

# Direct Coagulation Casting (DCC)

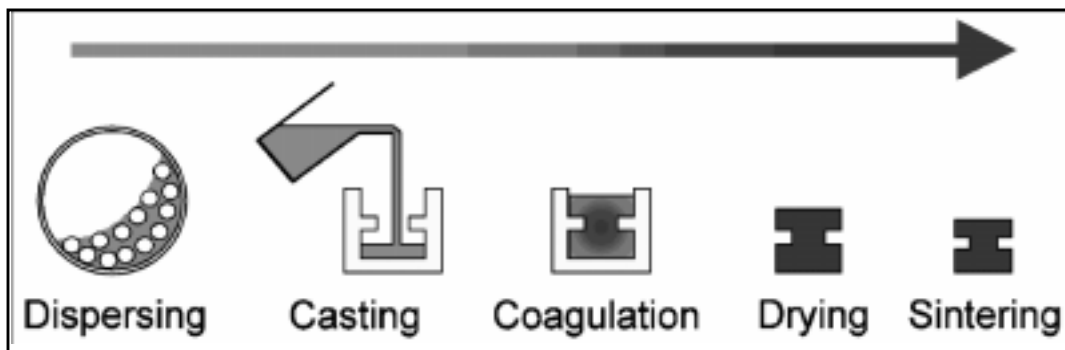
## Zielsetzung

Ziel dieses Versuches ist es einerseits, das Verfahren DCC kennenzulernen, andererseits sollen Möglichkeiten gezeigt werden, keramische Suspensionen und Koagulationsprozesse rheologisch zu charakterisieren.

## 1. Grundlagen / Vorbereitung

An der Professur für Nichtmetallische Werkstoffe der ETH-Zürich wurde ein neues keramisches Formgebungsverfahren entwickelt, welches auf dem Abbau der elektrischen Doppelschicht-Abstossung in wässrigen keramischen Suspensionen durch in-situ-Enzymreaktionen beruht. Auf diese Weise können dünnflüssige Suspensionen durch Koagulation verfestigt werden. Die Suspensionen giesst man im dünnflüssigen Zustand in Formen, worin sie sich nach einigen Minuten bis Stunden verfestigen (s. Bild 1).

Bild 1: Vereinfachtes Verfahrensschema für DCC



Was man zur Vorbereitung auf den Versuch wissen muss, steht im Vorlesungsskript Ingenieurkeramik II in den Kapiteln 7 (Kolloidchemie), 11 (Rheologie) und 18 (DCC).

### Einige Anhaltspunkte zur Vorbereitung:

- 1) Was sind die Vorteile von DCC gegenüber klassischen Formgebungsmethoden?
- 2) Was geschieht an der Oberfläche von Aluminiumoxid-Teilchen, wenn sie in Wasser suspendiert werden?
- 3) Wie reagieren die Endprodukte der Harnstoffzersetzung mit Wasser? Wie kommt es zu einem basischen pH-Wert?
- 4) Was bedeutet die Masseinheit 1 unit bei Urease?
- 5) Harnstoff zersetzt sich bei höherer Temperatur (ca. 80°C) von allein. Warum verzichten wir also nicht auf das teure Enzym?
- 6) Welche Vor- und Nachteile haben hohe bzw. niedrige Ureasekonzentrationen (im Hinblick

auf eine ökonomische Produktion von kompliziert geformten, stabilen Bauteilen)?

7) Wie kann die Geschwindigkeit der Koagulation beeinflusst werden?

8) Kann man DCC auch für ein Pulver benutzen, das seinen IEP z.B. bei pH 3 hat?

9) Wie sieht die charakteristische Viskositätskurve eines hochfeststoffhaltigen keramischen Schlickers aus?

10) Welche rheologischen Messsysteme kann man zur Viskositätsmessung benutzen, welche eignen sich besonders für keramische Schlicker bzw. für koagulierende Proben?

## **2. Ablauf**

Zunächst wird ein wässriger, säurestabilisierter Aluminiumoxidschlicker mit ca. 59 vol% Feststoffgehalt hergestellt. Während maximal 2 Stunden auf der Rollbank wird die Mahlwirkung durch Messung von Viskosität und pH-Wert verfolgt.

Anschliessend wird der Schlicker in zwei Teile geteilt, der eine (59 vol%) ist für das Abgiessen in Formen bestimmt, der andere wird auf 50 vol% verdünnt und ist für die Verfolgung der Koagulation im Rheometer gedacht. Beide Teile werden mit Ureaselösung versetzt und durch interne enzymatische Reaktion koaguliert.

Nach spätestens 1 Stunde werden die nassen Zylinder entformt und zum Trocknen bereitgestellt. Durch Ausmessen der Körper und Vergleich mit den in der vorangegangenen Woche hergestellten und inzwischen getrockneten Körpern kann eine eventuelle Schrumpfung bestimmt werden.

Parallel wird an der im Rheometer koagulierten Probe eine Festigkeitsmessung durchgeführt (Bestimmung der "Fließgrenze" - dazu s. Anhang).

### **2.1. Mahlwirkung**

Das Mahlen kann sowohl zur Zerkleinerung von Pulverpartikeln (z.B. Attritor) als auch nur zur Desagglomeration von Pulvern (z.B. - wie in diesem Versuch - Rollbank) eingesetzt werden. In beiden Fällen hat es einen deutlichen Einfluss auf die Viskosität von Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt (> 40 Vol. %). Zusätzlich wird die Hydrolyse der Partikeloberflächen beschleunigt oder bei einer Zerkleinerung durch die Schaffung neuer Oberflächen aktiviert und somit der pH der Suspension beeinflusst.

Zur Charakterisierung der Mahlwirkung werden daher in diesem Versuch zeitliche Änderungen des pH-Wertes und der Viskosität herangezogen.

### **2.2. Viskositätsmessung**

Das Fließverhalten eines Schlickers ist eine wichtige Eigenschaft und wird u.a. durch den pH-Wert beeinflusst. Da die Viskosität eines keramischen Schlickers mit hohem Feststoffgehalt keine Konstante ist, sondern stark von der Scherrate abhängt, soll zumindest bei einer der Messungen die gesamte Viskositätskurve aufgenommen werden.

Die Messungen werden in Konzentrischen Zylindern durchgeführt. Zum Testen, ob es darin zu Wandeffekten (wall slip) kommt, schliesst sich am Ende (wenn eine konstante Viskosität zu erwarten ist) eine Vergleichsmessung mit Profilierten Platten an.

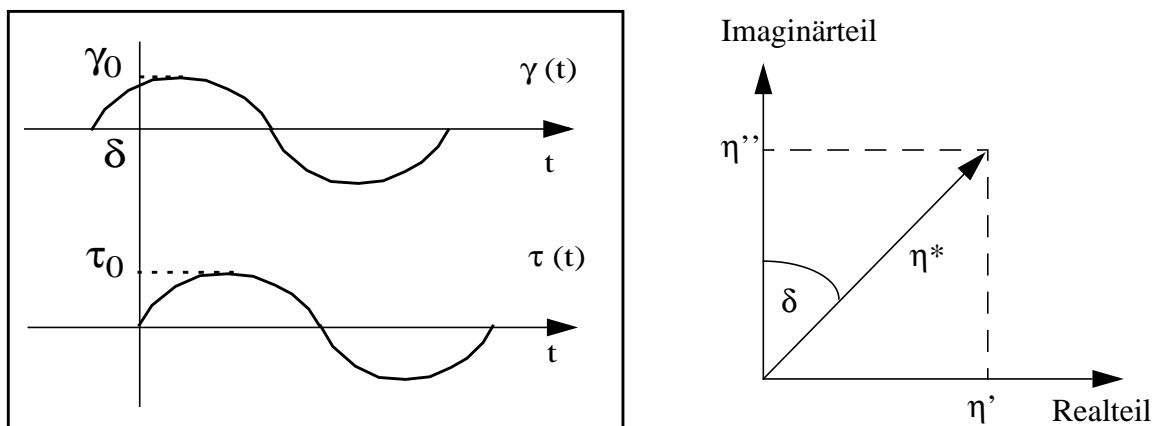
### 2.3. Oszillationsmessungen

Eine ständige Rotation während der Koagulation würde die Verfestigung des Schlickers stören, daher eignet sich zur Beobachtung der Koagulation nur eine Oszillationsmessung.

Bei der Oszillation gibt das hier verwendete Rheometer eine schwingungsförmige Deformation  $\gamma(t)$  vor. Die Antwort [Schubspannung  $\tau(t)$ ] erfolgt zeitlich verzögert (s. Bild 2). Neben den Amplituden von Schubspannung und Deformation liefert die Oszillation eine zusätzliche Information: die zeitliche Verschiebung, dargestellt durch den Verlustwinkel  $\delta$ . Dieser ist ein Mass für die Elastizität bzw. Plastizität der Probe ( $\delta = 90^\circ \rightarrow$  rein viskos,  $\delta = 0 \rightarrow$  rein elastisch).

Der Vorteil dieser Art Messung liegt darin, dass man die Deformation sehr klein halten kann und so die Probe wenig beim Koagulieren stört.

Bild 2: Vorgabe (Deformation) und Antwort (Schubspannung) bei einer Oszillationsmessung; Zusammensetzung der komplexen Viskosität



Vorgabe:

$$\gamma(t) = \gamma_0 * \sin \omega t \quad (\omega = 2 \pi f)$$

Antwort:

$$\tau(t) = \tau_0 * \sin (\omega t + \delta) \quad (0 > \delta > -90^\circ)$$

$$\text{Verlustfaktor: } \tan \delta = \eta'' / \eta'$$

Realteil d. Viskosität:

$$\eta' = \tau_0 / (\gamma_0 \omega t) * \sin \delta$$

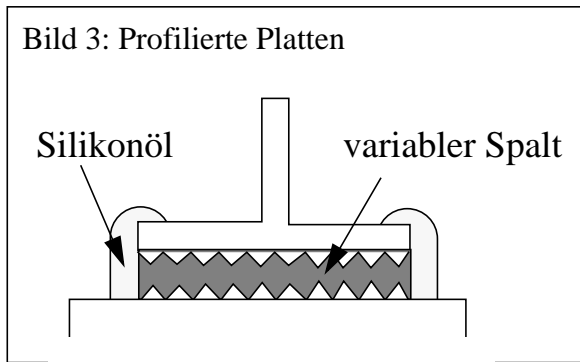
$\rightarrow$  plast. Verhalten

Imaginärteil d. Viskosität:

$$\eta'' = \tau_0 / (\gamma_0 \omega t) * \cos \delta$$

$\rightarrow$  elast. Verhalten

Für diesen Versuch werden lediglich die komplexe Viskosität  $|\eta^*| = [(\eta')^2 + (\eta'')^2]^{1/2}$  und evtl. der Verlustwinkel  $\delta$  ausgewertet.



Durch Messung zwischen den profilierten Platten (Bild 3) wird ein Abrutschen des Schlickers verhindert und der Einfluss von Wandeffekten gesenkt. Durch Bedecken mit einer Silikonölschicht lässt sich der Schlicker auch für längere Zeit gegen Austrocknen schützen.

### 3. Aufgabenstellung im Einzelnen

In einer Mahlflasche mit etwa 500g Mahlkugeln werden nach dem folgenden Rezept zunächst deionisiertes Wasser, HCl und Harnstoff zusammengegeben. Anschliessend wird schrittweise das Pulver zugegeben und geschüttelt.

Rezept für 59 vol% Schlicker

H <sub>2</sub> O (deionisiert) [g]	61.84	Harnstoff [g]	1.36
HCl (2 normal) [g]	6.64	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulver (A17) [g]	400

Zur Charakterisierung der Mahlwirkung werden vom Schlicker vor dem Mahlen und etwa alle 20 min Proben genommen und Viskosität und pH-Wert gemessen.

\* 1. Messung: gesamte Viskositätskurve, Auswahl einer geeigneten Scherrate für die folgenden Einpunktmessungen (konzentrische Zylinder, mit Silikonöl bedeckt; schubspannungsgesteuert, 0.15-500 Pa, 300 s, 100 Werte, log. Einteilung)

\* folgende Messungen: nur bei 1 Scherrate (scherratengesteuert)

\* wenn Viskosität konstant oder spätestens nach 2 Stunden: noch einmal Viskositätskurve, schubspannungsgesteuert (Bedingungen wie oben), einmal konzentrische Zylinder, einmal profilierte Platten

\* Schlicker von Mahlkugeln trennen, **teilen** (einwiegen), beide Hälften in Eis kühlen

<p><u>ca. 100 g:</u> auf <b>50 vol%</b> verdünnen, gut verrühren Ureasemenge berechnen für 5 units/g Alox, Urease einwiegen, + 1-1.5 ml Wasser, gekühlt im Ultraschallbad dispergieren, Urease im Schlicker verteilen, ins Rheometer abgiessen (<b>Vane Tool</b>)</p> <p>Messung: Oszillation Deformation 0.001, Wartezeit 3s, Verzögerungszeit 5s, Frequenz 1 Hz, so lange bis eine Art Viskositätsplateau erreicht ist</p> <p>Fliessgrenze (Festigkeit) bestimmen, Methode eigener Wahl</p>	<p><u>Rest:</u> Alox-Gehalt bestimmen, Ureasemenge berechnen für 5 units/g Alox, Urease einwiegen, + 1-1.5 ml Wasser, gekühlt im Ultraschallbad dispergieren, Urease im Schlicker verteilen, in 2-3 Formen abgiessen</p> <p>nach ca. 1 h: entformen, ausmessen</p>
---	--

verwendete **Urease**: Sigma, Annahme 20 000 units/g

zwischendurch:

- \* getrocknete Grünkörper der Vorwoche ausmessen, Gründichte bestimmen (Schrumpfung?)
- \* Reste der mit Urease versetzten Schlicker im Becherglas beobachten (Wann wird der Schlicker spürbar fest? Welcher Stelle in der Viskositäts-Zeit-Kurve entspricht das etwa?)

Hinweis: Konzentrierte Schlicker können in die Papierkörbe entsorgt werden. Stark pulverhaltiges Waschwasser gehört in die Absetzeimer beim Ausguss (Chemielabor). Es sollte so wenig Pulver wie möglich in die Abflussrohre gelangen (Verstopfungsgefahr)!

### 3.5. Bericht und Auswertung

Im Bericht sollten als theoretische Grundlagen die unter 1. zusammengestellten Fragen beantwortet und alle während des Versuchs durchgeführten Arbeiten kurz beschrieben werden. Die Auswertung sollte enthalten:

- \* 1 Diagramm Viskosität gegen Scherrate (Viskositätskurven) vor/nach dem Mahlen
- \* 1 Diagramm mit den Viskositätskurven für die beiden Messsysteme
- \* 1 Diagramm pH und Viskosität (bei einer bestimmten Scherrate) gegen Zeit
- \* 1 Diagramm  $\eta^*$  (und evtl.  $\delta$ ) gegen Zeit für die Koagulation
- \* 1 Diagramm zur Bestimmung der "Fließgrenze"

Zur Diskussion:

- 1) Wie lässt sich die Abhängigkeit der Viskosität des Schlickers von der Scherrate erklären?
- 2) Gibt es Unterschiede zwischen den Viskositätsmessungen in Konzentrischen Zylindern und

Profilierten Platten? Findet wall slip statt?

3) Wie hängen Schlickerkonsistenz (eure Beobachtungen) und Viskosität zusammen? An welcher Stelle der Kurve beginnt die Koagulation, wann ist der Schlicker fest? (Achtung: Im offenen Becherglas koaguliert der Schlicker etwas schneller als im Rheometer bzw. in der Giessform!)

4) Ist während der Koagulation bzw. Trocknung eines DCC-Körpers eine Schrumpfung zu erwarten? Warum bzw. warum nicht?

## **Anhang: Die Fließgrenze**

### 1. Konventionelle Definition und Bestimmung der Fließgrenze

Der klassischen Definition zufolge ist die Fließgrenze (engl. yield stress oder yield value) die maximale Schubspannung, für die gilt:  $D=0$ . Bei Schubspannungen unterhalb dieser Grenze findet kein Fließen in der Probe statt, darüber hingegen beginnt die Substanz plastisch zu fließen. (Allerdings existieren mittlerweile etwa so viele Formulierungen wie Leute, die auf diesem Gebiet arbeiten.)

Für die Bestimmung der Fließgrenze aus Fließkurven existieren mehrere mathematische Annäherungen, deren einfachste die von **Bingham** ist, entwickelt etwa 1916 (s. auch Bild 1):

$$\tau = \tau_y + \eta_B * D \quad (1)$$

$\tau_y$ : Fließgrenze

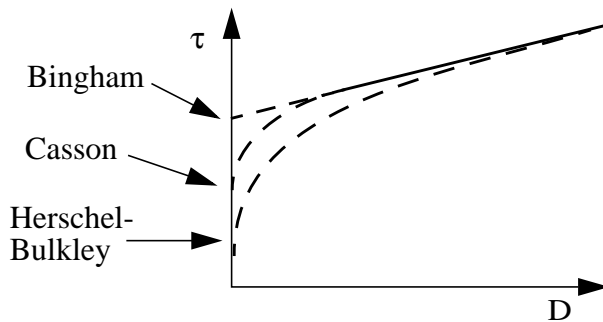


Bild 1

Modellierung der Fließkurve einer Fließgrenzen-Substanz nach Bingham, Casson und Herschel-Bulkley

Dass Bingham mit Gleichung (1) das Verhalten von Stoffen wie Tonen, Ölfarben, Zahnpasta, Schmelzschokolade beschreiben konnte, lag z.T. wohl daran, dass damals nur Rheometer mit sehr begrenzten Scherratenbereichen zur Verfügung standen, andererseits hat auch er teilweise schon bei tiefen Scherraten Abweichungen vom linearen Verlauf gefunden. Es kommt also oft vor, dass die Fließgrenze mit dieser Methode deutlich überschätzt wird.

Andere Auswertemöglichkeiten sind die nach **Casson**:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_y} + \sqrt{\eta_C \cdot D} \quad (2)$$

sowie die nach **Herschel-Bulkley**:

$$\tau = \tau_y + m \cdot D^n \quad (3)$$

Klar ist, dass die ermittelte Fließgrenze, egal auf welche Art man auf  $D \rightarrow 0$  extrapoliert, extrem davon abhängt, welche tiefen Scherraten das verwendete Rheometer noch messen kann.

Auch im Oszillationsmodus, aus dem Amplitudensweep, kann man eine Fließgrenze ermitteln; verschiedene Autoren tun das nach verschiedenen "Definitionen" (s. Bild 2), beispielsweise wird die Schubspannung bestimmt, bei der  $G'$  auf einen bestimmten Anteil seines Plateauwertes (= Wert im linear-viskoelastischen Bereich) gesunken ist, ebensogut kann man den Punkt extrapolieren, bei dem die Kurven vom linear-viskoelastischen Verhalten abweichen, oder man nimmt die Schubspannung am Kreuzungspunkt von  $G'$  und  $G''$ -Kurve (davor überwiegen elastische, danach viskose Eigenschaften, es ist also tatsächlich eine Art Übergang "fest"- "flüssig"). Was man daraus vor allem lernt, ist, dass die Fließgrenze nicht nur eine apparative, sondern auch eine sehr subjektive Sache sein kann - und dass man bei publizierten Fließgrenzen besser nachschauen sollte, wie die Werte ermittelt wurden.

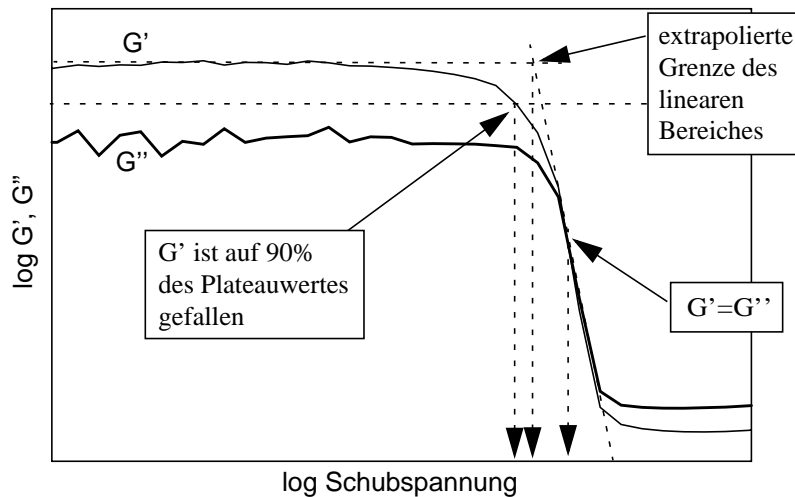


Bild 2

Ermittlung der Fließgrenze aus dem Amplitudensweep - verschiedene Möglichkeiten

## 2. Neuere Diskussionen

Die Bingham'sche Definition der Fließgrenze geht davon aus, dass unterhalb der kritischen Schubspannung in der Probe überhaupt nichts geschieht, und solange man nur relativ unempfindliche Rheometer hatte, war dieser Bereich ja auch nicht zugänglich.

Seitdem man auch sehr geringe Scherraten messen kann, ist klar, dass auch vor dem fürs Auge sichtbaren Fließen durch die aufgebrachte Kraft Veränderungen in der Probe stattfinden, nämlich das Kriechen - siehe Kriechversuch, siehe erstes Newtonsches Plateau (wo man keine Viskosität messen könnte, gäbe es nicht eine Reaktion der Probe auf die vorgegebene Schubspannung bzw. Scherrate), siehe auch Oszillationsmessungen bei kleinen Amplituden. Der ganze linear-viskoelastische Bereich liegt ja bei Schubspannungen unterhalb der Fließgrenze.

So wird bei kleinen Scherraten die Viskosität eben nicht unendlich gross (laut Gleichung 11.4 im Skript Ingenieurkeramik II sollte für  $D \rightarrow 0$  folgen:  $\eta \rightarrow \infty$ ), stattdessen erhält man eine endliche (Null-)Viskosität.

Manche Autoren streiten denn auch vehement die Existenz einer Fließgrenze ab (Schlagwort: "Πάντα ρεῖ" - Alles fließt!), womit sie zwar theoretisch recht haben, praktisch jedoch ist die Fließgrenze nach wie vor nicht wegzuleugnen und ihre Bestimmung bei vielen industriell angewendeten Stoffen schlicht notwendig.

Die Lösung des Dilemmas: Definieren wir die Fließgrenze um, nämlich korrekter als einen Grenzwert der Schubspannung, bei dem sich die Eigenschaften des Stoffes relativ drastisch von eher-fest zu eher-flüssig wandeln. Dies ist es ja auch, was die meisten Leute in der Praxis ermitteln (z.B. aus dem Amplitudensweep).

Aber dabei nicht vergessen: Die Fließgrenze ist keine reine Materialeigenschaft, sondern abhängig von Messgerät und -methode, Auswertemodus, evtl. gewähltem mathematischem Modell - und nicht zuletzt vom subjektiven Verständnis desjenigen, der die Werte bestimmt.



## 2.1 Zwei Beispiele

Nehmen wir als erstes eine Substanz, die häufig als Paradebeispiel genannt wird, wenn es um Fließgrenzen geht: Zahnpasta. Jeder weiss ja, dass sie, wenn man nicht gerade auf die Tube drückt, friedlich darin liegenbleibt - man muss also erst eine bestimmte Kraft aufbringen, um sie zum Fließen zu bewegen.

Bild 3 zeigt die Viskositäts- und Fließkurve: Man findet ein ausgeprägtes Newtonsches Plateau mit einer Nullviskosität von etwa 650 Pa\*s und kann auf eine Fließgrenze von ca. 230 Pa extrapolieren. Zum Fitten mit einer der unter 1. aufgeführten Formeln eigneten sich diese Daten nicht, weil es zu wenig Punkte bei höheren Scherraten gibt (bei hoher Drehgeschwindigkeit wird die Probe aus dem Messspalt geschleudert), also blieb nur die Extrapolation mit Auge und Lineal. Die Auswertung eines Amplitudensweeps im Oszillationsmodus ergab (für  $\tau$  bei  $G' = G''$ ) den gleichen Wert.

Dass sich auch schon bei Schubspannungen unterhalb der Fließgrenze etwas tut, sieht man nicht nur an der Fließkurve, sondern auch an der bereits in Kap. 11.5 (Skript II) gezeigten Kriechkurve (Bild 11.25), die bei 1 Pa aufgenommen wurde.

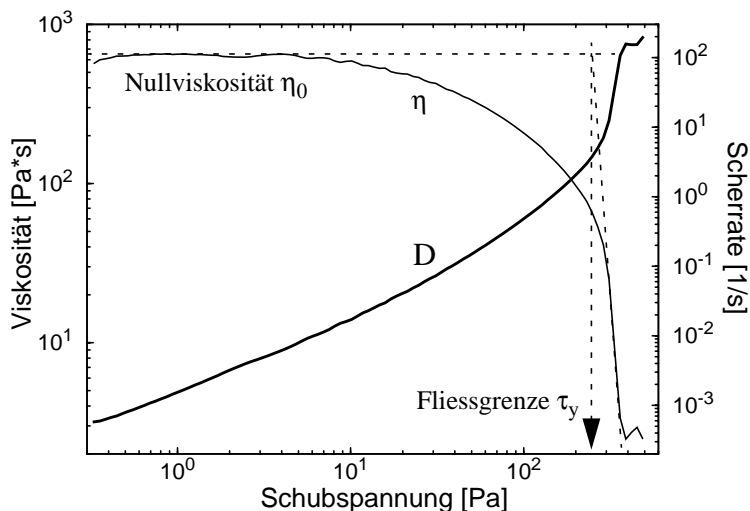


Bild 3

Viskosität und Scherrate in Abhängigkeit von der Schubspannung für Zahnpasta (gemessen in Profilierten Platten)

Hier noch ein Beispiel für die Bestimmung der Fließgrenze eines Schlickers. Die in Bild 4 dargestellte Fließkurve einer 20vol%  $\text{CaCO}_3$ -Suspension wurde nach allen drei Formeln ausgewertet. Man erhält für die Fließgrenze:

nach Bingham:	4.64 Pa
nach Casson:	3.24 Pa
nach Herschel-Bulkley:	2.43 Pa

Allerdings sind die Fit-Kurven, wie man wegen der logarithmischen Darstellung gut sehen kann, für kleine Scherraten nicht sehr exakt. Bestimmt man aus der Viskositätskurve die Fließgrenze von Hand (s. Bild 5, ganz im Bingham'schen Sinne durch Extrapolation des rein linearen Kurventeils), kommt man auf den etwas höheren und akzeptableren Wert von 6 Pa.

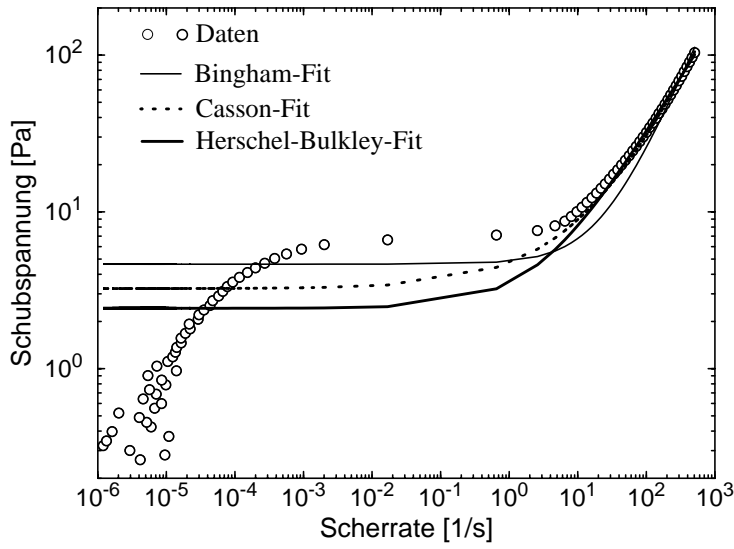


Bild 4

Fliesskurve für oberflächenmodifiziertes  $\text{CaCO}_3$  in Paraffinöl (gemessen in Profil. Platten); verschiedene Möglichkeiten der Fließschränkenbestimmung

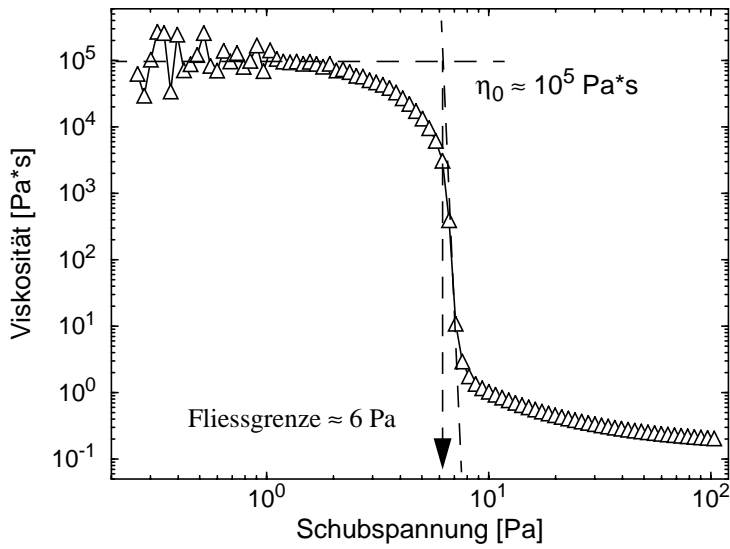


Bild 5

Viskositätskurve für die gleiche Suspension wie in Bild 4, Extrapolation der Fließschränke von Hand

Wofür auch immer man sich am Ende entscheidet - vergleichbar sind Werte untereinander eigentlich nur, wenn sie auf die gleiche Art und Weise ermittelt wurden.