

Grundversuch 2 (Kurosch Rezwan, H16, Tel. Nr. 268 53, kurosch.rezwan@mat.ethz.ch)
 Pulvercharakterisierung: Teilchengrösse, spezifische Oberfläche und Zetapotential

Motivation

Die Partikelgrößenverteilung und Teilchenmorphologie eines Pulversystems ist ein unverzichtbarer Parameter für die Herstellung von ingenieurkeramischen Produkten für anspruchsvolle Anwendungen. Beim Herstellungsprozess ist das Bekanntsein der genauen Partikelgrößenverteilung des Ausgangspulvers ein wichtiger Faktor welcher z. B. wiederum während dem Sinterprozess des Bauteiles einen erheblichen Einfluss auf die Korngrösse und – verteilung hat. Verschiedene Partikelgrößenverteilungen des Ausgangspulvers können somit stark die Dichte, die mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften des fertigen Bauteils beeinträchtigen, bzw. verbessern.

Ziel

Verschiedene Methoden zur Pulvercharakterisierung sollen kennen gelernt und angewendet werden. Mit diesen Methoden soll der Einfluss verschiedener Dispergiermethoden auf die Partikelgrößenverteilung eines Al_2O_3 Pulvers untersucht werden. Mit der erhaltenen Partikelgrösseverteilung wird anschliessend als Anwendung eine Zetapotential vs. pH Messung durchgeführt.

Methoden

Grundsätzlich lassen sich verschiedene analytische Prinzipien zum Messen der Teilchengrösse nutzen. Aufgrund der unterschiedlichen Teilchengestalt ist jedoch die Bestimmung der Teilchengrösse nicht immer einfach und eindeutig. Üblicherweise wird die Teilchenform als sphärisch angenommen, sie kann im Realfall aber auch z. B. plattenförmig sein. Die aufgrund einer Teilchengrössenmessung erhaltenen Resultate sind deswegen auch von der Methode abhängig. Zusätzlich werden für die meisten Methoden Annahmen getroffen, welche die entsprechende Messmethode limitieren.

Nachfolgend eine Übersicht der gebräuchlichsten Methoden:

<i>Methode</i>	<i>Auflösung</i>
Siebung	> 20 μm
Lichtstreuung	0.1 μm - 1 mm
Coulter – Counter („Electric Zone Sensing“)	0.4 μm - 1 mm
Optisches Mikroskop	> 0.1 μm
Sedimentationswaage	0.2 – 100 μm
Spalt – Ultramikroskop	> 10 nm
Zentrifugensedigraph mit Röntgenstrahl – Detektor	5 nm – 100 μm
BET – Oberflächenmethode	2 nm – 5 μm
Teilchengrössenbestimmung über die Peakbreite von Röntgenstrahl – Diffraktion (XRD)	0.1 – 50 nm (!)

Siebung

Eine sehr einfache Methode um Teilchen nach Teilchengrösse aufzutrennen ist die Siebung. Es werden Siebe verschiedener Maschengrössen bis 63 μm (manchmal noch kleinere) hinunter übereinandergestellt (Siebturm) und durch längeres Rütteln die oben zugegebenen Teilchen fraktioniert (Abb. 1).

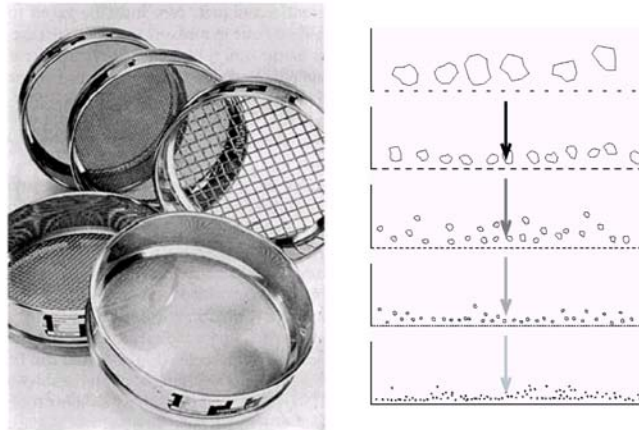


Abb. 1: Siebe mit unterschiedlichen Maschenweiten fraktionieren die Teilchen.

Flache Nadeln mit drei unterschiedlichen Dimensionen können trotz grösserem Ausmass in der längsten Richtung herausgesiebt werden. Mit dieser Methode können auch Pulver unterschiedlicher Dichte nach Grösse getrennt werden. Da jedoch die Maschenweite der Siebe entscheidend ist, können Teilchengrössen unterhalb von etwa 20 μm nicht fraktioniert werden. Die Methode ist also nicht für Kolloide geeignet.

Lichtstreuung

Wenn kleine Partikel durch einen Lichtstrahl beleuchtet werden, streuen sie das Licht. Wird das gestreute Licht winkelabhängig gemessen kann darüber die Teilchengrösse bestimmt werden. Die Methode ist abhängig von den optischen Konstanten des Materials und der Teilchengrössenverteilung des Materials. Da die grösseren Teilchen mit wesentlich stärkerer Intensität streuen, ist das Grössenverhältnis der kleinsten zu den grössten doch recht limitiert. Der Messbereich der Methode liegt bei etwa 0.1 μm bis 1 mm.

Coulter - Counter

Bei dieser Methode lässt man die Suspension durch kleine Kapillaröffnungen im elektrischen Feld strömen und registriert die dabei auftretende Änderung der Impedanz. Da die Teilchen den Strom nicht leiten, ist der durch die Kapillare fließende Strom vermindert und ein Signal wird registriert (Abb. 2). Ein moderner Coulter – Counter kann etwa 5000 Teilchen pro Sekunde registrieren. Auf diese Weise lassen sich Teilchen zwischen 0,4 μm bis 1 mm nachweisen. Allerdings müssen dabei mehr als eine Kapillare verwendet werden weil mit einer Kapillare maximal eine Zehnerpotenz registriert werden kann. Weiter muss für eine vernünftige Leitfähigkeit ein Leitelektrolyt zugesetzt werden.

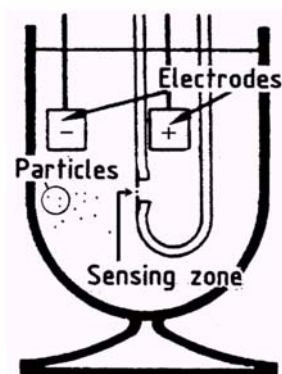


Abb. 2: Die Teilchengrösse wird beim Durchtritt durch die Kapillare als verringertes Stromsignal detektiert.

Optisches Mikroskop

Die zuverlässigste Teilchengrössen – Messmethode ist die optische Analyse der Teilchen mit dem Licht – oder Rasterelektronenmikroskop.

Sie trifft – bis auf die Eichung des Instrumentes – keine theoretischen Annahmen. Da die Teilchen von Hand vermessen werden müssen, ist die Methode sehr aufwendig und die Statistik hängt von den Bemühungen ab. Trotzdem kann damit die Teilchenmorphologie sehr genau untersucht werden. Für optische Methoden ist die Teilchengröße auf die verwendete Wellenlänge beschränkt, mit speziellen Hilfsmitteln (Fourier – Linse) bis auf $0,1 \mu\text{m}$.

Sedimentationswaage

Diese Messmethode macht sich die unterschiedliche Fallgeschwindigkeit verschieden grosser Teilchen in einer Flüssigkeit zunutze (nach Stokes). Das dispergierte Pulver sedimentiert auf einer Waage. Die Gewichtszunahme kann direkt gemessen und ausgewertet werden. Da im Sedimentationsgefäß alle dispergierten Teilchen gleichmässig verteilt sind, sedimentieren alle Teilchen gleichzeitig, die grossen Teilchen jedoch schneller (Abb. 3).

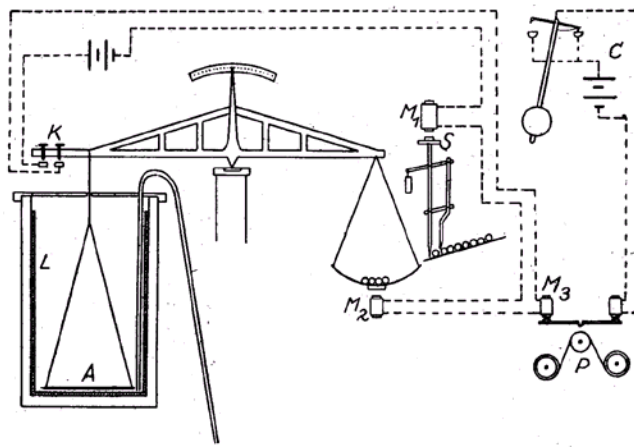


Abb. 3: Sedimentationswaage von Sven Oden:
L Sedimentationsgefäß, A Waagschale auf der sich das Sediment absetzt.

Spalt – Ultramikroskop

Der Tyndall - Effekt erlaubt die Beobachtung der Teilchen mit einem Spalt - Ultramikroskop. Die Einzelteilchen sind dabei in dispersen Systemen als Beugungsbilder erkennbar. Nach dem in Abb. 4 dargestellten Prinzip gelangen nur die von den Teilchen gebeugten Lichtstrahlen in das Mikroskop. Der Beobachter kann also nicht die wahre Gestalt erkennen. Die in der Einstellenebene des Mikroskops befindlichen Teilchen erscheinen als helle Punkte, während die darüber oder darunter liegenden nur als konzentrische Kreise erkennbar sind.

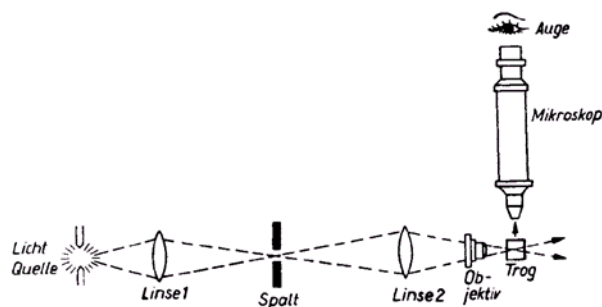


Abb. 4: Strahlengang im Spalt - Ultramikroskop

Die Teilchengröße lässt sich über die Brownsche Bewegung oder über die Anzahl Teilchen pro Gewicht eingesetztes Material innerhalb eines bestimmten Volumens ermitteln.

Zentrifugensedigraph mit
Röntgenstrahldetektor
(XDC)

Die Sedimentation wird durch einen Röntgen – Strahl verfolgt. Durch die Abschwächung des Strahles der relativ zum Dispergierungsmittel röntgenundurchlässigen Partikel kann auf den Sedimentationsverlauf geschlossen werden (Abb 5.).

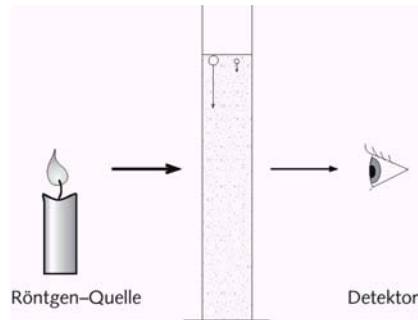


Abb. 5: Sedigraphen messen den Intensitätsverlust des Strahles durch einen Schlicker.

Dies ist für keramische Partikel die bevorzugte Methode, weil die Extinktion nicht von der Teilchengröße, sondern nur vom Volumen abhängt: 1 g kleine Teilchen absorbieren gleich viel wie 1 g grosse Teilchen (vgl. Lichtstreuung). Leider funktioniert diese Methode nicht für organische Suspensionen (Röntgentransparenz!).

BET – Oberflächenmethode

Da Flüssigkeiten oder Gase an Oberflächen adsorbieren, kann dadurch die Oberfläche eines Teilchens bestimmt werden. Besonders gut funktioniert diese Adsorption beim Siedepunkt der Flüssigkeit, bzw. des Gases, weil hier das Siedepunktgleichgewicht bereits sich durch geringe Einflüsse empfindlich ändert und deswegen eine erhöhte Zuverlässigkeit der Daten erlaubt.

Einfache Adsorptionsmodelle lassen das Adsorptionsgas (meist Stickstoff) mit der Oberfläche reagieren. Henry nahm eine Gleichgewichtskonstante an, welche bis zur vollständigen Belegung gleich bleibt. Das Langmuir – Adsorptionsmodell geht ebenfalls von einer Gleichgewichtskonstante aus. Berücksichtigt wird aber hier zusätzlich die noch freie Adsorptionsoberfläche, d.h. dass bei 75% Belegung die Reaktionskonstante sich auf 25% verringert (Abb. 6). Die Langmuir – Isotherme überschreitet also folglich nie den maximalen Belegungsgrad.

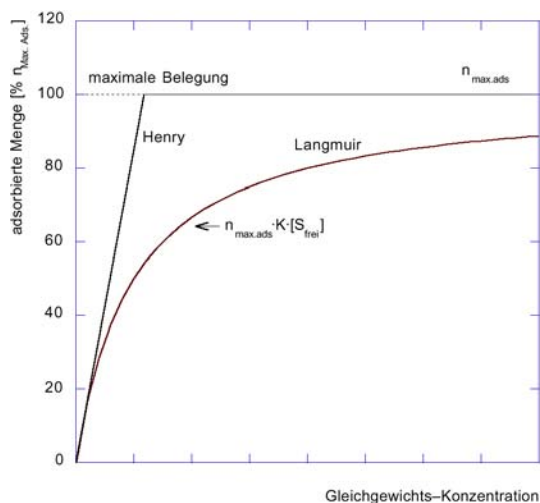


Abb. 6: Henry – und Langmuir – Isotherme

Das BET – Modell geht davon aus, dass prinzipiell zwei Adsorptionen an der Oberfläche möglich sind. Einerseits die direkte Belegung der Oberfläche durch Gasmoleküle mit einer bestimmten

Adsorptionskonstante, andererseits die Zweitbelegung der bereits belegten Oberfläche (2. Adsorptionskonstante). Die Kurven gleichen üblicherweise der Langmuir – Isotherme, können aber auch den maximalen Belegungsgrad überschreiten. Die adsorbierte Menge ist bei einem bestimmten Druck - Konzentrationsverhältnis proportional zur Oberfläche.

Ableitung der Teilchengrösse (Durchmesser) aus der BET – Oberfläche:
Aus der Messung der Gesamtoberfläche des Pulvers A_{BET} lässt sich die mittlere Teilchengrösse D errechnen.

$$A_{BET} = N \cdot \pi \cdot D^2 \quad \text{Anzahl Teilchen x Oberfläche ein Teilchen}$$

$$N = \frac{1}{V_{\text{Teilchen}} \cdot \rho} \quad \text{Anzahl Teilchen pro Gramm mit } V_{\text{Teilchen}} = \frac{D^3 \cdot \pi}{6}$$

Eingesetzt ergibt dies

$$A_{BET} = \frac{6}{D \cdot \rho} \quad \text{und umgeformt: } D = \frac{6}{A_{BET} \cdot \rho}$$

Diese Beziehung geht davon aus, dass die Teilchen kugelförmig, nicht porös und alle Oberflächen zugänglich sind.

*Teilchengrößen –
Bestimmung über die
Peakbreite der
Röntgenstrahl – Diffraktion
(XRD)*

Werden von einem Pulver die Bragg – Reflexe mit Röntgendiffraktion gemessen, so können idealerweise sehr schmale Peaks – erzeugt durch die Einheitszelle in den Kristalliten – gemessen werden. Sind die Kristallite jedoch sehr schmal, tritt aus optischen Gründen genau derselbe Unschärfe – Effekt auf wie bei der Mikroskopie in der Nähe der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes. Die Peaks werden verbreitert. Über die Peakbreite einer mit Pulver – Röntgendiffraktometrie gemessenen Probe kann die Kristallitgrösse anhand der Scherrer – Gleichung bestimmt werden:

$$\tau = \frac{\lambda}{\beta_{\tau} \cdot \cos \theta} \quad \text{Scherrer - Gleichung}$$

τ : Kristallitgrösse; λ : Wellenlänge Röntgenstrahl; β_{τ} : Verbreiterung Peak; θ : Streuwinkel

Durch diese Methode können Kristallitgrößen von 10 Å bestimmt werden. Die Grösse der kleinsten bestimmbar Kristallite hängt stark vom XRD – Gerät (Blenden) und vom Material ab (absorbiert die Röntgenstrahlung), liegt aber im Bereich < 50nm (Synchrotron noch grösser).

Die erhaltene Kristallitgrösse gibt allerdings nicht die Agglomeratgrösse der Kristallite wieder, d.h. also dass Pulveragglomerate nicht gemessen werden können.

**Unterschiedliche
Teilchengrößenmittel**

Die mittleren Teilchengrößen können unterschiedlich angegeben werden. Dies ist analog zu den verschiedenen Molekülmassen bei Polymeren. Wird die Teilchenanzahl betrachtet, so werden kleine Teilchen gleich gewichtet wie die grossen: Teilchengrößenmittel \bar{D}_N .

$$\bar{D}_N = \frac{\sum_i n_i \cdot D_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Teilchengrösse - Anzahlmittel}$$

Dies ist nicht unbedingt immer richtig: Bei Lichtstreuexperimenten sind die grossen Teilchen viel stärker sichtbar. Wird das Resultat mit \bar{D}_N verglichen, weicht das Ergebnis besonders bei breiten Verteilungen stark ab. Es wird dann das Gewichtsmittel \bar{D}_W bestimmt, bei dem die grösseren Teilchen wesentlich mehr gewichtet werden, nämlich mit D^3 :

$$\bar{D}_W = \frac{\sum_i n_i \cdot D_i^3}{\sum_i n_i} \quad \text{Teilchengrösse - Gewichtsmittel}$$

Zetapotential

Das Zetapotential des Pulvers in Funktion des pHs wird in diesem Praktikumsversuch elektroakustisch gemessen.

Wenn eine hochfrequente Schallwelle (~ 1 MHz) durch eine Dispersion läuft, werden die Teilchen mit der gleichen Frequenz wie die Welle in Schwingung versetzt. Schneller als die Bewegung der Teilchen selbst ist die entsprechende Bewegung der diffusen Ionenschicht (Abb. 7).

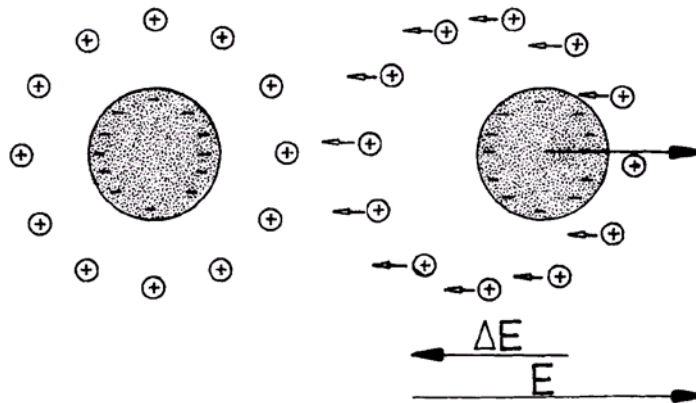


Abb. 7: Relaxations – oder Polarisierungseffekt. Durch die entgegengesetzte Bewegung von kolloidalen Teilchen und deren Gegenionen wird ein Polarisationsfeld ΔE induziert, welches dem angelegten Feld E entgegengerichtet ist.

Dadurch wird jedes Teilchen mit seiner Ionenhülle zu einem kleinen Dipol, der ständig seine Richtung ändert. In einem bestimmten Zeitpunkt weisen aber die Dipole in eine Richtung, so daß ein messbares elektrisches Feld entsteht. Das Feld wird durch zwei Elektroden detektiert und quantifiziert: Das Kolloidvibrationspotential (colloid vibration potential, CVP) wird gemessen.

Bei den akustophoretischen Messungen wird der umgekehrte Effekt ausgenutzt. Ein elektrisches Wechselfeld wird zwischen zwei Elektroden an die Dispersion angelegt. Es erzeugt eine Schallwelle gleicher Frequenz – ähnlich wie beim piezoelektrischen Effekt von Kristallen. Gemessen wird die elektrokinetische Schallamplitude (electrokinetic sound amplitude, ESA).

Aus den gemessenen Daten in Kombination mit der Viskosität des Dispergiermedium und der Teilchengrösse und – masse kann daraus das Zetapotential errechnet werden.

Aufgabenstellung

Die BET – Oberflächenmethode und ein Zentrifugensedigraph mit Röntgenstrahldetektor (XDC) sollen auf ein unterschiedlich dispergiertes Al_2O_3 Pulver zur Partikelgrössenbestimmung angewendet werden. Die Resultate der beiden Methoden sollen verglichen und interpretiert werden.

Der Zetapotentialverlauf für einen Schlicker mit 2 Vol% Feststoffgehalt des selben Pulvers soll über den pH – Bereich von 4 bis 11 bestimmt werden.

Anleitung

BET:

Al₂O₃ Pulver wird in den Messkolben (halbvoll) auf der Mikrowaage eingewogen und danach die Oberfläche im BET gemessen.

XDC:

Ein Schlicker (200 ml, 2 Vol% Al₂O₃, Dichte = 3.98 g/ cm³) wird hergestellt. Davon werden **150 ml** mit Ultraschall dispergiert (Dauer 10 min, Amplitude 80 %, 0.8 s an, 0.8 s aus). Von diesen 150 ml werden 75 ml separiert für die Zetapotentialmessung.

Die Partikelgrösse der verschieden behandelten Schlicker wird mit XDC gemessen.

CVP:

Der Probenbehälter wird mit ultraschallbehandeltem Schlicker (siehe oben) gefüllt und die Zetapotentialmessung über den pH – Bereich von 4 bis 11 mit 7 Messpunkten durchgeführt.

Bericht

Der Bericht muss folgende Punkte enthalten:

- Kurze Einführung (1/2 Seite)
- Skizze Apparaturen, Beschreibung
- genaues Vorgehen inkl. Messparameter, detaillierte Bezeichnungen Pulver und Apparate (Vergangenheitsform!)
- Ergebnisse (Kurven von XDC, CVP, BET)
- Diskussion (Vergleich Ergebnisse), Interpretation eventuell unterschiedlicher Ergebnisse
- Schlussfolgerungen in einigen Sätzen

Literatur

W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, „Colloidal Dispersions“, Cambridge University Press, 1989

A. Jillavenkatesa, S. J. Dapkunas, L. – S. H. Lum, “Particle Size Characterization”, U. S. Government Printing Office, Washington, 2001