versorgungsspannung:	230 V
Frequenz:	50 - 60 Hz
Leistungsaufnahme:	max. 160 VA
Betriebstemperatur:	10 - 36 °C
relative Luftfeuchtigkeit:	0 - 80 % bis 30 °C
Ausstattung und Funktionen:	s. Kap. 3

CCD-Kameras (Fa. Kappa, Gleichen):

CCD-Schwarzweiß Fernsehkamera CF 8 RC:

Bildfrequenz:	50 Hz
Belichtungszeit:	1/50 s
Bildpunktzahl:	720 (horizontal) x 573 (vertikal)
Bildaufnehmergröße:	8,8 mm x 6,6 mm

Farb TV-Kamera CF 15 MC:

Bildfrequenz:	50 Hz
Belichtungszeit:	Normalbetrieb = 20 ms
Bildpunktzahl:	681 (horizontal) x 582 (vertikal)
Bildaufnehmergröße:	6,42 mm x 4,83 mm
Bildwiedergabe:	live und gespeichertes Bild
Betriebstemperatur:	-10 °C bis 50 °C
Kamerakopf:	wassergekühlt
Stromversorgung:	220 V

Anhang F: Fototafel 1 - Lichtmikroskopaufnahmen

Neben den in dieser Arbeit ausführlich analysierten realen Porenstrukturen lagen noch eine Reihe weiterer poröser Materialien vor, die ebenfalls präpariert worden sind. Die folgenden binärisierten Bilder zeigen Ausschnitte aus den Porentexturen einiger dieser porösen Materialien:

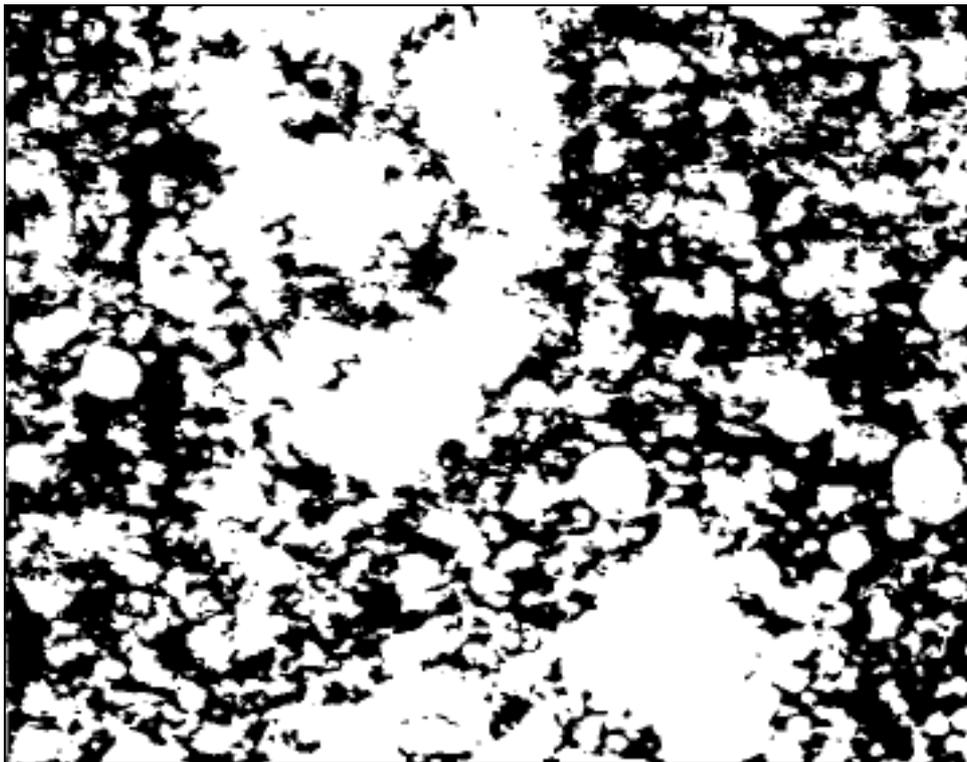


Abb. 72:

Lichtmikroskopaufnahme des technischen Trägermaterials T6596

(Süd-Chemie, München, Vergrößerung 1:1000; horizontale Kantenlänge = 125 μm , weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)

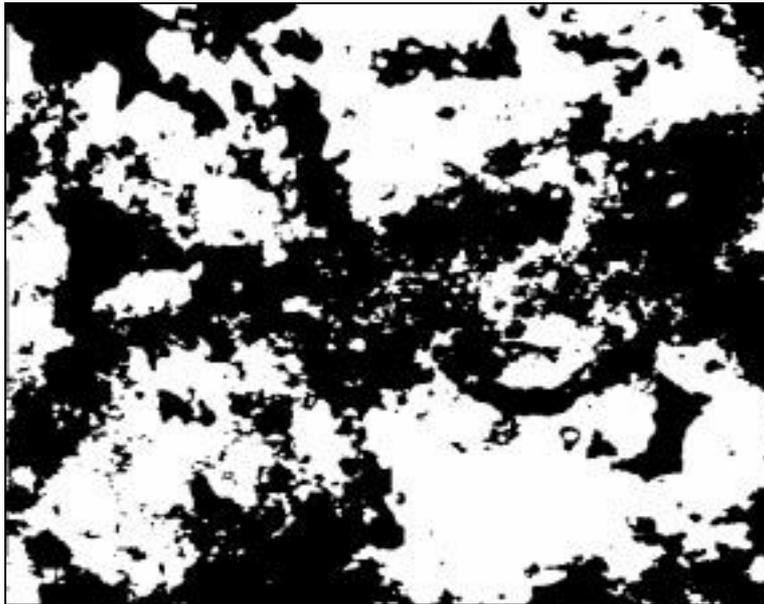


Abb. 73:
Lichtmikroskopaufnahme des technischen Trägermaterials
T6596 (Süd-Chemie, München, Vergrößerung 1:1000,
horizontale Kantenlänge = 125 μm , weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)

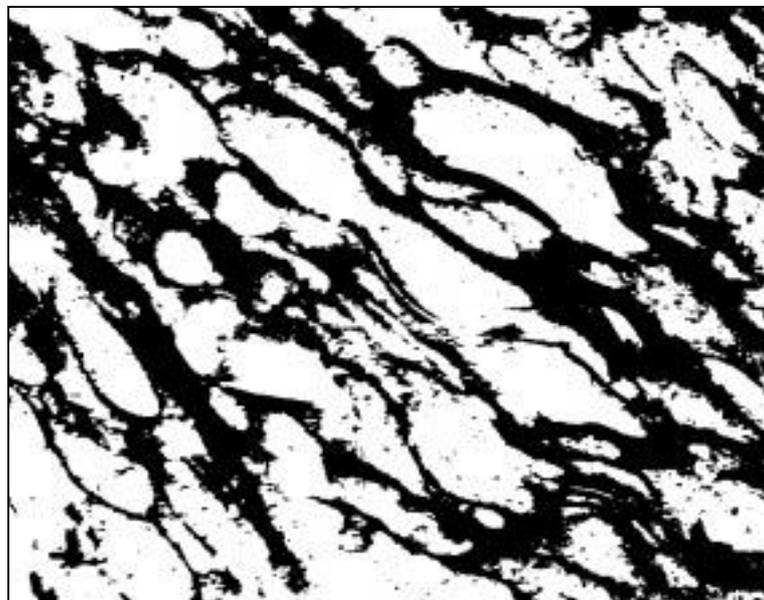


Abb. 74:
Lichtmikroskopaufnahme von getrocknetem Bimsstein
(Vergrößerung 1:200, horizontale Kantenlänge = 625 μm ,
weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)

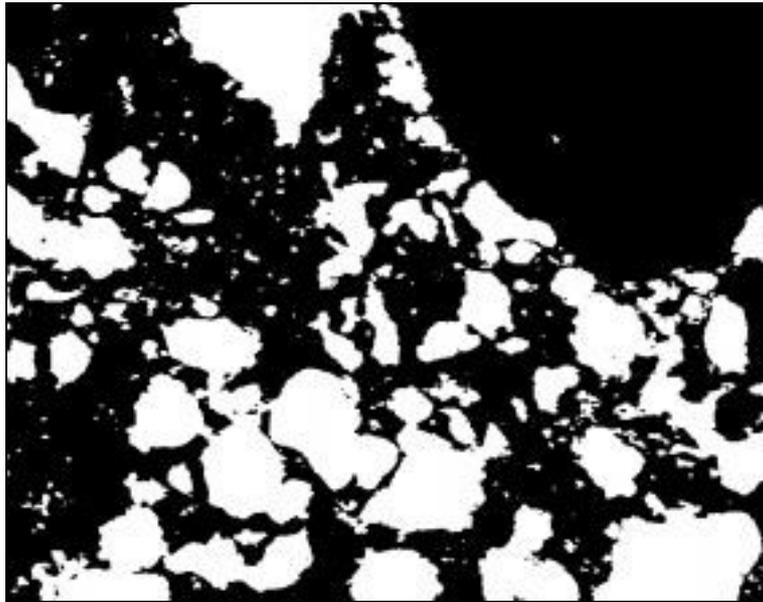


Abb. 75:
Lichtmikroskopaufnahme von Blähton (Lecatlon, Engelhard,
Vergrößerung 1:200, horizontale Kantenlänge = 625 μm ,
weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)

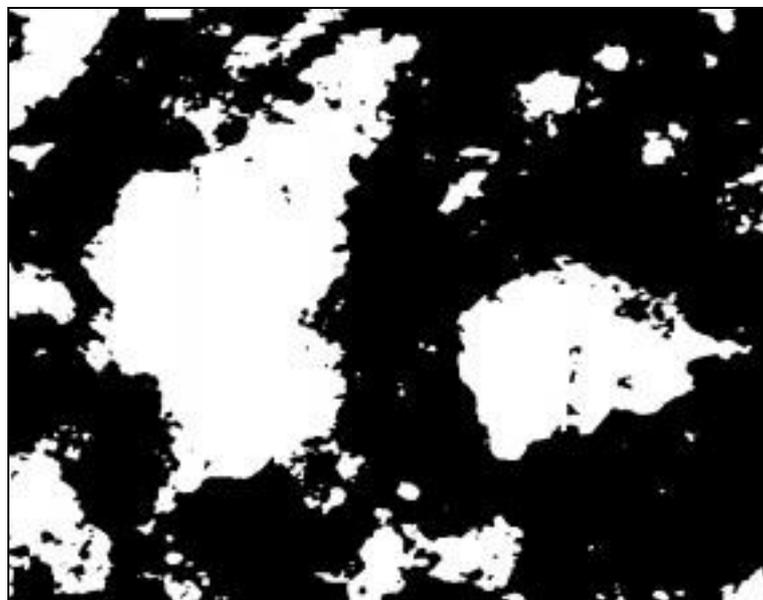


Abb. 76:
Lichtmikroskopaufnahme von Blähton (Lecatlon, Engelhard,
Vergrößerung 1:1000, horizontale Kantenlänge = 125 μm ,
weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)



Abb. 77:

Lichtmikroskopaufnahme von gehärtetem Polysiloxan (Engelhard, selektives Adsorbens für aromatische Kohlenwasserstoffe, Korngrößenfraktion: 80 - 100 μm , Binder: Polysiloxan (Gew.-Anteil 5 %), Vergrößerung 1:50, weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff, horizontale Kantenlänge = 2,5 mm)



Abb. 78:

Lichtmikroskopaufnahme des gehärteten Polysiloxans (Engelhard, Vergrößerung 1:100, horizontale Kantenlänge = 1,25 mm, weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff)

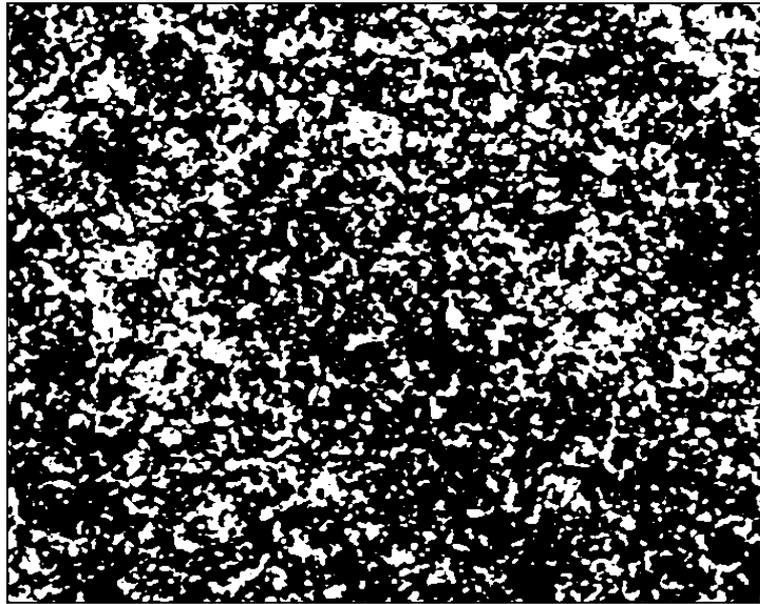


Abb. 79:

Lichtmikroskopaufnahme eines verpreßten Alumosilikats
(Grace, Vergrößerung 1:1000, weiß = Gasraum, schwarz = Feststoff,
horizontale Kantenlänge = 125 μm)

Anhang G: Fototafel 2 - REM Aufnahmen

Im folgenden sind einige rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten der technischen Trägermaterialien (vgl. Anhang A) aufgeführt. Diese Bilder konnten durch die freundliche Unterstützung der Firma Leica (Wetzlar) angefertigt werden.

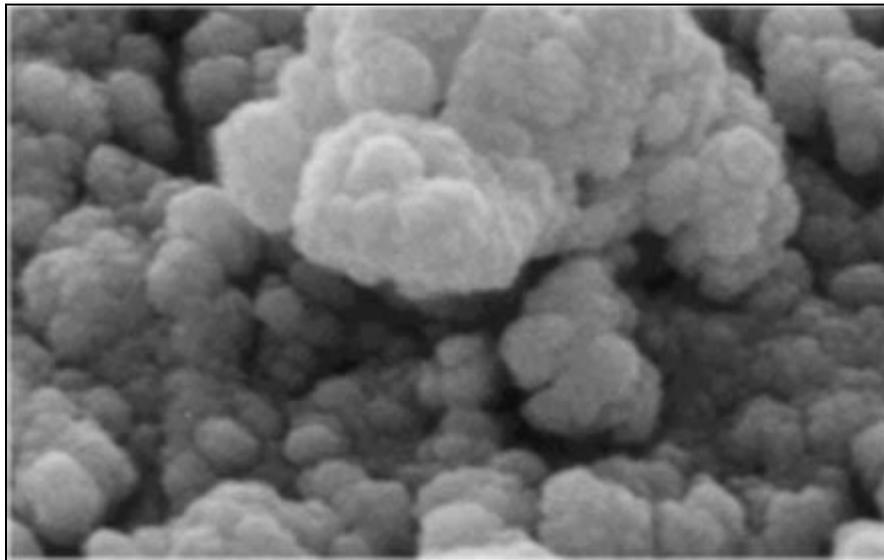


Abb. 80:

REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard,
Vergrößerung 1:35000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 3 μm)

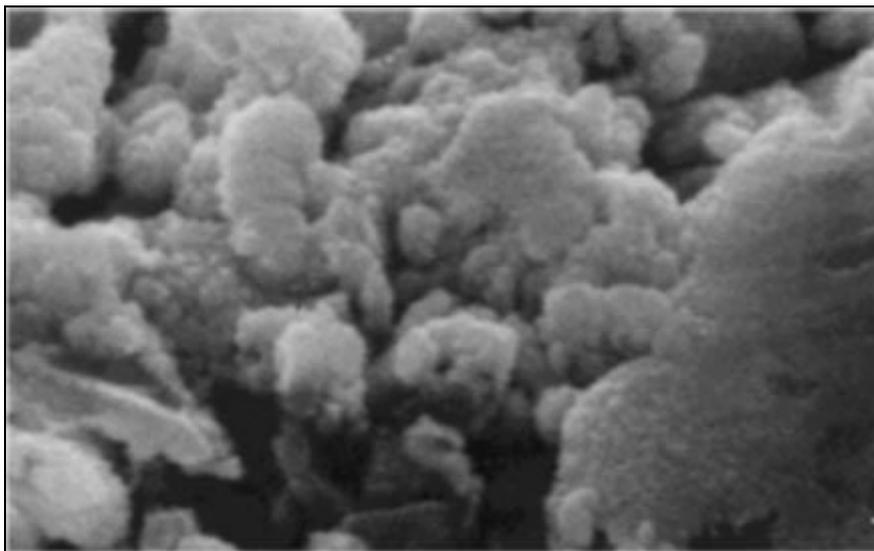


Abb. 81:

REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard,
Vergrößerung 1:35000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 3 μm)

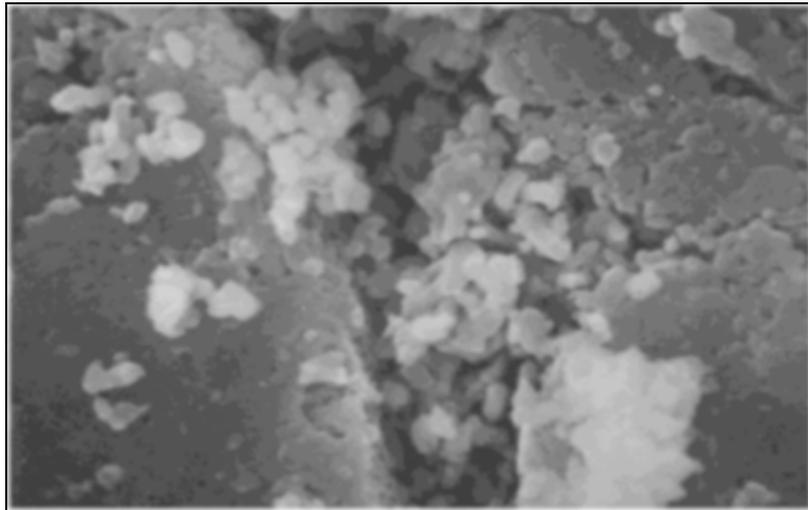


Abb. 82:
REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials Al3980T (Engelhard,
Vergrößerung 1:10000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 11 μm)

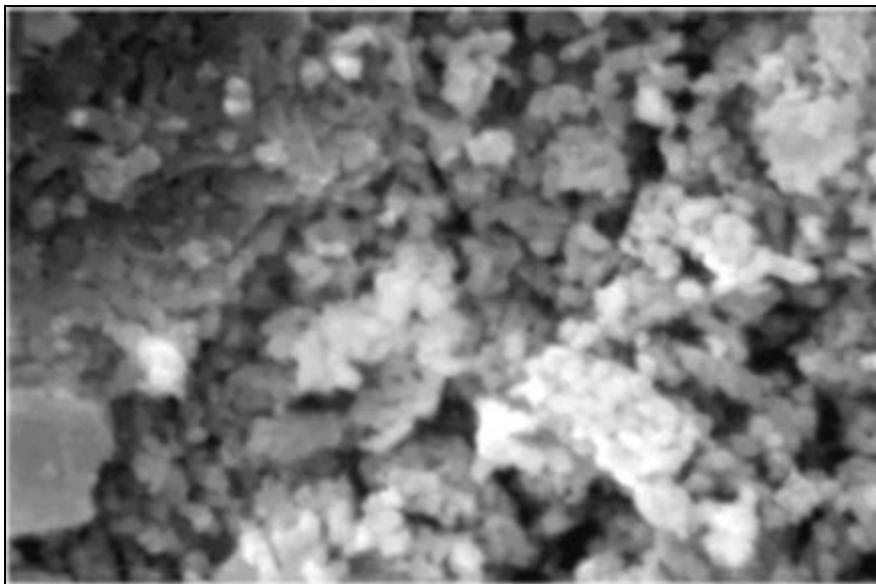


Abb. 83:
REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials Al3980T (Engelhard,
Vergrößerung 1:8000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 16 μm)

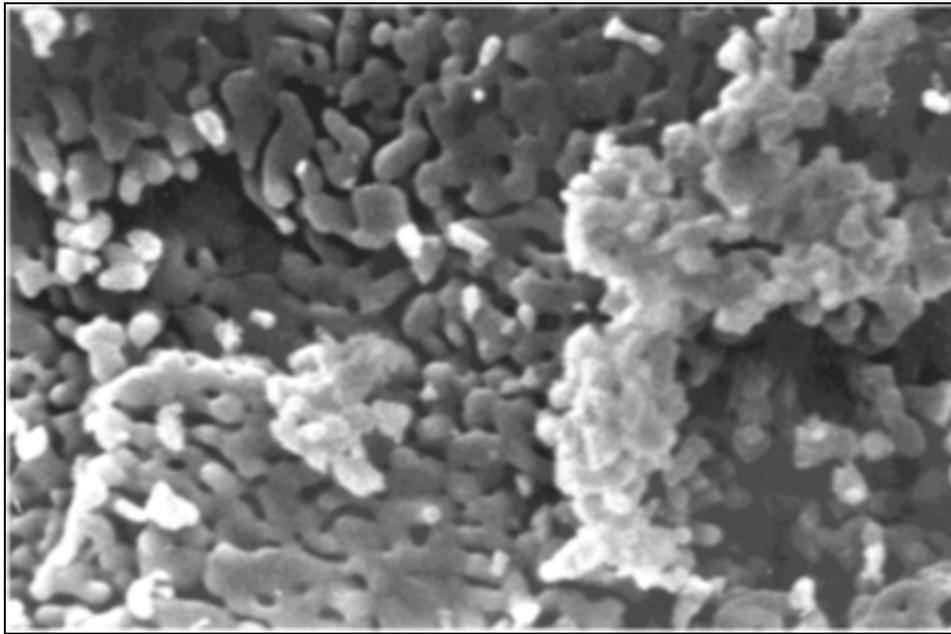


Abb. 84:

REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials Al3980T (Engelhard, Vergrößerung 1:8000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 16 μm)

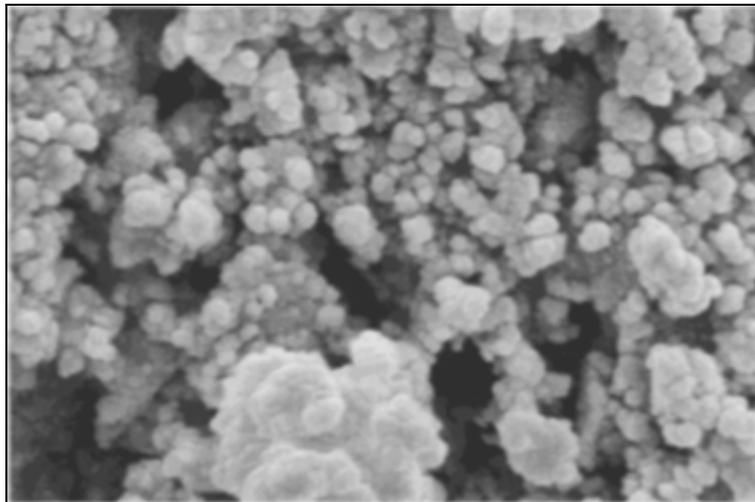


Abb. 85:

REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials AF125 (Engelhard, Vergrößerung 1:8000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 16 μm)

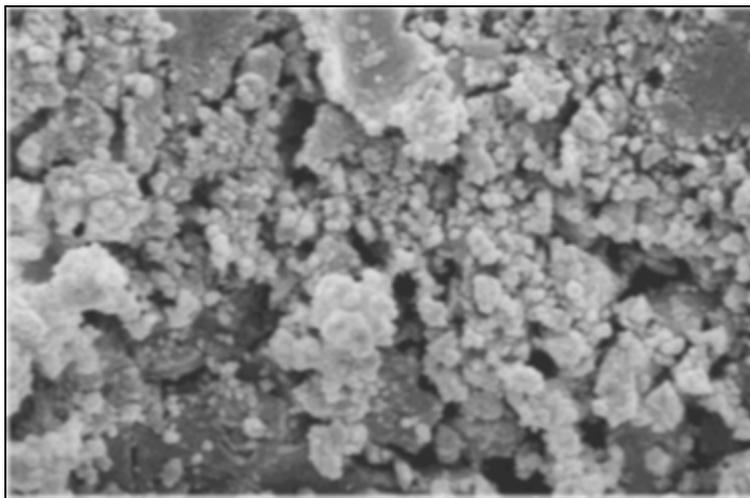


Abb. 86:
REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials AF125 (Engelhard,
Vergrößerung 1:3000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 41 μm)

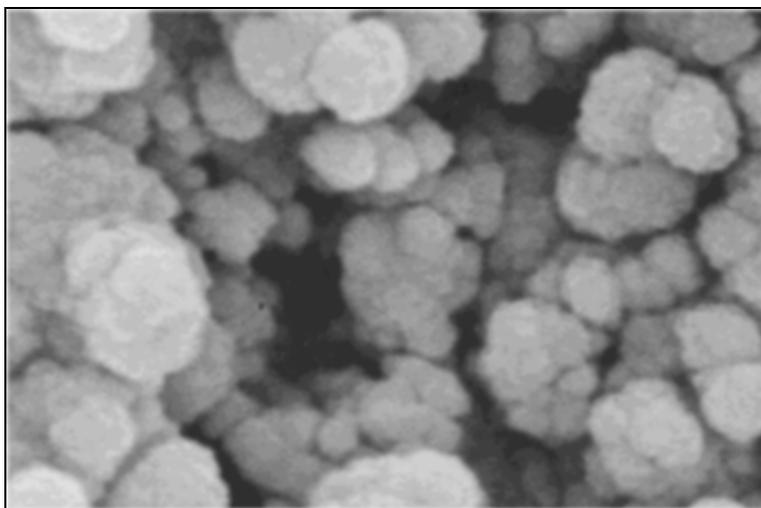


Abb. 87:
REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials AF125
(Engelhard, Vergrößerung 1:35000, horizontale Kantenlänge des Bildes = 3 μm)

Anhang H: Quelltexte

Die in der Programmiersprache ALI geschriebenen Programmtexte sind im

Institut für Technische Chemie
der Universität Hannover
Callinstr. 3
D-30167 Hannover
bei Prof. Dr. D. Hesse

hinterlegt.

Als Beispiel eines in der Makroprogrammiersprache ALI (*Analytical Language for Images*) erstellten Programmes ist nachfolgend der Quelltext zur Bestimmung der Porenkoordinationszahl auf der Basis des Skelettierungs-Algorithmus angegeben.

```

/*****
/**** Programm zur Bestimmung der *****/
/**** Porenkoordinationszahl auf der Basis *****/
/**** des Skelettierungs-Algorithmus *****/
/**** (C) R. Scharfenberg, 1997 *****/
/*****/

/* Variablendeklaration */
REAL c=0,z0=0,z1=0,z3=0,z4=0;

/***** Ermittlung der Knoten mit c=0 *****/
INTEGER BPT_nBranches = 0;
BYTE EPT_yTable[256];
define EPT_CreateTable () {
LOCAL INTEGER nI;

/* Identifizierung gesetzter Bildpunkte aus dem geduennten Bild,
Bestimmung der Nachbarschaft */
for(nI=0;nI < 256;nI++)
{

```

```

LOCAL      INTEGER a = 0,b = 0, c = 0, d = 0, f = 0, g = 0, h = 0, i = 0;
          if ((nI & 0x80) != 0) a = 1;
          if ((nI & 0x40) != 0) b = 1;
          if ((nI & 0x20) != 0) c = 1;
          if ((nI & 0x10) != 0) d = 1;
          if ((nI & 0x08) != 0) f = 1;
          if ((nI & 0x04) != 0) g = 1;
          if ((nI & 0x02) != 0) h = 1;
          if ((nI & 0x01) != 0) i = 1;

LOCAL INTEGER yValue;
if ( (a + b + c + d + f + g + h + i) < 1)
    yValue = 1;
else
    yValue = 0;
if ((a==0 && b==0 && c==0 && d==0 && f==0 && g==0 && h==0 && i==0)||
(a==0 && b==0 && c==0 && d==0 && f==0 && g==0 && h==0 && i==0)||
(a==0 && b==0 && c==0 && d==0 && f==0 && g==0 && h==0 && i==0)||
(a==0 && b==0 && c==0 && d==0 && f==0 && g==0 && h==0 && i==0))
    yValue = 1;

    EPT_yTable[nI] = yValue;

}
}
Clearscreen(); // Overlays loeschen
ROIToList (, "EPT_Original");
Threshold(127:255); // Binärisierungsschwelle festlegen

INTEGER EPT_hSkeleton = BitmapCreate(,,TRUE);
BitmapProcess(EPT_hSkeleton,,32,1);          // skeletonize-Algorithmus ausführen
BitmapProcess(EPT_hSkeleton,EPT_hSkeleton,22);
ROIToList("Skelet"); // geduenntes Bild zwischenspeichern
REAL rMidRange = (ActiveLuminanceRange[0] + ActiveLuminanceRange[1]) / 2.0;
Threshold(rMidRange : ActiveLuminanceRange[1]);
INTEGER EPT_hEndPoints = BitmapCreate();

```

```

EPT_CreateTable();

BitmapProcess(EPT_hEndPoints,,35,EPT_yTable);
BitmapProcess(EPT_hEndPoints,EPT_hEndPoints,22);
PointCNVFactors[0..6] = 0.0 : 1.0 : 0.0 : 1.0 : -1.0 : 0.0;
CreatePoints ( , , TRUE); // Markierung der gefundenen Bildpunkte
SetExport(mPtSamples,1,TRUE);
MultipleExtract(); // Bestimmung der Anzahl null-vernetzter Bildpunkte
z0=Sum(mPtSamples);
ObjectWildcardList ("EPT_*.*",2);

/***** Ermittlung der Knoten mit c=1 *****/
ArithmeticOp ("Copy", "Skelet", , , "Clip", FALSE, FALSE);
INTEGER BPT_nBranches = 0;
BYTE EPT_yTable[256];
define EPT_CreateTable () {
LOCAL INTEGER nI;

/* Identifizierung gesetzter Bildpunkte aus dem geduennten Bild,
Bestimmung der Nachbarschaft */
for(nI=0;nI < 256;nI++)
{
LOCAL      INTEGER a = 0,b = 0, c = 0, d = 0, f = 0, g = 0, h = 0, i = 0;
        if ((nI & 0x80) != 0) a = 1;
        if ((nI & 0x40) != 0) b = 1;
        if ((nI & 0x20) != 0) c = 1;
        if ((nI & 0x10) != 0) d = 1;
        if ((nI & 0x08) != 0) f = 1;
        if ((nI & 0x04) != 0) g = 1;
        if ((nI & 0x02) != 0) h = 1;
        if ((nI & 0x01) != 0) i = 1;

LOCAL INTEGER yValue;
        if ( (a + b + c + d + f + g + h + i) == 1)
                yValue = 1;

```

```

        else
            yValue = 0;
if ((a==0 && b==0 && c==0 && d==0 && f==0 && g==1 && h==1 && i==0)||
(a==0 && b==0 && c==0 && d==0 && f==0 && g==0 && h==1 && i==1)||
(a==1 && b==1 && c==0 && d==0 && f==0 && g==0 && h==0 && i==0)||
(a==0 && b==1 && c==1 && d==0 && f==0 && g==0 && h==0 && i==0))
        yValue = 1;

        EPT_yTable[nI] = yValue;

    }
}
Clearscreen();
REAL rMidRange = (ActiveLuminanceRange[0] + ActiveLuminanceRange[1]) / 2.0;
Threshold(rMidRange : ActiveLuminanceRange[1]);
INTEGER EPT_hEndPoints = BitmapCreate();
EPT_CreateTable();

BitmapProcess(EPT_hEndPoints,,35,EPT_yTable);
BitmapProcess(EPT_hEndPoints,EPT_hEndPoints,22);
PointCNVFactors[0..6] = 0.0 : 1.0 : 0.0 : 1.0 : -1.0 : 0.0;
CreatePoints ( , , TRUE);
SetExport(mPtSamples,1,TRUE);
MultipleExtract();
z1=Sum(mPtSamples); // Bestimmung der Anzahl einfach-vernetzter Bildpunkte
ObjectWildcardList ("EPT_*.\"",2);

/***** Ermittlung der Knoten mit c=3 (c=2 uneindeutig) *****/
ArithmeticOp ("Copy", "Skelet", , , "Clip", FALSE, FALSE);
INTEGER BPT_nBranches = 0;
BYTE BPT_yTable[256];

define BPT_CreateTable () {

LOCAL INTEGER nI;

```

```

for(nI=0;nI < 256;nI++)
{
    LOCAL      INTEGER a = 0,b = 0, c = 0, d = 0, f = 0, g = 0, h = 0, i = 0;
        if ((nI & 0x80) != 0) a = 1;
        if ((nI & 0x40) != 0) b = 1;
        if ((nI & 0x20) != 0) c = 1;
        if ((nI & 0x10) != 0) d = 1;
        if ((nI & 0x08) != 0) f = 1;
        if ((nI & 0x04) != 0) g = 1;
        if ((nI & 0x02) != 0) h = 1;
        if ((nI & 0x01) != 0) i = 1;

        LOCAL INTEGER yValue;
        if ( (a + b + c + d + f + g + h + i) == 3)
            yValue = 1;
        else
            yValue = 0;

        BPT_yTable[nI] = yValue;

    }
}
Clearscreen();
REAL rMidRange = (ActiveLuminanceRange[0] + ActiveLuminanceRange[1]) / 2.0;
Threshold(rMidRange : ActiveLuminanceRange[1]);
INTEGER BPT_hBranchPoints = BitmapCreate();
BPT_CreateTable();

BitmapProcess(BPT_hBranchPoints,,35,BPT_yTable);
BitmapProcess(BPT_hBranchPoints,BPT_hBranchPoints,22);
PointCNVFactors[0..6] = 0.0 : 1.0 : 0.0 : 1.0 : -1.0 : 0.0;
CreatePoints ( , , TRUE);
SetExport(mPtSamples,1,TRUE);
MultipleExtract();
z3=Sum(mPtSamples); // Bestimmung der Anzahl dreifach-vernetzter Bildpunkte
ObjectWildcardList ("BPT_*.*",2);

```

```

/***** Ermittlung der Knoten mit c=4 *****/
ArithmeticOp ("Copy", "Skelet", , , "Clip", FALSE, FALSE);
INTEGER BPT_nBranches=0;
BYTE BPT_yTable[256];

define BPT_CreateTable () {

LOCAL INTEGER nI;

for(nI=0;nI < 256;nI++)
    {
        LOCAL      INTEGER a = 0,b = 0, c = 0, d = 0, f = 0, g = 0, h = 0, i = 0;
            if ((nI & 0x80) != 0) a = 1;
            if ((nI & 0x40) != 0) b = 1;
            if ((nI & 0x20) != 0) c = 1;
            if ((nI & 0x10) != 0) d = 1;
            if ((nI & 0x08) != 0) f = 1;
            if ((nI & 0x04) != 0) g = 1;
            if ((nI & 0x02) != 0) h = 1;
            if ((nI & 0x01) != 0) i = 1;

        LOCAL INTEGER yValue;
        if ( (a + b + c + d + f + g + h + i) == 4)
            yValue = 1;
        else
            yValue = 0;

        BPT_yTable[nI] = yValue;

    }
}

Clearscreen();

REAL rMidRange = (ActiveLuminanceRange[0] + ActiveLuminanceRange[1]) / 2.0;
Threshold(rMidRange : ActiveLuminanceRange[1]);
INTEGER BPT_hBranchPoints = BitmapCreate();

```

```
BPT_CreateTable();

BitmapProcess(BPT_hBranchPoints,,35,BPT_yTable);
BitmapProcess(BPT_hBranchPoints,BPT_hBranchPoints,22);
PointCNVFactors[0..6] = 0.0 : 1.0 : 0.0 : 1.0 : -1.0 : 0.0;
CreatePoints ( , , TRUE);
SetExport(mPtSamples,1,TRUE);
MultipleExtract();
z4=Sum(mPtSamples); // Bestimmung der Anzahl vierfach-vernetzter Bildpunkte

/* Berechnung des Vernetzungsgrades */
z=z1+z3+z4+z0;
c=(z1+z3*3+z4*4)/z;

ArithmeticOp ("Copy", "EPT_Original", , , "Clip", FALSE, FALSE);
ObjectWildcardList ("BPT_*.*",2);
ClearScreen(); // Overlays loeschen

/* Angabe des Ergebnisses auf dem Bildschirm */
MacroMessage("Der Vernetzungsgrad beträgt c = ",c);
```

Abbildungsverzeichnis

<u>Abb. 1:</u> Schematische Darstellung eines gebräuchlichen Verfahrens zur Herstellung von Metall-Trägerkatalysatoren	12
<u>Abb. 2:</u> Rau-, Verformungs- und Gesamttiefe in Abhängigkeit von der Korngröße	22
<u>Abb. 3:</u> Lichtmikroskop DM-RX (Leica) mit Farb- und Schwarzweißkamera	28
<u>Abb. 4:</u> Codierte Darstellung eines 256-Graustufenbildes	32
<u>Abb. 5:</u> Links: 256-Graustufenbild der präparierten Filtermembran GMA-EDMA (BIA) Rechts: Graustufenhistogramm des 256-Graustufenbildes	33
<u>Abb. 6:</u> Unausgeleuchtete Aufnahme des technischen Trägermaterials AlO ₁₀ 4T (Engelhard)	36
<u>Abb. 7:</u> Links: 3D-Graustufenprofil $G(x,y)$ des überstrahlten Bereiches im 256-Graustufenbildes von Abb. 6 Rechts: 3D-Graustufenprofil $G(x,y)$ als Ergebnis der Anwendung der polynomischen Anpassung von Graustufen auf das Bild in Abb. 6	37
<u>Abb. 8:</u> Korrigiertes Bild als Ergebnis der Anwendung der polynomischen Anpassung von Graustufen auf das Bild in Abb. 6	37
<u>Abb. 9:</u> Links: LUT-Verfahren am Beispiel eines 8-Bit-Speichers mit den Grauwerten des Eingangsbildes als Adresse x und dem Inhalt der Grauwerte des Ausgangsbildes als Antwort y Rechts: <i>Look-up</i> -Kennlinie	38
<u>Abb. 10:</u> Kontraststeigerung durch die Anwendung des LUT-Verfahrens Links: LUT-Kennlinie nach der Funktion $y = x$ mit Graustufenhistogramm für das Graustufenbild links unten Rechts oben: LUT-Kennlinie nach einer Gaußschen Funktion mit dem Graustufenhistogramm des Graustufenbildes links unten Rechts unten: Kontrastreiches Bild als Ergebnis der Anwendung des LUT-Verfahrens auf das Bild unten links	39

<u>Abb. 11:</u> Links: ungeglättetes Graustufenbild des mit Woodschem Metall eingebetteten technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard, Ausschnitt vergrößert dargestellt) Rechts: Geglättetes Bild als Ergebnis der Anwendung der Faltungsoperation mit Hilfe einer 3×3 - Blende mit den Matrixkoeffizienten vom Wert je gleich eins auf das Bild links	41
<u>Abb. 12:</u> 256-Graustufenbild eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	42
<u>Abb. 13:</u> 256-Graustufenbild eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	43
<u>Abb. 14:</u> 256-Graustufenbild eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	43
<u>Abb. 15:</u> 256-Graustufenbild eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	44
<u>Abb. 16:</u> Das durch das REM-Aufnahmesystem JEOL JSM-TC 848 erhaltene Rasterelektronenmikroskopbild (256-Graustufenbild) eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	45
<u>Abb. 17:</u> REM-Aufnahme (256-Graustufenbild) eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T, der kein Woodsches Metall enthält (Engelhard)	46
<u>Abb. 18:</u> REM-Aufnahme (256-Graustufenbild) eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T, der kein Woodsches Metall enthält (Engelhard)	46
<u>Abb. 19:</u> 256-Graustufenbild eines Ausschnittes eines porösen Sandsteins (BEB)	47
<u>Abb. 20:</u> Links: Graustufenbild des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard) Rechts: dazugehöriges Graustufenhistogramm mit optimaler Schwelle (<i>threshold</i>) bei $T=129$	50
<u>Abb. 21:</u> Binärbild als Ergebnis der Anwendung des Schwellwertverfahrens auf das Graustufenbild in Abb. 20 links	50

<u>Abb. 22:</u> Binärbild als Ergebnis der Anwendung des Schwellwertverfahrens auf das REM-Bild in Abb. 17	51
<u>Abb. 23</u> Binärbild als Ergebnis der Anwendung des Schwellwertverfahrens auf das 256-Graustufenbild eines Ausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	52
<u>Abb. 24:</u> Binärbild als Ergebnis der Anwendung des Schwellwertverfahrens auf das 256-Graustufenbild eines Ausschnittes der porösen Filtermembran GMA-EDMA (BIA)	52
<u>Abb. 25:</u> Binärbild als Ergebnis der Anwendung des Schwellwertverfahrens auf das 256-Graustufenbild in Abb. 19 eines Ausschnittes eines porösen Sandsteines (BEB)	53
<u>Abb. 26:</u> Platzierung der Umfangslinien innerhalb der Objekte am Beispiel eines vergrößerten Ausschnittes von einem Binärbild	54
<u>Abb. 27:</u> Platzierung der Umfangslinien außerhalb der Objekte am Beispiel des vergrößerten Ausschnittes des Binärbildes in Abb. 26	54
<u>Abb. 28:</u> Platzierung der Umfangslinien auf den Kanten der als Objekte erkannten Segmente im 8- oder 4-connectivity-Modus	55
<u>Abb. 29:</u> Erläuterung der Verknüpfung von lichtmikroskopischen mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Charakterisierung des Makroporensystems poröser Materialien	57
<u>Abb. 30:</u> Links: Darstellung einer Modellpore mit einer Engstelle in der Mitte Rechts: vergrößerter Bildausschnitt der Modellpore nach der Abtragung von fünf Pixellagen	60
<u>Abb. 31:</u> Oben: Die Engstelle in der Mitte der Pore ist nach der Abtragung von 10 Pixellagen getrennt worden Unten: Durch die Auftragung aller vorher abgetragenen Pixel auf die ursprüngliche Porengröße (Verdickungs-Mechanismus) hat eine Separation der anfangs einen Pore in zwei Porenräume stattgefunden	61

<u>Abb. 32:</u> Bildsegmentierung als Ergebnis der Anwendung des Abmagerungs-/Verdickungs-Algorithmus auf ein Binärbild von einer Lichtmikroskop-Aufnahme der porösen Filtermembran GMA-EDMA (BIA) ..	61
<u>Abb. 33:</u> Die aus einer repräsentativen Anzahl von Bildern erhaltene Porenvolumenverteilung der porösen Filtermembran GMA-EDMA (BIA) mit statistischer Auswertung	63
<u>Abb. 34:</u> Strukturaufbauendes Element eines Bethe-Gitters der Koordinationszahl $z = 3$	66
<u>Abb. 35:</u> Links: Binärbild der porösen Filtermembran GMA-EDMA (BIA) Rechts: Liniennetzwerk als Ergebnis der Anwendung des Skelettierungs- Algorithmus auf das Binärbild links	67
<u>Abb. 36:</u> Fraktale Strukturen	69
<u>Abb. 37:</u> Überdeckung der fraktalen <i>Koch</i> -Kurvenzüge mit Quadraten unterschiedlicher Maschenweite	70
<u>Abb. 38:</u> Ermittlung der fraktalen Dimension am Beispiel der fraktalen <i>Koch</i> -Kurve	71
<u>Abb. 39:</u> Konvertierung eines Binärbildes in das Porenumrißlinien-Bild am Beispiel eines Bildausschnittes des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	72
<u>Abb. 40:</u> Ermittlung der fraktalen Dimension an digitalisierten Mikrophotographien des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	73
<u>Abb. 41:</u> Ermittlung der fraktalen Dimension an digitalisierten Mikrophotographien des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard) durch Variation der mikroskopischen Vergrößerung	75
<u>Abb. 42:</u> Schematische Darstellung einer dehydrierenden Verkokung	77
<u>Abb. 43:</u> Schematische Darstellung des effektiven Porenradius als Funktion der Elektrolytkonzentration bei Tonquellung in Sandsteinen	77

<u>Abb. 44:</u> Links: Schematische Darstellung der Filmbildung Rechts: Schematische Darstellung der Abscheidung	80
<u>Abb. 45:</u> Simulation der Filmbildung und der Abscheidung für die Porentextur des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	81
<u>Abb. 46:</u> Erreichbarkeitsfunktionen $R(p)$ für die Porentexturen des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard), des porösen Filtermaterials GMA-EDMA (BIA) und einem porösen Sandstein (BEB) bei Filmbildung	82
<u>Abb. 47:</u> Erreichbarkeitsfunktionen $R(p)$ für die Porentexturen des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard), des porösen Filtermaterials GMA-EDMA (BIA) und einem porösen Sandstein (BEB) bei Abscheidung	83
<u>Abb. 48:</u> Struktur des verwendeten Modellsystems	85
<u>Abb. 49:</u> Anzahl der Endpunkte („Sackgassen“) als Funktion der Porosität für das Modellsystem in Abb. 48 bei Abscheidung	86
<u>Abb. 50:</u> Beispiel einer Wegstrecke zum Erreichen eines aktiven Zentrums	87
<u>Abb. 51:</u> Skelettiertes Bild als Ergebnis der Anwendung des Skelettierungs-Algorithmus auf das Modellsystem	87
<u>Abb. 52:</u> Skelettiertes Bild im zweiten Stadium der Blockierung	88
<u>Abb. 53:</u> Skelettiertes Bild im vierten Stadium der Blockierung	88
<u>Abb. 54:</u> Die zum Erreichen aktiver Zentren erforderliche Weglänge (Mittelwert) als Funktion der mittleren Porenkoordinationszahl für das Modellsystem in Abb. 48 bei Abscheidung	89
<u>Abb. 55:</u> Ausschnitt einer Fokusserie des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	95
<u>Abb. 56:</u> Skizze zur Erläuterung des Anfahrens von Zielkoordinaten (Zielpunkten), die den aufzunehmenden Bildausschnitten der präparierten porösen	

Materialien (Anschliff) entsprechen	98
<u>Abb. 57</u> : Erreichbare Porosität als Funktion der Serienschchnittnummer für die technischen Trägermaterialien AIO104T und AIO184T (Engelhard)	102
<u>Abb. 58</u> : Mittlere Porenkoordinationszahl als Funktion der Serienschchnittnummer für die technischen Trägermaterialien AIO104T und AIO184T (Engelhard)	102
<u>Abb. 59</u> : Mittlerer Porendurchmesser als Funktion der Serienschchnittnummer für die technischen Trägermaterialien AIO104T und AIO184T (Engelhard)	103
<u>Abb. 60</u> : Erläuterung des Superponierungsverfahrens von zwei aufeinanderfolgenden Binärbildern einer histologischen Bildserie des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard)	104
<u>Abb. 61</u> : 3D-Bildausschnitt des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard)	107
<u>Abb. 62</u> : 3D-Bildausschnitt des technischen Trägermaterials AIO104T (Engelhard)	108
<u>Abb. 63</u> : 3D-Bildausschnitt des technischen Trägermaterials AIO184T (Engelhard)	108
<u>Abb. 64</u> : Zerklüftete topografische 3D-Darstellung der Filtrationsmembran LCL (Solvay)	109
<u>Abb. 65</u> : Erläuterung zur Bestimmung der Tortuosität nach dem Modell von <i>Walsh</i> und <i>Brace</i>	112
<u>Abb. 66</u> : Skizze zur Berechnung der Tortuosität an einer Bildserie	114
<u>Abb. 67</u> : Hochdruck-Atemluftkompressoranlage PURUS P3E (Bauer)	127
<u>Abb. 68</u> : Skizze des verwendeten Hochdruck-Atemluft-Autoklaven (BEB)	128
<u>Abb. 69</u> : Schleif- und Poliermaschine ECOMET III (Buehler, USA) ohne Schleif- und Polierkopf	130
<u>Abb. 70</u> : Schleif- und Polierkopf der Maschine ECOMET III (Buehler)	131

<u>Abb. 71:</u> Probenhalter der Schleif- und Poliermaschine ECOMET III (Buehler) zum Einspannen von maximal sechs Proben (Draufsicht)	131
<u>Abb. 72:</u> Lichtmikroskopaufnahme des technischen Trägermaterials T6596 (Süd-Chemie)	139
<u>Abb. 73:</u> Lichtmikroskopaufnahme des technischen Trägermaterials T6596 (Süd-Chemie)	140
<u>Abb. 74:</u> Lichtmikroskopaufnahme von getrocknetem Bimsstein	140
<u>Abb. 75:</u> Lichtmikroskopaufnahme von Blähton (Lecaton, Engelhard)	141
<u>Abb. 76:</u> Lichtmikroskopaufnahme von Blähton (Lecaton, Engelhard)	141
<u>Abb. 77:</u> Lichtmikroskopaufnahme von gehärtetem Polysiloxan (Engelhard)	142
<u>Abb. 78:</u> Lichtmikroskopaufnahme des gehärteten Polysiloxans (Engelhard)	142
<u>Abb. 79:</u> Lichtmikroskopaufnahme eines Zeoliths (Grace)	143
<u>Abb. 80:</u> REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	144
<u>Abb. 81:</u> REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials AlO104T (Engelhard)	144
<u>Abb. 82:</u> REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials Al3980T (Engelhard)	145
<u>Abb. 83:</u> REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials Al3980T (Engelhard)	145
<u>Abb. 84:</u> REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials Al3980T (Engelhard)	146
<u>Abb. 85:</u> REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials AF125 (Engelhard)	146
<u>Abb. 86:</u> REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials AF125 (Engelhard)	147
<u>Abb. 87:</u> REM-Aufnahme des technischen Trägermaterials AF125 (Engelhard)	147

Literaturverzeichnis

Abmayr, W., 1994, Einführung in die digitale Bildverarbeitung, B.G. Teubner, Stuttgart.

Andrew, S.P.S., 1981, Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts, *Chem. Eng. Sci.* **36**, S. 1431-1445.

Avnir, D., 1989, The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry Surface, Colloids, Polymers, J. Wiley, New York.

Bandt, G., 1993, Trockene Sorption saurer Schadgase an basischen Additiven -theoretische und experimentelle Untersuchungen, Dissertation, Universität Hannover.

Bergmann, L., Schaefer, C., 1993, Lehrbuch der Experimentellen Physik, Band III, Optik, de Gruyter, Berlin, New York.

Berryman, J.G., Blair, S.C., 1987, Kozeny-Carman relations and image processing methods for estimating Darcy's constant, *J. Appl. Phys.* **62** (6), S. 2221-2228.

Beyne, A.O.E., Froment, G.F., 1993, A percolation approach for the modeling of deactivation of zeolite catalysts by coke formation: Diffusional limitations and finite rate of coke growth, *Chem. Eng. Sci.* **48**, S. 503-511.

Bjerregaard, L.; Geels, K.; Ottesen, B.; Rückert, M., 1996, Struers Metalog Guide.

Briggs, A., 1992, Acoustic Microscopy, *Clarendon Press*, Oxford.

Brook, R.J. (editor), 1991, Concise encyclopedia of advanced ceramic materials, Pergamon Press, Oxford, New York, S. 280-281.

Burkart, W., Schmotz, K., 1974, Handbuch für das Schleifen und Polieren, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ.

Burkart, W., 1955, Das mechanische Polieren, Schriftenreihe Feinbearbeitung, Deutscher Fachzeitschriften- und Fachbuch-Verlag Stuttgart.

Burkart, W., 1959, Vom Hand- und Automatenpolieren, Eugen G. Leuze Verlag, Saugau/Württ.

Butt, J.B., Petersen, E.E., 1988, Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts, Academic Press, Inc.

Carman, P.C., Haul, R.A.W., 1954, Measurement of diffusion coefficients, *Proc. Roy. Soc. A* **222**, S. 109-118.

Carman, P.C., 1948, Some physical aspects of water flow in porous media, *Discussions Faraday Soc.* Nr. 3, S. 72.

Carman, P.C., 1979, *Flow of Gases Through Porous Media*, Academic, New York.

Clinton, D.J., 1987, A guide to polishing and etching of technical and engineering ceramics, National Physical Laboratory, Teddington.

Darcy, H., 1856, *Les Fontaines Publique de la Ville de Dijon*, Paris.

Drozda, M., Kaysser, W.A., 1979, Einfluß der Schliiffpräparation auf die Porenanalyse von Sintereisen, *Prakt. Metallogr.* **16** (12), S. 578-582.

Eichler, J., Ackermann, G., 1993, *Holographie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Engelhardt, W., Pitter, H., 1951, Über die Zusammenhänge zwischen Porosität, Permeabilität und Korngröße bei Sand und Sandsteinen, *Heidelberger Beitr. Min. Petr.* **2**, S. 477-491.

Essam, J.W., Fisher, M.E., 1961, Some cluster size and percolation problems, *J. Math. Phys.* **2**, S. 609-619.

Feder, J., 1988, *Fractals*, Plenum Press, New York.

Feller, W.D., 1992, Computergrafik, Wissenschaftsverlag, Mannheim, S. 418.

Fogler, H.S., 1992, Elements of Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., Prentice-Hall Int., S. 609.

Geiger, B., 1993, Three-dimensional modeling of human organs and its application to diagnosis and surgical planning, Dissertation, Ecole des Mines de Paris.

Gonzalez, R.C., Wintz, D., 1977, Digital image processing, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts.

Gottleben, F., Hesse, D., 1991, Possibilities and limitations of the fractal description of pore textures, *Hung. J. Ind. Chem.* **19**, S. 283-288.

Gottleben, F., 1992, Beschreibung poröser Systeme unter Anwendung digitaler Bildverarbeitung, fraktaler Geometrie und dreidimensionaler Kapillarmodelle, Dissertation, Universität Hannover.

Grasenick, F., Warbichler, P., 1979, Auswirkungen verschiedener Bearbeitungsmethoden auf die Oberflächenwiedergabe poröser Materialien, *Prakt. Metallogr.* **16** (11), S. 537-546.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982, Adsorption, surface area and porosity, 2nd edition, Academic Press.

Hagen, J., 1996, Technische Katalyse - Eine Einführung, VCH Verlag, Weinheim, S. 225ff.

Hausdorff, F., 1919, Dimension und äußeres Maß, *Math. Ann.* **79**, S. 157-179.

Hermann, G.T., Liu, H.K., 1979, Three-dimensional Display of Human Organs from Computed Tomograms, *Comput. Graph. Image Process.* **9**, 1.

Höhne, K.H., 1987, 3D-Bildverarbeitung und Computer-Graphik in der Medizin, *Informatik-Spektrum*, S. 192-204.

Hoffmeister, M., Hesse, D., 1990, The influence of the pore structure of the support on the

properties of supported liquid-phase catalysts, *Chem. Ing. Sci.* **45**, S. 2575-2580.

Hollewand, M.P., Gladden, L.F., 1992, Representation of porous catalysts using random pore networks, *Chem. Eng. Sci.* **47**, S. 2757-2762.

Jähne, B., 1989, *Digitale Bildverarbeitung*, Springer-Verlag Berlin, S. 142-155, 184-201.

Janus, H., 1990, Untersuchungen zur Charakterisierung der Porentextur und des Percolationsverhaltens mit Flüssigkeit beladener Porensysteme, Dissertation, Universität Hannover.

Kahlert, J., Frank, H., 1993, *Fuzzy-Logik und Fuzzy-Control*, Vieweg-Verlag, Wiesbaden.

Keppel, E., 1974, Approximating Complex Surface by Triangulation of Contour Lines, *IBM J. Res. Devel.* **19**, 2.

Koch, H., 1979, Einfluß der Porenstruktur auf die Diffusion von Gasen in porösen Feststoffen mit bimodaler Porenstruktur, Dissertation, Technische Universität Berlin.

Kozeny, J., 1927, Über kapillare Leitung des Wassers im Boden, *Wien. Akad. Wiss. Sitzgsber. A* **136**, S. 271.

Kwiecien, M.J., Macdonald, I.F., Dullien, F.A.L., 1990, Three-dimensional reconstruction of porous media from serial section data, *J. Microscopy* **159**, S. 343-359.

Lautenschlager, E., 1976, *Einbettungen in Kunstharz*, Wepf & Co. Verlag Basel, S. 12-30.

Lerke, J., 1995, Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten poröser Systeme mit einer stationären Meßmethode, Diplomarbeit, Universität Hannover.

Maes, N., Vansant, E.F., 1997, Modification of the Porosity of Pillared Clays by Carbon Deposition II. Hydrocarbon Cracking, *J. Porous Mat.* **4** (1), S. 5-15.

Mahler, F., 1997, Einfluß von Porenblockaden auf die charakteristischen Eigenschaften poröser Systeme, Diplomarbeit, Universität Hannover.

Mahler, F., Dissertation, Universität Hannover (in Vorbereitung).

Mandelbrot, B.B., 1977, Fractals: form, Chance and dimension, San Francisco, Freeman.

Mandelbrot, B.B., 1983, The Fractal Geometry of Nature, San Francisco, Freeman.

Mehlhose, A., 1996, Methoden zur Charakterisierung poröser Medien mit Einlagerungen mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung, Diplomarbeit, Universität Hannover.

Menzel, O., Dissertation, Universität Hannover (in Vorbereitung).

Meyerhoff, K., 1996, Anwendung der digitalen Bilddatenverarbeitung zur Charakterisierung makroporöser Medien und zur Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten, Dissertation, Universität Hannover.

Mulhearn, T.O., Samuels, L.E., 1962, The abrasion of metals: a model of the process, *Wear* **5**, S. 478-498.

Meyer, C., Richers, U., Hesse, D., 1994, Distributions of liquids in porous systems and its relationship to the stability of supported liquid-phase catalysts, *Hung. J. Ind. Chem.* **22**, S. 191-197.

Ohnsorge, J., Holm, R., 1978, Rasterelektronenmikroskopie: eine Einführung für Mediziner und Biologen, Stuttgart, Thieme Verlag.

Pratt, W.K., 1991, Digital image processing, Wiley, New York, S. 468-490.

Rabinowicz, E., 1965, Friction and Wear of Materials, J. Wiley, New York, London, Sydney, S. 167ff.

Richers, U., 1991, Beitrag zur Untersuchung der Stabilität von Flüssigfilm-Trägerkatalysatoren durch detaillierte Beschreibung von Trocknungsvorgängen, Dissertation, Universität Hannover.

Reyes, S., Jensen, K.F., 1985, Estimation of effective transport coefficients in porous solids based on percolation concepts, *Chem. Eng. Sci.* **40**, S. 1723-1734.

Rieckmann, C., 1997, Lösung des Problems der Diffusion und Reaktion in dreidimensionalen Porennetzwerken für allgemeine Kinetiken - Theoretische und experimentelle Untersuchungen, Dissertation, Technischen Universität Hamburg-Harburg.

Rose, E.T., DeRoos, L.F., 1974, Infiltration of Metallographic Specimens with Metallic Alloys, *Microstructural Science* **1**, S. 275-281.

Ruthven, M., Farooq, S., Knaebel, K., 1994, Pressure swing adsorption, VCH Verlag, Weinheim.

Samuels, L.E., 1982, Metallographic polishing by mechanical methods, 3rd ed., American Society for Metals.

Satterfield, C., 1980, Heterogeneous catalysis in practice, McGraw-Hill Book Company, New York.

Scharfenberg, R., 1995, Einsatz der elektronischen Bildverarbeitung zur Mustererkennung am Beispiel von Sedimenten, Diplomarbeit, Universität Hannover.

Scheidegger, A.D., 1953, Theoretical models of porous matter, *Producers monthly* **17**, S. 17-23.

Schumacher, M.M., 1978, Enhanced oil recovery - Secondary and tertiary methods, Noya Data Corporation, Park Ridge (U.S.A.)

Seaton, N.A., 1991, Determination of the connectivity of porous solids from nitrogen sorption measurements, *Chem. Eng. Sci.* **46**, S. 1895-1909.

Stauffer, D., 1995, Perkolationstheorie - Eine Einführung, VCH Weinheim.

- Wakao, N., Smith, J.M., 1962, Diffusion in catalyst pellets, *Chem. Eng. Sci.* **17**, S. 825-834.
- Washburn, E.W., 1921, The dynamics of capillary flow, *Phys. Rev.* **17**, S. 273-283.
- Weinstein, M., Castleman, K.R., 1971, Reconstructing 3-D Specimens from 2-D Section Images, *Proc. SPIE* **26**, S. 131.
- Wheeler, A., 1951, Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores, *Adv. Catal.* **3**, S. 252-260.
- Wicke, E., Kallenbach, R., 1941, Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxyd in aktiven Kohlen, *Kolloid-Z.* **97**, S. 135-151.
- Wrammerfors, Å., 1993, Catalyst Deactivation by Coke Formation: A study of the Carbonaceous Layer on a Used Hydrogenation Catalyst, Department of Chemical Reaction Engineering, Göteborg, S. 1-22.
- Yanuka, M., Dullien, F.A.L., Elrick, D.E., 1984, Serial sectioning and digitization of porous media for two- and three-dimensional analysis and reconstruction, *J. Microscopy* **135**, S. 159-168.
- Walsh, J.B., Brace, W.F., 1984, *J. Geophys. Res.* **89**, S. 9425.
- Zamperoni, P., 1989, Methoden der digitalen Bildverarbeitung, Vieweg, Braunschweig.
- Zechlin, K., 1968, Einbetten in Gießharz, Verlag Frech Stuttgart-Botnang, S. 9-22.
- Zhao, H.Q., Macdonald, I.F., 1993, An unbiased and efficient procedure for 3D-connectivity measurement as applied to porous media, *J. Microscopy* **172**, S. 157-16

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Zuname: Roland Scharfenberg
 Geburtsdatum: 31.03.1970
 Geburtsort: Gehrden
 Eltern: Erhard Scharfenberg, Chemiker
 Inge Scharfenberg, geb. Müller, Hausfrau

Schulbildung

1976-1980 Grundschole Steinwedel
 1980-1982 Orientierungsstufe Lehrte
 1982-1986 Realschole Lehrte
 1986-1989 Technisches Gymnasium Celle
 05/1989 Abitur

Ersatzdienst

1986-1996 Helfer im Technischen Hilfswerk

Studium

10/1989 Beginn des Chemie-Studiums an der Universität Hannover
 02/1992 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
 11/1994 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
 06/1995 Abschluß des Studiums mit Beendigung der Diplomarbeit bei Prof. D. Hesse am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover
 07/1995 Beginn der Dissertation an demselben Institut bei Prof. D. Hesse

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

1. R. Scharfenberg, K. Meyerhoff, D. Hesse, 1996, Problems in the determination of pore connectivity by digital image processing, ISCRE 14, Brügge, *Chem. Eng. Sci.* **51**, 1889-1896.
2. R. Scharfenberg, D. Hesse, 1996, Identifizierung und Charakterisierung von Maceralen durch Bildverarbeitung, *Glückauf-Forschungshefte* **57**, 78-82.
3. R. Scharfenberg, D. Hesse, 1997, 3D-Rekonstruktion technischer Trägermaterialien mit Hilfe der Methoden digitaler Bildverarbeitung, XXX. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Eisenach, Dechema-Tagungsband, 143-144.
4. O. Menzel, R. Scharfenberg, D. Hesse, 1998, Characterization of porous media by digital image processing, *Chem. Eng. Technol.* **21** (3), 248-253.
5. O. Menzel, R. Scharfenberg, D. Hesse, 1998, Charakterisierung poröser Systeme mit den Methoden der digitalen Bildverarbeitung, *Chem. Ing. Techn.* **70**, 148-152.
6. R. Scharfenberg, D. Hesse, Investigation of percolation effects in real porous materials by digital image processing, Workshop on Mathematical Modeling in Chem. Engineering, Bad Honnef 1998, *Hung. J. Ind. Chem.* (eingereicht).