

Liebe Leserinnen und Leser,

auf den Gebieten Partikelmesstechnik, Oberflächen- und Porenanalytik gibt es die QUANTACHROME GmbH bereits seit 12 Jahren. In dieser Zeit wurden unsere CILAS-Korngrößenmessgeräte und die



QUANTACHROME-Geräte für Oberflächen- und Porenanalytik sehr erfolgreich auf dem Markt platziert. In den letzten 3 Jahren sind wir mit den DT-Spektrometern von Dispersion Technology europaweit auf die Märkte Zetapotential und Nanopartikel vorgestoßen. Hunderte zufriedene Gerätenutzer bestätigen uns darin, sehr gute Gerätequalität mit ausgezeichnetem Service zu kombinieren. Vielfältige Anregungen führten auch dazu, dass Ihnen jetzt diese *Partikelwelt* mit Fachbeiträgen aus den Bereichen Partikelgrößenbestimmung, Oberflächen- und Porenanalyse und Zetapotentialbestimmung vorliegt. Wir möchten mit unserer nun regelmäßig erscheinenden *Partikelwelt* insbesondere den fachlichen Kontakt mit Ihnen verbessern.

Zukünftig sollen Sie verstärkt mit entsprechenden Informationen versorgt werden, sofern Sie es wünschen. Auch Weiterbildungsseminare werden wir Ihnen anbieten. Besonders hinweisen möchte ich deshalb auf Vorder- und Rückseite des **beiliegenden Antwortbogens**.

Seit dem 1. Juli 2002 bin ich als Marketingleiter der QUANTACHROME GmbH tätig. Der Kontakt zu meinen Kunden insbesondere in Ost- und Norddeutschland bleibt bestehen, da ich dieses Verkaufsgebiet weiter betreue. Ich möchte mich allen kurz vorstellen, die mich noch nicht kennen: Ich habe als Chemiker auf dem Gebiet Gasadsorption und Porenanalyse promoviert. Seitdem bin ich beruflich im Bereich Partikel-, Oberflächen- und Porenanalytik und seit 1998 für die QUANTACHROME GmbH tätig. Im DIN-Ausschuss „Partikelmesstechnik, Oberflächenmessverfahren“ wurden einige DIN-Normen auch von mir mit erarbeitet und beschlossen. Zur Zeit absolviere ich ein betriebswirtschaftliches Studium an der Fernuniversität Hagen. Ich freue mich auf intensive Kontakte, vielleicht beginnen diese ja mit Ihren Antwortbögen,

D. Klank

Ihr Dr. Dietmar Klank

Fachbeiträge in dieser Ausgabe

- Seite 2** Partikelanalyse mit CILAS-Laserbeugung: Normgerecht von der Probenteilung bis zur Messung
- Seite 4** Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie (Teil 1)
- Seite 6** Zetapotential, Partikelgröße: Der Weg zu optimierten Keramikaufschlämmungen

Lesen Sie außerdem

- Seite 1** QUANTACHROME-Applikationslabor: Zuverlässige Ergebnisse und schnelle Bearbeitung
- Seite 3/5/7** News
- Seite 8** Wir über uns
- Seite 8** Weiterbildungsseminare/Messen/Ausstellungen

QUANTACHROME-Applikationslabor:

Zuverlässige Ergebnisse und schnelle Bearbeitung

Die QUANTACHROME GmbH bietet nicht nur entsprechende Messtechnik sondern auch ein hervorragendes Applikationslabor.

Neben Proben- und Applikationstests bieten wir Auftragsanalytik z.B. für Interessenten mit geringem Probenaufkommen oder wenn aus anderen Gründen Messaufgaben außer Haus gegeben werden sollen.

Für die Oberflächen- und Porencharakterisierung offeriert QUANTACHROME die genormten Messverfahren mit den entsprechenden Auswertemethoden:

- Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugung nach ISO 13320,
- BET-Oberflächenbestimmung nach DIN 66131,
- Porenvolumenverteilung und spezifische Oberfläche durch Quecksilberintrusion nach DIN 66133,
- Mesoporenanalyse nach DIN 66134,
- Mikroporenanalyse nach DIN 66135,
- Dispersionsgrad von Metallen durch Chemisorption nach DIN 66136,
- Dichtebestimmung von Feststoffen nach DIN 66137.

Weiterhin stehen unsere akustischen Spektrometer zur Partikelgrößenbestimmung in nanoskaligen und konzentrierten Stoffsystemen sowie die elektroakustischen Spektrometer zur Zetapotentialbestimmung auch im Rahmen der Auftragsanalytik zur Verfügung.

Die QUANTACHROME GmbH besitzt die Ausrüstung und eine große Erfahrung in Bezug auf die Probenteilung und Probenvorbehandlung sowie die Festlegung applikationsspezifischer Messbedingungen.

Messungen an Einzelproben werden genauso exakt durchdacht und durchgeführt wie die von periodisch eingehenden Mustern oder von umfangreicheren Probenreihen. Terminlich richten wir uns weitestgehend nach Ihnen, nach Absprache sind auch sehr kurzfristige Untersuchungen möglich. Informieren Sie sich über unsere preiswerten Messmöglichkeiten für Applikationstests und Auftragsmessungen, wenn sich eine Geräteanschaffung für Sie nicht rechnet. Unverbindliche Informationsanforderung zur Auftragsanalytik ist durch ein Kreuz auf dem Antwortbogen möglich.



Quantachrome Applikationslabor

Partikelanalyse mit CILAS-Laserbeugung:

Normgerecht von der Probenteilung bis zur Messung

Im Bereich der Partikelgrößenmesstechnik hat sich in den letzten Jahrzehnten die Laserbeugung gegenüber traditionelleren Messverfahren durchgesetzt. Maßgebliche Ursachen sind erhebliche Zeitersparnis, größere Messbereiche, hohe Flexibilität und stoffdatenfreies Arbeiten auch bei Stoffgemischen im Rahmen der Fraunhofer-Theorie. Bei der Bewertung des Messverfahrens kann die ISO 13320 Hilfestellung geben.

Dennoch gibt es immer wieder neue Herausforderungen und Fragestellungen, die man zu bewerten und zu lösen hat: Ein großer Messbereich eines Lasergranulometers sagt noch nichts über die Empfindlichkeit des speziellen Messgerätes aus, das Vermessen trimodaler Latexmischungen nichts über das Dispergierergebnis bei praxisrelevanten Proben und oft gibt erst ein Praxistest Aufschluss über Automatisierung und Bedienerfreundlichkeit von Hard- und Software.

Messmethode

Die Partikelgrößenbestimmung nach dem Prinzip der Laserbeugung basiert auf der Theorie nach Mie oder auf der Fraunhofer Näherung. Alle Partikel einer Probe beugen das Licht eines monochromen Laserstrahls. Ein Partikel mit einem großen Durchmesser beugt den Laserstrahl nur wenig, d.h. in einem kleinen Winkel. Die Lichtspektren der kleinen Partikel dagegen müssen in größeren Winkeln gegenüber dem Laserstrahl aufgenommen werden.

Abb. 1 zeigt schematisch Beugungsspektren an unterschiedlich großen Einzelpartikeln und das summarische Spektrum eines Partikelgrößengemisches. Auf der x-Achse ist dabei der Winkel gegenüber der Richtung des Laserstrahls und auf der y-Achse die Lichtintensität aufgetragen. Links ist erkennbar dass sich die Intensitätsmaxima kleinerer Partikel in Richtung größerer Winkel verschieben. Rechts ist die Summe der Lichtspektren eines Partikelgrößengemisches verdeutlicht, so wie sie an den Detektoren gemessen wird.

Daraus lässt sich über einen Matrix-Algorithmus die Partikelgrößenverteilung errechnen.

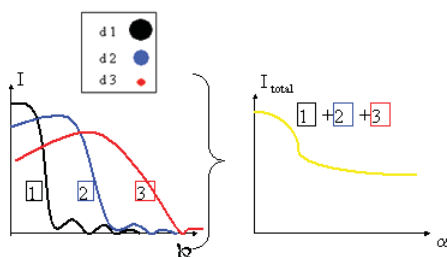


Abb. 1 Einzellichtspektren aus unterschiedlich großen Partikeln (links) und summarisches Lichtspektrum einer Mischung (rechts)

Während die Detektoren für die kleineren Partikel in entsprechenden Winkeln zur Messzelle angeordnet sind, sind die Detektoren für die größeren Partikel oft in großem Abstand in Vorwärtsrichtung positioniert, was mit langen optischen Bänken einhergeht. Dies ist aus Platz- und Justagegründen aber nicht erwünscht.

Durch die Verwendung einer CCD-Kamera für grobe Partikel kann die optische Bank beim CILAS 1180 sehr kurz gehalten werden.

Experimentelles

Alle nachfolgenden Messungen wurden in Wasser mit dem Dispergiermittel Natriumpolyphosphat durchgeführt. Verwendet wurde das Lasergranulometer CILAS 1180 (Abb. 2), dessen Messprinzip schematisch in Abb. 3 dargestellt ist.



Abb. 2 Lasergranulometer CILAS 1180, Messbereich 0,04 - 2.500 µm

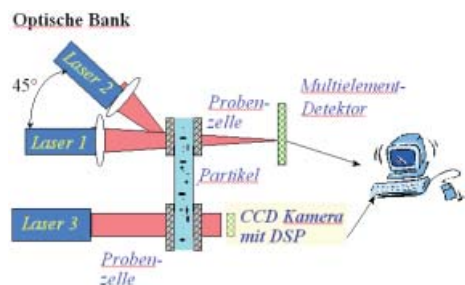


Abb. 3 Funktionsprinzip des Granulometers CILAS 1180

Da die Lichtspektren kleiner Partikel in einem großen Winkelbereich aufgenommen und ausgewertet werden müssen, verwendet CILAS in den Messgeräten CILAS 1064 und CILAS 1180 zur Messung der kleinen Partikel seine patentierte 2-Laser-Technologie. Der Laser 2 ist im Winkel von 45° zum Laser 1 positioniert und erhöht somit den Winkelbereich der aufgenommenen Lichtspektren auf dem Detektor.

Zur Messung der groben Partikel verfügt das CILAS 1180 über eine CCD-Kamera mit digitalem Signalprozessor. Durch die Nutzung einer CCD-Kamera wird keine lange optische Bank für die Messung grober Partikel benötigt. Der parallele Strahl des 3. Lasers projiziert Abbilder der Partikel auf die Kamera. Diese Abbilder werden dann

in Echtzeit mittels Fast Fourier Transformation in Lichtspektren umgerechnet. Die Lichtspektren der Laserbeugung kleiner Partikel sowie der Bildauswertung der groben Partikel werden mathematisch zusammengeführt und einheitlich nach Fraunhofer oder entsprechend der Mie-Theorie ausgewertet. Mit seiner neuen patentierten Technologie bietet das CILAS 1180 somit einen Messbereich von 0,04 - 2.500 µm mit einer kurzen optischen Bank ohne Notwendigkeit von Optikwechsel oder Laserjustierung.

Gerätetest

Sehr beliebt zur Bewertung von Lasergranulometern ist das Testen diverser Mischungen. Dabei trifft man teilweise auf die eigenartigsten Ideen. Was sagt das Vermessen eines zwei-, drei- vier- oder fünfmodalen Latexgemisches aus? Für die meisten Anwender doch nur, dass von einem Messgerät eine Probe weitab von der eigentlichen Messaufgabe analysiert werden kann.

Obwohl in ISO 13320 ausdrücklich eine Validierung mit breit verteilten Produkten empfohlen wird, werden bei Latex-Tests monodisperse Produkte fern der praktischen Anwendung verwendet. Betrachten wir im folgenden doch praxisnähere Versuche, also die Analyse von Veränderungen breiter verteilter Produkte.

Breitverteilte Gemische bekannter Proben

Untersucht wurden die breitverteilten Standards BCR 66 und BCR 67, deren Verteilungen als obere und untere Summenkurven in Abb. 4 dargestellt sind.

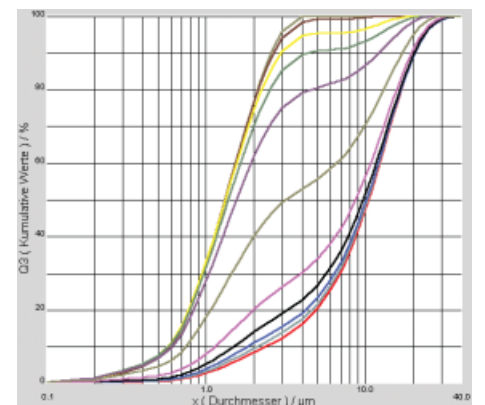


Abb. 4 CILAS 1180-Summenkurven von zwei BCR-Standards und ihrer Gemische (links oben BCR 66, rechts unten BCR 67)

Beide Proben entsprechen den Validierungsempfehlungen der ISO 13320, da sie jeweils über den Bereich von mindestens einer Größenordnung definiert sind. Zwischen den Summenkurven der Standards sind Verteilungen von Gemischen

dieser Proben in unterschiedlichen Anteilen aufgetragen. Mit einem solchen Versuch wird der gesamte Messbereich unterhalb von 40 µm, also über ca. 2 Größenordnungen getestet. Betrachtet man die Kurvenschar von oben nach unten, so beträgt der Anteil der feineren Komponente in Prozent 100, 98, 95, 90, 80, 50, 20, 10, 5, 2, 0. Diese Reihenfolge wird auch bei kleinen Anteilen einer Komponente hervorragend wiedergespiegelt. Die Ergebnisse zeigen deutlich die Möglichkeiten auch geringe Produktveränderungen mit dem CILAS 1180 analysieren zu können.

ISO 13320 für die Partikelgrößenanalyse: Dazu gehört auch Probennahme und Probenteilung!

Zunehmend wird sich heute auf die ISO-Norm 13320 für die Laserbeugung berufen. Nicht immer erhält in diesem Zusammenhang die Probenvorbereitung die gebührende Aufmerksamkeit. Dabei beginnt der Absatz 6.2.2. zur ISO 13320 ausdrücklich mit dem Satz, dass die Proben repräsentativ sein sollen und durch entsprechende Probenteilung, z.B. unter Nutzung eines Rotationsprobenteilers, vorbereitet und ausgewählt werden.

Dies wird in der Praxis sehr häufig vernachlässigt, obwohl es den Mikroriffler von QUANTACHROME auch für sehr kleine Probenmengen gibt. In Abb. 5 sind vergleichende Ergebnisse von Kalkspat-Messungen in Wasser mit und ohne vorherige Probenteilung dargestellt.

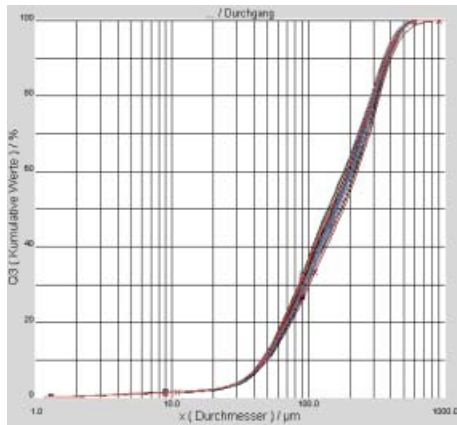
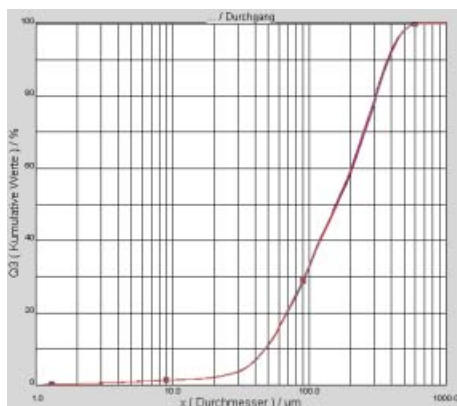


Abb. 5 Korngrößenmessungen von Kalkspat mit dem CILAS 1180 ohne Probenteilung (27 Messungen, oben) und nach Verwendung des QUANTACHROME-Mikroriffler (21 Messungen, unten)



Das schmale Kornband (Abb. 5, unten) wurde nach einmaliger Probenteilung mit dem Mikroriffler erhalten, die Durchmesser bei 50% liegen zwischen 155 µm und 160 µm. Sehr deutlich ist das wesentlich breitere Kornband bei Verzicht auf die Probenteilung zu erkennen (Abb. 5, oben). Die Durchmesser bei 50% streuen zwischen 137 µm und 180 µm, dies wird ausschließlich durch die Heterogenität des Materials hervorgerufen. Das Nichterkennen der Problematik und Verzicht auf die Probenteilung kann zu mühseligen Ergebnisdiskussionen führen.

Fazit

In der Praxis hat man es meist mit mehr oder weniger breiten und ineinanderübergehenden Verteilungen zu tun. CILAS empfiehlt nicht erst seit der Einführung der ISO 13320 eine Validierung mit breitverteilten Standards und einen Gerätetest mit praxisrelevanten Aufgabenstellungen. Hierbei können Vergleichsproben und insbesondere nutzerspezifische Proben verwendet werden. Nur durch den Test eigener Proben lässt sich z.B. die gerätetechnische Realisierung ordnungsgemäßer und blasenfreier Probendispersierung für die zukünftigen Messaufgaben sinnvoll bewerten. Diese eigenen Proben kann man auch in bestimmten Massenverhältnissen mischen, beziehungsweise durch Zugabe kleinerer Anteile von Fein- oder Grobkomponente die Empfindlichkeit des Messgerätes nahe der eigentlichen Messaufgabe zu testen. QUANTACHROME Partikelmesstechnik bietet mit den CILAS-Geräten zur Partikelgrößenmessung und den Mikrorifflern zur Probenteilung Einzel- und Komplettsysteme für die Aufgabenstellungen entsprechend ISO 13320 an. Nutzen Sie unseren beiliegenden Antwortbogen für weitere Informationen zu den fachlichen und technischen Aspekten der CILAS-Laser- und Dispersiertechnik.

Vielleicht sind die obigen Ergebnisse natürlicher Kalkspat-Proben auch Anlass für ein Kreuz vor dem Stichwort Probenteilung.

NEWS

Wasserdampfsorption: Neues HYDROSORB™ 1000

Das neue HYDROSORB 1000 ermöglicht dem Anwender die schnelle vollautomatische Messung der Adsorption und Desorption von Wasser inkl. BET-Oberfläche. Zur Probenvorbereitung bietet das HYDROSORB 1000 jetzt das Ausheizen unter Vakuum direkt an der Messstation. Damit können Proben bis 400 °C vorbereitet werden.

Ein Umhängen der Probe von der Ausgas- zur Messstation ist nicht mehr notwendig, es besteht somit kein Risiko der erneuten Kontamination der Probe mit feuchter Luft. Während der Messung wird die Probe im Bereich von 12-47 °C thermostatisiert.

Die akkurate Dosierung des Wasserdampfes wird durch das neuentwickelte beheizte Manifold-Design (100 °C) ermöglicht.



NEWS

Zetapotential und Partikelgröße: Neue Möglichkeiten mit akustischen und elektroakustischen DT-Spektrometern

Mit den akustischen und elektroakustischen DT-Spektrometern von Dispersion Technology können Zetapotential und Partikelgrößenverteilungen von konzentrierten Dispersionen und Emulsionen ohne vorherige Verdünnung bestimmt werden. Eine neue Software-Version erweitert nun die Möglichkeiten:

- Ausweitung des Messbereichs auf Partikelgrößen von 0,005 bis 1000 µm,
- Neben Partikelgrößenbestimmungen sind nun auch Zetapotential-Messungen bei

sehr hoher Elektrolytkonzentration (z.B. zur Untersuchung der Wirkung von Additiven in Zement!) komfortabel und mit hoher Genauigkeit durchführbar,

- Berücksichtigung von Strukturbildung (z.B. zur Untersuchung von Sol-Gel-Prozessen) sowie
- Auswertung von Emulsionen und anderen Systemen mit geringen Dichteunterschieden auch bei ungenauer Stoffkenntnis.

Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie (Teil 1)

In diesem Beitrag, der in den folgenden Ausgaben der Partikelwelt weitergeführt wird, werden verschiedene Aspekte zum Themenbereich Oberflächen- und Porencharakterisierung angesprochen. Es soll hierbei sowohl auf die Möglichkeiten der Messmethoden und der Auswerteverfahren als auch auf potentielle Probleme und Lösungsansätze eingegangen werden. Aus Platzgründen muss natürlich auf viele Dinge verzichtet werden und es erscheinen einige interessante Aspekte erst in den nächsten Ausgaben der Partikelwelt. Sollten Sie vorab Interesse an fachlichen Informationen zu den Themen haben, nutzen Sie bitte auch hierzu unseren Antwortbogen.



Porenanalytik mit Quecksilberporosimetrie

Oberflächen und Poren spielen bei den verschiedensten Aufgabenstellungen und Materialien eine entscheidende Rolle, unabhängig davon, dass Poren im konkreten Fall erwünscht oder unerwünscht sein können.

Eine Charakterisierung poröser Stoffe ist deshalb oft notwendig, um bestimmte Stoffeigenschaften zu verstehen oder zu quantifizieren, Produktionen zu steuern oder in der Forschung neue Materialien und Verfahren zu entwickeln.

Vorteil der Quecksilberporosimetrie

Steht die Oberflächenbestimmung allein oder in Verbindung mit der Charakterisierung von Poren kleiner 0,2 μm im Mittelpunkt, so ist die Gasadsorption die Methode der Wahl.

Für eine umfangreiche Porenstrukturanalyse kommt man an der Quecksilberporosimetrie jedoch oft nicht vorbei, insbesondere wenn die Proben praktisch relevante Porendurchmesser im Mikrometerbereich besitzen.

Der wesentlichste Vorteil der Quecksilberporosimetrie für die Porenanalytik besteht im großen Porenbereich, der durch diese Methode erfasst werden kann. Der Messbereich der Methode reicht von ca. 3 Nanometer bis zu 400 Mikrometer und erstreckt sich so über fünf Größenordnungen. Die Messmethode, in DIN 66133 beschrieben und in den QUANTACHROME-Geräten der POREMASTER-Serie realisiert, besteht darin, dass Quecksilber als nichtbenetzende Flüssigkeit in Porensysteme gedrückt wird.

Dabei ergibt sich eine Abhängigkeit des notwendigen Druckes vom Durchmesser einer zu füllenden Pore. Diese Abhängigkeit wird durch die Washburn-Gleichung beschrieben, welche einen direkten Zusammenhang des Porendurchmessers D (μm) vom Druck p herstellt. Typischerweise stellt man die Intrusionskurven des intrudierten Hg-Volumens über dem Porendurchmesser dar (Abb. 1). Aus diesen Intrusionskurven lassen sich dann die Porenvolumina und Porengrößenverteilungen berechnen. Unter Verwendung des Modells zylinderförmiger Poren liefert die Quecksilberporosimetrie auch Werte für die spezifische Oberfläche.

Ein Vergleich solcher Werte mit denen der Gasadsorption (BET-Oberfläche) erfolgt in Teil 3 dieser Reihe.

Experimentelles

Die nachfolgenden Messungen erfolgten mit dem Quecksilberporosimeter Poremaster 60 (QUANTACHROME) bis zu Drücken von über 4000 bar. Die Proben wurden automatisch evakuiert und gemessen. Es wurden Aluminiumoxid (Granulat) und Kieselgel (Pulver), beides porös, und definierte Gemische dieser Stoffe sowie Kieselsäure analysiert.

Als Gemische wurden Kieselgel-Aluminiumoxid-Proben mit Kieselgelanteilen von 33, 50 und 75 Masseprozent verwendet.

Ergänzende Gasadsorptionsmessungen wurden mit dem AUTOSORB-1 (QUANTACHROME) und Partikelgrößenanalysen mit dem Lasergranulometer CILAS 1064 durchgeführt.

Zwischenkornvolumen bei Pulvern

Was passiert bei Pulverschüttungen, in denen das Zwischenkornvolumen auch als Porensystem betrachtet werden kann?

Betrachten wir die Intrusionskurven des POREMASTER 60 in Abbildung 1. Aluminiumoxid verursacht die untere Intrusionskurve, die höher liegenden Kurven entsprechen den Gemischen mit steigendem Kieselgelanteil. Ganz oben liegt dagegen die Intrusionskurve des reinen Kieselgels.

Erkennbar sind drei Anstiegsbereiche: 100-10 μm , 0,04-0,01 μm und 0,01-0,008 μm . Diese Anstiege sind zu interpretieren. Dabei ist es oft vorteilhaft, noch weitere Kenntnisse über die Proben zu besitzen. Es bietet sich hier die Gasadsorption zur Bestimmung von BET-Oberfläche und von kleineren Poren an. Bei Pulverproben kann insbesondere die Kenntnis der Partikelgrößenverteilung bei der Interpretation behilflich sein.

Separierung des Porenvolumens vom Zwischenkornvolumen

Deutlich ist mit steigendem Kieselgelanteil ein Anstieg ab 100 μm und besonders bei Durchmessern von 40-20 μm zu erkennen. Die Partikelgrößenmessung des Kieselgelpulvers mit dem CILAS 1064 ergab einen mittleren Korndurchmesser von 90 μm , wobei noch 10% der Volumverteilung zwischen 3 μm und 50 μm liegt.

Damit liegt eine ausreichende Anzahl kleinerer Teilchen vor, um in dieser Pulverschüttung Partikelzwischenräume von 20-40 μm zu schaffen.

Es handelt sich bei diesen Anstiegen der Intrusionskurven um das Auffüllen des Zwischenkornvolumens des Kieselgelpulvers. Das eigentliche Porenauffüllen des Kieselgels beginnt bei Poren von ca. 0,04 μm und das des Aluminiumoxids bei ca. 0,01 μm . Die Messkurven

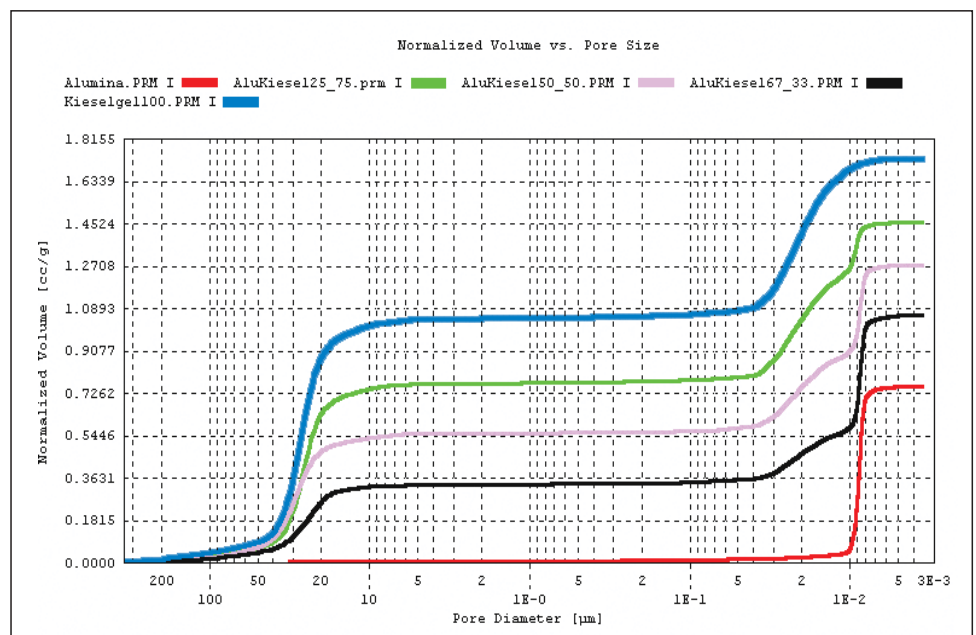


Abb. 1 Intrusionskurven von Kieselgel (oben), Aluminiumoxid (unten) und deren Gemischen

Anteil Kieselgel (%)	Intrusions- Volumen (cc/g)	Oberfläche (m ² /g)	berechnete Anteile Kieselgel (%) (aus Intrusionsvol.)	berechnete Anteile Kieselgel (%) (aus Oberfläche)
100	0,045	22,43	100,0	100,0
75	0,202	91,58	75,8	76,7
50	0,364	170,58	50,8	50,1
33	0,478	225,79	33,2	31,5
0	0,693	319,30	0,0	0,0

Tab. 1 Auswertung Kieselgel/Aluminiumoxid für den Porenbereich kleiner 0,01 µm

spiegeln sehr deutlich die unterschiedlichen Anteile der beiden Komponenten wider.

Für die Porenanalyse von Pulverproben dürfen meist also nicht die gesamten Messkurven verwendet werden, wenn das ermittelte Porenvolumen nicht auch das Zwischenkornvolumen enthalten soll.

Die POREMASTER-Software bietet hierbei eine ausgezeichnete Möglichkeit einzelne Porenbereiche separat auszuwerten, um sowohl das Füllen des Zwischenkornvolumens vom Füllen der Poren als auch das Auffüllen unterschiedlicher Porenarten zu trennen. Tab. 1 verdeutlicht eine solche separate Auswertung für den Porenbereich des verwendeten Aluminiumoxids,

also für Poren kleiner 0,01 µm. Unter Berücksichtigung der Modellannahmen werden die tatsächlichen Anteile der Porenbereiche sehr gut wiedergespiegelt, wie ein Vergleich der berechneten Kieselgel-Anteile mit den tatsächlichen Anteilen zeigt. Dies geht auch aus Abb. 2 hervor, welche die Porenverteilungen für diesen Porenbereich vergleichend darstellt. Mit steigendem Anteil von Aluminiumoxid wächst der Peak der Porenverteilung.

Es gibt auch schwierigere Proben, bei denen das Füllen der Zwischenräume und der Poren nicht durch einen waagerechten Kurvenabschnitt getrennt ist. Dies passiert dann, wenn der Durchmesser der Leerräume zwischen den

Körnern in den Bereich der Porendurchmesser übergeht. In Abb. 3 ist dies anhand der Intrusionskurve eines Kieselsäurepulvers verdeutlicht.

Die Intrusionskurve der Kieselsäure besitzt einen Knick bei 1,5 µm und einen fast waagerechten Verlauf bei Durchmessern kleiner 0,3 µm. Letzteres wurde durch eine AUTOSORB-Isothermenmessung ohne Sättigungsplateau bestätigt. Andererseits handelt es sich um eine Probe mit großer BET-Oberfläche, was auf ein stark poröses System hinweist. Für die Kieselsäure wurde eine Partikelgrößenverteilung 2-20 µm mit dem CILAS 1064 ermittelt. Bei derartigen Partikeln in einer Schüttung können Zwischenräume im Mikrometerbereich gut möglich sein, im Nanometerbereich sind solche Zwischenräume bei der ermittelten Partikelgrößenverteilung nicht vorstellbar.

Die Zuordnung aus den Informationen der Messverfahren für die Kieselsäure bedeutet deshalb: keine signifikanten Poren unterhalb von 0,3 µm, Auffüllen des Zwischenkornvolumens oberhalb von 1,5 µm und Porenbereich der Kieselsäure von 0,3-1,5 µm.

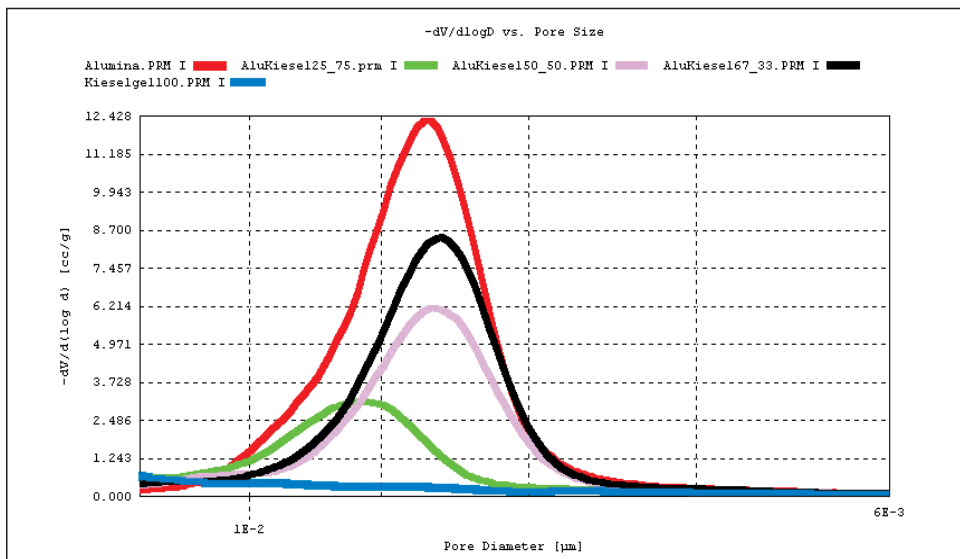


Abb. 2 Porenverteilung für Poren kleiner 0,01 µm

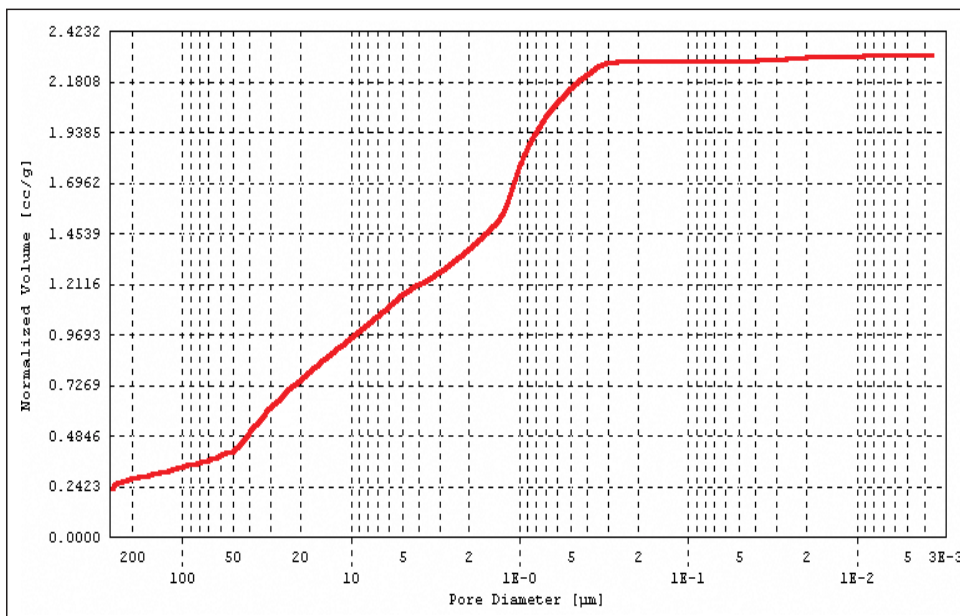


Abb. 3 Quecksilber-Intrusionskurve einer Kieselsäure

Fazit

Mit der Quecksilberporosimetrie lassen sich Porensysteme von Feststoffen über einen großen Porenbereich charakterisieren. Pulverproben verursachen bei niedrigeren Drücken ein Auffüllen des Zwischenkornvolumens und bei höheren Drücken das Füllen von Poren. Diese beiden Prozesse lassen sich häufig recht gut, manchmal aber auch schwerer separieren. Sehr hilfreich für die Interpretation der Messdaten können dann Ergebnisse anderer Messverfahren sein. Hierzu bieten sich die Gasadsorption (BET-Oberfläche und Porenanalyse kleinerer Poren) sowie die Partikelgrößenanalyse zur Abschätzung der Partikelzwischenräume an.

NEWS

Porenanalyse: Neue Auswertemethoden für Mikroporen

In die neueste Softwareversion der AUTOSORB-Serie hat QUANTACHROME einige neue Methoden zur Charakterisierung von mikro- und mesoporösen Materialien integriert.

Eine dieser Methoden wurde z.B. speziell zur Charakterisierung von Zeolithen und mesoporösen Silica-Materialien mit Zylinderporen (z.B. MCM-41) entwickelt und basiert auf der „NonLocal Density Functional Theory“ (NLDFT).

Hochaufgelöste Argon-Isothermen des AUTOSORB-1MP führen nun zu einer wissenschaftlich noch exakteren Charakterisierung des Porenbereichs von 0,5 nm bis 20 nm.

Zetapotential und Partikelgröße:

Der Weg zu optimierten Keramikaufschlämmungen

Die Kenntnis von Zetapotential und Partikelgrößenverteilung ist eine entscheidende Voraussetzung zur Optimierung der Eigenschaften keramischer Aufschlämmungen. Die Stabilität derartiger Dispersionen wird durch das Zetapotential charakterisiert. Weiterhin ermöglichen beide Messgrößen die Optimierung der Dosierung chemischer Zusätze und die bestmögliche Kolloid-Stabilität und Partikelverteilung einzustellen.

Ziel: Charakterisierung der Aufschlämmung im Originalzustand

Traditionelle Methoden zur Bestimmung von Partikelgröße und Zetapotential beziehen in der Regel Lichtstreu- oder Sedimentationstechniken ein. Für eine Untersuchung keramischer Dispersionen mit diesen Methoden ist eine extreme Verdünnung der Proben unumgänglich. Abhängig von der benutzten Messmethode sind zudem weitere Probenvorbereitungen wie die Zugabe von Tensiden oder eine intensive Ultraschallbehandlung nötig. Diese Probenvorbereitung führt unweigerlich zur Veränderung der Partikelgrößenverteilung und vor allem des Zetapotentials. Messergebnisse an diesen zeitaufwendig vorbereiteten Proben sind daher zum Verständnis der komplexen Zusammenhänge in konzentrierten Dispersionen und deren Verhalten im Produktionsprozess oft nutzlos. Die Charakterisierung von konzentrierten Dispersionen hingegen erlaubt eine realistische Bewertung des Agglomerationsstatus und der Stabilität. Nur im Originalzustand kann der Einfluss und die optimale Zugabemenge verschiedenster Additive sicher bestimmt werden.

Ultraschallmethoden als Lösung

In den letzten Jahren wurden zwei sich ergänzende Ultraschallmethoden entwickelt, die diese direkte Messung keramischer Aufschlämmungen und anderer konzentrierter Suspensionen und Emulsionen ermöglichen:

Akustische Spektroskopie: Hierbei wird die Ultraschallabschwächung über einen Frequenzbereich von 1 bis 100 MHz bestimmt. Die Partikelgrößenverteilungen werden aus dem resultierenden Spektrum berechnet (0,005 bis 1000 µm).

Elektroakustische Spektroskopie: Messung der Wechselwirkung elektrischer und akustischer Felder mit anschließender Bestimmung des Zetapotentials.

Im **DT-1200** von **DISPERSION TECHNOLOGY Inc.** sind beide Methoden in einem Gerät verfügbar, es werden aber auch beide Methoden jeweils einzeln angeboten (**DT-100** bzw. **DT-300**).

Eine detaillierte Beschreibung der Theorie beider Methoden sowie zahlreiche Anwendungen finden Sie unter www.dispersion.com.

Zetapotential: eine entscheidende Größe zur Charakterisierung keramischer Aufschlämmungen

Im folgenden werden typische Bestimmungen des Zetapotentials an keramischen Dispersionen gezeigt. Die Messungen wurden mit der Zetapotentialsonde von DISPERSION TECHNOLOGY Inc. (DT-300 und integriert im DT-1200) (siehe Abb. 1) durchgeführt. Mit dieser Sonde kann in jedem beliebigen Behältnis gemessen werden. Online-Messungen im Flüssigkeitsstrom sind möglich.

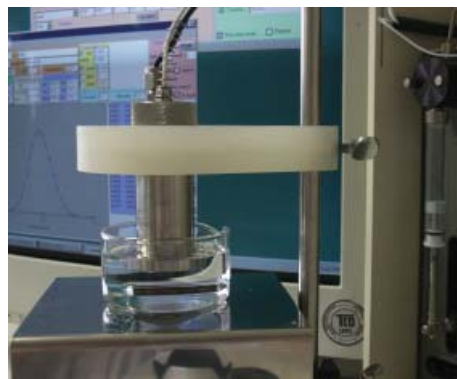


Abb.1 Zetapotentialsonde von DISPERSION TECHNOLOGY (DT-300 sowie integriert im DT-1200): flexible Zetapotentialbestimmung in konzentrierten Emulsionen und Dispersionen, Messung im Labor und On-line, auch im flow, benötigte Probenmenge: 5 ml

Optimieren Sie Ihren Produktionsprozess: Vorhersage der Stabilitätsregion

Die Stabilität von keramischen Dispersionen spielt eine entscheidende Rolle im Produktionsprozess und für die resultierende Produktqualität. Ein wichtiger Parameter ist hierbei die Einstellung des optimalen pH-Bereiches. Das Zetapotential ist dann die entscheidende Messgröße.

Der pH-Wert an dem das Zetapotential 0 wird, ist der sogenannte isoelektrische Punkt. Im pH-Bereich um diesen Punkt besteht eine starke Neigung zur Agglomeration der Partikel. Möchte man also mit stabilen Dispersionen arbeiten, ist möglichst weit genug entfernt vom isoelektrischen Punkt zu arbeiten, d. h. bei einem Absolutwert des Zetapotentials größer ~15 mV.

Abb. 2 zeigt beispielhaft Titrationskurven für eine Alumina- und eine Anatas-Dispersion. Derartige Titrationskurven können schnell und zuverlässig mit einer automatischen Titrationseinheit durchgeführt werden. Bei der Verarbeitung der in Abb. 2 gezeigten Al₂O₃-Dispersion sollte der pH-Bereich um den isoelektrischen Punkt (pH 9-10) gemieden werden. Entsprechend zeichnet sich bei der TiO₂-Dispersion der pH-Bereich von 3-4,5 durch hohe Instabilität aus.

Im realen Leben ist die Situation oft viel komplexer, wie Abb. 3 zeigt. So ist das Zetapotential nicht nur vom endgültigen chemischen Zustand der Probe abhängig, sondern häufig auch vom Weg dorthin, z.B. von Verarbeitungsschritten bei der Herstellung der keramischen Dispersion. Im dargestellten Beispiel (Abb. 3) ergab die Titration in Richtung niedriger pH-Werte ein hohes Zetapotential und somit gute Stabilität im Bereich pH 7-8. Im Gegensatz dazu zeigte die entsprechende Dispersion im Produktionsprozess in diesem Bereich ein starkes Agglomerationsverhalten. Tatsächlich beinhaltete der Prozess eine Säurebehandlung der Aufschlämmung vor der endgültigen pH-Werteinstellung. Eine Simulation dieser Vorgehensweise bedeutet die Rücktitration aus dem Säuren ins Basische. Es zeigt sich eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes genau in den Bereich, der sich zuvor durch ein hohes Zetapotential auszeichnete! Die Ausgangsaufschlämmung enthielt geringe Verunreinigungen, die praktisch keinen Einfluss auf das Zetapotential zeigten. Diese Verunreinigungen lösten sich bei der Säurebehandlung. Bei wieder alkalischeren Bedingungen fällt die Verunreinigung erneut aus und schlägt sich auf der Oberfläche der Si₃N₄-Partikel nieder. Somit dominiert die eigentliche Verunreinigung die gesamte Oberflächenchemie der Hauptkomponente. Nach der Erkenntnis, dass der Endzustand der Dispersion von der Historie ihrer Entstehung abhängt, konnten die Probleme im Produktionsprozess behoben werden. (aus: Phil Goetz: Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy, American Ceramic Society bulletin, Vol.81, February 2002.) Bei der Aufklärung derartig komplexer Zusammenhänge liefern Akusto- und Elektroakustospektrometrie wertvolle Informationen,

die nicht durch eine Verdünnung des tatsächlich vorliegenden Systems verfälscht werden.

Die besten Additive optimal dosieren

Eine weitere wichtige Anwendung ist die Beurteilung von Additiven und die Bestimmung der optimalen Dosierung. Abbildung 4 zeigt die

Abhängigkeit des Zetapotentials einer Silica-Dispersion von der Zugabemenge einer kationischen Polymerlösung. Neben der hier gezeigten Möglichkeit die optimale Dosierung derartiger Additive zu bestimmen, kann so auch die Wirkung unterschiedlicher Additive in der Originalaufschlämmung schnell und einfach verglichen werden.

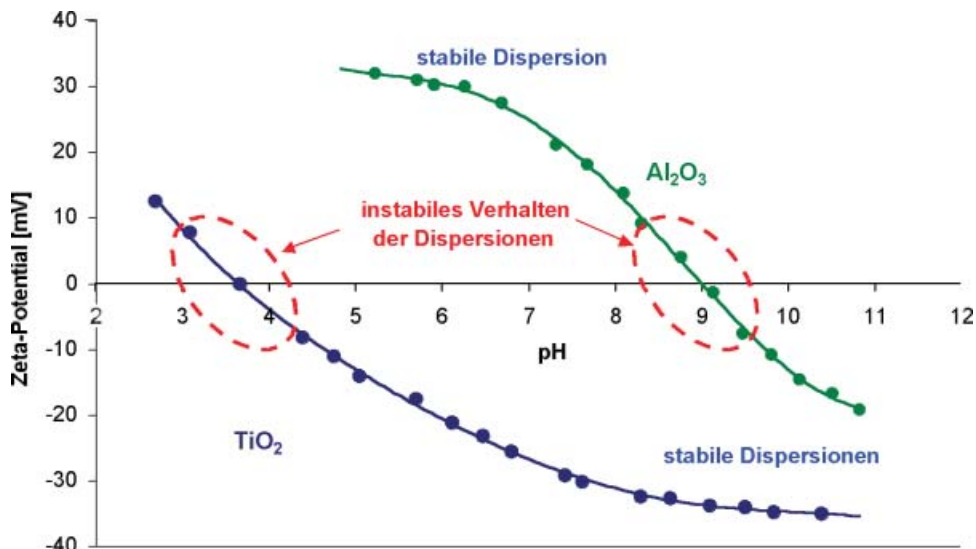


Abb. 2 Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes für eine Al_2O_3 - und eine TiO_2 Dispersion

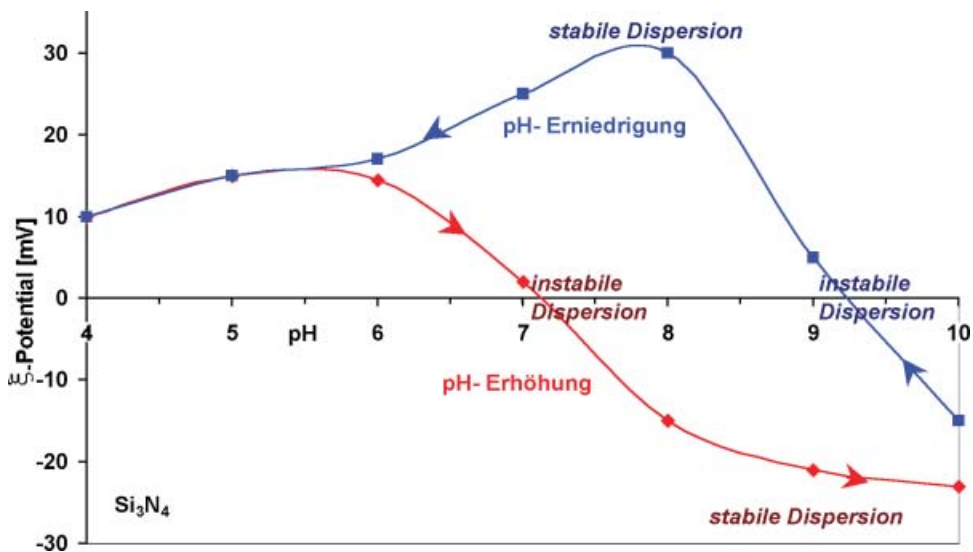


Abb. 3 Zetapotential einer Si_3N_4 -Dispersion in Abhängigkeit des pH (Hin- und Rücktitration)

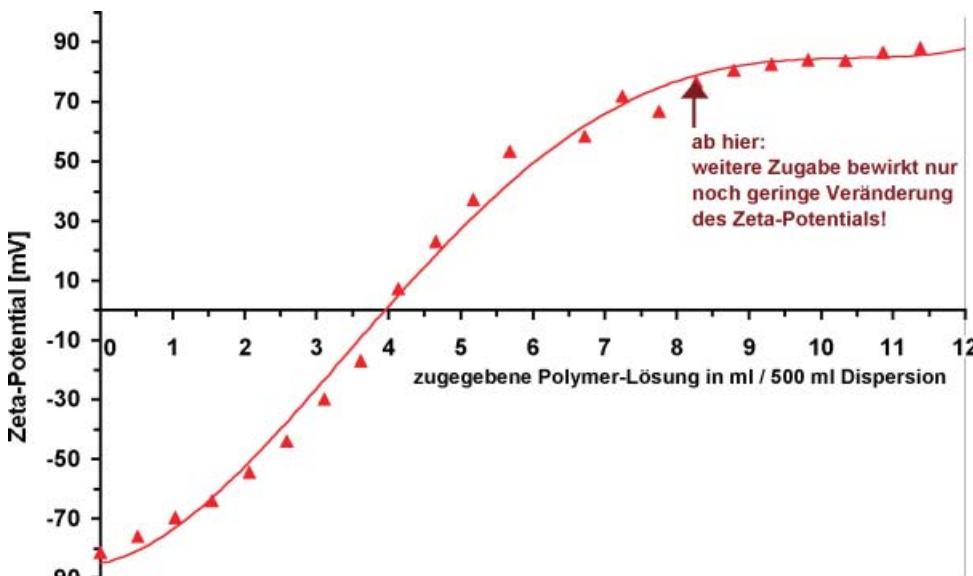


Abb. 4 Abhängigkeit des Zetapotentials einer Silica-Dispersion von der Zugabemenge einer kationischen Polymerlösung. Die Zugabe von mehr als 8 ml Polymerlösung führt kaum mehr zu Veränderungen des Zetapotentials.

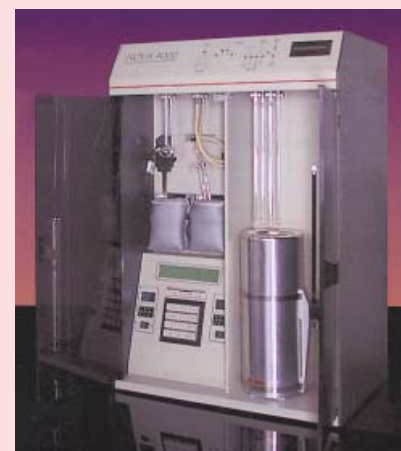
NEWS

Dichtebestimmung: Vorbereitung im Vakuum für schwierige Proben

Für pulverförmige und poröse Materialien bietet das Dichtemessgerät ULTRAPYCNOMETER 1000T neben seinen anderen vielfältigen Optionen jetzt zusätzlich die Möglichkeit der automatischen Probenvorbereitung unter Vakuum. Damit können nun auch automatische Dichtebestimmungen an Proben vorgenommen werden, die sich nur unter Vakuum optimal für die Messung vorbereiten lassen.

Oberfläche und Porosität: Optimaler Probendurchsatz durch NOVA-Mehrstationengeräte

Der neue Sorptionsautomat NOVA 4200 ist das jüngste Messgerät der NOVA-Serie für die Produktentwicklung und Qualitätskontrolle. Er komplettiert die Ein-, Zwei und Dreistationengeräte der NOVA-Serie und ermöglicht die gleichzeitige Messung der spezifischen Oberfläche nach BET und der Porosität an bis zu 4 Proben. Betriebskosten werden außerdem durch die beibehaltene und patentierte „NO Void Analysis“ Technologie gesenkt, da zur Messung im Gegensatz zu anderen Messgeräten kein Helium benötigt wird. Die NOVA 4200 ermöglicht, wie die Zwei- und Dreistationengeräte auch, eine kontinuierliche Messung des Sättigungsdampfdruckes zur optimalen Porenanalyse.



Zusätzlich: Alle NOVA-Geräte lassen sich jetzt nicht nur als „stand-alone“-Gerät betreiben, sondern mit der neuen Software NOVWin auch vom PC ansteuern. Diese Software ermöglicht Porenauswertungen nach allen traditionellen aber auch den aktuellsten Auswertemodellen.

In nächster Zeit begrüßen wir Sie gerne auf folgenden Messen und Ausstellungen:

08. - 10. Oktober 2002

Powtech in Nürnberg (Halle 9, Stand 502)

15. - 18. Oktober 2002

r+d in life sciences in Basel (Halle 2.0, Stand D71)

28. - 29. November 2002

Pulvermetallurgie in Hagen



QUANTACHROME Partikelmesstechnik, Rudolf-Diesel-Str. 12, 85235 Odelzhausen

Weiterbildungsseminare

In nächster Zeit planen wir Weiterbildungsseminare zu verschiedenen Themenbereichen, möchten vorab aber gerne Ihre Interessen erfragen. **Mögliche Themenbereiche finden Sie auf Seite 2 unseres Antwortbogens.**

Bei den Seminaren sollen die praktischen Aspekte der jeweiligen Themenbereiche im Mittelpunkt stehen, wie:

- optimale Probenvorbereitung und Messbedingungen,
- Grundlagen der Messverfahren und Auswertungen,
- sinnvolle Auswertemethoden für bestimmte Fragestellungen,
- Interpretation von Ergebnissen, potentielle Probleme und Lösungen.

Bei prinzipiellem Interesse an einer Teilnahme markieren Sie bitte die entsprechenden Felder unverbindlich im Antwortbogen, Sie bekommen darauf hin konkrete Informationen zugeschickt.

Wir über uns

QUANTACHROME
PARTIKELMESSTECHNIK



Ein Blick in das QUANTACHROME-Applikationslabor

Wer sind wir und was gibt es bei uns Neues?

Die Bedeutung von QUANTACHROME ist eigentlich ein Kapitel für eine andere *Partikelwelt*. Dieser Name ist für unsere GmbH von QUANTACHROME Instruments, USA, mit der Gründung der deutschen Niederlassung vor 12 Jahren übernommen worden.

Seit der Gründung der GmbH durch den damaligen und heutigen **Geschäftsführer Karl-Jürgen Rath** besteht ein enger Kontakt zum Gerätehersteller in den USA, der seit über 30 Jahren Messgeräte für Oberflächen- und Porenanalytik produziert.



Inzwischen sind wir in unseren Verkaufsgebieten exklusiv für den Vertrieb der Gerätepalette der Hersteller **QUANTACHROME (USA)**, **CILAS (Frankreich)** und **DISPERSION TECHNOLOGY (USA)** zuständig.

Unser **Applikationslabor** befindet sich in unserer Zentrale in Odelzhausen, nahe der A8 zwischen München und Augsburg. Wie viele von Ihnen bereits wissen, wechselte unser ehemaliger Leiter Applikation, **Dr. Matthias Thommes**, als wissenschaftlicher Direktor zu QUANTACHROME Instruments nach Florida, USA, und ist uns dort weiter kompetenter Ansprechpartner. Seither ist **Dr. Torsten Priester** unser Leiter Applikation und nun auch Produktmanager DISPERSION TECHNOLOGY für unser gesamtes Verkaufsgebiet Europa. Ein Großteil Ihrer Test- und

Auftragsmessungen wird jedoch von **Helmut Gronegger** (Dipl.-Ing. (FH)) durchgeführt, der sich rasant in die Gerätetechnik und Auswertungsverfahren eingearbeitet hat.

Weiter geht es mit einer wesentlichen Grundlage für zufriedene Kunden, unserer **Serviceabteilung**: Unter der langjährig bewährten Führung unseres Serviceleiters **Gerd Scharschuh** sind die Servicekollegen **Markus Zoller**, **Rainer Franken** und **Dirk Müller** eingearbeitet worden. Während Markus Zoller und Rainer Franken das Team Odelzhausen in Süddeutschland verstärken, arbeitet Dirk Müller nun vom Büro Leipzig aus – gute Nachricht besonders für alle Kunden in Ostdeutschland! Komplettiert wird unser Service durch das Außenbüro in Düsseldorf mit unserem langjährigen Mitarbeiter **Georg Grafik** und **Alexander Bausch** vom Büro in Diez.

Was hätte der Service in 10 Jahren zu tun, wenn es die **Verkaufsabteilung** nicht gäbe: Unter Leitung von **Steffen Hering**, Verkaufsleiter und Gebietsbetreuer Südost, wurde **Andreas Stolz** als Gebietsverkäufer Südwest ins Team integriert. Die Marketingleitung übernahm nun **Dr. Dietmar Klank**, der weiter das Gebiet Nordost betreut, während **Klaus Reinhardt** weiter für das Gebiet West zuständig ist.

Von vielen Anrufern hochgelobt, unsere Damen, die **verschiedene Aufgabenbereiche** bearbeiten: **Christine Peters**, **Tanja Überall** und **Anna Fiedler**. Unsere **Patricia Beck** hat es kürzlich geschafft ihre Familie zu vergrößern. An ihrem Telefon hören Sie nun **Bettina Poschar**, ebenso freundlich mit österreichischem statt bayrischem Akzent.

IMPRESSUM
PARTIKELWELT –
Aktuelle Fachbeiträge der QUANTACHROME GmbH,
Nr. 1, September 2002
Rudolf-Diesel-Str. 12, 85235 Odelzhausen
Telefon 081 34 / 93 24 - 0, Telefax 081 34 / 93 24 25
www.quantachrome.de
Redaktion: Dr. Dietmar Klank
Abbildungen: QUANTACHROME GmbH
Redaktionsschluss: 12. August 2002