

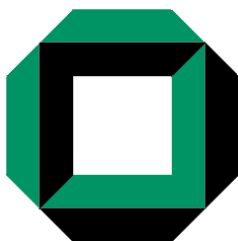
IKM 043

---

Mai 2005

**Struktur und Stabilität konzentrierter  
Aluminiumoxid-Suspensionen**

**Robinson Carlos Dudley Cruz**



**INSTITUT FÜR KERAMIK IM MASCHINENBAU  
UNIVERSITÄT KARLSRUHE**

Robinson Carlos Dudley Cruz

**Struktur und Stabilität konzentrierter  
Aluminiumoxid-Suspensionen**

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)

Schriftenreihe des Instituts für Keramik im Maschinenbau  
IKM 043, Mai 2005

© **Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH) 2005**

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany

ISSN 1436-3488

# Struktur und Stabilität konzentrierter Aluminiumoxid-Suspensionen

Zur Erlangung des akademischen Grades  
eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

von der Fakultät für Maschinenbau der

Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz

aus Porto Alegre

Brasilien

Tag der mündlichen Prüfung: 19. 04. 2005

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Fritz Thümmler

Hauptreferent: Prof. Dr.rer.nat. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr.rer.nat. Norbert Willenbacher



Diese Arbeit ist meiner Frau Mirian Demboski Dudley Cruz gewidmet.



# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM) der Universität Karlsruhe (TH). An dieser Stelle möchte ich denjenigen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann für die Möglichkeit, die Promotion an seinem Institut durchführen zu dürfen, sowie für die Korrektur und kritische Durchsicht der Arbeit, stetigen fachlichen Diskussionen und finanzielle Unterstützung.

Herrn Professor Dr. rer. nat. Norbert Willenbacher vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) der Universität Karlsruhe (TH) danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr.-Ing. Rainer Oberacker vom Institut für Keramik im Maschinenbau danke ich für die ständige Unterstützung in jeglicher Hinsicht.

Frau Professor Ph.D. Ana M. Segadaes vom Universität Aveiro (Portugal) möchte ich mich für die hervorragende Unterstützung und anregenden wissenschaftlichen Diskussionen bedanken.

Herrn Professor Dr.-Ing. habil. Helmar Schubert vom Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik (LVT), Universität Karlsruhe (TH) danke ich für die Möglichkeit, in seinem Institut messen zu dürfen und für seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Dr.-Ing. Bernhard Hochstein (MVM) danke ich für die angeregten Diskussionen über Rheologie.

Herrn Dipl.-Phys. Ulrich Sutter (IKM) und Herrn Dipl.-Ing. Jörg Reinshagen (IKM) danke ich für die Hilfsbereitschaft, die sie mir, trotz ihrer Belastung in der Forschung entgegenbrachten.

Herrn Professor Dr.-Ing. Aloísio N. Klein vom Universidade Federal de Santa Catarina (Brasilien) danke ich für seine Unterstützung und Freundschaft.

Mein Dank gilt ebenfalls Frau Dipl.-Ing. Célia C. M. P. Miranda, Frau Dipl.-Ing. Maria Conceição B. A. P. Costa, Frau Maria Manuela Ferraz, Herrn Dipl.-Ing. Jorge N. M. Corker, (Universität Aveiro), Frau Dr.-Ing. Karen Ax, Frau Lydia Schutz (LVT), Frau Dipl.-Chem. Mehri Azad (MVM) für die Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

Mein weiterer Dank gilt CAPES (Kultusministerium - Brasilien) für das Vier-Jahre-Stipendium und DAAD für das sechsmonatige Sprachkurs-Stipendium beim Goethe-Institut in Freiburg.

Weiterhin möchte ich mich bei all meinen Kollegen, den Wissenschaftlern, Technikern, und den Studenten am IKM für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Diese Arbeit ist nicht in einer emotionellen Wüste entstanden. Ohne die freundliche Unterstützung von Familie Sutter (Heike, Uli und die kleine Elisa) aus Landau, Familie Sutter (Uli's Mutti und Papa) aus Siebeldingen, Familie Weinhold (Gerdi und Uwe) aus Tiengen, Familie Kopfmann (Rainer und sein Sohn Eric) aus Freiburg, Familie Ulrich (Margot, Dieter - der Chef, Oliver und Andreas) aus Ravensburg, Familie Hoffmann (Erika und Michael) aus Karlsruhe, Familie Ziller (Diomara und Roberto) aus Karlsruhe, Familie Knobloch (Monika, Michael, Marie und die kleine Lili) aus Blankenloch und noch Alejo (Tchê), Anke und Norbert, wäre der Aufenthalt in Deutschland nicht so bunt und vielfältig gewesen. Gott sei Dank, dass wir uns ihretwegen, liebe Freunde, nie als Fremde gefühlt haben. Ihr habt uns mit offenem Herz als neue Familienmitglieder empfangen. Wir sind für die Ewigkeit dankbar.



Ein besonderer Dank geht an unseren Freund und Rechtsanwalt Herrn Dr. Carlos Roberto Albertani für seine Treue und Bereitschaft und dafür, dass er sich um unsere gesamten Güter in Brasilien kümmerte.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Familie in Brasilien, die mir immer ihre unerschütterliche Unterstützung und Motivation gewidmet hat.

Karlsruhe, im April 2005

Robinson Carlos Dudley Cruz

Alle Flüsse gehen ins Meer, und das Meer wird nicht voll. An den Ort, wohin die Flüsse gehen, dorthin gehen sie wieder. Alle Worte mühen sich ab. Nichts vermag ein Mensch zu sagen. Das Auge wird nicht satt zu sehen und das Ohr nicht voll vom Hören. Das, was war, ist das, was sein wird. Und das, was getan wurde, ist das, was getan wird. Und es gibt gar nichts Neues unter der Sonne.

Kohelet, 1, 7-9.



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1 Dispergierungs- und Stabilisierungsmechanismen	4
2.1.1 Entstehung der Partikeloberflächenladungen bei $\text{Al}_2\text{O}_3$	5
2.1.2 Die diffuse Ionenschicht	7
2.1.3 Elektrokinetische Effekte	10
2.2 DLVO-Theorie	21
2.3 Suspensionsstrukturen	23
2.3.1 Mechanische Charakterisierung von Suspensionen	24
2.3.2 Elektrische Charakterisierung von Suspensionen	32
3. Versuchsdurchführung	36
4. Ergebnisse	42
4.1. Elektrische Leitfähigkeit	42
4.1.1. Leitfähigkeit des Elektrolyts	42
4.1.2. Leitfähigkeit der Suspensionen	43
4.2. Elektrokinetische Messungen von $\text{Al}_2\text{O}_3$	48
4.2.1. Elektrophorese (statische Messungen)	48
4.2.2. Elektroakustophorese (dynamische Messungen)	50
4.3. Rheologisches Verhalten konzentrierter $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen	60
4.3.1. Stationäres Verhalten ( $\tau \times \dot{\gamma}$ )	61
4.3.2. Dynamisches Verhalten ( $G^*$ )	65

5. Diskussion	71
5.1. Elektrische Leitfähigkeit	71
5.1.1 Elektrische Leitfähigkeit und Maxwell-Modell	71
5.1.2 Inkrement der elektrischen Leitfähigkeit - $\Delta K$	73
5.1.3 Intrinsische Leitfähigkeit $[\Delta K]_{\phi=0}$	75
5.1.4 Partikelleitfähigkeit - $K_p$	77
5.2. Elektrokinetische Beweglichkeit und das Zetapotential	79
5.2.1. Zetapotential aus Elektrophorese-Messungen	79
5.2.2. Zetapotential aus ESA-Messungen	87
5.3. Rheologisches Verhalten konzentrierten $Al_2O_3$ -Suspensionen	95
5.3.1. Rheologische Eigenschaften (Fließkurven)	95
5.3.2. Rheologische Eigenschaften (Oszillationsmessungen)	115
5.4. Suspensionsstabilität: DLVO, Leitfähigkeit und Viskosität	118
6. Zusammenfassung	124

Literaturverzeichnis

Anhang

# 1. Einleitung

Keramische Bauteile werden üblicherweise durch Sintern von zuvor agglomerierten und trockengepressten Partikel hergestellt. Dieser Konsolidierungsprozess verursacht im Pressling aufgrund wirkender Partikelwechselwirkungskräfte eine mikrostrukturelle Inhomogenität, was den Sinterprozess und somit die Gefügeentwicklung beeinflusst.

Kolloidale Formgebungsverfahren konzentrierter Suspensionen haben, infolge der Kontrollierbarkeit der Partikelwechselwirkungskräfte, ein breites Spektrum von Herstellungsprozessen, um komplex geformte, keramische Bauteile mit optimiertem Gefüge produzieren zu können. Das zunehmende Interesse an den Eigenschaften konzentrierter Suspensionen und ihrer Stabilität weckt die Notwendigkeit neuer Methoden, um Prozessparameter zu identifizieren und ihre Relevanz für die Nassformgebung keramischer Partikel zu bestimmen.

Es wird enormer Aufwand betrieben, um die Eigenschaften und Parameter des intermediären Prozessschrittes mit dem mechanischen Verhalten der Suspensionen zu korrelieren. Diese Anstrengungen haben ihren Schwerpunkt nicht nur auf das rheologische Verhalten der Suspensionsstrukturen unter Einfluss von Spannungen/Verformungen oder von erzwungener Oszillationen gelegt, sondern auch auf Formgebungsverfahren, wie z.B. Druckfiltration (Velamakanni\_1994, Velamakanni\_1991, Shi\_2000), Gipsabguss (Yeh\_1988), Zentrifugierung (Chang\_1994, Bergström\_1992), und auch auf die geformte Struktur des Grünkörpers, wie z.B. Porosität (Smith\_1995), Verformbarkeit (Franks\_2001, Franks\_1999, Franks\_1996) und getrocknete Grünkörpereigenschaften (Mattern\_2001).

Die so gewonnenen experimentellen Ergebnisse haben zur Entwicklung von Modellen geführt, die die Veränderungen der Suspensionsviskosität, scheinbare Fließgrenze und Elastizitätsmodul in Abhängigkeit einerseits von den Eigenschaften der dispergierten Phase (Volumenanteil, Form und Größenverteilung der Primärpartikeln) und andererseits von den Eigenschaften des Mediums (Viskosität, Temperatur und Ionenkonzentration) vorhersagen

können (Yanez\_1999, Binner\_1998, Yanez\_1996). Die Hauptziele solcher Untersuchungen sind:

- wie die einzelnen Partikel räumlich in der Suspension angeordnet sind (Wyss\_2002),
- wie lange diese Anordnungen gehalten werden (d.h. Kolloidstabilität) und
- wie sie sich durch das Formgebungsverfahren im Grünkörper abbilden.

Die fertige Bauteilstruktur wird während der Konsolidierungsphase festgelegt. Damit bleibt wenig Raum übrig, um mögliche Partikelpackungsdefekte durch den Sinterprozess zu korrigieren. Wenn diese Defekte während des Sinterns korrigiert werden und die angestrebte Dichte erreicht wird, können unerwünschte Auswirkungen auftauchen, wie z.B. abnormales Kornwachstum und/oder Schrumpfung (Krell\_2003, Lu\_2000 Lange\_1989).

Da konventionelle Charakterisierungsmethoden vernünftige Ergebnisse für das Verständnis der Beziehung zwischen Makro- und Mikroeigenschaften von Suspensionen geliefert haben, diese aber leider aufwändig sind, erfordern sie eine anspruchsvolle, mechanische Präzisionseinrichtung und somit hohe Kosten, was normalerweise die Anwendung auf Laborbedingungen beschränkt.

In dieser Arbeit wird eine alternative Messmethode für die Erforschung und Kontrolle der Stabilität konzentrierter Aluminiumoxid-Suspensionen ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vorgestellt, die auf den elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften der Suspensionen basiert. Darüber hinaus wird gezeigt, wie die Leitfähigkeit die rheologischen Messmethoden ergänzen kann, um ein genaueres Bild der Struktur innerhalb der Suspension zu erhalten. Zusätzlich wird die Partikelleitfähigkeit als Stabilitätsparameter für konzentrierte Suspension präsentiert und durch die DLVO-Theorie auch dessen Anwendbarkeit bestätigt.

Hierzu wurden konzentrierte, kommerzielle  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Suspensionen mit verschiedenen Feststoffvolumenanteilen und gezielten Salzkonzentrationen hergestellt. Mit konventionellen Methoden der elektrophoretischen Beweglichkeit, Rheometrie und Leitfähigkeit wurden die Suspensionen ausführlich charakterisiert und daraus die mikroskopischen Partikeleigenschaften und deren makroskopische (kollektive) Wechselwirkungseffekte gemessen. Zur Bestimmung der Partikelleitfähigkeit und zur

Erklärung des Verhaltens unter einem externen elektrischen Wechselfeld niedriger Frequenz wurde das Maxwell-Model (Maxwell \_1904) auf sub- $\mu\text{m}$  große  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Partikel angewandt.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Dispergierungs- und Stabilisierungsmechanismen

Keramiksuspensionen sind Mischungen aus einem oder mehreren Werkstoffen, die in einer kontinuierlichen Phase dispergiert sind. Die Homogenisierung, Dispergierung und Stabilisierung kolloidaler Partikel im Medium sind wichtige Prozessschritte bei der Herstellung komplexer keramischer Bauteile, die durch einen Nassformgebungsprozess konsolidiert werden.

Es ist seit langem bekannt, dass einerseits der Sinterprozess von den Pulvereigenschaften, (z.B. Reinheitsgrad, Partikelgröße und chemischer Gradient) stark abhängig ist. Andererseits kontrollieren Packungsdichte und Partikelverteilung im Grünkörper die Porosität und das Gefüge und spielen bei den Eigenschaften des gefertigten Produktes eine entscheidende Rolle.

Der Homogenisierungs- und Dispergierungsprozess eines Pulvers im Medium kann in unterschiedlichen Etappen betrachtet werden. Erstens soll die Partikeloberfläche durch das Medium benetzt werden. Dazu muss ein Wasserfilm um die Partikeloberfläche herum gebildet werden. Zweitens müssen die vorhandenen Agglomerate zerstört werden und drittens müssen die primären Partikel durch das Medium dispergiert bleiben und auf Grund eines Stabilisierungsmechanismus Reagglomeration vermieden werden.

In einem wässrigen Medium kann die Stabilisierung einer Suspension durch die Änderung des pH-Wertes erhalten werden. Andererseits kann die Adsorption eines spezifischen Ions an der Partikeloberfläche die Abstoßungsladungen erhöhen (elektrostatische Stabilisierung). Die Partikel können auch durch Adsorption eines Polymers stabilisiert werden (sterische Stabilisierung). Weitere Stabilisierungsmechanismen sind: die Adsorption eines stark hydrophilen Filmes, der Hydratationskräfte verursacht; die Verarmungsstabilisierung; die Abschirmung der van der Waals'schen Kräfte und die Kombination von sterischer und elektrostatischer Stabilisierung (Abbildung 2.1) (Pugh\_1994).



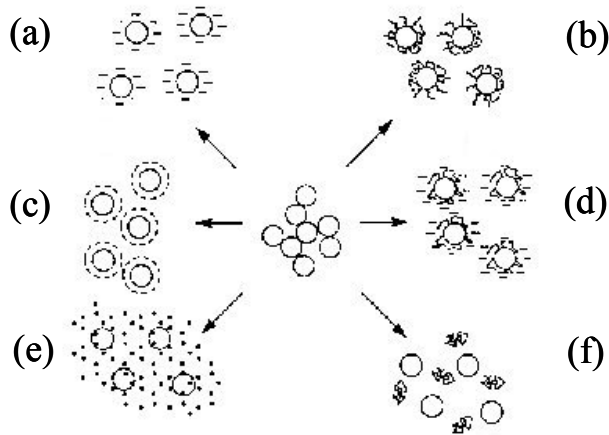


Abbildung 2.1 Stabilisierungsmechanismen. (a) elektrostatische (b) sterische (c) spezifische Adsorption (Hydratationskräfte) (d) elektro-sterische (e) Abschirmung der van der Waals'schen Kräfte und (f) Verarmungsstabilisierung.

In dieser Arbeit wurde nur der elektrostatische Stabilisierungsmechanismus eingesetzt. Dieser Mechanismus wird durch die DLVO-Theorie beschrieben (DLVO von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek). Im folgenden Abschnitt wird deshalb die Entstehung der Oberflächenladung eines Partikels im wässrigen Medium dargestellt.

### 2.1.1 Entstehung der Partikeloberflächenladungen bei $\text{Al}_2\text{O}_3$

Wenn keramische Partikel mit Wasser in Berührung kommen, entstehen auf der Partikeloberfläche elektrische Ladungen auf Grund der Wechselwirkung mit Ionen der Lösung. Dadurch bildet sich eine flüssig-fest Grenzfläche aus. Die Oberflächenladungen bei Oxiden werden durch Adsorption bzw. Desorption von Protonen an Hydroxyl- oder Sauerstoffionen im Oberflächenbereich erzeugt. Der Grund für diese Reaktionen basiert hauptsächlich auf einer unvollständigen Koordinationszahl des  $\text{Al}^{+3}$ - oder des  $\text{O}^{-2}$ -Ions. Die Koordinationszahl für  $\text{Al}^{+3}$ -Ionen ist für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sechs, die sich in einer oktaedrischen Lücke der Anionen ( $\text{O}^{-2}$  oder  $\text{OH}^-$ ) befinden (Abbildung 2.2.a) (Gitzen\_1979). Das Produkt dieser Reaktion ist in beiden Fällen die Entstehung einer Hydroxylgruppe ( $-\text{MOH}$ ) (Abbildung 2.2.b) auf der Partikeloberfläche (Lee\_1994). Nach dieser chemisch adsorbierten

Hydroxylschicht wird eine physisch- (wegen Dipol-Dipol Anziehung) adsorbierte Monoschicht von Wassermolekülen (Abbildung 2.2.c) gebildet (Griffiths\_1981). Im stark saueren Bereich kann diese Schicht entfernt werden, wodurch die Konzentration der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in der Lösung erhöht wird.

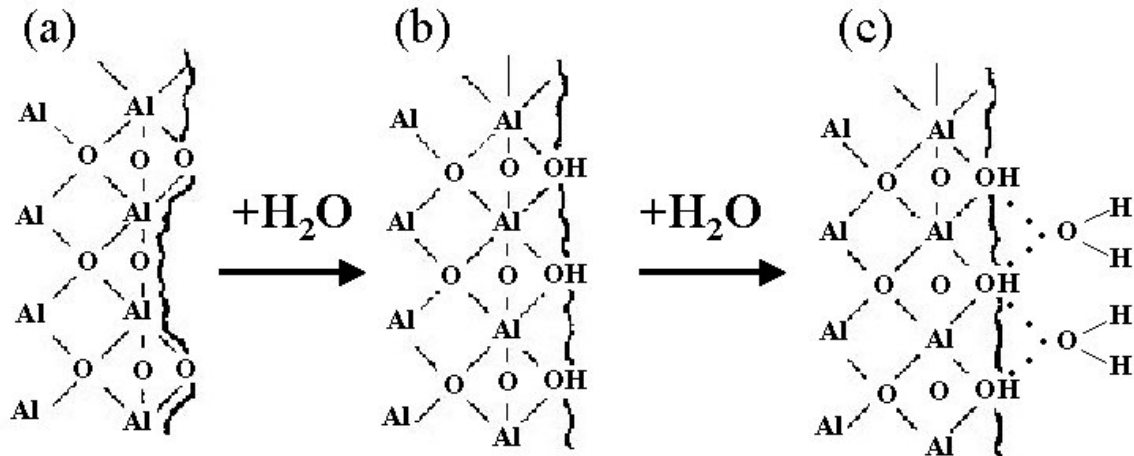


Abbildung 2.2 Ladungs-Entstehung bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in wässriger Lösung

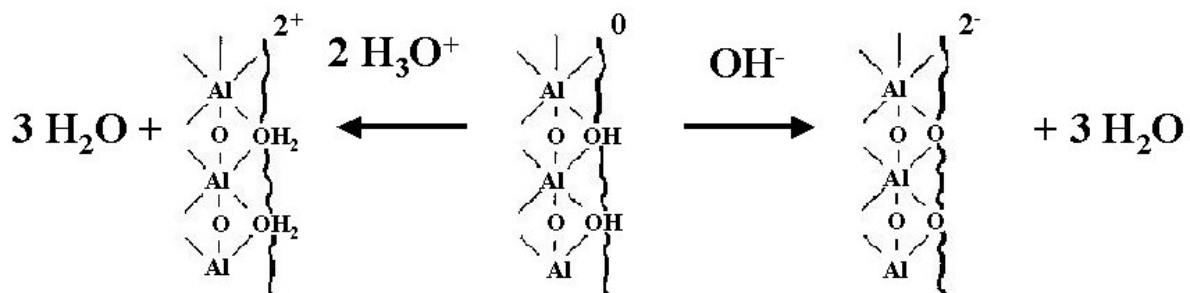


Abbildung 2.3 Änderung der Ladungen an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberfläche in Abhängigkeit der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberfläche hat auf Grund der Anwesenheit der Hydroxylgruppe einen amphoterischen Charakter, der die Ladungen der Partikeloberfläche vom pH-Wert des Mediums abhängig macht (Lee\_1994, Moreno\_1992, Sprycha\_1989) (Abbildung 2.3). So kann die Entstehung der Ladungen auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberfläche durch das Säure-Base Konzept von Lewis interpretiert werden. Wenn die elektronische Dichte des O-Atoms in der -MOH-Gruppe niedrig ist, dann wird die Bindungskraft mit dem polarisierten H-Atom erniedrigt. Dadurch kann ein Wassermolekül wie folgt ionisiert werden:



Wenn die elektronische Dichte des O-Atoms hoch ist, dann können  $\text{H}^+$  mit der  $\text{-MOH-}$  Gruppe verbunden werden:



wobei M dem  $\text{Al}^{3+}$ -Kation entspricht.

Daraus kann man schlussfolgern, dass das  $\text{H}^+$ - und das  $\text{OH}^-$ -Ion für die Bestimmung sowohl der Oberflächenladungen als auch des Oberflächenpotentials ( $\Psi_0$ ) eine entscheidende Rolle spielen. Deshalb werden die Ionen auch als „potentialbestimmende Ionen“ bezeichnet.

## 2.1.2 Die diffuse Ionenschicht

Wenn sich Partikel in wässrigen Elektrolytlösungen befinden, bildet sich an der Grenzfläche eine andere Verteilung der elektrischen Ladungsträger als im Inneren der festen bzw. flüssigen Phase aus (Jacobasch\_1983). Die entstandene Grenzflächenladung zieht entgegengesetzt geladene Ionen an und es bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus. Die Tendenz zur Minimierung der Coulomb'schen Energie äußert sich in der Anziehung gegensinnig geladener Ionen bzw. dem Abstoßen gleichsinnig geladener.

Um den Aufbau der elektrischen Doppelschicht zu beschreiben, wurden verschiedene Modelle entwickelt. Das Helmholtz-Modell (Helmholtz\_1879) betrachtet mit steigendem Abstand der Partikeloberfläche ein linear abnehmendes Potential innerhalb einer starren Doppelschicht (ähnlich wie ein Plattenkondensator) (Abbildung 2.4.a).

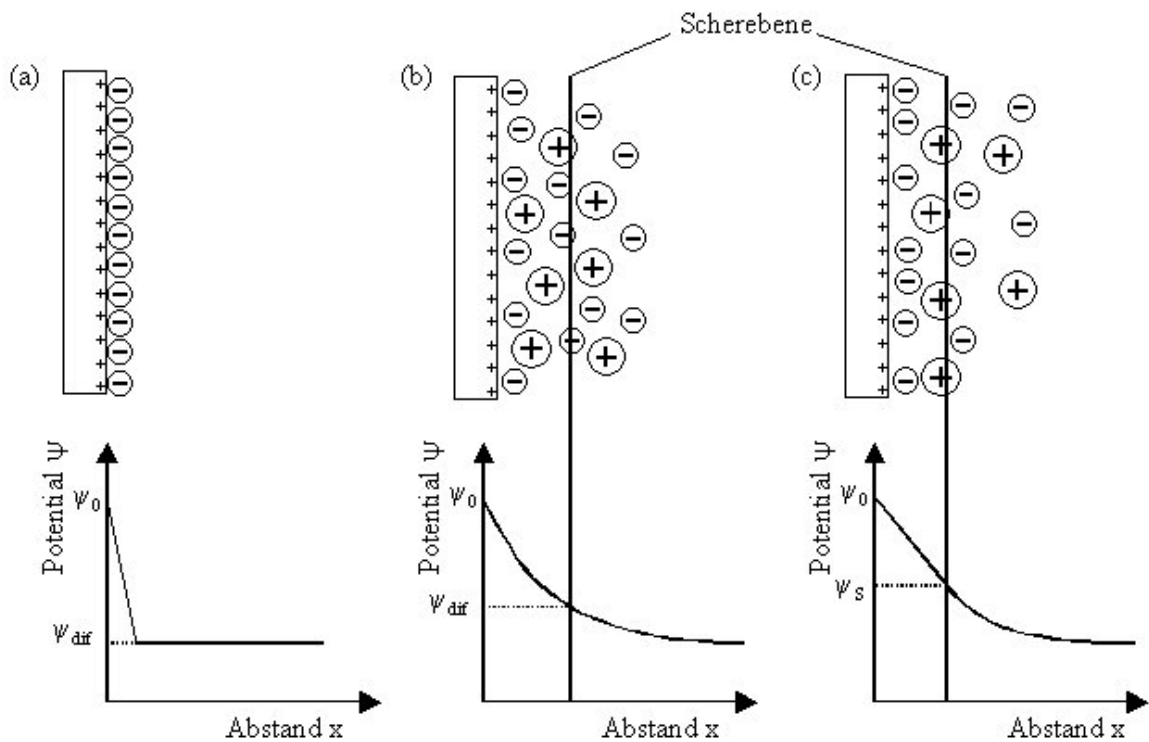


Abbildung 2.4 Das Doppelschicht-Modell von (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman und (c) Stern

Im Modell von Gouy-Chapman (Chapman\_1913; Gouy\_1910; Gouy\_1917) ist die Doppelschicht diffus und ihr Potential fällt mit zunehmendem Abstand der Partikeloberfläche ab (Abbildung 2.4.b). Hierbei wurde die Debye-Hückel-Theorie verwendet und sowohl gegeneinander wirkende Effekte der elektrostatischen Anziehung als auch thermische Bewegung berücksichtigt. Die Ladungsverteilung wurde durch die Poisson-Boltzmann Gleichung beschrieben (Gl.2.3).

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (\text{Gl.2.3})$$

$\nabla$  ist die Laplace-Operator,  $\psi$  das elektrostatische Potential,  $\rho$  die Raumladungsdichte,  $\epsilon_r$  die relative Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels und  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante.

Aus dieser Gleichung erhält man durch die Debye-Hückel Approximation (die linearisierte Form der Poisson-Boltzmann Gleichung) ein qualitatives Maß für die Ausdehnung der diffusen Schicht, die sogenannte Debye-Länge ( $1/\kappa$ ) (Hunter\_1993):

$$1/\kappa = (\epsilon_r \epsilon_0 k_B T / e^2 \sum c_i z_i^2)^{1/2} \quad (\text{Gl.2.4})$$

$k_B$  ist die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $e$  die Elementarladung,  $c_i$  die Konzentration und  $z_i$  die Wertigkeit der Ionen.

Die Länge  $\kappa^{-1}$  entspricht dabei dem Potential  $\Psi$ , bei dem das Oberflächenpotential  $\Psi_0$  auf den Wert  $1/e$  gesunken ist ( $\Psi = 0,37 \cdot \Psi_0$ ). Damit wird aber die ganze Ausdehnung der diffusen Schicht nicht erfasst. Die Ausdehnung der diffusen Ionenschicht hängt von der Ionenstärke in der Lösung sowie von  $\epsilon$  und  $T$ , nicht aber von der Höhe der Oberflächenladungsdichte oder des Oberflächenpotentials ab (Lagaly\_1997). Daher ist  $\kappa^{-1}$  eine Eigenschaft des Mediums.

Das Stern- Modell (Stern\_1924) kombiniert beide Ansätze mit starrer und diffuser Doppelschicht miteinander. Daraus ergibt sich ein Potentialabfall, der im, aufgrund der spezifisch adsorbierten Gegenionen, starren Teil der Doppelschicht linear verläuft und der im, aufgrund der thermischen Bewegung, diffundierenden Teil exponentiell verläuft (Abbildung 2.4.c). Die Potentialdifferenz zwischen starrer und diffuser Doppelschicht wird als Sternpotential  $\Psi_S$  bezeichnet.

Das neuste Modell, um die Ionenwolke um die Partikeloberfläche herum zu beschreiben, ist eine Verbesserung des Sternschen Modells, das sogenannte elektrische Tripelschicht-Modell (ETS). In diesem Modell wurde der starre Teil in eine innere (IHS) und äußere (ÄHS) Helmholtz-Schicht eingeteilt. Die Ladungsschwerpunkte der spezifisch adsorbierten Ionen bilden die IHS und die adsorbierten hydratisierten Ionen bilden die ÄHS (Abbildung 2.5) (Lee\_1994).

In Übereinstimmung mit dem ETS-Modell sind  $\sigma_0$  und  $\Psi_0$ ,  $\sigma_\beta$  und  $\Psi_\beta$ ,  $\sigma_\gamma$  und  $\Psi_\gamma$ , die Ladungsdichte und das mittlere Potential der Partikeloberfläche bzw. der IHS ( $\beta$ ) bzw. der ÄHS ( $\gamma$ ). Dabei ist  $\Psi_\gamma$  der wichtigste Parameter, der experimentell bestimmt werden kann und dem Potential der diffusen Schicht entspricht. Anders gesagt, ist  $\Psi_\gamma$  für die Stabilität der Suspension verantwortlich.

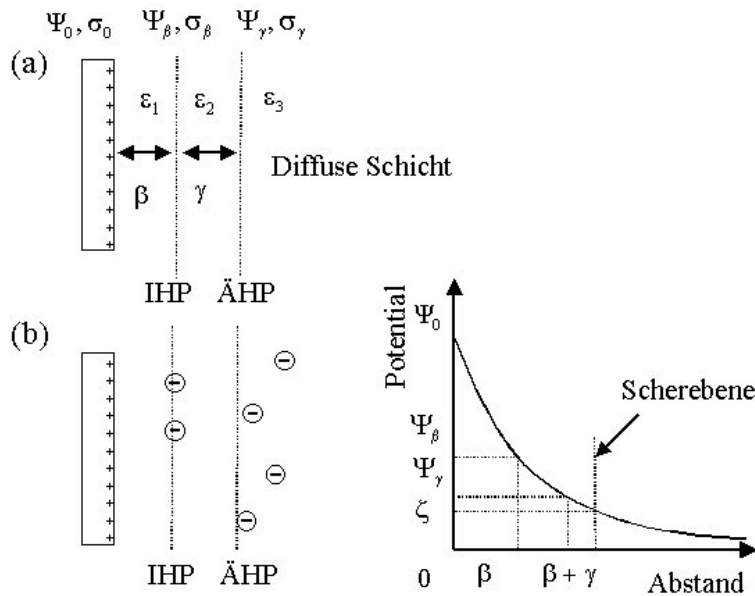


Abbildung 2.5 Das elektrische Tripelschicht-Modell (ETS)

Um  $\Psi_\gamma$  zu bestimmen, kann die elektrophoretische Beweglichkeit als Meßmethode eingesetzt werden. Diese Methode misst das elektrische Potential (das sogenannte Zetapotential) in einem Abstand zur Partikeloberfläche, der größer als die ÄHS ist (Scherebene in Abbildung 2.5). In der Tat wird ein leicht niedriges Potential als  $\Psi_\gamma$  gemessen. Trotzdem wird in der Praxis für überwiegend elektrostatische Stabilisierungskräfte das Zetapotential als  $\Psi_\gamma$  angenommen (Lyklema\_1999\_1985).

### 2.1.3 Elektrokinetische Effekte

Der Begriff Elektrokinetik beschreibt allgemein physikalische Erscheinungen, die auf die Existenz einer elektrischen Doppelschicht zurückzuführen sind (James\_1979). Elektrokinetische Phänomene werden beobachtet, wenn sich die Partikelgrenzfläche und ihre diffuse Doppelschicht relativ zueinander bewegen. Es werden in der Literatur unterschiedliche Effekte erwähnt: Elektroosmose, Elektrophorese, Strömungspotential, Sedimentationspotential, Diffusiophorese, dielektrische Dispersion, elektroakustische Phänomene, elektro-viskose Effekte (Hidalgo-Alvares\_1996). Im Folgenden werden die Elektrophorese und die elektrokinetische Schallamplitude (elektroakustische Phänomene) beschrieben.

### 2.1.3.1 Elektrophorese

Wird ein elektrisches Feld an eine Suspension angelegt, ist eine Wanderung der Partikel zu beobachten. Die Wanderungsgeschwindigkeit  $v$  der Partikel in einem elektrischen Feld der Stärke  $E$  ergibt sich aus der Verschiebung der Partikel um die Strecke  $\Delta x$  in der Zeit  $\Delta t$  (Lagaly\_1997):

$$v = \Delta x / \Delta t \quad (\text{Gl.2.5})$$

Die elektrophoretische Beweglichkeit ist:

$$u = v / E \quad (\text{Gl.2.6})$$

Auf die sich unter Wirkung eines elektrischen Feldes bewegenden Partikel wirken vier Kräfte (Abbildung 2.6): die elektrostatische Kraft ( $F_1=qE$ ; wobei  $q$  (Ladung der Partikel) =  $4\pi a \epsilon_0 \epsilon_r \zeta$  und  $E$  = elektrische Feldstärke), die hydrodynamische Reibungskraft ( $F_2= 6\pi\eta a v$ ; wobei  $\eta$  = Viskosität des Mediums,  $a$  = Partikelradius und  $v$  = Geschwindigkeit der Partikel), die Retardations- ( $F_3$ ) und die Relaxationskraft ( $F_4$ ). Die Retardationskraft entsteht, wenn sich unter dem Einfluss eines angelegten Feldes die Gegenionen in entgegengesetzter Richtung zum Partikel bewegen und die sie umgebende Flüssigkeit mitziehen. Dadurch entsteht eine hydrodynamische Bremswirkung der Gegenionenbewegung auf das Partikel, die Retardation ( $F_3$ ) genannt. Die Relaxationskraft entsteht durch die Deformation der elektrischen Doppelschicht, die auf der entgegengesetzten Bewegung der Partikel und Gegenionen beruht. Damit wird die Ladungsverteilung asymmetrisch. Das heißt, der Schwerpunkt der Ionenladungen fällt nicht mehr mit dem Schwerpunkt der Partikelladung zusammen. Es entsteht ein elektrisches Feld ( $\Delta E$ ), das entgegen dem angelegten Feld wirkt. Die Bildung der asymmetrischen Ladungsverteilung erfordert eine gewisse Zeit (die sogenannte Relaxationszeit). Die daraus resultierende elektrische bremsende Kraft wird als Relaxationskraft ( $F_4$ ) bezeichnet.

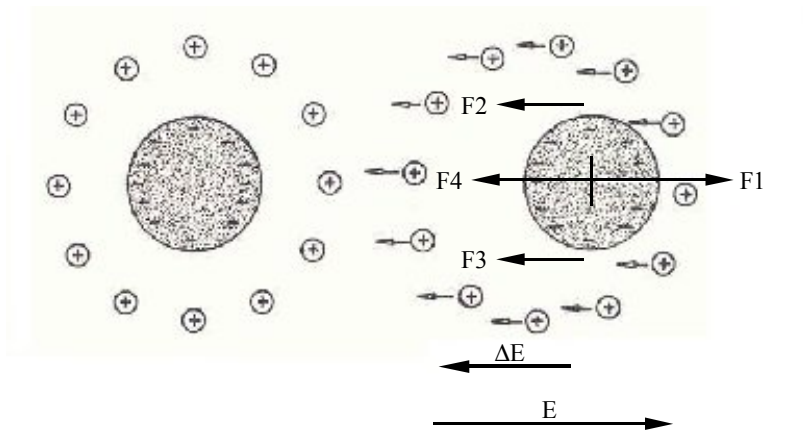


Abbildung 2.6 Einwirkung eines elektrischen Feldes auf sich bewegende Partikel in Wasser.

Die einfachste Kräftebilanz für ein kugelförmiges Partikel ergibt eine stationäre elektroforetische Geschwindigkeit  $v$ , die proportional zur elektrostatischen Kraft  $F1$  und im Gleichgewicht mit der hydrodynamischen Reibungskraft  $F2$  ist. Aus den Gleichungen 2.6 und  $F1 = F2$  folgt dann

$$u_e = 2\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta / 3 \eta \quad (\text{Gl.2.7})$$

Die Gleichung 2.7 wurde von Hückel (Hückel\_1924) und Onsager (Onsager\_1926) abgeleitet. Sie gehen davon aus, dass die Partikelleitfähigkeit ( $K^P$ ) die selbe Leitfähigkeit hat wie die Lösung ( $K^L$ ).

Für nicht leitende Partikel wurde von Helmholtz (Helmholtz\_1879) und Smoluchowski (Smoluchowski\_1905) eine ähnliche Gleichung ermittelt:

$$u_e = \varepsilon_0\varepsilon_r\zeta / \eta \quad (\text{Gl.2.8})$$

Es ist auffällig, dass weder die Größe der Partikel (z.B. der Partikelradius  $a$ ) noch die Dicke der Doppelschicht (z.B. der Debye - Hückel Parameter  $\kappa$ ) in den dargestellten Modellen berücksichtigt wurde, um die Beweglichkeit als Funktion des Partikelpotentials (z.B. das Zetapotential) darzustellen.



Henry (Henry\_1931) hat beide Modelle erklärt und ihre Gültigkeit bestimmt. Er hat den unterschiedlichen Einfluss der Deformation des angelegtes Feldes, Abbildung 2.7, für dünne (S) und dicke (H) Doppelschichten (aufgrund der Differenz der Leitfähigkeit der Partikel und der Lösung) und den Retardationseffekt berücksichtigt:

$$u_e = 2\varepsilon_0\varepsilon_r \zeta / 3\eta f(\kappa a; K^P/K^L) \quad (\text{Gl.2.9})$$

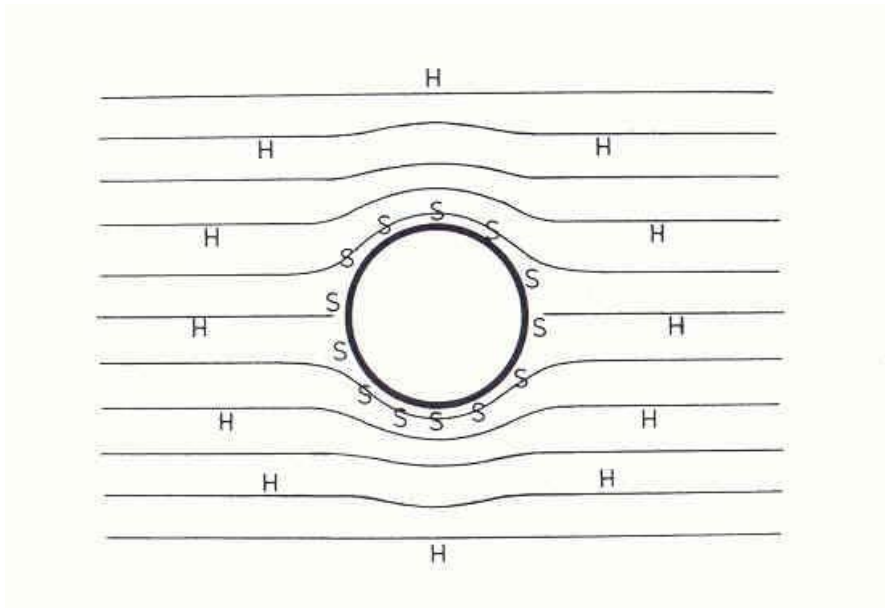


Abbildung 2.7 Deformation des angelegtes Feldes für dünne (S) und dicke (H) Doppelschicht.

Abbildung 2.8 stellt den Verlauf der Funktion nach Henry in Abhängigkeit von  $\kappa a$  für kugelförmige Partikel dar, wenn das Verhältnis  $K^P/K^L$  null (isolierende Partikel), eins (Partikel und Lösung haben gleicher Leitfähigkeit) oder unendlich (leitfähiges Partikel) gleicht.

Für  $\kappa a \ll 1$  ist das Modell von Hückel (Gl.2.7) und für  $\kappa a \gg 1$  das von Helmholtz-Smoluchowski (Gl. 2.8) gültig. Für leitfähige Partikel würde  $u$  auf null absinken und ist in dieser Arbeit ohne Bedeutung, da kein Ladungstransport durch die Grenzfläche erfolgt (Lagaly\_1997)

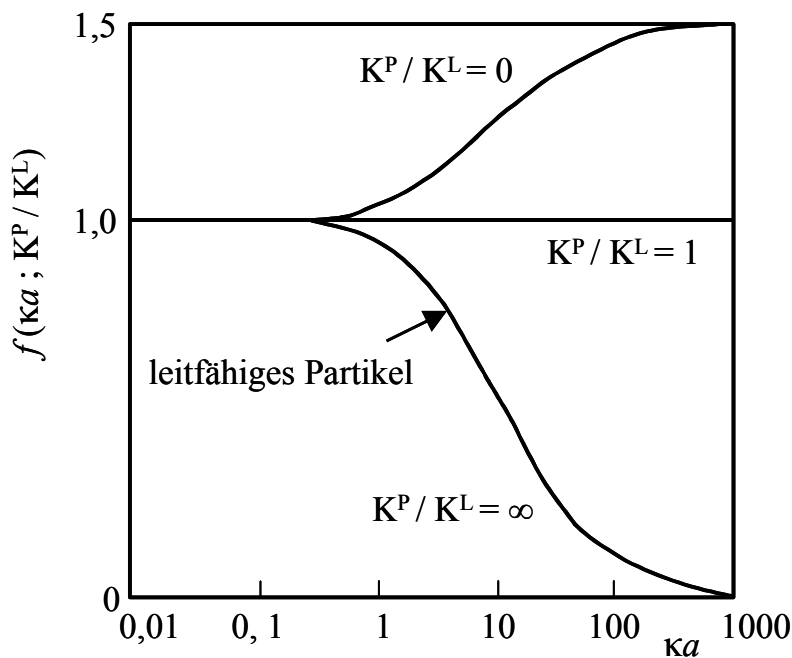


Abbildung 2.8 Verlauf der Funktion  $f(\kappa a; K^P/K^L)$  nach Henry in Abhängigkeit von  $\kappa a$  und für  $K^P/K^L = 0$  (isolierende Partikel),  $K^P/K^L = 1$  (Partikel und Lösung haben gleiche Leitfähigkeit) und  $K^P/K^L = \infty$  (leitfähiges Partikel)

Da Henry die Debye-Hückel Approximation für die Struktur der Doppelschicht verwendet und den Relaxationseffekt nicht berücksichtigt hat, sind die Werte von  $f(\kappa a; K^P/K^L)$  nur für kleine Zetapotentiale ( $\leq 25\text{mV}$ ) gültig.

Die Partikelbeweglichkeit ist für höhere Zetapotentiale und unter Einfluss des Relaxationseffektes (F4) mit Berücksichtigung der vollständigen Form der Poisson-Boltzmann Gleichung sehr komplex. Sie kann in einer analytischen Form nicht mehr dargestellt werden und erfordert numerische Modelle, um eine Näherung zur Berechnung der differentiellen Gleichungen durchzuführen. Dies haben Wiersema et al. (Wiersema\_1966) gezeigt. Das Ergebnis ist für, in einem symmetrischen Elektrolyten (KCl), dispergierte Partikel in Abbildung 2.9 dargestellt.

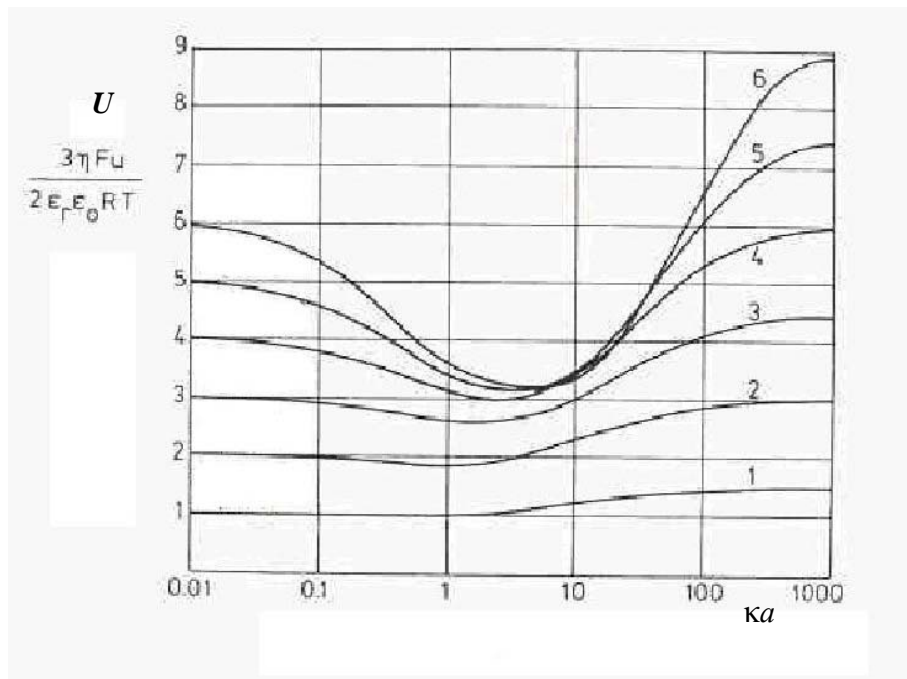


Abbildung 2.9 Dimensionslose elektrophoretische Beweglichkeit  $U$  als Funktion von  $\kappa a$  für verschiedene Zetapotentiale von 1 bis 6 ( $= \zeta / (k_B T / e) = \zeta / (25,69 \text{ mV})$  bei 298K).

Daraus lässt sich ableiten, dass bei großen und kleinen  $\kappa a$ -Werten die Beweglichkeit ( $U$ ) und das Zetapotential proportional sind. Zum Beispiel bei  $\zeta / (k_B T / e) = 1$  (entspricht  $\zeta = 25,69 \text{ mV}$ ) und  $\kappa a < 2$  ist  $U = 1$  und für  $\kappa a > 50$  ist  $U = 1,5$ . Diese Werte entsprechen genau den Grenzwerten der Gleichung 2.9 (Henry-Modell) mit  $f = 1$  für  $\kappa a \ll 1$  und mit  $f = 1,5$  für  $\kappa a \gg 1$ . Für ein hohes Zetapotential ( $\zeta / (k_B T / e) > 3$ ) und  $2 < \kappa a < 50$  werden aber die Beweglichkeiten  $U$  wegen des Relaxationseffektes unabhängig vom Zetapotential (bei  $\kappa a \approx 5-10$  überlagern sich alle Zetapotential Kurven). In diesem Bereich lässt sich die Beweglichkeit nicht mehr in ein Zetapotential umrechnen, oder anders gesagt, die Elektrophorese ist in diesem Bereich kein gutes Verfahren, um die Eigenschaften der Partikeloberfläche zu analysieren (Lagaly\_1997).

Auch O'Brien und White (O'Brien\_1978) stellten eine theoretische Näherung vor, um den Zusammenhang zwischen Zetapotential und Mobilität zu verstehen. Die Gleichungen sind recht komplex und werden hier nur als graphisches Ergebnis in Abbildung 2.10 wiedergegeben.

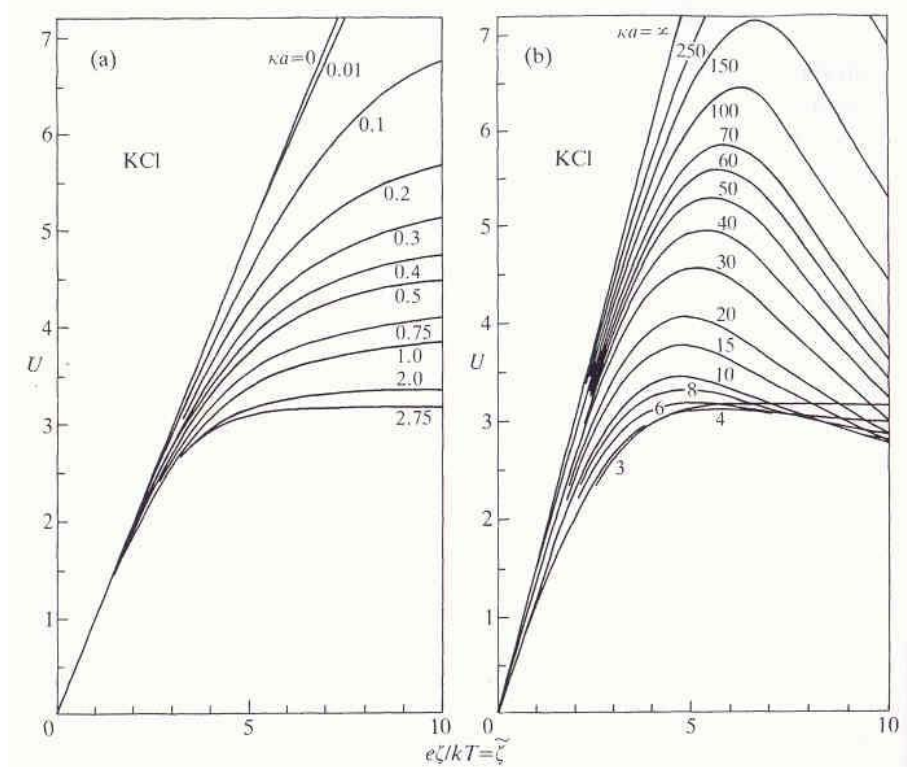


Abbildung 2.10 Dimensionlose elektrophoretische Beweglichkeit  $U$  als Funktion von dimensionslosen Zetapotential-Werten  $\tilde{\zeta}$  von 1 bis 10 ( $= \zeta / (k_B T / e) = \zeta / (25,69 \text{ mV})$  bei 298K) in Abhängigkeit von (a)  $\kappa a = 0$  bis 2,75 und (b)  $\kappa a = 3$  bis  $\infty$ .

Betrachtet man Abbildung 2.10 so fällt auf, dass zuerst die Beweglichkeit  $U$  mit Erhöhung des Zetapotentials linear steigt, dann bei einem dimensionslosen Zetapotential-Wert  $\tilde{\zeta} = 2$  und  $\kappa a > 0,01$  geht die Linearität verloren (Abbildung 2.10.a), ein Maximum durchläuft ( $\tilde{\zeta}$  zwischen 5-6 und  $5 < \kappa a < 150$ ) und schließlich abnimmt (Abbildung 2.10.b). Daraus wird klar, dass die elektrostatische Kraft ( $F_1 \sim \zeta$ ) langsamer als die Relaxationskraft ( $F_4 \sim \zeta^2$ ) steigt. Die Kurvensteigungen sind für gegen 0 (Null) tendierende dimensionslose Zetapotentiale des Henry-Modells gegeben (Gleichung 2.9).

In den theoretischen Modellen, bei denen die Beweglichkeit als Funktion des Zetapotentials konvertiert wird, ist die ionische Leitfähigkeit in der starren Schicht nicht vorhanden. Semenikhin und Dukhin (Semenikhin\_1975) haben ein noch komplexeres Modell entwickelt, in dem die Leitfähigkeit innerhalb der ruhenden Schicht berücksichtigt wurde. Der Einfluss dieser Leitfähigkeit auf die Konvertierung der Beweglichkeit in ein Zetapotential

(Semenikhin-Dukhin-Modell (SD)) ist im Vergleich mit dem O'Brien-White-Modell (OBW) und mit dem Helmholtz-Smoluchowski-Modell (HS) in Abbildung 2.11 dargestellt.

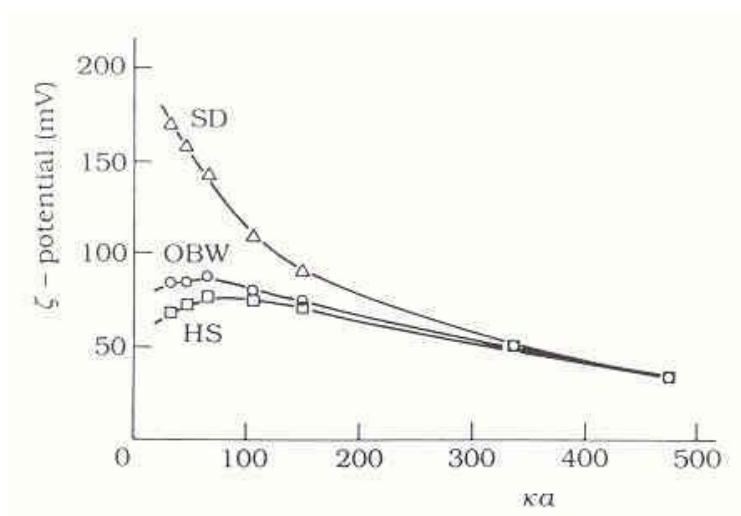


Abbildung 2.11 Diffuses und Zetapotential als Funktion von  $\kappa a$  für nichtionische Polystyren-Latex-Kugeln; (SD) Semenikhin-Dukhin-Modell; (OBW) O'Brien-White-Modell; (HS) (Helmholtz-Smoluchowski-Modell) (Chabalgoity\_1991)

Im Semenikhin-Dukhin-Modell stellte Dukhin (Dukhin\_1993) einen dimensionslosen Relaxationsparameter ( $Rel$  (oder  $Du$ , bezeichnet nach Lyklema\_1995)) dar, der als Maß der Wirkung der Oberflächenleitfähigkeit auf die elektrokinetische Erscheinungen dient:

$$Du = K^\sigma / aK^L \quad (\text{Gl. 2.10})$$

wobei  $K^\sigma$ ,  $K^L$  und  $a$  der Oberflächen-, Elektrolytlösungsleitfähigkeit und dem Partikelradius entsprechen.

Die Oberflächenleitfähigkeit ist eine wegen des Überschusses von Ionen in der Doppelschicht tangentiell zur Partikeloberfläche auftretende Leitfähigkeit (Lyklema\_1995, s.4.31). Wenn  $Du \ll 1$  ist, müssen die Linien des angelegten elektrischen Feldes die Partikel umlaufen ( $K^\sigma \ll K^L$ , Abbildung 2.12.a). Wenn  $Du \gg 1$  ist, werden die Linien des angelegten elektrischen Feldes in der Doppelschicht zusammengezogen ( $K^\sigma \gg K^L$ , Abbildung 2.12.b) (Lyklema\_1995, s.3.209)

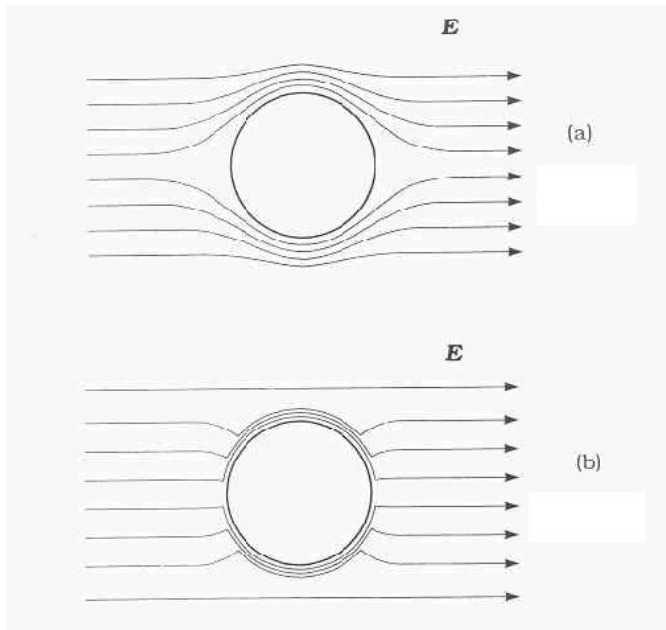


Abbildung 2.12 Dielektrisches Partikel in einem externen angelegten Feld. (a) nicht-leitfähige Doppelschicht, (b) leitfähige Doppelschicht.

Die Oberflächenleitfähigkeit besteht aus einem Beitrag durch die Bewegung der Ionen durch die diffuse ( $K^{\sigma d}$ ) und durch die Stern'sche ( $K^{\sigma s}$ ) Schicht:

$$K^{\sigma} = K^{\sigma d} + K^{\sigma s} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Im Gleichung 2.11 spielen die Verteilung und das Verhalten der Ionen in der Doppelschicht eine entscheidende Rolle; sie werden aber dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Ausführliche Informationen und Diskussionen über dieses Thema findet man in der Arbeit von Lyklema (Lyklema\_1995).

Mann kann als Schlussfolgerung die statische elektrophoretische Beweglichkeit,  $\mu_e$ , folgendermaßen darstellen:

$$\mu_e = (2/3) (\epsilon \epsilon_0 \zeta / \eta) f\{\kappa a, K^P/K^L, Du\} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

wobei  $f$  eine sehr komplexe Funktion ist. In den bisher dargestellten Modellen wurden die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und deren Doppelschichten nicht berücksichtigt. Dies wird im nächsten Abschnitt kurz erläutert.

### 2.1.3.2 Elektrokinetische Schallamplitude

Die elektrokinetische Schallamplitude (ESA) ergibt sich aus der Wechselwirkung eines an die Suspension angelegten hochfrequenten elektrischen Wechselfeldes mit den dispergierten, geladenen Partikeln. Es ruft eine oszillatorische Bewegung der Partikel mit derselben Frequenz wie das elektrische Wechselfeld hervor. Auch die diffuse Ionenschicht der Partikel führt eine oszillatorische Bewegung aus. Dadurch bildet sich ein Dipol aus. Ist die Dichtedifferenz zwischen den Partikeln und dem Medium groß genug, so resultiert daraus eine Schallwelle, die durch einen Signalumformer (piezoelektrischer Wandler) detektiert werden kann. Das gemessene komplexe ESA-Signal stellt dabei die Phasenverschiebung zwischen den Partikeln und angelegtem Wechselfeld dar. Je höher die Partikelträgheit ist, desto schlechter können sie dem elektrischen Feld folgen.

O'Brien (O'Brien\_1988, Rowlands\_1995) hat für die dynamische elektrophoretische Beweglichkeit  $\mu_d$  eine Theorie entwickelt, welche für beliebige Zetapotentiale, dünne Doppelschichten ( $\kappa a \geq 20$ ) und verdünnte Suspensionen ( $\phi < 0,02$ ) gültig ist:

$$\mu_d(\omega) = \text{ESA}(\omega) A(\omega) / \phi (\Delta\rho/\rho) u_s \quad (\text{Gl. 2.13})$$

wobei  $\mu_d$  eine komplexe Größe und  $\omega$  die Winkelfrequenz des angelegten Feldes ist;  $\text{ESA}(\omega)$  ist das gemessene ESA-Signal (auch eine komplexe Größe);  $A(\omega)$  ist eine von der Geometrie der Messzelle abhängige Gerätekonstante;  $\phi$  ist der Volumenbruch der dispergierten Phase;  $\rho$  ist die Elektrolytlösungsdichte;  $\Delta\rho$  ist der Dichtunterschied zwischen Partikel und Elektrolytlösung und  $u_s$  ist die Schallgeschwindigkeit in der Suspension.

Wie erwähnt, ist hier  $\mu_d$  eine komplexe Größe. Der Real-Anteil der dynamischen elektrophoretischen Beweglichkeit wurde Absolutbetrag,  $\text{mag}(\mu_d)$ , genannt und entspricht der Partikelgeschwindigkeit pro Einheit des angelegten elektrischen Feldes. Der imaginäre Anteil

der dynamischen elektrophoretischen Beweglichkeit wurde Argument,  $\arg(\mu_d)$ , genannt und enthält die Zeitverschiebung  $\Delta t$  zwischen angelegtem Feld und Partikelbewegung. (O'Brien\_1988\_1990\_1995, Rowlands\_1995).

Für Partikel mit dünner Doppelschicht wurde nach O'Brien die dynamische elektrophoretische Beweglichkeit  $\mu_d$  als Funktion des Zetapotential  $\zeta$  und der Dukhinzahl  $Du$  folgendermaßen abgeleitet:

$$\mu_d(\omega) = (2 \varepsilon \varepsilon_0 \zeta / 3 \eta) G(q) [1 + f] \quad (\text{Gl. 2.14})$$

wobei  $q = \omega a^2 / \nu$ ,

$$G(q) = \{1 - [i q (3 + 2 \Delta\rho / \rho)] / [9 (1 + (1 - i) (q / 2)^{1/2})]\}^{-1}$$

$$f = 1 - i \omega' - (2 Du - i \omega' \varepsilon_p / \varepsilon_s) / 2 (1 - i \omega') + (2 Du - i \omega' \varepsilon_p / \varepsilon_s)$$

und  $\omega' = \varepsilon \varepsilon_0 \omega / K^L$

dabei ist  $a$  der Partikelradius,  $\nu$  die kinematische Viskosität,  $\varepsilon_p / \varepsilon_s$  ist das Verhältnis zwischen den Dielektrizitätskonstanten der Partikel und der Elektrolytlösung und  $K^L$  ist die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung. Die Funktion  $G(q)$  enthält den Einfluss der Trägheit des Partikels und  $[1 + f]$  der Oberflächenleitfähigkeit.

Wenn die Trägheit keine Rolle spielt und die Winkelfrequenz  $\omega$  niedrig genug ist, so dass  $q \rightarrow 0$  und  $\omega' \rightarrow 0$ , dann wird  $G(q) \approx 1$  und  $f \approx 0,5$ . Dann reduziert sich Gleichung 2.14 auf die von Helmholtz-Smoluchowski (Gl. 2.8) abgeleitete Beziehung (Lyklema\_1995, s. 4.30).



## 2.2 DLVO-Theorie

Das Bedürfnis die konstitutiven Eigenschaften der Partikel abzuschätzen ist nicht neu, insbesondere für die Untersuchung der Stabilität suspendierter Partikel. Die vorhandene Theorie für die kolloidale Stabilität (DLVO von Derjaguin und Landau\_1941, Verwey und Overbeek\_1948) wird seit vielen Jahren mit Erfolg angewandt. Die gesammelte Erfahrung durch die Analyse und Anwendung der DLVO-Theorie wurde in dieser Arbeit als Basis benutzt, um die Interpretation der Stabilität und Struktur von Suspensionen zu erforschen.

Die DLVO-Theorie beschreibt das Gesamtwechselwirkungspotential zwischen Partikelpaaren,  $V_{\text{Tot}}(h)$ , als Funktion des Partikelabstands,  $h$ . Die Theorie basiert auf der Annahme, dass sich das Gesamtwechselwirkungspotential aus dem Abstoßungspotential,  $V_{\text{eD}}(h)$  (elektrisches Doppelschichtpotential), und dem anziehenden Potential,  $V_{\text{vdW}}(h)$  (van der Waals-Potential), ergibt:

$$V_{\text{Tot}}(h) = V_{\text{vdW}}(h) + V_{\text{eD}}(h) \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Für monodisperse kugelförmige Partikel wird das anziehende van der Waals-Potential nach Gleichung 2.16 gegeben (Israelachvili\_1992):

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{A}{6} \left( \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \quad (\text{Gl. 2.16})$$

wobei  $A$  die Hamaker-Konstante ist und  $s$  durch die Beziehung 2.17 definiert wird:

$$s = \frac{2a + h}{a} \quad (\text{Gl. 2.17})$$

wobei  $a$  der Partikelradius und  $h$  der Minimalabstand zwischen der Partikeloberfläche ist.

Das elektrostatische Abstoßungspotential nach Israelachvili (Israelachvili\_1992) ist durch den Zusammenhang zwischen der relativen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$ , dem Zetapotential  $\zeta$  und der inversen Debye-Länge  $\kappa$  gegeben:

$$V_{eD} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\zeta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (\text{Gl. 2.18})$$

$\epsilon_0$  entspricht der elektrischen Feldkonstanten,  $a$  und  $h$  haben die gleiche Bedeutung wie in Gleichung 2.17.

Für ein hohes elektrostatisches Abstoßungspotential und eine niedrige Salzkonzentration bleibt das Gesamtwechselwirkungspotential für weitreichende Abstände positiv. Unter diesen Bedingungen bildet sich eine Energiepotentialbarriere, das sogenannte primäre Maximum. Diese Suspensionen werden „stabil“ genannt, Abbildung 2.13 (1.Max.).

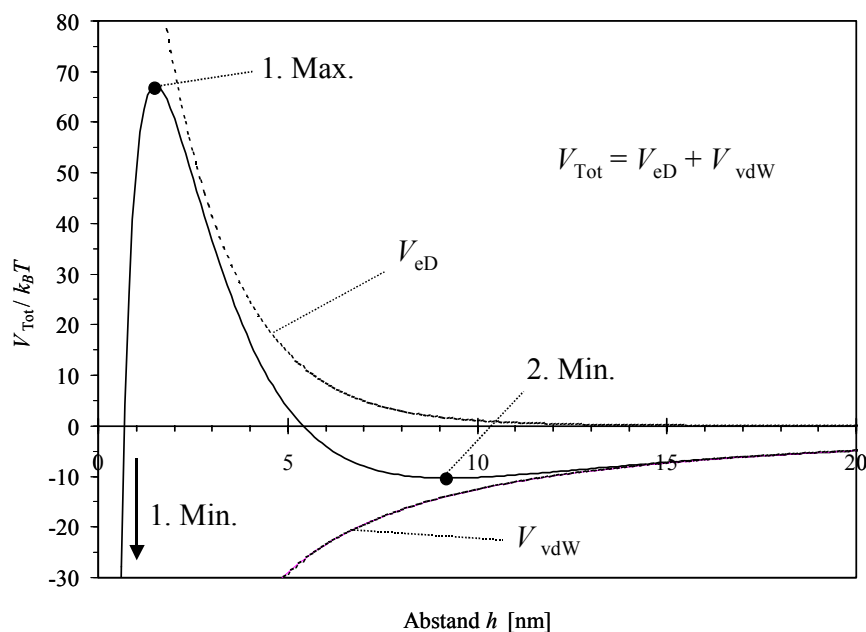


Abbildung 2.13 Gesamtwechselwirkungspotential ( $V_{\text{Tot}}$ ) in Abhängigkeit des Abstandes ( $h$ ) zwischen den Partikeloberflächen.

Wenn das Abstoßungspotential abnimmt, bildet sich ein sekundäres Minimum aus. Die Partikel bauen durch kinetische Energie leicht dispergierbare Agglomerate auf. Die sich in diesem Minimum befindenden Partikel können das primäre Maximum nicht überwinden. Da das Gesamtwechselwirkungspotential bei kleinerem Abstand der Partikeloberfläche noch

hoch genug ist, werden die Partikel stets voneinander fern gehalten, Abbildung 2.13 (2.Min.). Diese schwach koagulierten Suspensionen werden als “kinetisch stabil“ bezeichnet (Israelachvili\_1992).

Schließlich kann das Abstoßungspotential ausreichend reduziert werden, so dass die gegen Agglomeration wirkende abstoßende Energiepotentialbarriere gelöscht wird. Damit befinden sich die Partikel im sogenannten primären Minimum, Abbildung 2.13 (1.Min.), und es findet ein irreversibler Agglomerationsprozess statt. Diese Suspensionen werden “instabil” genannt. Die DLVO-Theorie zeigt damit, wie der Effekt des Abstoßungspotentials durch die Konzentration des Elektrolyts kontrolliert und optimiert werden kann.

Obwohl die DLVO-Theorie ein passendes Bild für die elektrostatischen und van der Waals-Wechselwirkungen für Partikelpaare darstellt, kann sie nicht ohne Einschränkungen angewandt werden. Zusätzliche Wechselwirkungen wie z.B. strukturelle (oszillierende), hydrophobe (anziehende) und abstoßende Hydrationskräfte können auftreten und den Betrag zum Gesamtwechselwirkungspotential erheblich variieren. Ausführliche Diskussionen darüber findet man bei Pugh\_1994, Israelachvili\_1992, Horn\_1990, Derjaguin\_1989 und Churaev\_1985.

## 2.3 Suspensionsstrukturen

Wie aus der DLVO-Theorie hergeleitet wurde, können die Partikel in Abhängigkeit von der Salzkonzentration einen abstoßenden oder anziehenden dominierenden Gleichgewichtszustand (mit oder ohne einem Sekundärminimum) erreichen. Für Suspensionen spielt dazu noch die Anzahl der dispergierten Partikel eine sehr wichtige Rolle.

Wenn über Suspensionen gesprochen wird, muss eine Unterscheidung zwischen konzentrierten und verdünnten Suspensionen gemacht werden. In konzentrierten Suspensionen nehmen Partikel und ihre entsprechende Struktur das nahezu gesamte Volumen der Suspension ein. In diesem Kontext sind alle andersartigen Suspensionen verdünnt.

In Abhängigkeit des Gesamtpotentials lassen sich zwei unterschiedliche Strukturentypen gemäß der DLVO-Theorie erkennen. Der erste, sogenannte periodische Typ ergibt sich aus der Dominanz der elektrostatischen oder sterischen abstoßenden Kräfte. Der zweite, sogenannte perkolative Typ ergibt sich aus der Dominanz der anziehenden elektrostatischen Kräfte. Eine Struktur kann konzentriert (wegen der Formation eines Partikelnetzes im gesamten Volumen der Suspension) oder verdünnt (wegen der Sedimentation von einzelnen Partikel oder Entstehung und Sedimentation von einzelnen Partikelflocken) sein und ist von der Feststoffkonzentration abhängig.

Die aus konzentrierten Suspensionen resultierende Struktur kann durch optische, mechanische oder elektrische Methoden charakterisiert werden (Dobiáš\_1993) (Streng\_1978). In dieser Arbeit wurden mechanische und elektrische Methoden eingesetzt.

### 2.3.1 Mechanische Charakterisierung von Suspensionen

Die mechanische Methoden, um das Verhalten von konzentrierten Suspensionen zu charakterisieren, basieren auf einer Strukturdeformation unter einer externen Scherbeanspruchung; sie werden als rheometrische Methoden bezeichnet. Durch diese Methoden kann man Informationen sowohl über die rheologischen Typen der Suspensionen als auch über die dominierenden Partikelwechselwirkungen in der Suspensionsstruktur erhalten.

Es können zwei verschiedene rheometrische Methoden angewandt werden, um die Antwort der Suspensionsstruktur zu ermitteln: zum einen unter stationären und zum anderen unter instationären Bedingungen. Aus der stationären Methode lässt sich das Fließverhalten (viskose Antwort) ermitteln, während aus instationären Methoden zeitabhängige (dynamische) Verformungen (viskoelastische Antwort) in einer Suspension gewonnen werden. Im folgenden werden die Grundlagen beider Methoden vorgestellt.

### 2.3.1.1 Stationäre Messungen (viskoses Verhalten)

Die Rheologie konzentrierter Suspensionen hat die Aufgabe das Verhältnis von Suspensionsstrukturen unter dem Einfluss von Spannungen oder Verformungen zu beschreiben. Dabei sind Spannung und Verformung i.a. Tensoren 2. Stufe (neun Komponenten) (Pahl\_1991). Bei einfacher Scherung wird die Schubspannung ( $\tau$ ) mit der Schergeschwindigkeit ( $\dot{\gamma}$ ) folgendermaßen korreliert:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad (\text{Gl.2.19})$$

wobei  $\eta$  die Viskosität ist.

Verschiedene Typen des Fließverhaltens sind in Abbildung 2.14 dargestellt. Im einfachsten Fall wird die Fließkurve durch eine von  $\dot{\gamma}$  unabhängige Kurve mit konstanter Steigung dargestellt (Abbildung 2.14(a)). Bei den meisten Suspensionen ist die Situation komplizierter und die Viskosität ist von der Schergeschwindigkeit abhängig. Mann spricht hier von einer scheinbaren Viskosität ,  $\eta(\dot{\gamma})$ .

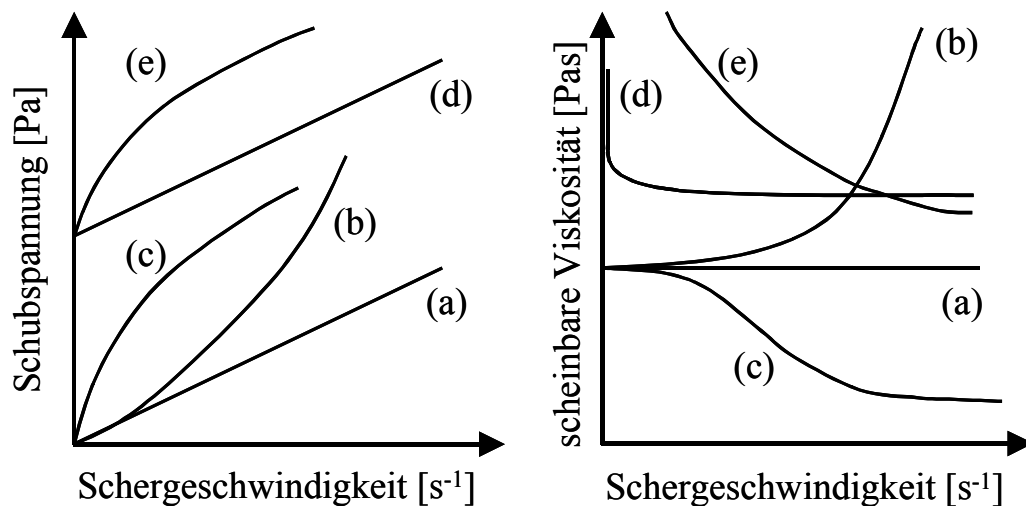


Abbildung 2.14 Klassifizierung der Schergeschwindigkeitsabhängigkeit der stationären Schubspannung bzw. Viskosität ( $\tau$  bzw.  $\eta$  in Abhängigkeit von  $\dot{\gamma}$ ): Newtonisch (a), dilatant (b), strukturviskos (c), Bingham-sch-plastisch (d), nicht-linear plastisch (e).

Nimmt die scheinbare Viskosität mit der Schergeschwindigkeit zu (Abbildung 2.14(b)) wird die Suspension dilatant genannt. Wenn die scheinbare Viskosität mit der Schergeschwindigkeit abnimmt (Abbildung 2.14(c)), wird die Suspension strukturviskos genannt. Konzentrierte Suspensionen zeigen normalerweise ein plastisches Verhalten und nur wenn die Spannung eine gewisse Barriere überwinden kann (die sogenannte scheinbare Fließgrenze,  $\tau_{sFg}$ ) bricht die Struktur zusammen und die Suspension kann fließen. Das System wird als Bingham-sch-plastisch bezeichnet (Abbildung 2.14(d)) und ist in Gleichung 2.20 beschrieben:

$$\tau = \tau_{sFg} + \eta_{pl} \dot{\gamma} \quad (Gl.2.20)$$

wobei  $\eta_{pl}$  der plastischen Viskosität entspricht und durch die Steigung der Fließkurve für  $\tau > \tau_{sFg}$  bestimmt wird.

Verläuft die Kurve nicht linear ( $\tau > \tau_{sFg}$ ) (Abbildung 2.14(e)), kann das Fließverhalten (strukturviskos mit scheinbare Fließgrenze) durch das Herschel-Bulckley-Modell repräsentiert werden:

$$\tau = \tau_{sFg} + k_1 \dot{\gamma}^n \quad (Gl.2.21)$$

wobei  $k_1$  und  $n$  Konstanten sind.

In der Fachliteratur werden unterschiedliche Modelle vorgestellt, die das nicht-lineare Verhalten von Suspensionen beschreiben, z.B. Casson, Cross, Carreau. Mehr darüber findet man in Makosko\_1994, Pahl\_1991, Barnes\_1989.

### 2.3.1.2 Instationäre Messungen (viskoelastisches Verhalten)

Konzentrierte Suspensionen zeigen normalerweise ein viskoelastisches Verhalten. Diese Suspensionseigenschaft erhält man z.B. aus Schwingungsmessungen. Bei Schwingungsmessungen wird die Schubspannung (oder Verformung) anstatt einer

zeitkonstanten Verformung (oder Schubspannung) im Vergleich zu stationären Fließmessungen mit einer sinusartigen Zeitfunktion vorgegeben,  $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ , und die resultierende Amplitude  $\tau_0$  und Phasenverschiebung  $\delta$  ( $0 < \delta < 90^\circ$ ) zwischen Schubspannung und Verformung,  $\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$ , gemessen, Abbildung 2.15.

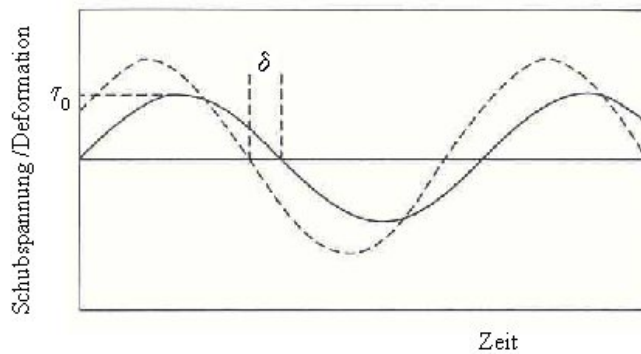


Abbildung 2.15 Viskoelastische Antwort einer schwingenden Verformung. Die gestrichelte Linie entspricht der vorgegebenen Verformung während die durchgezogene Kurve der Schubspannung entspricht.  $\delta$  ist der Phasenwinkel (Pugh\_1994).

Ein Phasenwinkel von  $\delta = 90^\circ$  charakterisiert eine Newtonisch viskose Antwort ( $\tau = \eta \dot{\gamma}$ ) während ein Phasenwinkel von  $\delta = 0^\circ$  eine Hookesche elastische Antwort ( $\tau = G \gamma$ ) (phasengleicher Verlauf) des Systems charakterisiert. Bei Phasenwinkel von  $0 < \delta < 90^\circ$  spricht man von einem viskoelastischen Verhalten.

Die oszillatorische Messungen werden in einem Bereich durchgeführt, den sogenannten linear viskoelastischen Bereich (LVB), in dem die viskoelastische Antwort unabhängig von der vorgegebenen Verformung ist. Dabei wird im LVB angenommen, dass keine irreversible Änderung der Suspensionsstruktur stattfindet, d.h. Schubspannung und Verformung sind einander proportional. Die Gesamtimpedanz der Suspension gegen eine externe Verformung wird durch das Verhältnis zwischen Schubspannung  $\tau_0$  und Verformung  $\gamma_0$  repräsentiert, Gleichung 2.22:

$$G^* = \tau_0 / \gamma_0 \quad (\text{Gl.2.22})$$

wobei  $G^*$  dem dynamischen Modul entspricht. Dieser kann auch in einer komplexen Form dargestellt werden:

$$G^* = G' + i G'' \quad (\text{Gl.2.23})$$

wobei  $i = \sqrt{-1}$ ,  $G'$  der Speicher- oder Elastizitätsmodul und  $G''$  der Verlust- oder Viskositätsmodul ist.  $G'$  stellt den Anteil in Phase und  $G''$  den Anteil außer Phase zur Scherung dar. Weiterhin ist es möglich eine komplexe Viskosität zu definieren:

$$\eta^* = G^* / i \omega = \eta' + i \eta'' \quad (\text{Gl.2.24})$$

wobei  $\omega (= 2\pi f)$  die Winkelgeschwindigkeit bei der Frequenz  $f$  ist,  $\eta'$  ( $= G'' / \omega$ ) die dynamische Viskosität und  $\eta'' (= G' / \omega)$  die „Speicherviskosität“.

Die frequenzabhängigen rheologischen Parameter können durch mechanisch analoge Modelle, z.B. Maxwell- (Flüssigkeit) und Kelvin-Voigt-Model (Festkörper), die aus einer Parallel- und/oder Serienschaltungen-Kombination von Federn und Dämpfern bestehen, repräsentiert werden.

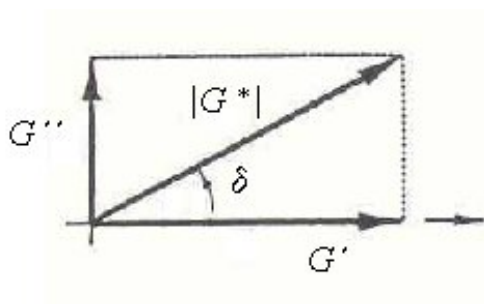


Abbildung 2.16 Zeigerdiagramm für die Komponenten des Moduls.

Der Zusammenhang zwischen  $G'$  und  $G''$  und dem Betrag des dynamischen Moduls  $|G^*|$  lässt sich durch das Zeigerdiagramm in Abbildung 2.16 veranschaulichen (Pahl\_1991). Daraus kann auch der Betrag und der Phasenwinkel  $\delta$  abgeleitet werden:

$$|G^*| = |G'^2 + G''^2|^{0,5} \quad (\text{Gl.2.25})$$



$$\delta = \arctan (G'' / G') \quad (\text{Gl.2.26})$$

Reale Suspensionen verhalten sich selten wie die für Viskoelastizität entwickelten Feder-Dämpfer-Modelle. Trotzdem lassen sich experimentelle Messungen interpretieren, wenn das Verhalten aus beiden Grundmodellen berücksichtigt wird. Ferner muss die Frequenzabhängigkeit der rheologischen Parameter beachtet werden. In Folgenden wird der Einfluss der Frequenz dargestellt.

Beim Kelvin-Voigt-Festkörper (Feder und Dämpfer parallel, Abbildung 2.17.a) ergibt sich die folgende Beziehung:  $G'$  ist frequenzunabhängig und proportional zum Federmodul  $G$  und  $G''$  verläuft linear mit der Frequenz:

$$G'' = \eta \omega \quad (\text{Gl.2.27})$$

Unter Verwendung von  $\lambda = \eta / G$ , wird  $G'' = G \omega \lambda$  (wobei  $\lambda$  die Relaxationszeit ist).

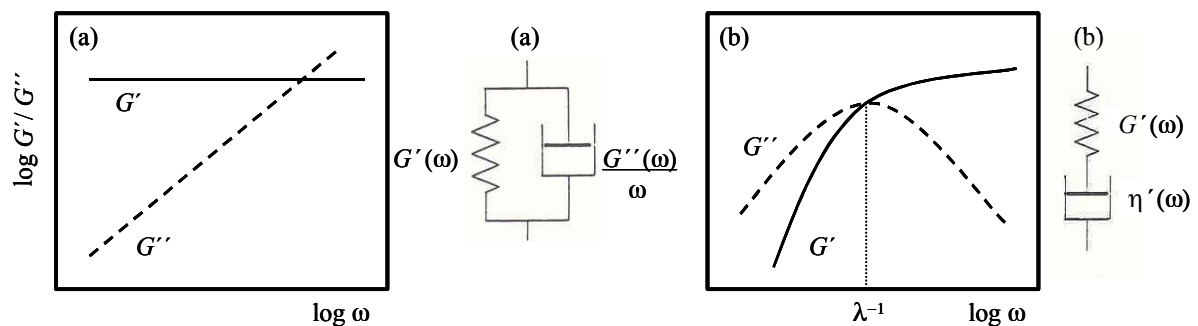


Abbildung 2.17 Dynamische Module in Abhängigkeit der Frequenz eines Kelvin-Voigt-Festkörpers (a); und einer Maxwell-Flüssigkeit (b).

Bei der Maxwell-Flüssigkeit (Feder und Dämpfer in Serie, Abbildung 2.17.b) ergeben sich folgende Beziehungen:

$$G' = G \omega^2 \lambda^2 / [(1 + (\omega^2 \lambda^2))] \quad (\text{Gl.2.28})$$

$$G'' = G \omega \lambda / [(1 + (\omega^2 \lambda^2))] \quad (\text{Gl.2.29})$$

Für kleine Frequenzen wird Gleichung 2.28 zu  $G' \approx G \omega^2 \lambda^2$  und Gleichung 2.29  $G'' \approx G \omega \lambda$ , d.h.  $G'$  bzw.  $G''$  hat die Steigung 2 bzw. 1 im doppellogarithmisch skalierten Diagramm. Bei großen Frequenzen verläuft  $G'$  gegen  $G$  und  $G''$  fällt mit der Steigung  $-1$  da  $G'' \approx G / \omega \lambda$ . Dem entsprechend kann bei niedrigen Frequenzen der Federmodul  $G$ , die Relaxationszeit  $\lambda$  und die Dämpfungviskosität  $\eta$  bestimmt werden, denn für  $\omega \rightarrow 0$  gilt

$$G^{-1} = \lim G' / (G'')^2 \quad (\text{Gl.2.30})$$

$$\lambda = \lim G' / (\omega G'') \quad (\text{Gl.2.31})$$

$$\eta = \lim G'' / \omega \quad (\text{Gl.2.32})$$

und für  $\omega = 1 / \lambda$  gilt:  $G' = G''$  und  $G''_{\text{Max}} = G / 2$

### 2.3.1.3 Einfluss der Partikel- und Salzkonzentration

Die Viskosität von Suspensionen wird von den hydrodynamischen (viskosen) Wechselwirkungen, der Brownschen Bewegung und den Partikelwechselwirkungen beeinflusst und ist eine Funktion des Volumenanteils  $\phi$  der Partikel. Einstein (Einstein\_1906) entwickelte ein Modell (sogenanntes Hartkugel-Modell) für verdünnte Suspensionen für den Zusammenhang zwischen der Viskosität  $\eta$  und dem Volumenanteil der Partikel  $\phi$ :

$$\eta_r = 1 + 2,5 \phi \quad (\text{Gl.2.33})$$

Batchelor (Batchelor\_1977) erweiterte das Modell auch für verdünnte Suspensionen ( $\phi < 0,05$ ) unter Berücksichtigung der Paar-Partikel-Wechselwirkung:

$$\eta_r = 1 + 2,5 \phi + 6,2 \phi^2 \quad (\text{Gl.2.34})$$

Für höhere Partikelvolumenanteile werden die von Krieger-Dougherty (Gleichung 2.35) und von Quemada (Gleichung 2.36) abgeleiteten empirischen Modelle angewandt (Krieger-Dougherty\_1985; Quemada\_1989):

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\text{Max}}}\right)^{-[\eta]\phi_{\text{Max}}} \quad (\text{Gl.2.35})$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\text{Max}}}\right)^{-2} \quad (\text{Gl.2.36})$$

$\phi_{\text{Max}}$  entspricht dem maximalen Partikelvolumenanteil der Suspensionen.

Für einen relativ hohen Partikelvolumenanteil ( $\phi > 0,30$ ) mit verschiedenen Polystyrolpartikeln ( $108 < a < 180\text{nm}$ ) wurden Suspensionen hergestellt (Krieger\_1972), die ein strukturviskoses Verhalten aufweisen und deren Fließkurven auf eine Masterkurve reduziert wurden. Die relative Viskosität wurde dabei in Abhängigkeit der sogenannten Peclet-Zahl ( $Pe = a^2 \dot{\gamma}/D_0$ , wobei  $D_0 = k_B T/6\pi\eta_M a$  der Diffusionskoeffizient ist) für verschiedene Matrix-Flüssigkeiten und Partikelgrößen aufgetragen, Abbildung 2.18.

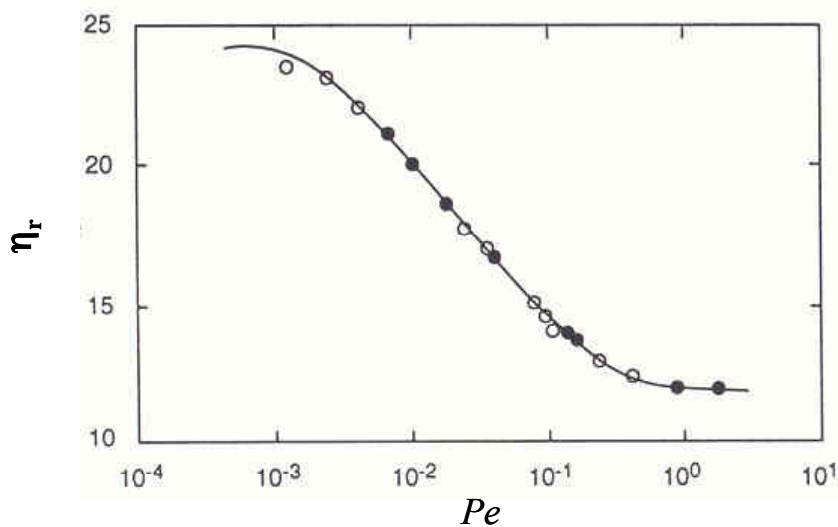


Abbildung 2.18 Relative Viskosität in Abhängigkeit der Peclet-Zahl für Polystyrolpartikel mit verschiedenen Größen bei  $\phi = 0,50$ , die im Benzolalkohol (○) und m-Kresol-Wasser (●) dispergiert wurden (Krieger\_1972).

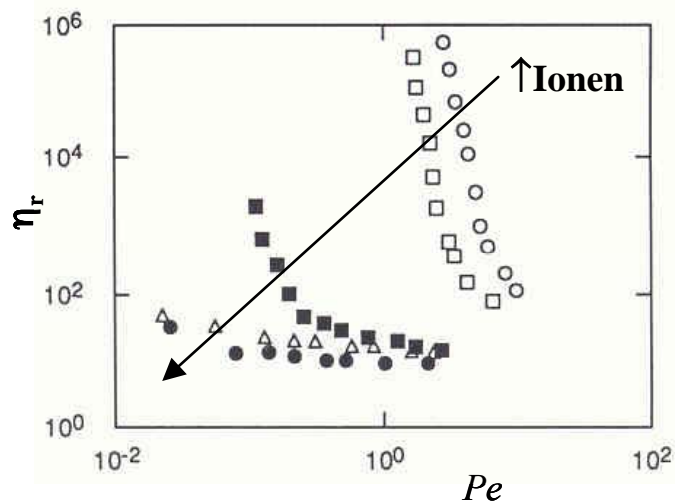


Abbildung 2.19 Relative Viskosität in Abhängigkeit der Peclet-Zahl für Polystyrolpartikel ( $a = 110\text{nm}$ ;  $\phi = 0,50$ ), die bei verschiedenen HCl-Konzentration (in M) in Wasser dispergiert wurden: ( $\circ$ ) deionisiertes Wasser; ( $\square$ )  $1,9 \cdot 10^{-4}$ ; ( $\blacksquare$ )  $1,9 \cdot 10^{-3}$ ; ( $\bullet$ )  $1,9 \cdot 10^{-2}$ ; ( $\Delta$ )  $9,4 \cdot 10^{-2}$  (Krieger und Eguluz\_1976).

Für elektrostatisch stabilisierte Suspensionen spielen die Partikelwechselwirkungen (sogenanntes Softkugel-Model) eine entscheidende Rolle. Der Einfluss der Ionenkonzentration (HCl) auf mit Polystyrolpartikeln hergestellte Suspensionen wurde von Krieger und Eguluz untersucht und ist in Abbildung 2.19 dargestellt. Die Viskosität steigt mit Erniedrigung der Ionenkonzentration bei niedriger Schergeschwindigkeit besonders stark an und bei höherer Schergeschwindigkeit dominieren die hydrodynamischen Kräfte. Des Weiteren ist hier nicht möglich, eine Masterkurve mit der Peclet-Zahl als Parameter zu fitten.

### 2.3.2 Elektrische Charakterisierung von Suspensionen

Die elektrischen Eigenschaften einzelner Partikel sind seit langem bekannt und gut untersucht, wie z.B. in der Bestimmung der elektrophoretischen Partikelbeweglichkeit (Hunter\_1981) und Partikelgröße (Bunville\_1984). In diesem Abschnitt wird eine alternative Messmethode für die Erforschung und Kontrolle der Stabilität konzentrierter Aluminiumoxid-Suspensionen vorgestellt, die auf den elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften der Suspensionen basiert. Maxwell stellt in seiner Studie („Treatise on Electricity and Magnetism“, Maxwell\_1904) die Leitfähigkeit in heterogenen Medien dar. Dabei steht die

Leitfähigkeit  $K_S$  einer zweiphasigen Mischung, die aus einem kontinuierlichen Medium der Leitfähigkeit  $K_L$  und einer dispergierten Phase von kugelförmigen Partikeln der Leitfähigkeit  $K_P$  besteht, in Beziehung zum Volumenanteil  $\phi$  der dispergierten Phase:

$$\frac{K_S}{K_L} = \frac{2K_L + K_P - 2(K_L - K_P)\phi}{2K_L + K_P + (K_L - K_P)\phi} \quad (\text{Gl.2.37})$$

Der zweite Teil der Gleichung 2.37 kann bei Einführung der Konstanten  $\beta$  umgeformt werden:

$$\frac{K_S}{K_L} = \frac{1 + 2\beta\phi}{1 - \beta\phi} \quad (\text{Gl.2.38})$$

wobei  $\beta$  die durch die Beziehung:

$$\beta = \frac{K_P - K_L}{K_P + 2K_L} \quad (\text{Gl.2.39})$$

definiert wird.

Wenn man  $\alpha = K_P / K_L$  definiert, d.h., das Leitfähigkeitsverhältnis zwischen beiden Phasen, lässt sich Gleichung 2.39 weiter vereinfachen:

$$\beta = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 2} \quad (\text{Gl.2.40})$$

Das Maxwell-Modell nimmt an, dass die Partikel zufällig verteilt sind und sich in einem Abstand größer als ihre eigene Größe befinden. Damit kann keine Wechselwirkung zwischen den Partikeln stattfinden, so dass das um die Partikel herrschende elektrische Feld ungestört ist. Daher kann das Maxwell-Modell nur bei Mischungen mit niedrigen  $\phi$  gültig sein. Jedoch wird Gleichung 2.38 auch eingesetzt, um Mischungen mit hohen Anteilen der dispergierten Phase zu beschreiben (Barchini\_1995; Turner\_1976; De La Rue\_1959).

Beim Maxwell-Model können drei Grenzfälle bezüglich der Partikel und dem umgebenden Medium (Elektrolyt) betrachtet werden: (i)  $K_P \ll K_L$  (nicht-leitfähige Partikel), (ii)  $K_P = K_L$ , und (iii)  $K_P \gg K_L$  (leitfähige Partikel).

Wenn  $K_P \ll K_L$  (nicht-leitfähige Partikel) geht  $\alpha$  gegen 0 und  $\beta$  nähert sich  $-1/2$  und Gleichung 2.38 reduziert sich auf:

$$\frac{K_S}{K_L} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{\phi}{2}} \quad (\text{Gl.2.41})$$

Gleichung 2.41 kann in einer Reihe entwickelt werden, wobei nur die Glieder ersten Grades betrachtet werden. Daraus folgt:

$$\frac{K_S}{K_L} = 1 - \frac{3}{2}\phi \quad (\text{Gl.2.42})$$

Wenn die Partikel und der Elektrolyt die gleiche Leitfähigkeit haben ( $K_P = K_L$ ), dann wird  $\alpha = 1$  und  $\beta = 0$ ; Gleichung. 2.38 vereinfacht sich damit zu

$$\frac{K_S}{K_L} = 1. \quad (\text{Gl.2.43})$$

Wenn  $K_P \gg K_L$  (leitfähige Partikel) geht  $\alpha \rightarrow \infty$  und  $\beta \rightarrow 1$ , wodurch Gleichung. 2.28 die folgende Form annimmt:

$$\frac{K_S}{K_L} = 1 + 3\phi \quad (\text{Gl.2.44})$$

Auf diese Weise kann die Leitfähigkeit der Suspension niedrig, gleich oder höher als die Leitfähigkeit des Mediums sein. Das Verhältnis  $\alpha$  zwischen der Leitfähigkeit der Partikel und

dem Medium kontrolliert den Beitrag der dispergierten Phase zur Leitfähigkeit der Suspension.

Dies bedeutet, dass die Abhängigkeit der relativen Leitfähigkeit,  $K_S / K_L$ , vom Feststoffvolumenanteil,  $\phi$ , sich einer Geraden nähert, die eine negative, keine oder eine positive Steigung (relative Leitfähigkeit,  $\Delta K = 3\beta$ ) haben kann, Abbildung 2.20.

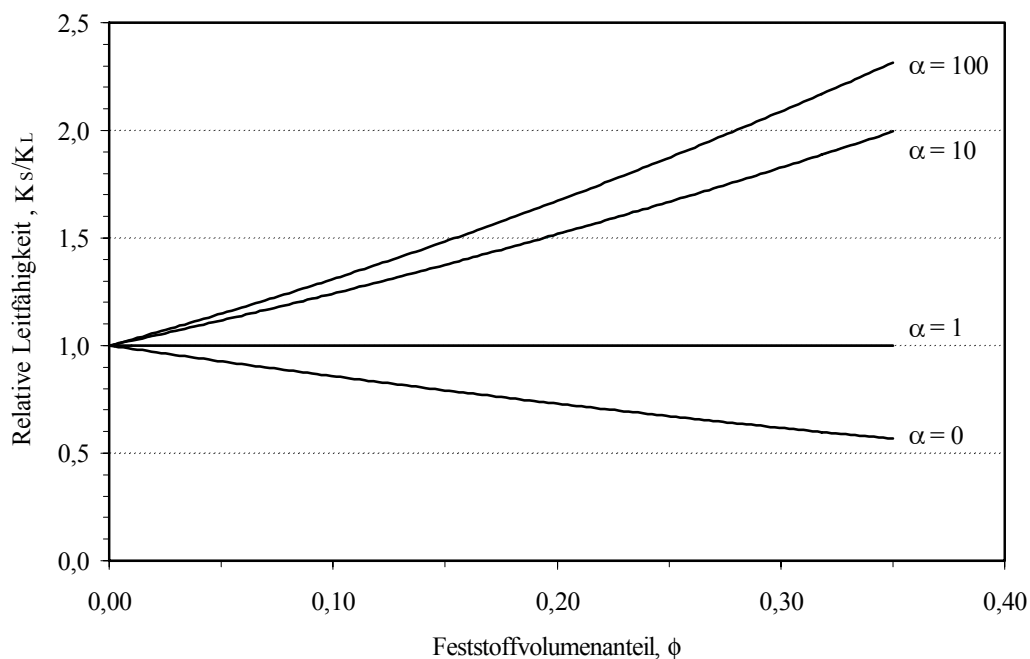


Abbildung 2.20 Relative Leitfähigkeit,  $K_S / K_L$ , in Abhängigkeit vom Feststoffvolumenanteil,  $\phi$ , für unterschiedliche  $\alpha$ -Werte.

Wie gezeigt wurde, eröffnet das von Maxwell vorgeschlagene Modell die Möglichkeit durch die Kombination von experimentell gemessenen Parametern ( $K_S$ ,  $K_L$  und  $\phi$ ) und denen aus dem Modell ( $\Delta K$  und  $\alpha$ ), die Rolle der im umgebenden Medium zufällig verteilten, elektrisch geladenen Partikel zu charakterisieren. Der Unterschiedsbetrag der elektrischen Leitfähigkeit zwischen Partikel und Medium (dargestellt durch  $\alpha$ ) hat dem zu Folge unterschiedliche Partikelwechselwirkungen als Ursache.

### 3. Versuchsdurchführung

#### 3.1 Ausgangsmaterial

In dieser Arbeit wurde als Keramikpulver ein kommerzielles  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Reinheitsgrad = 99,97%) verwendet (RC-HP-DBM Baikowski Malakoff Industries. Inc, Reynolds, USA).

##### 3.1.1 Partikelgrößenverteilung und Partikelform

Die Partikelgrößenverteilung, Abbildung 3.1, wurde durch ein Streulichtverfahren (LS 230 Particle Size Analyzer, Beckman-Coulter GmbH, Deutschland) bestimmt. Demnach hat das Pulver einen charakteristischen Partikeldurchmesser ( $d_{50}$ ) von 376nm; die Verteilung zeigt eine leichte Bi-Modalität. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM), Abbildung 3.2, zeigt zusätzlich die charakteristische kantige Form der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel.

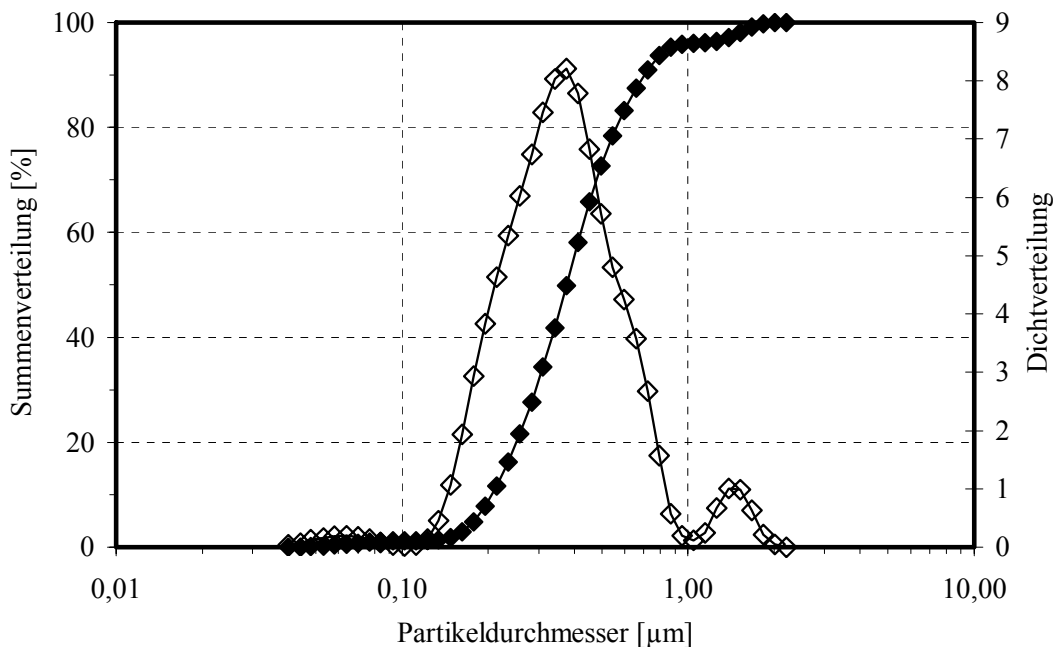


Abbildung 3.1 Größenverteilung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel bestimmt mit dem Streulichtverfahren.



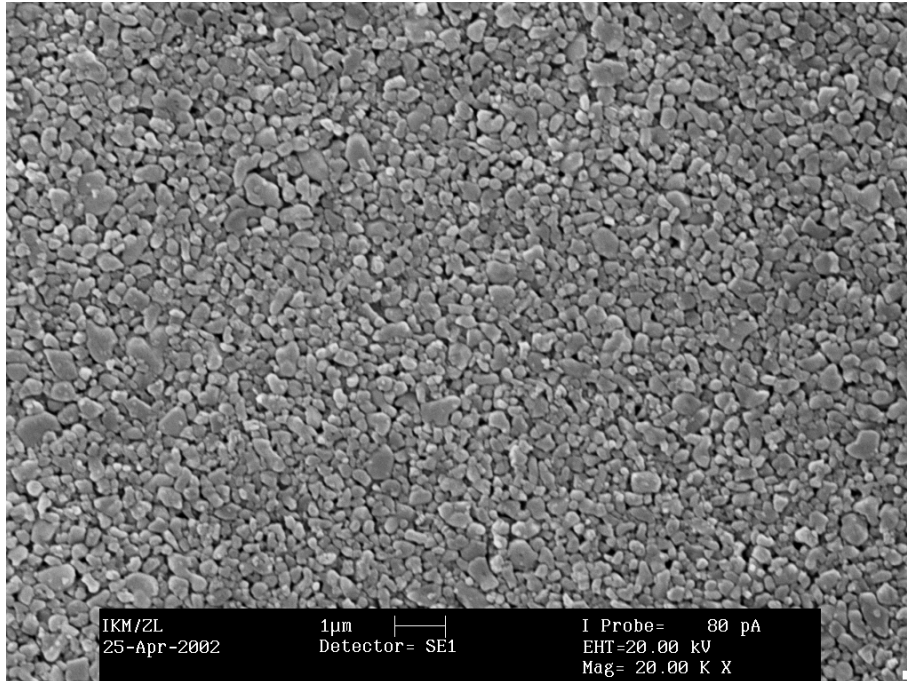


Abbildung 3.2 Partikelform des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers.

### 3.1.2 Medium

Als Flüssigkeitsmedium wurde destilliertes Wasser (gemessene Leitfähigkeit 1,0 μS/cm) verwendet.

### 3.1.3 Ausgangsuspensionen

Alle Suspensionen wurden aus einer konzentrierten Ausgangsuspension hergestellt. Die Ausgangsuspension wurde mit 35% Feststoffvolumenanteil und pH = 6 auf einem Magnetrührer aufbereitet. Die Ausgangsuspension wurde ausschließlich für 24 Stunden in einer mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kugel gefüllten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kugelmühle mit niedriger Umdrehungsgeschwindigkeit ( $\omega = 0,5 \text{ s}^{-1}$ ) homogenisiert. Danach wurden sie entlüftet und von durch das Ausgangspulver eingeführten Fremdionen gereinigt. Um die Ionenkonzentration im Suspensions-Medium zu reduzieren wurde das Mischbettionenaustausch-Verfahren benutzt (Wette\_2001; Lagaly\_1997). Die Perlen (Merck, Deutschland) wurden von den Suspensionen durch eine Dialysemembrane getrennt

(Porendurchmesser: 10 - 25Å, Roth, Deutschland). Um den Reinigungsprozess zu kontrollieren, wurden Proben aufgenommen und zentrifugiert. Die elektrische Leitfähigkeit der nach Zentrifugierung hergestellten Lösung wurde durch eine Kalibrierungskurve mit der Ionenkonzentration des Mediums korreliert. Sobald die Ionenkonzentration einen Wert < 0,001M erreicht hatte, wurde der Reinigungsprozess unterbrochen.

Mit den gereinigten Ausgangssuspensionen konnte durch Zugabe von definierten Mengen Salz (KCl, Merck, Deutschland) bei pH = 6 hergestellte Lösungen gezielt verdünnte Suspensionen aufbereitet werden. Die pH-Werte wurden mit HCl und KOH (Merck, Deutschland) eingestellt.

### 3.1.4 Spezifische Oberfläche

Die Oberfläche des Pulvers wurde durch N<sub>2</sub>-Adsorption mit dem 5-Punkt BET-Verfahren bestimmt (Gemini 2370, Micromeritics, USA). Für das „angelieferte“ und nach dem Mischbettionenaustausch-Verfahren untersuchte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver wurden spezifische Oberflächen von 7,64 bzw. 9,06m<sup>2</sup>/g ermittelt.

Eine alternative Methode, um einen äquivalenten Partikelradius zu ermittelt basiert auf die BET-Messungen. Die daraus bestimmte spezifische Pulveroberfläche (SSA) und die Partikeldichte ( $\rho$ ) ermöglichen es den Partikelradius ( $a$ ) gemäß der Beziehung

$$a = \frac{3000}{(\text{SSA})\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (\text{Gl.3.1})$$

zu berechnen. SSA wird in m<sup>2</sup>/g,  $\rho$  in g/cm<sup>3</sup> und somit  $a$  in nm angegeben.

Für das untersuchte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver ergibt sich aus Gleichung 3.1 ein Partikelradius  $a$  von 83nm ( $d = 166\text{nm}$ ). Dieser ist kleiner im Vergleich zu dem aus der Lichtstremethode ( $a = 188\text{nm}$ ) und berücksichtigt mehr den Beitrag des kolloidalen Anteils im Pulvers. Bei der Lichtstremethode haben wenige große Teilchen einen wesentlich stärkeren Einfluss auf das

Volumen als viele kleinen Teilchen, da die bei der Lichtstremethode gemessene Intensität proportional zu  $d^6$  ist.

### 3.1.5 Chemische Analyse der Lösung

Die Konzentration von ausgewählten Ionen in der Lösung wurde vor und nach dem Mischbettionenaustausch-Verfahren mit Hilfe eines Spektrometers (ICP-OES, JY70 Plus, Frankreich) ermittelt.

### 3.1.6 Zentrifugierung

Proben der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen mit verschiedenen Feststoffvolumenanteilen und Ionenkonzentrationen wurden bei 9880rpm / 20min zentrifugiert (Sorvall® Centrifuge, Model RC 5C, „Swinging-Bucket“ Rotor HB - 4, Du Pont Company, Delaware, USA), um die Leitfähigkeit der Lösung zu messen.

## 3.2 Charakterisierung

### 3.2.1. Pulvereigenschaften

3.2.1.1 Statisch elektrokinetische Messungen: EDS im Gleichgewicht (Laser-Doppler-Elektrophorese),  $\mu_e$

Die statische elektrophoretische Beweglichkeit,  $\mu_e$ , wurde über den Doppler-Effekt (Delsa 440SX, Beckman-Coulter GmbH, Deutschland) in stark verdünnten Suspensionen (0.004 Vol.% Feststoff) im pH-Bereich von 3 bis 12 vermessen. Die Ionenkonzentration der Lösung wurde mit KCl variiert.

### 3.2.1.2 Dynamisch elektrokinetische Messungen: EDS im nicht Gleichgewicht (Elektroakustophorese), $\mu_d$ (ESA)

Die dynamische elektrophoretische Beweglichkeit,  $\mu_d$ , wurde über die elektrokinetische Schallamplitude (electrokinetic sound amplitude - ESA) (AcustoSizer IIs, Colloidal Dynamics Inc., USA) erfasst. Die Messungen wurden bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,02$ , einem pH-Bereich  $3 \leq \text{pH} \leq 12$  und in einem Frequenzmessbereich von 1 - 20MHz durchgeführt. Die Hintergrundelektrolytkonzentration wurde mit KCl variiert.

### 3.2.1.3 Photonenkorrelationsspektroskopie, PCS/DLS

Zur Untersuchung des hydrodynamischen Durchmessers (HD) der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel wurde die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) verwendet (auch dynamische Lichtstreuung (DLS) genannt). Durch diese Messmethode wird der Diffusionskoeffizient der Partikel  $D$  bestimmt und so lässt sich aus  $D$  nach der Stokes-Einstein-Gleichung ( $D = k_B T / 3\pi\eta \text{HD}$ ) der hydrodynamische Partikeldurchmesser berechnen. In der Literatur ist das Messprinzip ausführlich beschrieben (Atkins\_1990). In dieser Arbeit wurde der HD aus den Intensitätsfluktuationen bestimmten Diffusionskoeffizient ermittelt. Die stark verdünnten Suspensionen (0.004 Vol.% Feststoff) wurden bei  $\text{pH} = 6$  vermessen (Delsa 440SX, Beckman-Coulter GmbH, Deutschland). Die Ionenkonzentration der Lösung wurde mit KCl variiert.

## 3.2.2 Charakterisierung der Suspensionen und des Mediums

### 3.2.2.1 Leitfähigkeits- und pH-Messungen

Jede Suspension und jede aus der Zentrifugierung ermittelte Lösung wurde mit einer Leitfähigkeitselektrode / Leitfähigkeitsmessgerät bei  $f = 400$  Hz (Wheastonsche Brückenschaltungsprinzip) (TetraCon 325 / inoLab - Cond Level2, WTW GmbH, Deutschland) und mit einer geeigneten Glaselektrode / pH-Messgerät (SenTix HW / inoLab - pH - Ion Level2, WTW GmbH, Deutschland) bezüglich ihrer Leitfähigkeit und ihres pH-Wertes charakterisiert.

### 3.2.2.2 Suspensionsrheologie

Die rheologischen Messungen wurden mit einem schubspannungsgesteuerten Rheometer (RS600, Thermo-Haake, Karlsruhe) durchgeführt. Mit Hilfe des Doppelspalt-Messsystems (DG41) wurde bei den stationären Messungen (Rotationsversuche) das Fließverhalten der Suspensionen ermittelt. Die Schubspannung wurde von 0,01 bis 100Pa in drei Minuten exponentiell gesteigert. Für die dynamischen Messungen der Suspensionen wurde eine Kegel/Platte-Messeinrichtung mit einem Durchmesser von 35mm und 2° Kegelwinkel (C35/2) gewählt. Die Schubspannung wurde von 0,01 bis 1000Pa bei einer konstanten Frequenz von 1Hz variiert, um den linear-viskoelastischen Bereich zu bestimmen. Bei den Oszillationsmessungen wurde die Frequenz zwischen 0,01Hz und 10Hz variiert. Um die Verdampfung des Mediums während der Messungen zu vermeiden, wurde eine Lösungsmittelfalle eingesetzt. Alle Messungen wurden in dieser Arbeit bei 25°C durchgeführt.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Elektrische Leitfähigkeit

#### 4.1.1. Leitfähigkeit des Elektrolyts

Eine Referenz-Kurve für den Elektrolyt KCl wurde benutzt, um die elektrische Leitfähigkeit der aus den zentrifugierten Suspensionen erhaltenden Lösungen mit der Ionenkonzentration zu korrelieren.

Dieser Elektrolyt wurde ausgewählt, da das Kation  $K^+$  und das Anion  $Cl^-$  eine ähnliche ionische Mobilität haben:  $7,62$  bzw.  $7,91 \cdot 10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}$  (Atkins\_1990). Ein zusätzlicher Vorteil ist, dass das KCl im Wasser vollständig dissoziiert. Anders verhält sich z.B.  $NH_4^+$ , das in Abhängigkeit des pH-Wertes des Mediums hydrolysiert, wenn  $NH_4Cl$  als Elektrolyt benutzt wird.

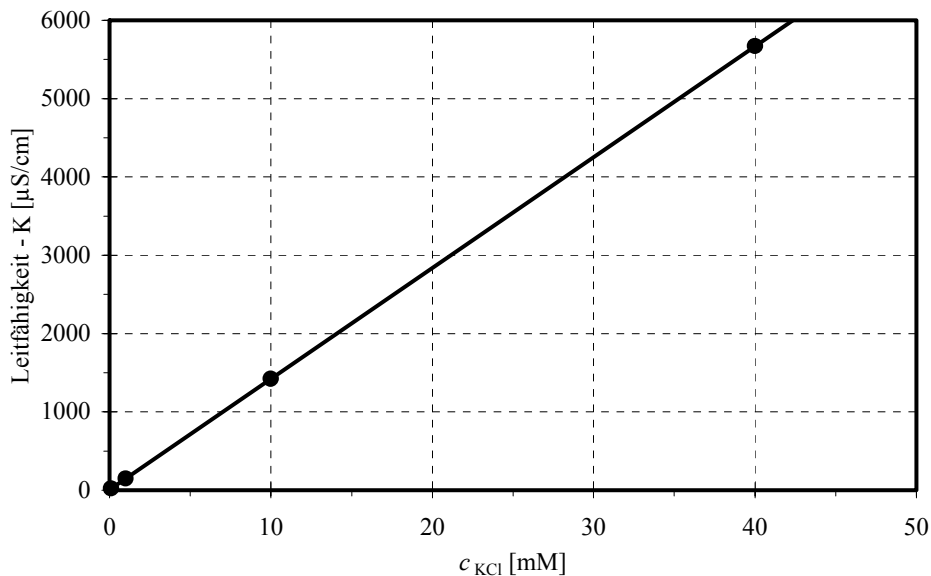


Abbildung 4.1 Leitfähigkeit der Referenz-Elektrolytlösung in Abhängigkeit der KCl-Konzentration.

Wie in Abbildung 4.1 gezeigt, nimmt die Leitfähigkeit der Lösung,  $K_L$ , mit der Ionenkonzentration im untersuchten Bereich linear zu.

#### 4.1.2. Leitfähigkeit der Suspensionen

Der Reinheitsgrad des keramischen Pulvers trägt auffällig zur Leitfähigkeit der Suspension bei, da die Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess des Pulvers während der Suspensionsaufbereitung im Wasser teilweise lösbar sind. Diese Verunreinigungen führen zu einem sehr schwierig zu charakterisierenden Elektrolyt, da verschiedene Ionentypen (Kationen und Anionen) und Valenzen (mono, di und tri) vorhanden sind und es ist längst bekannt, dass die Leitfähigkeit mit der Ionenkonzentration und -beweglichkeit korreliert (Atkins\_1990).

Nicht nur die Ionenkonzentration sondern auch die Wertigkeit des Ions spielen wegen der verschiedenen Adsorptionsmechanismen (spezifisch oder indifferent) des Ions an der geladenen Teilchenoberfläche eine entscheidende Rolle. Diese Adsorptionsmechanismen bestimmen zusammen mit der Ionenstärke die Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht (s. Debye-Hückel-Länge). So wurden in dieser Arbeit unterschiedliche Präparationsmethoden für die Herstellung der Suspensionen verwendet.

Die Variation der elektrischen Leitfähigkeit,  $K$ , ist in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration,  $\phi$ , für zwei verschiedene Präparationsmethoden der Suspensionen in Abbildung 4.2 dargestellt. Die WG-Kurve entspricht einer Suspension, die aus einem angelieferten Pulver hergestellt wurde. Die KD-Kurve entspricht einer gleichen Suspension (WG), die nach Dialyse hergestellt wurde. Beide Suspensionen wurden mit einer  $\text{pH} = 6,0$  Lösung verdünnt. Die gestrichelten Linien entsprechen der Leitfähigkeit der aus der zentrifugierten Suspensionen erhaltenden Lösungen.

Es wird beobachtet, dass die Leitfähigkeit mit Erhöhung der Feststoffkonzentration sowohl in den Suspensionen als auch in den zentrifugierten Lösungen für beide Präparationsmethoden zunimmt. Die verdünnten Suspensionen wurden aus konzentrierten Suspensionen (für WG-Kurve und KD-Kurve  $\phi = 0,40$  bzw.  $\phi = 0,39$ ) aufbereitet. Aus diesem Grund kann auch eine

Variation der gemessenen Leitfähigkeit in den Suspensionen im Verhältnis zur gemessenen Leitfähigkeit der zentrifugierten Lösung beobachtet werden. Die Leitfähigkeit der WG-Suspensionen ist kleiner als die Leitfähigkeit der zentrifugierten Lösung bei einer Feststoffkonzentration  $\phi > 0,20$ . Umgekehrt ist es für Feststoffkonzentrationen  $\phi < 0,20$ , wobei die Leitfähigkeit der Suspensionen etwas größer ist als die Leitfähigkeit der zentrifugierten Lösungen.

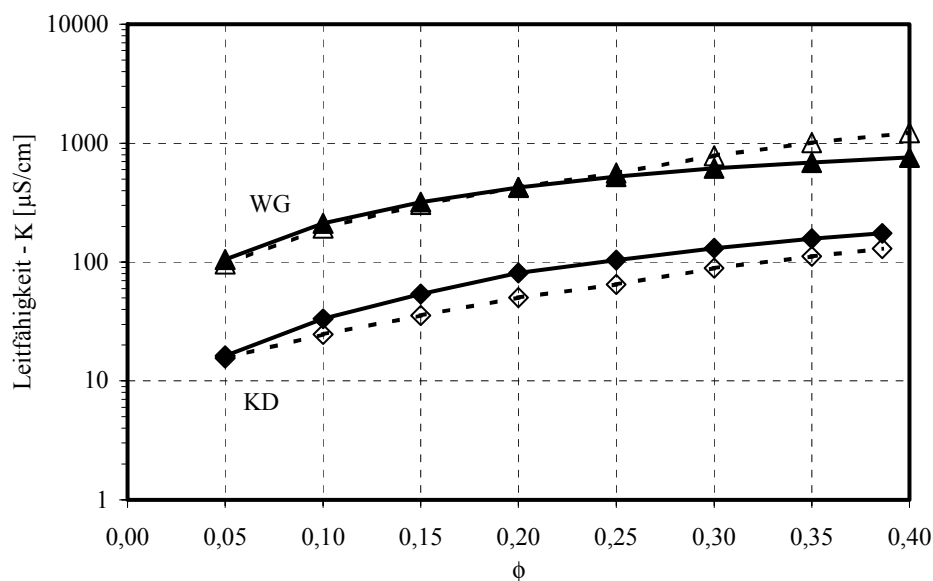


Abbildung 4.2 Leitfähigkeit  $K$  der Suspension (—) und zentrifugierte Lösung (---) in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration  $\phi$  für die "angelieferte" (WG)- und nach der Dialyse (KD).

Diese Änderung im Verhältnis zwischen Leitfähigkeit der Suspension und der zentrifugierten Lösung zeigt für jede Feststoffkonzentration, dass die Ionenstärke in der Lösung und ihre Variation in der Lage ist, die suspendierten Partikel entweder in positiver (leitfähige Partikel,  $\phi < 0,20$ ) oder negativer (nicht leitfähige Partikel,  $\phi > 0,20$ ) Weise zur gesamten Leitfähigkeit der Suspension beizutragen.

Im Gegensatz dazu ist die Leitfähigkeit von Suspensionen, die durch Dialyse aufbereitet wurden (KD-Kurve), stets größer als die Leitfähigkeit der zentrifugierten Lösungen ( $K_S > K_L$ ). In diesem Fall tragen die Partikel im positiver Weise zur gesamten Leitfähigkeit der Suspension bei.



Da eine Lösung mit  $\text{pH} = 6,0$  für beide Präparationsmethoden der Suspensionen gebraucht wurde, um die Ausgangssuspensionen zu verdünnen, wurde infolgedessen für jeden Feststoffkonzentrationsanteil eine Lösung mit unterschiedlichen Ionenkonzentration erhalten. Das heißt, die Partikel haben für jeden Feststoffkonzentrationsanteil eine elektrische Doppelschicht mit unterschiedlichen Eigenschaften.

Dies zeigt deutlich, dass die Partikel eine große Suszeptibilität durch die elektrischen Eigenschaften der Lösung im niedrig ionischen Konzentrationsbereich ( $< 0,05\text{M}$ ) haben. Die Partikel-Lösung Grenzfläche erreicht damit in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration in der Lösung unterschiedliche Gleichgewichtszustände.

In diesem Ionenkonzentrationsbereich ist es schwierig, die isolierte Wirkung der unterschiedlichen Leitungspfade in einer Suspension zu identifizieren und korrekt zu charakterisieren. Wie in Abbildung 4.2 gezeigt, resultiert die gemessene elektrische Leitfähigkeit entweder hauptsächlich durch die Lösung und/oder durch die Partikeloberfläche bzw. ihre elektrische Doppelschicht. Aus diesem Grund wurde eine neue Aufbereitungsmethode entwickelt, um die Ausgangssuspensionen zu verdünnen.

Um die Identifizierung und Kennzeichnung der Leitungspfade in konzentrierten keramischen Suspensionen zu vereinfachen, wurden zusätzliche Experimente durchgeführt. Dadurch wurden die hauptsächlichen Faktoren isoliert, die die Leitfähigkeit der Suspension verursachen können, nämlich die suspendierten Partikel (Feststoffkonzentration) und die Lösung (Ionenkonzentration).

Die Konzentration des Pulvers ( $\phi$ ) wurde als Ionenquelle für die Lösung (wegen der Verunreinigungen des Herstellungsprozess des Pulvers) nicht mehr betrachtet (Einfluss der fremden Ionen wurde durch Dialyse so gut wie eliminiert), sondern als potenziell elektrischer Leitungspfad, der aus der Partikel-Lösung Grenzfläche wegen der Existenz der elektrischen Doppelschicht entsteht.

Anders als die normalerweise benutzte Methode für die schon beschriebene Präparation der Suspensionen, wurde für die Verdünnung der Suspensionen bis zu einer Feststoffkonzentration von 0,05 ein Elektrolyt (KCl-Lösungen in pH = 6,0) verwendet. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten entspricht der Leitfähigkeit der zentrifugierten Lösung nach der Dialyse der Ausgangssuspensionen. Die Elektrolyten ( $10 < K < 10000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) wurden so hergestellt, dass sie die gleiche Leitfähigkeit wie die schon analysierten Suspensionen besaßen (s. Abbildung 4.2). Im weiteren wird nur noch dieser Typ von Suspensionen behandelt.

Es wurde angenommen, dass nur geringe Mengen von ausschließlich monovalenten Ionen nach der Dialyse anwesend sind. Für die praktische Anwendung wurden die üblichen mehrwertigen Ionen in der Lösung vernachlässigt.

Die ICP-Analyse der zentrifugierten Lösungen hat diese Hypothese bestätigt. Die Ionenkonzentration für die zentrifugierten Lösungen vor und nach Dialyse sind in Tabelle 1 gegenübergestellt.

Tabelle 4.1 Chemische Analyse der zentrifugierte Lösung einer 0,20  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension.

	$\text{Mg}^{+2}$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	$\text{Ca}^{+2}$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	$\text{Na}^{+1}$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	$\text{K}^{+1}$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	$\Sigma c$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )
WG	0,61	10,9	21,4	0,95	33,86
KD	0,28	1,9	1,1	0,41	3,69

Um in diesem gewünschten Leitfähigkeitsbereich zu arbeiten, wurden fünf Ausgangssuspensionen mit KCl-Konzentration in der Lösung mit pH = 6,0 von 0,36mM bis 23,4mM vorbereitet. Die zentrifugierten Lösungen dieser Suspensionen sind durch gestrichelte Linien in Abbildung 4.3 gezeichnet. Es ist zu sehen, dass deren Leitfähigkeit für jede Salzkonzentration für den gesamten Feststoffkonzentrationsbereich konstant ist.

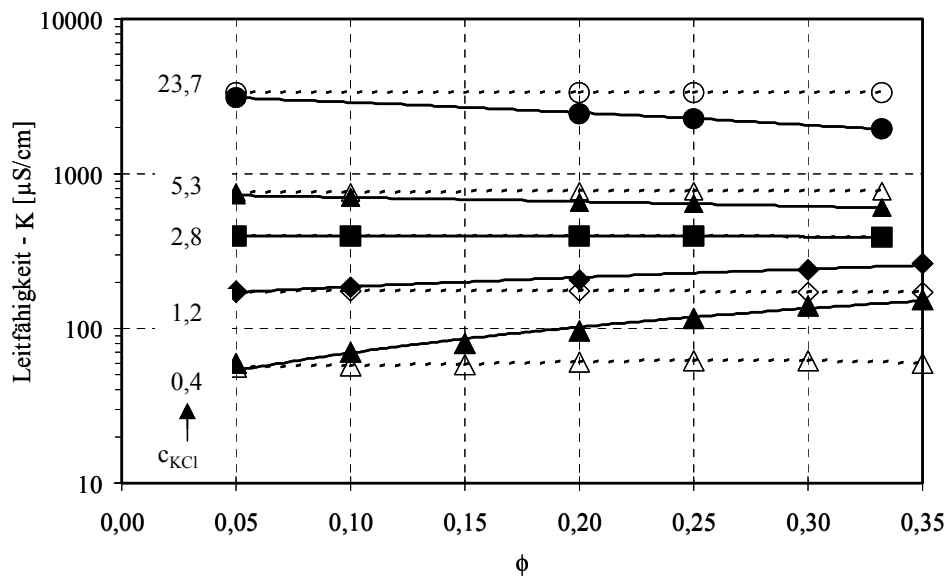


Abbildung 4.3 Leitfähigkeit der Suspension (—) und zentrifugierte Lösung (---) K in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration  $\phi$  und Salz-Konzentration  $c_{KCl}$  (mM) nach der Dialyse.

Man kann sehen, dass die Leitfähigkeit der Suspensionen mit der Erhöhung der Ionenkonzentration und mit der Erhöhung der Feststoffkonzentration zunimmt ( $c_{KCl} < 2,8\text{mM}$ ), konstant bleibt ( $c_{KCl} = 2,8\text{mM}$ ) oder abnimmt ( $c_{KCl} > 2,8\text{mM}$ ). In Bezug auf die Leitfähigkeit der zentrifugierten Lösungen kann die Leitfähigkeit der Suspensionen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration größer, gleich oder kleiner sein.

Mit konstanter Ionenstärke wird der Beitrag der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel zur gemessenen elektrischen Leitfähigkeit der Suspension deutlich. Die Partikeln zeigen im untersuchten Ionenkonzentrationsbereich drei verschiedene Eigenschaften, die den überwiegend elektrischen Leitungspfad durch die Suspensionen ändern können. Um diese Ergebnisse zu bestätigen, sind komplementäre Untersuchungen in Bezug auf die Partikel-Lösung Grenzfläche notwendig. Die Eigenschaften der entstehenden elektrischen Doppelschicht wurde durch elektrokinetische Messungen charakterisiert und ist im nachfolgenden Abschnitt dargestellt.

## 4.2. Elektrokinetische Messungen von $\text{Al}_2\text{O}_3$

Es steht eine große Auswahl von elektrophoretischen Messmethoden zur Verfügung (Müller\_1996). In diesem Kapitelabschnitt sind die Ergebnisse ausgewählter Messmethoden, Elektrophorese ( $\mu_e$ ) und Elektroakustophorese ( $\mu_d$ ) dargestellt. In dieser Arbeit wurde die Partikelbeweglichkeit als Funktion der Ionenkonzentration und des pH-Wertes untersucht.

### 4.2.1. Elektrophorese (statische Messungen): EDS im Gleichgewicht ( $\mu_e$ )

Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel  $v$  wurde unter einem stationären elektrischen Feld  $E_e$  durchgeführt. Daraus ergibt sich die statische Beweglichkeit  $\mu_e$  ( $v/E_e$ ).

#### 4.2.1.1. Einfluss der KCl-Konzentration

Die Variation der Beweglichkeit  $\mu_e$  in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist in Abbildung 4.4(a) dargestellt. Die Beweglichkeit nimmt zunächst mit Erhöhung der Ionenkonzentration bis zu  $K = 218\mu\text{S}/\text{cm}$  zu, erreicht ein Maximum von  $6,93 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  und fällt dann für  $K > 218\mu\text{S}/\text{cm}$  ab.

#### 4.2.1.2. Einfluss der KCl-Konzentration auf den hydrodynamischen Durchmesser $HD$ der Partikel

Parallel zur Messung der Beweglichkeit  $\mu_e$  wurde der hydrodynamische Durchmesser (vgl. Kap. 3.2.1.3) der Partikel in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, Abbildung 4.4(b), ermittelt. Die Änderung des  $HD$ 's läuft umgekehrt proportional zur Beweglichkeit der Partikel. Das bedeutet, dass mit Erhöhung der Ionenkonzentration der  $HD$  bis zu  $K = 218\mu\text{S}/\text{cm}$  abnimmt, für  $218\mu\text{S}/\text{cm} < K < 600\mu\text{S}/\text{cm}$  einen konstanten Wert von 290nm annimmt und für  $K > 600\mu\text{S}/\text{cm}$  dann wieder stetig zunimmt. Für  $K > 3000\mu\text{S}/\text{cm}$  variiert  $HD$  mit der Ionenkonzentration sprunghaft und erreicht einen Wert von 466nm für  $K = 3822\mu\text{S}/\text{cm}$ .

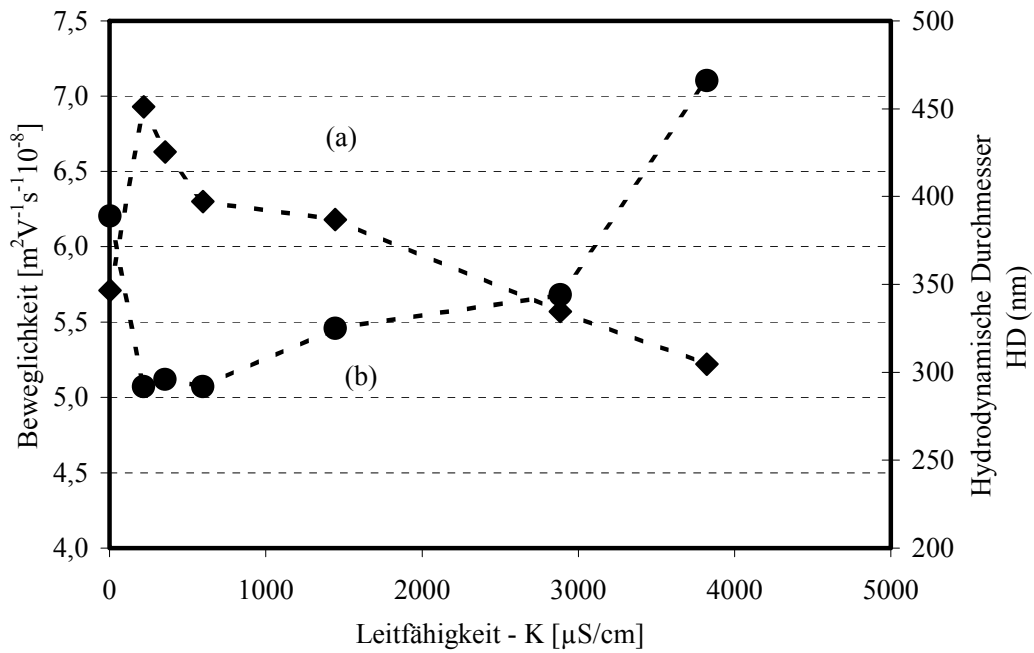


Abbildung 4.4 Elektrophoretische Beweglichkeit  $\mu_e$  (a) und hydrodynamischer Durchmesser HD (b) in Abhängigkeit der elektrische Leitfähigkeit K

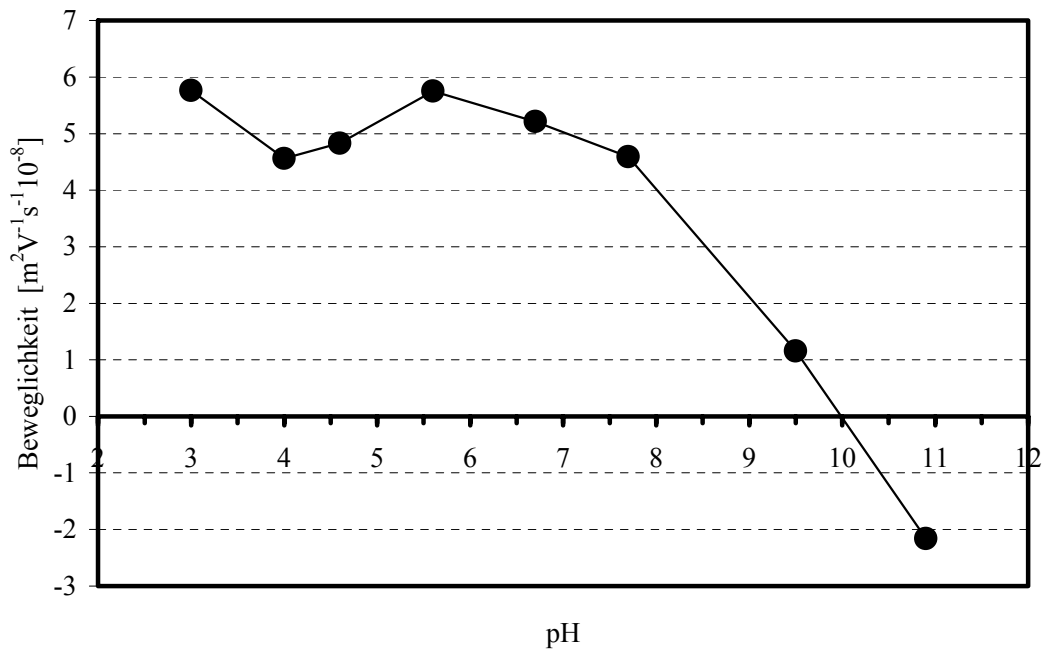


Abbildung 4.5 Elektrophoretische Beweglichkeit  $\mu_e$  in Abhängigkeit des pH-Werts

#### 4.2.1.3. Einfluss des pH-Werts

Die Variationskurve von  $\mu_e$  in Abhängigkeit des pH-Wertes, Abbildung 4.5, zeigt ein unerwartetes Verhalten der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel in Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Messungen (Hidber\_1997). Die mit HCl titrierten Suspensionen wiesen, trotz der steigenden Anwesenheit von potentialbestimmenden  $\text{H}^+$ -Ionen, ein Maximum der Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration, wie für die KCl titrierten Suspensionen beobachtet wurde, auf.

Dies deutet darauf hin, dass die Chloridionen eine entscheidende Rolle im Adsorptionsprozess von Ionen an der Partikeloberfläche spielen. Nur wenn der pH-Wert  $< 4$  wird, nimmt die Partikelbeweglichkeit mit der Erhöhung der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration zu. Bei  $\text{pH} = 3$  erreicht die Beweglichkeit  $\mu_e = 5,76 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

#### 4.2.2. Elektroakustophorese (dynamische Messungen): EDS im Nicht-Gleichgewicht ( $\mu_d$ )

In diesem Abschnitt sind die unter einem elektrischen Wechselfeld ( $E_d$ ), in einem breiten Frequenzbereich (1 - 18MHz), gemessenen Beweglichkeiten ( $\mu_d$ ) dargestellt.

##### 4.2.2.1. Einfluss der KCl-Konzentration

Die Mobilitätsspektren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln in Abhängigkeit von der Frequenz ist in Abbildung 4.6.a für verschiedene Leitfähigkeiten (Ionenkonzentrationen) dargestellt. Der Absolutbetrag der dynamischen Beweglichkeit  $\text{mag}_{\mu_d}$  läuft mit der Erhöhung der Frequenz für  $K < 121 \mu\text{S}/\text{cm}$  durch ein Maximum.

Für  $121 \leq K < 277 \mu\text{S}/\text{cm}$  läuft  $\text{mag}_{\mu_d}$  für niedrigere Frequenzen ( $\sim 3\text{MHz}$ ) durch ein Minimum und für höhere Frequenzen ( $> 5\text{MHz}$ ) durch ein flaches Maximum. Es muss betont werden, dass für Leitfähigkeiten  $55 \leq K \leq 173 \mu\text{S}/\text{cm}$  die Maxima bei niedrigeren Ionenkonzentrationen auftreten. Der Absolutbetrag nimmt mit Erhöhung der Leitfähigkeit von 5,36 auf  $4,02 \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  ab, was einem Abfall von 25% des  $\text{mag}_{\mu_d}$  entspricht. Mit weiterer Zugabe von Ionen ( $K \geq 277 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) verschwinden Maxima und Minima entgültig und  $\text{mag}_{\mu_d}$  fällt mit steigender Frequenz monoton ab.

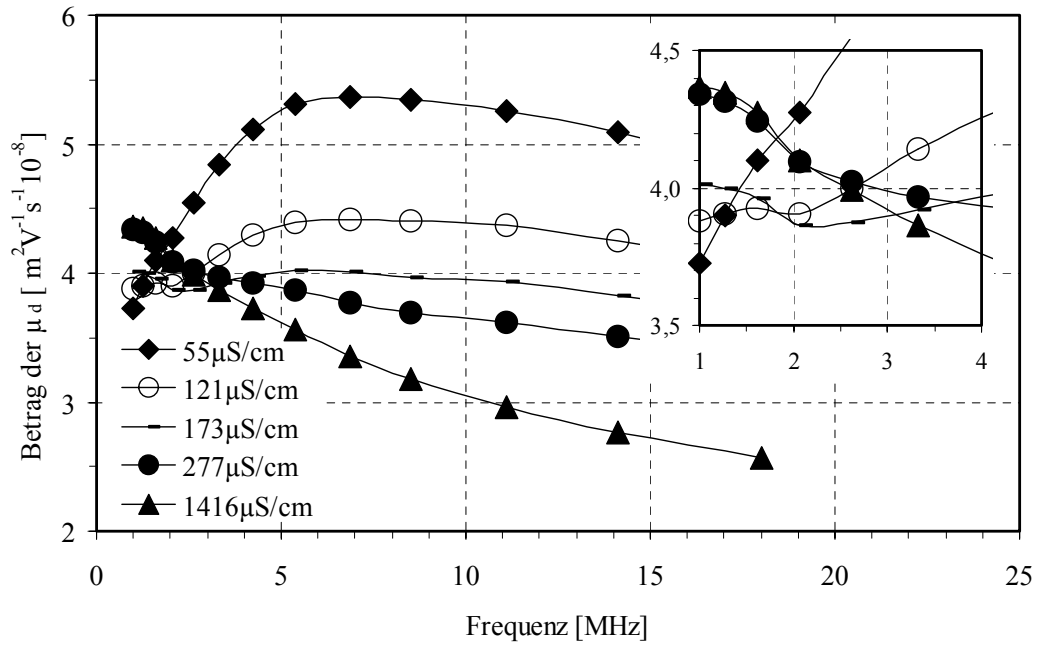


Abbildung 4.6.a Betrag der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Leitfähigkeit  $K$ .

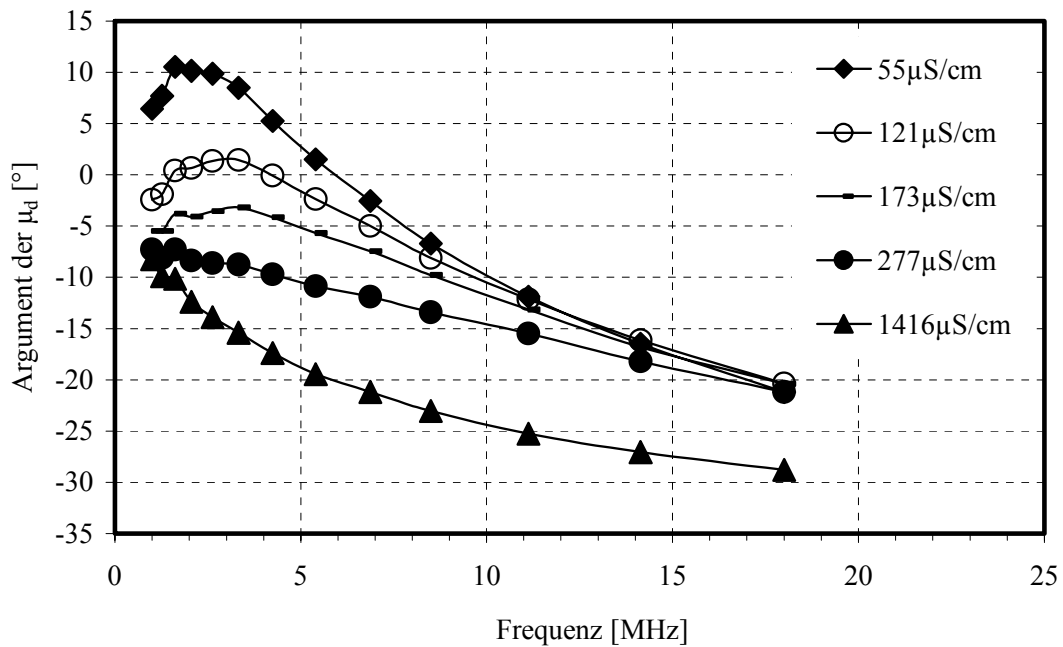


Abbildung 4.6.b Argument der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Leitfähigkeit  $K$ .

Ein ähnliches Verhalten kann für die Änderung des Arguments  $\arg_{\mu_d}$  in Abhängigkeit der Frequenz, Abbildung 4.6.b, identifiziert werden. Für niedrige Ionenkonzentration läuft der Phasenwinkel mit der Erhöhung der Frequenz durch ein Maximum ( $+10,5^\circ$ ) und fällt danach ab. Für  $K \leq 121 \mu\text{S}/\text{cm}$  weist  $\arg_{\mu_d}$  positive Maxima auf. Dies entspricht einer positiven Phasenverschiebung zwischen dem angelegten elektrischen Signal und der Reaktion der Partikel. Für  $121 < K < 277 \mu\text{S}/\text{cm}$  können die Maxima ( $-1,53^\circ$  und  $-3,20^\circ$ ) noch festgestellt werden. Diese Kurven sind allerdings ganz im negativen Bereich des Arguments, was einer negativen Phasenverschiebung entspricht und zeigt den Anfang der Dominanz der Trägheit der Partikel für diese Ionenkonzentration. Wie beim Absolutbetrag der dynamischen Beweglichkeit  $\text{mag}_{\mu_d}$  verschwinden die Maxima und  $\arg_{\mu_d}$  fällt monoton mit der Erhöhung der Frequenz für  $K \geq 277 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

Es zeigt sich, dass die Mobilitätsspektren in diesem Ionenkonzentrationsbereich von der Trägheit der Partikel dominiert werden.

#### 4.2.2.2. Einfluss des pH-Werts

Abbildung 4.7.a zeigt die Mobilitätsspektren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln für  $\text{pH} \leq 5,15$ . Ein ähnliches Verhalten wie für die Variation des Absolutbetrags der dynamischen Beweglichkeit  $\text{mag}_{\mu_d}$  in Abhängigkeit der Ionenkonzentration wurde für  $\text{mag}_{\mu_d}$  mit der Variation des pH-Wertes festgestellt. Der Absolutbetrag der dynamischen Beweglichkeit  $\text{mag}_{\mu_d}$  läuft mit der Erhöhung der Frequenz für  $\text{pH} < 4,54$  durch ein Maximum ( $5,34 \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) und fällt dann ab. Für  $3,79 \leq \text{pH} < 4,54$  läuft  $\text{mag}_{\mu_d}$  für niedrigen Frequenz ( $\sim 2 \text{MHz}$ ) zunächst durch ein Minimum und für höhere Frequenz ( $> 5 \text{MHz}$ ) durch ein flaches Maximum. Mit weiterer Erhöhung von  $\text{H}^+$ -Ionen ( $\text{pH} \leq 3,79$ ) verschwinden die Extremwerte und  $\text{mag}_{\mu_d}$  fällt mit steigender Frequenz monoton ab. Es muss betont werden, dass die Beträge von  $\text{mag}_{\mu_d}$  für  $\text{pH} \leq 3,28$  ihre höchsten Werte für Frequenzen  $< 2 \text{MHz}$  erreichen und bei Frequenzen ( $> 15 \text{MHz}$ ) eine Sättigung zeigen.



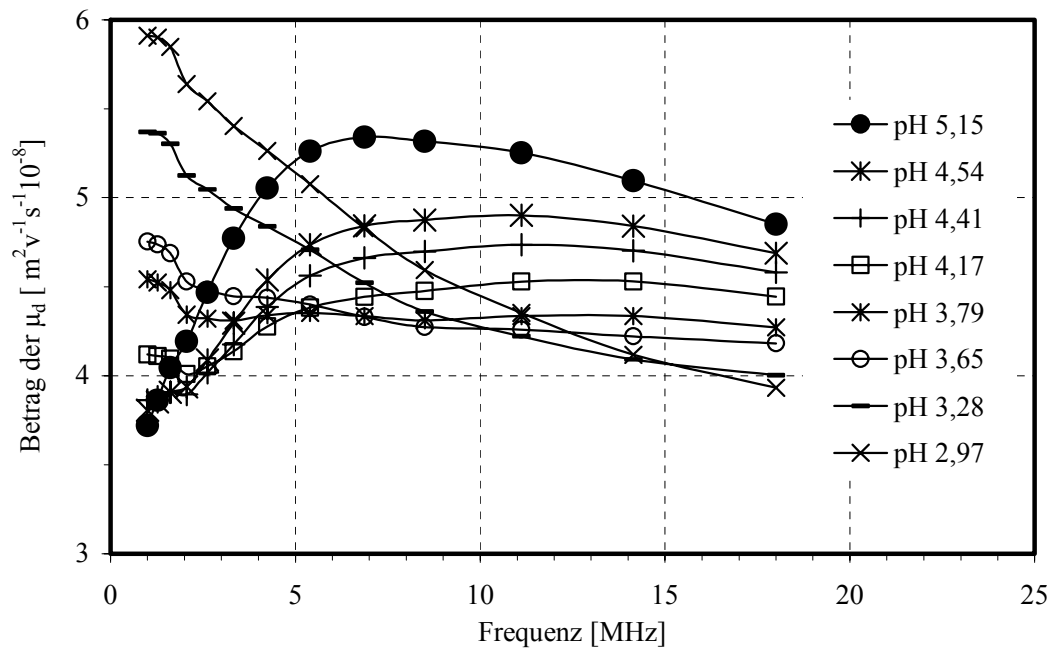


Abbildung 4.7.a Betrag der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene pH-Werte im sauren Bereich.

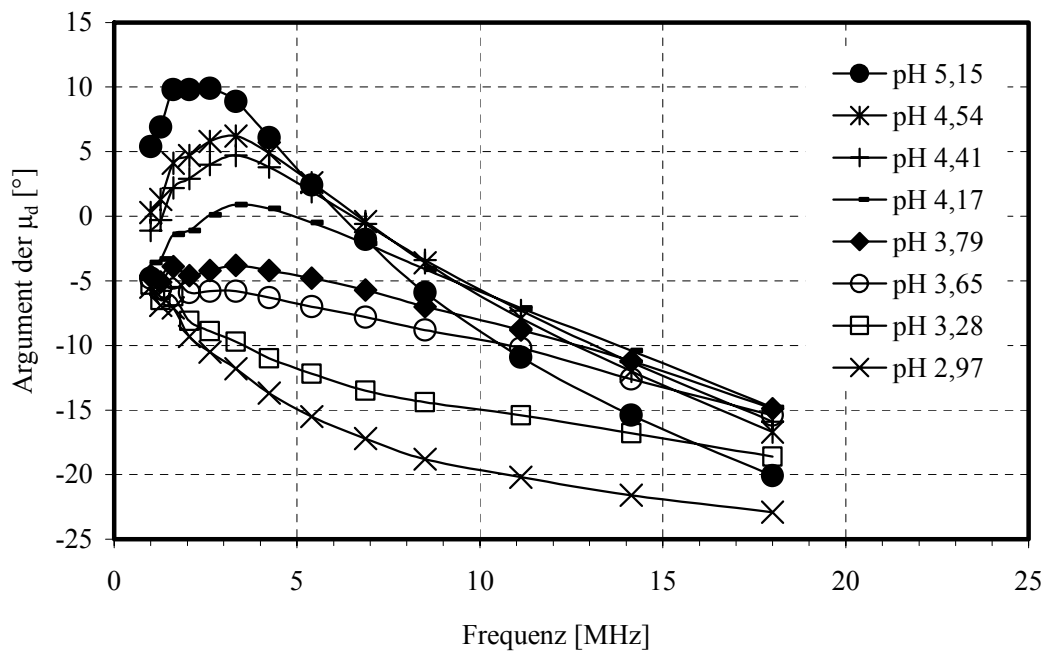


Abbildung 4.7.b Argument der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene pH-Werte im sauren Bereich.

Ein ähnliches Verhalten kann für die Änderung des Arguments  $\arg_{\mu_d}$  in Abhängigkeit der Frequenz, Abbildung 4.7.b, identifiziert werden. Für  $\text{pH} \geq 3,79$  läuft der Phasewinkel mit der Erhöhung der Frequenz durch ein Maximum ( $+10^\circ$ ). Für  $\text{pH} > 4,17$  weist  $\arg_{\mu_d}$  positive Maxima auf. Dies entspricht einer positiven Phasenverschiebung zwischen dem angelegten elektrischen Signal und der Reaktion der Partikel. Für  $3,79 \leq \text{pH} < 4,17$  kann noch ein Maximum detektiert werden. Diese Kurven liegen allerdings komplett im negativen Bereich des Arguments, was wiederum einer negativen Phasenverschiebung entspricht. Wie beim Absolutbetrag der dynamischen Beweglichkeit  $\text{mag}_{\mu_d}$  verschwinden die Extremwerte bei einer Erhöhung der Frequenz für  $2,95 \leq \text{pH} < 3,79$ .

Die Mobilitätsspektren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel sind für  $\text{pH} > 5,15$  in den Abbildungen 4.8.a-d dargestellt. Der Absolutbetrag der dynamischen Beweglichkeit  $\text{mag}_{\mu_d}$  zeigt mit der Erhöhung der Frequenz für  $\text{pH} = 5,18$  (Abbildung 4.8.a) wieder ein Maximum. Für  $\text{pH} = 5,69$  fällt  $\text{mag}_{\mu_d}$  bis zu einer Frequenz von  $\sim 3\text{MHz}$  zunächst stark ab, bildet ein kurzes Plateau bis zu einer Frequenz von  $5\text{MHz}$  und nimmt dann für höhere Frequenzen wieder ab. Für  $\text{pH} \geq 5,98$  fällt  $\text{mag}_{\mu_d}$  mit steigender Frequenz monoton bis zum  $\text{pH} = 9,09$ , wobei  $\text{mag}_{\mu_d}$  seinen kleinsten Wert für ein positiv geladenes Partikel erreicht ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IEP}}$ ).

Ein ähnliches Verhalten kann für die Änderung des Arguments  $\arg_{\mu_d}$  in Abhängigkeit der Frequenz, Abbildung 4.8.b, identifiziert werden. Für  $\text{pH} = 5,18$  läuft der Phasewinkel mit der Erhöhung der Frequenz durch ein Maximum ( $+10^\circ$ ). Für  $\text{pH} = 5,69$  weist  $\arg_{\mu_d}$  ein Plateau bis zu einer Frequenz von  $\sim 3\text{MHz}$  auf und nimmt dann stetig mit Erhöhung der Frequenz ab. Für  $\text{pH} \leq 5,69$  befinden sich die Kurven ganz im negativen Bereich des Phasenwinkels, was wieder einer negativen Phasenverschiebung entspricht.

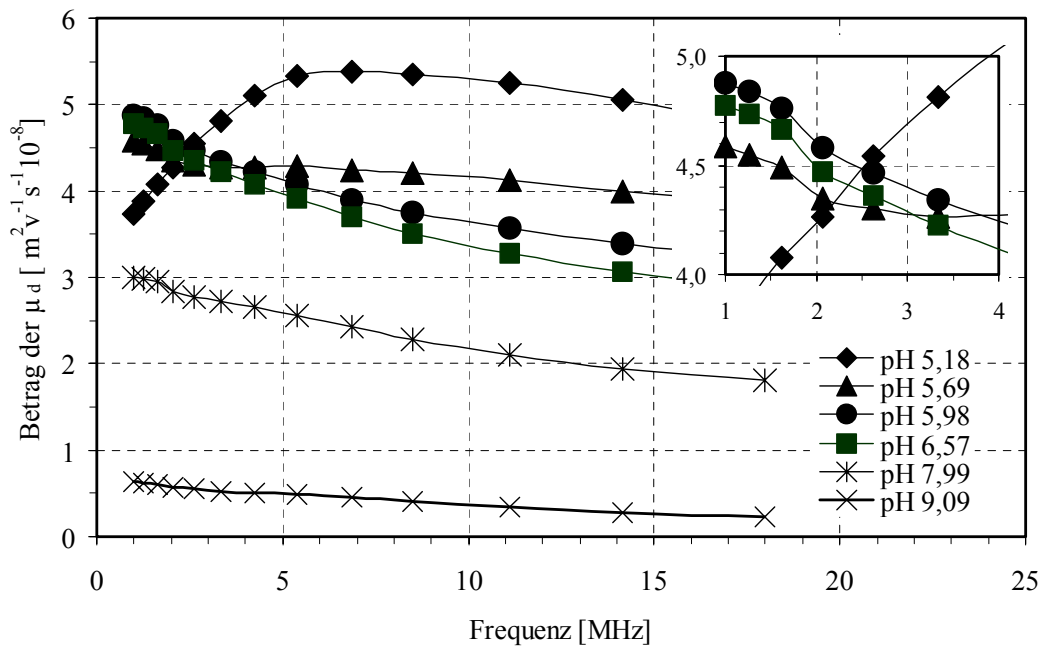


Abbildung 4.8.a Betrag der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene pH-Werte.

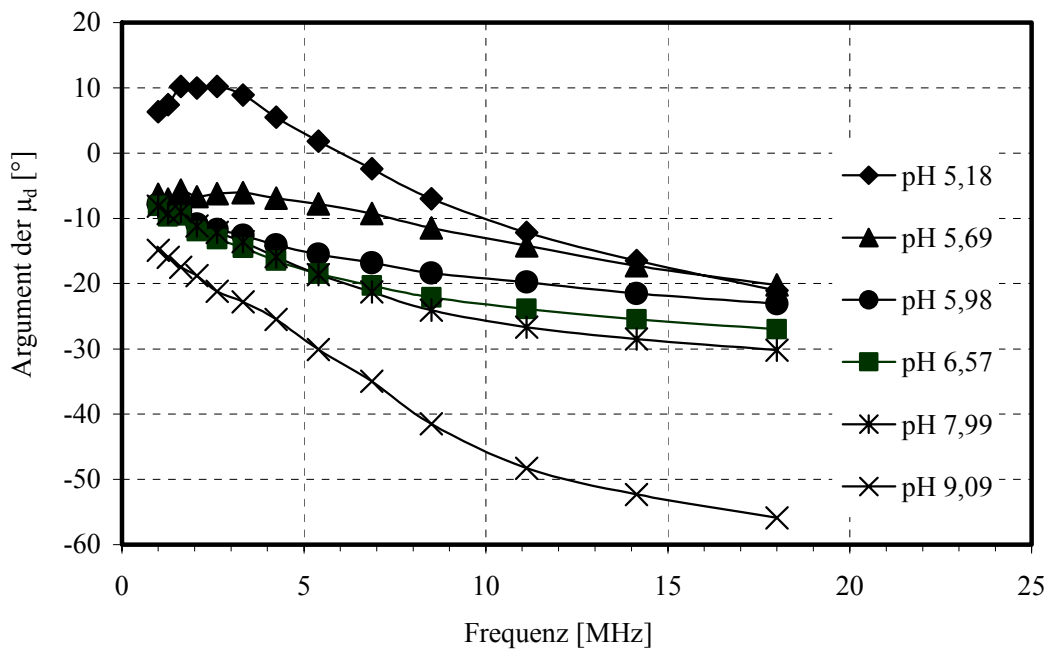


Abbildung 4.8.b Argument der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene pH-Werte.

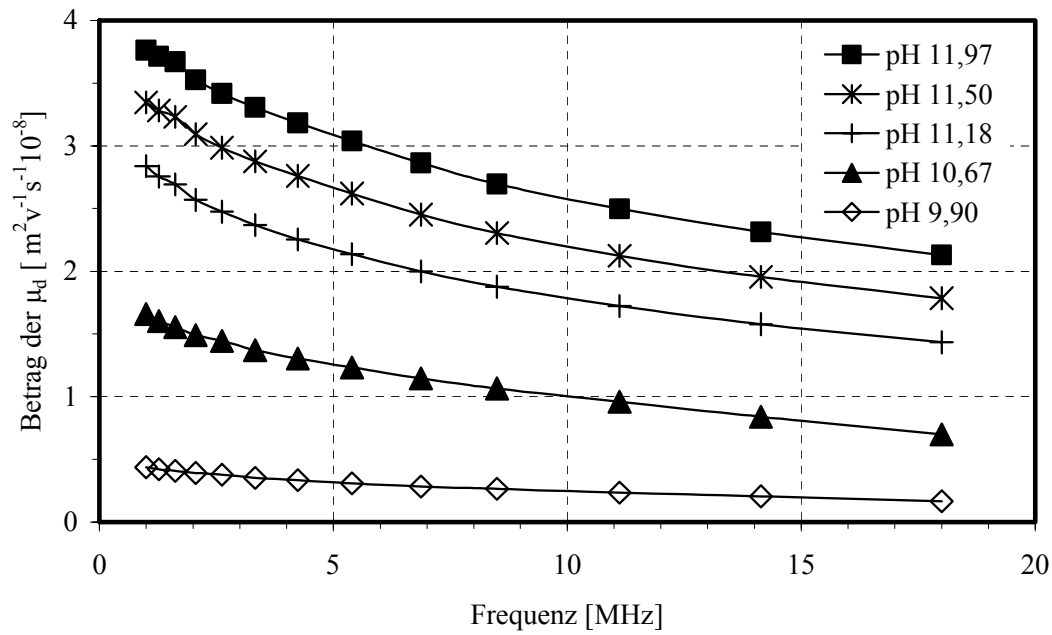


Abbildung 4.8.c Betrag der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene pH-Werte im stark alkalischen Bereich.

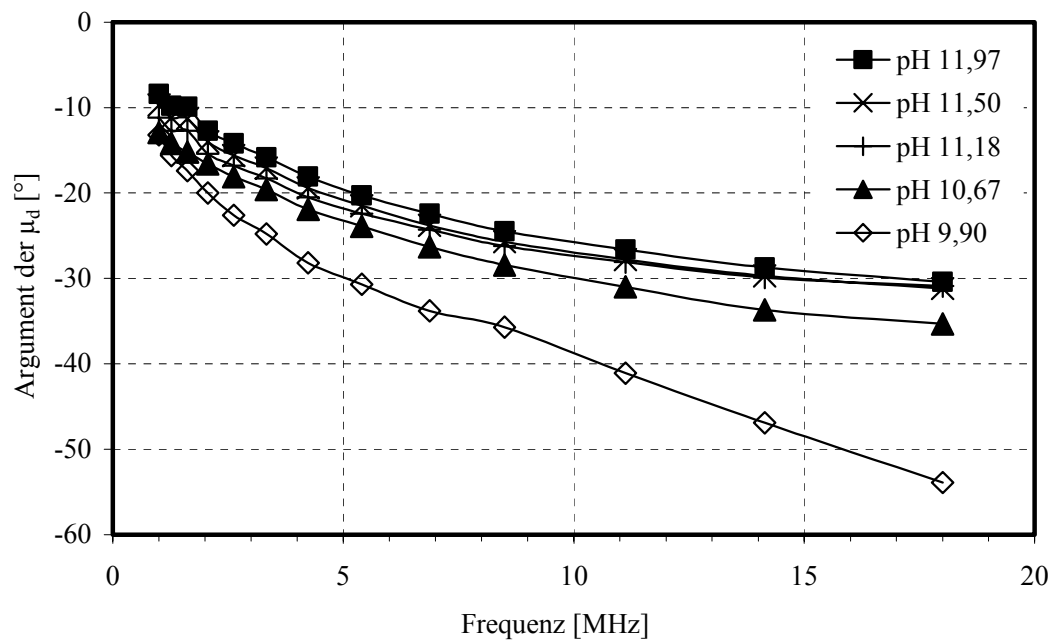


Abbildung 4.8.d Argument der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene pH-Werte im stark alkalischen Bereich.

Für  $\text{pH} \geq 9,90$ , Abbildung 4.8.c, nimmt  $\text{mag}_{\mu_d}$  mit steigender Frequenz monoton ab. Der Absolutbetrag von  $\text{mag}_{\mu_d}$ , steigt mit steigender  $\text{OH}^-$ -Konzentration an der Partikeloberfläche zunehmenden pH-Wert. Er erreicht für  $\text{pH} = 11,97$  seinen höchsten Wert. Der Phasenwinkel, Abbildung 4.8.d, steigt für  $\text{pH} \geq 9,90$  mit der Erhöhung der Frequenz (negativer) und nimmt in seinem Wert mit steigenden pH-Wert ab.

Für die Phasenwinkel bei  $\text{pH} = 9,09$  und  $\text{pH} = 9,90$ , Abbildungen 4.8.b und 4.8.d, wurde festgestellt, dass der Betrag des Phasenwinkels größer als  $-35^\circ$  ist. In diesem pH-Bereich erreichen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel ihre maximale Trägheit, was auf den isoelektrischen Punkt hindeutet.

#### 4.2.2.3. Einfluss der Titrationsmethode

Die Mobilitätsspektren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel sind in Abbildungen 4.9.a und 4.9.b für  $\text{pH} = 4,7$  in Abhängigkeit der Titrationsmethode für ab  $\text{pH} 3,0$  (Kurve a) im Vergleich mit der ab  $\text{pH} = 5,2$  (Kurve b) titrierten Suspensionen dargestellt. Man erkennt klar den Unterschied der Effekte zwischen einer dünneren ( $\kappa a = 27$ , Kurve a) und einer dickeren ( $\kappa a = 6$ , Kurve b) Doppelschicht.

Der Absolutbetrag der dynamischen Beweglichkeit  $\text{mag}_{\mu_d}$ , Abbildung 4.9.a, Kurve a, nimmt mit steigender Frequenz ab. Das Argument  $\text{arg}_{\mu_d}$ , Abbildungen 4.9.b, Kurve a, befindet sich ganz im negativen Bereich und fällt mit steigender Frequenz stetig ab. Das deutet, dass eine negative Phasenverschiebung zwischen dem angelegten elektrischen Signal und der Reaktion der Partikel entsteht. Dies bestätigt für ab  $\text{pH} 3,0$  titrierten Suspensionen, dass die elektrische Doppelschichtverzerrung eine sekundäre Rolle spielt und die Trägheit der Partikel im ganzen Frequenzbereich dominiert.

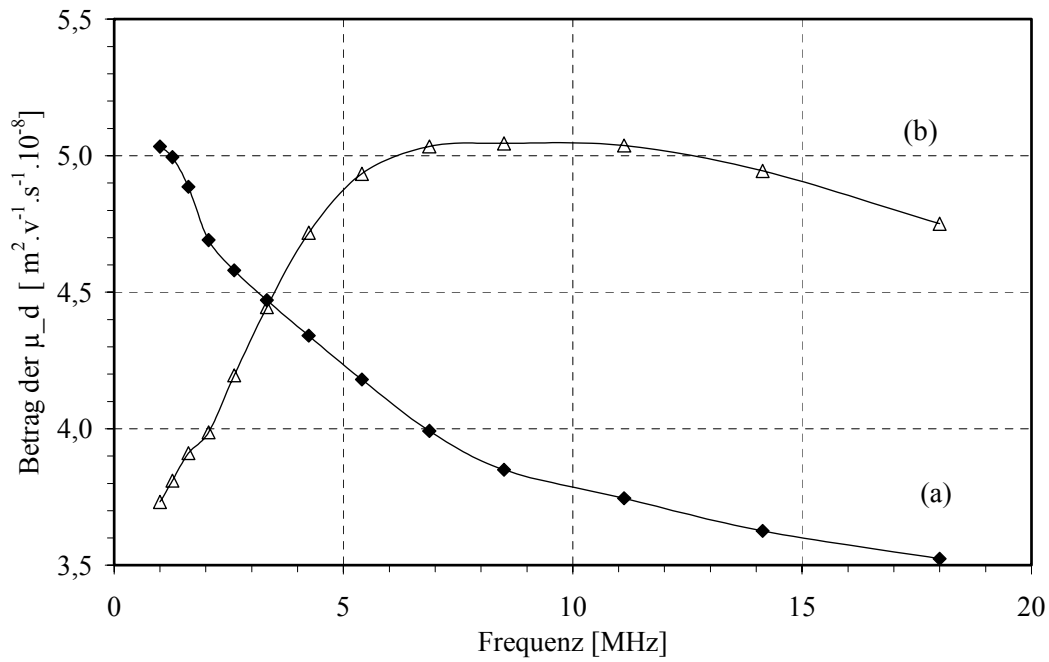


Abbildung 4.9.a Betrag der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz für Suspensionen bei pH 4,7. (a) Ab pH 3,0 ( $\kappa a = 27$ ) und (b) ab pH 5,2 ( $\kappa a = 6$ ) titrierte Suspension.

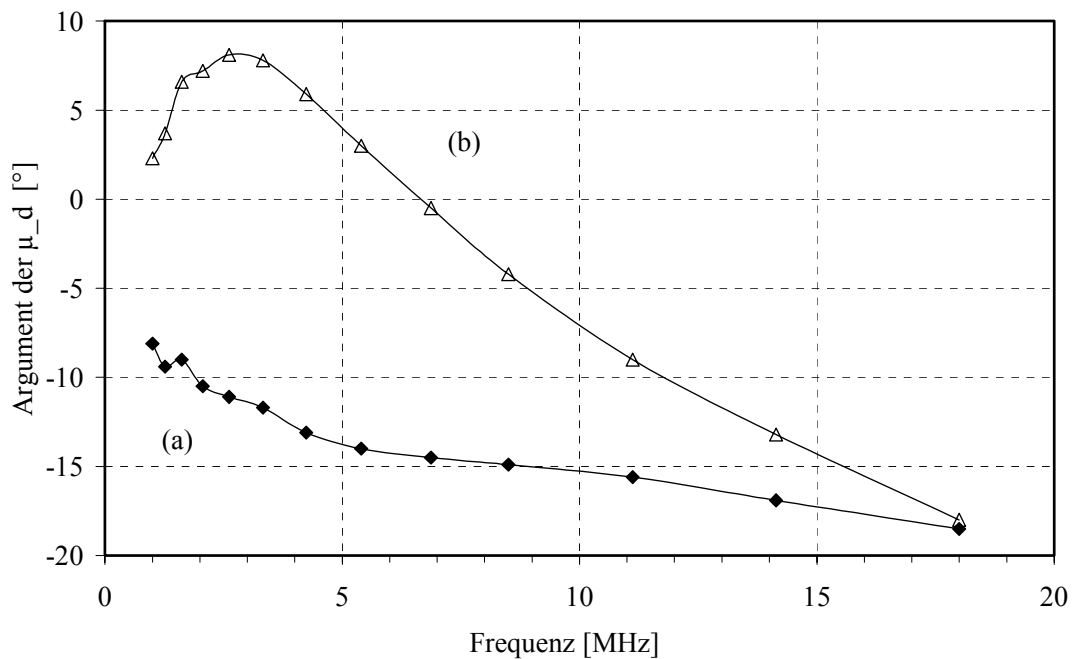
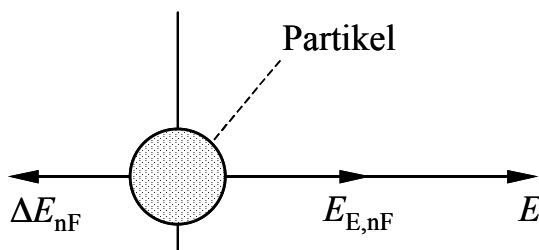


Abbildung 4.9.b Argument der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz für Suspensionen bei pH 4,7. (a) Ab pH 3,0 ( $\kappa a = 27$ ) und (b) ab pH 5,2 ( $\kappa a = 6$ ) titrierte Suspension.

Im Kontrast dazu laufen sowohl der Absolutbetrag der dynamischen Beweglichkeit  $\text{mag}_{\mu_d}$ , Abbildung 4.9.a, Kurve b, als auch das Argument  $\text{arg}_{\mu_d}$ , Abbildungen 4.9.b, Kurve b, der ab pH 5,2 titrierten Suspensionen mit der Erhöhung der Frequenz durch ein Maximum. Für Frequenzen kleiner als  $\sim 7$  MHz zeigt das Argument  $\text{arg}_{\mu_d}$  eine merklich positive Verschiebung in Beziehung auf das angelegte elektrische Feld. Dies lässt sich folgendermaßen erklären:

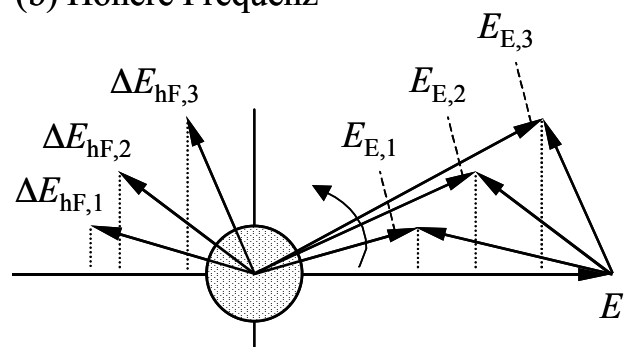
Wie im Abbildung 2.6 (s. Seite 11) dargestellt wurde, wird bei dem oben erläuterten Prozess ein elektrisches Feld ( $\Delta E$ ) gegen das angelegte Feld ( $E$ ) erzeugt. Dieses Feld liegt bei niedrigsten Frequenzen ( $\Delta E_{\text{nf}}$ )  $180^\circ$  hinter  $E$ , Abbildung 4.10.a. Dadurch wird die Beweglichkeit der Partikel wegen der asymmetrischen Ladungsverteilung gebremst. Die Verzerrung der elektrischen Doppelschicht (und damit  $\Delta E_{\text{nf}}$ ) wird mit Erhöhung der Frequenz des angelegten Feldes  $E$  noch hinter aber nicht mehr exakt gegenphasig mit  $E$  verlaufen. Das bei höheren Frequenzen erzeugte Feld kann durch  $\Delta E_{\text{hf}}$  repräsentiert werden, Abbildung 4.10.b.

(a) Niedrigere Frequenz



$$\Delta E_{\text{nf}} < E_{\text{E,nf}} < E$$

(b) Höhere Frequenz



$$\Delta E_{\text{nf}} < \Delta E_{\text{hf},1} < \Delta E_{\text{hf},2} < \Delta E_{\text{hf},3}$$

$$E_{\text{E,nf}} < E_{\text{E},1} < E_{\text{E},2} < E_{\text{E},3} < E$$

Abbildung 4.10 Einfluss der Frequenzvariation des angelegtes Feldes  $E$  auf das wegen Verzerrung der Partikeldoppelschicht erzeugte Feld bei (a) niedrigerer ( $\Delta E_{\text{nf}}$ ) und (b) höherer ( $\Delta E_{\text{hf}}$ ) Frequenz.  $E_{\text{E}}$  entspricht dem effektiven Feld, das die Partikelbeweglichkeit beeinflusst.

Das resultierende Effektiv-Feld  $E_E$ , das die Partikelbeweglichkeit beeinflusst, zeigt eine positive Phasenverschiebung zwischen dem angelegten elektrischen Feld  $E$  und der Reaktion der dickeren Partikeldoppelschicht,  $\Delta E_{hF}$ . Mit Erhöhung der Frequenz werden die Effekte von  $\Delta E_{hF}$  kleiner, was einer Reduzierung der Relaxationskraft entspricht (Gibb\_2000). Dadurch kann die Steigung des Absolutbetrages der dynamischen Beweglichkeit  $\text{mag}_{\mu_d}$  für Frequenzen kleiner als  $\sim 7$  MHz erklärt werden. Ab dieser Frequenz nimmt der Absolutbetrag der dynamischen Beweglichkeit  $\text{mag}_{\mu_d}$  langsam ab und das Argument  $\text{arg}_{\mu_d}$  befindet sich ganz im negativen Bereich, was einer negativen Phasenverschiebung entspricht. Wie dieser Unterschied das Zetapotential beeinflusst, ist in Kapitel 5, Abbildung 5.12, dargestellt. Die Beweglichkeitskurven für andere pH-Werte sind im Appendix nachzuschlagen.

### 4.3. Rheologisches Verhalten konzentrierter $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen

Es ist bekannt, dass die Herstellung eines robusten nassgeformten keramischen Grünkörpers nur dann möglich ist, wenn die rheologischen Eigenschaften der Suspensionen zuvor richtig charakterisiert, kontrolliert und optimiert wurden.

Da das rheologische Verhalten von konzentrierten Suspensionen von der Art der Interaktionen zwischen Partikeln und von denen mit dem Medium als auch der Existenz von Strukturen, die sich aus diesen Interaktionen ergeben können, stark abhängig ist, wird deutlich, dass die rheologischen Methoden für die Ermittlung von strukturellen Eigenschaften der Suspensionen von entscheidender Bedeutung sind.

In dieser Untersuchung wurden die rheologischen Eigenschaften von Suspensionen ( $\tau$ ,  $\dot{\gamma}$ ,  $G'$ ,  $G''$ ,  $\delta$ ) durch stationäre- und dynamische Messungen in Verhältnis zu der Leitfähigkeit charakterisiert. Des weiteren wird der Einfluss einer genau definierten Ionenmenge im Medium auf die Suspensionen analysiert und wie daraus resultierende Strukturen (z.B. periodische oder perkolative) beeinflusst werden, wenn die Suspensionen in einem weiten Schubspannungsbereich beansprucht werden.



### 4.3.1. Stationäres Verhalten ( $\tau$ x $\dot{\gamma}$ )

Wie schon für die elektrischen Leitfähigkeits- und Zeta-Potential-Messungen festgestellt wurde, verursacht die Variation der Ionenkonzentration des Mediums tiefgreifende Veränderungen der rheologischen Antwort der Suspensionen. Die folgenden Messungen wurden mit konzentrierten Suspensionen ( $\phi = 0,35$ ) unter Variation der Leitfähigkeit von 5730 bis 132 $\mu\text{S}/\text{cm}$  durchgeführt. Dazu werden zwei Gruppen unterschieden: Suspensionen mit Leitfähigkeiten von 5730 bis 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$  (hohe Ionenkonzentration), Abbildung 4.11, und solche mit Leitfähigkeiten von 895 bis 132 $\mu\text{S}/\text{cm}$  (niedrige Ionenkonzentration), Abbildung 4.12.

Um die Dominanz der Brownschen Molekularbewegung bzw. der hydrodynamischen Kräfte über das dynamische Verhalten der Suspensionen abzuschätzen, ist zusätzlich die Peclet-Zahl ( $Pe$ ) für den gesamten Schergeschwindigkeitsbereich in Abbildung 4.11 und 4.12 dargestellt.

Abbildung 4.11 zeigt in Übereinstimmung mit der  $Pe$ -Zahl, dass das Verhalten der Suspensionen in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit in zwei deutlich unterschiedliche Bereiche, einen für  $\dot{\gamma} < 0,01\text{s}^{-1}$  (entspricht  $Pe < 10^{-6}$ ) und einen für  $\dot{\gamma} > 1,0\text{s}^{-1}$  (entspricht  $Pe > 10^{-4}$ ), unterteilt werden kann.

Im Bereich kleiner Scherraten verhalten sich die Suspensionen wie ein plastischer Körper. Die resultierende Deformation hängt stark von der Leitfähigkeit ab und zeigt am Anfang des Abschnitts ein „slip-stick“ Verhalten, das später diskutiert wird. Je höher die Suspensionsleitfähigkeit desto größer ist der plastische Spannungsbereich. In diesem Bereich ( $Pe < 10^{-6}$ ) liegt auch die obere Grenze des plastischen Schergeschwindigkeitsbereichs für  $K_S > 1808\mu\text{S}/\text{cm}$ . Die Suspension weist mit Erhöhung der Ionenkonzentration des Mediums die Entstehung einer perkolativen Struktur auf. Dass heißt, für Suspensionen mit hohen Ionenkonzentration spielen nicht nur die Brownsche Molekularbewegung sondern auch die attraktiven interpartikulären Kräfte eine entscheidende Rolle.

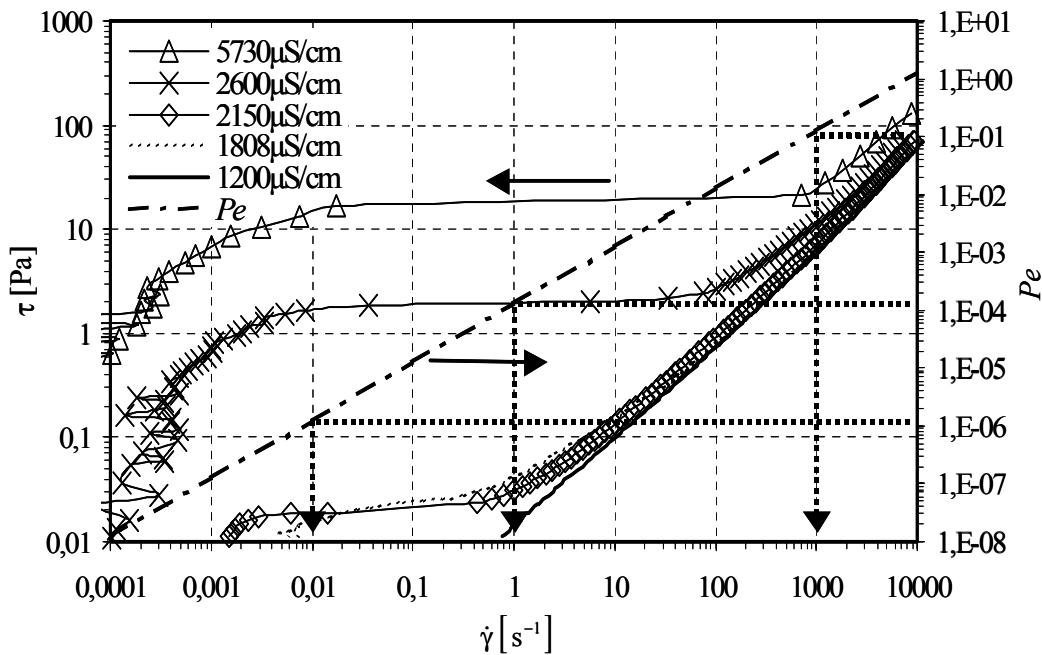


Abbildung 4.11 Fließkurven, Schubspannung  $\tau$  in Abhängigkeit von Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ , von koagulierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen für verschiedene Leitfähigkeiten.

Im zweiten Bereich ( $Pe > 10^{-4}$ ) verhalten sich die Suspensionen quasi wie eine Flüssigkeit. Je höher die Suspensionsleitfähigkeit ist desto höhere Spannung braucht die Suspension um zu fließen (höhere scheinbare Fließgrenze). Für  $K_S > 1200 \mu\text{S}/\text{cm}$  ist eine leichte Strukturviskosität zu erkennen. Bei hohen Schergeschwindigkeiten ( $\dot{\gamma} > 1000$ ,  $Pe > 10^{-1}$ ) laufen die Kurven zusammen.

Bei  $1808 \mu\text{S}/\text{cm}$  weist die Suspension weder plastisches noch viskoses Verhalten auf. Es resultieren Suspensionen, deren Strukturen nah an der Perkolationsgrenze liegen, die allerdings noch nicht genügend starke Anziehungskräfte haben, um die dispergierten Partikel in einer Struktur festzuhalten.

In Abbildung 4.12 (Leitfähigkeiten zwischen  $132 \mu\text{S}/\text{cm}$  und  $895 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) können die gemessenen Kurven mit einem einfachen Fließverhalten charakterisiert werden. Man erkennt eine stufenlose Erhöhung der Schergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Schubspannung (Abwesenheit von scheinbaren Fließgrenze). Im Bereich für  $Pe < 10^{-4}$  hat die Leitfähigkeit einen deutlichen Einfluss auf die Anfangsphase des Fließens. Die Suspensionen distanzieren

sich von quasi Newton'schen Fließverhalten (konstante Steigung) und zeigen eine immer höher werdende Strukturviskosität, je niedriger die Leitfähigkeit ist (z.B., Kurve 132 im Vergleich mit  $895\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Die Suspensionen weisen mit Senkung der Ionenkonzentration des Mediums die Entstehung einer periodischen Struktur auf. Wie schon erwähnt entfalten geladene Partikel, die in Suspensionen mit niedrigen Ionenkonzentrationen dispergiert sind, eine lange Reichweite der abstoßenden elektrostatischen Kräfte. Die periodischen Suspensionen gehen unter dem Einfluss der Schubspannung in eine metastabile Flüssigphase über und kollabieren bei hohen Schergeschwindigkeiten ( $\dot{\gamma} > 1000$ ;  $Pe > 1$ ).

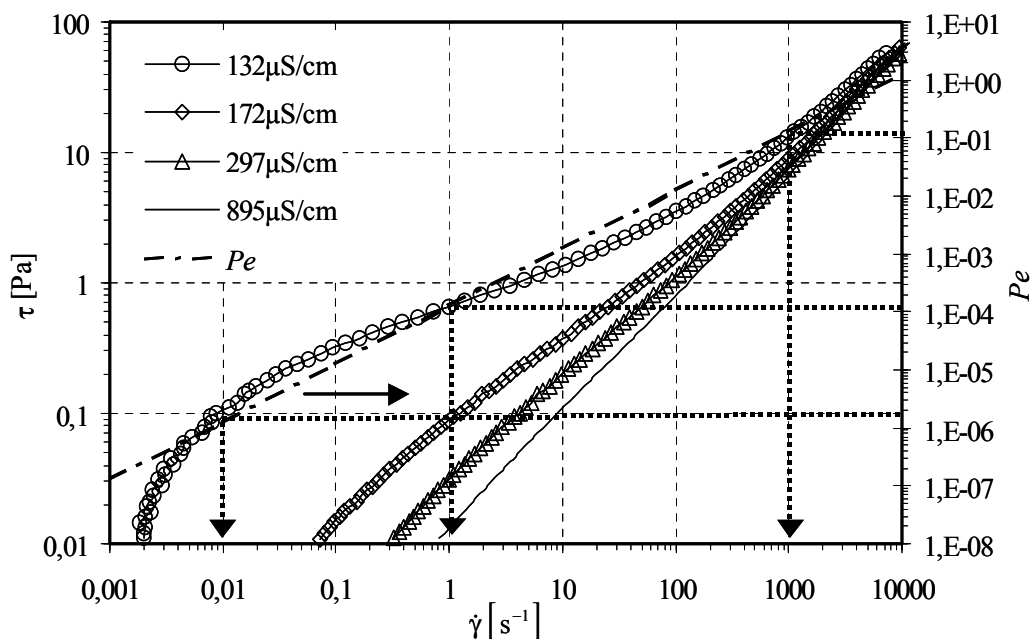


Abbildung 4.12 Fließkurven, Schubspannung  $\tau$  in Abhängigkeit von Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ , von dispergierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen für verschiedene Leitfähigkeiten.

Um den Unterschied zwischen den Kräftetypen, die die Partikel beeinflussen und die Suspensionsstruktur definieren, deutlich erkennbar zu machen, sind in Abbildung 4.13 zwei verschiedene Kurven gezeigt.

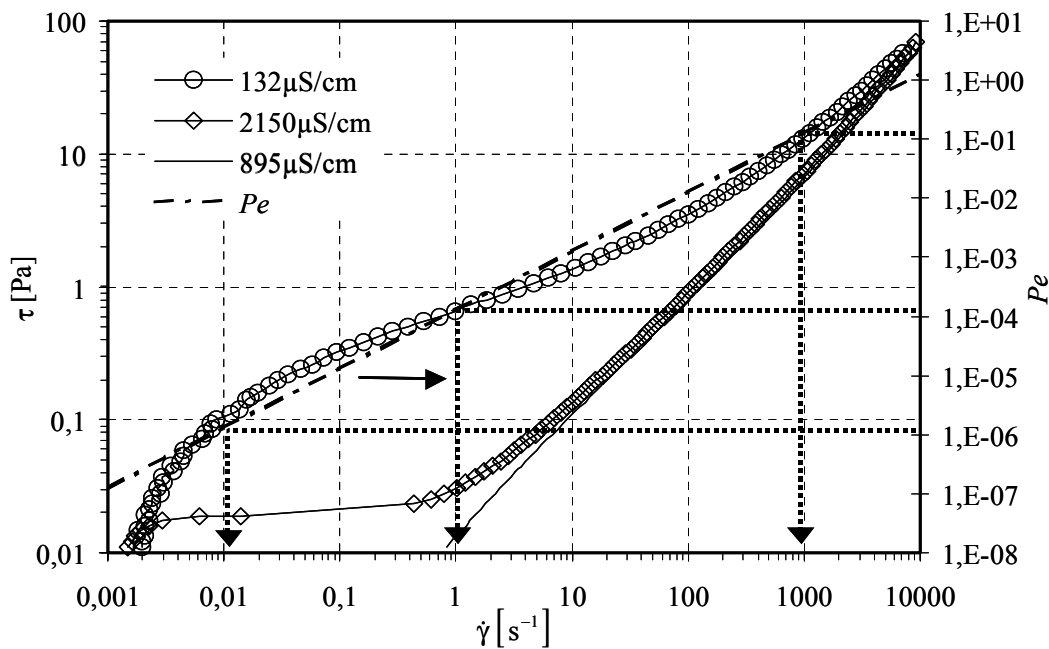


Abbildung 4.13 Fließkurven, Schubspannung  $\tau$  in Abhängigkeit von Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ , für eine typisch periodische ( $K_S = 132\mu\text{S/cm}$ ), dispergierte ( $895\mu\text{S/cm}$ ) und perkolative ( $K_S = 2150\mu\text{S/cm}$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionsstruktur.

Die Suspension mit  $K_S = 132\mu\text{S/cm}$  stellt eine typisch periodische Struktur und die mit  $K_S = 2150\mu\text{S/cm}$  eine typisch perkolative Struktur dar. Beide haben in der Anfangsphase des Fließens einen ähnlichen Schergeschwindigkeitswert ( $\dot{\gamma} \sim 2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ). Mit einer kleinen Erhöhung der Schubspannung wird die steife perkolative Struktur sofort zerstört, d.h. sie bricht zusammen und fließt wie eine Flüssigkeit (hohe Ionenkonzentration; dominierende Anziehungskräfte; koagulierte Suspension). Im Gegenteil dazu dehnt sich die periodische Struktur mit Erhöhung der Schubspannung mehr aus und passt sich an das Spannungsfeld an, d.h. die Partikel sind aus ihrer Gleichgewichtsposition verschoben, aber die Suspensionsstruktur bleibt erhalten (niedrige Ionenkonzentration; dominierende Abstoßungskräfte; sekundärer elektroviskoser Effekt stabilisierte Suspension). Die dispergierte Kurve ( $895\mu\text{S/cm}$ ) ist als Vergleichszustand für ein flüssigkeitsähnliches Fließverhalten dargestellt.

## 4.3.2. Dynamisches Verhalten ( $G^*$ )

### 4.3.2.1. Linear viskoelastischer Bereich

Die Messungen mit konzentrierten Suspensionen ( $\phi = 0,35$ ) unter Variation der Leitfähigkeit von  $4150\mu\text{S}/\text{cm}$  bis  $126\mu\text{S}/\text{cm}$  wurden in zwei Gruppen unterteilt: in der ersten Gruppe sind die durch den sekundären elektroviskosen Effekt stabilisierten Suspensionen,  $K_S < 1200\mu\text{S}/\text{cm}$  (niedrige Ionenkonzentration, periodische Struktur) und in der zweiten Gruppe die koagulierten Suspensionen,  $K_S > 1200\mu\text{S}/\text{cm}$ , (hohe Ionenkonzentration, perkulative Struktur).

Abbildung 4.14 zeigt den Effekt der Schubspannungsamplitude  $\tau$  bei konstanter Frequenz (1,0Hz) auf den Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  von dispergierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit. Man erkennt bei niedriger Belastung für jede Suspension einen Bereich bei dem sowohl die  $G'$  und  $G''$  Kurven eine leicht negative Steigung haben und nicht ganz parallel zur Spannungs-Achse verlaufen. Dieser Bereich wird als linear-viskoelastischer Bereich (LVB) bezeichnet. Wenn die Parameter sich im LVB befinden, sind Deformation und Schubspannung einander proportional. Mit Erhöhung der Schubspannung fallen die Module allmählich ab.  $G'$  und  $G''$  nehmen mit steigender Leitfähigkeit des Mediums ab und der LVB wird immer kleiner. Für Suspension mit Leitfähigkeiten größer als  $145\mu\text{S}/\text{cm}$  ist der LVB praktisch nicht mehr vorhanden. Für  $K_S \leq 135\mu\text{S}/\text{cm}$  wird beobachtet, dass im LVB Bereich  $G' > G''$  ist; mit steigender Leitfähigkeit wurde ein immer kleiner werdender Übergang ( $G' = G''$ ;  $\delta = 45^\circ$ ) gefunden. Am Übergangspunkt, wenn  $G'' > G'$  ( $\delta > 45^\circ$ ) wird, verhalten sich die Suspensionen eher viskos ( $G'' > G'$ ) als elastisch ( $G' > G''$ ). Für  $K_S \geq 145\mu\text{S}/\text{cm}$  ist  $G''$  im gesamten Spannungsbereich größer als  $G'$ ; dies bedeutet, dass die viskosen Eigenschaften dominieren.

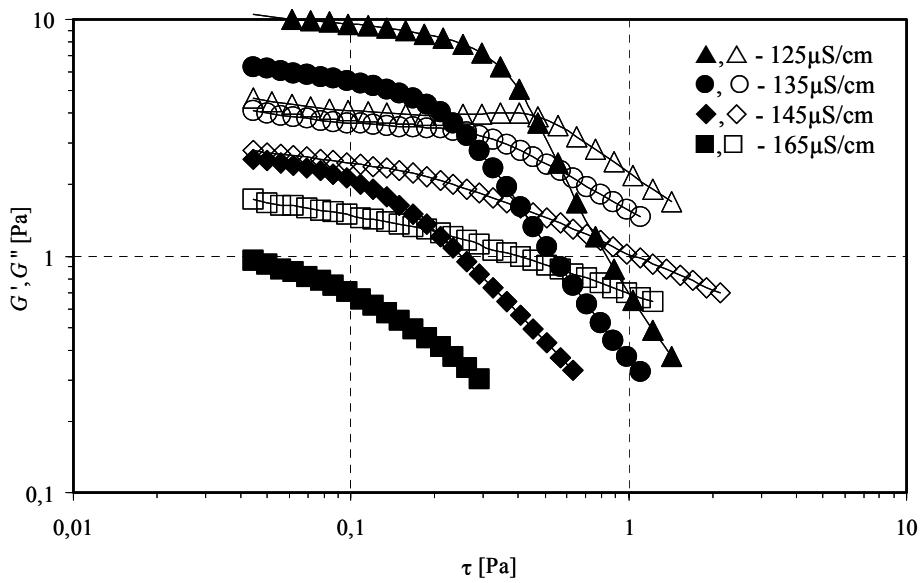


Abbildung 4.14 Speichermodul  $G'$  (gefülltes Symbol) und Verlustmodul  $G''$  (ungefülltes Symbol) von dispergierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit von der Schubspannungsamplitude für verschiedene Leitfähigkeiten.

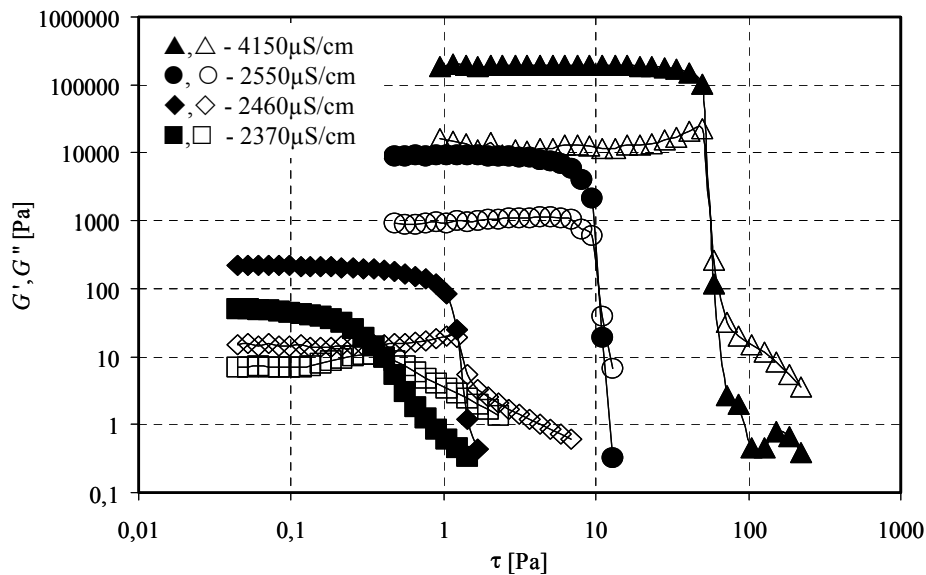


Abbildung 4.15 Speichermodul  $G'$  (gefülltes Symbol) und Verlustmodul  $G''$  (ungefülltes Symbol) von koagulierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit von Schubspannungsamplitude für verschiedene Leitfähigkeiten.

Für Suspension mit  $K_S > 2370\mu\text{S}/\text{cm}$  wird die Schubspannungsamplitude mit steigender Leitfähigkeit größer (Abbildung 4.15). Ebenso werden die linear viskoelastischen Bereiche breiter und  $G'$  und  $G''$  größer. Die negative Steigung der  $G'$  Kurven bei niedrigen Leitfähigkeiten wird mit Erhöhung der Ionenkonzentration immer kleiner. Für Suspensionen mit  $K_S = 4150\mu\text{S}/\text{cm}$  ist  $G'$  bis zu einer Schubspannung  $\tau \approx 50\text{Pa}$  konstant. Je höher die Leitfähigkeit der Suspension desto abrupter wird der linear-viskoelastische Bereich (LVB) unterbrochen (Übergangspunkt  $G'' = G'$ ).

#### 4.3.2.2. Frequenzvariation

Die oszillierenden viskoelastischen Messungen sind nur signifikant für kleine Deformationen bzw. Spannungsamplituden, die die Ruhestruktur nicht zerstören sondern leicht verformen. Um die Eigenschaften der Suspensionsstruktur richtig zu charakterisieren, es ist deshalb erforderlich die Messungen im LVB durchzuführen. Die folgenden Messungen mit Frequenzvariation ( $10^{-2}\text{Hz} < f < 10\text{Hz}$ ) wurden in diesem Bereich,  $\tau \ll \tau_{\text{Krit}}$ , gemacht.

Abbildung 4.16 zeigt, dass sowohl der Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  mit der Frequenz ansteigen und der Beitrag beider Moduli für die viskoelastischen Eigenschaften nehmen mit Erhöhung der Leitfähigkeit der periodischen dispergierten Suspensionen ab ( $K_S \leq 165\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Es gibt für Suspensionen mit  $K_S \leq 135\mu\text{S}/\text{cm}$  eine charakteristische Frequenz,  $f_c$ , wobei  $G' = G''$  ist. Für Frequenzen unterhalb von  $f_c$  ist  $G'' > G'$  (dominierende viskose Eigenschaften) und oberhalb von  $f_c$  ist  $G' > G''$  (dominierende elastische Eigenschaften).

Die niedrig konzentrierten Suspensionen ( $K_S \leq 165\mu\text{S}/\text{cm}$ ) verhalten sich wie eine Art viskoelastische Flüssigkeit.  $G'$  ist stark frequenzabhängig und wird mit fallender Frequenz immer kleiner. Mit Erhöhung der Leitfähigkeit wird  $f_c$  zu höheren Frequenzen verschoben. Der inverse Wert von  $f_c$  stellt ein Maß für die Relaxationszeit ( $\lambda$ ) der Suspensionsstruktur dar. Für Suspensionen mit  $K_S \geq 145\mu\text{S}/\text{cm}$  wurde keine  $f_c$  detektiert, das bedeutet, dass  $G''$  im gesamten Frequenzbereich größer ist als  $G'$ .

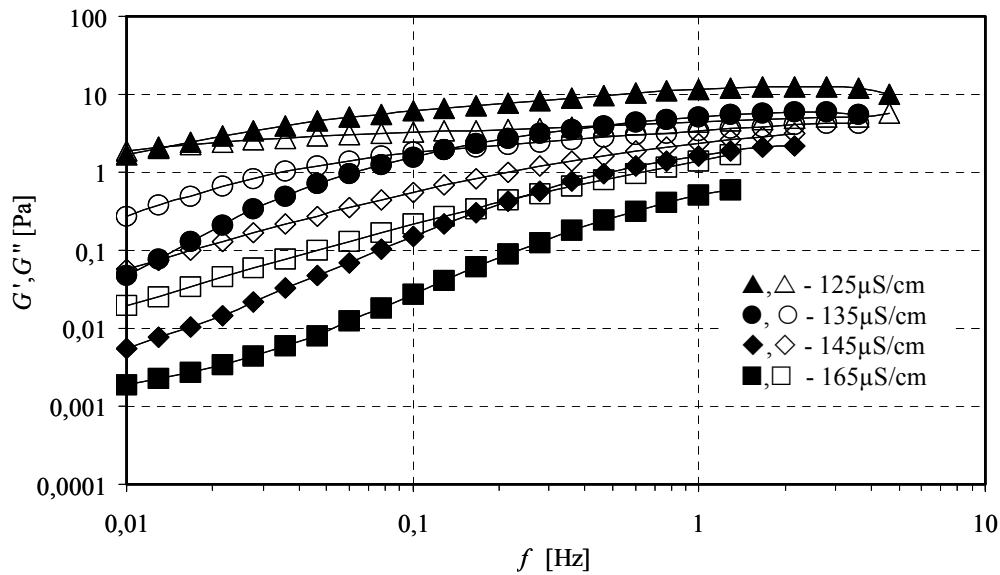


Abbildung 4.16 Speichermodul  $G'$  (gefülltes Symbol) und Verlustmodul  $G''$  (ungefülltes Symbol) von periodischen dispergierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Leitfähigkeiten.

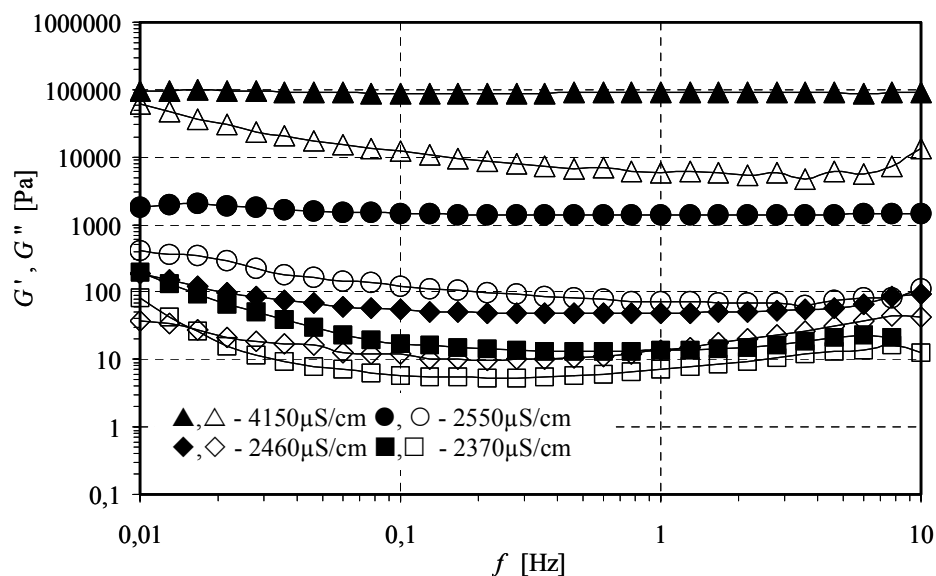


Abbildung 4.17 Speichermodul  $G'$  (gefülltes Symbol) und Verlustmodul  $G''$  (ungefülltes Symbol) von perkolativen koagulierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Leitfähigkeiten.



Für perkolative, koagulierte Suspensionen mit  $K_S \geq 2370 \mu\text{S}/\text{cm}$  nehmen die Module  $G'$  und  $G''$  mit steigender Leitfähigkeit zu, Abbildung 4.17.  $G'$  ist für  $K_S = 2370 \mu\text{S}/\text{cm}$  in einem kleinen Bereich ( $0,2\text{Hz} < f < 2\text{Hz}$ ) frequenzunabhängig. Dieser Bereich wird mit Erhöhung der Leitfähigkeit immer größer und erstreckt sich bei Suspensionen mit höchster Leitfähigkeit über die drei gemessenen Frequenzdekaden. Dabei weist der Speichermodul  $G'$  keine Frequenzabhängigkeit mehr auf. Dieses Verhalten von  $G'$  entspricht einem viskoelastischen Festkörper. Andererseits kann das Verhalten von  $G''$  in Abhängigkeit der Frequenz nicht mit einem einfachen Modell eingepasst werden, da  $G''$  ein Minimum aufweist. Die Frequenz bei  $G''_{\text{Minimum}/f_{\text{Min}}}$  verschiebt sich von  $0,1\text{Hz}$  bei  $K_S = 2370 \mu\text{S}/\text{cm}$  bis  $5\text{Hz}$  bei  $K_S = 4150 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Die Kurven für diesen perkolativen, koagulierten Suspensionen weisen kein Kreuzungspunkt zwischen  $G'$  und  $G''$  im untersuchten Frequenzbereich auf. Das bestätigt die Dominanz des elastischen Verhaltens für perkolative Suspensionen.

Abbildung 4.18 stellt den Unterschied zwischen der periodischen und der perkolativen Suspensionsstruktur dar. Die komplexe Viskosität für die periodische Struktur verläuft bei niedrigen Frequenzen parallel zur Abszisse.  $\eta^*$  ist damit unabhängig von  $f$ . Bei höheren Frequenzen fällt  $\eta^*$  stetig ab, in Analogie zur relativen Viskosität, die durch stationäre Messungen ermittelt wurden. Beide Methoden zeigen für die periodische Struktur ein strukturviskoses Verhalten. Bei niedrigen Frequenzen hat der Speichermodul  $G'$  eine Steigung  $\text{tg } \alpha = 2$  ( $\alpha = 63^\circ$ ) und der Verlustmodul  $G''$  eine Steigung  $\text{tg } \alpha = 1$  ( $\alpha = 45^\circ$ ). Andere Merkmale für die periodische Struktur ist die kritische Frequenz am Kreuzungspunkt zwischen  $G'$  und  $G''$ . Daraus kann man eine Relaxationszeit ( $\lambda = 1/f$ ) der Struktur errechnen. Für  $f < f_{\text{relax}}$  ist die Struktur wesentlich viskoser als elastischer ( $G'' > G'$ ) und für  $f > f_{\text{relax}}$  ist die Struktur mehr elastisch ( $G' > G''$ ).

Bei der perkolativen Struktur ( $2250 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) zeigt die komplexe Viskosität in Abhängigkeit von der Frequenz eine Gerade mit Steigung  $\text{tg } \alpha = -1$  ( $\alpha = -45^\circ$ ). Dies repräsentiert die starke Vernetzung der Struktur, wobei die Partikel ihre Position nicht mehr irreversibel verändern können. Die Kurve für das Speichermodul  $G'$  verläuft parallel zur Abszisse und liegt oberhalb der Kurve des Verlustmoduls  $G''$ . Die Kurven schneiden sich in diesen Fall nicht, aber

sowohl für niedrigere als auch für höhere Frequenzwerte tendiert  $G''$  zu höheren Beträgen, so dass es möglich ist, dass sich beide Kurven kreuzen.

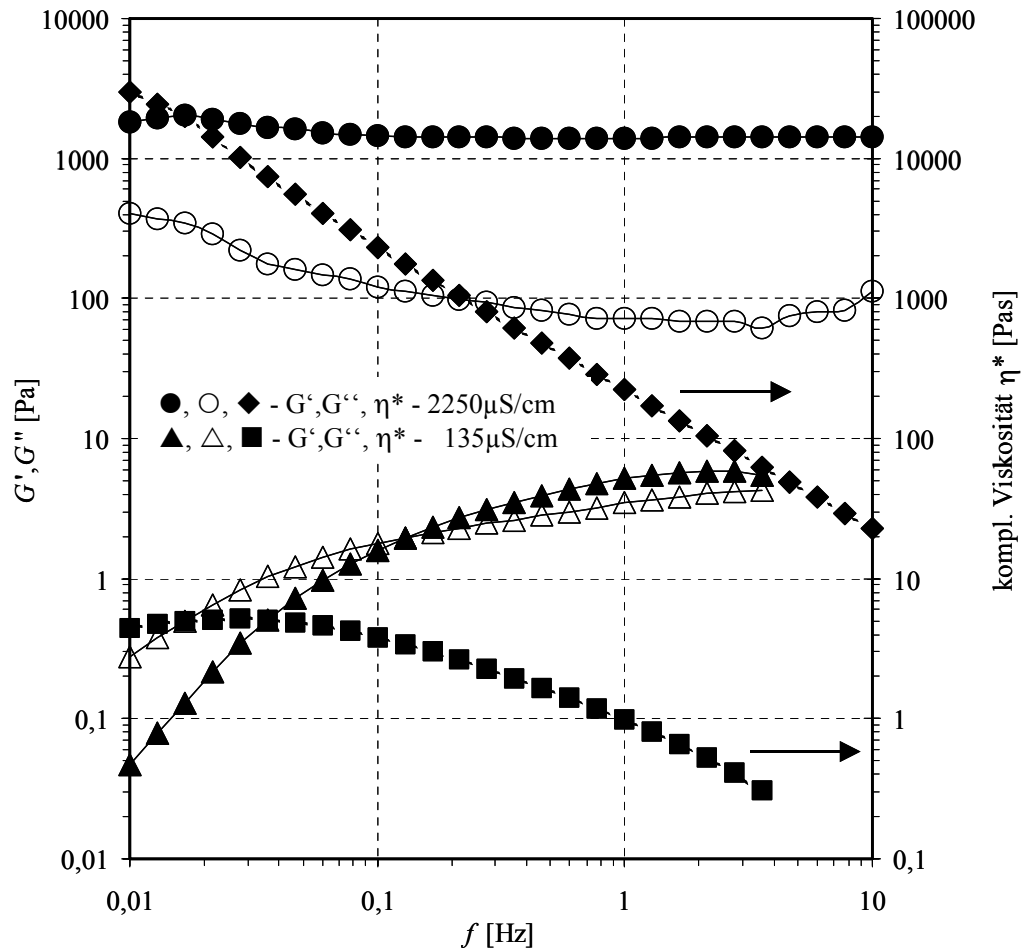


Abbildung 4.18 Speichermodul  $G'$ , Verlustmodul  $G''$  und komplexe Viskosität  $\eta^*$  in Abhängigkeit von der Frequenz  $f$  für eine perkolative (2550  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) und eine periodische (135  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) Struktur.

## 5 Diskussion

### 5.1 Elektrische Leitfähigkeit

Wie schon erwähnt wurde, ist eine elektrische Leitfähigkeitsmessung von Suspensionen einfach zu realisieren. Die Ergebnisse sind dagegen aufgrund der Vielzahl und Komplexität der Variablen, z.B. Partikelkonzentration, -form, -größe, und -verteilung, spezifische Oberfläche der Partikel, Typ, Valenz und Konzentration der Ionen, und des physikalischen Phänomens, z.B. elektrophoretische Beweglichkeit und Diffusion, schwer zu interpretieren.

Zunächst wird gezeigt, wie die Parameter Ionenkonzentration und Feststoff-Volumenanteil, die als die wichtigsten Faktoren betrachtet werden, die elektrischen Eigenschaften von konzentrierten Keramik-Suspensionen beeinflussen.

Da Aluminiumoxidpartikel nicht leitfähig sind, ist anzunehmen, dass die beobachtete Leitfähigkeitsvariation von Ladungstransportsprozessen durch die elektrischen Doppelschichten resultiert und gleichzeitig abhängig von der Ionenkonzentration der Lösung ist.

#### 5.1.1 Elektrische Leitfähigkeit und Maxwell-Modell

In Abbildung 5.1 wird die Variation der relativen Leitfähigkeit ( $K_{\text{Rel}} = K_{\text{S}} / K_{\text{L}}$ ) in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration für die untersuchten KCl-Konzentrationen gezeigt. Als Referenz wurde eine gerechnete Kurve des Maxwell-Modells (Gleichung 2.42) für nicht leitfähige Partikel verwendet (gestrichelte Kurve in Abbildung 5.1).

Abbildung 5.1 kann in zwei verschiedene Regionen eingeteilt werden, in denen die suspendierten Partikel jeweils ein ähnliches Verhalten zeigen:

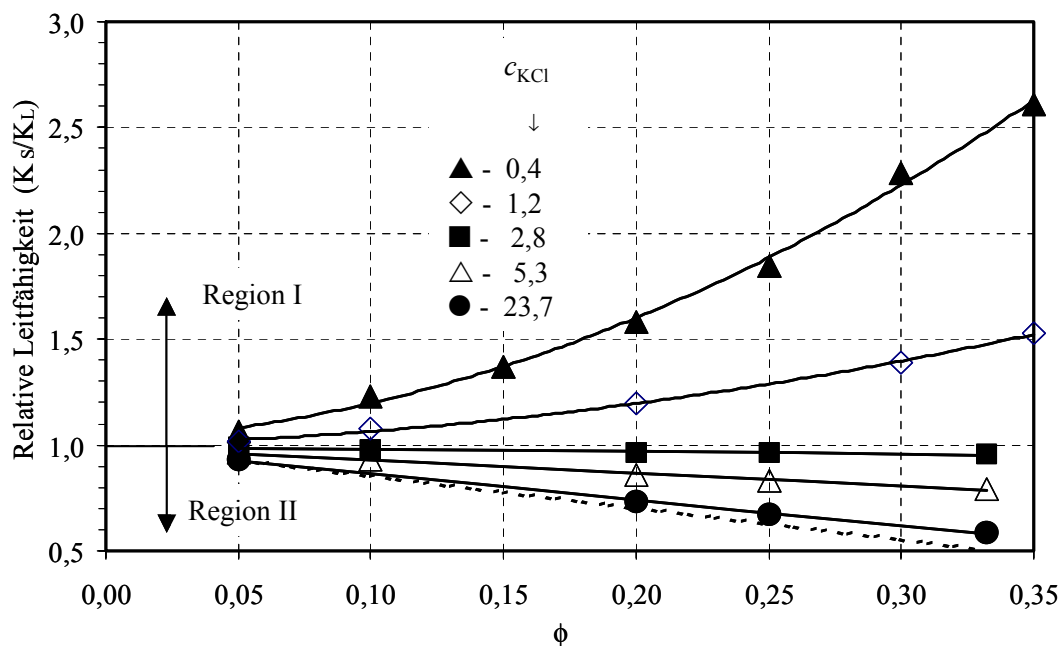


Abbildung 5.1 Relative Leitfähigkeit  $K_{Rel}$  in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration  $\phi$  und  $c_{KCl}$  (mM).

- Region I ( $K_{Rel} > 1$ ): gekennzeichnet durch die stetige Zunahme der relativen Leitfähigkeit mit zunehmender Feststoffkonzentration ( $c_{KCl} < 2,8\text{mM}$ );
- Interface I - II ( $K_{Rel} = 1$ ): die relative Leitfähigkeit ist unabhängig von der Feststoffkonzentration ( $c_{KCl} = 2,8\text{mM}$ );
- Region II ( $K_{Rel} < 1$ ): gekennzeichnet durch die konstante Abnahme der relativen Leitfähigkeit mit zunehmender Feststoffkonzentration ( $c_{KCl} > 2,8\text{mM}$ );

Nach dem Maxwell-Modell hat jede untersuchte Suspension der beiden Regionen leitfähige Partikel (Dekrement  $> -1,5$  entspricht nicht leitfähige Partikel). Mit Abnahme der Elektrolytleitfähigkeit zeigen die Suspensionen in Region I keine lineare sondern eine exponentielle Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration, so dass es nicht mehr möglich ist, die Eigenschaften der Suspensionen durch einen einzigen Index (konstante Steigung) zu beschreiben. Dies bedeutet, dass die resultierende Leitfähigkeit der Suspension in der Region mit niedrigen Ionenkonzentrationen ( $c_{KCl} < 2,8\text{mM}$ ) aufgrund der Anwesenheit der Partikel extrem empfindlich ist, so dass die gemessene Steigung von  $K_{Rel}$  mit einer Erhöhung der Feststoffkonzentration ständig zunimmt (Kurven 0,4 und 1,2mM). Demgegenüber kann das

Verhalten für Suspensionen mit einem Verhältnis  $K_S / K_L < 1$  ( $c_{KCl} > 2,8\text{mM}$ ) durch eine Steigung vollständig beschrieben werden.

### 5.1.2 Inkrement der elektrischen Leitfähigkeit - $\Delta K$

Der Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Änderung der Leitfähigkeit wird besser verstanden, wenn die normierte Leitfähigkeit durch den Feststoffanteil,  $\phi$ , das sogenannte Leitfähigkeitsinkrement,  $\Delta K$ , durch den  $\kappa a$ -Parameter ausgedrückt wird. Dabei symbolisiert der  $\kappa a$ -Parameter die Beziehung zwischen Partikelradius und Stärke (Dicke) der elektrischen Doppelschicht, der auch die Ionenkonzentration der Lösung (nach Debye-Hückel  $\kappa$ -Parameter) beinhaltet.

Die Werte von  $\Delta K$  für jeden Feststoffanteil sind in Tabelle 5.1 aufgelistet und im Bild 5.2 graphisch dargestellt. Um das Verhältnis zwischen dem Variationsbereich von  $\Delta K$  und  $\kappa a$  sichtbar zu machen, sind in Bild 5.2 Referenzkurven (gestrichelte Linie) eingezeichnet, die den Bereich der untersuchten Feststoffkonzentration markieren ( $\phi = (\bullet) 0,05; (\blacktriangle) 0,35 / 0,33$ ).

Tabelle 5.1 Leitfähigkeitsinkrement  $\Delta K$  und intrinsische Leitfähigkeit  $[\Delta K]_{\phi=0}$  in Abhängigkeit von  $\kappa a / c_{KCl}$

	$[\Delta K]_{\phi=0}$	Leitfähigkeitsinkrement $\Delta K = [(K_S - K_L) / K_L \phi]$								$c_{KCl}$
$\kappa a / \phi$	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,33	0,35	(mM)
5,2	0,94	1,31	2,32	2,47	2,92	3,40	4,28	-	4,60	0,4
9,5	0,27	0,35	0,75	-	0,98	-	1,30	-	1,51	1,2
14,4	-0,26	-0,25	-0,22	-	-0,17	-0,16	-	-0,13	-	2,8
19,9	-0,78	-0,77	-0,71	-	-0,69	-0,66	-	-0,63	-	5,3
42,1	-1,46	-1,43	-	-	-1,34	-1,30	-	-1,26	-	23,7

Abbildung 5.2 zeigt, dass das Leitfähigkeitsinkrement für Suspensionen mit  $\kappa a < 12$  (entspricht  $c_{KCl} < 2,8\text{mM}$ ) positiv ( $\Delta K > 0$ ; Region I) ist und mit Erhöhung der Feststoffkonzentration deutlich zunimmt. Die beobachtete Steigerung der Leitfähigkeit stimmt mit den Ergebnissen der experimentellen Messungen (Abbildung 4.3) für diese

Ionenkonzentration überein. Wenn  $\kappa a > 12$  ist (entspricht  $c_{\text{KCl}} > 2,8\text{mM}$ ) wird das Leitfähigkeitsinkrement negativ ( $\Delta K < 0$ ; Region II) und unempfindlich gegenüber einer Änderung der Feststoffkonzentration für eine gegebene Ionenkonzentration.

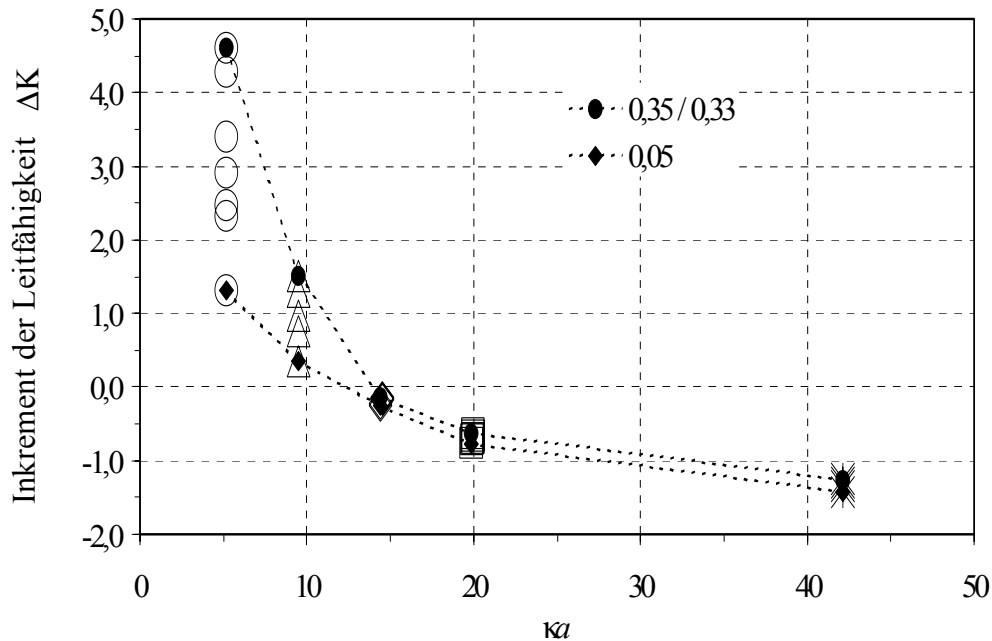


Abbildung 5.2 Inkrement der elektrischen Leitfähigkeit  $\Delta K$  in Abhängigkeit von  $\kappa a$ .

Mit zunehmendem  $\kappa a$  (entspricht einer zunehmenden Ionenkonzentration des Mediums) tendiert der Wert des Leitfähigkeitsinkrements zum Grenzwert des Maxwell-Modells für nichtleitfähige Partikel, d.h.  $\Delta K = -1,5$ . Dies bedeutet, dass die Leitfähigkeit mit zunehmender Feststoffkonzentration abnimmt (Abbildung 4.3, Seite 47).

Das Interface I-II ist definiert bei  $\Delta K = 0$ , d.h. die Partikel und das Medium haben die gleiche Leitfähigkeit, die von der Ionenkonzentration bestimmt wird. Durch Zugabe oder Entfernen von geladenen Partikeln ändert sich die Gesamtleitfähigkeit der Suspension für jede Feststoffkonzentration im untersuchten Bereich nicht (Abbildung 4.3 und Abbildung 5.1 - Kurve  $c_{\text{KCl}} = 2,8\text{mM}$ ). Dies bedeutet, dass das Volumen von hinzugefügten oder entfernten Partikel dem gleichen leitfähigen Volumen des Mediums entspricht.

Dementsprechend kann folgende Schlussfolgerung gezogen werden: das Leitfähigkeitsinkrement in der Suspensionen ist grundsätzlich von der Ionenkonzentration in

der flüssigen Phase (es handelt sich um eine Eigenschaft des Mediums!) abhängig und wird durch die Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Partikel und Medium bestimmt. Diese reflektiert die Änderung des Aufbaus der elektrischen Doppelschicht, die durch  $\kappa a$  angegeben ist. Was noch nicht vollständig geklärt ist, ist der Beitrag der Partikel zur Suspensionsleitfähigkeit. Prinzipiell existiert die Möglichkeit, dass sich verschiedene Phänomene überlagern. So nimmt zum Beispiel mit der Erhöhung des Feststoffanteils  $\phi$  der mittlere freie Abstand zwischen den Partikeln in der Suspension ab. Infolgedessen kann die elektrische Doppelschicht (EDS) komprimiert werden, da der Interaktionsabstand der EDS in Richtung des Mediums hinein eine Funktion der Ionenkonzentration ( $\kappa a$ ) ist. Die Änderung des Feststoffanteils kann auch eine Änderung der Ionenkonzentration in der Region der EDS verursachen und das Gleichgewicht zwischen der Oberflächenladungsdichte und den anwesenden Ladungen in der Doppelschicht ändern. Es ist zu erwarten, dass diese Phänomene für Suspensionen mit hohen Feststoffkonzentrationen und niedrigen Ionenkonzentrationen, d.h. für Suspensionen mit  $\Delta K > 0$ , ausgeprägter sind.

### 5.1.3 Intrinsische Leitfähigkeit $[\Delta K]_{\phi=0}$

Um den effektiven Beitrag des Feststoffanteils zur Leitfähigkeit der Suspensionen für eine bestimmte und konstante Ionenkonzentration zu prüfen, wird die intrinsische Leitfähigkeit eingeführt. Diese wird als hypothetische Leitfähigkeit bestimmt, die eine Suspension für eine hypothetische Feststoffkonzentration  $\phi = 0$  hätte. Die intrinsischen Leitfähigkeiten für die untersuchten Suspensionen sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Der Wert für die intrinsischen Leitfähigkeiten  $[\Delta K]_{\phi=0}$  wird aus dem extrapolierten Ordinatenabschnitt für  $\phi = 0$  einer Auftragung des Leitfähigkeitsinkrements  $\Delta K$  als Funktion der Feststoffkonzentration  $\phi$  ermittelt. Die Werte von  $[\Delta K]_{\phi=0}$  für jede Ionenkonzentration wurden dann im Bezug auf  $\kappa a$  in Abbildung 5.4 bzw. Tabelle 5.1 dargestellt. Es wird beobachtet, dass die intrinsische Leitfähigkeit den gleichen Verlauf wie das Leitfähigkeitsinkrement zeigt (s. Abbildung 5.2).

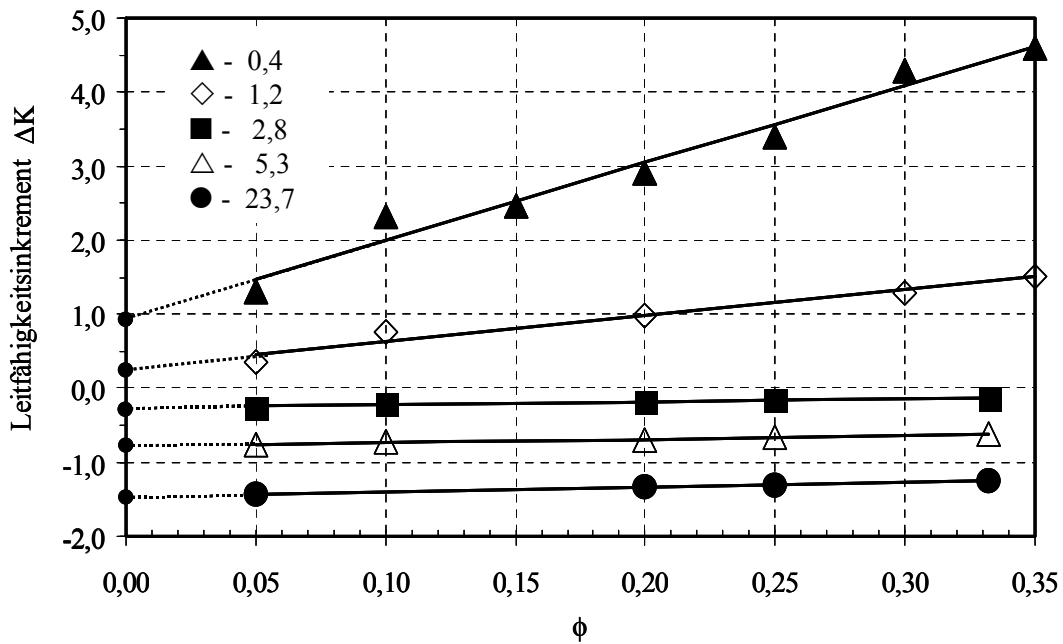


Abbildung 5.3 Inkrement der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von  $\phi$  und  $c_{KCl}$  (mM). Der extrapolierte Ordinatenabschnitt wird als intrinsische Leitfähigkeit definiert.

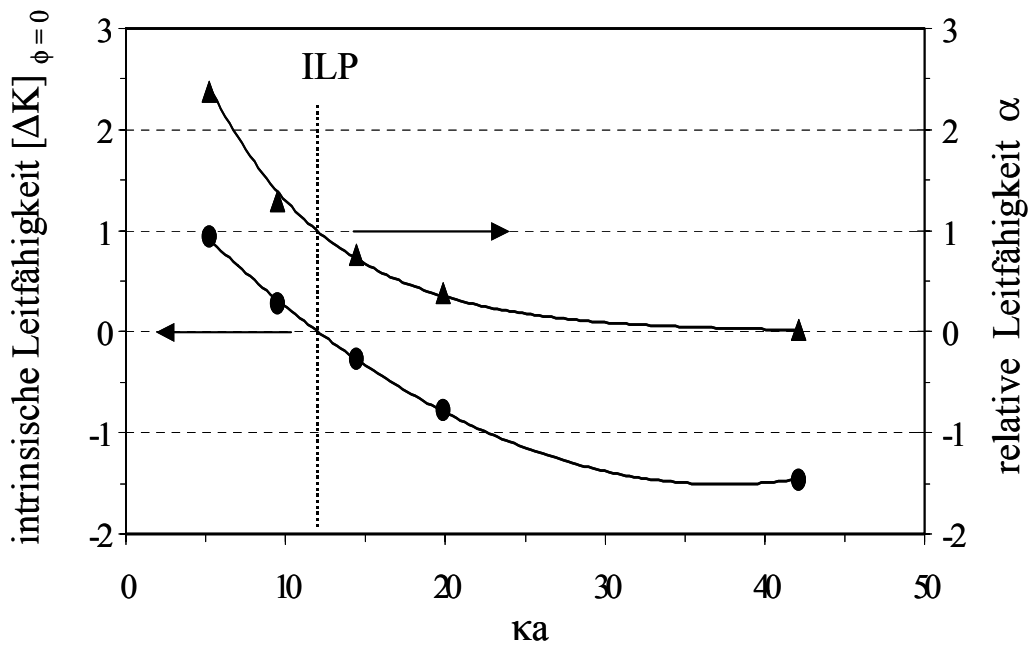


Abbildung 5.4 Intrinsische  $[\Delta K]_{\phi=0}$  und relative  $\alpha (= K_P/K_L)$  Leitfähigkeit in Abhängigkeit von  $ka$ .



Wie erwartet, wird ein großer Unterschied in Region I beobachtet ( $\kappa a < 12$ ). Dies bedeutet, dass die elektrische Leitfähigkeit der Suspension extrem empfindlich ist gegenüber einer Änderung der Feststoffkonzentration. Umgekehrt wird in Region II durch die Anwesenheit des Feststoffes keine signifikante Änderung der Leitfähigkeit beobachtet. Diese Ergebnisse geben damit einen Hinweis auf die Existenz unterschiedlicher Leitungspfade in der Suspension. Abbildung 5.4 zeigt, dass  $\alpha$  mit zunehmendem  $\kappa a$  exponentiell abnimmt und zwischen 2,4 bis 0,02 variiert. Diese Variation umfasst beinahe den gesamten Leitfähigkeitsbereich, der mit dem Maxwell-Modell beschrieben wird. Das heißt, dass sich die Partikel sowohl leitfähig ( $\alpha > 0$ ) als auch nichtleitfähig ( $\alpha = 0$ ) verhalten können. Wenn  $\alpha = 1$  ist, haben die Partikel eine Leitfähigkeit von  $277\mu\text{S}/\text{cm}$ , die der Leitfähigkeit des Mediums entspricht (Isoleitfähigkeitspunkt - ILP). Für  $\alpha > 1$  bzw.  $\alpha < 1$ , ist die Leitfähigkeit der Suspension stets größer bzw. stets kleiner als die Leitfähigkeit des zentrifugierten Mediums.

In einer Suspension können sowohl die freien Ionen als auch die Partikel mit hoher Oberflächenladung bzw. -potential bei einem angelegten elektrischen Feld als Ladungsträger wirken. In einem Fall wird der Ladungstransport vorwiegend um die Partikel herum bzw. durch ihre elektrische Doppelschicht erfolgen und im anderen Fall durch die freien Ionen in der Lösung. Welcher Leitungspfad der dominierende ist wird über die Relation der Phasenleitfähigkeit in der Suspension bestimmt, die durch den aus dem Maxwell-Modell abgeleiteten Parameter  $\alpha$  repräsentiert wird.

#### 5.1.4 Partikelleitfähigkeit - $K_p$

Mit den Werten von  $[\Delta K]_{\phi=0}$  und mit der Hilfe des Maxwell-Modells kann die Partikelleitfähigkeit  $K_p$  für jede Ionenkonzentration berechnet werden, da  $\alpha$  bekannt ist (Gleichung 2.3.22) und die Leitfähigkeit des Mediums gemessen wurde (s. Abbildung 4.3).

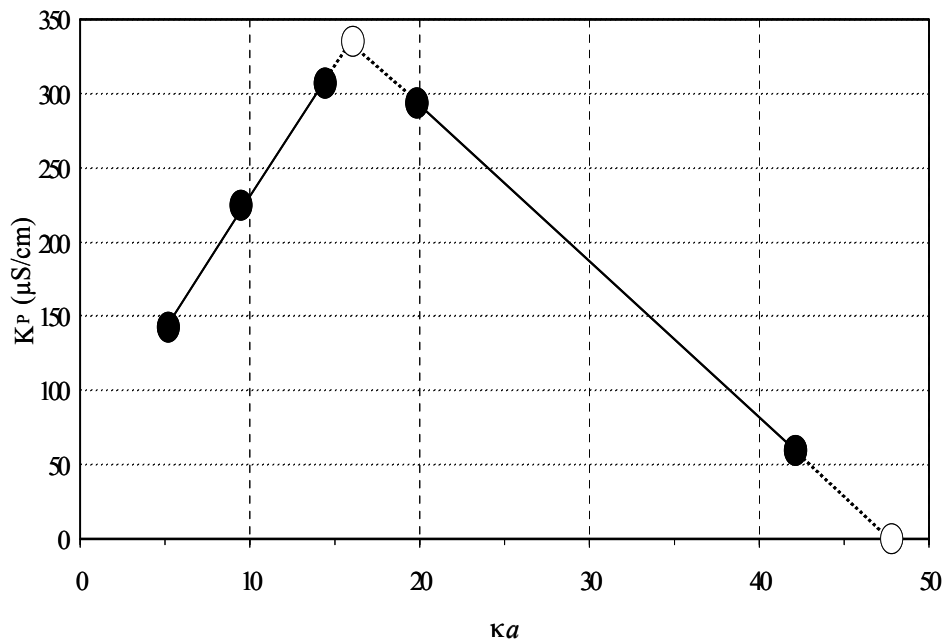


Abbildung 5.5 Partikelleitfähigkeit  $K_P$  in Abhängigkeit von  $\kappa a$ . Die beiden offenen Symbole entsprechen den extrapolierten Werten für  $K_{P, \text{Max}}$  und  $K_P = 0$ .

In Übereinstimmung mit  $\alpha$ , nimmt die Partikelleitfähigkeit mit steigendem  $\kappa a$  zu und erreicht bei  $\kappa a \sim 16$  ein Maximum ( $K_{P, \text{Max}}$ ). Danach nimmt sie linear ab, bis die Partikel nicht mehr leitfähig sind. Aus der  $\kappa a$ -Abhängigkeit von  $K_P$  wurde für kleine und große  $\kappa a$ -Werte jeweils eine lineare Anpassung durchgeführt. Aus dem Schnittpunkt der Verlängerungen beider Geraden wurde dann das Maximum von  $K_P$  ermittelt. Für diese hypothetische Suspension ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{pH} = 6,0$ ) wäre  $K_{P, \text{Max}} = 335 \mu\text{S}/\text{cm}$ ; die Leitfähigkeit des Mediums bei  $K_{P, \text{Max}}$  beträgt  $K_L = 500 \mu\text{S}/\text{cm}$ , was einer Ionenkonzentration von  $c_{\text{KCl}} = 3,5 \text{ mM}$  (Abbildung 4.1) entspricht. Für  $K_P > K_{P, \text{Max}}$  nimmt die Partikelleitfähigkeit mit der Zunahme der Ionenkonzentration des Mediums ab und würde bei  $\kappa a = 47$  einen Wert von  $K_P = 0$  erreichen.

## 5.2. Elektrokinetische Beweglichkeit und Zetapotential

Die Stabilität elektrostatisch stabilisierter Suspensionen wird durch die Wechselwirkung zwischen den Partikeln bestimmt. Diese Wechselwirkung wird hauptsächlich durch die diffuse Schicht der EDS kontrolliert. Die diffuse Schicht ist stark von der Ionenkonzentration des Mediums abhängig. Das Potential zu Beginn der diffusen Ionenschicht,  $\Psi_d$ , kann nicht direkt gemessen werden, aber die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass  $\Psi_d$  durch das aus elektrokinetischen Messungen zugängliche Zetapotential  $\zeta$  ersetzt werden kann.

Um das Zetapotential berechnen zu können, werden elektrokinetische Parameter benötigt. Diese ergeben sich entweder aus statischen oder dynamischen elektrokinetischen Messungen der Beweglichkeit der Teilchen. In dieser Arbeit wurden sowohl die elektrophoretische als auch die elektrokinetische Schallamplituden (ESA) als Messmethode verwendet. Um aus der elektrokinetischen Beweglichkeit das Zetapotential abzuleiten, benötigt man normalerweise ein sehr komplexes Modell. Das bedeutet, dass das Zetapotential stark vom verwendeten (gewählten) Modell abhängig ist und damit eine notwendige theoretische Abstraktion darstellt.

Die Mehrheit der Messgeräte, die zur Messung der elektrokinetischen Beweglichkeit zur Verfügung stehen, benutzen zur Bestimmung des Zetapotentials aus der Partikelbeweglichkeit das Helmholtz-Smoluchowski-Modell (Gl. 2.8). Dieses Modell dient in dieser Arbeit als Referenz, um eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Modelle zu ermöglichen. Im folgenden werden für die Bewertung des Zetapotentials die angenommenen Randbedingungen und ihre Relevanz für jede Messmethode diskutiert.

### 5.2.1. Zetapotential aus Elektrophorese-Messungen: EDS im Gleichgewicht

#### 5.2.1.1. Einfluss der KCl-Konzentration

Wie bereits für die Mobilität  $\mu_e$  gezeigt wurde, nimmt das Zetapotential mit der KCl-Konzentration bis zu einem Maximum von +89,2mV für  $K = 218\mu\text{S/cm}$  zu, Abbildung 5.6(a).

Für Leitfähigkeiten  $K > 218 \mu\text{S}/\text{cm}$  nimmt das Zetapotential kontinuierlich ab, und erreicht einen Wert von  $+67,0 \text{mV}$  für  $K = 3822 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

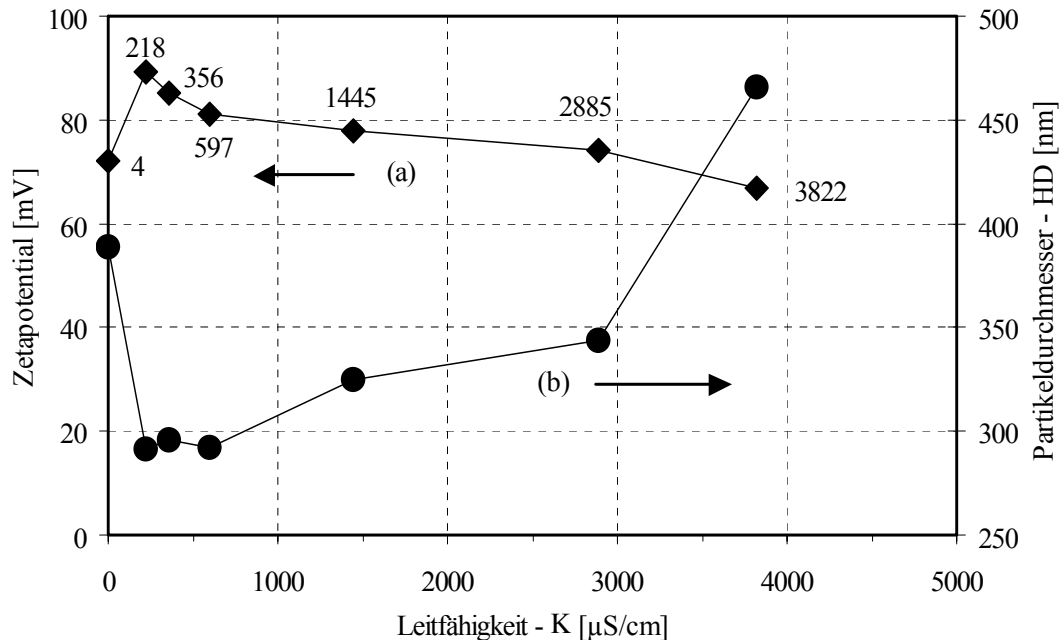


Abbildung 5.6 Zetapotential ( $\mu_e$ ) und hydrodynamischer Durchmesser HD der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel (vgl. Kap. 5.2.1.2) in Abhängigkeit von der Elektrolytleitfähigkeit  $K$ .

In Übereinstimmung mit den Resultaten von  $\mu_e$ , durchläuft das Zetapotential ein Maximum in der Region niedriger Leitfähigkeit. Wie in Kapitel 2 beschrieben wurde, ist das Helmholtz-Smoluchowski-Modell nur gültig für Werte von  $\kappa a > \sim 100$  (Hiemenz\_1986). Der betrachtete Partikeldurchmesser beträgt  $d_{\text{BET}} = 166 \text{nm}$ . Daraus ergibt sich für den empfohlenen  $\kappa a$ -Wert ( $> 100$ ) eine KCl-Konzentration von  $134 \text{mM}$ , was einer Elektrolytleitfähigkeit von  $18,93 \text{mS}/\text{cm}$  entspricht. Diese Grenze besagt, dass die entstehende EDS in dieser Region der Leitfähigkeit dünn genug ist, um die Oberflächenphänomene auf der Partikeloberfläche, z.B. Retardations- und Relaxationseffekte, vernachlässigen zu können.

Der Abfall des Zeta-Potentials mit dem Anstieg der ionischen Kräfte des Mediums konnte allerdings schon bei deutlich geringeren Werten ( $218 \mu\text{S}/\text{cm}$ ;  $\kappa a = 10$ ;  $C_{\text{KCl}} = 1,5 \text{mM}$ ) beobachtet werden. Er entspricht aber nicht der erwarteten exponentiellen Änderung von  $\zeta$  mit der Erhöhung der Ionenkonzentration, die für indifferente Ionen gültig ist (Hunter\_1993). Das bedeutet, dass die Wechselwirkungen Ionen-Partikeloberfläche sich in einer selektiven

Art und Weise ereignen. Drei verschiedene Neigungen werden im Bereich der Abnahme des Zeta-Potentials beobachtet: Im ersten Abschnitt,  $218 < K < 597 \mu\text{S}/\text{cm}$ , fällt  $\zeta$  von 89,2 auf 81,0mV, was äquivalent ist zu einer Abnahme von 9,2%, gegenüber einem 3-fachen Anstieg der Ionenkräfte. Diese Änderung kann mit dem Ausgleichseffekt der Gegenionen korreliert werden. In diesem Fall wird das  $\text{Cl}^-$ , das einzige Gegenion im Medium, an der Partikeloberfläche adsorbiert. Im zweiten Abschnitt,  $597 < K < 2885 \mu\text{S}/\text{cm}$  ( $20 < \kappa a < 39$ ), fällt das  $\zeta$  von 81,0 bis 74,0mV, was einer Abnahme von 8,6% entspricht, im Vergleich zu einem 5-fachen Anstieg der Ionenkräfte. In diesem Leitfähigkeitsbereich findet die Kompression der EDS wegen der Adsorption sowohl von Gegenionen als auch von Co-Ionen ( $\text{K}^+$ ) statt. Im dritten Abschnitt,  $2885 < K < 3822 \mu\text{S}/\text{cm}$ , fällt das Zeta-Potential von 74,0 auf 67,0mV. Dies entspricht einer Abnahme von 9,5% gegenüber einem nur  $\sim 1,3$ -fachen Anstieg der Ionenkräfte. Dieser auffällige Abfall des Zeta-Potentials stellt den Anfang des Koagulationsprozesses und gleichzeitig der kolloidalen Destabilisierung der isolierten Partikel in der Suspension dar.

Die Adsorption von Gegenionen an der Partikeloberfläche ändert also stark den Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration. Der exponentielle Abfall bezüglich  $\kappa a$  beginnt bereits ab  $\kappa a \sim 20$  ( $597 \mu\text{S}/\text{cm}$ ; 4,2mM KCl). Der Wert ist damit signifikant niedriger als der im Helmholtz-Smoluchowski-Modell definierte Wert von  $\kappa a > 100$ .

Im Bereich von  $\kappa a < 100$  treten auch die Retardationseffekte und die Leitfähigkeitsunterschiede zwischen Partikel und Lösung auf. Diese Effekte wurden von Henry berücksichtigt (Henry\_1931). Das Modell von Henry ist nur für  $\zeta < 25,7\text{mV}$  (Hunter\_1993, S.239) gültig und berücksichtigt nicht die Relaxationseffekte und die Oberflächenleitfähigkeit (Lagaly\_1997, S.361). Auch für Leitfähigkeiten niedriger als  $218 \mu\text{S}/\text{cm}$  ( $\kappa a = 10$ ) ist das Henrysche-Modell nicht ausreichend, da es das Maximum des Zeta-Potentials nicht erklären kann. Präzise Beziehungen zwischen der Mobilität und des berechneten Zeta-Potentials können wegen der Komplexität der Mobilitätsvariation in Abhängigkeit von  $\kappa a$  (besonders für  $3 < \kappa a < 50$ ) nur durch numerische Modelle ermittelt werden (Wiersema\_1966, O'Brien und White\_1978). Ein solch numerisches Modell wurde

bei der Messung der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  für die Berechnung des  $\zeta$  (ESA) benutzt und wird in Kapitel 5.2.2. diskutiert.

#### 5.2.1.2. Einfluss des hydrodynamischen Durchmessers (HD)

Wie bereits gezeigt, ist die Variation des Zeta-Potentials von den Eigenschaften der Lösung abhängig und von der Definition der elektrischen Doppelschicht. Was in der Literatur im Sinne der kolloidalen Stabilität auffällig ist, ist dass der Absolutwert von  $\zeta$  genügt, um eine Suspension stabil zu halten. Kaum Berücksichtigung findet die Reichweite der EDS in Richtung der Lösung als Parameter für die kolloidalen Stabilität. Die Bedeutung der Reichweite der EDS für die Partikelstabilität wird aus dem Verlauf des durch die Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) ermittelten hydrodynamischen Durchmessers HD in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit (Abbildung 5.6) deutlich.

Es wurden vier Abschnitte mit unterschiedlichen Verläufen, die die Variation des HD mit der Leitfähigkeit charakterisieren, beobachtet. Im ersten Abschnitt nimmt der HD mit der Erhöhung der Leitfähigkeit stark ab. Die Partikel befinden sich in dieser Lösung, die sehr arm an Ionen ist, so dass die Partikel ihre maximale Reichweite der EDS erreichen. Durch Hinzufügen von Ionen zur Lösung nimmt aber der HD schlagartig von 389 auf 292nm ab. Der HD verkleinert sich wegen der Adsorption der Gegenionen, welche die an der Partikeloberfläche adsorbierten vorhandenen Wassermoleküle ersetzen. Diese Ionen müssen bei der Adsorption an der Partikeloberfläche ihre Hydrathülle verlieren. Für Cl<sup>-</sup>-Ionen ist eine Dehydratation äquivalent zu einer Reduktion des hydratisierten zum nicht-hydratisierten (unverhüllten) Radius von 0,33 auf 0,18nm (Atkins\_1990). Das vereinfacht die Anziehung der Anionen auf die positiv geladene Partikeloberfläche. Es wird angenommen, dass das Zeta-Potential in diesem Leitfähigkeitsbereich ( $< 218\mu\text{S}/\text{cm}$ ) hauptsächlich durch Verringerung der hydrodynamischen Reibungskräfte aufgrund der Verkleinerung des HD (F2, s. Kap.2) erhöht wird. Tatsächlich erhöht sich das Zeta-Potential in gleichem Maße, wie sich der HD verkleinert, nämlich um  $\sim 24\%$ .

Die weitere Zugabe von Ionen führt zu keiner großen Änderung des HD. Die Kurve zeigt ein Plateau ( $294 \pm 2\text{nm}$ ) für  $218 < K < 597\mu\text{S}/\text{cm}$  (zweiter Abschnitt). Diese Ergebnisse zeigen,

dass der kontinuierliche ionische Adsorptionsprozess die Anordnung der Wassermoleküle in der Bildung der EDS nicht geändert hat. Räumlich bilden diese hydratisierten Ionen, ohne große Verzerrungen zu verursachen, die nachfolgende Schicht einer nicht hydratisierten Ionenschicht an der Partikeloberfläche. Die Schichten, sowohl von hydratisierten Ionen als auch von Wassermolekülen, die schon adsorbiert waren, besitzen die gleichen geometrischen Eigenschaften. Dieses Argument basiert auf der Ähnlichkeit des hydratisierten Radiuses der Ionen (0,33nm für  $K^+$  und  $Cl^-$ ) und dem Radius von  $H_3O^+$  (0,28nm) (Israelashvili\_1984, S. 55). Die Anreicherung von Ionen an der Partikeloberfläche bildet die sogenannte Sternschicht. Mit weiterer Zugabe von Ionen in die Suspensionen,  $597 < K < 2885 \mu S/cm$  beobachtet man einen Anstieg der HD. Dies wird hauptsächlich durch die Anziehung und Ansammlung der hydratisierten Co- und Gegenionen in der diffusen Schicht verursacht. Die Ionen brauchen wegen ihrer Form und Größe mehr Raum als die polarisierten Wassermoleküle, um sich um die Partikel herum zu positionieren. Das bestimmt die beobachtete Steigung des HD. Es ist nicht auszuschließen, dass es während dieser Erhöhung der Ladungsdichte an der Partikeloberfläche zu einer partiellen Agglomeration der Suspensionen (Ausbildung von Duplets) kommen kann.

Das Zetapotential der suspendierten Partikel nimmt mit steigender Leitfähigkeit des Mediums weniger schnell ab als in der zweiten Region. Im Rahmen der durchgeführten Versuche lässt sich dieser langsamere Abfall durch den Abschluss der Sternschicht ab einer Ionenkonzentration von  $597 \mu S/cm$  erklären. Die Ansammlung von Co-Ionen in der diffusen Region der EDS wird nämlich von den negativen Ladungen auf der Sternschicht verursacht und nicht wegen der vorhandenen negativen Ladungen auf der Partikeloberfläche. Dies entspricht dem zweiten Minimum der DLVO-Theorie. Der Agglomerationsprozess hat seinen Ursprung in der Verringerung des Wechselwirkungsabstands der Partikel. Steigt die Ionenkonzentration, steigt auch die Ladungsdichte auf der Partikeloberfläche. Die Messungen zeigen, dass die Ionen, die die Partikel umgeben, zwar das Zetapotential verringern, vor allem aber die Reichweite der EDS gemäß Gleichung 2.15 einschränken (Gesamtwechselwirkungspotential der DLVO-Theorie).

Die vierte und letzte Region ( $2885 < K < 3822 \mu S/cm$ ) ist durch einen Sprung des HD-Werts von 344 auf 466nm (35%) gekennzeichnet. Dieser Anstieg lässt sich nicht nur durch die

Änderung des Zetapotentials erklären, da letzteres in dieser Region nur um 9,5% fällt. Ursache ist ein Kollabieren der EDS, wodurch sich ihre Wirkung auf wenige nm beschränkt. Demzufolge entsteht ein schneller Koagulationsprozess, der zu einer Destabilisierung der Suspension führt.

Der Versuch zeigt im Wesentlichen wie wichtig die Reichweite der EDS für die elektrostatische Stabilität der Suspension ist. Außerdem wird ersichtlich, dass die Messung der Leitfähigkeit des Mediums Rückschlüsse auf die kolloidale Stabilität erlaubt. Ein hohes Zetapotential ist somit eine notwendige, aber nicht ausreichende Bedingung für die kolloidale Stabilität feinverteilter Stoffe.

#### 5.2.1.3. Einfluss des pH-Wertes

Im vorhergehenden Abschnitt wurde erläutert, dass sowohl die Gegenionen als auch die Co-Ionen und ihre Verteilung in der EDS für die Stabilität der Aluminiumoxid Partikel in einer Suspension maßgebend sind. Die durchgeführten Versuche zeigen unterschiedliche Adsorptionsarten für beide Ionen in der Suspension, nämlich eine elektrostatische Adsorption für das Chlorion und eine unspezifische Adsorption für das Kaliumion. Über die Titration mit HCl lässt sich feststellen, bis zu welchem Grad die Adsorption des Chlorions für die Neutralisierung der freien Ladungen auf der Partikeloberfläche verantwortlich ist. Der Versuch zeigt auch, dass die Entstehung freier Ladungen auf der Partikeloberfläche, verursacht durch den Anstieg der HCl-Konzentration, parallel zu der o.g. Adsorption abläuft.

Die Theorie sagt voraus, dass ein Anstieg der Konzentration der  $H^+$ -Ionen einen Anstieg der positiven Ladungsdichte auf der Partikeloberfläche nach sich zieht. Je weiter man vom isoelektrischen Punkt IEP entfernt ist, desto größer sollte das Zeta-Potential sein. Die Messungen in Abbildung 5.7 zeigen aber ein anderes Verhalten für pH-Werte  $< 5,6$ , der dem ursprünglichen pH-Wert der Suspension entspricht.

Das Zeta-Potential fällt fast linear von 73,6 auf 58,7mV während der pH-Wert von 5,6 auf 4,0 gebracht wird. Die Ergebnisse belegen, dass - im Gegensatz zu den theoretischen Voraussagen - die Auswirkung der Adsorption der Chlorionen gegenüber der Entstehung



neuer Ladungen auf der Oberfläche in diesem pH-Bereich überwiegt. Die gemessene  $\zeta$ -Kurve deutet darauf hin, dass das Gesamtpotential der Partikel trotz freier  $H^+$ -Ionen in der Lösung fällt, solange die Sternschicht nicht vollständig ausgebildet ist. Erst wenn dies durch einen genügend kleinen pH-Wert erreicht ist, kann die Entstehung neuer Ladungen auf der Partikeloberfläche ihre Wirkung zeigen und zu einem Anstieg des Zeta-Potentials beitragen. Dadurch entsteht das Minimum in der Kurve bei etwa pH 4. Für weiter abnehmende pH-Werte lässt sich ein starker Anstieg des Zeta-Potentials von 58,7 auf 73,5mV feststellen, der die Sättigung der Sternschicht durch die Chlorionen kennzeichnet und die Dominanz der Entstehung neuer Ladungen durch die Wasserstoffionen einleitet.

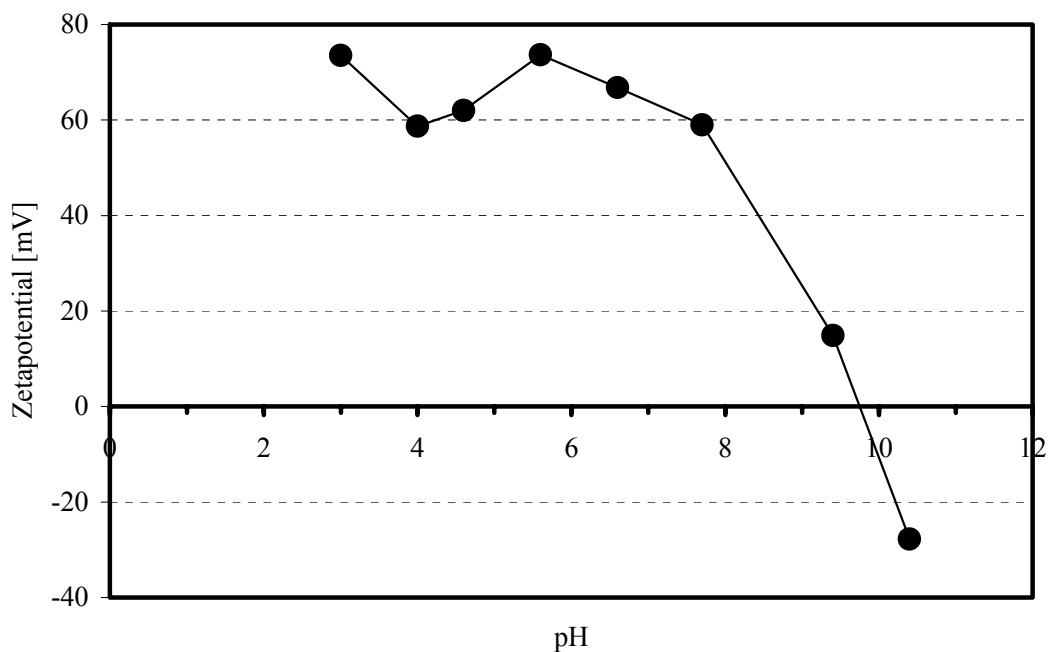


Abbildung 5.7 Zetapotential ( $\mu_e$ ) der  $Al_2O_3$  in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Im Bereich oberhalb  $pH = 5,6$  lässt sich keine von der Literatur abweichende Auswirkung der Chlorionenadsorption auf die Partikeloberfläche feststellen. Durch die Titration mit KOH fällt das Zeta-Potential zunächst, wie erwartet, mit steigender OH-Ionenkonzentration. Die Suspension erreicht den isoelektrischen Punkt (IEP) bei  $pH = 9,8$ . Für noch größere pH-Werte steigt das Zeta-Potential wieder an und erreicht  $-27,8mV$  bei  $pH = 10,4$ .

Als Ergebnis kann also festgehalten werden, dass die Adsorption der Chlorionen rein elektrostatisch ist. Sobald die OH-Ionenkonzentration die Konzentration der Chlorionen in

der EDS-Region übersteigt, kehren die Chlorionen zurück zur Lösung und überlassen ihren Platz den OH-Ionen.

#### 5.2.1.4. Einfluss der Methode der Probevorbereitung

Um die Auswirkungen der Ionenadsorption auf die Partikeloberfläche nachzuweisen, sind die Zeta-Potentiale als Funktion des pH-Wertes in Abbildung 5.8 für die „wie gelieferte“  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension (Kurve a) und die dialysierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension (Kurve b) gegenübergestellt. Beide wurden mit einer Elektrolytkonzentration von 0,01M KCl gemessen. Die  $\zeta$ -Kurven verlaufen besonders für den pH-Bereich  $< 5,7$  signifikant unterschiedlich. Dies ist ein sicherer Beweis dafür, dass die durch Verunreinigungen des Herstellungsprozesses verursachte ionische Kontaminierung der Pulveroberfläche, die oben erläuterten Adsorptionsprozesse abschirmt.

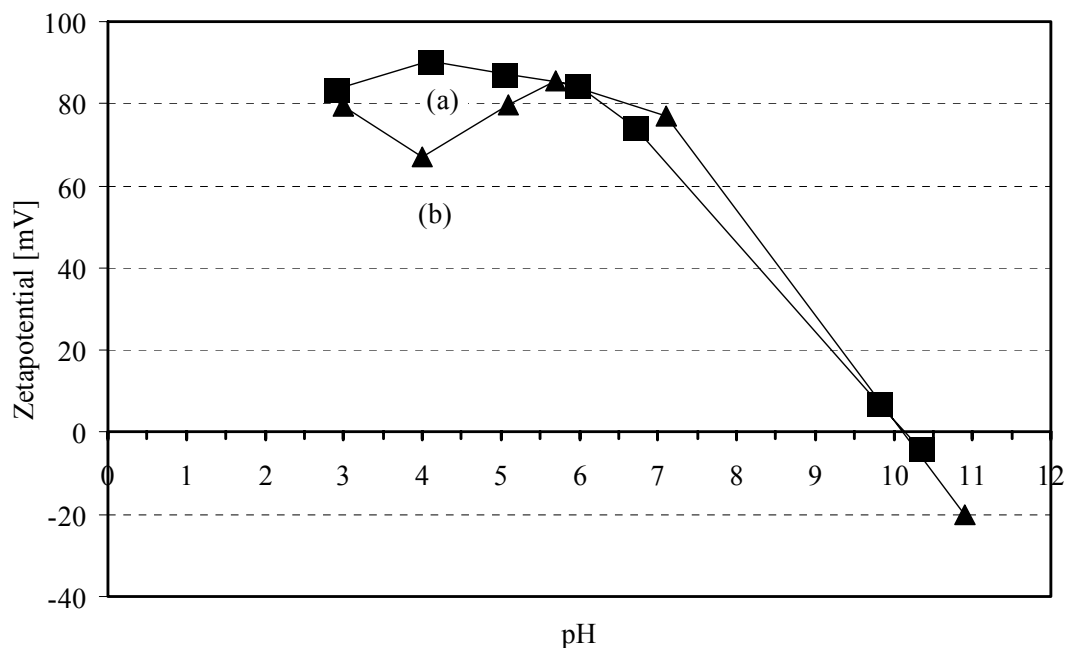


Abbildung 5.8 Zetapotential ( $\mu_e$ ) der „wie gelieferten“  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension (a) im Vergleich zur dialysierten (b) in Abhängigkeit vom pH-Wert in 0,01M KCl-Lösung.

## 5.2.2. Zetapotential aus ESA-Messungen: EDS im Nichtgleichgewicht

Das Verhalten der dynamischen elektrokinetischen Beweglichkeit ermöglicht die Untersuchung der Einwirkung eines mit hoher Frequenz,  $O$  ( $10^6$ Hz), wechselnden elektrischen Feldes auf die EDS der Partikel. Damit liefert die wechselnde Verzerrung (gemessen durch die Phasenverschiebung und dem Betrag der Beweglichkeit) der elektrischen Doppelschicht wichtige Informationen über die ionische Zusammensetzung um die Partikel herum. Wie schon erwähnt, ist die Verzerrung stark von der Leitfähigkeit des Mediums abhängig.

Mit dem in der ESA-Methode benutzten EDV-Programm ist es möglich, die dynamische elektrokinetische Beweglichkeit sowohl durch das Helmholtz-Smoluchowski-Modell als auch durch das O'Brien-Modell (O'Brien\_1995) in ein Zeta-Potential ( $\zeta$ ) zu konvertieren. Das O'Brien-Modell schließt in die Berechnung von  $\zeta$  den Effekt der Mitwirkung der Leitfähigkeit der diffusen Schicht ein. Dieser Beitrag zur Beweglichkeit hängt mit dem Dukhin-Parameter ( $Du$ ) unmittelbar zusammen, d.h. er korreliert mit der Leitfähigkeit des Mediums. Deshalb ist zu erwarten, dass durch die Kombination der ESA-Methode und Messungen der Leitfähigkeit der Suspension, die Konzentrationseffekte der Co- und Gegenionen auf die dynamische Partikelbeweglichkeit bzw. das Zeta-Potential ausführlich aufgezeigt werden können. Die nachfolgende Beweisführung basiert auf dem elektrischen Tripelschicht-Modell (ETS) (Kap.2.1.2).

### 5.2.2.1. Einfluss der KCl-Konzentration

Die durch die Zugabe von KCl verursachte Änderung des Zeta-Potentials in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Lösung ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Bei den mit Hilfe des O'Brien-Modells berechneten  $\zeta$ -Werten ergeben sich zwei Maxima, 88,4 und 83,5mV (entsprechend 55 und 277 $\mu$ S/cm) und zwei Minima, 75,9 und 71,4mV (entsprechend 121 und 1416 $\mu$ S/cm). Im Bereich zwischen 88,4 und 75,9mV nimmt das Zeta-Potential mit steigender Leitfähigkeit linear ab. Der Verlauf des Zetapotentials kann mit Hilfe des Phasenwinkels der dynamischen Beweglichkeiten (Abbildungen 4.6 b) und der Partikelleitfähigkeit erklärt werden.

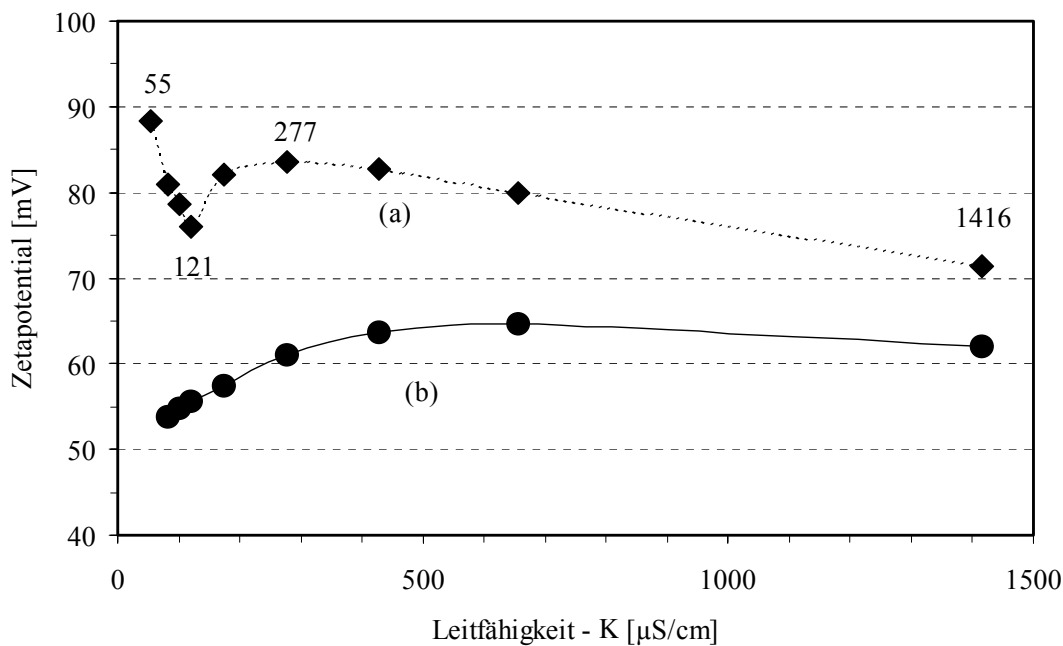


Abbildung 5.9 Zetapotential ( $\mu_d$ ) der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit  $K$  ermittelt aus dem O'Brien-Modell (a) und aus dem Helmholtz-Smoluchowski-Modell (b).

Für kleine Leitfähigkeiten des Elektrolyts ( $55\mu\text{S/cm}$ ) sind die Partikel von einer dicken elektrischen Doppelschicht umgeben und das Argument der Beweglichkeit weist für kleine Frequenzen einen positiven Phasenwinkel auf, der bei ca. 2,5 MHz ein Maximum durchläuft. Dieses Verhalten wurde in Kap. 4.2.2.3 mit der asymmetrischen Ladungsverteilung um die Partikel und dem daraus resultierenden kleineren effektiven Feld erklärt. Mit steigender Frequenz nimmt die Verzerrung der Doppelschicht aufgrund der Trägheit der Ladungsträger immer mehr ab, so dass das effektive Feld, das auf die Partikel wirkt, immer größer wird, wodurch die Mobilität ansteigt. Mit weiter steigender Frequenz überwiegt die Trägheit der Partikel und der Phasenwinkel nimmt negative Werte an. Das Maximum des Phasenwinkels nimmt mit zunehmender Elektrolytleitfähigkeit ab und erreicht ab einer Leitfähigkeit von  $173\mu\text{S/cm}$  nur noch negative Werte. Wenn die Ionenkonzentration das zweite Maximum des Zeta-Potentials ( $83,5\text{mV}$ ,  $K = 277\mu\text{S/cm}$ ) erreicht, verschwindet das Maximum im Phasenwinkel. Dieses Verhalten kann mit der Ausbildung der Doppelschicht korreliert werden. Durch die Zugabe von  $\text{KCl}$  wird zunächst die innere Helmholtz-Schicht (IHS) aufgebaut, wobei die  $\text{Cl}$ -Ionen einen Teil der positiven Ladung der Partikel abschirmen. Die Wirkung des von außen angelegten elektrischen Feldes wird dadurch verringert und das Zetapotential fällt ab. Wenn die innere Helmholtz-Schicht aufgefüllt ist, beginnt die

Ausbildung der äußeren Helmholtz-Schicht (ÄHS) durch die Anlagerung von positiv geladenen Co-Ionen (K-Ionen) und das Zeta-Potential steigt wieder an (Abb. 5.10). Ist der Aufbau der äußeren Helmholtz-Schicht abgeschlossen, verschwindet auch das Maximum im Phasenwinkel, da beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes die Doppelschicht keine Verzerrung mehr aufweist, die zu einer Reduzierung des effektiven Feldes bei kleinen Frequenzen führt. Eine weitere Erhöhung der Ionenkonzentration (Zunahme der Elektrolytleitfähigkeit) führt zu einer Komprimierung der Doppelschicht und das Zeta-Potential zeigt eine exponentielle Abnahme mit der Elektrolytleitfähigkeit dominiert durch die Trägheit der Partikel.

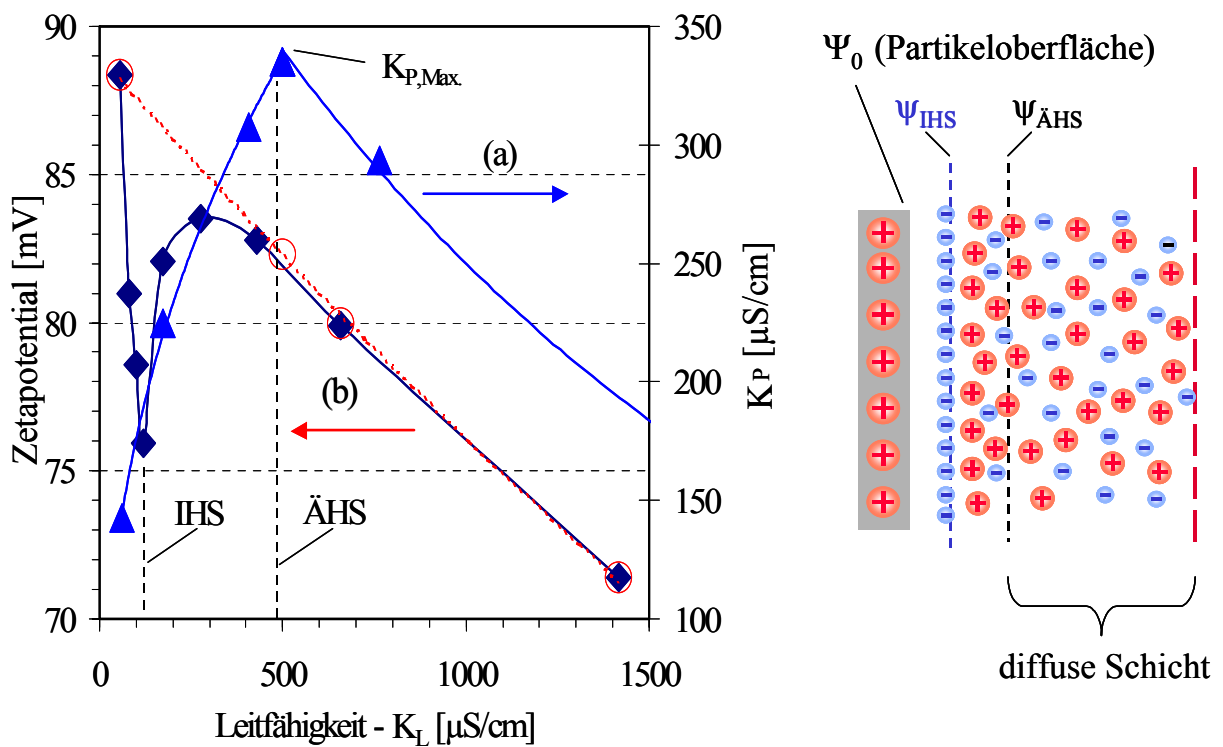


Abbildung 5.10 Rechtes Diagramm: (a) gemessene Leitfähigkeit der Partikel  $K_P$  und (b) Zeta-Potential ( $\mu_d$ ) von  $Al_2O_3$  in Abhängigkeit von der Elektrolytleitfähigkeit  $K_L$ . IHS entspricht der inneren und ÄHS der äußeren Helmholtz-Schicht.

Linkes Schaubild:  $Al_2O_3$ -Partikeloberfläche mit ihrer Doppelschicht. Die blauen Kugeln repräsentieren die Gegenionen ( $Cl^-$ ) und die roten Kugeln die Co-Ionen ( $K^+$ ).

Allein durch die Analyse der  $\zeta$ -Kurve ist die Bestimmung der Ionenkonzentration, die die äußere Helmholtz-Schicht vervollständigt, nicht möglich. Deshalb wurden die Ergebnisse auf

der Basis des Helmholtz-Smoluchowski-Modells, zusammen mit der elektrischen Leitfähigkeit ausgewertet. Der Unterschied zwischen dem O'Brien-Modell ( $\zeta = 80\text{mV}$ ,  $K = 657\mu\text{S/cm}$ , Abbildung 5.9(a)) und dem Helmholtz-Smoluchowski-Modell ( $\zeta = 65\text{mV}$ ,  $K = 657\mu\text{S/cm}$ , Abbildung 5.9(b)) bezüglich des Absolutbetrages des Zeta-Potentials bedeutet noch nicht, dass das Helmholtz-Smoluchowski-Modell ungültig ist. Das Helmholtz-Smoluchowski-Modell sagt prinzipiell eine Erhöhung des Zeta-Potentials mit der Erniedrigung der Ionenkonzentration voraus. Als Gültigkeit des Helmholtz-Smoluchowski-Modells wird deshalb der Punkt der  $\zeta$ -Kurve angenommen, der ein Maximum in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit aufweist. Dieser Punkt kann durch den Wert der Ableitung erster Ordnung der Anpassungskurve für  $d\zeta / dK = 0$  bestimmt werden und liegt bei  $642,5\mu\text{S/cm}$ .

Der Isoleitfähigkeitspunkt (ILP) ( $\alpha = 1$ , Abbildung 5.4) entspricht einer Leitfähigkeit in der Lösung von  $K_L = 277\mu\text{S/cm}$  und fällt mit dem zweiten Maximum des durch das O'Brien-Modell errechneten Zeta-Potentials zusammen. Abbildung 5.5 zeigt aber, dass die Partikel ein Maximum in der Leitfähigkeit von  $K_p = 335\mu\text{S/cm}$  haben. Dieser Wert entspricht einer Leitfähigkeit in der Lösung, von  $K_L = 500\mu\text{S/cm}$  und liegt im Bereich zwischen den beiden Maxima, die aus dem O'Brien- und Helmholtz-Smoluchowski-Modell berechnet wurden.

Die Theorie sagt voraus, dass das Zeta-Potential einen exponentiellen Abfall aufweist, wenn alle adsorbierten Ionen sich in der äußeren Helmholtz-Schicht (ÄHS) befinden. In dieser Arbeit wurde dieser Zustand mit dem Maximum der Partikelleitfähigkeit ( $K_{p,\text{Max}}$ ) korreliert, Abbildung 5.10. Die Partikelleitfähigkeit  $K_p$  nimmt tatsächlich für Leitfähigkeiten in der Lösung von  $K_L > K_{L/KP,\text{Max}}$  mit der Erhöhung der Leitfähigkeit exponentiell ab. Die Ursache für den exponentiellen Abfall von  $\zeta$  für  $K_L > K_{L/KP,\text{Max}}$  liegt in der Kompression der diffusen Schicht.

Das Zeta-Potential für  $K_L < K_{L/KP,\text{Max}}$  entspricht nicht dem effektiven elektrischen Potential der Partikel. Wie bereits erwähnt, sind einerseits die zur Verfügung stehenden Modelle weder in der Lage die statische noch die dynamische elektrokinetische Beweglichkeit zu einem Zeta-Potential zu konvertieren, wobei die Leitfähigkeit in der Partikeloberfläche (Leitfähigkeit in der Sternschicht) kompensiert wird. Andererseits hat sich aus der Erhöhung der Leitfähigkeit

in der Lösung, eine logarithmische Steigung der elektrischen Leitfähigkeit der Partikel  $K_p$  ergeben, Abbildung 5.10(a). Damit kann angenommen werden, dass sich die Änderung des Zeta-Potentials in diesem Leitfähigkeitsbereich umgekehrt verhält zur Änderung der Partikelleitfähigkeit  $K_p$ . Wird die  $\zeta$ -Kurve für  $K_L > K_{L/KP,Max}$  in Richtung der Ordinatenachse extrapoliert, trifft diese den Punkt des  $\zeta$ -Maximums bei 88,4mV (Abbildung 5.10(b) gestrichelte Kurve). Dieser extrapolierte Wert des Zeta-Potentials wird für den Bereich  $K_L < K_{L/KP,Max}$  zur Beurteilung der kolloidalen Stabilität von Suspensionen durch die DLVO-Theorie benutzt.

Der Wert des Maximums der Partikelleitfähigkeit stellt damit einen Indikator für die Reihenfolge der ionischen Adsorption an der Partikeloberfläche dar, womit der Entstehungsprozess der elektrischen Doppelschicht verfolgt werden kann. Sie gibt Aufschluss darüber, wann die Kompression der diffusen Doppelschicht einsetzt. Dieser Gleichgewichtszustand ist durch die zur Verfügung stehenden elektrischen Beweglichkeitsmeßmethoden nicht detektierbar und beweist, wie wichtig die Messung der Leitfähigkeit für eine konsistente elektrische Charakterisierung der Partikel ist.

#### 5.2.2.2. Einfluss des pH-Wertes

Abbildung 5.11 zeigt die Änderung des Zeta-Potentials als Funktion des pH-Wertes. Die Suspension wurde ab pH 5,2 mit HCl titriert. In Analogie zu dem aus  $\mu_e$  abgeleiteten Zeta-Potential nimmt  $\zeta$  bis pH = 4,47, trotz der Erhöhung der Konzentration der Wasserstoffionen, ab und erreicht bei 80,5mV ein Minimum. Ab pH = 4,41 findet ein sprunghafter Anstieg auf 93,5mV statt.

Anders als das indifferente  $K^+$ -Ion zeigt das  $H^+$ -Ion auf der Partikeloberfläche eine besonders große Wirkung. Nur durch die große chemische Affinität zwischen Partikeloberfläche und  $H^+$  lässt sich diese Erhöhung des Zeta-Potentials erklären. Es ist sehr wahrscheinlich, dass eine Substitution von Ionen an der Partikeloberfläche stattgefunden hat. Da das Maximum im Betrag (Abbildung 4.7.a) und der Phasenwinkel (Abbildung 4.7.b) der Beweglichkeit nicht verschwinden, ist mit dieser Anordnung von Ionen der Polarisierungseffekt immer noch vorhanden. Damit ist die innere Helmholtz-Schicht (IHS) noch nicht vervollständigt. Erst

wenn der pH-Wert 3,65 erreicht wird, steigt der Beitrag des Zeta-Potentials in Übereinstimmung mit dem Verschwinden der Maxima von Betrag und Phasenwinkel direkt proportional zur Entstehung neuer Ladungen auf der Partikeloberfläche. Um diesen Adsorptionsprozess und die Verbindungsanordnung der Ionen an der Partikeloberfläche zu bestätigen, wäre es wünschenswert, weitere Messmethoden anzuwenden, z.B die Infrarotspektroskopie.

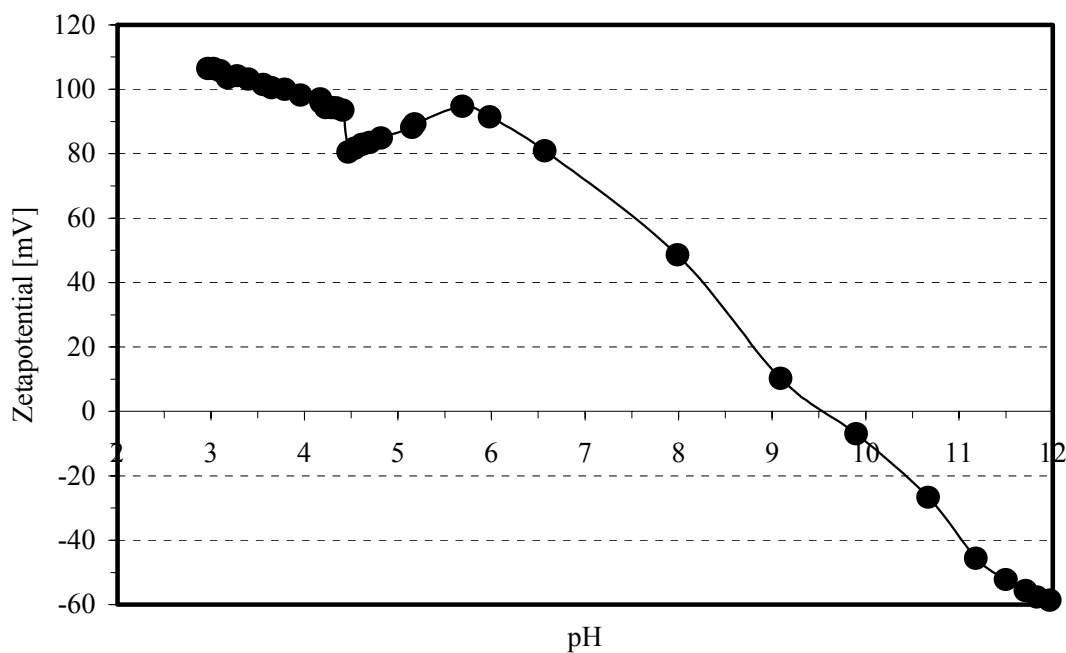


Abbildung 5.11 Zetapotential ( $\mu_d$ ) von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit vom pH-Wert (ab pH = 5,2 tritiiert).

Wenn die Suspension mit KOH titriert wird, steigt zuerst das Zeta-Potential bis auf ein Maximum (+94,7mV) bei pH-Wert 5,69 an, und fällt dann mit steigender OH<sup>-</sup>-Konzentration ab, bis der IEP bei pH = 9,8 erreicht wird. Für pH > pH<sub>IEP</sub> steigt das Zeta-Potential wieder an und erreicht -58,6mV bei pH = 11,97. Der gemessene IEP stimmt mit dem aus der  $\mu_e$  (Abbildung 5.8) und dem der Literatur überein.



### 5.2.2.3. Einfluss der Titrationsmethode auf die Probe

Durch das aus statische Messungen abgeleitete Zeta-Potential,  $\mu_e$  (Abbildung 5.8) wurde die Existenz von adsorbierten Ionen an der Partikeloberfläche postuliert. Die ESA-Methode wird hier benutzt, um diesen Einfluss zu bestätigen. Die Kurve für das Zeta-Potential in Abhängigkeit des pH-Wertes, titriert ab pH = 3,0, ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Dieser Verlauf entspricht den in der Literatur angegebenen Daten (Beattie\_2000). Die Kurve weist wie erwartet im sauren Bereich  $\sim +100\text{mV}$  zunächst maximale Wert auf. Mit steigendem pH-Wert fällt das Zeta-Potential bis zum IEP ( $\zeta = 0$ , pH = 9,8) stetig ab und nimmt dann für pH > pH<sub>IEP</sub> negative Werte an bis bei pH = 12 Werte von -60mV erreicht werden.

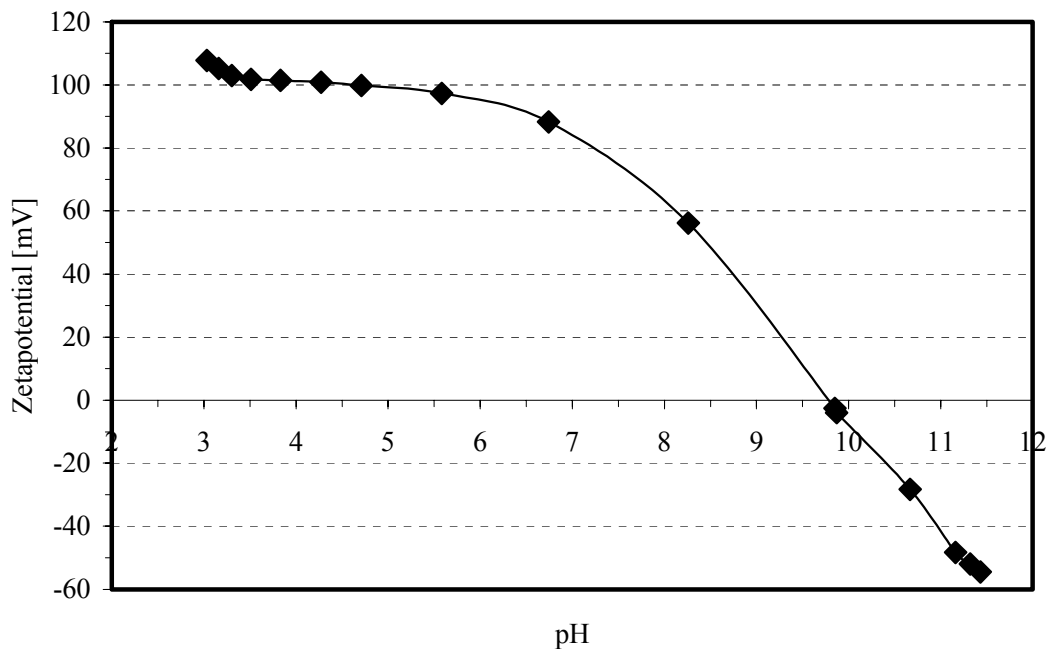


Abbildung 5.12 Zetapotential ( $\mu_d$ ) von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit vom pH-Wert (ab pH = 3,0 titriert).

Der pH-Wert am IEP ist unabhängig von der Titrationsmethode, Abbildung 5.13. Dies zeigt, dass die Adsorption der Chlorionen mit der Erhöhung der Dichte von OH-Ionen in der Lösung und infolgedessen an der Partikeloberfläche umkehrbar ist, was einer reinen elektrostatischen Reaktion entspricht. Bei der empfohlenen Titrationsmethode ist für pH < 5,6 der für die Entstehung der ETS charakteristische Polarisierungseffekt abwesend. Das Zeta-Potential der ab pH = 5,2 titrierten Suspensionen ist für  $5,6 < \text{pH} < \text{pH}_{\text{IEP}}$  kleiner als das der

ab pH = 3,0 titrierten Suspension. Dies lässt sich in folgender Weise erklären: die Abwesenheit der Chlorionen an der Partikeloberfläche vereinfacht die spezifische Adsorption der OH<sup>-</sup>-Ionen. Um beispielweise ein Zeta-Potential von +40mV in Anwesenheit von adsorbierten Chlorionen an der Partikeloberfläche einzustellen, wird eine höhere OH<sup>-</sup>-Konzentration in der Lösung benötigt. Diese höhere Konzentration wurde durch die elektrische Leitfähigkeit der Suspensionen nachgewiesen. Die Leitfähigkeit bei einem pH-Wert von 8,0 für die ab pH = 5,2 titrierten Suspensionen (123 $\mu$ S/cm) ist wesentlich kleiner als die Leitfähigkeit für die ab pH = 3,0 titrierten Suspensionen (666 $\mu$ S/cm). Die Kurven verlaufen bei pH > p<sub>HIEP</sub> ohne Änderung des Zeta-Potentials und unabhängig von der Titrationsmethode zusammen.

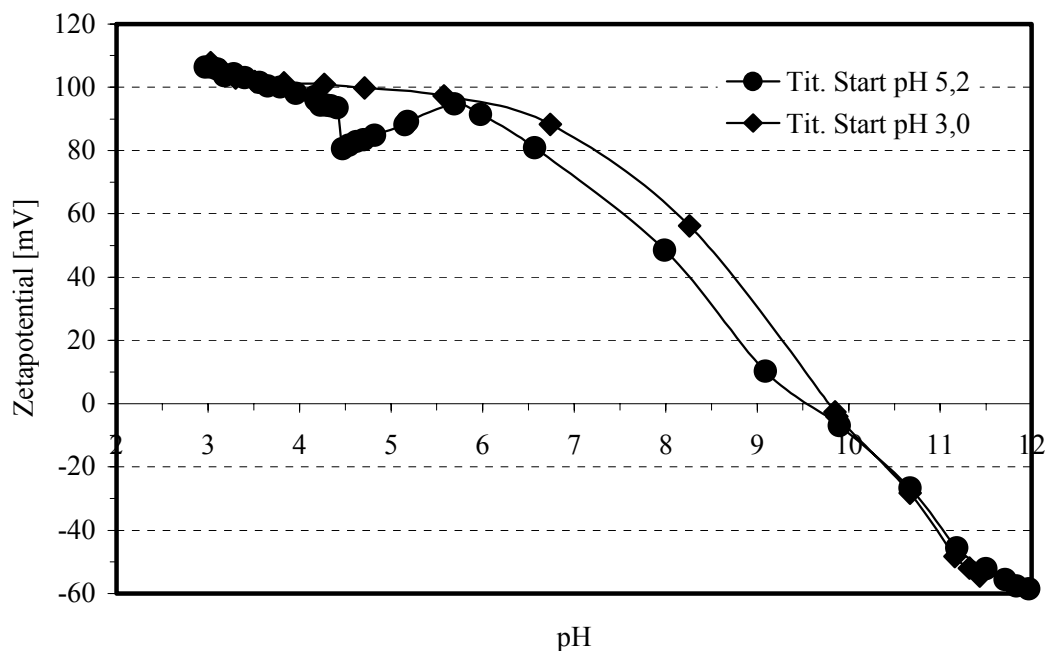


Abbildung 5.13 Vergleich des Zetapotentials ( $\mu_d$ ) der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit vom pH-Wert und Titrationsmethode.

## 5.3. Rheologisches Verhalten konzentrierter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen

### 5.3.1. Rheologische Eigenschaften (Fließkurven): stationärer Zustand

Die Fließkurven zeigen die makroskopischen Änderungen von Suspensionen bei Variation der Salzkonzentration. Die experimentellen Messungen werden im folgenden beschrieben und mit möglichen Suspensionsstrukturen korreliert. Es werden die dominierenden Charakteristika der rheologischen Antwort identifiziert.

#### 5.3.1.1. Einfluss der Leitfähigkeit bzw. Salzkonzentration

Die Auswirkungen der Salzkonzentration bzw. Leitfähigkeit und damit der Suspensionsstruktur auf die scheinbare Viskosität der 35 Vol.% - Suspensionen sind in Abbildung 5.14 für  $132 \leq K_S \leq 895 \mu\text{S/cm}$  und in Abbildung 5.15 für  $5730 \geq K_S \geq 1200 \mu\text{S/cm}$  dargestellt.

Sowohl für niedrige als auch für hohe Salzkonzentrationen weisen die Suspensionen der untersuchten Feststoffkonzentration ein nicht-Newtonisches Verhalten auf. Man kann die Änderung der scheinbaren Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  in drei unterschiedliche Bereiche unterteilen. Wenn  $\dot{\gamma}$  gegen null tendiert, ist die Viskosität ( $\eta_0$ ) fast unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Ein ähnliches Verhalten tritt auf, wenn  $\dot{\gamma}$  gegen unendlich tendiert ( $\eta_\infty$ ). Dazwischen liegt ein strukturviskoser Bereich vor.

Im allgemeinen nimmt mit Erhöhung der Salzkonzentration die scheinbare Viskosität ab (Abbildung 5.14). Die Suspensionen erreichen für  $895 \mu\text{S/cm} < K_S < 1200 \mu\text{S/cm}$  ein Viskositätsminimum; mit weiterer Erhöhung der Salzkonzentration nimmt die scheinbare Viskosität der Suspensionen wieder zu (Abbildung 5.15).

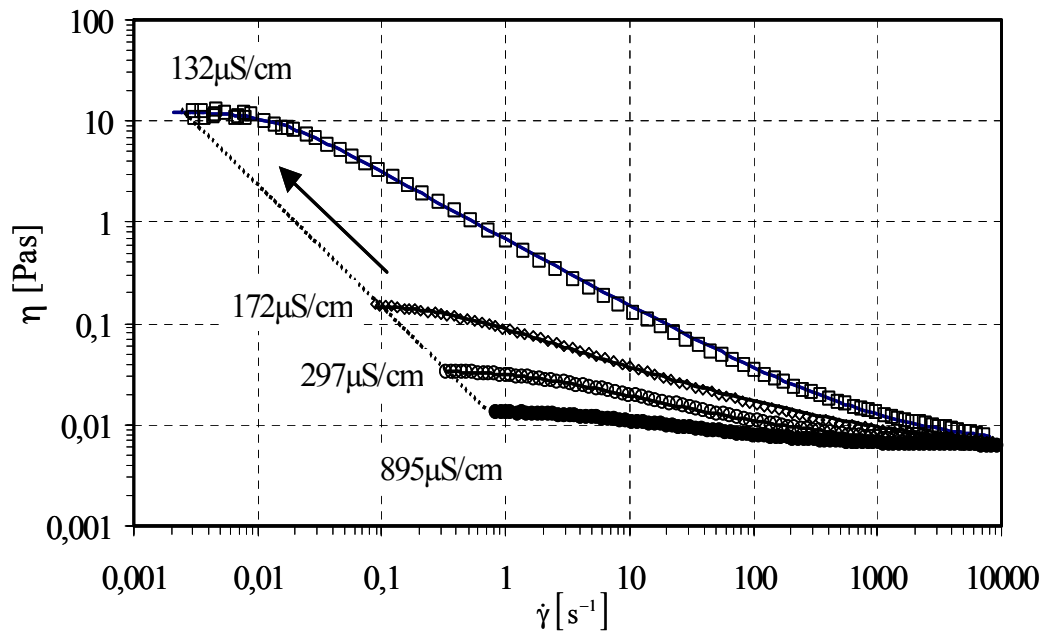


Abbildung 5.14 Scheinbare Viskosität der dispergierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit für verschiedene Leitfähigkeiten.

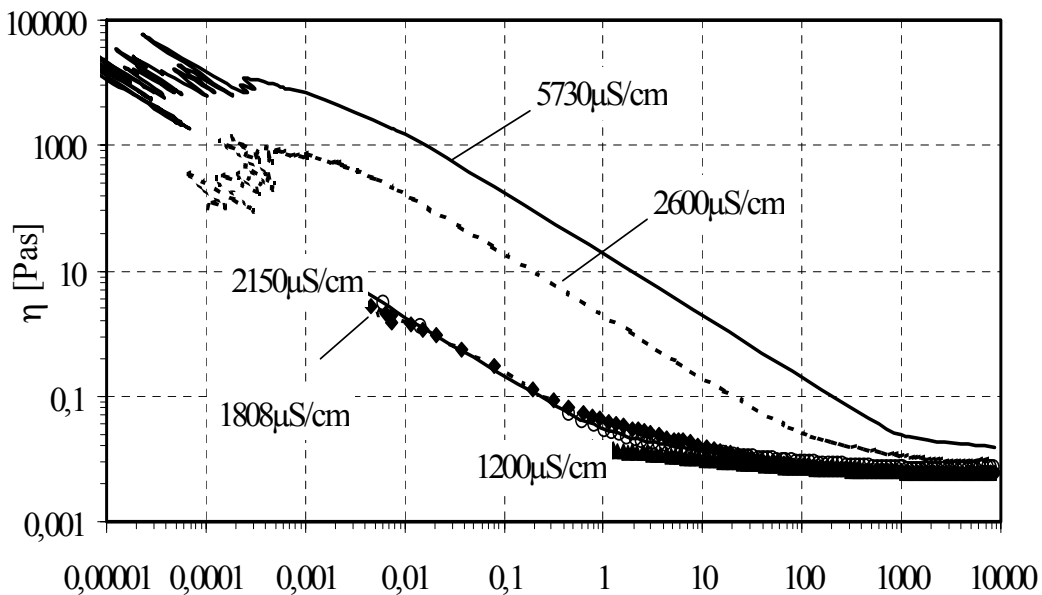


Abbildung 5.15 Scheinbare Viskosität der koagulierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit für verschiedene Leitfähigkeiten.

Im Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten ( $\eta_0$ ) ist die scheinbare Viskosität empfindlicher gegenüber Leitfähigkeitsvariationen als im Bereich hoher Schergeschwindigkeit ( $\eta_\infty$ ). Die Art und Stärke der dominierenden Wechselwirkungen zwischen den suspendierten Partikeln (überwiegend attraktive oder abstoßende Kräfte) definiert die Weite des Viskositätsbereichs.

Der Strukturviskositätsgrad  $\Delta\eta$  ( $= \eta_0 - \eta_\infty$ ) zeigt besonders für Suspensionen im niedrigen Salzkonzentrationsbereich ( $K_S < 895\mu\text{S}/\text{cm}$ ), eine starke Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Suspension, Abbildung 5.14. Mit Erhöhung der Leitfähigkeit nimmt der Strukturviskositätsgrad stetig ab. Im Gegensatz dazu bleibt der Strukturviskositätsgrad für Suspensionen mit  $K_S \geq 1200\mu\text{S}/\text{cm}$  fast unverändert, Abbildung 5.15 und 5.19. Für hohe Salzkonzentrationen wurde eine scheinbare Fließgrenze festgestellt.

### *Dispergierte Systeme*

Für Suspensionen mit überwiegend abstoßenden Kräften variiert die scheinbare Viskosität  $\eta_0$  über drei Größenordnungen ( $0,01 < \eta_0 < 10\text{Pa}$ ;  $132 \leq K_S \leq 895\mu\text{S}/\text{cm}$ ), Abbildung 5.14. Man beobachtet einen kontinuierlichen Abfall der scheinbaren Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit. Dieser allmähliche Übergang lässt sich mit einer abstoßend angeordneten (glassähnlichen) Struktur korrelieren. Dabei wird sich die Struktur der Suspensionen für jede Erhöhung der Schergeschwindigkeit sofort in Richtung des Scherfeldes orientieren. Diese Orientierung wird schneller erreicht je höher die Leitfähigkeit der Suspensionen ist. Damit werden sich die Partikelwechselwirkungen verringern und die Suspensionen fließen mit kleinerem Widerstand, d.h. die Partikelmobilität wird größer je kleiner die Abstoßungskräfte werden.

Der  $\eta_0$  Betrag variiert umgekehrt proportional zur Leitfähigkeit, wie Abbildung 5.16 für eine konstante Schubspannung von  $\tau = 0,1\text{Pa}$  zeigt. Das beweist eine klare Dominanz der elektrostatischen Partikelwechselwirkungen gegenüber der Brownschen Bewegung der Partikel. Mit dieser Darstellung ist es nicht möglich zu unterscheiden, ob (d.h. für welche

Salzkonzentration) sich die Partikeldoppelschichten berühren bzw. überlappen und welche Effekte die Suspensionsstruktur beeinflussen.

Für eine konstante Schubspannung von 0,01Pa lassen sich mit abnehmender Salzkonzentration immer kleinere Schergeschwindigkeit messen. Dies bedeutet, dass der Ausgangswert der  $\eta_0$  Schergeschwindigkeit unabhängig ist von der Schubspannung (gestrichelte Linie in Abbildung 5.14) und nur durch die Partikelwechselwirkungen bestimmt wird.

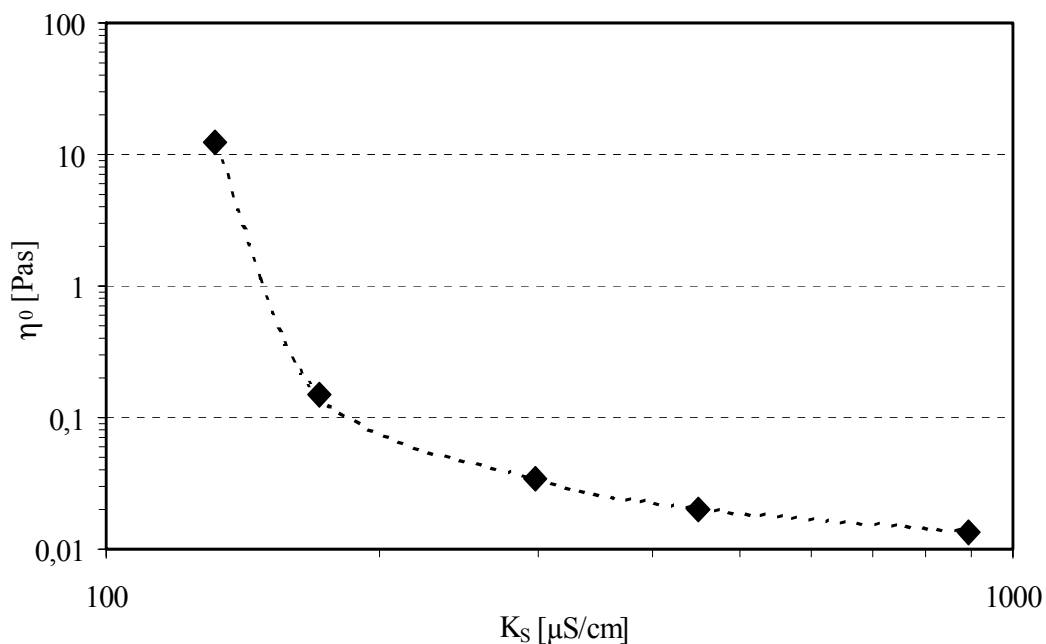


Abbildung 5.16 Scheinbare Viskosität der dispergierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Suspensionen.

Sogar für diese hoch dispergierten Suspensionen ist eine Strukturviskosität zu beobachten. Dieser kinetische Prozess lässt sich qualitativ erklären, wenn man einerseits die kombinierten Effekte der Brownsche Molekularbewegung und Partikelwechselwirkung (abstoßende Kräfte) und andererseits den Scherungsprozess (hydrodynamische Wechselwirkung) in Betracht zieht. Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten halten die Brownsche Molekularbewegung und Partikelwechselwirkung die Partikel in einer aleatorischen Anordnung. Ein Dominanz des aufgrund der Partikelwechselwirkung gehemmten Diffusionsprozesses kann postuliert werden. Zusätzlich befindet sich jedes einzelne Partikel in einem Energieminimum, das durch die Nachbarpartikel generiert wird. Die scheinbare Viskosität wird hier als Nullviskosität

bezeichnet. In diesem Zustand haben die Partikel genügend Zeit, um sich wieder in ihre Gleichgewichtsposition zurückzubewegen. Wenn die Schergeschwindigkeit und die Brownsche Molekularbewegung und Partikelwechselwirkung sich angleichen, haben die Partikel keine Möglichkeit mehr zu relaxieren (es ist ein zeitabhängiger Prozess!). In diesem Zustand wird die Partikelbeweglichkeit von den Scherungskräften dominiert und die Partikel werden in Fliessrichtung orientiert, d.h. sie werden schneller versetzt als sie relaxieren können. Damit werden sich die Partikel umordnen und ein Viskositätsminimum ( $\eta_\infty$ ) wird erreicht. Man spricht von einer flüssigkeitsähnlichen Struktur der Suspension in Abwesenheit der Partikelwechselwirkungen. Tatsächlich nähert sich die scheinbare Viskosität nur bei höheren Schergeschwindigkeit ( $\dot{\gamma} > 10000\text{s}^{-1}$ ) der aus dem Hartkugel-Modell berechneter Viskosität ( $\eta_\infty = 0,006\text{Pas}$ ) an. Dies heißt, dass die hydrodynamischen Kräfte die abstoßenden und thermischen Kräfte (Brownsche Molekularbewegung und Partikelwechselwirkung) ausgleichen.  $\eta_\infty$  ist quasi unabhängig von der Leitfähigkeit für  $K_S > 172\mu\text{S/cm}$ . Trotz der hohen Schergeschwindigkeiten sind die Doppelschichteffekte immer wirksam und für diese konzentrierten Suspensionen messbar. Für die Suspension mit  $K_S = 132\mu\text{S/cm}$  überwiegen die Partikelwechselwirkungen die Scherungskräfte im ganzen Bereich.

Eine noch kleinere  $\eta_\infty$ -Viskosität ist mit weiterer Erhöhung der Leitfähigkeit möglich (vgl. Abbildung 5.17, wobei  $\eta_{\infty,1200} < \eta_{\infty,895}$ ). Bei dieser Salzkonzentration ist die Doppelschicht noch mehr komprimiert und ihre „abstoßende“ Wirkung wird von den hydrodynamischen Kräften vollständig kompensiert ( $\eta_\infty \cong \eta_{\text{Hartkugel-Modell}}$ ). Da die Viskosität  $\eta_0$  bei  $K_L = 1200\mu\text{S/cm}$  höher ist als bei  $K_L = 895\mu\text{S/cm}$  könnten bereits schwache Anziehungskräfte vorhanden sein. Dieser Zustand ist für instabile Suspensionen charakteristisch und signalisiert den Anfang des Koagulationsprozesses (sekundäres Minimum der DLVO Theorie).

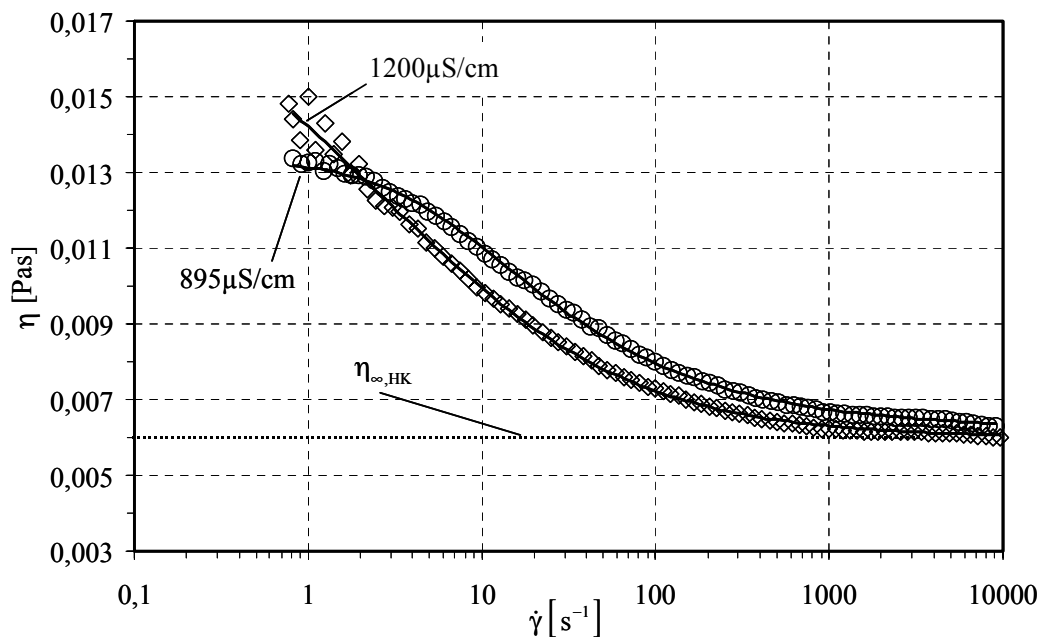


Abbildung 5.17 Scheinbare Viskosität der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen bei  $895\mu\text{S}/\text{cm}$  (dispergiert) und  $1200\mu\text{S}/\text{cm}$  (schwach koaguliert) in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit. Die gestrichelte Linie markiert die berechnete Viskosität aus dem Hartkugel-Modell (keine Partikelwechselwirkung) ( $\eta_{\infty,\text{HK}}$ ).

### *Koagulierte Systeme*

Für Suspensionen mit überwiegend attraktiven Kräften ändert sich die scheinbare Viskosität  $\eta_0$  um sechs Größenordnungen ( $0,01 < \eta_0 < 10000\text{Pas}$ ;  $1200 \leq K_s \leq 5730\mu\text{S}/\text{cm}$ ), Abbildung 5.15. Die scheinbare Viskosität zeigt sowohl für niedrige als auch für hohe Schergeschwindigkeiten einen un stetigen Übergang. Ein erster Übergangsbereich lässt sich für  $\eta_0$  identifizieren. Dabei gilt, je höher die Leitfähigkeit in der Suspension desto stärker die interpartikulären Bindungskräfte und desto breiter werden die Schwankungen der scheinbaren Viskosität  $\eta_0$ . Diese Viskositätsschwankungen sind mit einer Art „slip-stick“ Bewegung der agglomerierten Partikel korreliert. Die Beanspruchung ist nicht hinreichend, um die anziehenden Partikel getrennt zu halten. Im niedrigen Schergeschwindigkeitsbereich steigt  $\eta_0$  mit zunehmender Leitfähigkeit an (Abbildung 5.18). Die ionische Konzentration hat auf die Suspensionsstruktur eine starke Einwirkung und beeinflusst die Deformation der perkolativen Struktur.



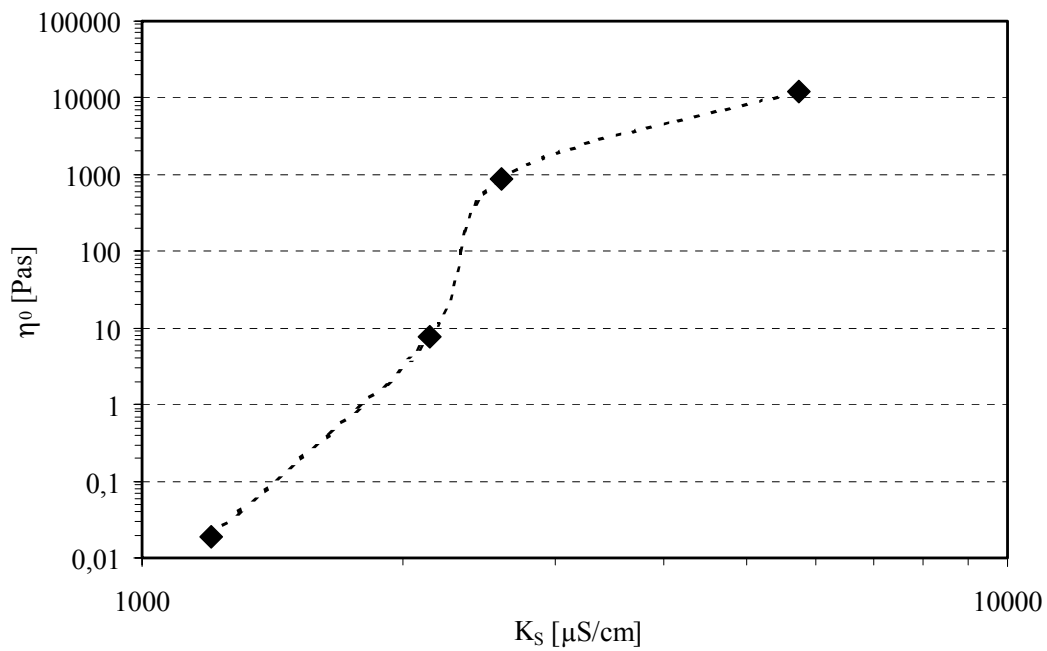


Abbildung 5.18 Scheinbare Viskosität der koagulierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Suspensionen.

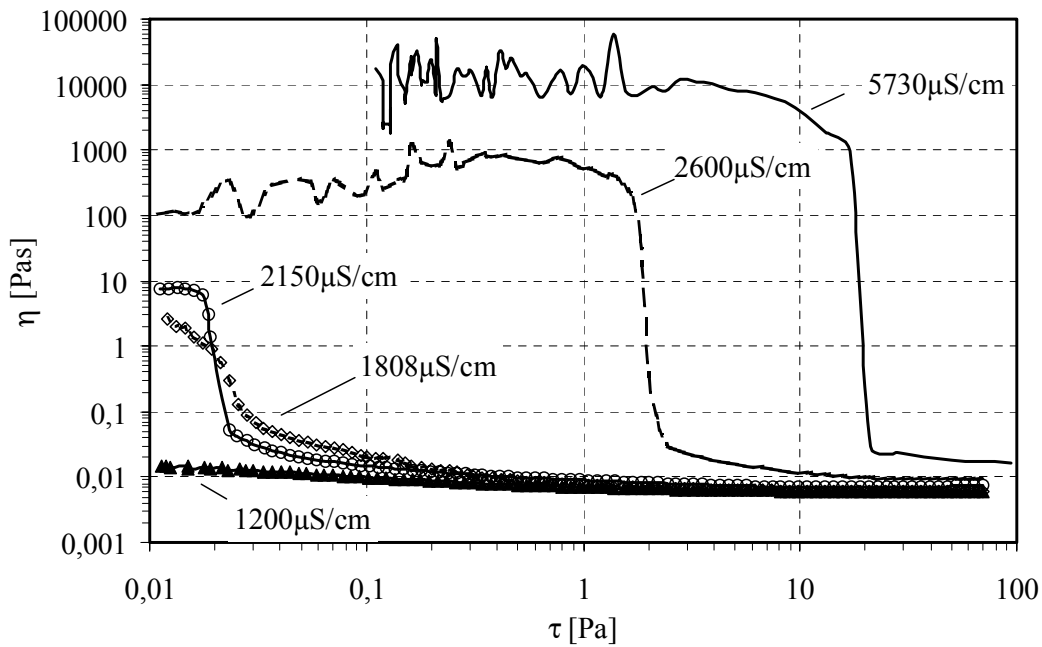


Abbildung 5.19 Scheinbare Viskosität der koagulierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit von der Schubspannung bei verschiedenen Leitfähigkeiten.

Mit weiterer Erhöhung der Schergeschwindigkeit entwickelt sich daraus eine Konkurrenz zwischen Zerstörung und Wiederaufbau der interpartikulären Bindungen. Die rigide (elastisch -plastische-) Struktur der Suspension bleibt stabil, solange die Deformationsrate die Interpartikulärkräfte nicht übersteigt.

Ab einer kritischen Deformationsrate ( $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ ), wenn sich die interpartikulären und hydrodynamischen Kräfte ausgleichen, bricht die perkolative Struktur abrupt zusammen. Der Wert der stationären Viskosität  $\eta_0$  für  $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$  (bzw. die entsprechende Schubspannung  $\tau_{\text{krit}}$ ) definiert die Fließgrenze, die typisch ist für koagulierte Systeme (Abbildung 5.19). Danach ändert sich die scheinbare Viskosität umgekehrt proportional zur Schergeschwindigkeit, d.h. die Schubspannung wird quasi unabhängig von  $\dot{\gamma}$ . Am Ende des linearen Variationsbereichs der scheinbaren Viskosität lässt sich ein zweiter Übergangsbereich identifizieren, in dem die scheinbare Viskosität wieder mit der Schubspannung variiert ( $\tau > \tau_{\text{krit}}$ ). Dabei überwiegen die hydrodynamischen Kräfte die Anziehungskräfte der perkolativen Suspensionsstruktur und es tritt ein viskoses Fließen auf. Das in den Agglomeraten eingeschlossene immobilisierte Lösungsvolumen wird damit zur Verfügung gestellt, wodurch eine sofortige Erniedrigung der Viskosität eintritt. Dieser Viskositätsübergangsbereich verschiebt sich durch die Zunahme der Leitfähigkeit zu höheren Schubspannungen. Damit lässt sich die starke Abhängigkeit des Fließverhalten und der entsprechenden Strukturen der Suspensionen von den Anziehungskräften beweisen. Man beobachtet für  $\eta$  die Entstehung eines Viskositätsminimums, dessen Betrag sich durch Zunahme der Leitfähigkeit sowohl zu höheren Schubspannungen als auch zu höheren scheinbaren Viskositäten  $\eta_\infty$  verschiebt. Nachdem das Viskositätsminimum erreicht wird, lassen die Suspensionen wegen einer weiteren Verhöhung der Schubspannung eine leichte Zunahme der Viskosität erkennen (z.B. für  $K_S = 2150 \mu\text{S/cm}$  ist  $\eta_{\text{Min}}$  bei  $\tau = 20\text{Pa}$ , Abbildung 5.19.a).

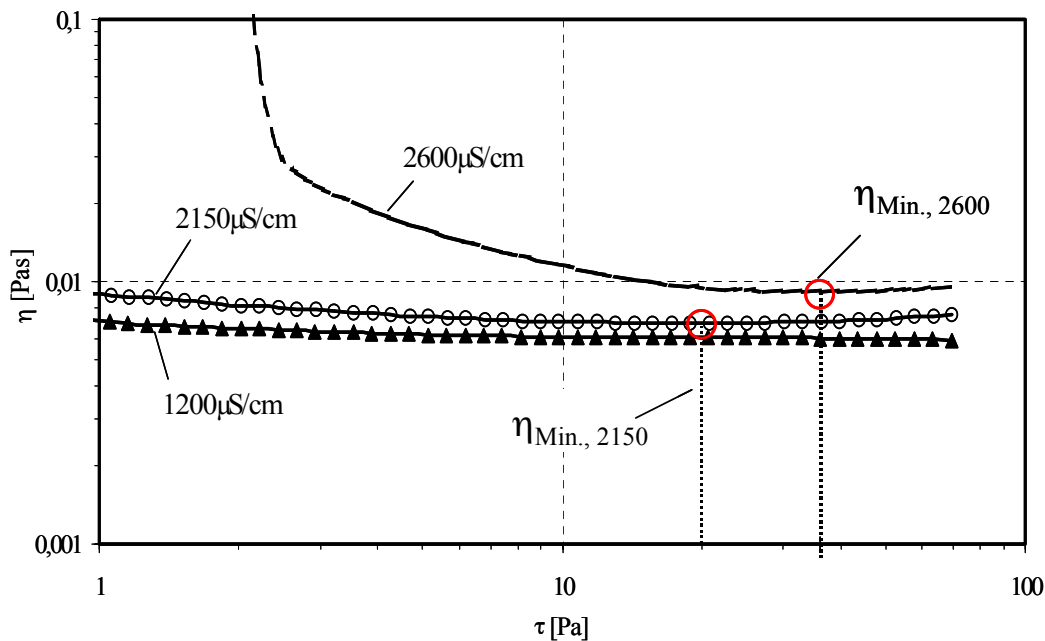


Abbildung 5.19.a Ausschnitt aus Abbildung 5.19: Scheinbare Viskosität der koagulierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit von der Schubspannung bei ausgewählten Leitfähigkeiten. Für Leitfähigkeiten  $\geq 2150 \mu\text{S/cm}$  wird für  $\eta > \eta_{\text{Min.}}$  eine leichte Erhöhung der Viskosität beobachtet, während für  $1200 \mu\text{S/cm}$  die Viskosität streng monoton abnimmt.

### 5.3.1.2. Mathematische Beschreibung der stationären Messungen dispergierter Systeme

#### *Rheologische Eigenschaften bei niedrigen Schergeschwindigkeiten*

Konzentrierte Suspensionen weisen eine Ruhestruktur auf ( $\eta_0$ ), die normalerweise durch die Scherung zerstört wird ( $\eta_\infty$ ). Dies erklärt die gemessene Strukturviskosität. Die Zugabe von Ionen verringert die Reichweite der Doppelschicht und reduziert gleichzeitig den Grad der Strukturviskosität. Ein Modell, das all diese phänomenologischen Parameter berücksichtigt, sollte die stationäre Antwort stabiler konzentrierter Suspensionen beschreiben. Für Suspensionen die keine scheinbare Fließgrenze aufwiesen, wurden die Fließkurven mit dem Carreau-Yasuda-Modell angepasst (Gleichung 5.1). Es zeigt sich für die Darstellung pseudoplastischen Fließverhaltens mit einer konstanten Viskosität bei niedriger ( $\eta_0$ ) und

einer asymptotischen Viskosität bei unendlicher ( $\eta_\infty$ ) Schergeschwindigkeit als besonders geeignet.

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{(n-1)/a} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Der Lambda-Parameter ist eine Konstante mit Zeiteinheit;  $\lambda^{-1}$  stellt die kritische Schergeschwindigkeit dar, bei der die Verringerung der Viskosität einsetzt. Der Parameter  $a$  repräsentiert die Breite des Überganggebietes zwischen  $\eta_0$  und dem Potenzgesetz-Gebiet. ( $n-1$ ) ist die Potenzgesetz-Steigung.

Tabelle 5.2 Angepasste Parameter des C-Y-Modells für dispergierte Suspensionen

$K_S$ [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	$\eta_0$ [Pas]	$\eta_\infty$ [Pas]	$\lambda$ [s]	$n$	$a$	$\lambda^{-1}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\Delta\eta$ [%]
132	12,270	0,006	76,29	0,3315	2,047	0,013	100,0
172	0,151	0,006	3,544	0,5757	1,742	0,282	96,0
297	0,035	0,006	0,5164	0,6075	1,265	1,936	82,6
450	0,020	0,006	0,1516	0,4607	0,848	6,596	70,0
895	0,013	0,006	0,1453	0,4794	1,253	6,882	53,7
1200	0,019	0,006	0,2598	0,3285	0,550	3,849	69,3

Die Parameter die mit Hilfe der Gleichung 5.1 an die Fließkurven aus Abbildung 5.14 angepasst wurden, sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Die Modellierung zeigt den großen Einfluss der Leitfähigkeit auf die Viskosität der Suspension für gegen 0 tendierende Schergeschwindigkeit ( $\eta_0$ ). Auch für Schergeschwindigkeit gegen  $\infty$  wird eine konstante Viskosität ( $\eta_\infty$ ) wiedergegeben. Dies bestätigt die Dominanz der hydrodynamischen Kräfte gegenüber den elektrostatisch abstoßenden Kräften im hohen Schergeschwindigkeitsbereich.

Um den Einfluss der Leitfähigkeit und die daraus entstehende elektrische Doppelschicht auf  $\eta_0$  genauer zu quantifizieren und gleichzeitig die charakteristisch grundlegenden Eigenschaften der ruhenden Suspensionsstruktur zu ermitteln wird das Konzept des effektiven Volumenanteils  $\phi_{\text{eff}}$  herangezogen (Tadros\_1989). Dabei wird der effektive Volumenanteil durch den Volumenanteil der Partikel einschließlich der ungestörten elektrischen Doppelschicht definiert:

$$\phi_{\text{eff}} = \phi \left( 1 + \frac{\kappa^{-1}}{a} \right)^3 \quad (\text{Gl. 5.2})$$

Hierbei ist  $\phi$  der Partikelvolumenanteil,  $a$  der Partikelradius in nm und  $\kappa^{-1}$  die Debye-Länge in nm. Das Konzept berücksichtigt den Einfluss des aufgrund der Dicke der Doppelschicht ausgeschlossenen Volumens auf die Erhöhung des hydrodynamischen Partikelradius. Aus Gleichung 5.2 ist qualitativ ersichtlich, dass je dicker die elektrische Doppelschicht für einen konstanten Partikelradius ist, desto größer ist das ausgeschlossene Volumen. Die Schwierigkeit besteht darin, dass die  $a$ - und  $\kappa^{-1}$  Werte durch präzise Messungen quantitativ zu bestimmen sind.

Um  $\kappa^{-1}$  zugänglich zu machen, wurde eine Kalibrationskurve erstellt, die die Änderung der scheinbaren Leitfähigkeit der Suspension in Abhängigkeit von der Salzkonzentration für  $\phi = 0,350$  und KCl (als Salz) mit der Leitfähigkeit des Mediums korreliert, Abbildung 5.20.

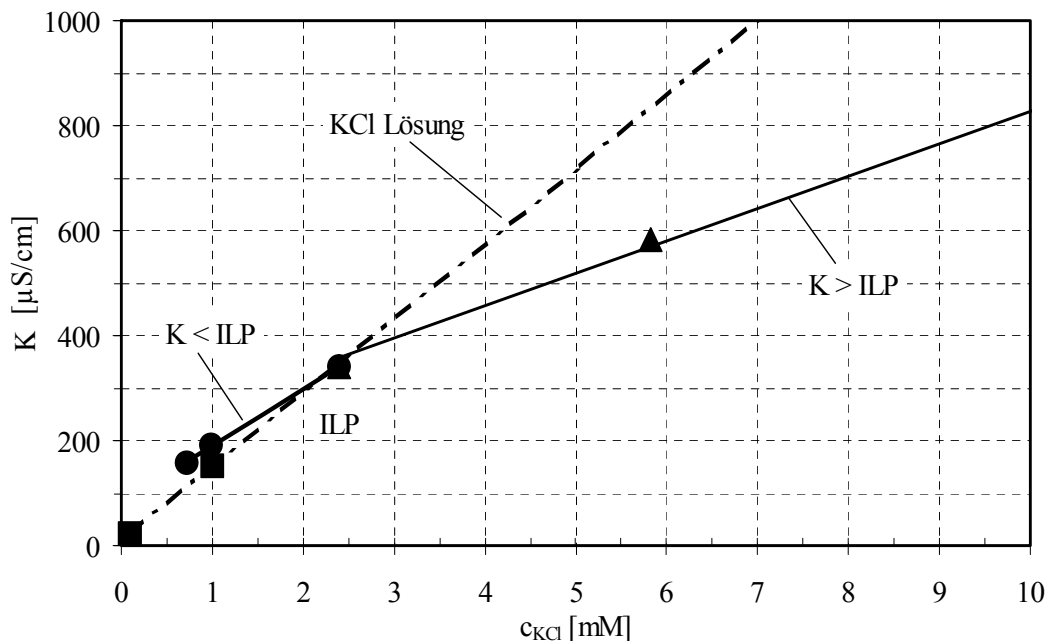


Abbildung 5.20 Leitfähigkeit der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration.

Die so gemessene Leitfähigkeit entspricht der realen Salzkonzentration in der Suspension. Damit kann die Debye-Länge aus der nach der gemessenen Leitfähigkeit des Mediums entsprechenden Salzkonzentration berechnet werden (Gleichung 2.4).

Aus Abbildung 5.20 ist ersichtlich, dass die Leitfähigkeit der Suspensionen entweder kleiner ( $c_{\text{KCl}} > 2,4\text{mM}$ ) oder größer ( $c_{\text{KCl}} < 2,4\text{mM}$ ) sind als die entsprechende Leitfähigkeit des Mediums. Die Leitfähigkeit der Suspensionen und des Mediums divergieren sowohl im hohen als auch im niedrigen Salzkonzentrationsbereich. Im niedrigen Salzkonzentrationsbereich gibt es nicht genug Gegenionen, um die Oberflächenladungen zu kompensieren. Damit fließt der elektrische Strom hauptsächlich durch die Doppelschicht der Partikel. Demgegenüber gibt es im hohen Salzkonzentrationsbereich einen Überschuss an freien Ionen, so dass die Leitfähigkeit durch das Medium dominiert. Dazwischen liegt ein Zustand, bei dem sich die Leitfähigkeit durch das Medium und die Doppelschicht der Partikel angleichen, der Isoleitfähigkeitspunkt (ILP).

Nur durch die Kenntnis der unterschiedlichen Leitungspfade wird es möglich, die Salzkonzentration im Medium zu bestimmen und damit  $\kappa^{-1}$  zu berechnen. In Tabelle 5.3 sind  $\phi_{\text{eff}}$  für jede Leitfähigkeit bzw. Salzkonzentration und die entsprechenden  $\kappa^{-1}$  Werte mit konstantem Feststoffvolumenanteil ( $\phi = 0,350$ ) und einem Partikelradius von  $a = 188\text{nm}$  (Lichtstromethode) bzw. dem Partikelradius von  $a = 83\text{nm}$  (BET-Messung) wiedergegeben.

Tabelle 5.3  $\phi_{\text{eff}}$  als Funktion der Debye-Länge-Parameter  $\kappa^{-1}$ , Partikelradius  $a$  und  $\phi = 0,350$  für verschiedene Leitfähigkeiten in der Suspension  $K_S$ .

$K_S$ [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	$\kappa^{-1}$ [nm]	$\phi_{\text{eff}} [a = 188\text{nm}]$	$\phi_{\text{eff}} [a = 83\text{nm}]$	$\eta_{0,r}$
132	14,2	0,435	0,561	13771
172	10,6	0,412	0,501	169,5
297	6,8	0,389	0,443	38,7
450	4,9	0,378	0,415	22,4
895	2,9	0,366	0,388	15,0

Abbildung 5.21(a) zeigt die Abhängigkeit der relativen Viskosität vom effektiven Volumen, wenn die Schergeschwindigkeit gegen 0 tendiert ( $\eta_{0,r} = \eta_0 / \eta_M$ ). Die relative Viskosität

nimmt mit Erhöhung des effektiven Volumenanteils bzw. der Erniedrigung der Leitfähigkeit der Suspension zu.

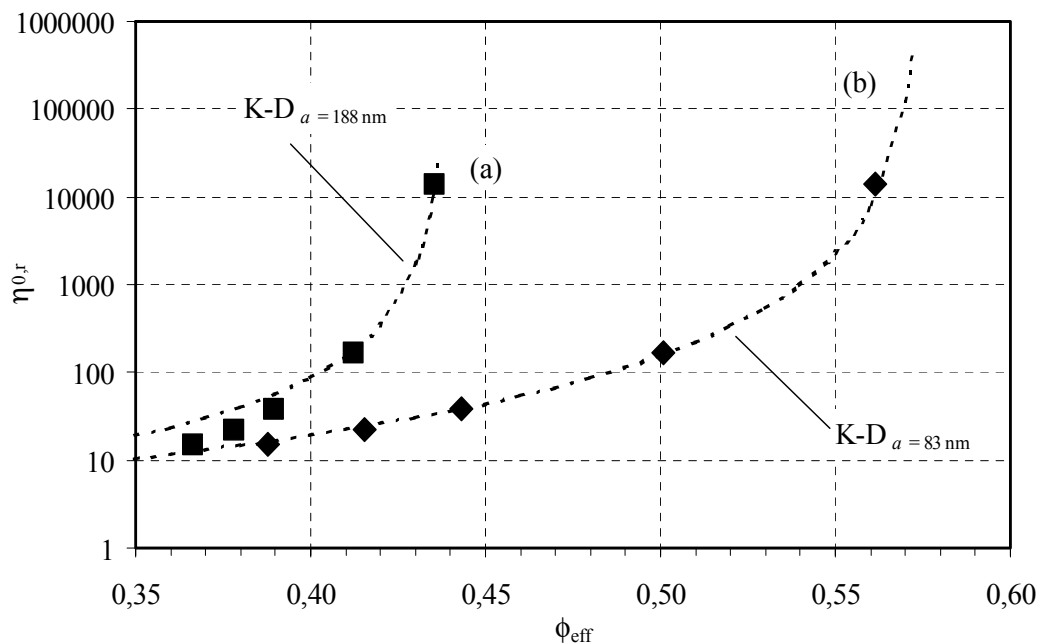


Abbildung 5.21 Relative Viskosität der dispergierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen und Kurven des Krieger-Dougherty-Modells in Abhängigkeit vom effektiven Volumen für  $a = 188 \text{ nm}$  (a) und  $a = 83 \text{ nm}$  (b).

Die experimentellen Daten wurden mit dem für Hartkugeln gültigen Krieger-Dougherty-Modell angepasst, wobei  $\phi$  durch  $\phi_{\text{eff}}$  ersetzt wurde (s. Gleichung 2.3.5).

$$\eta_{0,r} = \left( 1 - \frac{\phi_{\text{eff}}}{\phi_{\text{eff,Max}}} \right)^{-[\eta]\phi_{\text{eff,Max}}} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Aus den ermittelten Parametern der Krieger-Dougherty-Anpassung von  $\phi_{\text{eff,Max}} = 0,438$  und  $[\eta] = 4,2$  werden die experimentellen Daten nur unzureichend durch das Modell repräsentiert, wenn der mit Hilfe der Lichtstremethode ermittelte Teilchenradius  $a$  der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel eingesetzt wird. Für stabile Suspensionen wäre eine höhere Packungsdichte  $\phi_{\text{eff,Max}} > 0,500$  zu erwarten. Die Erfahrungen auf diesem Gebiet zeigen aber, dass stabile Suspensionen mit einem Feststoffvolumenanteil  $\phi \sim 0,600$  normalerweise noch fließfähig sind.

Der Beitrag der intrinsischen Viskosität  $[\eta] = 2,5$  ist deutlich größer als der von kugelförmigen Partikeln. Dies lässt sich wegen der Beschaffenheit des Pulvers gut erklären. Die verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel haben eine kantige Form, eine breite Partikelgrößenverteilung und die untersuchten Suspensionen sind vor allem sehr konzentriert. Dies sind die Faktoren, die einen sehr großen Einfluss auf die intrinsische Viskosität haben und gegenüber dem von Einstein (Gleichung. 2.33) idealisierten Modell stark divergieren.

Wir demgegenüber der aus der spezifischen Oberfläche ermittelte Teilchenradius von 83 nm zu Grunde gelegt, zeigt das Krieger-Dougherty-Modell (Abb. 5.21) eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 3.2) zeigt ebenfalls, dass die mittleren Teilchenradien eher in der Größenordnung  $< 100$  nm liegen. Die ermittelten Parameter des Krieger-Dougherty-Modells sind  $\phi_{\text{eff,Max}} = 0,575$  und  $[\eta] = 4,3$ . Wenn man beide Anpassungen vergleicht, wird deutlich, dass  $\phi_{\text{eff,Max,83}} > \phi_{\text{eff,Max,188}}$  ist und  $\phi_{\text{eff,Max}}$  zwischen der einfach kubischen (0,524) und der Zufallpackungsdichte (0,637) liegt.

Wenn sich  $\phi_{\text{eff}}$  an den Maximumvolumenanteil  $\phi_{\text{eff,Max}}$  annähert, tendiert  $\eta_{0,r}$  gegen  $\infty$  (Festkörper). Dies ist ein Beleg dafür, dass sich die Partikel im untersuchten Salzkonzentrationsbereich trotz ihrer dicken elektrischen Doppelschicht (Softkugel) als Hartkugeln verhalten. Der rasche Anstieg der relativen Viskosität  $\eta_{0,r}$  für  $\phi_{\text{eff}} \sim \phi_{\text{eff,Max}}$  weist darauf hin, dass der mittlere Abstand der Partikel ca. doppelt so groß ist wie die elektrische Doppelschicht ( $d_{\text{SA}} \cong 2 * \kappa^{-1}$ ). Wenn die Salzkonzentration sinkt, steigt der Debye-Länge-Parameter  $\kappa^{-1}$  (Dicke der Doppelschicht). Damit verringert sich der mittlere Abstand,  $d_{\text{SA}}$ , zwischen den Partikeln, so dass sich die Wahrscheinlichkeit einer Berührung bzw. Überlappung der elektrischen Doppelschichten erhöht.

Man kann den mittleren Separationsabstand der Partikeln,  $d_{\text{SA}}$ , durch Gleichung 5.4 abschätzen

$$d_{\text{SA}} = 2a \left[ \left( \frac{\phi_{\text{eff,Max.}}}{\phi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (\text{Gl. 5.4})$$



Daraus ergibt sich mit einem Partikelradius  $a = 83,2\text{nm}$ ,  $\phi_{\text{eff,Max}} = 0,575$  und  $\phi = 0,350$  ein mittlerer Abstand  $d_{\text{SA}} = 29,9\text{nm}$ . Der Debye-Länge-Parameter  $\kappa^{-1}$  beträgt damit  $\approx 14,9\text{nm}$  und ist damit vergleichbar mit dem aus der Leitfähigkeit gerechneten Wert von  $14,2\text{nm}$  für die Suspension mit  $K_S = 132\mu\text{S/cm}$ . Es ist zu erwarten, dass diese Suspension sich wie ein elastischer Festkörper verhält, wenn die Partikel dicht gepackt sind. Dieses Verhalten wird später diskutiert.

### *Strukturviskosität*

Es wurde gezeigt, dass die Suspensionen eine Strukturviskosität in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration aufweisen. Je kleiner die Ionen-Konzentration desto größer ist die Strukturviskosität, die bei kleinen Schergeschwindigkeiten gemessen wird. Die Strukturviskosität kann durch die kritische Schergeschwindigkeit,  $\dot{\gamma}_{\text{Krit}}$ , charakterisiert werden, wobei  $\dot{\gamma}_{\text{Krit}}$  definiert ist als die Schergeschwindigkeit, bei der die Viskosität Gleichung 5.5 entspricht (Russel\_1991, s. 466):

$$\eta_{\text{Krit}} = \frac{1}{2}(\eta_0 + \eta_\infty) \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Abbildung 5.22 zeigt eine quasi lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der relativen Viskosität  $\eta_{0,r}$  und dem Logarithmus von  $\dot{\gamma}_{\text{Krit}}$ . Die Daten wurden mit einer Potenzfunktion mit  $m = -1,04$  gefittet.

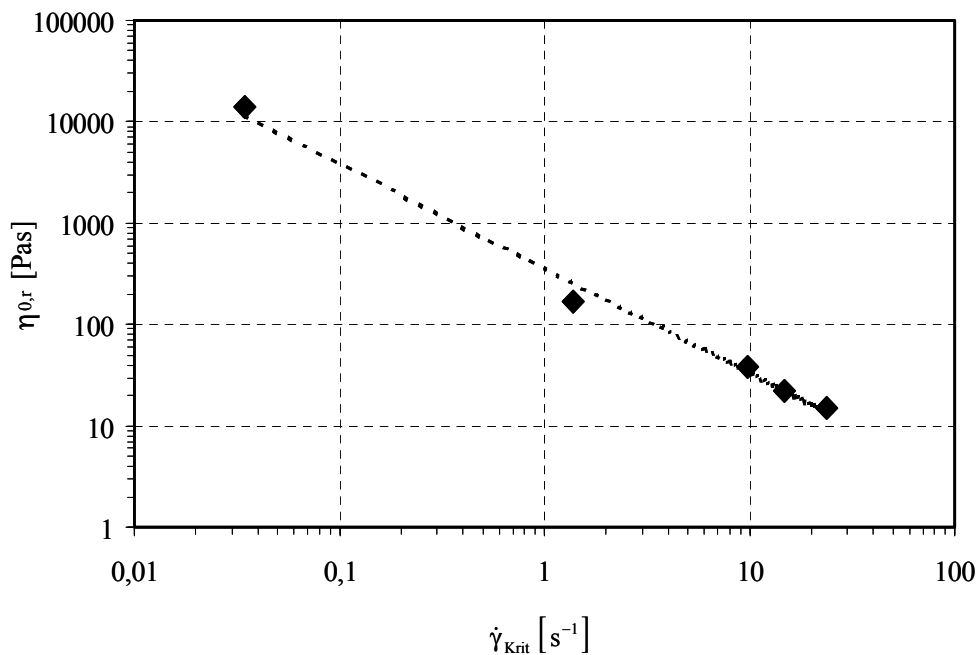


Abbildung 5.22 Relative Viskosität der dispergierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen in Abhängigkeit von der kritischen Schergeschwindigkeit.

Für Hartkugel ähnliche Systeme ist bekannt, dass die Strukturviskosität eine Konkurrenz zwischen den Scherungskräften und der Brownschen Molekularbewegung darstellt. Um die Scherungskräfte und thermische Effekte zu vergleichen, wurde ein dimensionsloser Parameter, die reduzierte Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{red}$ , berechnet (Nommensen\_1999):

$$\dot{\gamma}_{red} = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}_{krit} (a + \kappa^{-1})^3}{k_B T} \quad (\text{Gl. 5.6})$$

Zur Verdeutlichung des Einflusses der auf die Suspensionen wirkenden Kräfte stellt Abbildung 5.23(a) die reduzierte Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{red}$  als Funktion des effektiven Feststoffvolumenanteils  $\phi_{eff}$  dar.

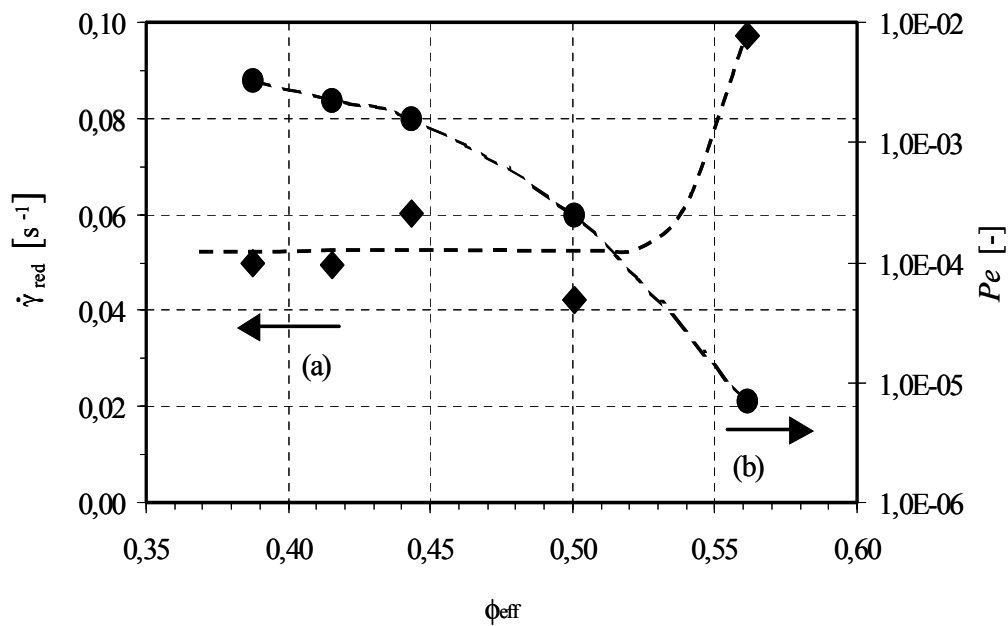


Abbildung 5.23 Reduzierte Schergeschwindigkeit (a) und Peclet-Zahl (b) der dispergierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit vom effektiven Feststoffvolumenanteil.

Abbildung 5.23(a) zeigt, dass  $\dot{\gamma}_{\text{red}}$  ( $0,05 \pm 0,01$ ) bis  $\phi_{\text{eff}} = 0,500$  praktisch unverändert bleibt. Nur für  $\phi_{\text{eff}} \approx \phi_{\text{eff,Max}}$  nimmt die reduzierte Schergeschwindigkeit sprunghaft zu ( $\dot{\gamma}_{\text{red}} \approx 0,10$ ). Die Partikel stehen unter der starken Überlappung der elektrischen Doppelschicht, die einer zusätzlich Reduzierung der Partikelbeweglichkeit entspricht. Dies bedeutet, dass die Suspensionen zwischen  $\phi_{\text{eff}} = 0,500$  und  $0,561$  einen Phasenübergang aufweisen. Ob die Suspensionsstruktur elastische Eigenschaften besitzt, kann nur durch instationäre Untersuchungen (Schwingungsmessungen) überprüft werden (s. Abb.5.26).

Neben  $\dot{\gamma}_{\text{red}}$  kann auch die Peclet-Zahl ( $Pe$ ) zur Abschätzung der Kräftebilanz betrachtet werden (Russel\_1991):

$$Pe = \frac{\eta_{\text{Medium}} \dot{\gamma}_{\text{krit}} (a + \kappa^{-1})^3}{k_B T} \quad (\text{Gl. 5.7})$$

Der Unterschied zwischen  $Pe$  und  $\dot{\gamma}_{\text{red}}$  liegt darin, dass die erste auf die Viskosität des Mediums,  $\eta_M$ , anstatt auf  $\eta_0$  bezogen wird. Abbildung 5.23(b) zeigt  $Pe$  als Funktion von  $\phi_{\text{eff}}$ .

Die relative Tendenz ist deutlich zu erkennen. Mit Erhöhung von  $\phi_{\text{eff}}$  (entspricht einer Erniedrigung der Leitfähigkeit bzw. der Salzkonzentration) wird  $Pe$  kleiner. Dies ist äquivalent zu einer Dominanz der thermischen Kräfte und der partikulären Wechselwirkungskräfte gegenüber den hydrodynamischen Kräften. Die schnelle Erniedrigung von  $Pe$  und gleichzeitige Erhöhung der Viskosität sind mit dem Erreichen des Maximums der Packungsdichte korreliert. Die  $Pe$  Zahl kann aber, anders als die reduzierte Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{\text{red}}$ , die Effekte des Kontaktes der elektrischen Doppelschichten nicht berücksichtigen. Anders gesagt, die reduzierte Schergeschwindigkeit kann die konzentrationsabhängige Diffusion der Partikeln für  $\eta_{0,r}$  wiedergeben.

### 5.3.1.3. Mathematische Beschreibung der stationären Messungen koagulierter Systeme

Die zusätzliche Zugabe von Salz verursacht eine tiefe Änderung in den rheologischen Eigenschaften dispergierter Suspensionen. Die Salzkonzentration spielt wieder im Bezug auf die Suspensionsstruktur die entscheidende Rolle. Die Ionen bestimmen die Erniedrigung der Reichweite der elektrischen Doppelschicht und erlauben die überwiegende Dominanz der anziehenden Kräfte. Damit werden die agglomerierten Partikel in einer Art attraktiver verbindender Struktur eingeschlossen.

Um den Verbindungsgrad und die anziehende Wechselwirkung der Partikel zu interpretieren, wurden die Fließkurven an das mit scheinbarer Fließgrenze gültige Herschel-Bulkley-Modell (s. Gleichung 2.21) angepasst. Die Gleichung von Herschel-Bulkley drückt den Unterschied des Effektes von  $\tau$  und  $\dot{\gamma}$  auf die Struktur einer Suspension aus.  $\tau_{\text{sFG}}$  misst den Suspensionswiderstand bis zum Fließen, der entweder durch die interpartikulären Bindungskräfte oder durch den Verbindungsgrad des perkolativen Partikelnetzes hervorgerufen wird. Der  $k_1$  Parameter entspricht einer Bilanz zwischen der Paarzahl aus Partikeln, die sich dispergieren lassen und denen, die dispergiert bleiben.  $k_1$  ist dementsprechend ein Maß für die interpartikuläre Bindungskräfte im Agglomerat. Der Parameter  $n$  entspricht der Gleichmäßigkeit von Form und Dimension der Agglomerate und steht damit für die viskose Antwort der Suspension. Im Sonderfall  $n = 1$  zeigt die Suspension

ein Bingham'sches Fließverhalten und für  $n = 1$  und  $\tau_{sFG} = 0$  ein Newtonsches; in diesem Fall sind die interpartikulären Bindungskräfte der Partikelpaare in der Suspension gleich.

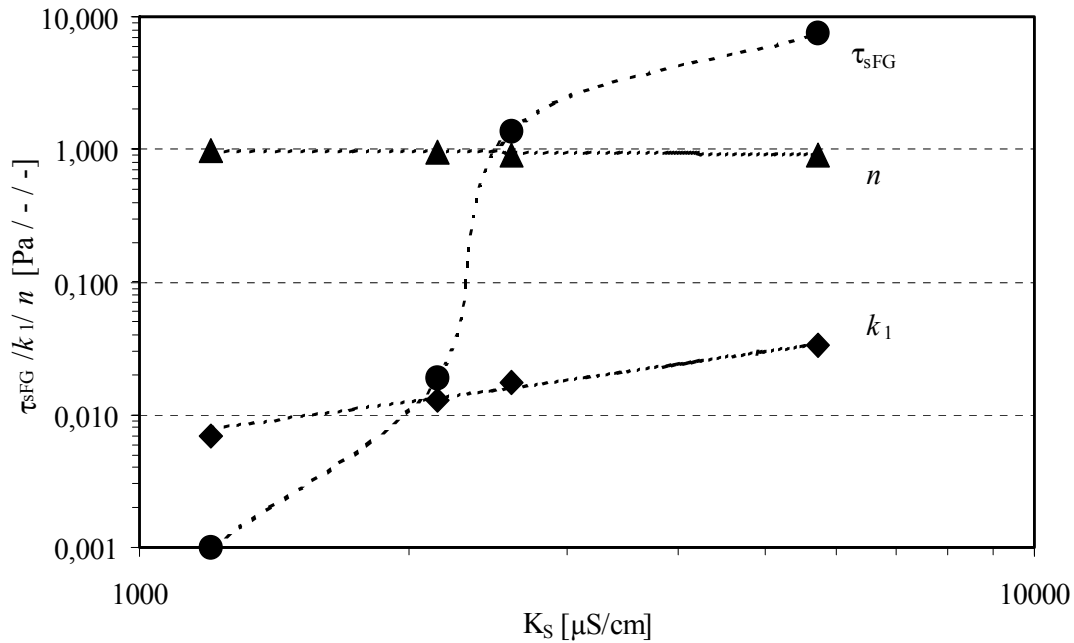


Abbildung 5.24 Anpassungsparameter des Herschel-Bulkley-Modells in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit für mit KCl koagulierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen.

Abbildung 5.24 zeigt die Änderung von  $\tau_{sFG}$ ,  $k_1$  und  $n$  in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Suspensionen. Die nach Herschel-Bulkley-Modell angepassten Fließkurvenparameter sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Tabelle 5.4 Angepasste Parameter des Herschel-Bulkley-Modells koagulierter Suspensionen

$K_S$ [ $\mu\text{S/cm}$ ]	$\tau_{sFG}$ [Pa]	$k_1$	$n$	$c_{\text{KCl}}$ [mM]
1200	0,001	0,006	0,984	16,0
2150	0,019	0,013	0,949	31,5
2600	1,387	0,017	0,915	38,7
5720	7,538	0,033	0,907	89,4

Die Zugabe von KCl führt zu einer signifikanten Erhöhung des Fließenwiderstandes ( $\tau_{sFG}$ ), zu einer Erhöhung des Widerstandes der Suspension während des Fließens ( $\eta_{0,r}$  und  $\eta_{\infty}$ ) und zu einer Entstehung von Agglomeraten ( $n < 1$ ).

Die Herschel-Bulkley-Modell Parameter geben durch die Erhöhung von  $\tau_{\text{sFG}}$  und  $k_1$  die Änderung der Suspensionseigenschaften von einer periodischen (dispergierten) zu einer perkolativen (koagulierten) Struktur sehr gut wieder. Diese Analyse bestätigt, dass die hauptsächlichen Effekte durch Zugabe von Ionen im untersuchten Bereich auf einer kolloidalen ( $\Delta k_1 \sim 450\%$ ) statt viskosen ( $\Delta n \sim 8\%$ ) Antwort der Suspension beruhen, d.h., die interpartikulären Bindungskräfte wurden erhöht, während die Agglomerate sich trotz der großen Änderung der Salzkonzentration in ihrer Form und Dimension kaum ändern. Der Beitrag der Salzkonzentration zur Erhöhung von  $\tau_{\text{sFG}}$  lässt sich nur mit Unterstützung einer Stabilisierungstheorie erklären, die später diskutiert wird.

### 5.3.2. Rheologische Eigenschaften (Oszillationsmessungen): instationärer Zustand

Als ergänzende Charakterisierungsmethode für keramische Suspensionen wurden oszillatorische Messungen durchgeführt. Sie zeigen den Einfluss von kleinen sinusförmigen Spannungen auf die rheologischen Eigenschaften der Suspensionen und sind in der Lage, wichtige Informationen für die Formgebungsverfahren zu liefern, besonders für Abschnitte, die unter minimalen Deformationen verlaufen, wie z.B. beim Schlickerguss einer Suspension in eine poröse Form. Darüber hinaus wird durch diese Methode der Einfluss der Zeit auf die Suspensionsverarbeitung berücksichtigt.

#### *Dispergierte Systeme (periodische Struktur)*

Aus den Messungen mit Frequenzvariation wurde die relative Relaxationszeit,  $\lambda$ , in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit bestimmt (s. Abb. 4.16 für  $G' = G'' \Rightarrow \lambda = 1 / f$ ). Abbildung 5.25 zeigt für dispergierte Suspensionen ( $K_S \leq 165 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) die Änderung der relativen Relaxationszeit in Abhängigkeit des effektiven Volumens  $\phi_{\text{eff}}$ . Auffällig ist der schnelle Anstieg der relativen Relaxationszeit der Suspensionsstruktur für  $\phi_{\text{eff}} > 0,53$ . Dieser Anstieg stimmt gut mit der steilen Erhöhung der relativen Viskosität  $\eta_0$  für  $\phi_{\text{eff}} > 0,50$  überein (s. Abbildung 5.21(b)).

Das Ergebnis bestätigt den Kontakt der elektrischen Doppelschichten der Partikel. Die Berührung der Doppelschichten wurde durch die Erniedrigung der Salzkonzentration und der damit verbundenen Erniedrigung des freien mittleren Separationsabstandes zwischen den Partikeln verursacht. Darüber hinaus wird dadurch elastische Energie gespeichert. Die Elastizität der Suspensionen kann durch die Änderung des Speichermoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$  in Abhängigkeit von  $\phi_{\text{eff}}$  analysiert werden, Abbildung 5.26. Man erkennt, dass für  $\phi_{\text{eff}} < 0,535$ ,  $G'' > G'$  ist und für  $\phi_{\text{eff}} > 0,535$ ,  $G' > G''$ . Dies spiegelt die Erhöhung der elektrostatischen Partikelwechselwirkungen mit einem Zunehmenden effektiven Volumens wieder. Die Antwort der Suspensionen ist, als Konsequenz der Erhöhung des ausgeschlossenen Volumens, für  $\phi_{\text{eff}} < 0,535$  überwiegend viskos (flüssigkeitsähnliche

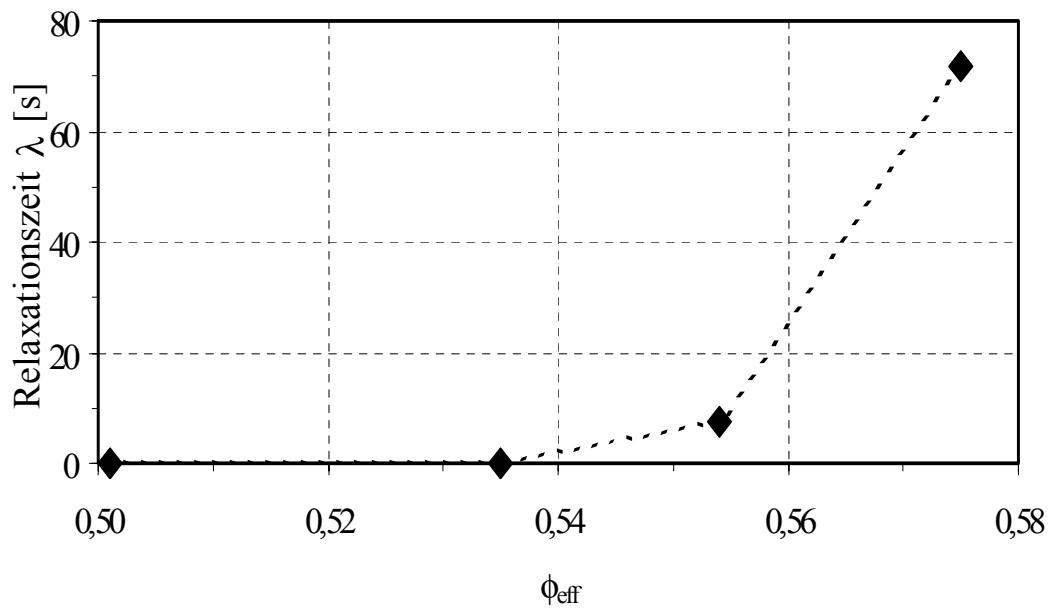


Abbildung 5.25 Relative Relaxationszeit von dispergierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit des effektiven Volumens für Suspensionen mit einer Leitfähigkeit von  $K_S \leq 165 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

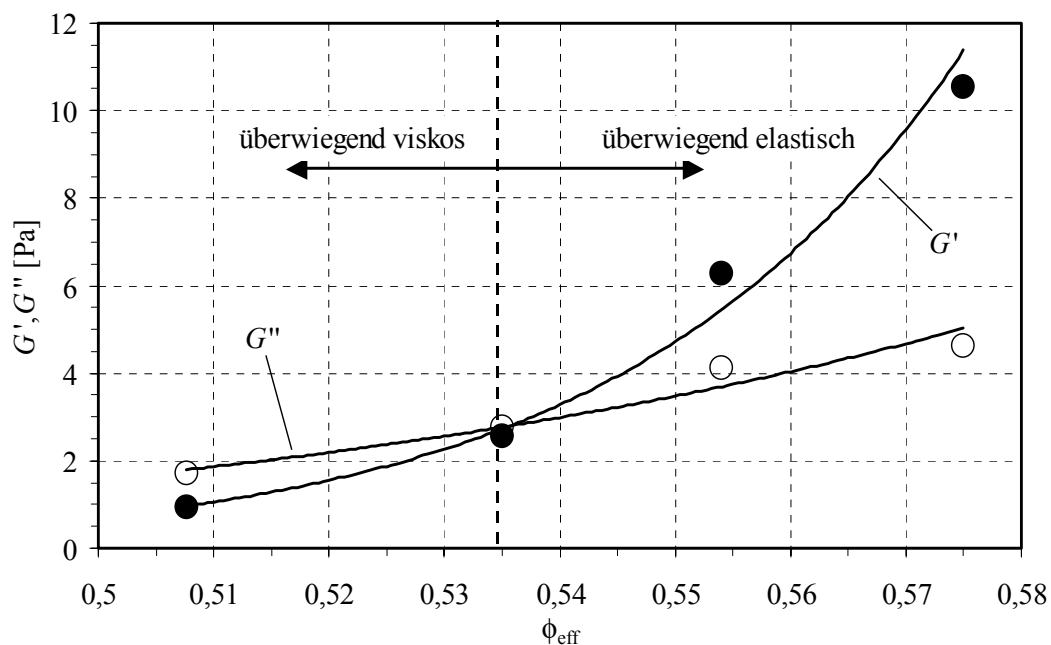


Abbildung 5.26 Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  ( $f = 1\text{Hz}$ ) von dispergierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in Abhängigkeit des effektiven Volumens.



Struktur) und darüber hinaus für  $\phi_{\text{eff}} > 0,535$  aufgrund des Kontaktes der elektrischen Doppelschichten und der gezwungenen Anordnung der Partikel überwiegend elastisch (festkörperähnliche Struktur).

Damit wurde nachgewiesen, wie die viskoelastischen Eigenschaften elektrostatisch stabilisierter Suspensionen bei Änderung des Beitrages der Abstoßungskräfte durch die Leitfähigkeit modifiziert werden können.

## 5.4. Suspensionsstabilität: DLVO-Theorie, elektrische Leitfähigkeit und Viskosität

Eine Abschätzung der kolloidalen Stabilität folgt aus der DLVO-Theorie in Kombination mit experimentellen Messungen der Leitfähigkeit  $K$  bzw. Partikelleitfähigkeit  $K_P$  und kann als Basis für eine Diskussion über die rheologischen Eigenschaften verwendet werden, um das Partikelverhalten bei bestimmten Elektrolytkonzentrationen titrierter Suspensionen zu charakterisieren.

Abbildung 5.27 zeigt  $\eta_0$  und die Partikelleitfähigkeit  $K_P$  als Funktion der Leitfähigkeit des Mediums  $K$ .

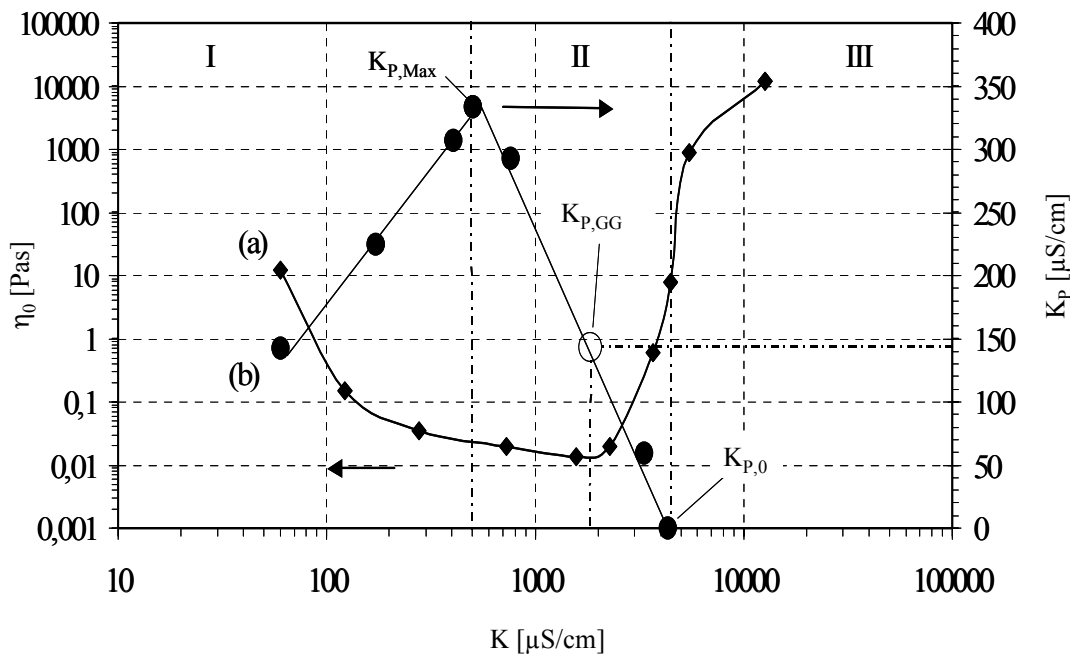


Abbildung 5.27 Viskosität  $\eta_0$  und die Partikelleitfähigkeit  $K_P$  als Funktion der Leitfähigkeit des Mediums  $K$ . Die Bedeutung von  $K_{P,\text{GG}}$  wird auf Seite 119 erklärt.

Diese experimentellen Daten dienen auch als Basis für die Berechnungen der Gesamtwechselwirkungspotentialkurven  $V_{\text{Tot}} / k_B T$  (DLVO-Theorie), die in Abbildungen 5.28.a und 5.28.b dargestellt werden.

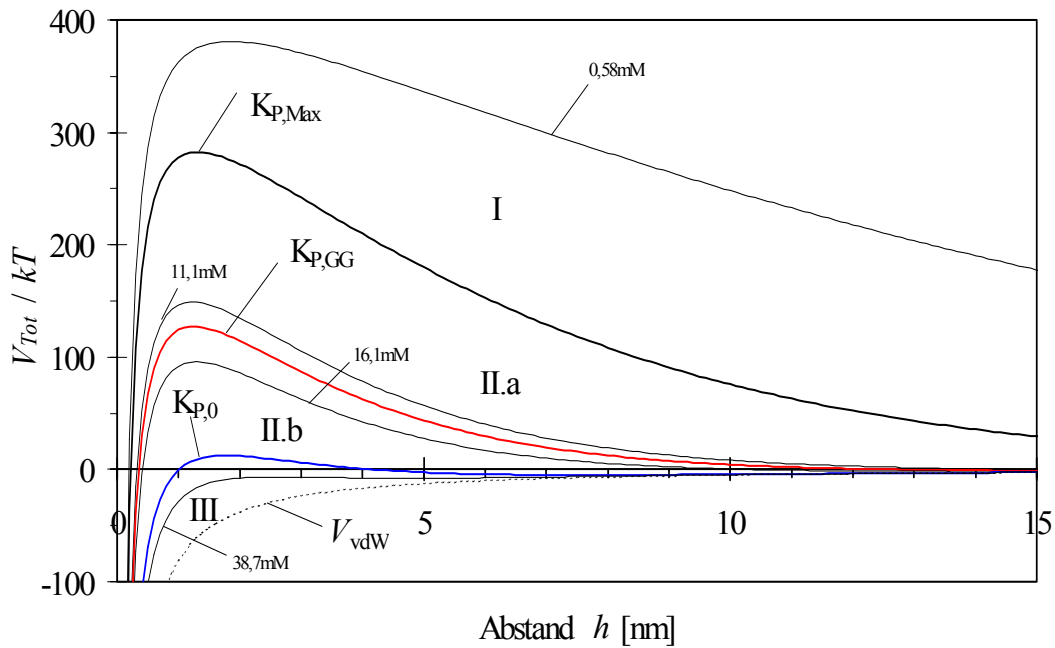


Abbildung 5.28.a Gesamtwechselwirkungspotentialkurven  $V_{Tot} / k_B T$  (DLVO-Theorie) als Funktion des Abstandes der Partikeloberflächen  $h$  bis 15nm für ausgewählte Elektrolyt- und Partikelleitfähigkeiten.

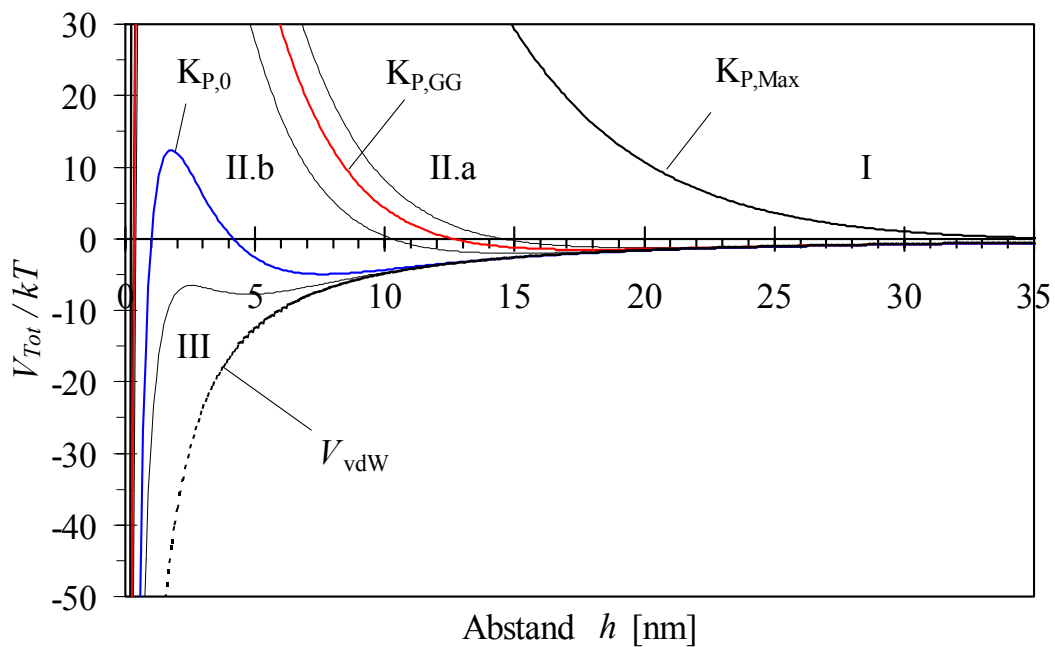


Abbildung 5.28.b Gesamtwechselwirkungspotentialkurven  $V_{Tot} / k_B T$  (DLVO-Theorie) als Funktion des Abstandes der Partikeloberflächen  $h$  bis 35nm für ausgewählte Elektrolyt- und Partikelleitfähigkeiten.

Bei niedrigen KCl-Konzentrationen ( $c_{\text{KCl}} < 3,5\text{mM}$ , entspricht  $500\mu\text{S/cm}$  und  $K = K_{\text{P, Max}}$ ) zeigen die Gesamtwechselwirkungspotentialkurven bei kleinen Abständen ( $\approx 1,5\text{nm}$ ) eine sehr starke Abstoßung ( $> 280k_{\text{B}}T$ , Abbildung 5.28a). Die Partikel befinden sich wegen ihrer weitreichenden Doppelschicht weit auseinander. Dies erklärt die beobachtete Erhöhung der Viskosität aufgrund der starken Überlappung der Doppelschichten mit Erniedrigung der Ionenkonzentration, Abbildung 5.27(a) (Region I). So beträgt beispielweise der Partikelabstand für die Suspensionen mit 0,35 Feststoffvolumenanteil nur  $\approx 30\text{nm}$  während das dominierende abstoßende Potential Abstände  $> 100\text{nm}$  ( $\approx 8 \times \kappa^{-1}$ ) erreicht. Daraus erkennt man die große Bedeutung der Größe der Doppelschicht; für eine Suspension mit 0,58mM KCl entspricht dies einer Doppelschicht-Überlappung von 85%!

Bei  $c_{\text{KCl}} = 3,5\text{mM}$  ( $K = K_{\text{P, Max}}$ ) bildet sich ein flaches sekundäres Minimum (2. Min) von  $-0,2k_{\text{B}}T$  bei 46nm aus (ist in Abbildung 5.28 nicht dargestellt). Diese anziehende Kraft ist klein genug, um alle Partikel-Partikel Verbindungen trotz thermischer Bewegung aufzubrechen. Daher bleibt die Suspension noch stabil ( $V_{\text{Tot, Max}} = 282,4k_{\text{B}}T$ ), aber die Suspensionsstabilität wird ab dieser Ionenkonzentration durch das Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften bestimmt (Region II). Mit weiterer Zugabe von KCl wird das sekundäre Minimum immer tiefer und das Maximum kleiner. Gleichzeitig sinkt die Partikelleitfähigkeit von  $K_{\text{P, Max}}$  bis  $K_{\text{P}} = 0$  und die Viskosität geht in ein Minimum über, Abbildung 5.27. In diesem Bereich variiert nach der DLVO-Theorie  $12,4 \leq V_{\text{Tot, Max}} \leq 282,4k_{\text{B}}T$  und  $-5,0 \leq V_{\text{Tot, 2.Min}} \leq -0,2k_{\text{B}}T$ . Allein aus der DLVO-Theorie kann damit das Viskositätsminimum nicht abgeleitet werden.

Qualitativ betrachtet liegt das Viskositätsminimum in Region II, Abbildung 5.27(a), zwischen  $0,0134 < \eta_0 < 0,0192\text{Pas}$  und korreliert mit den Kurven aus Abbildung 5.28 für  $c_{\text{KCl}}$  zwischen 11,1 und 16,0mM. Dieser Bereich wird auch von  $K_{\text{P}}$  begrenzt und liegt zwischen  $K_{\text{P, Max}}$  und  $K_{\text{P,0}}$ .

Die Ladungen auf den Partikeloberflächen werden für  $c_{\text{KCl}} > 30,5\text{mM}$  ( $K_{\text{P}} > K_{\text{P,0}}$ ) (Region III) von den Gegenionen völlig ausgeglichen und die Partikel leiten gemäß dem Maxwell-Modell nicht mehr.  $V_{\text{Tot, Max}}$  sinkt unter  $10k_{\text{B}}T$  und das 2. Minimum ( $V_{\text{Tot, 2.Min}}$ ) erreicht  $\approx 8k_{\text{B}}T$  bei

38,7mM KCl. Mit weiterer Zugabe von Ionen verschwinden sowohl  $V_{Tot, Max}$  als auch das 2. Minimum und die Suspensionen werden destabilisiert durch die anziehenden Kräfte zwischen den Partikel. Diese starke Änderung der Stabilität der Suspensionen wird durch die rheologischen Messungen bestätigt. In diesem Bereich zeigt die Viskosität mit Erhöhung der Leitfähigkeit einen Wendepunkt (bei  $K_{P,0}$ , Abbildung 5.27). Andere Kenngrößen, um diesen Bereich zu charakterisieren, sind die ab dieser Ionenkonzentration gemessenen Fließgrenzen. Das heißt, nur wenn die gesamten Ladungen der Partikel kompensiert wurden, kann eine perkolative Struktur in der Suspension gebildet werden. Die Suspensionen werden in diesem Bereich (Region III) deshalb als „koaguliert“ bezeichnet. Abbildung 5.29 zeigt schematisch die Korrelation des elektrostatischen Potentials  $V_{Tot}$  (DLVO-Theorie) mit typischen Struktureigenschaften der Suspension.

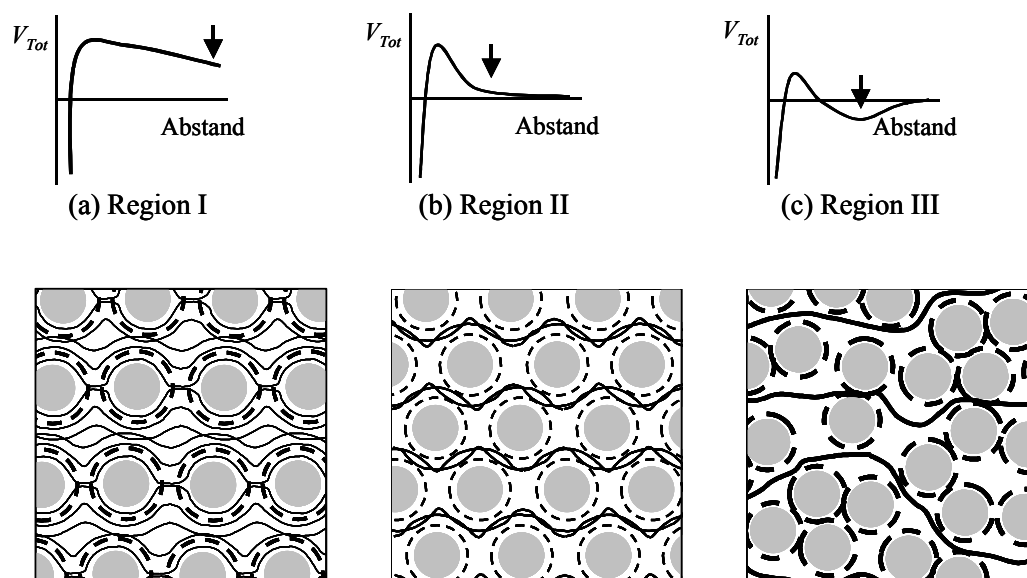


Abbildung 5.29 Typische Struktureigenschaften der Suspension für unterschiedliche Wechselwirkungspotentiale  $V_{Tot}$  : (a) periodische (Region I), (b) disperse (Region II) und (c) perkolative Struktur (Region III). Dabei stellen die Schaubilder unter den Potentialkurven die Suspensionen dar, wobei die grauen Kugeln die  $Al_2O_3$ -Partikel, die gestrichelten Linien die Doppelschicht und die durchgezogenen Linien den elektrischen Feldverlauf repräsentieren. Man erkennt, dass einerseits diese elektrischen Leitungspfade von links (Region I) nach rechts (Region III) dicker werden (was einer Erhöhung der Leitfähigkeit in der Suspensionslösung entspricht) und andererseits eine gleichzeitige Änderung der Partikelstruktur erfolgt.

Nach diesen Erläuterungen ist die Leitfähigkeit der Partikel  $K_P$  ein geeigneter Parameter, um die Stabilität von kolloidalen Suspensionen zu charakterisieren. Dies wurde in Abbildung 5.30 überprüft, wobei die normierten  $V_{\text{Tot, Max}}$ - und  $V_{\text{Tot, 2.Min}}$ -Werte in Abhängigkeit der Partikelleitfähigkeit  $K_P$  aufgetragen wurden. Es wurde eine gute Korrelation zwischen  $K_P$  und dem Gesamtwechselwirkungspotential gefunden. Mit Erhöhung von  $K_P$  nimmt  $V_{\text{Tot, Max}} / k_B T$  zu und  $V_{\text{Tot, 2.Min}} / k_B T$  fällt ab (Abbildung 5.30). Die Kurven weisen einen Kreuzungspunkt auf, an denen die normierten Wechselwirkungspotentiale  $V_{\text{Tot, Max}} / k_B T$  und  $V_{\text{Tot, 2.Min}} / k_B T$  gleich sind; die entsprechende Leitfähigkeit wird mit  $K_{P,GG}$  (Gleichgewicht) bezeichnet. Die Partikel befinden sich bei dieser bestimmten Leitfähigkeit in einem Gleichgewichtsabstand, wobei sie dieselbe Wahrscheinlichkeit haben, vom Gesamtwechselwirkungspotential angezogen oder abgestoßen zu werden. Für Partikelleitfähigkeiten oberhalb von  $K_{P,GG}$  dominiert das  $V_{\text{Tot, Max}} / k_B T$  (Region II.a) und unterhalb das  $V_{\text{Tot, 2.Min}} / k_B T$  (Region II.b).

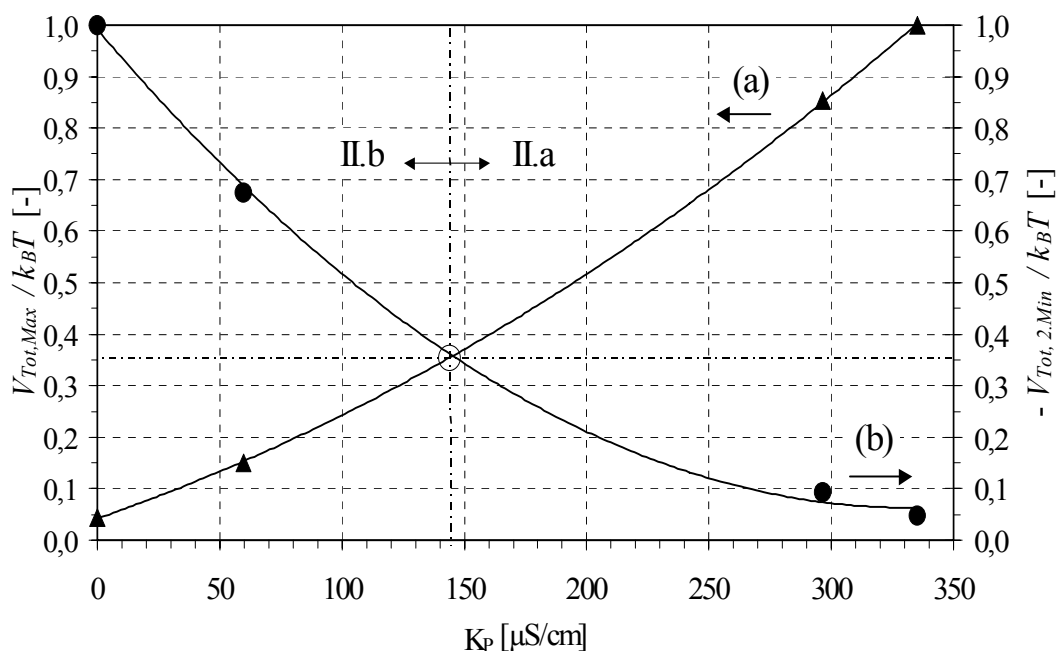


Abbildung 5.30 Gesamtwechselwirkungspotential  $V_{\text{Tot, Max}} / k_B T$  (a) und  $V_{\text{Tot, 2.Min}} / k_B T$  (b) (aus DLVO-Theorie) als Funktion der Partikelleitfähigkeit  $K_P$ .

Ferner besteht eine Beziehung zwischen dem dargestellten Verhalten und der Viskosität in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit des Mediums  $K$ . Der  $K_{P,GG}$ -Wert wurde deshalb auch in

Abbildung 5.27(b) aufgetragen. Die Viskosität weist bei  $K = K_{P,GG}$  ein Minimum auf und steigt für  $K > K_{P,GG}$  aufgrund des Anstieges der anziehenden Kräfte und für  $K < K_{P,GG}$  aufgrund des Anstieges der abstoßenden Kräfte. Die Suspensionen werden in der Region II.a als „dispergiert“ bezeichnet und in der Region II.b als „reversibel koaguliert“. Die Strukturen dieser Suspensionen lassen sich dadurch charakterisieren, dass bei dominierend abstoßenden bzw. dominierend anziehenden Wechselwirkungskräften sich eine „periodische-“ oder eine „flüssigkeitsähnliche“ Struktur ausbildet, wie die statischen als auch dynamischen rheologischen Messungen gezeigt haben.

Die für  $K = K_{P,GG}$  entsprechende Ionenkonzentration beträgt 12,9mM KCl. Das entsprechende aus der DLVO-Theorie (Abbildung 5.28) berechnete Gesamtwechselwirkungspotential beträgt  $V_{Tot, Max} = 127k_B T$  bei  $\sim 1\text{nm}$  und das sekundäre Minimum  $V_{Tot, 2.Min} = 1,5k_B T$  bei  $\sim 17\text{nm}$ .

In der Literatur wird einerseits berichtet, dass  $V_{Tot, Max}$  größer als  $\approx 10 - 20k_B T$  (entspricht einem Stabilitätsquotienten von  $W \approx 10^5$ ) und das 2. Minimum  $V_{Tot, 2.Min} \approx 1 - 2k_B T$  (Lewis\_2000; Sigmund\_2000) betragen müssen, um eine kinetische Stabilität der kolloidalen Suspensionen zu gewährleisten. Andererseits bilden die Partikel für ein  $-V_{Tot, 2.Min} \approx 2 - 20k_B T$  schwache Aggregate und die Suspension wird von anziehenden Wechselwirkungen dominiert (Lewis\_2000). Dies stimmt mit den in Abbildung 5.27 dargestellten experimentellen Ergebnissen und mit der in Abbildung 5.28 dargestellten Gesamtwechselwirkungspotentialkurve (besonders für  $K_{P,GG}$ ) überein.

Der Abstand  $h_{2.Min} \cong 17\text{nm}$  des  $V_{Tot, 2.Min}$  entspricht in diesem System für ein Partikelpaar einer Gleichgewichtsposition, d.h., die Partikel sind im Mittel ca. 34nm voneinander entfernt. Ein Vergleich mit dem berechneten Abstand  $d_{SA}$  (Gleichung 5.4) von 30nm für Feststoffgehalte von 0,35 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die Berechnung basiert auf der Annahme, dass bei dieser Salzkonzentration  $d_{SA} \cong 2 * h$  ist, so dass  $h$  ein Wert von  $\sim 15\text{nm}$  hat.

## 6. Zusammenfassung

Während der Herstellung einer Suspension kommen die keramischen Partikel mit Wasser in Kontakt, weshalb auf der Partikeloberfläche auf Grund der Wechselwirkung mit Ionen der Lösung elektrische Ladungen entstehen. Dadurch bildet sich eine flüssig-fest Grenzfläche aus, die sowohl die einzelnen als auch kollektiven Eigenschaften der Partikel vollständig modifiziert. Das Ziel dieser Arbeit war eine umfassende Charakterisierung des Aufbaus der elektrischen Tripelschicht, um daraus einen auf den elektrischen Eigenschaften basierten Prozessparameter zu gewinnen, mit dem die Zusammenhänge zwischen dem mechanischen Verhalten, der Struktur und der Stabilisierung konzentrierter Suspensionen analysiert werden können. Um alle Änderungen der Partikeloberfläche, hervorgerufen durch die elektrische Tripelschicht, zu erfassen, wurden in dieser Arbeit elektrische und mechanische Messungen durchgeführt. Die elektrische Leitfähigkeit der Suspensionen wurde anhand verschiedener Salz- und Feststoffkonzentrationen studiert und die Partikelleitfähigkeit auf der Basis des Maxwell-Modells bestimmt. Zusätzlich wurde die statisch- und dynamisch-elektrokinetische Beweglichkeit mit variierenden pH-Werten und Salzkonzentrationen analysiert. Somit konnte die Partikel-Tripelschicht-Einheit komplett charakterisiert werden. Das Ausmaß der makroskopischen Wechselwirkung zwischen den Partikeln und zwischen Partikeln und der Lösung wurde durch statisch- und dynamisch-rheologische Messungen konzentrierter Suspensionen analysiert. Es konnten in Abhängigkeit von der Salzkonzentration drei verschiedene Suspensionsstrukturen, die in ihrem resultierenden Fließverhalten übereinstimmen, identifiziert werden: (i) periodische Strukturen (strukturviskos ohne scheinbare Fließgrenze, geringe Salzkonzentration), (ii) flüssigkeitsähnliche Strukturen (quasi-Newtonisch, mittlere Salzkonzentration) und (iii) perkolative Strukturen (nicht-linear plastisch, hohe Salzkonzentration). Allein durch die Variation der Salzkonzentration konnte das vielfältige Verhalten konzentrierter, keramischer Suspensionen aufgezeigt werden.

### *Elektrische Leitfähigkeit*

Zunächst wurde der Einfluss von Salzkonzentration und Feststoff-Volumenanteil auf die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen untersucht. Es wurde gezeigt, dass in einer Suspension sowohl die freien Ionen als auch die Partikel mit hoher Oberflächenladung bei



einem angelegten elektrischen Feld als Ladungsträger wirken können. Einerseits wird der Ladungstransport vorwiegend durch die elektrische Doppelschicht und andererseits durch die freien Ionen in der Lösung erfolgen. Der dominierende Leitungspfad wird über die Relation der Phasenleitfähigkeit  $\alpha$  bestimmt, die anhand des Maxwell-Modells abgeleitet wurde. Damit kann mit Erhöhung der Feststoffkonzentration die Leitfähigkeit der Suspension steigen ( $\alpha > 1$ ), konstant bleiben ( $\alpha = 1$ ) oder abnehmen ( $\alpha < 1$ ). Daraus wurde die Partikelleitfähigkeit  $K_P$  bestimmt. Die Partikelleitfähigkeit steigt mit zunehmender Salzkonzentration bis zu einem Maximalwert ( $K_{P,Max}$ ), um dann mit weiter Salzzugabe abzunehmen, bis die Partikeloberfläche nicht mehr leitfähig ist ( $K_P = 0$ ).

### *Elektrokinetische Beweglichkeit und Zetapotential*

Die aus der Partikelleitfähigkeit gewonnenen Kenntnisse zeigen, dass die Bestimmung des Zetapotentials aus der Partikelbeweglichkeit durch die zur Verfügung stehenden Modelle keine vollständige Antwort liefern. Sowohl durch statisch- als auch dynamisch-elektrokinetische Beweglichkeitsmessungen ließen sich für Partikel mit leitfähiger Sternschicht kein vernünftiges Zetapotential bestimmen, d.h., das Zetapotential für  $K_P < K_{P,Max}$  entspricht nicht dem effektiven elektrischen Potential der Partikel. Das Zetapotential weist mit Erhöhung der Salzkonzentration oder mit Änderung des pH-Wertes Extremwerte auf. Diese konnten mit der Partikelleitfähigkeit korreliert werden und ermöglichten Aussagen über zum Entstehungsprozess der elektrischen Tripelschicht. Die Partikelleitfähigkeit gibt Aufschluss darüber, wann die Kompression der diffusen Schicht einsetzt und beweist, wie wichtig die Messungen der Leitfähigkeit für eine konsistente elektrische Charakterisierung der Partikel ist. Zusätzlich wurde bewiesen, dass die Adsorption von Chlorionen an der Partikeloberfläche keine Änderung des isoelektrischen Punktes (IEP) verursachte, was einer rein elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Gegenionen und Partikeloberfläche entspricht. Es wurde auch gezeigt, dass die Erhöhung der Salzkonzentration nicht nur eine Erniedrigung des Zetapotentials zur Folge hat, sondern vor allem auch eine starke Beschränkung der Reichweite der diffusen Schicht in Richtung der Lösung verursacht. Die Bedeutung dieser Tripelschicht-Reichweite für die Partikelstabilität ist aus dem Verlauf des hydrodynamischen Durchmessers  $H_D$  in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit deutlich

geworden. Es zeigt im Wesentlichen, dass ein hohes Zetapotential eine notwendige, aber nicht ausreichende Bedingung für die kolloidale Stabilität feinverteilter Partikel ist.

### *Rheologische Eigenschaften*

Die Auswirkungen der bei Variation der Salzkonzentration verursachten mikroskopischen Änderungen der Partikel, d.h. Partikelleitfähigkeit und effektiver Radius, wurden mit dem Fließverhalten und den Suspensionsstrukturen korreliert.

Die Suspensionen verhalten sich für geringe Salzkonzentrationen ähnlich wie viskoelastische Flüssigkeiten (periodische Struktur). Dadurch kann elastische Energie gespeichert werden und unter Scherungskräften weisen sie eine Strukturviskosität ohne scheinbare Fließgrenze auf. Es wurde gezeigt, dass je dicker die elektrische Tripelschicht für einen konstanten Partikelradius ist, desto größer ist das um die Partikel ausgeschlossene Volumen. Durch das Krieger-Dougherty-Modell wurde die Ruhestruktur der Suspensionen mit dem effektiven Volumen  $\phi_{\text{eff}}$  und der relativen Viskosität  $\eta_{0,r}$  angepasst. Ein Maximum in der effektiven Feststoffkonzentration  $\phi_{\text{eff,Max}}$  von  $\sim 0,58$  wurde ermittelt, d.h., die Partikel im untersuchten Salzkonzentrationsbereich haben sich trotz ihrer dicken elektrischen Tripelschicht (Softkugel) als Hartkugeln verhalten. Bei sinkender Salzkonzentration steigt gleichzeitig der Debye-Längen Parameter  $\kappa^{-1}$  und der mittlere Abstand,  $d_{\text{SA}}$ , zwischen den Partikeln verringert sich. Nur wenn der mittlere Abstand der Partikel ca. doppelt so groß ist wie die Dicke der elektrischen Tripelschicht,  $d_{\text{SA}} \cong 2 * \kappa^{-1}$ , können die Suspensionen wegen der Umordnung der Partikel elastische Energie speichern. Diese Elastizität der Suspensionen wurde durch die Änderung des Speichermoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$  und die Erhöhung der relativen Relaxationszeit  $\lambda$  in Abhängigkeit von  $\phi_{\text{eff}}$  bestätigt. Um die Strukturviskosität der Suspension zu charakterisieren, wurde die reduzierte Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{\text{red}}$  eingeführt. Daraus wurde die konzentrationsabhängige Diffusion der Partikeln für  $\eta_{0,r}$  abgeleitet, was für die Péclet-Zahl  $Pe$  nicht möglich war.

Die Suspensionen verhalten sich für höhere Salzkonzentrationen wie eine nicht-linear plastische Flüssigkeit (perkolative Struktur), die unter dem Einfluss von Scherkräften eine Strukturviskosität mit scheinbarer Fließgrenze  $\tau_{\text{sFG}}$  aufweisen. Gemäß des Herschel-Bulkley-Modells änderten sich durch die Erhöhung von  $\tau_{\text{sFG}}$  und  $k_1$  die Suspensionseigenschaften von

periodisch zu perkolativ. Diese Analyse bestätigt, dass die Erhöhung der Salzkonzentration auf einer kolloidalen ( $\Delta k_1 \sim 450\%$ ) statt viskosen ( $\Delta n \sim 8\%$ ) Antwort der Suspension beruht, d.h., die interpartikulären Bindungskräfte wurden erhöht während die Agglomerate sich in ihrer Form und Dimension kaum geändert haben.

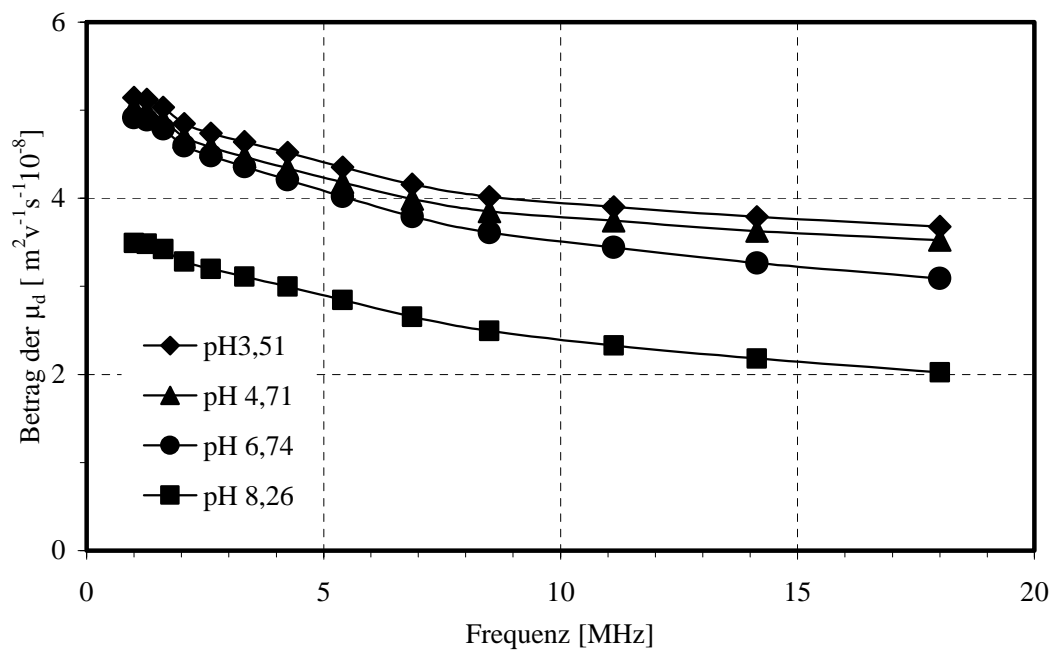
### *Stabilität der Suspensionen*

Die Partikelleitfähigkeit  $K_p$  zeigt mit der DLVO-Theorie eine sehr gute Übereinstimmung. Es ist gelungen, aus den Gesamtwechselwirkungspotentialkurven  $V_{\text{Tot}} / kT$  in Kombination mit  $K_p$  für den gesamten Salzkonzentrationsbereich ein quantitatives Ausmaß der Suspensionsstabilität zu ermitteln. Aus der normierten Wechselwirkungspotentialkurve wurde in Abhängigkeit von  $K_p$  ein Energieminimum (Gleichgewicht) bestimmt, wobei diese Leitfähigkeit einer kinetischen Stabilität kolloidaler Suspensionen entspricht. Die Partikel befinden sich bei dieser Leitfähigkeit,  $K_{p,GG}$ , in einem Gleichgewichtsabstand, wobei sie dieselbe Wahrscheinlichkeit haben, vom Gesamtwechselwirkungspotential angezogen oder abgestoßen zu werden. Die relative Viskosität  $\eta_{0,r}$  weist bei  $K = K_{p,GG}$  ein Minimum auf und steigt für  $K > K_{p,GG}$ , aufgrund des Anstieges der anziehenden Kräfte (reversibel koagulierte Suspension) und für  $K < K_{p,GG}$  aufgrund des Anstieges der abstoßenden Kräfte (dispergierte Suspension). Die Existenz von drei verschiedenen Suspensionsstrukturen (periodisch, flüssigkeitsähnlich und perkolativ) wurde in Abhängigkeit von der Salzkonzentration auch durch die DLVO-Theorie mit Hilfe der Partikelleitfähigkeit  $K_p$  bestätigt.

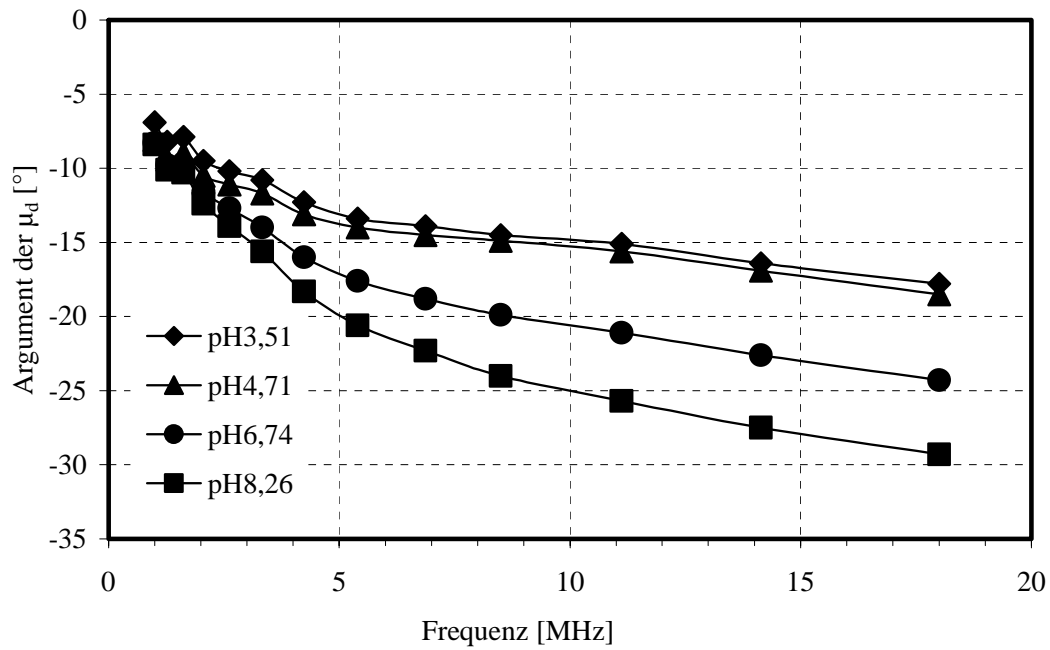
## Anhang

### A1 Elektroakustophorese $\mu_d$ (dynamische Messungen) von $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Einfluss der Suspensionsvorbereitungsmethode

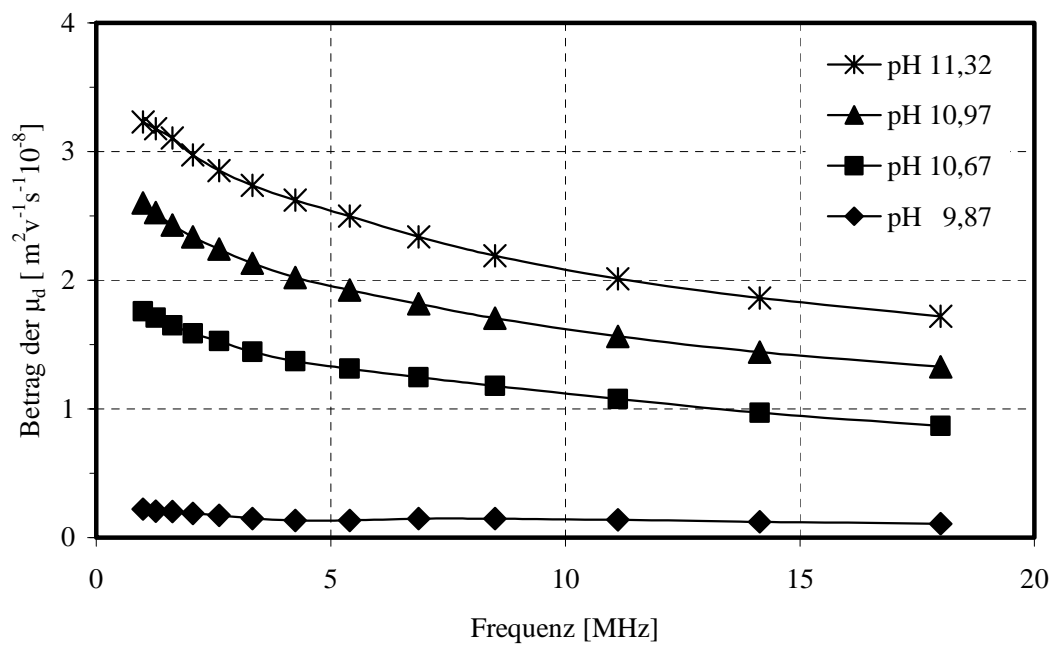
Hier sind die Ergebnisse für ab  $\text{pH} = 3$  titrierte Suspensionen, die den Abschnitt 4.2.2.3 ergänzt, dargestellt.



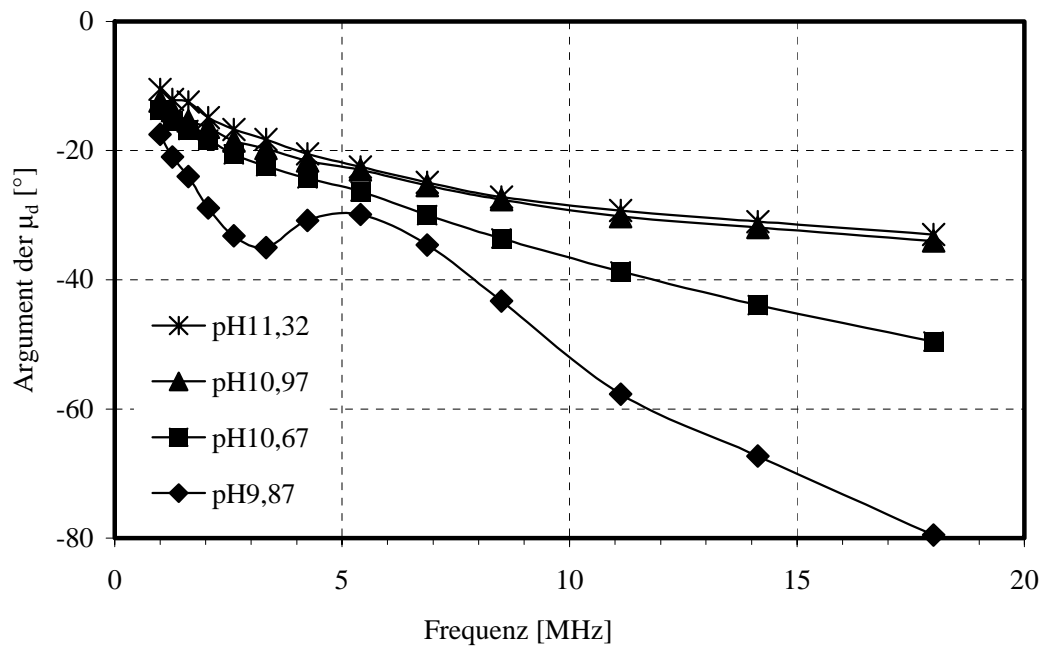
A.1 Betrag der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz in ab  $\text{pH} = 3$  titrierten Suspensionen für verschiedene  $\text{pH}$ -Werten.



A.2 Argument der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz in ab pH =3 titrierten Suspensionen für verschiedene pH-Werten.



A.3 Betrag der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz in ab pH =3 titrierten Suspensionen für verschiedene pH-Werten.



A.4 Argument der dynamischen Beweglichkeit  $\mu_d$  in Abhängigkeit der Frequenz in ab pH =3 titrierten Suspensionen für verschiedene pH-Werten.

# Literaturverzeichnis

(Atkins\_2000) Atkins, P. W., Physikalische Chemie, 1. Auflage (in German), VCH, Germany, 1987.

(Barchini\_1995) Barchini, R., Saville, D. A., Dielectric response measurements on concentrated colloidal dispersions, *J. Coll. Interf. Sci.*, **173**, 86-91, 1995.

(Barnes\_1989) Barnes, H.A., Hutton, J.F., und Walters, K., „An introduction to rheology”, *Rheology Ser 3.*, Elsevier, Amsterdam, 1989

(Batchelor\_1977) Batchelor, G.K., The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *J. Fluid Mech.*, 83, 97-117, 1977

(Beattie\_2000) Beattie, J. K. und Djerdjev, A., Rapid Electroacoustic Method for Monitoring Dispersion: Zeta Potential Titration of Alumina with Ammonium Poly(methacrylate), *J. Am Ceram. Soc.*, 83, [10], 2360-2364, 2000

(Bergström\_1992) Bergström, L., Schilling, C.H., Aksay, I.A. Consolidation behaviour of flocculated alumina suspensions . *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 3305-14, 1992.

(Binner\_1998) Binner, J.G.P., Murfin, The Effect of Temperature, Heating Method and State of Dispersion on the Vacuum Filter Casting of Alumina Suspensions, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 791-798, 1998.

(Bunville\_1984) Bunville, L.G., Commercial Instrumentation for Particle Size Analysis. In *Modern Methods of Particle Size Analysis*, ed. Barth, H.G., *Chemical Analysis*, Vol. 73, 1-91, John Wiley & Sons, New York, 1984.

(Chabalgoity\_1991) Chabalgoity, A., Martin, A., Galisteo, F., Hidalgo-Alvarez, R., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 84, 416, 1991.

(Chang\_1994) Chang, J.C., Lange, F.F., Pearson, D.S., Viscosity and Yield Stress of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slurries Containing Large Concentrations of Electrolyte, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [1], 19-26, 1994.

(Chapman\_1913) Chapman D.L., A contribution to the theory of electrocapillarity, *Phil. Mag.* Vol. 25, p.475. 1913.

(Churaev\_1985) Churaev, N.V. und Derjaguin, B.V., Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films, *J. Coll. Interf. Sci.* 103, 542-553, 1985.

(De La Rue\_1959) De La Rue, R.E., Tobias, C.W., On the conductivity of dispersions, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 827-833, 1959.

(Derjaguin und Landau\_1941) Derjaguin, B. und Landau, L., A theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the coalescence of strongly charged particles in electrolyte solution. *Acta Phy-Chim USSR*, 14, 1941

(Derjaguin\_1989) Derjaguin, B.V. und Churaev, N.V., *Colloids Surfaces* 41, 223, 1989.

(Dobias\_1993) Dobiáš, B., "Coagulation and Flocculation" Marcel Decker, Inc., New York, 1993

(Dukhin\_1995) Dukhin, S.S., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 61, 17, 1995.

(Dukhin\_1993) Dukhin, S.S., Non-equilibrium electric surface phenomena, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 44, 1, 1993.

(Einstein\_1906) Einstein, A. Eine neue Bestimmung der Moleküldimension. *Ann. Phys.* 19, 289-306, 1906



(Franks\_2001) Franks, G.V., Lange, F.F., Plastic clay-like flow stress of saturated advanced ceramic powder compacts, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 893-899, 2001.

(Franks\_1999) Franks, G.V., Lange, F.F., Mechanical behavior of saturated, consolidated, alumina powder compacts: effect of particle size and morphology on the plastic-to-brittle transition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146, 5-17, 1999.

(Franks\_1996) Franks, G.V., Lange, F.F., Plastic-to-Brittle Transition of saturated Alumina powder compacts, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [12], 3161-68, 1996.

(Gitzen\_1979) Gitzen, W.H., Alumina as a ceramic material. The American Ceramic Society University Press, Columbus, Ohio, 1979

(Gouy\_1917) Gouy, G., Electrocapillarity function, *Ann. Physique*, 7, 129-184, 1917.

(Gouy\_1910) Gouy, G., Constitution of electric charge at the surface of an electrolyte, *J. de Physique*, 9, 457-467, 1910.

(Griffiths\_1981) Griffiths, D.A., Fuerstenau, D.W., The effect of pH and Temperature on the heat of immersion of Alumina, *J. Coll. Interf. Sci.*, 80, 271-283, 1981.

(Helmholtz\_1879) Helmholtz H., Studien über elektrische Grenzschichten, *Annalen der Physik und Chemie*, 7, 337-382, 1879.

(Henry\_1931) Henry D.C., The Cataphoresis of Suspended Particles. Part 1. The Equation of Cataphoresis, *Proc. Royal Soc. London*, 133A, 106-129, 1931.

(Hidalgo-Alvarez\_1996) Hidalgo-Alvarez R., Martin A., Fernandez A., Bastos D., Martinez F., de las Nieves F.J., Elektrokinetic Properties, Colloidal Stability and Aggregation Kinetics of Polymer Colloids, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 67, 1-118, 1996.

(Hidber\_1997) Hidber, P.C., Graule, T.J., Gauckler, L.J., Influence of dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina, J. Eur. Ceram. Soc., 17, 239-249, 1997.

(Hiemenz\_1986) Hiemenz, P. C., Principles of colloid and surface chemistry, 2° Edition, p. 751. New York. 1986.

(Horn\_1990) Horn, R.G., Surface Forces and their action in ceramic materials , J. Am. Ceram. Soc., 73, 5, 1117-1135, 1990.

(Hückel\_1924) Hückel E., Debye P., Die Kataphorese der Kugel, Physik. Z., 25(3), 204-210, 1924.

(Hunter\_1993) Hunter, R.J., Introduction to colloid science, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1993.

(Hunter\_1981) Hunter, R.J., Zeta potential in colloid science. Principles and applications. Academic Press, London, 1981.

(Israelachvili\_1992) Israelachvili, J.N., Intermolecular and surface forces, 2nd Edition, Academic Press Limited, London, 1992.

(Jacobasch\_1983) Jacobasch H.J., Kaden H., Elektrokinetische Vorgänge - Grundlagen, Meßmethoden, Anwendungen, Z. Chem., 23(3), 81-91, 1983.

(James\_1979) James A.M., Electrophoresis of Particles in Suspensions, Surface and Colloid Sci., 11(4), 121-185, 1979.

(Krell\_2003) Krell, A., Blank, P., Ma, H. Hutzler, T., van Bruggen, M.P.B., Apetz, R., Transparent sintered corundum with high hardness and strength. J. Am. Ceram. Soc., 86, 12-18, 2003.

(Krieger\_1985) Krieger, I.M., Rheology of polymer colloids. Polymer Colloids, Elsevier, N.Y., 1985.

(Krieger\_1972) Krieger, I.M., Rheology of monodisperse latices, Adv. Colloid. Interface Sci. 3, 11-136, 1972.

(Krieger\_Eguiluz\_1976) Krieger, I.M., Eguiluz, M., The second electroviscous effect in polymer latices. Trans. Soc. Rheology, 20 [1], 29-45, 1976.

(Lagaly\_1997) Lagaly, G., Schulz, O., Zimehl, R., Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Steinkopff Verlag, Darmstadt. 1997.

(Lange\_1989) Lange, F.F., Powder processing science and technology for increased reliability. J. Am. Ceram. Soc., 72, 3-15, 1989.

(Lee\_1994) Lee, B.I., Pope, E.J.A., Chemical Processing of Ceramics, Marcel Dekker Inc., New York, 1994

(Lewis\_2000) Lewis, A.J., Colloidal processing of ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2341-59, 2000

(Lu\_2000) Lu, P.K., Lannutti, J.J., Density gradients and sintered dimensional tolerance in compacts formed from spray-dried alumina. J. Am. Ceram. Soc., 83, 1393-98, 2000.

(Lyklema\_1991) Lyklema, J. Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol1. Academic Press Limited, London.1991.

(Macosko\_1994) Macosko, C., "Rheology: Principles, Measurements and Applications", VHC, New York, 1994.

(Mattern\_2001) Mattern, A., Oberacker, R., Hoffmann, M.J. Influence of Grade of Agglomeration and Green Body Liquid Saturation on Bending Strength and Fracture Toughness of Slip-Cast Alumina. Proceedings of the 7th Conference & Exhibition of the Ceramic Society, Key Engineering Materials Vols. 206-213, Brugge, Belgium, 641-644, 2001.

(Maxwell\_1904) Maxwell, J.C., A Treatise on Electricity and Magnetism, 3rd Ed., Vol. 1, Clarendon Press, Oxford, 435-441, 1904.

(Moreno\_1992) Moreno, R., The role of lip additives in tape-casting technology: Part I – Solvents, Am. Ceram. Soc. Bull., 71[10], 1521-1531, 1992.

(Müller\_1996) Müller, R.H., Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH Stuttgart, 1996.

(Nommensen\_1999) Nommensen, P.A., Duits, M.H.G., van den Ende, D. und Mellema, J. Steady shear behavior of polymerically stabilized suspensions: experiments and lubrication based modeling. Physical Review E, 53[3], 3147-3154, 1999.

(O'Brien\_1995) O'Brien, R.W., Cannon, D.W. und Rowlands, W.N., Electroacoustic determination of particle size and zeta potential, J. Coll. Interf. Sci., 173, 406-418, 1995.

(O'Brien\_1990) O'Brien, R.W., The electroacoustic equations for a colloidal suspension, J. Fluid Mech., 212, 81-93, 1990

(O'Brien\_1988) O'Brien R W., Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles, J. Fluid Mech., 190, 71-86, 1988.

(O'Brien\_1978) O'Brien W., White L.R., Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 74(2), 1607-1626, 1978.

(Onsager\_1926) Onsager L., Zur Theorie der Elektrolyte I, Phys. Z., 27, 388-392, 1926.

(Pahl\_1991) Pahl, M. Gleissle, W., Laun, H.-W. Praktische Rheologie der Kunststoff und Elastomer, VDI, 1991.

(Pugh\_1994) Pugh, R.J. und Bergström, L., Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing. Surfactant Science Series, vol.51., New York, N.Y., Marcel Dekker, 1994.

(Quemada\_1989) Quemada, D., An overview of recent results on rheology of concentrated colloidal dispersions, Progr. Colloid. Polym. Sci. 79, 112-119, 1989.

(Rowlands\_1995) Rowlands, W.N. und O'Brien, R.W., The dynamic mobility and dielectric response of kaolinite particles, J. Coll. Interf. Sci., 175, 190-200, 1995.

(Russel\_1991) Russel, W.B. et.al., Colloidal Dispersions, Cambridge University Press, New York, 1991.

(Semenikhin\_1975) Semenikhin, N.M., Dukhin, S.S., Kolloidnyi Z., 37, 1123, 1975.

(Shi\_2000) Shi, J-L., Zhang, J.D., Compaction and sintering behavior of bimodal alumina powder suspensions by pressure filtration. J. Am. Ceram. Soc., 83, 737-42, 2000.

(Sigmund\_2000) Sigmund, W.M., Bell, N.S., Bergström, L., Novel powder-processing methods for advanced ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 83, 1557-74, 2000.

(Smith\_1995) Smith, P.A., Haber, R.A., Effect of particle packing on the filtration and rheology behavior of extended size distribution alumina suspensions, J. Am. Ceram. Soc., 78, 1737-44, 1995.

(Smoluchowski\_1905) Smoluchowski von M., Zur Theorie der elektrischen Kataphorese und der Oberflächenleitung, Physikalische Z., 6, 529-531, 1905.

(Sprycha\_1989) Sprycha, R., Electrical double layer at alumina/Elektrolyte Interface. I. Surface charge and zeta potential. *J. Coll. Interf. Sci.*, 127, 1-11, 1989.

(Stern\_1924) Stern O., Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 30, 508-516, 1924.

(Streng\_1978) Sonntag, H., Streng, K., *Coagulation Kinetics and Structure Formation*. Plenum press, New York, 1987.

(Tadros\_1989) Tadros, Th.-F. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 79, 120-127, 1989.

(Turner\_1976) Turner, J.C.R., Two-Phase conductivity: The electrical conductance of liquid-fluidized beds of spheres, *Chem. Eng. Sci.*, 1976, **31**, 487-492.

(Velamakanni\_1994) Velamakanni, B.V., Lange, F.F., Zok, F.W., Pearson, D.S., Influence of interparticle forces on the rheological behaviour of pressure-consolidated alumina particle slurries. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 216-20, 1994.

(Velamakanni\_1991) Velamakanni, B.V., Lange, F.F., Effect of interparticle potentials and sedimentation on particle packing density of bimodal particle distributions during pressure filtration. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 166-72, 1991.

(Verveij und Overbeek\_1948) Verveij, E.J.W., Overbeek, J.Th.G., "Theory of the stability of lyophobic colloids", Elsevier, Amsterdam, 1948

(Wette\_2001) Wette, P., Schöpe, H.J., Biehl, R. und Palberg, T., Conductivity of deionized two-component colloidal suspensions. *Journal of chemical physics* 114 [114] 7556-62, 2001.

(Wiersema\_1966) Wiersema P.H., Loeb A.L., Overbeek J.Th.G., *J. Coll. Interf. Sci.*, 22, 78-99, 1966.

(Wyss\_2002) Wyss, H.M., Hütter, M., Müller, M., Meier, L.P., Gauckler, L.J., Quantification of Microstructure in Stable and Gelated Suspensions from Cryo-SEM, *J. Coll. Interf. Sci.* 248, 340-346, 2002.

(Yanez\_1999) Yanez, J.A., Laarz, E. Bergstöm, L., Viscoelastic Properties of Particle Gels. *J. Coll. Interf. Sci.* 209, 162-172, 1999.

(Yanez\_1996) Yanez, J.A., Shikata, T. , Lange, F.F., Pearson,D.S., Shear Modulus and Yield Stress Measurements of Attractive Alumina Particle Networks in Aqueous Slurries. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2917-24, 1996.

(Yeh\_1988) Yeh, T-S., Sacks, M.D., Low temperature sintering of aluminium oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 841-44, 1988.