

# PARTIKEL

Aktuelle Fachbeiträge von QUANTACHROME

# WELT

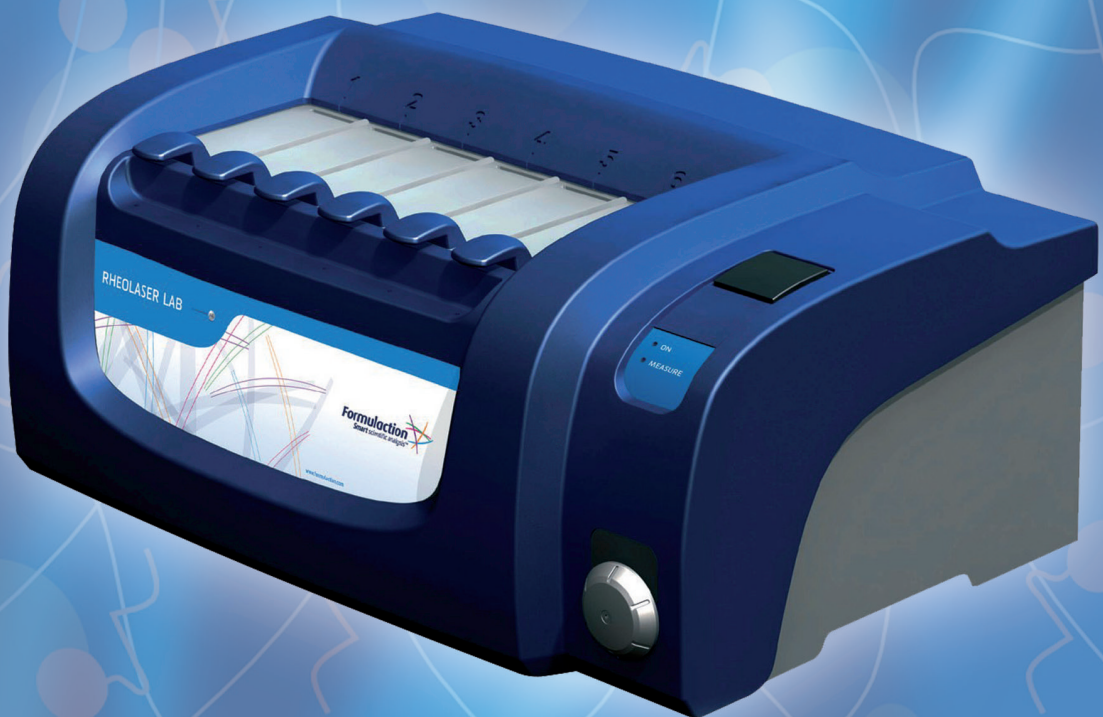
Ausgabe 11 • Oktober 2009

**Herstellung transparenter  $\alpha$ -Aluminium-oxidsuspensionen bei der Echtzerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen**

**Partikelgröße und Partikelform von Bohrflüssigkeiten**

**Neue QUANTACHROME-Homepage mit mehr Informationen zu Messmethoden, Applikationen und Analysegeräten**

**Weltneuheit!  
Mikro-rheologische Untersuchungen von Dispersionen mit dem RHEOLASER**



Liebe Leserinnen und Leser,

Schwerpunkte der PARTIKELWELT 11 sind Online-Messungen mit dem TURBISCAN und dem DT-1200, die Kombination von Partikelgrößen- und -formanalyse sowie der neue RHEOLASER für mikro-rheologische Untersuchungen. Lesen Sie einen Beitrag von der Technischen Universität Braunschweig (S. Breitung-Faes, A. Kwade) über die Online-Analyse konzentrierter Dispersionen. Mit dem TURBISCAN On Line war es bei den Mahlprozessen möglich, die Lichtdurchlässigkeit von Dispersionen als Produkteigenschaft online zu erfassen. Mit dem DT-1200 wurde dabei der Mahlprozess durch Partikelgrößenmessung in Originalkonzentration vom Mikrometerbereich bis zu ca. 10 Nanometern zusätzlich charakterisiert.



Der RHEOLASER stellt ein weltweit neues Messprinzip zur mikro-rheologischen Charakterisierung von weichen Materialien dar. Hochkonzentrierte Dispersionen oder Gele, Polymere oder Schäume können mit der im RHEOLASER realisierten MS-DWS-Methode mikro-rheologisch charakterisiert werden. Grundlagen und theoretische Basis des neuen RHEOLASER werden in dieser PARTIKELWELT erstmals vorgestellt. Die neue Messmethode steht im LabSPA - Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse - für Test- und Auftragsmessungen sowie für Methodenentwicklungen zur Verfügung.

Im November 2009 findet unser Weiterbildungsseminar zur Partikelgrößen- und -formanalyse, der Charakterisierung von Dispersionen in Originalkonzentration sowie der Oberflächen- und Porenanalyse statt. Nutzen Sie die Möglichkeit, sich über Fragen zu den Messmethoden und Erfahrungen auszutauschen sowie Ihre konkreten eigenen Fragestellungen direkt mit uns zu besprechen. Vor Ort werden wir neben unserem Wissen auch die neueste Messtechnik, wie DT-1200, RHEOLASER und TURBISCAN sowie die neue CILAS-Gerätegeneration zur Verfügung haben.

Trotz der teilweise schwierigen Wirtschaftssituation von Kunden und Geräteinteressenten bleibt QUANTACHROME auch im Jahr 2009 auf Erfolgskurs. Sämtliche Mitarbeiter(innen) sind bestrebt, Ihnen durch schnelle, freundliche, zuverlässige Beratung und entsprechenden Service bei Ihren Aufgabenlösungen behilflich zu sein. Das Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse - LabSPA - konnte auch in jüngster Zeit die Anzahl von Test- und Auftragsmessungen weiter steigern. Dies werten wir als Beleg für unsere großen Anstrengungen, im Bereich Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen mit einer erweiterten Gerätebasis, zusätzlichem Wissen und neuen Erfahrungen für Sie da zu sein. Wir danken Ihnen für Ihr Vertrauen.

Ich wünsche Ihnen Erfolg bei der Arbeit und persönlich alles Gute,

Ihr Dr. Dietmar Klank

## Inhalt

Impressum . . . . .	2
Herstellung transparenter $\alpha$ -Aluminiumoxid-suspensionen bei der Echtzerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen . . . . .	3
<b>Weltneuheit!</b> Mikro-rheologische Untersuchungen von Dispersionen mit dem RHEOLASER . . . . .	7
QUANTACHROME auf den Spuren von Joseph von Fraunhofer - oder - Die Beugung des Lichts . . . . .	10
Partikelgröße und Partikelform von Bohrflüssigkeiten . . . . .	13
Neue QUANTACHROME-Homepage mit mehr Informationen zu Messmethoden, Applikationen und Analysegeräten . . . . .	16
QUANTACHROME PowderTechNotes . . . . .	18
Messen und Seminare . . . . .	19

### Impressum

Herausgeber:  
Quantachrome GmbH & Co. KG  
Rudolf-Diesel-Straße 12  
85235 Odelzhausen  
Telefon +49 8134-9324-0  
Telefax +49 8134-9324-25  
info@quantachrome.de  
www.quantachrome.eu.com

Redaktion:  
Dr. Dietmar Klank

Abbildungen:  
Quantachrome GmbH & Co. KG, CILAS, FORMULACTION, Fotolia

# Herstellung transparenter $\alpha$ -Aluminiumoxidsuspensionen bei der Echtzerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen

S. Breitung-Faes, A. Kwade, s.breitung@tu-bs.de

Institut für Partikeltechnik, TU Braunschweig,  
Volkmaroder Str. 5, 38104 Braunschweig

Nanopartikeln erschließen aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften immer mehr Anwendungsfelder in den unterschiedlichsten Industriezweigen. Neben der chemischen Synthese und Redispersierung der Partikel besteht die Möglichkeit, Nanopartikeln durch Echtzerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen zu erzeugen. Dabei wurde der Fokus in den letzten Jahren auf die Untersuchung des Einflusses der Prozess- und Mühlenparameter sowie der Stabilisierungsadditive auf die Produktfeinheit gelegt [1-5]. Die Prozessparameter beeinflussen im Wesentlichen die Produktqualität im Hinblick auf die Partikelgröße sowie deren Verteilungsbreite und auf die Produktkontamination durch Mahlkörperverschleiß. Eine Kontrolle der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen ist durch Stabilisierung der Nanopartikeln gegen Agglomeration sowie zur Steuerung der Viskosität unerlässlich.

Im Hinblick auf eine Optimierung des Zerkleinerungsprozesses wurde in neuesten Untersuchungen eine mehrstufige Zerkleinerung durchgeführt. Dabei wurde der zweite Zerkleinerungsschritt hinsichtlich der Produkteigenschaft Transparenz optimiert. Vorangegangene Untersuchungen zur Transparenz ergaben bei einer einstufigen Zerkleinerung

eine starke Abhängigkeit der Transparenz von der Partikelgrößenverteilung des Produktes. Diese hing wiederum stark von der eingesetzten Mahlkörpergröße ab [6, 7].

## Einleitung

Nanopartikelartige Suspensionen können mittels aufbauender Verfahren, wie nasschemischer Synthese oder Flamm-*pyrolyse* mit anschließender Dispergierung erzeugt werden. Alternativ können Zerkleinerungsverfahren verwendet werden, die allerdings aufgrund höherer Kosten gegenüber mittels Flamm-*pyrolyse* hergestellten Nanopartikeln bisher nur für Nischenprodukte Anwendung finden. Im Wesentlichen werden für die Nasszerkleinerung Rührwerkskugelmühlen eingesetzt, da diese für den Bruch der Nanopartikeln ausreichend hohe Beanspruchungsintensitäten bei gleichzeitig hohen Beanspruchungshäufigkeiten, d.h. vielen Beanspruchungen pro Zeit und Volumen, bereit stellen. Diese Echtzerkleinerung ist dabei zu unterscheiden von der Dispergierung synthetisch hergestellter Nanopartikeln in Rührwerkskugelmühlen.

Für viele Anwendungszwecke werden nanoskalige, transparente, aber noch gut verarbeitbare Oxidsuspensionen gefordert. Sie finden ihren Einsatz in



DT-1200 zur Partikelanalyse

besonders widerstandsfähigen und/oder UV-beständigen Beschichtungen oder für moderne elektronische Printmedien. Die Herstellung von transparenten Oxidsuspensionen mittels Dispergierung in Rührwerkskugelmühlen konnte bereits gezeigt werden [8]. Breitung-Faes und Kwade [6, 7] zeigten jedoch, dass transparente Suspensionen mittels Echtzerkleinerung hergestellt werden können.

## Material und Methoden

Als Mahlgut wurde ein  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit der Bezeichnung Martoxid MZS 1 von der Martinswerk GmbH verwendet, welches einen Medianwert von 1,9  $\mu\text{m}$  aufweist. Für die elektrostatische Stabilisierung des Aluminiumoxids in wässriger Phase wurde Salpetersäure verwendet. Der pH-Wert wurde während der gesamten Versuchsdauer konstant auf pH=5 eingestellt, um ein hohes Zeta-Potential und damit hohe repulsive elektrostatische Kräfte sicher zu stellen [7]. Das Zeta-Potential wurde dabei mittels elektroakustischer Spektrometrie im DT-1200 gemessen [9].

Bei allen Versuchen wurde die Mühle, eine Labstar LS 1 (Netzsch Feinmahltechnik GmbH), in Kreisfahrweise betrieben. Abbildung 1 zeigt diesen Aufbau. Das Stabilisierungsadditiv wurde im Rührbehälter nach Bedarf zudosiert. Der Rührbehälter diente ebenfalls zur Probenahme während eines Versuches. Die Proben wurden mittels Ultraschall-Extinktion (DT-1200) hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung untersucht. In den Kreislauf integriert war ein TURBISCAN On Line, welcher während der gesamten Versuchsdauer die Transmission und die Rückstreuung des eingestrahlten Laserlichts aufnahm.

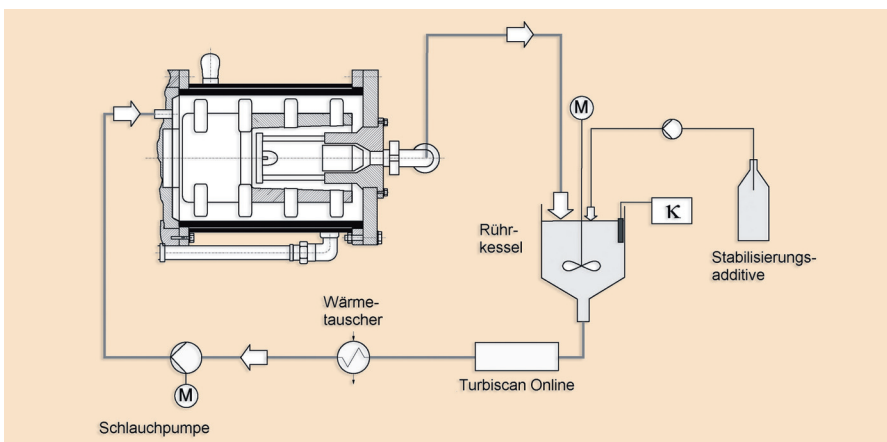


Abbildung 1 Versuchsaufbau für die Nanozerkleinerung mit TURBISCAN On Line im Kreislauf

### Ergebnisse

Für die Beschreibung von Zerkleinerungsprozessen in Rührwerkskugelmühlen wird als Bezugsgröße die spezifische Energie  $E_m$  gewählt:

$$E_m = \frac{\int_0^t (P(t) - P_0) dt}{m_{MG}} \quad (1)$$

Dabei sind  $P(t)$  die zeitabhängige Leistungsaufnahme,  $P_0$  die Leerlaufleistung der Mühle ohne Mahlkörper und  $m_{MG}$  die Mahlgutmasse.

Um den Mahlkörperverschleiß für die Nanozerkleinerung zu senken und das Spektrum der zur Verfügung stehenden Betriebsparameter, vor allem bei der Mahlkörpergröße, zu erweitern, wurden die gezeigten Versuche zweistufig durchgeführt:

In einem **Vorzerkleinerungsschritt** wurde das 1,9- $\mu\text{m}$ -Ausgangsmaterial mit 400  $\mu\text{m}$  großen Aluminiumoxidmahlkörpern bis auf einen Medianwert von etwa 100 nm zerkleinert. Diese art-eigene Vorzerkleinerung führt zu einer nahezu kontaminationsfreien Suspension. Die Vorzerkleinerung wurde mit einer Feststoffmassenkonzentration von  $c_m = 20\%$  durchgeführt.

Für den **Hauptzerkleinerungsschritt** wurde die Suspension aus dem Vorzerkleinerungsschritt auf eine Konzentration von  $c_m = 10\%$  verdünnt. Die Hauptzerkleinerung wurde in mehreren Versuchen unter Variation der Mahlkörpergröße und der Umfangsgeschwindigkeit durchgeführt. Als Mahlkörper wurden verschleißarme yttriumstabilisierte Mahlkörper der Größen 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  und 400  $\mu\text{m}$  eingesetzt.

Die zweistufige Zerkleinerung bietet Vorteile sowohl im Hinblick auf die Verschleißminimierung als auch im Hin-

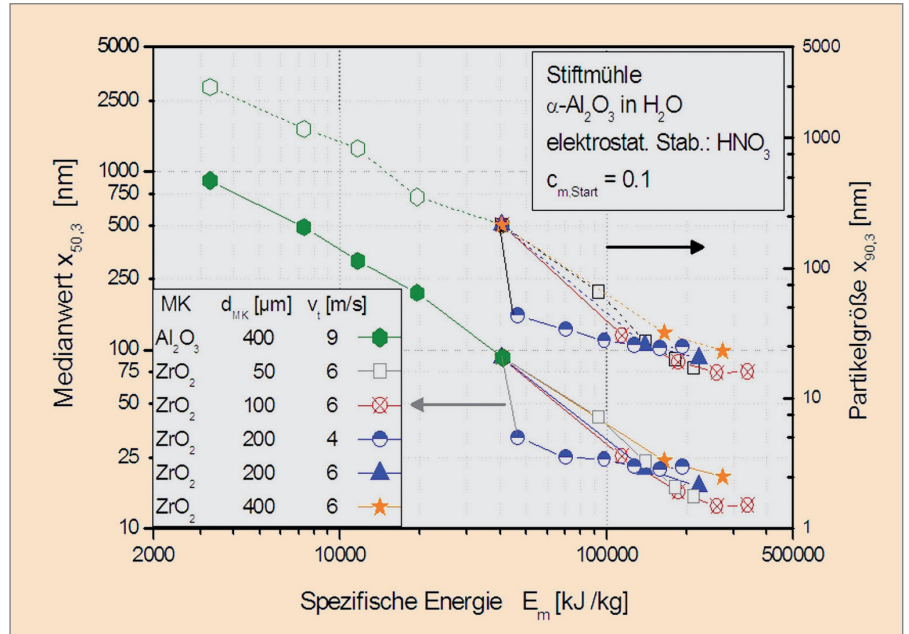


Abbildung 2 Medianwert und  $x_{90}$ -Wert in Abhängigkeit von der spezifischen Energie

blick auf den spezifischen Energieeintrag. Die Ergebnisse hinsichtlich des Medianwertes und des  $x_{90}$ -Wertes der zweistufigen Zerkleinerungen sind in Abbildung 2 dargestellt. Die grünen Sechsecke verdeutlichen die charakteristischen Partikelgrößen für die Vorzerkleinerung mit den Aluminiumoxidmahlkörpern. Wie Tabelle 1 zeigt, führt bereits die Vorzerkleinerung zu einer deutlichen Abnahme der Breite der Partikelgrößenverteilung. Im Hauptzerkleinerungsschritt nimmt die Breite der Produktpartikelgrößenverteilung für alle eingesetzten Mahlkörpersorten weiter ab. Ebenso werden mit allen Mahlkörpersorten Medianwerte von ca. 20 nm erzielt. Energetisch sehr effektiv sind 200- $\mu\text{m}$ -Mahlkörper mit einer sehr geringen Umfangsgeschwindigkeit von 4 m/s.

Analog zu den Produktfeinheiten in Abbildung 2 ist in Abbildung 3 die mit dem TURBISCAN On Line gemessene Transmission über der spezifischen

Energie dargestellt. Abweichend von der gemessenen Partikelgröße sind sehr große Unterschiede zwischen den einzelnen Betriebsparametern zu erkennen. Die höchste Transmission weist der Versuch mit 4 m/s Umfangsgeschwindigkeit und 200  $\mu\text{m}$  großen Mahlkörpern auf. Abbildung 4 zeigt die Entwicklung der Transparenz bei diesem Versuch. Nach der Vorzerkleinerung ist die Suspension opak, während sie im Hauptzerkleinerungsschritt fortschreitend transparenter wird.

Aus Abbildung 3 wird ersichtlich, dass nicht wie erwartet die kleinsten Mahlkörper zu den besten Transmissionswerten führen. Dieser Zusammenhang lässt sich aus der Zunahme der Feststoffkonzentration aufgrund des Mahlkörperverschleißes sowie der Partikelgröße der Verschleißpartikel erklären, welche sich über das Lambert-Beer-Gesetz bestimmen lassen, sofern die Feststoffkonzentration der Suspension bekannt ist [10].

	0 kJ/kg	50.000 kJ/kg	200.000 kJ/kg				
		Vorzerkleinerung	$d_M = 50 \mu\text{m}$ $v_t = 6 \text{ m/s}$	$d_{MK} = 100 \mu\text{m}$ $v_t = 6 \text{ m/s}$	$d_{MK} = 200 \mu\text{m}$ $v_t = 4 \text{ m/s}$	$d_{MK} = 200 \mu\text{m}$ $v_t = 6 \text{ m/s}$	$d_{MK} = 400 \mu\text{m}$ $v_t = 6 \text{ m/s}$
$\frac{X_{90} - X_{10}}{X_{50}}$	1,7	0,97	0,31	0,35	0,29	0,35	0,37

Tabelle 1 Veränderung der Breite der Partikelgrößenverteilung

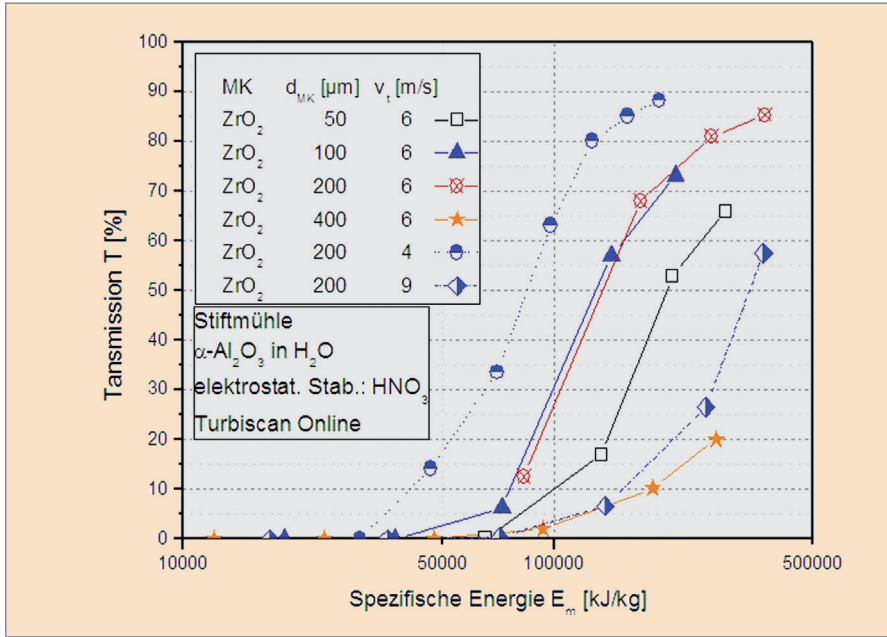


Abbildung 3 Abhängigkeit der Transparenz von der spezifischen Energie für die Hauptzerkleinerung



Abbildung 4 Fotos der Suspensionen nach 46.000 kJ/kg, 100.000 kJ/kg, 158.000 kJ/kg und 198.000 kJ/kg spezifischen Energieeintrag für  $d_{MK} = 200 \mu\text{m}$  und  $v_t = 4 \text{ m/s}$

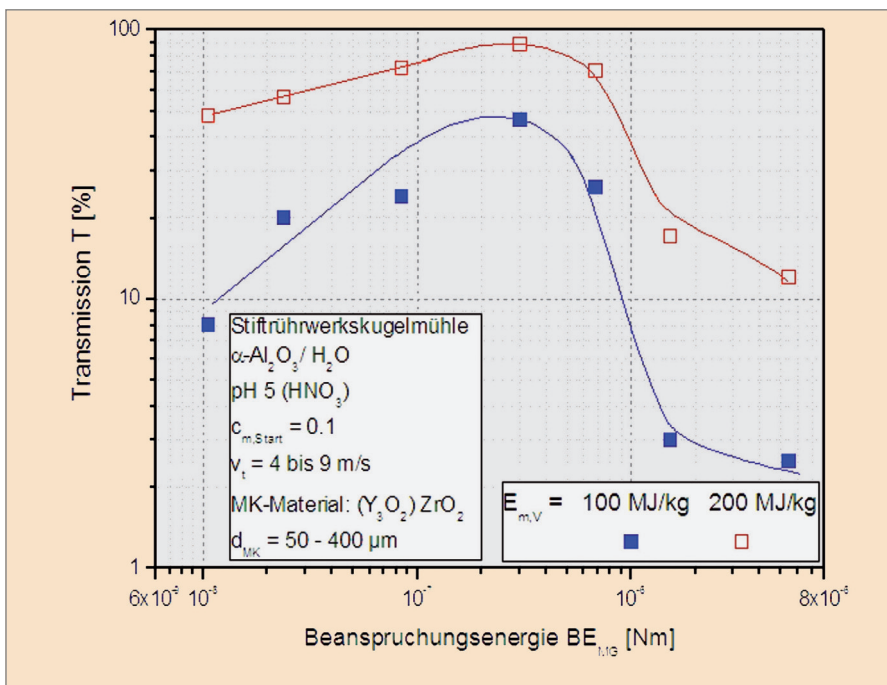


Abbildung 5 Transmission in Abhängigkeit der Beanspruchungsenergie für konstante spezifische Energieeinträge bei der Hauptzerkleinerung

Die Eigenschaft Transmission lässt sich in gleicher Weise optimieren wie die Produkteigenschaft Partikelgröße. Für die Ermittlung optimaler Versuchsparmeter hinsichtlich der Partikelgröße entwickelte Kwade das Modell der Beanspruchungsenergie [11]. Die Beanspruchungsenergie ist im Prinzip ein Maß der kinetischen Energie, die von den Mahlkörpern auf das Mahlgut übertragen wird. Sie hängt von den Größen Mahlkörperdurchmesser  $d_{MK}$ , -dichte  $\rho_{MK}$  und -E-Modul  $E_{MK}$  sowie Rotorumfangsgeschwindigkeit  $v_t$  und E-Modul des Mahlgutes  $E_{MG}$  ab.

$$BE_{MG} = d_{MK}^3 \cdot \rho_{MK} \cdot v_t^2 \cdot \left(1 + \frac{E_{MG}}{E_{MK}}\right)^{-1} \quad (2)$$

Wird der Medianwert in Abhängigkeit der Beanspruchungsenergie für konstante spezifische Energien dargestellt, ergeben sich Minimumkurven. Die optimale Beanspruchungsenergie kann im Minimum abgelesen werden. Durch Wahl der optimalen Beanspruchungsenergie wird die höchste Produktfeinheit für einen konstanten spezifischen Energieeintrag erzielt. Abbildung 5 zeigt die Transmission als Produktqualität statt der Partikelgröße in Abhängigkeit der Beanspruchungsenergie für zwei konstante spezifische Energien. Es resultieren Maximumkurven. Für hohe Beanspruchungsenergien ergeben sich aufgrund großer Verschleißpartikel und hohen Verschleißwerten [12, 13] niedrige Transmissionswerte. Für sehr kleine Beanspruchungsenergien liegen zwar kleine Verschleißpartikeln vor, jedoch ist die Verschleißmasse größer als bei größeren Beanspruchungsenergien, da sehr kleine Mahlkörper zum einen viel Oberfläche für Verschleißvorgänge bieten und zum anderen eine höhere Beanspruchungshäufigkeit der Mahlkörper vorliegt.

Die Optimierung der Produkteigenschaft Transparenz geht somit einher mit der Optimierung des Mahlkörperverschleißes. So ist beispielsweise bei sehr langen Zerkleinerungszeiten zu beobachten, dass die Transmission aufgrund der zunehmenden Verschleißmenge und der stagnierenden Zerkleinerung wieder abnimmt. Die Online-

Erfassung der Transmission bietet somit eine elegante Lösung, den Zerkleinerungsprozess zum optimalen Zeitpunkt zu beenden.

### Zusammenfassung

Die Echtzerkleinerung von Schmelzkorund bis in den Nanometerbereich mit Rührwerkskugelmöhlen konnte schon mehrfach gezeigt werden. Neueste Untersuchungen weisen darauf hin, dass über gezielte Einstellung der Partikelgrößenverteilungsbreite und der Minimierung des Mahlkörperverschleißes Aluminiumoxid-Suspensionen mit Transmissionswerten über 90 % in Rührwerkskugelmöhlen herstellbar sind. Eine enge Partikelgrößenverteilung lässt sich reproduzierbar über eine zweistufige Zerkleinerung erzeugen. Die zweistufige Zerkleinerung bietet dabei nicht nur Vorteile hinsichtlich der Breite der entstehenden Partikelgrößenverteilung, sondern auch hinsichtlich der Energieeffizienz.

Bei der zweistufigen Zerkleinerung wurde in einem ersten Schritt mit arteiligen Mahlkörpern ein mikrometergro-

ßes Ausgangsmaterial auf ca. 100 nm nahezu kontaminationsfrei zerkleinert. In dem Hauptzerkleinerungsschritt konnte durch gezielte Variation der Betriebsparameter eine optimale Betriebsparameterkonstellation für einen möglichst hohen Transmissionswert der Suspension gefunden werden. Zur Ermittlung dieser Parameter wurde das Modell der Beanspruchungsenergie herangezogen. Es zeigte sich dabei, dass die Transmission im Wesentlichen von der Masse des Mahlkörperverschleißes und der Größe der Verschleißpartikel abhängt.

Die Transmissionsmessung mit dem TURBISCAN On Line bietet eine elegante und robuste Art der Prozessüberwachung im Hinblick auf die Produkteigenschaft Transparenz.

### Literatur

[1] S. Mende, F. Stenger, W. Peukert, J. Schwedes, Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills, *Powder Technology*, 132 64-73, 2003.  
 [2] S. Mende, F. Stenger, W. Peukert, J. Schwedes, Production of sub-micron particles by wet comminution in stirred media mills, *J. of Materials Science*, 5223-5226, 2004.  
 [3] F. Stenger, S. Mende, J. Schwedes, W. Peukert, Nanomilling in stirred media mills, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 4557-4565, 2005.

[4] S. Breitung-Faes, A. Kwade, Einsatz unterschiedlicher Rührwerkskugelmöhlen für die Erzeugung von Nanopartikeln, *Chemie Ingenieur Technik*, 79, 241-248, 2007.  
 [5] S. Breitung-Faes, A. Kwade, Nano particle production in high-power-density mills, *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 390-394, 2008.  
 [6] S. Breitung-Faes, A. Kwade, Produktgestaltung bei der Nanozerkleinerung durch Einsatz kleinster Mahlkörper *Chemie Ingenieur Technik*, 81, 767-774, 2009.  
 [7] S. Breitung-Faes, A. Kwade, Einsatz kleinster Mahlkörper für die Nanozerkleinerung, *Produktgestaltung in der Partikeltechnologie*, Band 4 265-278, 2008.  
 [8] S. Pilotek, Tailoring Nanoparticles for coating applications, presented at European Coating Show, Nürnberg, 2005.  
 [9] A. S. Dukhin, P. J. Goetz, *Ultrasound for Characterizing Colloids, Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology*, Elsevier, 2002.  
 [10] S. Breitung-Faes, A. Kwade, Production of transparent alumina suspensions by real grinding, presented at European Symposium on Comminution and Classification, Helsinki, 2009.  
 [11] A. Kwade, A stressing model for the description and optimization of grinding processes, *Chem. Eng. Technol.*, 26, 199/205, 2003.  
 [12] H.-H. Stender, Einfluß von Größe und Bauart auf die Zerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen, Dissertation, TU Braunschweig, 2002.  
 [13] S. Breitung-Faes, Optimierungspotential bei der Herstellung keramischer Nanopartikeln in Rührwerkskugelmöhlen, Dissertation, TU Braunschweig, 2009.

## QUANTACHROME-Messtechnik für Mahlprodukte



## Mikro-rheologische Untersuchungen von Dispersionen mit dem RHEOLASER

**M**it dem RHEOLASER von FORMULACTION sind neuartige Möglichkeiten zur Charakterisierung von weichen Stoffsystemen, z. B. Gele, Kolloide, Polymere oder Schäume, verfügbar. Das Messprinzip und Messgerät wird hier erstmals vorgestellt. Mit einem Einführungs-Sonderpreis für den RHEOLASER bis 30.06.2010, Test- und Auftragsmessungen im LabSPA sowie der Offerte für die Miete dieses Analysegerätes unterstützt QUANTACHROME wissenschaftliche Projekte mit dieser Weltneuheit.

Unter Rheologie versteht man die Lehre vom Deformations- und Fließverhalten der Stoffe, wobei die Viskosität ein Maß für den Fließwiderstand ist. Dieser wird durch innere Reibung von Molekülen, Partikeln oder Strukturen eines Materials verursacht. Mit der Mikro-Rheologie sind neue Möglichkeiten zur Charakterisierung von weichen Stoffsystemen, wie Gele,

Abbildung 2  
RHEOLASER Lab als  
Weltneuheit für mikro-  
rheologische Untersuchungen



Kolloide, Polymere, Schäume u.a., verfügbar. Mikro-rheologische Untersuchungen stellen die schwachen Wechselwirkungen innerhalb von Multikomponentensystemen in den Fokus. Durch mikro-rheologische Untersuchungen werden die visko-elastischen Eigenschaften von strukturierten weichen Stoffsystemen untersucht (Abbildung 1).

Die meisten weichen Stoffsysteme zeigen ein viskoelastisches Verhalten, d.h. sie verhalten sich nicht-newtonsch. Dieses makroskopische viskoelastische Verhalten kann zeitabhängig untersucht werden, z. B. mit einem Oszillationsrheometer. Hierbei wird eine Kraft in das System eingebracht, um die elastischen und viskosen Eigenschaften zu bestimmen. Die mikro-rheologische Charakterisierung solcher Stoffsysteme verhindert solche teilweise problematische Kraftausübung und stellt die Eigenbewegung kleiner Partikel in den Mittelpunkt der Untersuchung. Auf dieser Basis arbeitet der RHEOLASER (Abbildung 2).

Die kleinen Partikel üben im RHEOLASER ihre Bewegungen aufgrund der thermischen Energie als Brown'sche Molekularbewegung ohne jedwede zusätzliche Kraft aus oder aber in das System wird eine definierte Kraft eingebracht und die Partikel werden dadurch zu zusätzlichen Bewegungen angeregt. Einen Vergleich von Rheologie und Mikro-Rheologie verdeutlicht Tabelle 1.



Abbildung 1 Schematische Darstellung von schwachen Wechselwirkungen und Strukturen in weichen Multikomponent-Stoffsystemen

	Rheologie	Mikro-Rheologie
Scher-Stress	mechanische Energie	thermische Energie
Detektor	Drehmoment-Motor	Partikelbewegung
Maßstab	makroskopisch	mikroskopisch
Messung	Kraft eintragend	berührungslos

Tabelle 1 Vergleich von rheologischen und mikro-rheologischen Untersuchungen

Mit der Multi-Speckle Diffusing Wave Spectroscopy (MS-DWS) hat die französische Firma FORMULACTION eine Messmethode entwickelt, welche die klassische dynamische Lichtstreuung auf konzentrierte und opake Dispersionen anwendbar macht. Das Messprinzip MS-DWS wird von FORMULACTION auch bei der Analyse des Trocknungsverhaltens von Filmen und anderen dünnen Schichten angewendet und ist in PARTIKELWELT 7, S. 13 ff., kurz beschrieben. Der Gedanke zur Entwicklung des RHEOLASER war nun die Übertragung der „Beobachtung“ von Partikeln zur Analyse des Trocknungsverhaltens flüssiger Dispersionen auf die Beschreibung mikro-rheologischer Phänomene. Möglich ist dabei, auf Grundlage der verallgemeinerten Stokes-Einstein-Beziehung, die Bestimmung der Moduln  $G'$  und  $G''$ . Die hierzu notwendigen Partikel sind in den zu charakterisierenden Dispersionen vorhanden oder werden als Tracer-Partikel in eine Dispersion eingebracht und analysiert.

In Abbildung 3 ist das Grundprinzip der neuen mikro-rheologischen Messmethode dargestellt. Laserlicht wird in die Dispersion eingestrahlt und resultierende Speckle-Bilder zeitabhängig aufgenommen. Diese Speckle-Bilder entstehen durch die Lichtrückstreuung und Überlagerung von Lichtwellen in Abhängigkeit von den Partikelbewegungen in der Dispersion. Die Rückstreuung ist von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig: Zu den Streueigenschaften der Dispersion gehören Konzentration, Partikelgröße, Brechungsindex und Absorptionseigenschaften. Diese Parameter müssen nicht bekannt sein, da bei der MS-DWS zeitabhängig analysiert werden kann und somit Änderungen im System verfolgt werden. Diese zeitabhängige Analyse der Speckle-Bilder (Abbildung 4) über patentierte Algorithmen führt zu einer Dekorrelationsfunktion  $d_2(t)$ , aus der weiterführende Berechnungen bis zur Bestimmung des mittleren Quadrats der Partikelverschiebung resultieren. Die Eigenschaften der weichen Materialien, Gele, Polymere u.a., beeinflussen genau dieses mittlere Verschiebungsquadrat der Partikel.

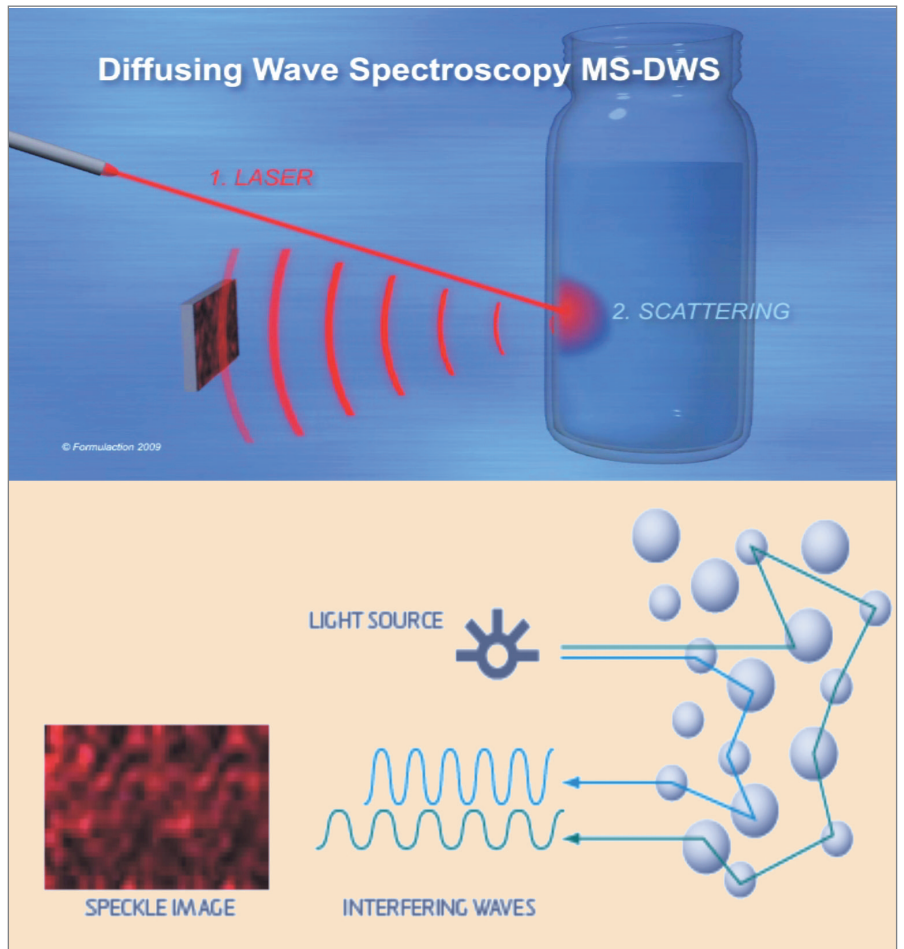


Abbildung 3 Grundprinzip der mikro-rheologischen Methode des RHEOLASER

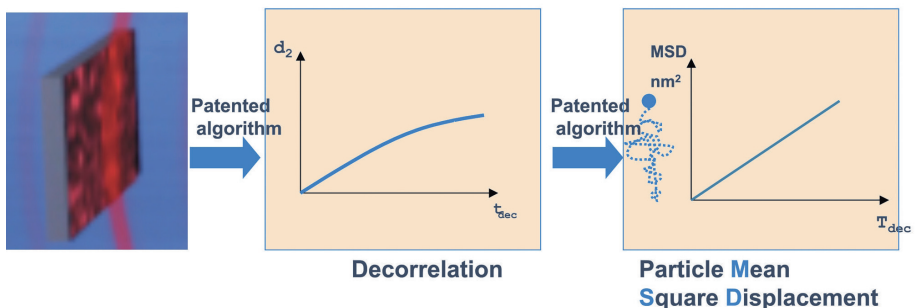


Abbildung 4 Verarbeitung der zeitabhängigen Speckle-Bilder mit dem RHEOLASER

In einer rein viskosen Flüssigkeit können sich die Partikel nur in Abhängigkeit von den Partikeleigenschaften und der Viskosität der Flüssigkeit frei bewegen. In einer visko-elastischen Umgebung dagegen ist eine solche freie Partikelbewegung nicht möglich, die Partikelverschiebung hängt wesentlich auch von den elastischen Eigenschaften der Umgebung ab.

Abbildung 5 verdeutlicht den Ablauf der Berechnungen. Aus der Messung selbst resultiert die Dekorrelationsfunktion  $d_2(t)$ , aus der die Funktion des

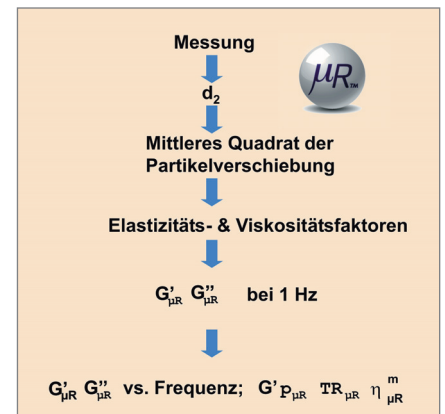


Abbildung 5 Berechnung mikro-rheologischer Parameter aus den Messdaten des RHEOLASER



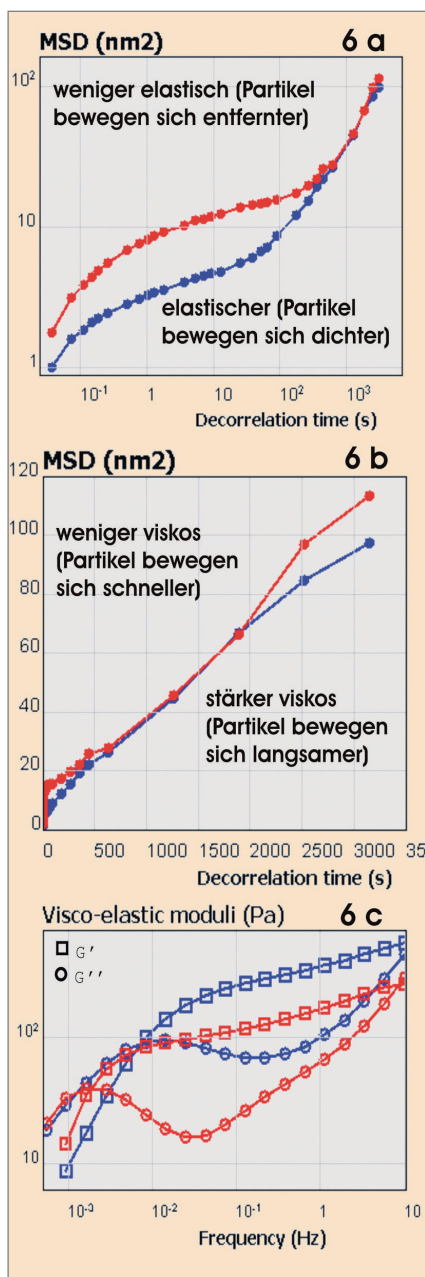


Abbildung 6  
 Berechnung mikro-rheologischer Parameter für Mayonnaisen unterschiedlicher Produktqualität: Mayonnaise 1 (rot) und Mayonnaise 2 (blau)

mittleren Quadrates der Partikelverschiebung berechnet wird. Dies kann für praktische Belange bereits das Ziel der Messung sein, da diese Funktion unterschiedliche visko-elastische Eigenschaften verdeutlicht und sich Proben anhand dieser Funktion vergleichen lassen. Die Probenunterschiede können theoretisch untermauert und erklärt werden, indem aus der Funktion der mittleren Quadrate der Partikelverschiebung die frequenzabhängige Berechnung des Schubmoduls erfolgt.

	Elastizitätsfaktor (EF)	Viskositätsfaktor (VF)
Einheiten	nm <sup>2</sup>	nm <sup>2</sup> s
Gewählte Zeitperiode	0,2 - 200	> 200
Mayonnaise 1	8	4
Mayonnaise 2	20	3

Tabelle 2 Berechnung der Elastizitäts- und Viskositätsfaktoren

An einem Beispiel sollen die mikro-rheologische Charakterisierung und Vorgehensweise erläutert werden. Untersucht wurden zwei Mayonnaisen, Mayonnaise 1 (rot) und Mayonnaise 2 (blau) (Abbildung 6). Ein Elastizitätsfaktor kann aus der doppeltlogarithmischen Darstellung des mittleren Quadrats der Partikelverschiebung (MSD) über der Dekorrelationszeit berechnet werden. Es ist erkennbar, dass sich die Partikel in Mayonnaise 2 elastischer im umgebenden Medium bewegen. Die Mayonnaise 1 besitzt nur eine etwas niedrigere Viskosität, wie aus der linearen Darstellung von MSD gegenüber der Dekorrelationszeit in Abbildung 6 b hervorgeht. Diese beiden Darstellungen mit Berechnung der Elastizitäts- und Viskositätsfaktoren (Tabelle 2) verdeutlichen wesentliche Charakterisierungsmöglichkeiten der Mikro-Rheologie und bringen wesentliche Probenunterschiede dieser konzentrierten Dispersionen in Originalkonzentration zutage. Berechnet und zum Vergleich herangezogen werden können der Elastizitätsfaktor EF und der Viskositätsfaktor VF. Der Elastizitätsfaktor EF in Tabelle 2 berechnet sich als der reziproke Wert des mittleren Elastizitätsplateaus aus Abbildung 6 a und unterscheidet sich bei den untersuchten Mayonnaisen zwischen 8 und 20. Der Viskositätsfaktor VF ist der reziproke Wert des Anstiegs der Viskositätskurve (lineare Darstellung des mittleren Quadrats der Partikelverschiebung über der Dekorrelationszeit in Abbildung 6 b). Es ist aus der graphischen Darstellung und den berechneten Viskositätsfaktoren erkennbar, dass sich die beiden Mayonnaisen deutlich in ihrem Elastizitätsfaktor, aber hinsichtlich ihrer Viskosität kaum unterscheiden.

Für theoretische Betrachtungen können weitere Berechnungen erfolgen, die zu einer frequenzabhängigen Darstellung und Interpretation der visko-elastischen Moduli G' und G'' führt. Abbildung 6 c zeigt diese Abhängigkeiten und verdeutlicht, dass die Funktion G' bei höheren Frequenzen oberhalb der Funktion G'' verläuft. Aus diesem Bereich von 10 – 10<sup>-1</sup> kann auf die Konsistenz geschlossen werden und es ist zu erkennen, dass G' der Mayonnaise 2 (blau) größer als G' der Mayonnaise 1 (rot) ist. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass Mayonnaise 2 etwas fester als Mayonnaise 1 ist. Der niedrigere Frequenzbereich von 10<sup>-1</sup> - 10<sup>-3</sup> beschreibt die Formstabilität. Wenn G' > G'', d.h., wenn das Verhältnis G''/G' niedrig ist, so besteht eine hohe Formstabilität. Im vorliegenden Fall hat die Mayonnaise 1 (rot) eine höhere Formstabilität als Mayonnaise 2 (blau).

### Fazit

Mit dem RHEOLASER können mikro-rheologische Untersuchungen visko-elastischer Materialien, wie konzentrierte Dispersionen, Schäume oder Gele, durchgeführt werden. Damit ist eine optische Messmethode verfügbar, welche im Rahmen von Grundlagen- und anwendungsorientierter Forschung sowohl aussagekräftige Probenvergleiche gestattet als auch die Berechnung von Elastizitäts- und Viskositätsparametern ermöglicht. Weitere Informationen können Sie über [www.quantachrome.eu.com](http://www.quantachrome.eu.com) anfordern. Test- und Auftragsmessungen werden vom LabSPA – Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse – auch mit der Weltneuheit RHEOLASER durchgeführt.

## QUANTACHROME auf den Spuren von Joseph von Fraunhofer - oder - Die Beugung des Lichts

Fraunhofer – dieser Name wird vielen von Ihnen bekannt vorkommen, möglicherweise durch die zahlreichen Fraunhofer-Institute in Deutschland oder weil Sie sich an den Physikunterricht mit den Fraunhofer'schen Linien erinnern, auf denen die Spektralanalyse des Lichts aufbaut. Uns aber haben die Grundlagen von Lichtbeugungsphänomenen auf die Idee gebracht, im Juli 2009 beim diesjährigen QUANTACHROME-Betriebsausflug auf den Spuren von Joseph von Fraunhofer zu wandeln bzw. im wahrsten Sinne des Wortes zu wandern.

Mit dem Bus und guter Laune traf das QUANTACHROME-Team ca. 60 km südlich von München, idyllisch am Fuße der Alpen gelegen, im Kloster Benediktbeuern ein. Die ehemalige Benediktinerabtei ist das älteste Kloster Oberbayerns. Pünktlichkeit war angesagt, denn kein Geringerer als der 80-jährige Professor Pater DDr. Leo Weber hatte sich bereit erklärt, für unsere QUANTACHROME-Gruppe die Führung durch die historischen Wirkungsstätten des Joseph von Fraunhofer zu übernehmen. Hier übernahm Fraunhofer vor genau 200 Jahren, also

im Jahre 1809, die Leitung der Glasherstellung am Utzschneider-Institut. Zuvor hatte der bereits mit 11 Jahren zum Waisen gewordene Fraunhofer eine 6-jährige Spiegelschleiferlehre in München absolviert und war als Optiker in das Mechanische Institut von Reichenbach, Utzschneider und Liebherr eingetreten, dessen optische Werkstätte 1807 nach Benediktbeuern verlegt wurde.

Pater Leo konnte Interessantes über das Leben und Wirken des J. von Fraunhofer in Benediktbeuern und später in München berichten. Die Fahrten von Benediktbeuern nach München bewältigte Fraunhofer meist mit dem Floß und über den Anlass zur Entdeckung der Spektralfarben hat Pater Leo eine interessante neue Erklärung aufgrund eigener Lichtbetrachtungen im damaligen Arbeitszimmer von Fraunhofer gefunden. Die bislang angenommene Lungentuberkulose als Todesursache von Fraunhofer geht vermutlich einher mit einer aus der Herstellung spezieller Gläser resultierenden Bleivergiftung. Wir können an dieser Stelle die Ausführungen von Pater Leo weiterführen und auf die



Abbildung 2 Kloster Benediktbeuern am Fuße der Alpen war wesentliche Wirkungsstätte von Fraunhofer



Abbildung 1 QUANTACHROME-Team auf den Spuren von Joseph von Fraunhofer im Juli 2009



Abbildung 3 Professor Pater DDr. Leo Weber



Untersuchung von Lichtbeugungsphänomenen eingehen, welche ebenfalls auf den Entdeckungen von Fraunhofer basieren und damit die Grundlage für die heutige Laserbeugungsmethode zur Partikelgrößenanalyse ist. Gerade dies ist am wissenschaftlichen Werk von Fraunhofer hervorhebenswert: Seine Erkenntnisse werden heute sowohl zur Untersuchung der größten bekannten Objekte (Sterne) als auch zur Charakterisierung des Mikrokosmos (Partikel) eingesetzt, im wahrsten Wortsinne zur Untersuchung dessen „was die Welt im Innersten zusammenhält.“

1819 zog Fraunhofer mit dem Utzschneider-Institut nach München. Seit 1823 war er Mitglied in der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und dort Professor des physikalischen Kabinetts. 1824 wurde er als Ritter des bayerischen Civilverdienstordens in den Adelsstand erhoben, vollendete das größte Fernrohr seiner Zeit und wurde Ehrenbürger der Stadt München. 1826 starb Fraunhofer im Alter von nur 39 Jahren und wurde auf dem Alten Münchner Südfriedhof im Glockenbachviertel beerdigt.

Fraunhofer hatte zu seiner Zeit das Wissen und die Erfahrung, mit neuen Schleifmaschinen und Glassorten das **reinste optische Glas** herzustellen (Abbildung 4). Man nannte dieses Glas schlierenfreies Flintglas und verwendete es für neue optische Instrumente. Die Reinheit der von Fraunhofer hergestellten Gläser und die darauf basierenden Messgeräte waren in seiner Zeit konkurrenzlos. Ein Beispiel für die überragende Bedeutung Fraunhofers auf dem Gebiet der optischen Geräte ist im Deutschen Museum in München zu sehen: Mit dem dort ausgestellten Fraunhofer'schen Fernrohr wurde 1845 der Planet Neptun entdeckt. Die Entwicklung blieb natürlich auch auf diesem Gebiet nicht stehen. Heute ist das französische Hightech-Unternehmen CILAS mit anderen Partnern sogar in der Lage, extrem stabile und transparente optische Keramik zu entwickeln (<http://www.cilas.com/optical-ceramics.htm>). Diese mittels neuartiger Synthesetechnologien produzier-

ten Keramiken können bei sehr hohen Temperaturen oder zum Schutz von optischen Komponenten eingesetzt werden.

**Die Fraunhofer'schen Linien** oder Spektrallinien sind heute Grundlage für die Spektralanalyse, mit der wir die Zusammensetzung und Temperatur weit entfernter Objekte bestimmen können. Aus diesem Grund stand auf seinem im Zweiten Weltkrieg zerstörten Grabstein „Approximavit sidera“: Er hat uns die Sterne näher gebracht.

Ein drittes Gebiet der Fraunhofer'schen Entwicklungen waren die seinerzeit **besten Messgeräte zur Landvermessung**. Mit einer exakten Kreisskala und den besten Linsen ließen sich Winkel am genauesten vermessen; Bayern wurde dadurch das am exaktesten vermessene Land seiner Zeit.

Uns hatten jedoch nicht diese Entwicklungen auf die Spuren von Fraunhofer gebracht, sondern seine **Lichtbeugungsexperimente** und die Schlussfolgerung des Wellencharakters des Lichts. Fraunhofer war schon vor fast 200 Jahren in der Lage, ein optisches Beugungsgitter mit einem Linienabstand von nur 0,003 mm herzustellen, mit dem er die Wellenlänge des Lichts verschiedener Farben erstaunlich präzise vermessen konnte. Dieser Wellencharakter des Lichts ist die Grundlage der Laserbeugung, so wie wir sie heute zur Partikelgrößenanalyse einsetzen.

Bei der Laserbeugung wird das Licht nicht an optischen Gittern sondern an Partikeln gebeugt (Abbildung 5). Einzelne kugelförmige Partikel beugen aufgrund des **Wellencharakters des Lichts** den Laserstrahl so, dass in Geradeausrichtung ein helles Scheibchen entsteht, welches von konzentrischen dunklen und hellen Ringen umgeben ist. Die Intensität der hellen Ringe hängt von der Partikelanzahl ab. Die Lage der Minima der Lichtintensität (= Lage der dunklen Ringe) ist eine Funktion der Wellenlänge und der Partikelgröße. Daraus kann man sich leicht ableiten, dass bei vielen Partikeln unterschiedlicher Größe diese dunklen



Abbildung 4 Historischer Glasschmelzofen, in dem Joseph Fraunhofer das seinerzeit reinste optische Glas herstellte

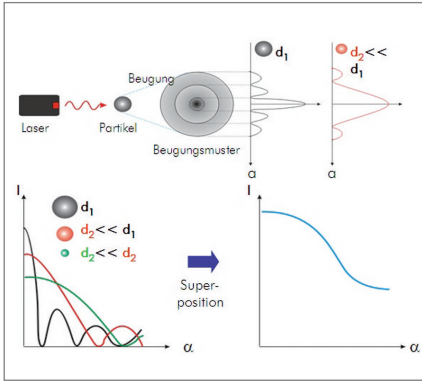


Abbildung 5 Laserbeugung nach Fraunhofer: Beugung des Lichts an einzelnen Partikeln (oben) und an einem Partikelkollektiv (unten)

Ringe verschwinden. In Abhängigkeit von der Partikelgröße befinden sich die dunklen Ringe für einzelne Partikelbeugungsbilder an verschiedenen Stellen, werden dort aber von den hellen Ringen der Beugungsbilder anderer Partikel überlagert. Man erhält also eine Abbildung von unterschiedlichen Lichtintensitäten als summarische Lichtintensitätsverteilung, die durch mathematische Optimierung einer Partikelgrößenverteilung zugeordnet wird.

Noch komplexer werden die Fragestellungen, wenn die Partikel deutlich von der Kugelform abweichen, da bestimmte Abhängigkeiten wie die Lage der Minima der Lichtintensitätsverteilung (Lage der dunklen Ringe) nur für kreis- bzw. kugelförmige Objekte gelten. Oft kommt man dann zu Fragestellungen, wo exakte Ergebnisvergleiche zwischen verschiedenen Messprinzipien nicht mehr zu ziehen sind, weil sich die Partikelgröße nicht durch einen einzigen Längenparameter (Partikeldurchmesser) beschreiben lässt. Wir werden dann mit Fragen konfrontiert, warum die Siebanalyse zu teilweise deutlich anderen Ergebnissen führt als das bisher doch so zuverlässige CILAS-Granulometer. Durch Betrachtung der Partikelformen mit dem optionalen CILAS-Videomikroskop ist oft erkennbar, dass weder mittels Siebung noch mittels Laserbeugung alle Parameter von breit verteilten, unregelmäßigen Partikeln bestimmbar sind. Einfache nadelförmige Partikel haben mindestens zwei sie charakterisierende Längenparameter, ebenso plättchenförmige oder auch ellipsenförmige Partikel. Hier hat CILAS der klas-



Abbildung 6 Laserbeugung nach Fraunhofer (und Mie) mit dem CILAS-Lasergranulometer 1090LD und EXPERT SHAPE zur ergänzenden Partikelformanalyse

sischen Laserbeugung eine wichtige Option hinzugefügt: Die Laserbeugung ist nun auch mit EXPERT SHAPE erhältlich, um mit Videomikroskop und Auswertesoftware zusätzliche Informationen zur Partikelform zu erhalten und so diverse Messergebnisse besser einzuschätzen und vergleichen zu können (Abbildung 6). Mit der Kombination von Laserbeugung zur Partikelgrößenanalyse und der Bildanalyse EXPERT SHAPE ist bei QUANTACHROME ein Kombinationsmesssystem verfügbar, welches an Preis-Leistungsverhältnis sicher kaum etwas zu wünschen übrig lässt und vielen Hochschulen, Instituten und Firmen die Möglichkeit gibt, zukünftig die Laserbeugung mit einer Partikelformanalyse zu kombinieren. Gerne stehen wir hierzu für weitere Informationen sowie Test- und Auftragsmessungen bzw. Methodenentwicklungen zu Ihrer Verfügung: [info@quantachrome.de](mailto:info@quantachrome.de) bzw. [www.quantachrome.de](http://www.quantachrome.de).

Leider war beim QUANTACHROME-Ausflug die Zeit für den Klosterbesuch Benediktbeuern (<http://www.kloster-benediktbeuern.de>) viel zu kurz, da wir noch die Wanderung bzw. Fahrt auf den Fahrenberg mit dem Herzogstand (1731 m) vor uns hatten. So mussten wir uns leider von Pater Leo verabschieden, um uns vor dem Aufstieg noch im Klosterbräustüberl zu stärken. Bayerisches Essen und Trinken sind



Abbildung 7 QUANTACHROME-Gipfelstürmer

dafür bekannt, dass das anschließende Erklimmen hoher Berge erschwert wird. Deshalb nahm nur „der harte Kern“ den Fahrenberg zu Fuß in Angriff, während die anderen QUANTACHROME'ler(innen) die himmlische Aussicht von der Seilbahn aus genossen. Nach mehr oder weniger langer Gipfelerstürmung trafen wir uns im Berggasthaus, wo man einen herrlichen Blick auf die Berge und bayerischen Seen hat. Der Ausflug fand seinen Abschluss in einem Odelzhausener Biergarten. Bei wunderschönem Wetter konnten wir an unserem diesjährigen Betriebsausflug Geschichte, Kommunikation und bayerische Lebensart wunderbar miteinander verbinden.

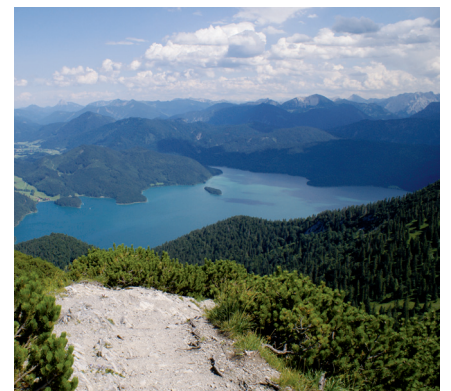


Abbildung 8 Herrlicher Blick von oben

Wieder im Alltag angekommen, versuchen wir das Leitmotiv von Fraunhofer „Forschung für die Praxis“ weiterhin umzusetzen. Denn dieses Leitmotiv ist heute nicht nur die Basis für die Arbeit der Fraunhofer-Institute, sondern findet seine Anwendung bei den von QUANTACHROME angebotenen und im LabSPA – Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse – eingesetzten Messgeräten, die zum Teil auf Fraunhofers Erkenntnissen beruhen.

Lesen Sie demnächst in der PARTIKELWELT: Auf den Spuren von Gustav Mie - oder - Die schwierige Balance zwischen Exaktheit und Anwendbarkeit.

## Partikelgröße und Partikelform von Bohrflüssigkeiten

N. Marchet, CILAS, nicolas.marchet@cilas.com,

D. Klank, QUANTACHROME, dk@quantachrome.de

Lebensmittel, Keramik, Batterien, Baustoffe oder geologische Proben sind nur wenige Beispiele, bei denen der Vergleich von Partikelgröße und Partikelform zur Bewertung von Herstellungsprozessen genutzt werden kann. Mit der Ergänzung der Laserbeugung durch eine optionale Bildanalyse zur Bestimmung und Bewertung von Formfaktoren steht bei der neuen CILAS-Gerätegeneration eine zusätzliche Möglichkeit der Partikelanalyse zur Verfügung. Im Folgenden sollen Ergebnisse bei der Bewertung von Materialien für Bohrprozesse in der Ölindustrie vorgestellt werden. Für solche Bohrungen benötigt man Bohrflüssigkeiten oder Schlämme. Schlämme kühlen und schmieren dabei das Bohrwerkzeug, üben einen hohen Druck auf das Gestein aus, reinigen das Bohrloch und führen gebrochenes Gestein heraus.

Die verwendeten Schlämme sind wasserbasierte, naturölbasierte oder auf synthetischem Öl basierende Schlämme. Eines der Hauptprobleme mit diesen Systemen, besonders wenn sie in verschiedenen Bohrungen wieder verwendet werden, ist die Tatsache, dass sich sehr feine Feststoffe mit Partikelgrößen kleiner als  $5\ \mu\text{m}$  bilden, so genannte Low Gravity Solids (LGS). Diese LGS in den Schlämmen verursachen geringere Bohrgeschwindigkeiten, höhere Pumpdrücke und größere Oberflächen oder plastische Viskosität. Das Hauptrisiko ist, dass der Schlamm verklebt und so das gesamte Bohrloch verloren geht. Eine Partikelformanalyse ermöglicht hier eine Quantifizierung der Formanisotropie der Partikel oder die Gewinnung von Informationen über die Oberfläche der Partikel.

In diesem Artikel werden die Bedeutung einer morphologischen Analyse und die Vorzüge der Kombination von Laserbeugung und Formanalyse auf die gleiche Probe dargestellt.

### Partikelgrößenanalyse der Bohrdispersionen

Angewendet wurde die Laserbeugung zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Bohrlöschlämme, sowohl der wasser- als auch der ölbasierenden. Eingesetzt wurde ein CILAS 1090 mit optionalem Videomikroskop, die Auswertung erfolgte mittels Fraunhofer-Theorie. In Abbildung 1 ist erkennbar, dass infolge des Bohrprozesses die mittlere Partikelgröße von  $35\ \mu\text{m}$  auf  $2,6\ \mu\text{m}$  abgefallen ist. Diese Messungen zeigen die Möglichkeiten der Laserbeugung, den Partikelanteil unter  $5\ \mu\text{m}$  zu detektieren und den Zementierungsprozess der feinen Partikel im Bohrloch zu verhindern.

Neben dem Bohrschlamm ist auch die Partikelgrößenbestimmung von sogenannten LCM (Lost Circulation Material), wie Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) und Baryt (Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ ) signifikant (Abbildung 2). Bariumsulfat wird z.B. als Zusatzgewicht verwendet, um die scheinbare Dichte des Bohrschlammes zu erhöhen, und kann mit geeigneten Messbedingungen analysiert werden.

Durch Anpassung der Viskosität an die Trägerflüssigkeit macht es die Stabilisierung des Materialgewichts möglich, die Partikelgrößenmessung ohne Sedimentation durchzuführen. Dispergiermittel werden meist hinzugegeben, um eine sterische Stabilisierung hervorzurufen. Dieser Mechanismus ba-

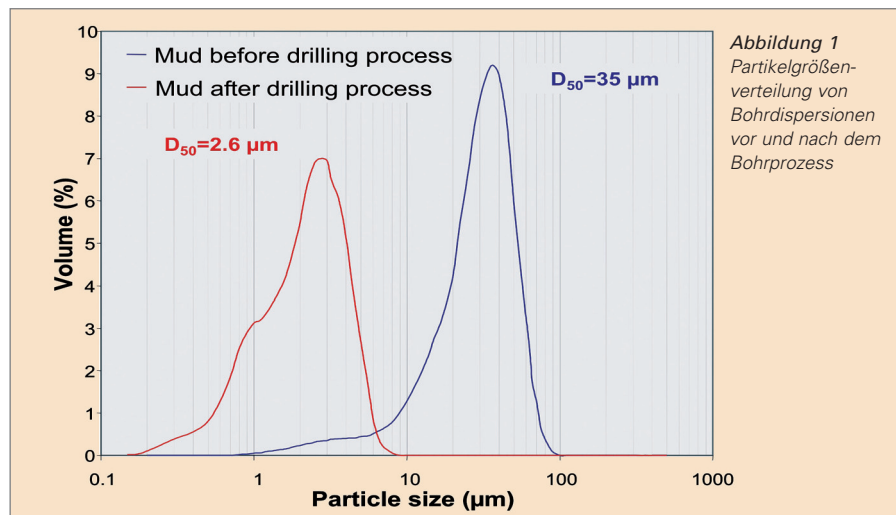


Abbildung 1  
Partikelgrößenverteilung von Bohrdispersionen vor und nach dem Bohrprozess

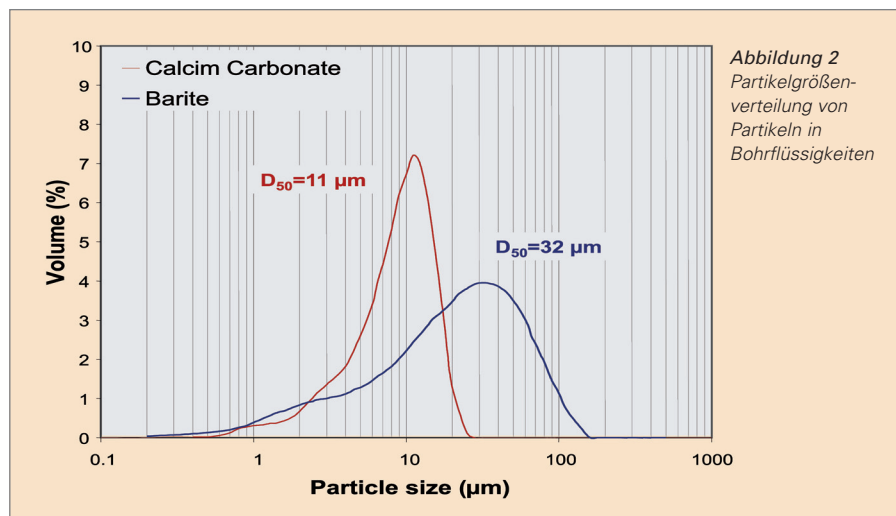


Abbildung 2  
Partikelgrößenverteilung von Partikeln in Bohrflüssigkeiten

siert gewöhnlich auf der Adsorption des Polymers auf der Partikeloberfläche, um die van-der-Waals'schen Anziehungskräfte zu verringern.

Es ist auch möglich, die Partikelgrößenverteilung durch Trockendispergierung und -messung durchzuführen, indem Druckluft zur Dispergierung der Agglomerate angewendet wird. Diese Deagglomeration wird durch Luftturbulenzen erhalten, wobei es zu Partikel-Partikel- und Partikel-Wand-Wechselwirkungen kommt. Der entstehende Zweiphasenstrom bewegt sich dann durch eine spezielle Venturidüse und danach durch den Laserstrahl für die Partikelgrößenbestimmung.

### Der Einfluss des Partikelformfaktors auf die Bohreffizienz

Zusätzlich zur Partikelgrößenverteilung ergeben sich aus der Partikelform wesentliche Informationen über die Eigenschaften der Bohrfüssigkeiten. In Abbildung 3 ist der Einfluss der Partikelmorphologie in Abhängigkeit von zwei wichtigen Formparametern dargestellt. Das Aspekt-Verhältnis (aspect ratio) ist als das Verhältnis des minimalen zum maximalen Feret-Durchmesser definiert, während das Rundheitsverhältnis (circularity ratio) proportional zum Verhältnis von Partikelfläche zu Partikelumfang im Quadrat ist.

Die Partikelmorphologie spielt eine Rolle im thixotropen Verhalten von Bohrfüssigkeiten. Thixotropie ist die Eigenschaft einiger Flüssigkeiten, eine zeitabhängige Veränderung ihrer Viskosität zu zeigen. So wird z.B. die intrinsische Viskosität  $\eta$  von Partikeln gleichen Volumens direkt von ihrem Aspektverhältnis beeinflusst (Abbildung 4).

Die rheologischen Eigenschaften von Materialien in der ölverarbeitenden Industrie können von großer Bedeutung sein. Die Flussrate von Partikelsuspensionen ist ein wichtiger Parameter bei vielen technischen Prozessen. Die Bedeutung der Partikelmorphologie kann z.B. durch den intrinsischen Viskositätswert der Suspension gezeigt werden, da dieser einen Effekt auf das thixotrope Verhalten der

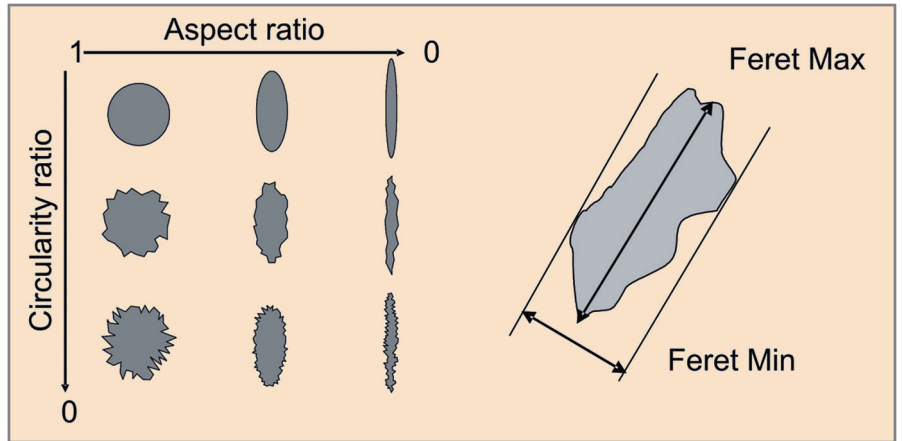


Abbildung 3 Einige Abhängigkeiten des Aspekt- zum Rundheitsverhältnis sowie die Definition der Feret-Durchmesser

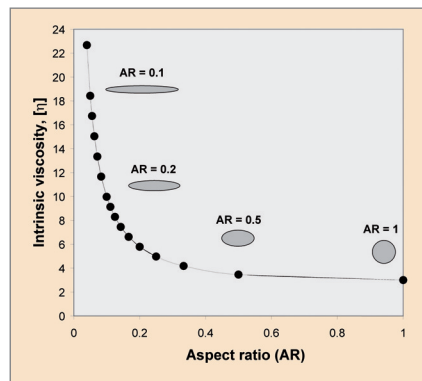


Abbildung 4 Variation der intrinsischen Viskosität als Funktion des Aspektverhältnisses

viskosen Suspensionen hat. Abbildung 4 zeigt die Änderung dieses Parameters als eine Funktion des Aspektverhältnisses für die Partikel bei konstanten Volumina und Konzentrationen. Deutlich ist der signifikante Anstieg der intrinsischen Viskosität zu erkennen, wenn die Partikel einen hohen Grad an Formanisotropie zeigen. Diese Eigenschaft hat wesentliche Konsequenzen auf den Transfer von Suspensionen oder bei der Verwendung von Bohrschlämmen in der Ölindustrie.

### Technische Vorteile der Anwendung von Partikelgrößen- und -formanalyse

Partikelformanalyse gekoppelt mit Laserbeugung gibt nicht nur eine quantitative Information über die Proben-dispergierung, sondern auch eine Information über Verunreinigungen oder das Vorhandensein von Synthesausgangsstoffen im Endprodukt. Außerdem kön-

nen durch die Formanalyse Morphologieunterschiede als Funktion der Partikelgröße bestimmt werden.

Die Dispergierung von Partikeln hat direkten Einfluss auf die Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugung. Die Anwendung passender Dispergierbedingungen, wie die Stärke und Dauer von Ultraschall bzw. die Verwendung von Dispergierhilfsmitteln, soll in der Regel zu Primärpartikeln führen, deren Größenbestimmung die eigentliche Messaufgabe darstellt. Abbildung 5 verdeutlicht die Verbesserung der Proben-dispergierung durch Verlängerung der Ultraschallzeit sowohl in der Partikelgrößenverteilung als auch in der Bildanalyse.

Ein zweiter Vorteil der Kombination der Laserbeugung mit der EXPERT SHAPE Option liegt in der Quantifizierung des Agglomeratzustandes durch Darstellung der Rundheit der Partikel oder der Agglomerate selbst. Abbildung 6 zeigt hierzu Beispiele, wie eine hohe Anisotropie (a), anhaftende Partikel unterschiedlicher Größe (b) oder Kontaminationen durch einen Produktionsprozess (c). Im letzteren Fall ist der Unterschied in der Morphologie und der unterschiedlichen Transparenz der Partikel auf unterschiedliche chemische Beschaffenheit der Partikel zurückzuführen.

Das spezifische Design der EXPERT SHAPE-Komponenten und -software ermöglicht die Partikelformanalyse an der gleichen Probe der Laserbeugungsanalyse und damit eine gute Vergleich-

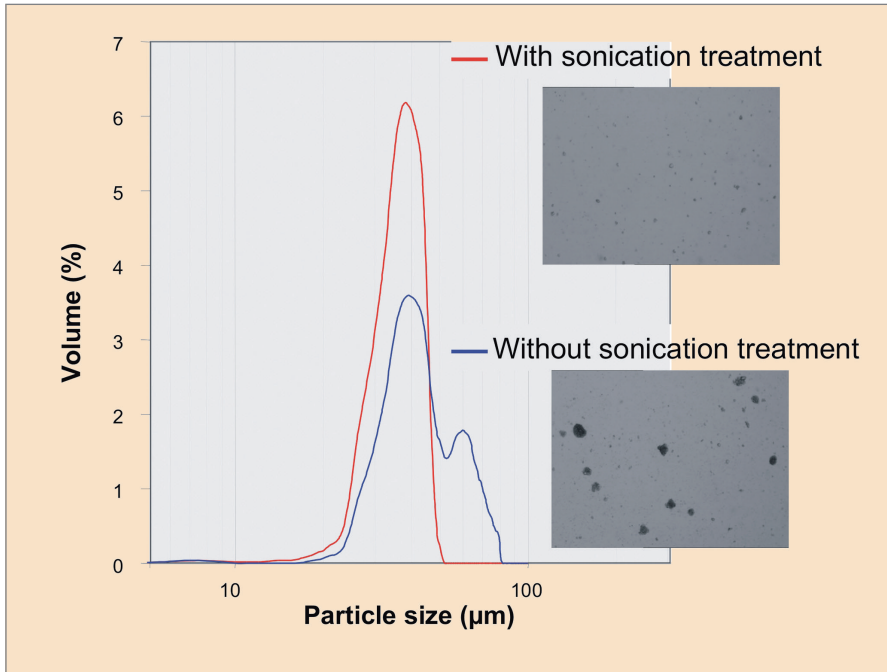


Abbildung 5 Effekt der Ultraschallbehandlung einer Dispersion von Oxidpartikeln anhand der Partikelgrößenverteilungen (gemessen mit dem CILAS 1190) sowie Partikeldarstellung mittels EXPERT SHAPE

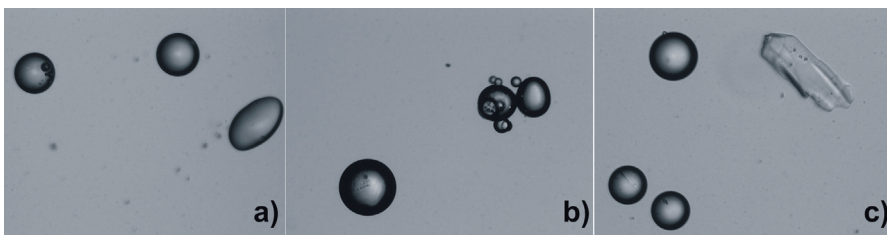


Abbildung 6 Beispiele von Partikeln mit Formanisotropie (a), agglomerierte Partikel des Produktes (b) sowie Anwesenheit von Verunreinigungen (c)

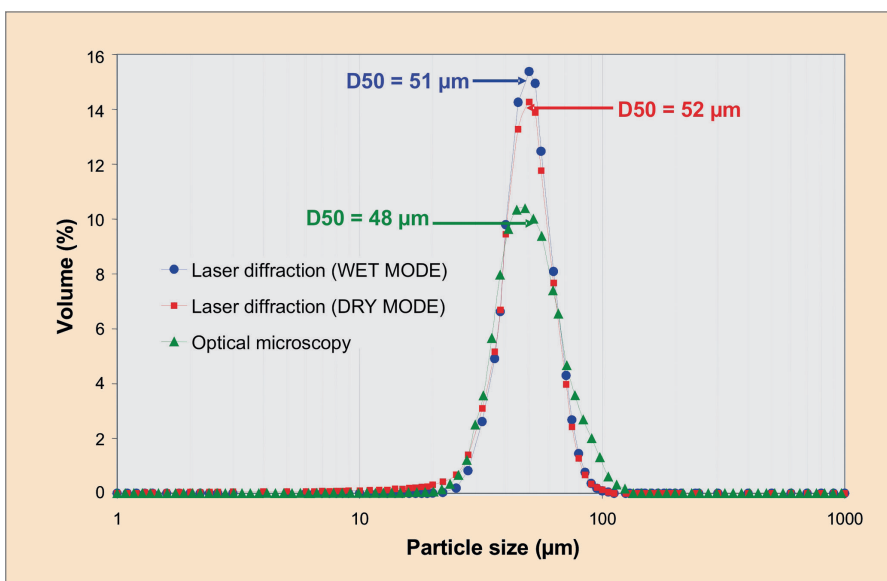


Abbildung 7 Korrelation zwischen Partikelgrößenverteilungen von Glaskugeln, erhalten durch Nass- und Trockenmessungen mit dem CILAS-Lasergranulometer 1090 sowie der optischen Mikroskopie (EXPERT SHAPE)

barkeit der Ergebnisse beider Messmethoden. Die Laserbeugung selbst kann mit den CILAS-Granulometern prinzipiell im Nass- sowie im Trockenmodus durchgeführt werden. Nach der Optimierung der Probedispersion können die Ergebnisse mit denen der optischen Mikroskopie mittels EXPERT SHAPE-Software verglichen werden. In Abbildung 7 ist zu erkennen, dass für eine untersuchte Probe von Glaskugeln eine ausgesprochen gute Übereinstimmung zwischen den Nass- und Trockenmessungen sowie der Bildanalyse besteht. Weichen Partikel sehr stark von der Kugelform ab, können insbesondere die Ergebnisse der Bildanalyse stark von denen der Laserbeugung differieren und geben durch diese Ergebnisunterschiede wiederum einen Hinweis auf die Abweichungen von der Kugelform.

### Fazit

Die Partikelgrößenbestimmung ist eine Schlüsselmethode zur Charakterisierung vieler Prozesse, wie z.B. Mahlprozesse oder Analyse von Bohrf Flüssigkeiten. CILAS-Lasergranulometer bieten bei Partikelgrößenmessungen nicht nur eine robuste, anerkannte und reproduzierbare Messtechnik, sondern mit der optionalen EXPERT SHAPE auch eine Kombination von Partikelformanalyse zur Laserbeugung. Damit sind zusätzliche Parameter zu einem exzellenten Preis-Leistungsverhältnis verfügbar und gestatten so weiterreichende Aussagen zu vielen Ausgangsstoffen und Endprodukten, zu Dispergierzuständen, Stoffgemischen oder zu Verunreinigungen von Proben. Mit den zusätzlichen Aussagen zur Partikelmorphologie bieten die CILAS-Analysegeräte sowohl für den Praktiker in der Produktkontrolle als auch in Forschung und Entwicklung in Industrie und Instituten eine neue Möglichkeit für die kombinierte Partikelanalyse. Zusammen mit anderen Messtechniken, wie dem DT-1200 für die Analyse von Nanopartikeln in Form der Partikelgrößenverteilung und des Zetapotenzials, der Stabilitätsanalyse mit dem TURBISCAN oder Dichte und Oberflächenmessung von Pulvern sind komplexe Möglichkeiten für Messplätze zur umfassenden Partikelcharakterisierung verfügbar.

## Neue QUANTACHROME-Homepage mit mehr Informationen zu Messmethoden, Applikationen und Analysegeräten

Mit der neuen Homepage von QUANTACHROME steht eine verbesserte Möglichkeit zur Verfügung, Informationen zu den Messmethoden der Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen selbst zu recherchieren. Vorteile der neuen Homepage bestehen insbesondere in der

- besseren Übersicht über die Messmethoden, Anwendungsbereiche und Messgeräte,
- Möglichkeit des direkten Vergleichs von Messgeräten,
- aktuellen Information über Neuigkeiten und Weiterentwicklungen,
- Übersicht über Test- und Auftragsmessungen mit Beschreibung der Messung, Bestellnummer und der einfachen Möglichkeit, sich die für eine Messung notwendigen Formulare herunterzuladen,
- sämtliche Informationen finden Sie in deutscher Sprache.

Im Folgenden werden Sie durch die wesentlichsten Menüs der neuen QUANTACHROME-Homepage geführt, in Abbildung 1 ist die Hauptseite der neuen Homepage dargestellt.

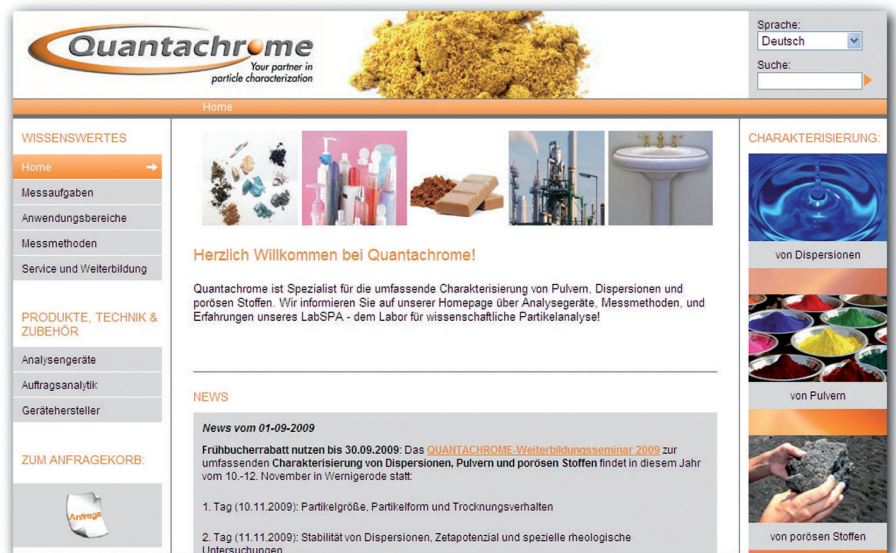


Abbildung 1 Hauptseite der neuen QUANTACHROME-Homepage

Auf der Hauptseite finden Sie folgende Rubriken:

- **Messaufgaben**
- **Anwendungsbereiche**
- **Messmethoden**
- **Service und Weiterbildung** sowie
- **Analysengeräte**
- **Auftragsanalytik**
- **Gerätehersteller**

Auf der Homepage sind die Neuigkeiten bei QUANTACHROME so dargestellt, dass Sie schnell die neuesten Entwicklungen im Blick haben. Dies betrifft eine neue Ausgabe der PARTIKELWELT ebenso wie Gerätereue- und -weiterentwicklungen. An einigen Menüs der Homepage arbeiten wir noch und werden diese in der PARTIKELWELT 12 vorstellen.

### Bessere Übersicht über die Messmethoden, Anwendungsbereiche und Messgeräte

Die neue Homepage bietet eine deutlich bessere Übersicht über Messmethoden, Anwendungsbereiche und Messgeräte. Mit dem Anwählen von „Analysengeräte“ kommen Sie sehr einfach zu den Messgerätegruppen. Wählen Sie dort eine Gruppe an, z.B. die DT-Geräte, so finden Sie rechts die einzelnen Geräte der Gruppe aufgelistet. Durch Anklicken eines Messgerätes können Sie sich dann wesentliche Merkmale und Spezifikationen der Einzelgeräte anschauen. Neu ist der Vergleich von Messgeräten, der im Folgenden besprochen und momentan noch weiterentwickelt wird.



Abbildung 2 Auswahl von Analysengeräten und Ansehen der Gerätespezifikationen



NOVA 4000e	NOVA 3200e
<p><b>NOVA e-Serie</b></p> <p><b>Spezifische Oberfläche und Porenanalyse an 1 bis 4 Messstationen</b></p> <p>Die NOVA e-Serie ist eine komplette Produktlinie mit bis zu 4 Messstationen zur Bestimmung der BET-Oberfläche, von Porenvolumina und Porengrößenverteilungen. Es gibt jedes Analysegerät in der Standardausstattung sowie entsprechend den FDA-Richtlinien 21 CFR part 11, z.B. für die pharmazeutische Industrie.</p> <p><b>Spezifikationen der NOVA 4000e sind:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>o 4 Messstationen</li> <li>o Vollautomatische Messung der spezifischen Oberfläche und der Porengröße</li> <li>o Simultane Analyse und Probenvorbereitung am Messgerät</li> <li>o Statisch-Volumetrische Messmethode</li> <li>o <b>NO Void Analysis</b> Technologie ohne Helium bzw. traditionelle Heliummethode möglich</li> <li>o Integrierte Probenvorbereitungsstationen, zusätzliche Ausheizstationen sind optional</li> <li>o bedienbar über integrierte Tastatur des Messgerätes oder über PC (Option)</li> </ul>	<p><b>NOVA e-Serie</b></p> <p><b>Spezifische Oberfläche und Porenanalyse an 1 bis 4 Messstationen</b></p> <p>Die NOVA e-Serie ist eine komplette Produktlinie mit bis zu 4 Messstationen zur Bestimmung der BET-Oberfläche, von Porenvolumina und Porengrößenverteilungen. Es gibt jedes Analysegerät in der Standardausstattung sowie entsprechend den FDA-Richtlinien 21 CFR part 11, z.B. für die pharmazeutische Industrie.</p> <p><b>Spezifikationen der NOVA 3200e sind:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>o 3 Messstationen</li> <li>o Vollautomatische Messung der spezifischen Oberfläche und der Porengröße</li> <li>o Simultane Analyse und Probenvorbereitung am Messgerät</li> <li>o Statisch-Volumetrische Messmethode</li> <li>o <b>NO Void Analysis</b> Technologie ohne Helium bzw. traditionelle Heliummethode möglich</li> <li>o Integrierte Probenvorbereitungsstationen, zusätzliche Ausheizstationen sind optional</li> <li>o bedienbar über integrierte Tastatur des Messgerätes oder über PC (Option)</li> <li>o Im Unterschied zur NOVA 3000e sind auch Messungen mit anderen Gasen, wie Argon, CO<sub>2</sub> oder Kohlenwasserstoffen möglich</li> </ul>

Abbildung 3 Messgerätevergleich beispielhaft für die Oberflächen- und Porenanalytoren NOVA 4000e und NOVA 3200e

### Möglichkeit des direkten Vergleichs von Messgeräten

Mit dem direkten Gerätevergleich soll es dem Homepage-Besucher vereinfacht werden, sich innerhalb einer Gerätegruppe für einen vorläufigen Favoriten zu entscheiden. Beispielsweise hat QUANTACHROME innerhalb der NOVA-Serie zur Oberflächen- und Porenanalyse mittels Gasadsorption allein acht Gerätetypen. Durch den Gerätevergleich ist es einfacher, die Unterschiede zwischen den einzelnen NOVA-Messgeräten zu überblicken. In der Abbildung ist ein Beispiel für einen solchen Gerätevergleich dargestellt.

### Test- und Auftragsanalysen

Das LabSPA - Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse - hat sich in den letzten Jahren zu einem wissenschaftlichen Ansprechpartner für viele Unternehmen und Institute entwickelt. Auch in der aktuell nicht ganz einfachen Gesamtwirtschaftssituation werden die Erfahrungen des LabSPA auf dem Gebiet der Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen von vielen Unternehmen hoch

geschätzt, sodass der Umfang der Auftragsanalytik stetig weiter zunimmt. Dieser Entwicklung wurde in den letzten Jahren mit einer Erweiterung der Gerätebasis und der personellen Situation Rechnung getragen.

nes Formblatt gilt dem sichereren Umgang mit den zu vermessenden Stoffen sowie deren gefahrloser Entsorgung bzw. Rücksendung. Ein zweites Formblatt bezieht sich auf die spezielle Messmethode, die Probenvorbereitung und auf die für die Auswertungen notwendigen Stoffdaten.

Auf der Homepage finden Sie unter Auftragsanalytik als erstes die Probenformblätter und darunter die Messmethoden. Durch Anwählen einer Messmethode erscheinen rechts die verschiedenen Messmöglichkeiten. Deren Anklicken führt zur Beschreibung der Messung, die Bestellnummer sowie die Angabe des notwendigen Probenformblattes für eine solche Messung.

### Ausblick

Zukünftig werden auf der QUANTACHROME-Homepage auch die wesentlichen Zubehörteile und Verbrauchsmaterialien zu den einzelnen Geräten zu finden sein, mit detaillierter Beschreibung, Abbildung und Bestellnummer. Auf diese Weise möchten wir Ihnen die Arbeit bei Nachbestellungen erleichtern, Missverständnisse bzw. Verwechslungen vermeiden und eine einfachere Zuordnung von Verbrauchsmaterial zur Bestellnummer ermöglichen. Wir sind recht optimistisch, dass dieses Projekt bis zur nächsten PARTIKELWELT abgeschlossen sein wird, sodass wir Ihnen in PARTIKELWELT 12 diese besseren Möglichkeiten für sämtliche Analysegeräte vorstellen können.

Auch unsere Homepage dient der Übersicht über die verfügbaren Messmethoden sowie dem Herunterladen der notwendigen Formulare. In der Regel benötigt man für das Auslösen von Test- und Auftragsmessungen 2 Formblätter, bei deren Ausfüllen wir bei Bedarf behilflich sind. Ein allgemei-

nes Formblatt gilt dem sichereren Umgang mit den zu vermessenden Stoffen sowie deren gefahrloser Entsorgung bzw. Rücksendung. Ein zweites Formblatt bezieht sich auf die spezielle Messmethode, die Probenvorbereitung und auf die für die Auswertungen notwendigen Stoffdaten.



Abbildung 4 Auftragsanalytik: Beschreibung der Messmöglichkeiten mit Bestellnummern, einfaches Herunterladen der Probenformulare

## QUANTACHROME PowderTechNotes

Die QUANTACHROME PowderTechNotes sind von Quantachrome Instruments erstellte Informationen, welche dem Geräteanwender Anregungen zur optimalen Gerätenutzung oder aber neue Ideen zur Bestimmung zusätzlicher Parameter vermitteln soll. Die PowderTech-

Notes werden vom Gerätehersteller in Englisch veröffentlicht und stellen im Prinzip eine Ergänzung zu den Anwendertipps der PARTIKELWELT dar. Im Folgenden sind die verfügbaren PowderTechNotes aufgelistet. Diese können bei [info@quantachrome.de](mailto:info@quantachrome.de) durch die Angabe der Nummern sehr

einfach angefordert werden und werden daraufhin per E-Mail als pdf-File an Sie versendet. Sollten Sie Fragen zu einer PowderTechNote haben, so stehen wir Ihnen sehr gerne für weitere Informationen zur Verfügung. Wir haben (meistens) das Wissen und die Analysegeräte zur Verfügung, um Ihre Fragen zu den Messmethoden, Messgeräten und Probenarten zu beantworten.

Nummer	Titel
1 & 2	Small Volume Calibration for BET and Low Surface Area Measurements
3	Low Surface Area Using Krypton
4	Particle Structure
5	Representative Sampling for Surface Area Measurements
6	Chemisorption Surface Titration
7	B.E.T. Constant and Site Occupancy
8	Desorption Isotherms by Continuous Flow
9	Hysteresis in Mercury Porosimetry
10	Pore Spectra from Mercury Porosimetry
11	Isotherms from Mercury Porosimetry
12	Contact Angle in Mercury Porosimetry
13	Hysteresis, Entrapment and Wetting Angle in Mercury Porosimetry
14	Sample Conditioning
15	Contact Angle Measurement for Mercury Porosimetry
16	Effect of Coating of Catalyst Supports in Mercury Porosimetry
17	Method for Estimation of Micropore Volume and Micropore Surface Area
18	Determination of Micropore Surface Area by Nitrogen Adsorption
19	A Method for the Determination of Ambient Temperature Adsorption of Gases of Porous Materials
20	Submicropore Analysis
21	Achieving High Accuracy and Precision in Helium Pycnometry
22	Alternate Method to Determine Density of Cement
23	Advantages of Using Thermistor and Motorized Dewar for LN2 Coolant Control
24	Geometric (Envelope) Density without Mercury (Tap Density)
25	Catalyst Evaluation by Temperature Programmed Reaction (TPR)
26	Percentage of Solids in a Slurry
27	A New Method for Zeolite Characterization
28	Attaching a Mass Spectrometer to the ChemBET
29	Elevated Saturation Vapor Pressure of Liquid Nitrogen
30	Tapped Density in the Pharmaceutical Industry
31	Pore Size Analysis by Gas Adsorption (Part I: DFT und MC)
32	Practical Methods to Prevent Sample Elutriation
33	Pore Network Modeling from Mercury Intrusion/Extrusion Porosimetry
34	Some Aspects of QUANTACHROME's NOVA (No Void Analysis) Technology
35	Micropore Size Analysis of Porous Carbons using CO <sub>2</sub> Adsorption at 273 K (0°C)
36	Comments on the proper selection of adsorption or desorption branches for mesopore size analysis
37	Hydrogen Adsorption: Experiment and Application
38	Pycnometers Aid Osteoporosis and Bioscaffold Research
39	Aspects of a novel method for the pore size analysis of thin films based on krypton adsorption at liquid argon temperature
40	Application of QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) -A novel Density Functional Theory for an accurate pore size analysis of disordered porous carbons
41	Thermal conductivity detectors (tcd's) for flow-based measurements
42	Using Mercury Intrusion Porosimetry to Characterize Specialty Papers

## Messen und Seminare

Kompetente Ansprechpartner von QUANTACHROME stehen Ihnen auf Messen, vielen Fachtagungen, Weiterbildungsseminaren und Geräteschulungen gerne zur Verfügung:

### Weiterbildungsseminar

„Charakterisierung feindisperser und poröser Stoffsysteme“ am 10.-12.11.2009 in Wernigerode, „Bunte Stadt am Harz“

Wir laden Sie ganz herzlich zu unserer diesjährigen Weiterbildungsveranstaltung am 10., 11. und 12.11.2009 nach Wernigerode ein. Das Weiterbildungsseminar beschäftigt sich vertieft

**am 10.11.**

mit „Partikelgröße, Partikelform und Trocknungsverhalten“,

**am 11.11.**

mit „Stabilität von Dispersionen, Zetapotenzial und spezielle rheologische Untersuchungen“ und

**am 12.11.**

mit der „Charakterisierung von Oberflächen und porösen Strukturen“.

### Geräteschulungen 2010

Termine für Geräteschulungen im Frühjahr 2010 für CILAS- und DT-Messgeräte sowie POREMASTER, NOVA/QUADRASORB und AUTOSORB finden Sie auf [www.quantachrome.de](http://www.quantachrome.de).



Abbildung Dr. Uwe Boetcher bei seinem Vortrag zur Charakterisierung von konzentrierten Dispersionen vor fast 50 Teilnehmern in Weimar 2008

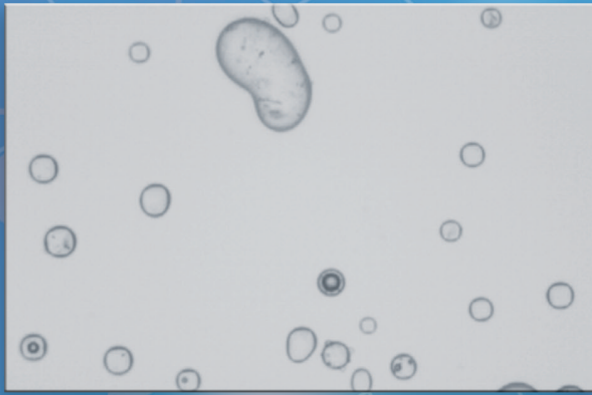
Die Teilnahme am Weiterbildungsseminar ist auch an einzelnen Tagen möglich. Mit unserem Weiterbildungsseminar möchten wir in diesem Jahr verstärkt Anwendungsbeispiele in den Mittelpunkt der Vorträge stellen. Zusätzlich zu den theoretischen Grundlagen werden zu einigen Messmethoden Live-Experimente vorgeführt (1. und 2. Tag) bzw. andere

Versuchsdurchführungen detailliert dargestellt (3. Tag), um sich praxisnah über Ergebnisse, Möglichkeiten und Lösungen auszutauschen.

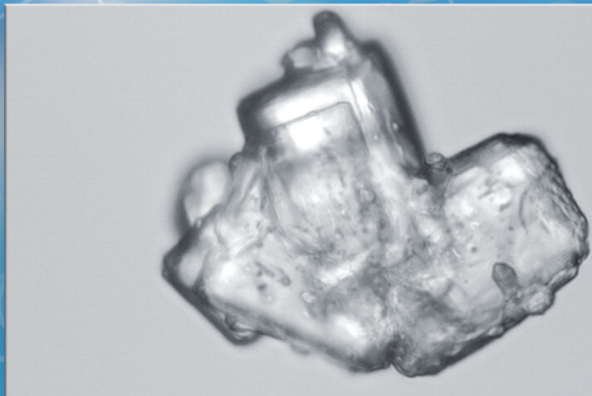
Weitere Informationen finden Sie auch in PARTIKELWELT 10, herunterzuladen von [www.quantachrome.de](http://www.quantachrome.de). Auch das Anmeldeformular mit der Übersicht über sämtliche Vorträge und weiteren Informationen können Sie sich bei [www.quantachrome.de](http://www.quantachrome.de) unter Service und Weiterbildung, Messen und Seminare herunterladen und natürlich auch bei [info@quantachrome.de](mailto:info@quantachrome.de) anfordern. Angehörigen von Universitäten und Fachhochschulen werden auf Anfrage Sonderkonditionen gewährt.



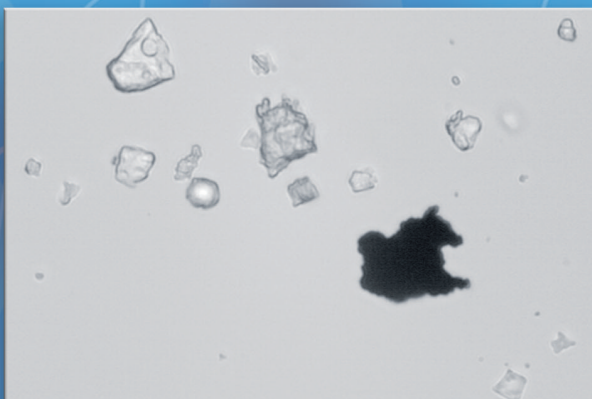
Wernigerode, „Bunte Stadt am Harz“



**EXPERT SHAPE**  
Erkennen von Polydispersität und  
Dispergierzustand (Fettemulsion)



**EXPERT SHAPE**  
Charakterisierung unregelmäßiger  
Partikelformen (Zucker)



**EXPERT SHAPE**  
Interpretation von Partikelgemischen  
(Schokolade)

**Quantachrome**  
Your partner in  
particle characterization

[www.quantachrome.eu.com](http://www.quantachrome.eu.com)