

W. Pabst / E. Gregorová

Charakterizace částic a částicových soustav

VŠCHT Praha 2007

Tyto studijní materiály vznikly v rámci projektu FRVŠ 674 / 2007 F1 / b
Tvorba předmětu "Charakterizace částic a částicových soustav".

CPPS-1. Úvod – Velikost částic a ekvivalentní průměry

1.0 Úvod

Velikost částic je jedním z nejdůležitějších parametrů v materiálové vědě a technologii, stejně jako v jiných odvětvích vědy a technologie, od medicíny, farmakologie a biologie až k energetice a k ekologickým disciplínám. V této úvodní části podáváme přehled o obsahu tohoto předmětu a definujeme nejdůležitější míry velikosti, tzv. ekvivalentní průměry.

1.1 Stručný průvodce obsahem předmětu

Předmět se zabývá charakterizací jednotlivých částic (velikost, tvar, povrch) i jejich soustav. Teoretickým základem bude statistika malých částic. S výjimkou síťového rozboru (který víceméně ztratil svůj původní význam jako analytická metoda k určení rozdělení velikosti částic, ačkoliv nadále zůstává důležitou metodou k třídění částicových soustav), probereme detailně většinu důležitých metod k měření rozdělení velikosti částic, a to především

- *sedimentační metody,*
- *laserovou difrakci,*
- *mikroskopickou obrazovou analýzu,*

a *jiné metody* (dynamický rozptyl světla, Coulterův princip, optické čítání částic, analýzu rentgenových linií, adsorpční techniky a rtuťovou porozimetrii). Ohledně obrazové analýzy odkazujeme posluchače také na náš předmět "Mikrostruktura a vlastnosti porézních materiálů" na VŠCHT Praha, který je do jisté míry komplementární a doplňující k tomuto předmětu, a ve kterém probíráme další aspekty obrazové analýzy.

Dvě poslední části předmětu se týkají aktuálních aspektů (*aerosoly a nanočástice, reologie suspenzí a nanofluidy*), které sahají od potenciálních zdravotních rizik spojených s nanočásticemi, dále přes meteorologii a ekologii až k teorii suspenzí anizometrických částic.

Vedle specifických dodatků k vybraným jednotlivým částem předmětu jsou v těchto podkladech obsaženy tři větší dodatky obsahující prezentace týkající se především

- *izometrických částic* (charakterizace laserovou difrakcí a obrazovou analýzou),
- *zploštělých částic* (charakterizace sedimentační metodou a laserovou difrakcí),
- *protáhlých částic* (charakterizace obrazovou analýzou a laserovou difrakcí),

včetně reologie suspenzí.

1.2 Ekvivalentní průměry

Mírou velikosti částic, v běžném slova smyslu, je lineární rozměr čili délka (SI jednotka [m]). Velikost v tomto smyslu je jednoznačně definována pouze pro kulovité částice, o kterých lze říci, že jejich velikost odpovídá průměru resp. poloměru. Pro všechny jiné tvary se musí velikost částic definovat s ohledem na metodu měření. Tzv. odvozené průměry jsou určeny měřením vybrané vlastnosti závislé na velikosti částic a vztahením této vlastnosti na vybranou lineární dimenzi. Nejrozšířenější z nich jsou tzv. ekvivalentní průměry, čímž jsou míněny v první řadě průměry ekvivalentních koulí.

Důležité ekvivalentní průměry jsou:

- Objemově-ekvivalentní průměr D_{volume} = průměr koule stejného objemu jako vybraná nepravidelná částice $V_{particle}$, tj.

$$D_{volume} = \left(\frac{6}{\pi} V_{particle} \right)^{1/3}$$

např. pro krychli s délkou hran 1 μm (objem 1 μm^3) máme $D_{volume} = 1.24 \mu\text{m}$.

- Povrchově-ekvivalentní průměr $D_{surface}$ = průměr koule stejného povrchu jako vybraná nepravidelná částice $S_{particle}$, tj.

$$D_{surface} = \left(\frac{6}{\pi} S_{particle} \right)^{1/2}$$

např. pro krychli s délkou hran 1 μm (povrch 6 μm^2) máme $D_{surface} = 1.38 \mu\text{m}$.

- Stokesův průměr D_S (= ekvivalentní průměr odpovídající průměru koule se stejnou konečnou rychlostí klesání jako vybraná nepravidelná částice při laminárním toku v tekutině stejné hustoty a viskozity), definován Stokesovou rovnicí

$$D_S = \sqrt{\frac{18\eta v}{(\rho_S - \rho_L)g}},$$

kde η je viskozita (čisté tekutiny bez částic), ρ_S je hustota pevných částic, ρ_L je hustota čisté tekutiny, g je gravitační zrychlení a v je konečná rychlost klesání.

- Hydrodynamický ekvivalentní průměr D_H (= průměr koule se stejným koeficientem translační difúze $D_{translation}$ jako vybraná nepravidelná částice ve stejné tekutině za stejných podmínek), definován Stokes-Einsteinovou rovnicí

$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta D_{translation}},$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T je absolutní Kelvinova teplota a η je viskozita kapalného prostředí (difúzní koeficient musí být extrapolován na nekonečně zředěný systém, tj. na nulovou koncentraci částic).

- Sítový průměr D_{sieve} (= ekvivalentní průměr odpovídající průměru koule procházející přes síto s definovanou velikostí ok, přičemž oka mohou být čtvercového nebo kruhového tvaru).

- Ekvivalentní průměr určený laserovou difrakcí D_L (= průměr koule, která dává při použití stejného detektoru stejnou elektronickou odezvu na optický signál, tj. difrakční obraz, jako vybraná nepravidelná částice); pokud platí Fraunhoferova aproximace, D_L by měl odpovídat plošně ekvivalentnímu průměru této částice.
- Plošně ekvivalentní průměr D_p (= ekvivalentní průměr odpovídající průměru koule resp. kruhu se stejnou plochou průmětu jako vybraná nepravidelná částice); obecně závisí D_p na orientaci, zejména pro anizometrické částice; plošně ekvivalentní průměr naměřený mikroskopickou obrazovou analýzou, D_M , se obvykle vztahuje na “stabilní” orientaci a není tedy obecně stejný jako D_p pro nahodilou orientaci; jiný plošně ekvivalentní průměr lze určit z rovinných řezů (tj. z nábrusů materiálů s mikrostrukturou) použitím obrazové analýzy → viz CPPS-10.
- Sauterův průměr (volume-surface diameter D_{SV}) = poměr objemově-ekvivalentního průměru na třetí k povrchově-ekvivalentnímu průměru na druhou, tj.

$$D_{SV} = \frac{D_V^3}{D_S^2}.$$

Tento průměr je nepřímo úměrný hustotě povrchu (tj. povrchu vztaženému na jednotkový objem) S_V , resp. specifickému povrchu (tj. povrchu vztaženému na jednotkovou hmotnost), tj. $S_M = S_V / \rho$, kde ρ je hustota. Vztah mezi D_{SV} a S_V je (dosazením hodnot k_{SV} uvedených v Tab. 1.1)

$$S_V = \frac{k_{SV}}{D_{SV}}.$$

Tab. 1.1. Tvarové faktory k_{SV} pro koule a Platonická tělesa (pravidelné mnohostěny).

Tvar	k_{SV}
Koule	6
Tetraedr	8.94
Oktaedr	8.06
Krychle	7.44
Dodekaedr (pentagonální plochy)	6.59
Ikosaedr (trojúhelníkové plochy)	6.39

Jiné ekvivalentní průměry jsou myslitelné, ale méně často používané, např. ekvivalentní průměr odpovídající kruhu se stejným obvodem jako vybraná nepravidelná částice atd. Navíc, vedle ekvivalentních průměrů existují jiné míry velikosti, jež mohou být používány ke kvantifikaci velikosti částic, zejména v mikroskopické obrazové analýze dvourozměrných obrysů částic, např. délky úseků (včetně tzv. Martinova průměru, což je úsek rozdělující plochu průmětu resp. řezu částice do dvou stejnou půlek) a Feretových průměrů (včetně minimálního a maximálního Feretova průměru) → viz CPPS-9.

CPPS-2. Tvar a povrch částic

2.0 Úvod

Tvar částic je složitá geometrická entita. Může znamenat tvar ve smyslu "forma" a "habitus" a navíc může zahrnout topologické rysy jako konvexitu a drsnost povrchu. Literatura týkající se charakterizace tvaru částic je nevyčerpatelná, a existuje nesčetný počet definic nejrůznějších tvarových faktorů. Zde podáme pouze minimální počet nutných definic, jejichž znalost je nezbytná pro pochopení základů tvarové charakterizaci částic a pro přístup k originální literatuře o této problematice. Jelikož rozlišení tvaru částic a topologie jejich povrchu je víceméně pouze otázka škálování, zavedeme zároveň základní koncepte fraktální geometrie.

2.1 Tvarová charakterizace a míry tvaru

Tvar částic má přinejmeším dva rozdílné významy:

- Tvar (forma) ve smyslu odchylek od kulovitého tvaru (např. pravidelné mnohostěny),
- Tvar (habitus) ve smyslu odchylek od izometrického tvaru (např. sferoidy).

Vedle těchto dvou významů může tvar označit odchylky od oblosti (oblý versus hranatý) a odchylky od konvexity (konvexní versus konkávní). Zde definujeme izometrický tvar jako tvar objektu (částice), pro který – jednoduše řečeno – je rozměr (velikost) ve všech směrech přibližně stejný. Přesněji řečeno, aby částice byla izometrická, nesmí poměr maximální k minimální délce úseků protínající střed tělesa překročit hodnotu tohoto poměru u nejméně izometrického pravidelného mnohostěnu, tj. tetraedru (což je tzv. simplex v trojrozměrném prostoru). Pro mnoho praktických účelů lze izometrické částice považovat za přibližně kulovité. Jedna jediná míra velikosti (např. ekvivalentní průměr) je ve většině případů plně dostačující k popisu izometrických částic. Pozn.: Pojem "(an-) izometrický" se vztahuje na vnější tvar objektů (částic), zatímco pojem "(an-) izotropní" se vztahuje na vnitřní strukturu materiálů.

Anizometrické částice mají výrazně rozdílný rozměr v různých směrech. Pokud mají tyto částice (resp. jejich konvexní obaly) centrum symetrie (alespoň přibližně nebo ve statistickém smyslu), mohou být modelovány jako elipsoidy nebo kvádry. V obecném (triaxiálním) případě jsou potřeba alespoň tři čísla k popisu velikosti a tvaru těchto částic (např. hydroxyapatitové destičky v kostní tkáni). V praxi lze však mnoho anizometrických částic považovat za rotačně symetrické (např. destičky a tyčinky resp. krátká vlákna ke zpevnění různých kompozitů). V tomto případě stačí pouze dvě čísla k popisu velikosti a tvaru, např. rozměr ve směru rotační osy (maximální Feretův průměr) a maximální rozměr kolmý k tomuto směru (minimální Feretův průměr) nebo ekvivalentní průměr a poměr os (aspect ratio). Ačkoliv se v praxi často vyskytují i prismatické tvary, nejjednoduššími, a proto inepopulárnějšími modelovými tvary rotačně symetrických částic jsou

- válce / cylindry (s výškou H a průměrem D) a
- sferoidy / rotační elipsoidy (s rozměrem H ve směru rotační osy a maximálním rozměrem D ve směru kolmém k rotační ose); sferoidy mohou být zploštělé (destičky) nebo protáhlé (tyčinky resp. krátká vlákna).

V obou případech lze poměr os (aspect ratio) definovat jako

$$R = \frac{H}{D}$$

nebo obráceně. Všechny další míry tvaru lze pro tyto modely redukovat na poměr os (aspect ratio). Na rozdíl od modelu válců obsahují sferoidy kouli jako speciální případ ($R = 1$).

V principu lze pro libovolné dvourozměrné obrysy částic určit délky úseků protínající střed částice v různých směrech; pro každou částici lze pak získat graf těchto úseků (v [m]) v závislosti na orientaci (v radiánech), který lze vyhodnotit Fourierovou analýzou: použitím polárních souřadnic lze hledět na obrys částice jako na nepravidelnou vlnu, která se skládá z hodnot poloměru r pro hodnoty θ v rozsahu mezi 0 a 2π . Tuto složitou vlnu pak lze vyjádřit jako harmonickou řadu (Fourierovou řadu), tj.

$$r(\theta) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\theta + b_n \sin n\theta).$$

→ a_n a b_0 jsou Fourierovy koeficienty, popisující tvar částic. V principu obsahují Fourierovy koeficienty kompletní informaci o tvaru. Větším problémem je však určit bod, kde může být řada ustřižnuta (členy vyššího řádu jsou potřeba pro hranaté a nepravidelné částice). Navíc, hodnoty koeficientů závisí na volbě středu, a samozřejmě tato metoda není obvykle vhodná pro soustavy obsahující velké množství částic.

2.2 Fraktální geometrie a drsnost povrchu

Celková délka rovného úseku T skládající se z n identických jednotek, přičemž každá má délku a , je $T = na^1$. Podobně, celková plocha T čtverce z n jednotek o ploše a^2 je $T = na^2$ a celkový objem T krychle z n jednotek o objemu a^3 je $T = na^3$. Proto obecně

$$T = na^{\delta},$$

kde δ je celé číslo 1, 2 nebo 3. Ve všech těchto případech lze tvar (hyperobjem) považovat za úplně zaplněný. Částečné zaplnění může být reprezentováno necelými čísly δ , přičemž stupeň zaplnění je tím větší čím větší je δ . Tzn. nepravidelná částice může být popsána exponentem δ (neeuclidovská nebo fraktální dimenze), která obsahuje informaci o stupni objemového zaplnění, drsnosti povrchu nebo “zubatosti” obvodu dvourozměrného obrysu částice (projekce nebo řezu). Nepravidelné částice s drsným povrchem nebo aglomeráty mohou mít fraktální dimenzi mezi 2 a 3. Fraktální dimenze obvodu dvourozměrného obrysu částice s drsným povrchem je mezi 1 a 2. Tzn. když je obvod (povrch) proměřen (pokryt) menšími a menšími měřítky, jejich celková délka (plocha) narůstá → plocha povrchu částice, a podobně i délka obvodu jejího dvourozměrného obrysu nejsou přesně definované veličiny, ale jsou závislé na měřítku použitým pro jejich měření. Fraktální dimenze δ lze získat ze směrnice přímky získané lineární regresí naměřených dat v grafu $\log n$ versus $\log a$. Tato fitovaná přímka v log-log-grafu resp. křivka fitovaná mocninovým vztahem v lin-lin-grafu implikuje geometrickou podobnost v různých škálách, tj. při různých stupních zvětšení (škálová invariance resp. sebepodobnost), alespoň v určitém rozsahu. Ohledně detailů týkajících se měření fraktálních dimenzí viz CPPS-12.3.

CPPS–3. Uspořádání částic, koordinační čísla a fraktály

3.0 Úvod

Uspořádání částic má mimořádný praktický význam pro materiálovou vědu a technologii i pro jiná odvětví, kde jsou např. používány prášková lože (chemické inženýrství, technologie reaktorů), kde samy výrobky mají práškový charakter (farmacie) nebo kde se jedná o granulární či porézní soustavy (geologie, ropný průmysl). Avšak znalost uspořádání částic je obzvláště důležitá všude tam, kde se používají klasické práškové technologie k výrobě keramických resp. kovových těles, protože uspořádání částic tvoří důležitou vstupní informaci k následnému řízení vysokoteplotních resp. vysokotlakových procesů. Základ kvantitativního popisu uspořádání částic tvoří relativní hustota uspořádání (hutnost uspořádání) a koordinační číslo. Možnost detailnější charakterizace částicových soustav, zejména těch, které vykazují v určitém rozsahu škál geometrickou sebepodobnost, pak poskytuje koncepce fraktální geometrie.

3.1 Uspořádání částic a koordinační čísla

Pro kulovité částice stejné velikosti je nejhutnější uspořádání to s hutností (relativní hustota uspořádání = objemová frakce pevných částic) $\pi/18 \approx 0.74$ (Keplerova domněnka 1611, dokázána teprve v roce 1998 T. Halesem; význam tohoto zdánlivě samozřejmého výsledku spočívá v tom, že v trojrozměrném (3D) prostoru lze vytvořit tzv. suboptimální globální uspořádání z konečných klastrů (clusters) kulovitých částic, např. tetraedrické nebo ikosaedrické klastry, které mají lokální hutnost větší než globální maximum – avšak na úkor větších mezer jinde ve struktuře, tj. tyto vysoce hutné klastry nejsou schopny zaplnit celý prostor; jinými slovy, identické nepřekrývající se pravidelné tetraedry nezaplňují 3D prostor a systém jako celek je geometricky “frustrován”, tzn. lokálně maximální uspořádání je nekompatibilní s globálním optimumem). Tato maximální hutnost uspořádání 0.74 pro kulovité částice jedné velikosti odpovídá hexagonálnímu resp. kubickému nejhutnějšímu uspořádání (struktura hcp resp. fcc) a jejich variant s jinou periodicitou jednotlivých vrstev. Všechny mají koordinační číslo 12, tj. vybraná částice má 12 sousedů v přímém bodovém kontaktu. Na druhé straně, primitivní kubické uspořádání má hutnost 0.52 a koordinační číslo 6. Tzv. diamantové uspořádání (odpovídající diamantové struktuře) má hutnost 0.34 a koordinační číslo 4, ale není v 3D prostoru stabilní (zda existují jiné stabilní, třeba neperiodické, uspořádání s nižší hutností než 0.52, není dosud známo). Tab. 3.1 uvádí jiná periodická uspořádání kulovitých částic stejných velikostí.

Tab. 3.2. Hutnost uspořádání a koordinační číslo periodických uspořádání koulí v 3D.

Typ uspořádání	Hutnost uspořádání	Koordinační číslo
Nejhutnější (fcc / hcp)	0.7405	12
Tetragonální-sfenoid.	0.708	10
Centrované kub. (bcc)	0.680	8
Ortorombické	0.605	8
Primitivní kubické	0.524	6
Diamantové	0.340	4

Navzdory faktu, že existují dva typy periodického uspořádání s koordinačním číslem 8, nechyběly pokusy o přibližnou korelaci hutnosti uspořádání ϕ_s s koordinačním číslem N_c , např. pomocí vztahů

$$N_c = \frac{\pi}{1 - \phi_s},$$

$$N_c = 14 - 10.4 (1 - \phi_s)^{0.38}.$$

Poslední vztah předpovídá, že koordinační číslo se pro hutně uspořádané částice (které samozřejmě v tomto případě nemohou být kulovité) blíží 14 pokud se hutnost uspořádání blíží 1, tj. 100 %. S tím přímo souvisí, že Kelvinův tetrakaidekaedr (tj. “oktaedr s odstříhnutými rohy” se 14 plochami, z nichž 6 je čtvercových a 8 hexagonálních) je preferovaným modelovým tvarem hutných slinutých mikrostruktur → viz předmět “Technologie keramiky” na VŠCHT Praha.

Když je uspořádání nahodilé, hutnost uspořádání kulovitých částic jedné velikosti je 0.64 a průměrné koordinační číslo je cca 7. Tradičně se struktura odpovídající tomuto uspořádání nazývá rcp struktura (random close packed). Ačkoliv bylo nedávno prokázáno [Torquato 2000, 2002], že rcp struktura není rigorózně definována a koncepce rcp byla nahrazena koncepcí mrj (maximally random jammed), nejlepší odhad pro hutnost mrj struktury je stále 0.64 (v případě kulovitých částic jedné velikosti).

Vyšší hutnosti uspořádání lze v principu docílit použitím polydisperzních soustav nebo i nekulovitých (např. polyedrických či anizometrických) částic, ale spolehlivé předpovědi jsou v těchto případech složité, a v praxi je hutnost uspořádání nekulovitých částic spíše nižší než uspořádání kulovitých částic. Zkušenost s reálnými soustavami však vedla k určitým empirickým pravidlům → viz předmět “Technologie keramiky” na VŠCHT Praha.

3.2 Hmotnostní a povrchové fraktály

Když částice aglomerují nebo tvoří agregáty, např. ze solů nebo z makromolekulárního roztoku s polyfunkčními monomery, vyvinou se obvykle fraktální struktury. Hmotnostní fraktál se odlišuje od obyčejného Euklidovského objektu tím, že jeho M roste s velikostí objektu (např. s ekvivalentním poloměrem) podle vztahu

$$M \propto r^{d_m},$$

kde d_m je hmotnostně-fraktální dimenze ($0 \leq d_m \leq 3$). Pro Euklidovský objekt je $M \propto r^3$, ale pro fraktál $d_m < 3$, tzn. hustota objektu ($\rho \propto M/r^3$) klesá s rostoucí velikostí objektu; názorným příkladem hmotnostního fraktálu může být strom. Povrchový fraktál má plochu povrchu S , která roste víc než úměrně r^2 , tj.

$$S \propto r^{d_s},$$

kde d_s je povrchově-fraktální dimenze ($2 \leq d_s \leq 3$); názorným příkladem povrchového fraktálu, který není zároveň hmotnostním fraktálem, může být zmuchlaný kus papíru (není to hmotnostní fraktál, protože jeho hmotnost roste klasickým způsobem podle vztahu $M \propto r^3$).

Pro Euklidovské objekty (nefraktální s hladkým povrchem) je $d_m = 3$ a $d_s = 2$, pro hmotnostní fraktály je $d_m = d_s$, zatímco pro povrchové fraktály se rovná hmotnostně-fraktální dimenze Euklidovské dimenzi, tj. $d_m = 3$, a zároveň $2 < d_s < 3$. Tři nejpobulárnější metody k určení fraktálních dimenzí jsou:

- Adsorpce plynu nebo rozpuštěných molekul (měření specifického povrchu) – přístup podle Pfeifera a Avnira:

$$a \propto \sigma^{-d_m/2} D^{d_m-3},$$

kde a je množství adsorbátu adsorbovaného na adsorbentu (např. počet molekul adsorbátu vztažený na objem adsorbentu), σ je ekvivalentní plocha průřezu molekul adsorbátu (pozn.: pokud je používána lineární míra velikosti, např. ekvivalentní průměr, je exponent $-d_m$ místo $-d_m/2$) a D je lineární mírou velikosti částic (např. nezávisle určený střední ekvivalentní průměr); v principu lze soustavně měnit buď σ nebo D , v praxi se mění obvykle σ (použitím různých adsorbátů). Alternativní varianty vyhodnocení adsorpčních technik vycházejí z tzv. modifikované FHH rovnice (Frenkel-Halsey Hill) nebo z Kiselevovy rovnice (přístup podle Neimark-Kiselev) → viz CPPS-12.3.

- Rtuťová porozimetrie (objemově vážené rozdělení velikosti pórů):

$$\frac{dV(r)}{dr} \propto r^{2-d_s},$$

→ další detaily viz CPPS-12.3.

- Maloúhlový rozptyl (Porodova oblast): Maloúhlový rozptyl může používat neutrony (SANS), rentgenové záření (SAXS) nebo viditelné světlo (statický nebo dynamický / kvazi-elastický (QELS) rozptyl světla → délkové škály od 0.1 nm do 1 μ m. Křivka rozptylu, tj. log-log graf rozptýlené intenzity jako funkce inverzní délkové míry

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

kde λ je vlnová délka a θ je úhel rozptylu, lze rozdělit do tří oblastí:

- o Braggova oblast u větších úhlů rozptylu ($k\beta \approx 1$, kde β je délka vazeb), ze které lze získat informaci ohledně meziatomových vzdáleností pomocí Braggovy rovnice (v amorfích soustavách difúzní píky → radiální distribuce).
- o Guinierova oblast u velmi malých úhlů rozptylu ($k\gamma \approx 1$), pro které je rozptýlená intenzita exponenciálně vztažena k tzv. gyračnímu poloměru γ , tj.

$$I(k) \propto \exp(-k^2 \gamma^2 / 3)$$

→ informace týkající se poloměru (resp. i hmotnosti) makromolekul.

- o Porodova oblast u středně malých úhlů rozptylu ($\gamma \gg k^{-1} \gg \beta$), pro které klesá rozptýlená intenzita podle mocninového vztahu, tzn. podle

$$I(k) \propto k^P,$$

kde P je Porodova směrnice, kterou lze interpretovat ve smyslu fraktálních dimenzí následujícím způsobem:

$$P = d_s - 2d_m.$$

Jelikož pro hmotnostní fraktály je $d_m = d_s$, vyplývá v tomto případě $P = -d_m$, tzn. hmotnostně-fraktální dimenze lze získat přímo z Porodovy směrnice. Pro povrchové fraktály je $d_m = 3 \rightarrow P = d_s - 6$. Avšak, polydisperzní rozdělení velikosti pórů (intersticiální prázdné prostory mezi částicemi) s počtově váženým rozdělením velikosti pórů také vede k mocninovému poklesu u rozptýlené intenzity. To znamená, že fyzikálně významné fraktální dimenze lze odvodit z Porodovy směrnice pouze tehdy, když je znám typ a stupeň této polydisperzivity. Tab. 3.2 ukazuje příklady Porodových směrnic pro různé struktury částicových agregátů resp. aglomerátů.

Tab. 3.2. Porodovy směrnice pro různé struktury částicových agregátů resp. aglomerátů.

Struktura	Porodova směrnice	Typ fraktálu
Lineární polymer (random walk)	– 2	Hmotnostní
Lineární polymer – nabobtnaný (self-avoiding walk)	– 5/3 $\approx$ 1.67	Hmotnostní
Rozvětvený polymer	– 16/7 $\approx$ 2.29	Hmotnostní
Rozvětvený polymer – nabobtnaný	– 2	Hmotnostní
Diffusion-limited aggregate (DLA)	– 2.5	Hmotnostní
Vícečásticový DLA	– 1.8	Hmotnostní
Perkolační klastř	– 2.5 to – 2.6	Hmotnostní
Fraktálně drsný povrch	– 3 to – 4	Povrchový
Aglomerát částic nebo porézní medium s hladkými povrchy	– 4	(nefraktální object)

CPPS–4. Statistika malých částic

4.0 Úvod

Statistika malých částic je podrobně zpracována v knize G. Herdana (1960). Kdykoliv to bylo možné, byly v předpočítačové éře používány analytické funkce (a jim odpovídající grafická vyjádření) k popisu distribuce velikosti částic. Tyto funkce mají tu výhodu, že mohou být charakterizovány několika fitovacími parametry, ze kterých pak mohou být určeny všechny požadované statistické hodnoty. Reálná distribuce velikosti částic však nemůže být většinou fitována zcela přesně nějakou analytickou funkcí, a proto se dnes preferuje přímé numerické vyjádření v tabulární nebo grafické formě. Aby se zdůraznily a redukovaly informace obsažené v numerických datech kompletní distribuce, je součástí zpracování dat obvykle aplikace statistických metod.

4.1 Grafické vyjádření distribuce velikosti

Distribuce velikosti částic mohou být vyjádřeny pomocí histogramů (diskrétní rozdělení) nebo jako spojitě křivky (spojité rozdělení), pokud jsou velikostní třídy vzájemně dostatečně blízké (obvykle je šířka velikostní třídy zvolena dělením celkové šířky rozdělení odmocninou počtu naměřených částic). Míra velikosti (obvykle ekvivalentní průměr x_i , odpovídající průměru velikostní třídy i) je obvykle umístěna na osu x, zatímco na ose y je vynesena statistická váha každé velikostní třídy. Tuto statistickou váhu může vyjadřovat (zastupovat)

- počet částic ve velikostní třídě → *počtově vážené* rozdělení (s indexem 0),
- celková délka všech částic (= suma všech ekvivalentních průměrů) ve vybrané velikostní třídě → *délkově vážená* distribuce (s indexem 1),
- celkový povrch všech částic (= suma povrchových ploch ekvivalentních koulí, vypočítaná z ekvivalentních průměrů) ve vybrané velikostní třídě → *povrchově vážená* distribuce (s indexem 2),
- celkový objem všech částic (= suma všech objemů ekvivalentních koulí, vypočítaná z ekvivalentních průměrů) ve zvolené velikostní třídě → *objemově vážená* distribuce (s indexem 3),
- celková hmotnost všech částic ve zvolené velikostní třídě → *hmotnostně vážená* distribuce (která je identická s objemově-váženou distribucí, pokud mají všechny částice ve vzorku stejnou hustotu).

Distribuce velikosti částic mohou být vyjádřeny jednak v diferenciálním tvaru jako frekvenční křivky / histogramy nebo přesněji, jako hustoty pravděpodobnosti (označení q_r),

$$q_r(x_i) = \frac{n_i x_i^r}{\sum n_i x_i^r},$$

kde n_i je počet částic v i -té velikostní třídě s průměrnou velikostí (ekvivalentní průměr) x_i , nebo v integrálním tvaru jako kumulativní křivky / histogramy (označení Q_r), které mohou být podsíťové,

$$Q_r(x_i) = \sum_{n=1}^i q_r(x_n) \Delta x_n = \int_{x_{\min}}^{x_i} q_r(x) dx$$

nebo nadsítové,

$$Q_r^{oversize}(x_i) = 1 - Q_r(x_i)$$

(v těchto přednáškách je vždy uváděna podsítová distribuce, pokud není explicitně uvedena nadsítová).

Počtově vážená rozdělení velikosti částic (q_0 , Q_0) jsou primárním výsledkem čítačích metod jako je např. mikroskopická obrazová analýza, zatímco objemově vážená rozdělení (q_3 , Q_3) jsou základními výsledky tzv. ensemblových metod jako je např. laserová difrakce. (Hmotnostně vážené rozdělení získané při použití sedimentačních metod je identické s objemově váženou distribucí, pokud je hustota všech částic stejná.) Délkově a povrchově vážené distribuce jsou vzácné a v praxi se používají velmi zřídka. Je nutné si uvědomit, že počtově vážené a objemově vážené rozdělení nelze přímo srovnávat. Mohou být srovnány pouze za předpokladu, když jedno z nich bude převedeno (přetransformováno) na druhé (pouze za předpokladu že buď je tvar nezávislý na velikosti nebo na základě nezávislého měření závislosti tvaru na velikosti). Avšak i v případech, kde aplikujeme tento druh transformace, $(q_0, Q_0) \rightarrow (q_3, Q_3)$ nebo $(q_3, Q_3) \rightarrow (q_0, Q_0)$, nelze u výsledků obecně očekávat shodu, protože ekvivalentní průměry získané různými metodami jsou odlišné. Shodu lze očekávat v principu pouze pro sférické (nebo přibližně izometrické) částice $\rightarrow$ standardní srovnávací materiály pro kalibrační účely. V praxi pak může být stupeň shody ještě limitován odlišným měřicím rozsahem nebo jinými chybami, specifickými pro zvolené metody.

4.2 Statistické průměry (střední hodnoty)

Obecně, statistické průměry (střední hodnoty) pro jednotlivé typy rozdělení (distribuce) jsou:

$$\bar{x}_k = \left(\frac{\sum x_i^k x_i^r n_i}{\sum x_i^r n_i} \right)^{1/k} = \left(\frac{\sum x_i^{k+r} n_i}{\sum x_i^r n_i} \right)^{1/k},$$

kde r označuje typ rozdělení ($r = 0, 1, 2, 3$ pro počtově vážené, délkově vážené, povrchově vážené a objemově vážené rozdělení) a k označuje typ průměru (tzn. harmonický průměr $k = -1$, geometrický průměr $k = 0$, aritmetický průměr $k = 1$, kvadratický průměr $k = 2$ atd.). Pro tyto průměry platí Cauchyho majoritní vztah:

$$\dots \bar{x}_H \leq \bar{x}_G \leq \bar{x}_A \leq \bar{x}_Q \dots$$

Geometrický průměr je vypočítán podle vztahu

$$\log \bar{x}_G = \frac{\sum x_i^r n_i \log x_i}{\sum x_i^r n_i} = \frac{\sum q_r(x_i) \log x_i}{\sum q_r(x_i)}.$$

Lze prokázat, že harmonický průměr objemově váženého rozdělení je roven aritmetickému průměru povrchově váženého rozdělení (Herdanův teorém). Proto je specifický povrch (hustota povrchu) nepřímo úměrný harmonickému průměru objemově váženého rozdělení, nazývanému též přirozený průměr nebo Sauterův průměr (mean volume-surface diameter). Jeho reciproká hodnota, tj. poměr mezi druhým a třetím momentem (viz dále) je přímo úměrná specifickému povrchu prášku, přičemž faktor úměrnosti je 6 pro koule a větší než 6 pro částice jiného tvaru.

4.3 Další základní parametry charakterizující rozdělení velikosti

Existují i další parametry, které nejsou sice statistickými průměry (středními hodnotami), ale mohou být rovněž použity pro charakterizaci rozdělení velikosti částic. Jsou to především:

- *Kvantily*: velikosti částic, odpovídající vybrané kumulativní váze; nejdůležitější kvantily jsou dolní decil (x_{10}), medián (x_{50}), a horní decil (x_{90}) → jejich fyzikální význam je zřejmý z kumulativní (podsítové) křivky (histogramu): 10 % (vztaženo na počet u Q_0 , vztaženo na objem u Q_3 etc.) je menší než x_{10} atd.
- *Medián*: zvláštní kvantil x_{50} , který rozděluje populaci částic na dvě stejně velké části (vztaženo na počet u Q_0 , vztaženo na objem u Q_3 atd.)
- *Span (rozteč)*: míra šířky distribuce, definovaná jako

$$Span = \frac{x_{90} - x_{10}}{x_{50}}.$$

- *Modus*: nejvíce zastoupená hodnota (vztažená k počtu pro Q_0 , vztažená k objemu pro Q_3 atd.) v rozdělení, odpovídá maximu na frekvenční křivce (nebo přesněji v hustotě pravděpodobnosti); distribuce a částicové soustavy s jedním modem na frekvenční křivce se nazývají monomodální, se dvěma bi- a se třemi tri-modální (obecně multimodální); částicové systémy s jedním velmi úzkým modem se nazývají monodisperzní, se dvěma bidisperzní atd. (oproti polydisperzním systémům, které vykazují velmi širokou distribuci); v extrémním případě striktně monodisperzních kuliček by frekvenční křivka odpovídala Diracově delta rozdělení a odpovídající kumulativní křivka by byla vyjádřena Heavisidovou skokovou funkcí.
- *Rozptyl (σ^2)*: míra šířky distribuce, definovaná jako

$$\sigma^2 = \frac{\sum q_r(x_i)(x_i - \bar{x}_A)^2}{N - 1},$$

kde $N = \sum n_i$ pro počtově vážené rozdělení a $N = \sum x_i^r n_i$ pro obecné rozdělení. *Standardní odchylka* je odmocnina z rozptylu (σ) a *variační koeficient* je poměr směrodatné odchylky a aritmetického průměru ($\sigma/\bar{x}_A$).

- *Asymetrie*: míra odlišnosti (laterální přetvoření) od symetrické distribuce, definována jako

$$S = \frac{N}{(N-1)(N-2)} \frac{\sum q_r(x_i)(x_i - \bar{x}_A)^3}{\sigma^3} \approx \frac{\sum q_r(x_i)(x_i - \bar{x}_A)^3}{N \sigma^3}.$$

Symetrická distribuce je definována jako distribuce s nulovou asymetrií. S je pozitivní pro pravostranně asymetrické rozdělení (skokový nárůst vlevo, pozvolný pokles na levé straně, tzn. materiál obsahuje více hrubších částic) a negativní pro levostranně asymetrické rozdělení.

- *Špičatost*: míra odlišností (vertikálního přetvoření) od normálového rozdělení, definována jako

$$K = \frac{N(N-1)}{(N-1)(N-2)(N-3)} \frac{\sum q_r(x_i)(x_i - \bar{x}_A)^4}{\sigma^4} - \frac{3(N-1)^2}{(N-2)(N-3)} \approx \frac{\sum q_r(x_i)(x_i - \bar{x}_A)^4}{N \sigma^4} - 3$$

Normálové rozdělení (Gaussova distribuce) je definováno jako distribuce s nulovou špičatostí (mesokurtická). K je kladné, pokud je distribuční křivka špičatější (leptokurtická) a záporné pokud je plošší (platykurtická) než Gaussova křivka.

Samozřejmě, tyto parametry jsou odlišné pro různé typy rozdělení stejného vzorku, tzn. pro počtově vážené, délkově vážené, povrchově vážené a objemově vážené rozdělení.

4.4 Momenty

Jiný způsob definování středních hodnot je pomocí momentů různých typů distribucí. Pokud je diferenciální plocha $q_r(x)dx$ pod frekvenční křivkou (hustotou pravděpodobnosti) $q_r(x)$ (kde $r = 0, 1, 2, 3$ označuje počtově vážené, délkově vážené, povrchově vážené resp. počtově vážené rozdělení) znásobená “pákou“ x^k ($k = \dots -2, -1, 0, 1, 2, \dots$), získáme tzv. momenty.

Celkový obecný moment (k -tého řádu) distribuce $q_r(x)$:

$$M_{k,r} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^k q_r(x) dx = \frac{1}{k+1} \sum_{i=1}^N q_{r,i} (x_i^{k+1} - x_{i-1}^{k+1}).$$

Obecný moment se nazývá celkovým momentem, protože integrace je prováděna přes všechny velikosti částic. Odpovídající částečný obecný moment by byl definován jako integrál mezi dvěma vybranými hodnotami $x_1 \geq x_{\min}$ a $x_2 \leq x_{\max}$. Je jasné, že $M_{0,0} = 1$.

Celkový centrální moment (k -tého řádu) distribuce $q_r(x)$:

$$m_{k,r} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} (x - \bar{x}_{1,r})^k q_r(x) dx,$$

kde $\bar{x}_{1,r}$ je střední velikost (aritmetický průměr) definovaný jako

$$\bar{x}_{1,r} = M_{1,r} = \frac{M_{1+r,0}}{M_{r,0}}$$

(aritmetický průměr, tj. hodnota velikosti na ose x v místě gravitačního středu křivky $q_r(x)$); takto definovaná střední velikost je speciálním případem (pro $k = 1$) obecného průměru

$$\bar{x}_{k,r} = \sqrt[k]{M_{k,r}} = \sqrt[k]{\frac{M_{k+r,0}}{M_{r,0}}} = \sqrt[k]{\frac{M_{k+r-e,e}}{M_{r-e,e}}}.$$

Pozn.: Normalizační podmínka pro obecné momenty je

$$M_{0,r} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} q_r(x) dx = 1.$$

Důležitá je tzv. očekávaná hodnota (= k -tý obecný moment počtově váženého rozdělení)

$$E(x^k) = M_{k,0} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^k q_0(x) dx$$

a rozptyl (= druhý centrální moment počtově váženého rozdělení)

$$s^2 = m_{2,0} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} (x - \bar{x}_{1,0})^2 q_0(x) dx.$$

K -tý moment distribuce $q_r(x)$ může být určen z dané distribuce $q_0(x)$ pomocí rovnice

$$M_{k,r} = \frac{M_{k+r,0}}{M_{r,0}}.$$

Tato rovnice také umožňuje fyzikální interpretaci momentů; např. $M_{-1,3} = M_{2,0}/M_{3,0}$ odpovídá poměru povrchu k objemu a $M_{-3,3} = M_{0,0}/M_{3,0} = 1/M_{3,0}$ inverznímu objemu (tj. jeho reciproké hodnotě). Obecněji, k -tý moment $q_r(x)$ distribuce může být určen z dané distribuce $q_e(x)$ pomocí vztahu

$$M_{k,r} = \frac{M_{k+r-e,e}}{M_{r-e,e}}.$$

Pomocí dvou odlišných momentů pak můžeme vypočítat jakoukoliv střední hodnotu dané distribuce.

4.5 Momentové poměry

Při použití momentových poměrů jsou střední hodnoty vyjádřeny jako poměry mezi dvěma momenty počtově vážené distribuce velikostní míry x (obvykle ekvivalentní průměr). Veličina $\bar{D}_{p,q}$ je střední velikost získaná sumací p -tých mocnin jednotlivých hodnot x (vztah mezi signálem a x) a vydělením výsledného součtu součtem získaným sumací q -tých mocnin hodnot x (vztah mezi statistickou váhou každé částice a její hodnotou x), tj.

$$\bar{D}_{p,q} = \left(\frac{\sum x_i^p}{\sum x_i^q} \right)^{\frac{1}{p-q}} \quad \text{pro} \quad p \neq q$$

$$\bar{D}_{p,q} = \exp \left(\frac{\sum x_i^p \ln x_i}{\sum x_i^p} \right) \quad \text{pro} \quad p = q$$

Jinými slovy, $\bar{D}_{p,q}$ (po vhodném odmocnění) je aritmetickým průměrem distribuce a může být získán vynesením x^q proti x^{p-q} . Pokud některou požadovanou střední hodnotu nelze měřit přímo, ale jiné dvě střední hodnoty jsou známy, potom požadovanou střední hodnotu velikosti můžeme vypočítat podle vztahu

$$\bar{D}_{p,q} = \frac{(\bar{D}_{p,c})^{\frac{p-c}{p-q}}}{(\bar{D}_{q,c})^{\frac{q-c}{p-q}}} \quad \text{pro} \quad p \neq q.$$

Např. měřicí mřížka může být použita k měření celkové délky úseků z náhodných řezů všech částic optickou nebo elektronovou mikroskopií. Tato veličina, dělená počtem částic, dává střední délku úseků $\bar{D}_{1,0}$ (aritmetický průměr počtově vážené distribuce). Na druhé straně, pokud je digitální analýza obrazu použita k měření ekvivalentních ploch všech částic, a celková plocha je dělená počtem částic, výsledkem je $\bar{D}_{2,0}$. Podobně se získá Coulterovým principem měření $\bar{D}_{3,0}$ a laserovou difrakcí, sedimentací a síťováním $\bar{D}_{4,3}$.

U dynamického světelného rozptylu (DLS), také nazývaného fotonová korelační spektroskopie (PCS), je rozptýlená intenzita přímo úměrná objemu na druhou resp. šesté mocnině rozměru částice, pokud jsou částice menší než vlnová délka světla (Rayleigh-Debye-Gansova teorie, aproximace prvního řádu). Proto je tedy střední velikost získaná z DLS (PCS)

$$\left(\overline{D^{-1}} \right)^{-1} = \bar{D}_{6,5} = \frac{\sum I_i}{\sum \left(\frac{I_i}{D_i} \right)} = \frac{\sum D_i^6}{\sum D_i^5}.$$

Tato střední velikost ($\bar{D}_{6,5}$) je vždy menší než objemově resp. hmotnostně vážená střední hodnota $\bar{D}_{4,3}$. Pro větší částice, pro které tedy aproximace prvního řádu neplatí, je střední hodnota naměřená metodou DLS (PCS), $\left(\overline{D^{-1}} \right)^{-1}$, menší než $\bar{D}_{6,5}$.

CPPS–5. Sedimentační metody

5.0 Úvod

Vedle síťového rozboru, který ztratil svůj původní význam jako metoda k měření velikosti částic, patří sedimentační metody k nejtradičnějším metodám analýzy velikosti částic. K výhodám sedimentačních metod patří jasný princip měření, jednoduchá proveditelnost nevyžadující komplikované zařízení a fyzikálně jednoznačná interpretace výsledků. Nevýhody jsou časová náročnost, poměrně úzký rozsah měření a závislost výsledků na přípravě vzorků, především citlivost výsledků na optimální stupeň deaglomerace. Příliš velké částice vyvolávají turbulentní proudění, zatímco příliš malé částice jsou ovlivněny Brownovým pohybem → obvyklý rozsah měření 1–100 μm (pouze při použití centrifugálních metod až do oblasti řádově 0.1 μm).

5.1 Měřicí princip, vybavení a postup

Princip sedimentačních metod: z polydisperzní částicové soustavy, s částicemi v suspenzi, velké částice klesají vlivem gravitace (popř. i centrifugálních sil) rychleji než malé.

Obvyklé tradiční vybavení pro sedimentační analýzu je Andreasenův přístroj (válec a pipeta s trojcestným kohoutkem) → po přípravě suspenze podle normovaného postupu (rozdušení aglomerátů, míchání, třepání, ultrazvukování, popř. vaření atd.) se nechá suspenze stát a v předem stanovených časových intervalech se sleduje koncentrace suspenze v určitém místě, tj. v určité výšce sedimentačního sloupce (místo blízko dna Andreasenova válce o obsahu cca 600 ml a o výšce nad 20 cm). Určení koncentrací probíhá odebráním malého množství (10 ml) suspenze pipetou přes stanovení hmotnosti sušiny a udává tedy kumulativní obsah všech velikostních frakcí, které byly v okamžiku odběru vzorku ještě ve vznosu. Z hlediska neoptimálnějšího měření by měly časové intervaly mezi odběrem jednotlivých vzorků růst geometrickou řadou; v případě částic o velikosti cca 1 μm a menší může kompletní měření touto technikou trvat i několik dní.

Jiné rozšířené přístroje pro sedimentační analýzu jsou tzv. sedimentační váhy, ve kterých je kontinuálně zaznamenáván nárůst hmotnosti, který odpovídá usazeným velikostním frakcím, a tzv. foto- resp. rentgen-sedimentograf, ve kterém je koncentrace určena dynamicky z extinkce (zeslabení) záření a celý sedimentační sloupec je scanován postupně zdola nahoru resp. obráceně. Tím se může doba měření zkrátit až na několik minut.

Nutné podmínky, které musí být splněny k dosažení spolehlivých výsledků jsou nepřítomnost interakcí mezi částicemi (→ zředěná suspenze) a laminární tok (→ Reynoldsova čísla musí být menší než cca 1; proto je nutno odstranit příliš velké částice před měřením, obvykle síťováním přes síto o velikosti ok 63 μm ; síťovou frakci nad 63 μm lze pak zohlednit v konečném výsledku, protože obě metody poskytují hmotnostně vážené rozdělení).

5.2 Standardní vyhodnocování dat

Standardní vyhodnocování dat získaných sedimentační analýzou vychází z klasické Stokesovy rovnice pro koule → Stokesův průměr D_s (ekvivalentní průměr koule):

$$D_s = \sqrt{\frac{18\eta h}{(\rho_s - \rho_L) g t}},$$

kde η je viskozita (čistého kapalného média bez částic), ρ_s je hustota pevných částic, ρ_L je hustota (čistého) kapalného média, g je gravitační zrychlení, h je sedimentační dráha (tj. výška sedimentačního sloupce nad bodem odběru vzorku resp. měření koncentrace) a t je sedimentační doba (tj. čas vzorkování resp. měření koncentrace). Pozn.: Pro rychlost platí $v = h/t$ pouze v ustáleném stavu, tj. když fáze zrychlení je dokončena a rychlost má svou konečnou (maximální a konstantní) hodnotu, obvykle po několika vteřinách. Stokesovu rovnici lze odvodit z rovnováhy sil,

$$F_B - F_G + F_R = 0,$$

kde F_B je vztlaková síla působící na částici v (méně hustém) kapalném médiu,

$$F_B = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_L g,$$

F_G je gravitační síla působící na částici,

$$F_G = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_s g,$$

a F_R je odporová síla (třecí síla) působící na částici viskózním kapalným médiem,

$$F_R = 6\pi \eta R v,$$

kde v je relativní rychlost částice a kapalného média a $R = D_s / 2$ je ekvivalentní poloměr částice. Vedle několika předpokladů fyzikálního charakteru (laminární proudění, ustálenost), je platnost Stokesovy rovnice podmíněna geometrickým předpokladem, že všechny částice jsou kulovité. Protože to však pro reálnou soustavu obecně neplatí, odpovídají Stokesovy průměry průměrům koulí se stejnou sedimentační rychlostí jako vybrané nepravidelné a popř. anizometrické částice. Jedná se tedy o typický příklad ekvivalentních průměrů.

Výsledky sedimentačních metod jsou hmotnostně vážená rozdělení velikosti. Pokud mají všechny částice stejnou hustotu, jsou tyto výsledky identické s objemově váženými rozděleními, tzn. s distribucemi Q_3 .

5.3 Nestandardní vyhodnocování výsledků a charakterizace tvaru zploštělých částic

Stokesova rovnice může být modifikována a přizpůsobena případu plochých válců (destiček) resp. zploštělých sferoidů. Tuto modifikovanou Stokesovu rovnici pak lze používat k reinterpretaci výsledků sedimentačních měření v případě zploštělých částic, a na základě této reinterpretace je možno kvantifikovat tvar částic, pokud vedle výsledků ze sedimentační analýzy jsou k dispozici i další výsledky, a to buď z laserové difrakce nebo z mikroskopické obrazové analýzy. → viz CPPS-Appendix-oblate.

CPPS–6. Laserová difrakce I – Teorie

6.0 Úvod

Teorie laserové difrakce je speciální částí elektromagnetické teorie rozptylu. Ve své klasické (tj. ne-quantově-mechanické) podobě je základem této teorie soustava Maxwellových rovnic a jejich různá řešení. Ta část klasické teorie, která se zabývá rozptylem světla na malých částicích, se nazývá Mieova teorie. Je vypracována pro koule a dnes jsou k dispozici numerická řešení, která lze jednoduše implementovat do počítačových algoritmů. Vedle toho jsou pro určité případy k dispozici analytická řešení, která jsou pro mnoho účelů ještě praktičtější; pro částice mnohem menší než vlnová délka světla je to Rayleighova (resp. Rayleigh-Debye-Gansova) aproximace, pro částice mnohem větší než vlnová délka světla Fraunhoferova aproximace, která představuje aproximace směrem ke geometrické optice a je běžně používána pro vyhodnocování výsledků laserové difrakce.

6.1 Interakce mezi světlem a hmotou

Podle pojetí klasické fyziky je světlo elektromagnetické záření v rozsahu frekvencí (ν) od cca 10^{13} Hz (IČ) do cca 10^{17} Hz (UV), odpovídající rozsahu vlnových délek (λ) od 3 nm do 30 μ m. Přepočítání mezi frekvencí a vlnovou délkou probíhá přes rychlost světla $c = \lambda \nu$ (300 000 km/s ve vakuu). Viditelné světlo (tj. ta část elektromagnetického spektra, která může být vnímána lidským okem) je od cca 400 nm (fialová) do cca 750 nm (červená).

Optické vlastnosti hmoty (částic) jsou charakterizovány komplexním indexem lomu,

$$N = n + i\kappa,$$

kde reálná část je odpovědná za lom podle klasického (Snellova) zákona lomu a imaginární část souvisí s absorpčním koeficientem a podle vztahu

$$a = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}.$$

Tento absorpční koeficient se objevuje pak v Lambert-Beerově zákonu, popisujícím exponenciální pokles (zeslabení) intenzity světla I při průchodu médiem o tloušťce z , tj.

$$I = I_0 \exp(-a z),$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího světla (tj. absolutní hodnota Poyntingova vektoru). V obecném případě dochází k zeslabení (extinkci) světla v nějakém médiu kombinací absorpce a rozptylu světla. Absorbovaná světelná energie může být transformována buď na teplo nebo znovu vyzařena (tyto jevy se nazývají fluorescence, resp. při časové prodlevě fosforescence). Rozptyl obecně probíhá ve všech směrech a obsahuje odraz (reflexi) a lom (refrakci) jako speciální případy. Světlo je charakterizováno vlnovým vektorem $\mathbf{k}$ (směřující do směru šíření transversální světelné vlny), jehož absolutní hodnota je tzv. vlnové číslo $k = 2\pi/\lambda$). Relativní index lomu (mezi dvěma médii) lze definovat jako $m = N_1/N_2$.

6.2 Rayleighův rozptyl, Rayleigh-Debye-Gansova aproximace a Mieova teorie

Pokud jsou částice výrazně menší než vlnová délka světla ($D \ll \lambda$ a $D \cdot |m| \ll \lambda$), pak každá část této částice je pod vlivem stejného homogenního elektrického a magnetického pole dopadajícího světla a částice se chová jako dipól vyzařující světlo do všech směrů, bez ohledu na její tvar $\rightarrow$ Rayleighův rozptyl (s úhlem rozptylu θ):

$$I \propto I_0 \frac{D^6}{\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2 \theta).$$

Proto, když je veličina $\left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$ nezávislá na vlnové délce (což ovšem neplatí vždy, protože je známo, že komplexní index lomu obecně závisí na frekvenci, zejména pro kovové částice), pak rozptýlená intenzita je nepřímo úměrná hodnotě λ^4 , alespoň pokud je rozptyl hlavní složkou zeslabení (extinkce). Naopak, když dominuje absorpce, pak je intenzita nepřímo úměrná λ . V obou případech jsou kratší vlnové délky zeslabeny více než dlouhé $\rightarrow$ zčervenání světelného spektra při průchodu heterogenními médii (aerosoly, suspenze, fluidy s fluktuacemi hustoty) $\rightarrow$ modré nebe během dne, červené nebe během východu resp. západu slunce, použití červených světél k signalizaci v prachu, dýmu, páře, mlze atd.

Pokud jsou částice příliš velké na to, aby mohly být považovány za jednoduché dipóly, ale ještě dostatečně malé na to, aby mohly být považovány za nezávisle rozptylující entity, pak může být použita tzv. Rayleigh-Debye-Gansova aproximace, pokud jsou jejich indexy lomu blízké médiu (tj. $|m - 1| \ll 1$) a podmínka $D \cdot |m - 1| \ll \lambda$ je splněna (v praxi až do několika set nm). Když je navíc znám tvar částic ($\rightarrow$ faktor rozptylu lze vypočítat), lze v principu získat informace o velikosti měřením úhlové závislosti rozptýlené intenzity (a to na rozdíl od Mieovy teorie bez znalosti indexu lomu částice).

Pro částice libovolné velikosti lze aplikovat Mieovu teorii k vyhodnocování dat (numerické řešení). K tomu je nutná znalost komplexního indexu lomu částice (a média) pro vybranou vlnovou délku. S rostoucí velikostí částic je rozptýlená intenzita více a více orientována preferenčně dopředu, tj. do oblasti malých úhlů. Pozn.: Mieova teorie byla odvozena pro opticky izotropní částice kulovitěho tvaru.

6.3 Fraunhoferova aproximace

Když je velikost částice mnohem větší než vlnová délka světla ($D \gg \lambda$), pak tato částice pohlcuje množství světelné energie, která odpovídá dvojnásobku jejího průřezu (tzv. extinkční paradoxon). Energie odpovídající jednomu průřezu je pohlcena odrazem (reflexí), lomem (refrakcí) a absorpcí a stejné množství energie je ještě spotřebována na difrakci. Jelikož difrakce částicemi je efekt hran (srovnatelný s difrakcí na otvorech), vzniká interferenční jev především na základě obrysů částic, tzn. pouze projektovaná plocha kolmá k směru šíření světla je odpovědná za difrakci, nikoliv objem a vnitřní struktura (tj. optické vlastnosti) částic, jak je tomu obecně u Mieovy teorie $\rightarrow$ Fraunhoferova aproximace. Matematicky řečeno, interferenční obraz odpovídající Fraunhoferově difrakci představuje Fourierovu transformaci projekce částic. Analytická řešení jsou známa pro mnoho tvarů. Pro koule, jejichž difrakční obraz odpovídá obrazu opakních orientovaných destiček, vypadá Fraunhoferova rovnice takto:

$$I \propto I_0 \left(\frac{J_1(\alpha \sin \theta)}{\alpha \sin \theta} \right)^2,$$

kde $\alpha = \pi D/\lambda$ je bezrozměrný parameter velikosti a $J_1(\dots)$ je sférická Besselova funkce prvního druhu. V praxi se vztahuje Fraunhoferova aproximace na částice větší než několik μm , popř. i menší, pokud jsou vysoce absorbující (s absorpčním koeficientem větším než 0.5) nebo pokud vykazují tyto částice výrazný kontrast oproti médiu (relativní index lomu $m > 1.2$). Jelikož pro velké částice je rozptýlená intenzita soustředěna dopředu, obvykle do oblasti úhlů menších než 10° , Fraunhoferova difrakce se také nazývá “forward scattering” a odpovídající metoda k měření velikosti částic “low-angle laser light scattering” (LALLS). U kulovitých částic souvisí úhel prvního minima rozptýlené intenzity s velikostí částic jednoduchým vztahem

$$\sin \theta (\text{first minimum}) = \frac{1.22 \lambda}{D},$$

a největší část rozptýlené intenzity je koncentrována do oblasti blízké středu interferenčního (difračního) obrazu, viz Tab. 6.1.

Tab. 6.1. Distribuce intenzity u Fraunhoferovy difrakce na kouli.

Interferenční kroužek	Radiální poloha	Relativní intenzita I/I_0	Integrální intenzita v celém kroužku [%]
Centrální max.	0	1	83.8
První min.	$\arcsin(1.22 \lambda/D)$	0	0
Druhé max.	$\arcsin(1.64 \lambda/D)$	0.0175	7.2
Druhé min.	$\arcsin(2.23 \lambda/D)$	0	0
Třetí max.	$\arcsin(2.68 \lambda/D)$	0.0042	2.8
Třetí min.	$\arcsin(3.24 \lambda/D)$	0	0
Čtvrté max.	$\arcsin(3.70 \lambda/D)$	0.0016	1.5
Čtvrté min.	$\arcsin(4.24 \lambda/D)$	0	0

Tab. 6.2. Obvyklé zdroje laserového světla.

Typ laseru	Výkon [mW]	Vlnová délka [nm]	Poznámka
He-Ne plynový laser	1 – 50	543.5, 594.1, 612.0, 632.8	
Ar iontový laser	30 – 2000	488, 514.5	Chlazený vodou
Diodový laser	0.1 - 200	405, 450, 635, 650, 670, 685, 750, 780	Nízká cena

CPPS–7. Laserová difrakce II – Praktické využití

7.0 Úvod

Laserová difrakce je dnes nejvíce rozšířená metoda pro analýzu velikosti částic. Ačkoliv jsou fyzikální principy rozptylu a difrakce známé víc než 100 let (Mieova teorie je z r. 1908), přístroje k měření velikosti částic na základě difrakce mohly být vyvinuty teprve po vynálezu laseru (kolem 1960), a rutinní použití této metody předpokládá samozřejmě vývoj vhodných typů počítačů (sedmdesátá a osmdesátá léta 20. stol.) Dnešní komerční přístroje jsou rychlé a flexibilní (od standardních laboratorních přístrojů až ke specifickým modulům - k “in-line“ kontrole výrobních procesů v průmyslu, od suspenzí k suchým práškům, pro velikosti částic od několika nm až k několika mm). Jsou málo náročné na přípravu vzorku a dávají obvykle výsledky s vysokou reprodukovatelností. Proto tato metoda nahrazuje postupně jiné metody analýzy velikosti částic, zejména sedimentační metody, ve většině odvětví průmyslu.

7.1 Typické vybavení a příprava vzorku

Typický přístroj k měření velikosti částic laserovou difrakcí má světelný zdroj (laser), průtokovou optickou celu (v podstatě se jedná o průtokovou kyvetu specifické geometrie se dvěma přesně paralelními okny, spojenou s reservoiem vzorku, popř. s kádinkou) a fotodetektor (např. polokruhový, čtvrtkruhový, klínový segmentovaný nebo CCD), který transformuje optický signál (intenzitu světla v závislosti na úhlu rozptylu) na elektrický signál (z jednotlivých segmentů fotodetektoru), který je pak dále transferován do počítače a použit k vygenerování dat. Geometrie fotodetektoru může být rozhodující pro měření tvaru částic (na základě odchylky interferenčního obrazu od kruhové symetrie) nebo k měření orientačních efektů u anizometrických částic (např. krátkých vláken) → současný výzkum. Vzdálenost mezi laserem, optickou celou a fotodetektorem, jakož i poloha a rozlišení fotodetektoru (dáno velikostí a uspořádáním jednotlivých polovodiivých segmentů) určí rozsah měření, kterého lze docílit (v typickém případě od 0.1 μm do $> 1 \text{ mm}$, ale nové přístroje umožňují měření také v nano-oblasti). Tzv. Fourierova optika (s Fourierovou čočkou mezi optickou celou a fotodetektorem) nebo inverzní Fourierova optika (která používá konvergentní laserový paprsek a má Fourierovu čočku mezi laserem a optickou celou) zaručuje, aby světlo rozptýlené do určitého úhlu dopadalo na určitý segment fotodetektoru, bez ohledu na přesnou polohu částice v osvětleném objemu.

Obsah reservoiu je během měření promícháván a ultrazukován. Jednou z výhod laserové difrakce, oproti jiným metodám měření velikosti částic, je právě možnost použití ultrazvuku během vlastního měření (a nejen před měřením jako pomocná technika k přípravě vzorku). Během měření je suspenze neustále pumpována přes optickou celu (s rychlostí toku zvolenou podle hustoty částic tak, aby nedocházelo k usazování částic uvnitř přístroje). Některé přístroje poskytují navíc možnost měření za sucha použitím tzv. “dry dispersion unit“, tzn. že suchý prášek je transportován proudem stlačeného vzduchu přes optickou celu. Příprava vzorku musí být vždy přizpůsobena charakteru částic (typ a velikost), ale obecně lze říci, že požadavky na přípravu vzorku jsou u laserové difrakce méně náročné než u sedimentace a jiných metod. Samozřejmě, v případě submikronových částic a obzvláště u nanočástic, se musí vždy počítat se silnou aglomerací a velmi specifická ztekutiva a popř. jiné prostředky mohou být jediným způsobem, jak docílit deaglomerace vzorku (pokud je to vůbec možné).

7.2 Princip měření a vyhodnocování dat

Laserová difrakce je ensemblová metoda, tzn. velký počet částic je osvětlen současně a difrakční obraz snímáný fotodetektozem představuje superpozici interferenčních obrazů jednotlivých částic. Koncentrace částic v suspenzi musí být dostatečně nízká, aby nedošlo k překryvu částic a k zabránění mnohonásobnému rozptylu. Na druhé straně, koncentrace musí být dostatečně vysoká k docílení rozumného poměru signálu k šumu.

Standardní metoda k vyhodnocování dat získaných laserovou difrakcí je založená na Fraunhoferově aproximaci. Pro polydisperzní prášek spočívá vyhodnocování dat v dekonvoluci difrakčního obrazu podle integrální rovnice

$$I \propto I_0 \int_0^{\infty} \left(\frac{J_1(\alpha \sin \theta)}{\alpha \sin \theta} \right)^2 f(D) dD ,$$

kde funkce $f(D)$ je hledané rozdělení velikosti částic (hustota pravděpodobnosti). Jedná se o tzv. inverzní úlohu, která je v matematickém smyslu špatně položená a špatně podmíněná a pro kterou jsou otázky existence a jednoznačnosti relevantní. V komerčních přístrojích je řešení tohoto problému ve většině případů záležitostí algoritmů výrobcem utajených. Pokud nejsou částice dostatečně velké na to, aby byla zaručena platnost Fraunhoferovy aproximace (platí pro $D \gg \lambda$), je třeba k vyhodnocení používat Mieovu teorii (zvláště pro částice menší než $1 \mu\text{m}$), tzn. že musí být znám komplexní index lomu materiálu.

7.3 Interpretace výsledků

Primární výsledky laserové difrakce jsou objemově vážená rozdělení velikosti, které lze transformovat na povrchově, délkově nebo počtově vážená rozdělení pouze za určitých předpokladů o tvaru částic. Každý z těchto alternativních způsobů vyjádření je charakterizován jinými statistickými hodnotami → viz Appendix-CPPS-7-A.

Cvičení

Z numerických výsledků v Appendix-CPPS-7-A (korundový prášek) vypište kumulativní hodnoty distribuce Q_3 v krocích $0.2 \mu\text{m}$, tzn. 0.2, 0.4, 0.6 atd. od $0.2 \mu\text{m}$ do $6 \mu\text{m}$. Na základě těchto vybraných hodnot vypočítejte (za předpoklad kulovitěho tvaru tam, kde je to nutné)

1. hustotu pravděpodobnosti (frekvenční histogram) q_3 ,
2. povrchově, délkově a počtově vážené distribuce (q_2, q_1, q_0 a Q_2, Q_1, Q_0)
3. harmonický, geometrický, aritmetický a kvadratický průměr pro každou distribuci,
4. modus, medián a span každé distribuce,
5. rozptyl, standardní odchylku, variační koeficient, asymetrie a kurtosis,
6. obecné momenty $M_{-3,0}, M_{-2,0}, M_{-1,0}, M_{0,0}, M_{1,0}, M_{1,1}, M_{1,2}, M_{1,3}, M_{2,0}, M_{3,0}, M_{4,0}$, a centrální moment $m_{2,0}$,
7. momentové poměry od $D_{0,0}$ do $D_{6,6}$ (tzn. ty s indexy 00, 10, 11, 20, 21, 22, 30, 31, 32, 33, 40, 41, 42, 43, 44, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66),

a srovnajte získané výsledky s výsledky vytištěnými v Appendix-CPPS-7-A.

CPPS–8. Jiné metody – Dynamický rozptyl světla, Coulterův princip, optické čítání částic

8.0 Úvod

Metody měření velikosti částic lze rozdělit na metody ensemblové a čítací. Ensemblové metody mají většinou nízké rozlišení a nízkou citlivost, ale široký dynamický rozsah velikostí a vysokou statistickou přesnost. Příklady jsou síťování, sedimentace, laserová difrakce a dynamický rozptyl světla (viz níže). Na druhé straně, čítací techniky mají obvykle vysoké rozlišení, vysokou citlivost, úzký dynamický rozsah velikostí a nízkou statistickou přesnost. Příklady jsou vedle mikroskopické obrazové analýzy především Coulterův princip a optické čítání částic (viz níže). Čítací techniky se hodí lépe k zjištění malého počtu malých nebo velkých částic ležících mimo dané meze.

8.1 Dynamický rozptyl světla (fotonová korelační spektroskopie)

Dynamický rozptyl světla resp. fotonová korelační spektroskopie (dynamic light scattering – DLS, photon correlation spectroscopy – PCS) je ideální metoda pro měření velikosti submikronových částic ($< 1 \mu\text{m}$).

Princip měření: Fluktuace rozptýlené intenzity světla $\rightarrow$ charakteristický čas z autokorelační funkce (ACF) $\rightarrow$ difúzní koeficient $\rightarrow$ informace o velikosti přes Stokes-Einsteinovou rovnici. Dolní limit velikosti (několik nm, v závislosti na relativním indexu lomu) určen šumem v signálu, horní limit velikosti (několik μm , v závislosti na hustotě částic a na viskozitě kapalného média) určen sedimentací částic, tzn. suspenze musí být stabilní. Optické vlastnosti částic nemusí být známy a ani kalibrace přístroje není nutná.

Přístrojové vybavení: Zdroj světla pro koherentní světlo (laser), kolimační optika (a optická vlákna pro transfer signálu), optická cela (kyveta), fotodetektor (fotodioda nebo photomultiplier tube), elektronický systém (včetně zesilovače) a tzv. korelátor (hardwarový a / nebo softwarový) k měření ACF.

Vyhodnocování dat a interpretace výsledků: ACF klesá s časem, např. pro monodisperzní částice podle rovnice

$$C(t') = A \cdot \exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right) + B,$$

kde $A = \langle I_s^2(t) \rangle - \langle I_s(t) \rangle^2$ a $B = \langle I_s^2(t) \rangle^2$ a charakteristický čas τ (pro polydisperzní soustavy celé spektrum těchto časů) souvisí s difúzním koeficientem D_T (pro kulovité částice pouze translační difúze vyvolaná Brownovým pohybem; pro anizometrické částice lze vyhodnocovat také rotační difúzi) přes rovnici

$$D_T = \frac{1}{K^2 \tau},$$

kde K je absolutní hodnota vlnového vektoru rozptýleného světla, tj.

$$K = \left(\frac{4\pi n}{\lambda} \right) \sin \frac{\theta}{2},$$

(n je index lomu kapaliny). Na druhé straně, hydrodynamický ekvivalentní poloměr R_H souvisí s difúzním koeficientem přes Stokes-Einsteinovou rovnici, která zní pro kulovité částice takto:

$$D_T = \frac{kT}{6\pi \eta R_H},$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T je absolutní teplota a η je viskozita kapaliny (difúzní koeficient musí být extrapolován na nulovou koncentraci).

Primárně naměřená distribuce částic je vážená “podle intenzity“. Pomocí vhodných faktorů ji lze převést na objemově nebo počtově vážené rozdělení (viz návody k jednotlivým přístrojům).

8.2 Coulterův princip (Coulter counter)

Coulterův princip (electrozone sensing), realizován v komerčních přístrojích “Coulter counter“ byl vynalezen v ranných 50. letech 20. stol. a od této doby se stal jednou z nejvíce rozšířených metod k měření velikosti částic v lékařství a ve farmaceutickém průmyslu. Přístroj se skládá z trubky s otvorem ponořené do roztoku elektrolytu s nízkou koncentrací částic, které mají být měřeny. Přístroj má dvě elektrody, jednu uvnitř a jednu vně otvoru, a elektrický proud pak protéká mezi nimi přes elektrolytický roztok. Když nevodivá částice prochází otvorem (trubka nasává suspenzi dovnitř), objem elektrolytu je nahrazen odpovídajícím objemem částice a vodivost krátkodobě klesá → elektrický impuls → počet impulsů odpovídá počtu částic a amplituda impulsu objemu částice, podle rovnice

$$U \propto \frac{V\sigma I}{R^4},$$

(U je amplituda impulsu napětí, V objem částice, σ odpor elektrolytu, I elektrický proud, R poloměr otvoru). Elektrická odezva je nezávislá na tvaru částice. Dolní limit velikosti (0.4 μm) je určen poměrem signálu a šumu, horní limit velikosti (několik stovek μm) sedimentací (suspenze musí být stabilní). K měření širších rozdělení je třeba používat různě velké otvory. Výsledkem jsou počtově vážené distribuce (q_0, Q_0) a měřenou veličinou je přímo objem částice resp. objemově-ekvivalentní průměr D_V , neovlivněný předpokladem o tvaru částic. Částice by neměly být vodivé (např. kovy takto nelze měřit) a musí se měřit v elektrolytu (např. nelze použít etanol).

8.3 Optické čítání částic

Optické čítání částic (optical particle counting – OPC resp. single-particle optical sensing – SPOS) je jedna z hlavních metod pro monitorování prostředí (vnější atmosféra, čisté prostory, kontrola čistoty vody atd.) a při kontrole jakosti určitých průmyslových výrobků v práškové formě. Pro optické čítání částic existují lehké přístroje, které mohou být přemístěny a použity

při měření “in situ”. Podobně jako u Coulterova principu a obrazové analýzy se jedná o čítací metodu, která poskytuje výsledky ve formě počtově vážených distribucí. Je ideální k určení nechtěných částic mimo požadované meze, ale neposkytuje spolehlivý tvar distribuce.

Princip měření: Dvě varianty – rozptyl světla (pro malé částice až do velikosti cca 50 nm, především prachy a aerosoly) nebo extinkce světla (pro velké částice od cca 0.5 μm do více než 1 mm, především v suspenzích); rozptýlená intenzita je u malých částic úměrná velikosti na šestou (Rayleighova oblast) a u větších resp. vysoce absorbujících částic velikosti na druhou (Fraunhoferova oblast); ve Fraunhoferově oblasti (obvykle $> 1\text{--}10\ \mu\text{m}$, v závislosti na absorpci) se měří extinkční technikou vlastně plošně ekvivalentní průměr (podobně jako u laserové difrakce). Když se částice pohybuje přes osvětlený objem (dán laserovým paprskem), určitá část paprsku je blokována, tzn. světelný tok detekovaný fotodetektozem je redukován a tím vzniká záporný signál (počet signálů $\rightarrow$ počet částic, amplituda signálu $\rightarrow$ velikost částic).

Přístrojové vybavení a praxe měření: Zdroj světla (laser), optická cela (kyveta), kolimační optika, fotodetektor. Pokud nás zajímá absolutní koncentrace, je třeba pečlivě kontrolovat průtok přes objem osvětlený laserovým paprskem. Koncentrace částic musí být velmi nízká a na přípravu suspenzí musí být použity vysoce čisté kapaliny.

Vyhodnocování dat je založeno na inverzi matic, ale nevyžaduje řešení složitých matematických problémů jako u laserové difrakce. Přístroj vyžaduje kalibraci s částicemi stejných (nebo velice podobných) optických vlastností, jinak jsou výsledkem pouze “opticky ekvivalentní průměry”, které by byly nesrovnatelné dokonce i v případě kulovitých částic. Při dobré kalibraci lze očekávat dobrou korelaci výsledků této metody a Coulterova principu; u malých částic tedy odpovídá velikost přibližně objemově-ekvivalentnímu průměru, u velkých plošně ekvivalentnímu průměru.

CPPS–9. Obrazová analýza I – Volné částice, kvantitativní charakterizace velikosti a tvaru

9.0 Úvod

Cílem obrazové analýzy je redukce množství vizuálních informací obsažených v obraze na lehce interpretovatelné kvantitativní informace ve tvaru jednoduchých grafů (např. distribuce velikosti) nebo dokonce pouze několika hodnot (statistické průměry resp. střední hodnoty atd.). Dochází samozřejmě k tomu, že některé informace jsou nenávratně ztraceny a uživatel musí dbát na to, aby nezbytné informace byly vyjmuty.

Projekce je základní technika pro získání velikostní a tvarové informace o částicích a částicových systémech způsobem mikroskopické obrazové analýzy. Proto, v případě anizometrických částic (destičky nebo jehličky resp. krátká vlákna) musí být bráno v úvahu, že orientace částic během měření není náhodná, pokud nebyly použity speciální techniky přípravy vzorku. Z toho důvodu není obvykle možné určit pomocí obrazové analýzy například tloušťku (výšku) destiček. Kromě toho je při přípravě vzorků nutno zabránit aglomeraci částic (což je obtížné zvláště u vláken a nanočástic).

Protože limit rozlišení je u optické mikroskopie (světelné mikroskopie) řádově 1 μm , částice této velikosti a menší musí být charakterizovány pomocí SEM (až 10 nm) nebo TEM (až 1 nm), popř. použitím STM (scanning tunneling microscope) resp. AFM (atomic force microscope). Pomocí optické mikroskopie lze spolehlivě změřit pouze rozměry větší než několik μm , a to vzhledem k difrakci okrajů vyskytující se u malých částic.

Obrazová analýza se tradičně provádí se statickými mikrosnímky, ale dnes je již možné vyhodnocovat i dynamicky v reálném čase nebo v tzv. “in-line” měřicích systémech. Obrazová analýza může být prováděna manuálně (tj. “ručním” vybráním a označením každého objektu pomocí uživatelského rozhraní) nebo automaticky. Automatická obrazová analýza obecně vyžaduje mnohem lepší kvalitu obrazu (především kontrast) a obvykle také zpracování obrazu (tj. digitální modifikaci obrazu k získání binárního obrazu podle specifikací operátora) před vlastní analýzou obrazu. Automatická obrazová analýza (včetně potřebných kroků k zpracování obrazu), která má smysl především pro rutinní měření většího množství podobných vzorků (hlavně v průmyslu), je již mimo rámec této přednášky.

9.1 Základní míry velikosti a tvaru

- Feretův průměr (lze si ho představit jako průměr stanovený pomocí posuvného měřítka): Kolmá vzdálenost mezi dvěma rovnoběžnými tečnými plochami dotýkajícími se povrchu částice (v 3D) nebo dvěma paralelními tečnami dotýkajícími se obrysu částice (v 2D); tyto hodnoty jsou závislé na orientaci částice, proto jedno měření nemá vypovídací schopnost $\rightarrow$ buď měření ve všech směrech (pro jednu jednotlivou částici) nebo měření odpovídajícího počtu částic v nahodilé orientaci (pokud všechny částice mají stejnou velikost a tvar) nebo měření dvou vzájemně kolmých vzdáleností pro každou částici takovým způsobem, aby obdélníková plocha uzavírající částici byla minimální (tzn. určením “minimálního Feretova průměru” $D_F^{\min}$ a rozměru k němu kolmému, tzv. “maximálního Feretova průměru” $D_F^{\max}$) $\rightarrow$ “aspect ratio” R pro každou částici (nebo distribuce aspect ratio pro soubor částic),

$$R = \frac{D_F^{\max}}{D_F^{\min}}.$$

(Někdy je používána obrácená definice; v literatuře je definováno velké množství dalších tvarových faktorů, proto nutno specifikovat tuto definici v každém kontextu.)

Pro konvexní obrys částice ve dvourozměrném (2D) prostoru (tj. na ploše) souvisí střední Feretův průměr $\langle D_F \rangle$ (zprůměrován přes všechny orientace) s obvodem částice P podle vztahu

$$\langle D_F \rangle = \frac{P}{\pi}.$$

Feretův průměr může být považován za projekci 2D obrysu částice na přímku, tzn. střední Feretův průměr odpovídá “střední projekci” (skupinový průměr pro systém náhodně orientovaných částic). Důležité však je, že chyby v určení obvodů z digitalizovaných pixelových obrazů jsou vždy velké, a proto hodnoty D_F takto vypočítané nejsou obvykle příliš spolehlivé, zvláště u malých částic (alternativní metody měření obvodu pomocí obrazové analýzy → viz předmět “Mikrostruktura a vlastnosti porézních materiálů” (VŠCHT Praha).

- Délka úseků (chord length): Délka sečny uvnitř částice (která závisí na směru a poloze; střední délka úseků (ve 2D nebo 3D) jednotlivé částice (nebo identických částic s náhodnou orientací a polohou) je definována jako průměr “všech” (v praxi mnoha) rovnoběžných úseků (délky sečen) v jednom směru zprůměrováno přes všechny (v praxi několik) směry. Ve 2D souvisí s poměrem mezi plochou a obvodem podle vztahu

$$\langle D_C \rangle = \pi \frac{A}{P}$$

a ve 3D s poměrem mezi objemem a povrchem podle vztahu

$$\langle D_C \rangle = 4 \frac{V}{S}.$$

Tyto vztahy platí pro každou jednotlivou částici stejně tak jako pro soustavu částic (interpretované jako skupinové průměry).

- Plošně ekvivalentní průměr: Ekvivalentní průměr D_p kruhu se stejnou plochou jako je 2D projekce částice (plocha projekce A_p):

$$D_p = \sqrt{\frac{4 A_p}{\pi}}.$$

Zobrazená plocha může být považována za 2D projekci 3D částice a v případě zcela konvexní částice je její průměrná hodnota vztažena na povrch částice S podle Cauchyho věty (Cauchyho stereologický teorém, 1840):

$$\langle A_p \rangle = \frac{S}{4}$$

(skupinový průměr pro systém náhodně orientovaných částic). Na rozdíl od obvodů dávají měřené plochy z digitalizovaných pixelových obrazů spolehlivé hodnoty.

Tři typy tvarových faktorů, které se běžně používají:

- Aspect ratio (poměr os, Heywoodův elongační poměr, 1946): Poměr maximálního ku minimálnímu Feretovu průměru nebo obráceně, tj.

$$\text{Aspect ratio} = \frac{\text{maximum Feret diameter}}{\text{minimum Feret diameter}}$$

(hodnoty od 1 do ∞ nebo od 0 do 1, závisí na definované variantě); míra protáhlosti nebo zploštělosti (anizometrie) konvexního obalu částic; důležité je uvědomit si, že pouze pro protáhlé částice je aspect ratio určený obrazovou analýzou ve 2D blízky správnému 3D aspect ratio (neplatí pro zploštělé částice).

- Cirkularita (kulatost, oblost): Poměr druhé mocniny obvodu ku ekvivalentní ploše krát 4π , tj.

$$\text{Circularity} = \frac{P^2}{4\pi A_p}$$

(hodnoty ≥ 1 , tzn. = 1 pro kruhy a > 1 pro nekruhy); kombinovaná míra nepravidelností (anizometrie a drsnosti povrchu) pro konvexní a nekonvexní částice; analogický tvarový faktor ve 3D je Waddellova sféricita (Waddell 1932), který je definován jako

$$\text{Sphericity} = \frac{\text{surface area of sphere of same volume}}{\text{surface area of particle}},$$

což je druhá mocnina poměru objemově-ekvivalentního a povrchově-ekvivalentního průměru, tzn. $(D_v/D_s)^2$.

- Konkavita (ne-konvexita): Poměr průměru nejmenšího kruhu (v 3D nejmenší koule) opsaného k průměru největšího vepsaného kruhu (v 3D největší koule) se středem v těžišti částice, tzn.

$$\text{Concavity} = \frac{\text{diameter of circumscribed circle (sphere)}}{\text{diameter of inscribed circle (sphere)}}$$

(hodnoty od ∞ pro hvězdičkové objekty do 1 pro kruhy); vhodné pouze pro izometrické částice.

CPPS–10. Obrazová analýza II – Zrna v polykrystalických materiálech, stereologie

10.0 Úvod

Provedení řezů je základní technikou pro získání 2D obrazů, ze kterých může být získána informace o 3D mikrostruktuře. Rovinné řezy ve formě nábrusů jsou nejjednoduššími a nejtypičtěji sondami, se kterými lze získat informace o mikrostruktuře v polykrystalických materiálech. Jiné sondy, které jsou mimo rámec tohoto předmětu, jsou výbrusy a tzv. disektorové sondy, a konečně také tomografické techniky. Většina z nich je probírána v předmětu “Mikrostruktura a vlastnosti porézních materiálů” na VŠCHT Praha. Stereologie je součástí stochastické geometrie a klade si za cíl získat informace o 3D mikrostruktuře z 2D řezů (rovinných řezů). Klasická stereologie je založena na předpokladu, že existují střední hodnoty charakterizující mikrostrukturu materiálu, které jsou invariantní (neproměnné) při afinní transformaci (tzn. translacích a rotacích bez přetvoření). Proto, pokud není uvedeno jinak, předpokládáme, že mikrostruktura sledovaného materiálu je izotropní, uniformní a nahodilá (předpoklad IUR). Obecnější příklady jsou opět uvedeny v našich přednáškách “Mikrostruktura a vlastnosti porézních materiálů”.

10.1 Stereologická terminologie a Delesse-Rosiwalův zákon

Základní symboly užívané ve stereologii a jejich odpovídající fyzikální jednotky jsou

- P = počet bodů (např. pixelů nebo bodů v měřicí mřížce)
- N = počet objektů (např. zrn nebo pórů)
- L = délka čáry nebo křivky (sondy nebo objektu !) [m]
- A = plocha objektu v rovinném řezu (vždy rovinná) [m²]
- S = povrch nebo rozhraní objektu v 3D prostoru (obecně zakřivený) [m²]
- V = objem objektu v 3D prostoru [m³]
- M = zakřivení (integrální střední zakřivení) [m].

Důležité je, že N má smysl pouze tehdy, pokud lze rozlišit jednotlivé objekty. To například nemusí platit pro bikontinuální mikrostruktury. Všechny ostatní veličiny jsou však obecně použitelné, pokud objekty nebo obecně znaky mikrostruktury, které nás zajímají, jsou jasně rozlišitelné (fáze nebo zrna). Ve stereologii je běžnou praxí psát poměry s indexem místo ve formě zlomků. Proto máme následující zkrácenou terminologii pro stereologické poměry:

- P_p = bodová frakce = počet bodů dopadajících na vybrané objekty (např. fáze nebo zrna) dělený celkovým počtem bodů dopadajících na obraz,
- L_L = délková frakce = kumulativní délka úseků ležících uvnitř vybraných objektů (např. fáze nebo zrn) dělená celkovou délkou úseků ležících v obrazu,
- A_A = plošná frakce = kumulativní plocha vybraných objektů (např. fáze nebo zrn) dělená celkovou plochou obrazu,
- V_V = objemová frakce vybrané fáze v trojrozměrném prostoru (pokud jsou vybranou fází póry, pak $V_V = \phi$ je pórovitost resp. porozita).

V obecném případě mohou být mikrostruktury anizotropní (např. transversálně izotropní kompozity) a neuniformní (např. gradientové materiály). Pro spolehlivý a správný kvantitativní popis libovolných mikrostruktur v 3D musí postup vzorkování zajistit, aby sondy procházely mikrostrukturou izotropním (I), uniformním (U) a náhodným (R = random) způsobem (IUR požadavek na sondy). Tzn. sondáž musí brát v úvahu všechny orientace a pozice stejnou statistickou vahou a vzorkování by nemělo být ovlivněno mikrostrukturní systematičností (např. periodicitou). Na druhé straně, pokud je mikrostruktura sama izotropní, uniformní a nahodilá (IUR mikrostruktura), pak je v podstatě každá sonda stejně vhodná. Samozřejmě, v obou případech vyžaduje statistická přesnost dostatečný počet měření (a měřených “událostí”). Nejzákladnější stereologický teorém je tzv. Delesse-Rosiwalův zákon,

$$V_V = A_A = L_L = P_P.$$

To znamená, že objemovou frakci vybrané fáze lze určit měřením plošné frakce této fáze v dvourozměrném řezu mikrostruktury nebo použitím měřicí mřížky (čárové resp. bodové) k určení délkové resp. bodové frakce. Pozn.: Pro jednoduchost vynecháme hranaté závorky (brackets) okolo stereologických veličin; je však důležité si uvědomit, že stereologické teorémy se musí interpretovat jako věty týkající se “očekávaných hodnot” (expectation values) a odpovídající mikrostrukturní veličiny jako “estimátory” (estimators) → detaily viz předmět “Mikrostruktura a vlastnosti porézních materiálů”.

Jiné základní poměry používané ve stereologii jsou

- P_L = počet bodů protínajících čáry objektů (např. obvody zrn) vztažený na jednotkovou délku lineární sondy (např. čar v měřicí mřížce) [m^{-1}],
- N_L = počet objektů vztažený na jednotkovou délku lineární sondy [m^{-1}],
- N_A = počet objektů vztažený na plochu rovinného řezu [m^{-2}],
- N_V = počet objektů vztažený na jednotkový objem v 3D [m^{-3}],
- L_A = kumulativní délka čar objektů (např. obvody zrn) vztažená na jednotkovou plochu v rovinném řezu [m^{-1}],
- L_V = kumulativní délka čar objektů vztažená na jednotkový objem v 3D prostoru [m^{-2}], často neprávem nazýván “specifická délka čar” (“specific line length”) – mělo by vlastně být: “hustota délek čar” (“line length density”),
- S_V = kumulativní povrch nebo plocha rozhraní objektů vztažený (vztažená) na jednotkový objem v 3D prostoru [m^{-1}], často neprávem nazýván “specifický povrch” (“specific surface area”) – mělo by vlastně být: “hustota povrchu” (“surface area density”),
- M_V = hustota zakřivení (integrální střední zakřivení vztažené na jednotkový objem) [m^{-2}].

Pozn.: Topologické parametry (charakteristiky) N_V (počtová hustota) a C_V (hustota konektivity, kterou jsme zde nezavedli) poskytují základní informace o libovolných 3D mikrostrukturách, bez ohledu na to, zda-li se jedná u jednotlivých fází o konvexní objekty nebo o jasně definované inkluze či nikoliv → Eulerova charakteristika, míry zakřivení → viz předmět “Mikrostruktura a vlastnosti porézních materiálů”.

10.2 Základní stereologické vztahy

Veličiny vztažené “na jednotkový objem” (tj. N_V , L_V , S_V , M_V) obecně nelze přímo měřit (s výjimkou N_V použitím disektorové sondy → viz předmět “Mikrostruktura a vlastnosti porézních materiálů”) a jedním z hlavních cílů stereologie je jejich nepřímé určení z jiných, přímo měřitelných veličin (P_L , N_A , L_A).

To se dělá pomocí následujících stereologických vztahů:

- Hustota povrchu: $S_V = 2 P_L = \frac{4}{\pi} L_A$,
- Hustota délky čár: $L_V = 2 N_A = 2 P_A$,
- Hustota zakřivení (z počtu tečen vztažených na jednotkovou plochu): $M_V = \pi T_A$.

Následující střední veličiny lze definovat pro všechny rysy mikrostruktury:

- Střední délka úseků v 3D [m]: $\langle D_C \rangle = \frac{4V_V}{S_V}$ (v 2D: $\frac{\pi \cdot \text{mean projected area}}{\text{mean perimeter}}$)
- Střední průřezová plocha [m²]: $\langle A \rangle = \frac{A_A}{N_A} = \frac{2\pi V_V}{M_V}$
- Střední povrchové zakřivení (průměrné zakřivení celého povrchu) [m⁻¹]: $\langle H \rangle = \frac{M_V}{S_V}$.

Pokud jsou rysy mikrostruktury jednotlivé objekty (tj. mikrostruktura představuje soubor těchto objektů), pak lze navíc definovat následující střední veličiny:

- Střední objem [m³]: $\langle V \rangle = V_V / N_V$
- Střední povrch [m²]: $\langle S \rangle = S_V / N_V$
- Střední Feretův průměr (“střední výška“, definována pouze pro konvexní objekty, ale jinak libovolného tvaru) [m]: $\langle D \rangle = \frac{N_A}{N_V} = \frac{M_V}{2\pi N_V}$
- Střední délka sečen (mean chord length) [m]: $\langle Y \rangle = L_V / N_V$

Počet objektů vztažený na jednotkový objem může být měřen buď přímo z průhledných výbrusů pomocí tzv. disektorové sondy (což je 3D analogie k počítání tečen v 2D, které se používá k určení hustoty zakřivení) nebo ze středního průměru (pokud ho známe)

$$N_V = \frac{N_A}{\langle D \rangle} = \frac{2\pi M_V}{\langle D \rangle}.$$

Avšak ve většině případů rozdělení velikosti (a tím i střední průměr) není známo a priori, a proto musí být řešen naopak inverzní problém (tzv. “dekonvoluce” rozdělení velikosti).

10.3 Dekonvoluce distribuce velikosti částic

Bez předpokladu o tvaru částic (zrn) není možné odvodit skutečné rozdělení 3D velikostí objektů (i když víme, že jsou konvexní) pouze na základě informace získané z 2D řezu (i když podmínky IUR jsou splněny). Z matematického hlediska se jedná o špatně položený a špatně podmíněný problém (inverzní úloha) a malé statistické odchylky mohou vést k velkým chybám u konečných výsledků. Dokonce za předpokladu, že tvar je stejný pro všechny objekty a nezávisí na velikosti, je řešení vysoce netriviální.

Pokud se dá předpokládat, že objekty mají kulovitý tvar, lze v principu používat jednoduchou grafickou metodu dekonvoluce (tzv. Lord-Willisova metoda, dekonvoluce lineárních úseků), která využívá skutečnost, že frekvenční distribuce lineárních úseků je pro koule trojúhelníková ($\rightarrow$ viz předmět “Mikrostruktura a vlastnosti porézních materiálů”), ale velké chyby v oblasti nejmenších částic, které vznikají jako artefakt při aplikaci této metody, zabráňují jejímu použití v praxi.

Alternativní metoda pro kulovité objekty je založena na současném řešení soustavy rovnic (Saltykovova metoda). K tomuto účelu je největší průměr, který se v nábrusu objevuje, považován za skutečný maximální průměr a na základě této hodnoty je celý rozsah distribuce rozdělen do n velikostních tříd (obvykle 10 – 15 tříd, každá se šířkou δ). Pak je n -rozměrný vektor N_{Ai} (tj. hodnoty N_A ke každé velikostní třídě, odpovídající naměřeným průměrům kruhů) transformován do jiného n -rozměrného vektoru N_{vj} (tj. hledané hodnoty N_v pro každou velikostní třídu, odpovídající hledaným skutečným průměrům koulí) pomocí kvadratické matice (Saltykovovy matice, viz níže). Použitím Einsteinovy sumační konvence, může být tato Saltykovova transformace vyjádřena stručně ve formě

$$N_{vj} = \left(\frac{1}{\delta} \right) \alpha_{ij} \cdot N_{Ai}.$$

Podobné transformační matice jsou k dispozici pro jiné izometrické tvary (např. polyedry a válce), ale výsledky takto získané jsou rozumné pouze pokud je splněn předpoklad jednoznačného, velikostně invariantního tvaru. V případě rotačních elipsoidů (sferoidů) je k dispozici zobecněná verze Saltykovovy transformace (DeHoffova transformace) ve tvaru

$$N_{vj} = \left(\frac{K(R)}{\delta} \right) \alpha_{ij} \cdot N_{Ai},$$

kde K je funkce poměru os (aspect ratio) R (zde definován vždy jako < 1) a hodnoty $K(R)$ jsou > 1 pro protáhlé a < 1 pro zploštělé sferoidy.

	$N_A(1)$	$N_A(2)$	$N_A(3)$	$N_A(4)$	$N_A(5)$	$N_A(6)$	$N_A(7)$	$N_A(8)$	$N_A(9)$	$N_A(10)$	$N_A(11)$	$N_A(12)$	$N_A(13)$	$N_A(14)$	$N_A(15)$
$N_v(1)$	0.1857	-0.0750	-0.0261	-0.0132	-0.0080	-0.0054	-0.0039	-0.0028	-0.0022	-0.0016	-0.0013	-0.0009	-0.0007	-0.0004	-0.0001
$N_v(2)$		0.1925	-0.0776	-0.0270	-0.0136	-0.0083	-0.0055	-0.0039	-0.0029	-0.0022	-0.0016	-0.0012	-0.0007	-0.0006	-0.0002
$N_v(3)$			0.2000	-0.0804	-0.0280	-0.0140	-0.0085	-0.0056	-0.0040	-0.0028	-0.0021	-0.0016	-0.0010	-0.0006	-0.0003
$N_v(4)$				0.2085	-0.0836	-0.0290	-0.0146	-0.0088	-0.0057	-0.0041	-0.0028	-0.002	-0.0013	-0.0009	-0.0004
$N_v(5)$					0.2182	-0.0872	-0.0301	-0.0151	-0.0090	-0.0058	-0.0040	-0.0027	-0.0018	-0.0010	-0.0005
$N_v(6)$						0.2294	-0.0913	-0.0319	-0.0155	-0.0091	-0.0059	-0.0038	-0.0026	-0.0015	-0.0006
$N_v(7)$							0.2425	-0.0961	-0.0329	-0.0163	-0.0094	-0.0058	-0.0037	-0.0021	-0.0009
$N_v(8)$								0.2582	-0.1016	-0.0346	-0.0168	-0.0095	-0.0057	-0.0031	-0.0013
$N_v(9)$									0.2773	-0.1081	-0.0366	-0.0174	-0.0093	-0.0051	-0.0020
$N_v(10)$										0.3015	-0.1161	-0.0386	-0.0178	-0.0087	-0.0033
$N_v(11)$											0.3333	-0.1260	-0.0408	-0.0171	-0.0061
$N_v(12)$												0.3779	-0.1382	-0.0420	-0.0130
$N_v(13)$													0.4472	-0.1529	-0.0360
$N_v(14)$														0.5774	-0.1547
$N_v(15)$															1.0000

CPPS–11. Velikost krystalitů z analýzy rentgenových linií

11.0 Úvod

Tvar a šířka rentgenových linií (reflexů) poskytuje mikrostrukturní informace, včetně střední velikosti, distribuce velikosti a tvaru krystalitů o velikosti 5–100 nm (tj. krystalických nanočástic a nanokrystalických materiálů) a různých defektů mřížky (např. dislokací). Tyto mikrostrukturní informace jsou obvykle složité skryté a mohou být rozděleny především na rozšíření linií způsobené velikostí krystalitů a rozšíření způsobené mikrodeformacemi. Tyto mikrostrukturní informace lze získat pomocí analýzy rentgenových reflexů. Jde však o řešení matematicky velmi složitého inverzního problému, které je dosud předmětem výzkumu. Zároveň s postupem nanotechnologií, a tím s potřebou jednoduchých rutinních metod k analýze velikosti a tvaru v nanooblasti, existuje mnoho pokusů o výběr resp. přípravu vhodných standardů nanokrystalických materiálů a současně i vývoj metod k jejich charakterizaci. Je snaha srovnávat informace o velikosti, popř. rozdělení velikosti i tvaru krystalitů získané rentgenovou difrakcí s výsledky získanými tradiční elektronovou mikroskopií (SEM, TEM) a novějšími metodami (STM, AFM). Rentgenová difrakce se přitom jeví jako nejslibnější metoda pro rychlá a pohodlná rutinní měření, pokud jsou použity uznávané a zdůvodnitelné způsoby vyhodnocování a výsledky jsou správně interpretovány.

11.1 Scherrerova rovnice a Williamson-Hallův graf

Když velikost krystalitů klesá pod cca 100 nm, stává se rozšíření rentgenových linií (reflexů) měřitelným efektem. Klasický vztah používaný k výpočtu velikosti krystalitů je Scherrerova rovnice:

$$D_{Scherrer} = \frac{K \lambda}{\beta_{size} \cos \theta},$$

kde $D_{Scherrer}$ je objemově vážená zdánlivá velikost krystalitů, β_{size} integrální šířka linie způsobená malou velikostí částic, 2θ difrakční úhel, λ vlnová délka rentgenového záření (např. 0.154 nm pro $\text{CuK}_{\alpha 1}$ záření) a K tzv. Scherrerova konstanta, která je závislá na tvaru krystalitů (např. 0.94 pro krychle).

Avšak, vedle rozšíření linií způsobené samotným přístrojem, je další významnou příčinou rozšíření mikrodeformace mřížky $\varepsilon = \Delta d/d$, kde d je mezirovinová vzdálenost. Tato složka rozšíření má jinou závislost na difrakčním úhlu, a to podle vztahu

$$\beta_{\varepsilon} = 4\varepsilon \tan \theta.$$

Na základě rozdílné závislosti na úhlu lze oba efekty v principu rozlišit. Tradiční metoda používá tzv. Williamson-Hallův graf, který je konstruován na základě vztahu

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta,$$

kde β je naměřená integrální šířka. Vynesením hodnot β^* versus $\sin \theta$ a fitováním dat lineární regresí se získá přímka, jejíž směrnice je úměrná mikrodeformaci a jejíž úsek (získán extrapolací až na $\theta = 0^\circ$) je nepřímo úměrný velikosti krystalitů $D_{Scherrer}$.

11.2 Rozšíření rentgenografických linií a rozdělení velikosti krystalitů

Tradiční metoda za použití Williamson-Hallova grafu byla v posledních letech podrobena kritice. Aplikace této metody je možná pouze pokud se jednotlivé reflexy nepřekrývají. Navíc lze vedle integrální šířky používat k získání informací o velikosti krystalitů i tvar rentgenových reflexů (linií). Ukázalo se, že

- z integrální šířky linií se získá objemově vážená střední velikost ve směru kolmém k reflektujícím rovinám D_V [Klug & Alexander 1974],
- z Fourierovy analýzy tvaru reflexů (linií) se získá plošně vážená střední velikost ve směru kolmém k reflektujícím rovinám D_A [Bertaut 1949].

V nejjednodušším případě lze profily rentgenových linií považovat za konvoluce dvou typů analytických funkcí:

- Gaussovy funkce (spíše pro rozšíření způsobené mikrodeformacemi),
- Lorentzovy resp. Cauchyho funkce (spíše pro rozšíření způsobené velikostí částic).

Jako nejlepší analytická funkce k proložení profilů rentgenových linií je považována kombinace (přesněji řečeno konvoluce) těchto dvou $\rightarrow$ Voigtova funkce resp. její analytické aproximace (Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt, Pearson-VII), které se vyhodnocují rychleji $\rightarrow$ výhoda při použití Rietveldovy metody fitování.

Často je rozumné předpokládat, že krystality vykazují log-normálové rozdělení velikosti, které je charakterizováno dvěma parametry, středním poloměrem R a rozptylem σ_R^2 resp. bezrozměrným poměrem $c = \sigma_R^2 / R^2$:

$$f(r) = \frac{1}{r \sqrt{2\pi \ln(1+c)}} \exp \left[-\frac{\ln^2(rR^{-1}\sqrt{1+c})}{2 \ln(1+c)} \right].$$

Výše definované střední velikosti pak souvisejí s těmito parametry podle vztahů:

$$D_V = \frac{3R(1+c)^3}{2}$$

$$D_A = \frac{4R(1+c)^2}{3}$$

To znamená, v principu lze (za určitých, bohužel obtížně ověřitelných, předpokladů) na základě znalosti hodnot D_V a D_A vypočítat celé rozdělení velikosti nanočástic resp. krystalitů.

CPPS–12. Adsorpční metody a rtuťová porozimetrie

12.0 Úvod

Adsorpce molekul plynů v plynném médiu (nebo rozpuštěných molekul v kapalině, rozpouštědle) může být použita k charakterizaci povrchů porézních a / nebo částicových materiálů. Také rtuťová porozimetrie, která je obecně používána ke stanovení pórovitosti a rozdělení velikosti pórů, může být za jistých okolností použita k charakterizaci velikosti částic. Měření specifického povrchu adsorpčními metodami je nejčastěji založeno na BET modelu (1938), zatímco měření velikosti částic rtuťovou porozimetrií vychází z tzv. Mayer-Stoweovy teorie (1965).

12.1 Principy adsorpce, klasifikace izoterm, metoda BET

Specifický povrch [m^2/g] prášku nebo porézního materiálu může být převeden na hustotu povrchu [m^2/cm^3], pokud známe jeho pyknometrickou hustotu [g/cm^3]. Jelikož se pyknometrická hustota liší od pravé hustoty (teoretická RTG hustota krystalické látky), pokud jsou přítomny uzavřené (izolované) póry, všechny tyto charakteristiky pak obvykle vypovídají pouze o otevřeném pórovém prostoru přístupném zvnějšku.

Pokud je povrch pevných látek vystaven plynné atmosféře, molekuly plynu narážejí na povrch a určité procento (v závislosti na parciálním tlaku plynu) z nich se zachytí na povrchu, tzn. že se adsorbují. Rovnovážné množství a adsorbované látky v [mol/g], tj. v molech adsorbovaných na 1 g adsorbentu, nebo v [cm^3 na STP/g], tj. v objemu adsorbátu při standardní teplotě ($0\text{ }^\circ\text{C} = 273\text{ K}$) a tlaku ($1\text{ atm} = 101.3\text{ kPa}$) na 1 g adsorbentu, jako funkce relativního tlaku $x = p/p_0$ (kde p_0 je nasycený tlak par, např. 101.3 kPa pro dusík při 77 K) při dané konstantní teplotě je nazýváno adsorpční izoterma. Proto tedy adsorpční izotermy vyjadřují dynamickou rovnováhu mezi vypařováním a kondenzací na pevném povrchu.

Podle klasifikace IUPAC mohou být póry rozděleny podle velikosti na mikropóry ($< 2\text{ nm}$), mesopóry ($2\text{--}50\text{ nm}$) a makropóry ($> 50\text{ nm}$). V mikro- a mesoporézních materiálech může adsorbovaný plyn dosáhnout kapalného stavu (kapilární kondenzace), a proto množství molekul zdánlivě adsorbovaného plynu vysoce přesahuje množství potřebné pro adsorpci na monovrstvě (nebo dokonce multivrstvě) $\rightarrow$ nereálně vysoká hodnota plochy povrchu.

Obecně se rozlišuje šest typů adsorpčních izoterm. Nejdůležitější z nich jsou:

- Typ I (Langmuirova): pro mikroporézní materiály; adsorpce monovrstvy, s téměř horizontální částí, ze které může být odečteno adsorbované množství odpovídající monovrstevnému pokrytí povrchu (kapacita monovrstvy) a_m , a specifický objem mikropórů [cm^3/g] může být odhadnut podle vztahu

$$V_{\text{micro}} = a_m \cdot v,$$

kde v je molární objem adsorbátu v kapalném stavu (např. $34.6\text{ cm}^3/\text{mol}$ pro kapalný dusík při 77 K).

- Typ II (Brunauer-Emmett-Teller, BET): pro neporézní nebo makroporézní materiály; adsorpce multivrstvy, která může být vyjádřena v relativním tlakovém rozsahu $0.05 < x < 0.3$ vztahem

$$\frac{a}{a_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)},$$

kde C je konstanta, která závisí na rozdílu mezi adsorpčním a kondenzačním teplem; tato BET rovnice může být vyjádřena v alternativním tvaru

$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \cdot x.$$

Pokud je levá strana této rovnice vynesena proti x a fitována lineární regresí, hodnota kapacity monovrstvy a_m a BET konstanta C mohou být určeny ze směrnice s a úseku i ($a_m = 1/(s+i)$ a $C = 1+s/i$). Jakmile je známo a_m , specifický povrch BET může být vypočítán podle

$$S_{BET} = a_m \cdot N_A \cdot \sigma,$$

kde N_A je Avogadrovo číslo ($6.023 \cdot 10^{23}$ molekul na mol) a σ je průměrná průřezová plocha adsorbovaných molekul plynu (např. pro dusík 0.162 nm^2 na molekulu). S_{BET} hodnota vypočítaná z izotermy typu II (a IV) odpovídá reálné hodnotě specifického povrchu pouze v případě, kdy nejsou přítomny mikropóry. Vysoké hodnoty BET konstant C (tzn. ostrý ohyb či koleno v izotermě) obvykle indikují přítomnost mikropórů a zkreslují výsledky. Na druhé straně, pokud je hodnota BET konstanty $C < 2$, pak máme izotermy typu III nebo V (tzn. na izotermě není žádné koleno), což naznačuje, že interakce mezi adsorbátem a adsorbentem je slabá. Také v tomto případě jsou výsledky zkresleny.

Určení specifického povrchu tzv. jednobodovými metodami (např. použitím chromatografické Nelssen-Eggertsenovy techniky, která nevyžaduje vakuové zařízení) je založeno na zjednodušujícím předpokladu, že $C \approx \infty$. Jinými slovy, úsek v BET grafech je zanedbán a fitovací přímka protíná počátek souřadnicové soustavy; kapacita monovrstvy je vypočítána ze směrnice této přímky jako $a_m = 1/(s+i) \approx 1/s$. Principem této techniky je fakt, že ze směsi plynů obsahující dusík a vodík nebo helium je preferenčně adsorbován dusík, pokud je suchý vzorek ochlazen tím, že jej vložíme do termosky s kapalným dusíkem. Pro určení koncentračních změn (změna parciálního tlaku v plynné směsi, tzn. parciální tlak adsorbátu) je použit tepelně-vodivostní detektor. V praxi se tyto metody často používají jako srovnávací techniky, tzn. že se užívají referenční standardy o známém specifickém povrchu S_{ref} . Specifický povrch vzorku S je pak vypočítán z plochy píku (odezvy) srovnávacího standardu A_{ref} a vzorku A (s hmotnostmi W_{ref} resp. W) podle vztahu

$$\frac{S}{S_{ref}} = \frac{(A/W)}{(A_{ref}/W_{ref})}.$$

- Izotermy typu IV vykazují hysterezi a jsou charakteristické pro mesoporézní materiály, u kterých dochází ke kapilární kondenzaci při dostatečně vysokém relativním tlaku (> 0.42); umožňují jak stanovení specifického povrchu S_{BET} tak i stanovení rozdělení velikosti pórů (týká se mesopórů; oproti tomu rtuťová porozimetrie umožňuje stanovení rozdělení velikosti makropórů). Základní rovnice pro stanovení velikosti pórů je tzv. modifikovaná Kelvinova rovnice

$$r = \tau(x) - \frac{2\gamma v \cos \theta}{RT \ln x},$$

kde r je (ekvivalentní) poloměr póru, γ resp. v je povrchové napětí resp. molární objem kapalného adsorbátu (pro kapalný dusík $\gamma = 8.88 \cdot 10^{-3}$ N/m při 77 K) a $\tau(x)$ rovnovážná tloušťka adsorbovaného filmu (před kapilární kondenzací resp. během vypařování nebo po něm), pro kterou jsou k dispozici empirické aproximace, např. v oblasti $x > 0.65$ pro dusík (τ v nm) Halseyův vztah,

$$\tau(x) = 0.354 \cdot \left(\frac{-5}{\ln x} \right)^{\frac{1}{3}},$$

nebo podobné vztahy. Protože dusík je v průběhu adsorpce při 77 K dokonale smáčecí tekutinou, máme $\theta = 0^\circ$ a tedy $\cos \theta = 1$. Výpočtem hodnot r pro různé relativní tlaky (obvykle z desorpční izotermy) dostaneme rozdělení velikosti pórů. Podobně jako u rtuťové porozimetrie je i zde stanovení rozdělení velikosti pórů založeno na idealizovaném modelu rovných, neprotínajících se, cylindrických pórů (kapilár) s kruhovým průřezem. To znamená, že pro reálný systém (porézní materiál) se musí výsledky interpretovat ve smyslu ekvivalentních průměrů. Kelvinova rovnice je platná pouze tehdy, pokud je splněn předpoklad spojitosti (kontinua), tzn. nejmenší poloměr pórů cca 1 nm (tzn. neplatí pro mikropóry).

- Izotermy typu III (pro neporézní materiály) a V (pro mesoporézní materiály) se mohou objevit, pokud je interakce mezi adsorbátem a adsorbentem slabá; izotermy tohoto druhu (podobně jako schodové izotermy typu VI) jsou v praxi méně běžné a neexistuje žádný standardní postup, jak z nich získat informace o mikrostruktuře.

12.2 Principy rtuťové porozimetrie a Mayer-Stoweova teorie

Rtuťová (vtlačovací) porozimetrie je založena na Washburnově rovnici,

$$r = \frac{-2\gamma \cos \theta}{p},$$

kde γ je povrchové napětí rtuti (obvykle používána hodnota 0.480 N/m, ačkoliv moderní výzkumy ukazují jako správnější hodnotu pro vysoce čistou rtuť při pokojové teplotě ve vakuu 0.485 N/m), θ kontaktní úhel rtuti na povrchu materiálu (obvykle se bere 140° , ačkoliv je silně závislý na substrátu a teplotě a pohybuje se v rozmezí minimálně 120° a 160°) a p je hydrostatický tlak. Tato rovnice je odvozena z bilance sil $\pi r^2 \cdot p = 2\pi r \cdot \gamma \cos \theta$

(slovy “plocha krát tlak rovná se obvodu krát efektivní povrchové napětí”) a pro praktické účely ji lze zapsat jako $r = 735/p$, s r v [nm] a p v [MPa]. Protože rtuť je nesmáčivá kapalina, je potřeba vysokých tlaků k vyplnění malých pórů (čím vyšší je tlak, tím menší póry jsou vyplněny rtutí). Při tlaku 0.1 MPa (tj. přibližně při atmosférickém tlaku, od 1 atm = 101.325 kPa) jsou vždy zaplněny póry větší než 7 μm , zatímco tlak vyšší než 100 MPa (cca. 1000 atm) je potřebný k zaplnění pórů (nebo lépe řečeno krčků pórů, vzhledem k idealizovanému modelu “ekvivalentních” cylindrických trubiček) menších než 7 nm. Pro póry (krčky pórů) větší než 7 μm musí být použita nízkotlaká komora (jednotka) s vakuem. Objem rtuti vtačený do vzorku je zaznamenán elektricky pomocí kapilárního dilatometru a výsledná intruzní křivka může být přímo převedena na kumulativní křivku distribuce velikosti pórů, ze které pak můžeme derivací dostat frekvenční křivku.

Pokud jsou pomocí rtuťové intruze analyzovány prášky (prášková lože), pík při nízkých tlacích odpovídá velikosti intersticiálních mezer mezi částicemi prášku (obvykle v oblasti řádu 1 μm) a nemá nic společného s vnitřní pórovitostí samotných částic. Podle jednoduché teorie Mayera a Stowa (1965) průlomový tlak p (obvykle stanovený z re-intruzní křivky, tj. poté co jsou první intruzí zničeny aglomeráty) požadovaný pro proniknutí rtuti do volného prostoru mezi (pravidelně či nepravidelně) uspořádané kulové částice o průměru D je dán vztahem

$$p = \kappa \cdot \frac{\gamma}{D},$$

kde γ je povrchové napětí rtuti (zde předpokládáno 0.485 N/m) a (bezrozměrná) Mayer-Stoweova konstanta κ závisí na kontaktním úhlu (úhlu smáčení) povrchu částice a na intersticiálním volném prostoru mezi částicemi (pórovitosti mezi částicemi). Mayer a Stowe předpokládali pravidelné uspořádání od prostého kubického uspořádání (pórovitost 0.48) až k nejhutnějšímu uspořádání (fcc nebo hcp, pórovitost 0.26), pro které se κ pohybuje v širokém rozmezí od cca 5 do 17 (předpokládaný kontaktní úhel 130°). Pro nahodilé uspořádání (struktura rcp resp. mrj, pórovitost cca 0.36) je hodnota κ přibližně 10. Experimentální měření Pospěcha & Schneidera (1989) potvrdila tuto hodnotu jako přiměřený odhad, např. pro srovnání se “střední velikostí částic” (“integrální střední velikost” a modus) určenou z obrazové analýzy. Pro srovnání s daty získanými ze sedimentace tuto autoři doporučují hodnotu κ nižší o cca 40 % (tzn. okolo 7). Avšak experimentální rozptyl je obecně vysoký (odpovídá hodnotám κ v rozmezí 8-13 pro srovnání s obrazovou analýzou a 6-10 pro srovnání se sedimentací), a proto střední velikost částic vypočítanou podle Mayer-Stoweovy teorie lze považovat pouze za hrubý odhad.

12.2 Určení fraktálních dimenzí

Koncepce fraktální geometrie, podrobně rozvíjená Mandelbrotem od 60. a 70. let minulého století, může být úspěšně aplikována při studiu povrchů pevných látek. Fraktální objekty jsou soběpodobné (“self-similar”), tzn. vypadají podobně ve všech stupních zvětšení (alespoň v určitém rozsahu délkové škály). Stupeň drsnosti (topografie) nepravidelného povrchu může být charakterizován fraktální dimenzí D , která může být odlišná od Eukleidovské dimenze povrchu $d = 2$. Fraktální dimenze nepravidelně tvarovaných objektů se mohou pohybovat mezi 2 a 3, v závislosti na hrubosti povrchu a / nebo pórovitosti, tzn. že povrch těchto objektů může být v určitém smyslu “téměř objem-zaplňující”. Analogicky, fraktální křivka má $1 < D < 2$, tzn. může do určité míry “téměř” zaplnit plochu. Existuje několik

experimentálních metod k určení fraktální dimenze, např. malouhlový rozptyl (small-angle X-ray scattering – SAXS, small-angle neutron scattering – SANS a jiné techniky), adsorpční metody a rtuťová porozimetre.

Reálné pevné látky mají plochu povrchu úměrnou r^D , kde D je fraktální dimenze v rozsahu od 2 (pro perfektně hladké povrchy) do 3 (pro extrémně drsné povrchy). Dobře definované matematické příklady fraktálních objektů jsou v 1D tzv. Kochova křivka (kde $D = \log 4 / \log 3 = 1.26\dots$), Kochův povrch (translačně symetrická Kochova křivka) ve 2D (kde $D = 1 + \log 4 / \log 3 = 2.26\dots$), 3D Mengerova houba ($D = \log 20 / \log 3 = 2.72\dots$) a 2D Mengerovo síto ($D = \log 8 / \log 3 = 1.89\dots$). Pozn.: Translační Mengerovo síto ve 3D má fraktální dimenzi $D = 1 + \log 8 / \log 3 = 2.89\dots$, což je vyšší dimenze než u 3D Mengerovi houby; to odpovídá faktu, že jeho objemově zaplnění je větší. Kochův povrch je příkladem povrchu s relativně nízkou fraktální dimenzí D (velmi drsný, ale prakticky nezaplňující objem), zatímco Mengerova houba je příkladem objektu charakterizovaného relativně vysokou fraktální dimenzí D (tzn. její povrch téměř zaplňuje objem).

Křivky, povrchy a objemy mohou být měřeny izometrickými, pravidelnými 1D, 2D nebo 3D “měřítka” (obvykle hyperkrychle nebo hyperkoule) a charakterizovány lineární velikostí r . “Velikost” objektu $N(r)$ je pak charakterizována škálovacími vztahy typu

$$N(r) = C r^{-D},$$

(mocninový zákon), přičemž $r \rightarrow 0$, kde D je fraktální dimenze a C je konstanta, která je rovna $\frac{1}{2}L$, $\frac{1}{\pi}A$ a $\frac{3\pi}{4}V$ v 1D, 2D a 3D prostoru. Tento vztah může být přepsán k definici fraktální dimenze jako

$$D = -\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log N(r)}{\log r}.$$

V praxi je obvykle specifický povrch (nebo hustota povrchu) měřen pomocí stanovení kapacity monovrstvy n , tzn. že počet adsorbovaných molů n odpovídá vytvořené monovrstvě na adsorbentu. Proto může být v principu fraktálová dimenze určena použitím různých (sférických) molekul, podle vztahu

$$n \propto r^{-D}.$$

Pokud adsorbovaná molekula v sérii není sférická (ale geometricky podobná), je vhodnější používat efektivní průřez σ ,

$$n \propto \sigma^{-D/2}.$$

Fraktálnost povrchu má za následek rovnou přímku v grafech $\log n - \log r$ - (resp. $\log n - \log \sigma$ -), alespoň v rozsahu škál, ve kterém je objekt sobě-podobný (self-similar). V tomto rozsahu tedy může být fraktální dimenze snadno určena ze směrnice přímky $\log n = (-D/2)\log \sigma + \text{const}$, která dává do souvislosti počet adsorbovaných molekul n (v molech) v adsorbované monovrstvě a efektivní průřez σ adsorbátu (který musí být znám).

Výše zmíněná metoda užívá měřítka různé velikosti. V případě prášků a práškových kompakťů obsahujících částice různých velikostí může být zvolen opačný přístup: povrch

systému s různou velikostí částic (každá charakterizována středním průměrem d) je měřen stejným měřítkem (tj. stejnou molekulou adsorbátu). V tomto případě má kapacita monovrstvy (a tedy měřený povrch) závislost

$$n \propto S \propto d^{D-3},$$

a fraktální dimenze může být určena ze vztahu $\log S = (D-3) \log d + \text{const}$, kde d musí být nezávisle změřen, např. elektronovým mikroskopem. Metody založené na výše zmíněných vztazích se nazývají metody molekulárního pokrytí (“molecular tiling” podle Pfeifera a Avnira). Při aplikaci této metody v praxi pak může být kapacita monovrstvy určena většinou pomocí metody BET. Jiné metody jsou založeny na “fraktální” Frenkel-Halsey-Hillově (FHH) rovnici

$$N \propto - \left[\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]^{D-3}$$

nebo na Kiselevově rovnici pro plochu rozhraní mezi adsorbátem a plynem resp. párou S_{LV} v oblasti kapilární kondenzace (termodynamický přístup podle Neimarka a Kiseleva),

$$S_{LV} = - \frac{RT}{\gamma} \int_N^{N_{\max}} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) dN.$$

Na základě této rovnice může být povrchová plocha adsorbovaného filmu interpretována jako plocha adsorbentu, která by byla měřena pomocí koulí s poloměrem r_m , tzn. pro fraktální povrch dostáváme

$$S_{LV} \propto r_m^{2-D},$$

a fraktální dimenze může být získána vynesemím $\ln S_{LV}$ proti $\ln r_m$. V principu pak může být stejná metoda aplikována na intruzi (a extruzi) nesmáčivých kapalin. Distribuce velikosti pórů měřená rtuťovou porozimetrií může být vyjádřena jako

$$-\frac{dV(r)}{dr} = \frac{p}{r} \left(\frac{dV(p)}{dp} \right) \propto r^{2-D},$$

nebo ekvivalentně užitím inverzní úměrnosti $r \propto -1/p$ (Washburnova rovnice),

$$-\frac{dV(p)}{dp} \propto p^{D-4}.$$

Fraktální dimenze D může tedy být určena přímo ze směrnice grafu $\log(dV/dp)$ proti $\log p$.

CPPS–13. Aerosoly a nanočástice

13.0 Úvod

Aerosoly, tj. disperze malých částic (např. pevných částic, kapalných kapek nebo kompozitních částic s pevným jádrem a kapalnou slupkou) v plynných médiích (včetně okolního vzduchu), jsou důležité v ekologii a zdravotnictví i v mnoha dalších odvětvích vědy a technologií, např. v meteorologii, energetice, práškové a materiálové technologii. Aerosoly zahrnují prach, dým, kouř, mlhu, smog atd. V ekologii jsou důležité v souvislosti s emisemi vznikajícími při spalování. V materiálové technologii dnes hrají aerosoly důležitou roli v souvislosti se syntézou v plynné fázi a u podobných metod přípravy nanoprášek. Běžným jevem u aerosolů (a mnoha suspenzí) je koagulace, tj. tvorba větších sekundárních částic (“měkké” nebo “tvrdé” aglomeráty resp. agregáty) z malých primárních částic. Podobně jako jiné koloidní soustavy vykazují i aerosoly zajímavé optické vlastnosti. Ačkoliv některé druhy nanočástic jsou používány již několik desetiletí, rostoucí výroba a šířící se použití nově vyvinutých nanoprášek a nanomateriálů dává dnes otázce bezpečnosti těchto soustav pro živočichy a životní prostředí novou naléhavost. Přesto dnes ještě chybí znalosti resp. je dosud příliš mnoho kontroverzních poznatků týkajících se toxicity a škodlivosti nanočástic.

13.1 Klasifikace aerosolů

Aerosoly – disperze malých částic (např. pevných částic, kapalných kapek nebo kompozitních částic s pevným jádrem a kapalnou slupkou) v plynných médiích (včetně okolního vzduchu) → tradiční klasifikace aerosolů:

- Prach: Pevné částice tvořené rozdrůžovacími procesy (např. drcení, mletí, řezání, vrtání), mohou být tříděny síťováním,
- Dým: Pevné částice vzniklé fyzikálně-chemickými reakcemi (např. spalováním nebo sublimací), především z kovů, obvykle menší než 1 μm (tj. příliš malé pro síťování),
- Kouř: Pevné částice vzniklé hořením (oxidací) organické hmoty (např. uhlí, dřeva, ropných produktů), obvykle menší než 1 μm (tj. příliš malé pro síťování),
- Mlha (pára, mraky, oblaka): Aerosol vzniklý rozdrůžováním kapalin resp. kondenzací z par → kulovité kapky, dostatečně malé na to, aby mohly být unášeny vzdušnými proudy a v klidném vzduchu pomalu klesají (když $> 100 \mu\text{m}$ → mrholení resp. déšť),
- Atmosférický aerosol sensu strictu (angl. haze): Pevné částice, popř. z rozpustných solí, v atmosféře (přičemž vzduch je v tzv. předkondenzačním stavu) s poloměry $< 0.1 \mu\text{m}$ (Aitkenova jádra / nuklea), narostlé za přítomnosti atmosférické vlhkosti na velikosti až nad 1 μm ,
- Smog: Kombinace kouře a mlhy, vzniklý z nečistot v atmosféře a jejich spojení s vodní párou, částice obvykle menší 1 μm .

V atmosférické fyzice a meteorologii jsou atmosférické aerosoly často rozděleny do několika podskupin → kontinentální (typ M, obsahující nerozpustné složky především z půdy, tj. křemen, jílové minerály nebo sulfáty), mořské (typ L, obsahující mořské soly jako kondenzační jádra) a stratosférické (typ H, obsahující submikronové částice v tzv. prachových vrstvách). Ohledně kondenzace / vypařování, optických vlastností a koagulace → viz anglický text.

13.2 Nanočástice a jejich bezpečnostní rizika

Nanočástice se v mnoha ohledech liší od svých větších protějšků a makroskopických materiálů stejného složení. Kvůli většímu specifickému povrchu mají větší chemickou reaktivitu (včetně rozpustnosti v kapalných médiích nebo explozivitu ve formě aerosolů), a vzhledem ke své velikosti mohou i s biologickými systémy interagovat nepředvídatelným způsobem. Na jedné straně lze používat nanosoustavy pro lékařské účely (např. jako “drug delivery systems“, uvolňující lékařsky účinnou látku postupně s požadovanou časovou prodlevou), na druhé straně výroba nanoprášků nebo i nechtěný výskyt nanočástic v aerosolech (např. vzniklých spalováním dieselových paliv v automobilech nebo nafty v domácnostech) může mít negativní dopad jak na životní prostředí, tak i přímo na život člověka.

Rostoucí výroba nanočástic, především oxidových (komerčně zajímavé jsou např. SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO a oxidy železa) a nových uhlíkových materiálů jako “carbon nanotubes“ (single-walled – SWNT a multi-walled – MWNT) a fullerenu (e.g. C_{60}), zvyšuje expozici na pracovištích. Podobně, atmosférické aerosoly často obsahují organické resp. uhlíkové nanočástice, stejně jako kovy, oxidy, chloridy, dusičnany a siřičitany v nanometrické velikosti.

Přestože se nanočástice produkované lidmi vyskytují v životním prostředí přinejmenším od tzv. průmyslové revoluce a jsou používány v různých odvětvích již několik desetiletí, rostoucí výroba a šířící se použití nově vyvinutých nanoprášků a nanomateriálů dává dnes otázce bezpečnosti těchto soustav pro živočichy a životní prostředí novou naléhavost. Avšak, ačkoliv bezpečnostní rizika pro zdraví člověka, vyplývající čistě z velikosti a tvaru částic, jsou v principu dlouho známa, např. zkušenosti s pracovníky silikátového průmyslu (→ silikóza způsobená v podstatě zcela neškodným křemenem resp. jílovými minerály) a azbestového průmyslu (→ rakovina plic způsobená vláknitým tvarem částic a jejich korozní odolností v těle), základní znalosti ohledně toxicity a jiné škodlivosti nanočástic ještě chybějí resp. jsou sporné. Bez detailních znalostí možných negativních efektů a dopadů zůstává zacházení s nanočásticemi potenciálně nebezpečné a bude potřeba dalšího výzkumu k vyhodnocení jejich vlivu na životní prostředí a živé tvory. Adekvátní velikostní a tvarová charakterizace nanočástic je proto nutným předpokladem výzkumu v této oblasti.

CPPS–14. Suspenze a nanofluidy

14.0 Úvod

Suspenze, tj. disperze pevných částic v kapalném médiu, jsou všeobecně rozšířeny v materiálových technologiích a mnoha dalších oblastech (technologických i ne-technologických), včetně geologie, medicíny a ekologie. V materiálové technologii je velmi běžné tvarování litím suspenzí nebo injekčním vstřikováním, např. při výrobě keramik nebo částicemi, vlákny či destičkami zpevněných polymerních kompozitů. Suspenze, které jsou používány v materiálových technologiích, obsahují částice od submikronových velikostí (tzn. stovky nm) do desítek mikrometrů, ale v principu mohou být částice i mnohem větší (např. v geologii). Nanofluidy, na druhé straně, jsou suspenze s nanočásticemi, tzn. částice jsou menší než 100 nm nejméně v jednom směru. Vzhledem k jejich malé velikosti (koloidní rozsah), jsou nanofluidy většinou stabilnější proti sedimentaci. Jejich příprava je však podstatně složitější a hlavním problémem bývá silný sklon k aglomeraci, která je při takto malých částicích zcela běžná. Potenciální uplatnění mohou nanofluidy nalézt především jako vodiče tepla. Proto je kromě reologie hlavním předmětem zájmu jejich efektivní tepelná vodivost.

14.1 Reologie suspenzí

Úvod do reologie suspenzí → viz Appendix-CPPS-14-A. Klíčovým bodem reologie suspenzí je předpověď efektivní viskozity suspenze založená na znalosti objemové frakce částic a pokud možno i na jejich tvaru. Základní rovnicí reologie suspenzí je Einsteinova rovnice pro zředěné suspenze s tuhými sférickými částicemi:

$$\eta_r = 1 + 2.5 \phi,$$

kde ϕ je objemová frakce částic a η_r je relativní viskozita suspenze, definovaná jako

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\text{viscosity of suspension}}{\text{viscosity of pure liquid}}.$$

Známa rozšíření Einsteinova vztahu na nezředěné suspenze jsou:

- Eilerův vztah:
$$\eta_r = \left(1 + 1.25 \phi \cdot \frac{1}{1 - \phi_r} \right)^2$$

(v případě malých koncentrací se redukuje na Einsteinův vztah),

- Mooneyův vztah:
$$\eta_r = \exp \left(C \phi \cdot \frac{1}{1 - \phi_r} \right)$$

(redukuje se na Einsteinův vztah pokud se C rovná 2.5),

- Kriegerův vztah:
$$\eta_r = \left(\frac{1}{1 - \phi_r} \right)^N$$

(redukuje se na Einsteinův vztah pokud N je rovno $2.5 \phi_{\max}$),

kde ϕ_r je redukováná objemová frakce, definovaná jako

$$\phi_r = \frac{\phi}{\phi_{\max}} = \frac{\text{volume fraction}}{\text{maximum volume fraction}}.$$

Pro anizometrické částice může být Einsteinův vztah zobecněn na Jefferyův vztah,

$$\eta_r = 1 + [\eta] \phi,$$

kde takzvaná vnitřní viskozita $[\eta]$ je funkcí tvaru částic. Tento komplikovaný problém byl řešen pro zředitelné systémy rotačních elipsoidů (tj. protáhlých resp. zploštělých sferoidů) s Brownovým pohybem Jefferym (1922) a pro nezředitelné systémy protáhlých částic (vláken) s nebo bez Brownova pohybu Brennerem (1974) → viz Appendix-CPPS-14-B. V dnešní době jsou mnohem více prozkoumány systémy suspenzí obsahující vlákna než destičky. Nicméně i pro nezředitelné systémy suspenzí s vláknitými částicemi je předpověď viskozity většinou velmi obtížná a v praxi se většinou používá Kriegerův vztah s $N = 2$ a s maximální objemovou frakcí částic, která je lineárně závislá na poměru os (aspect ratio) R , tzn.

$$\phi_{\max} = a - b \cdot R.$$

14.2 Reologie a tepelná vodivost nanofluidů

Předpovědní vztahy pro efektivní viskozitu nanofluidů jsou v principu analogické vztahům pro běžné suspenze → viz Appendix-CPPS-14-C. V praxi je předpověď podle Einsteinova vztahu vždy nižší než skutečný nárůst viskozity s rostoucí objemovou frakcí částic. Tento fakt (empirické zjištění, že se aktuální viskozita zvýší se zvýšením objemové frakce o víc než předpovídá Einsteinův vztah), lze vysvětlit resp. modelovat buď použitím nelineárních vztahů (viz výše) nebo také zavedením pojmů efektivní objemové frakce. U nanofluidů, a v principu i u běžných suspenzí (pokud jsou částice dostatečně malé na to, aby dopustily tuto interpretaci), fyzikální interpretaci zdánlivého zvýšení objemové frakce může být především aglomerace. Navíc, u nanofluidů zaujímá vrstva kapaliny adsorbovaná na povrchu dispergovaných nanočástic, která má vždy (tzn. i u obyčejných suspenzí) odlišnou strukturu a vlastnosti od okolní kapaliny, významný objem, tj. jejich objemová frakce není zanedbatelná (jako u běžných suspenzí) a může být dalším důvodem zdánlivě zvýšeného objemu nanočástic v nanofluidtech → Chenův model → viz Appendix-CPPS-14-C.

Nanofluidy obvykle vykazují zvýšenou tepelnou vodivost ve srovnání se základní tekutinou a již velmi malý přídavek objemové frakce pevné látky ($< 1\%$) způsobí měřitelné zvýšení tepelné vodivosti. V principu je tento nárůst zcela logický důsledek faktu, že většina pevných látek má vyšší – někdy podstatně vyšší – tepelnou vodivost než základní tekutina, cf. Tab. 14-C-1. Obecně rozšířené modely pro efektivní tepelnou vodivost nanotekutin jsou Maxwell-Euckenův model, Bruggeman-Landauerův model a Hamilton-Crosserův model → viz Appendix-CPPS-14-C.

Appendix-CPPS-4

CPPS-4-A. Analytical distribution functions

In unit CPPS-4 we have focused on those parts of statistics which are specific to systems of small particles and therefore usually not included in standard textbooks of general statistics. Therefore we do not give a complete account of analytical functions that can be used to approximate size distributions and to perform statistical data analysis → see standard textbooks of mathematics and statistics. A few popular analytical distribution functions are:

1. Normal distribution (Gauss-Laplace) for $-\infty < x < \infty$

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \bar{x}_A}{\sigma} \right)^2 \right]$$

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t - \bar{x}_A}{\sigma} \right)^2 \right] dt$$

$\bar{x}_A$ = arithmetic mean (= median = mode)

σ = (arithmetic) standard deviation (σ^2 = variance)

The inflection points in the probability density distributions (frequency curves) correspond to $F(x) = 15.9\%$ and $F(x) = 84.1\%$ in the cumulative curve. Using probability paper, the two corresponding x values can be read off and the standard deviation can be calculated directly using the relation

$$\sigma = \frac{x_{84.1} - x_{15.9}}{2}$$

2. Log-normal distribution:

$$f(x) = \frac{1}{\log \sigma_G \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\log x - \log \bar{x}_G}{\log \sigma_G} \right)^2 \right]$$

$\bar{x}_G$ = geometric mean

σ_G = (geometric) standard deviation

3. Gaudin-Schumann distribution (Závesky-Špaček, power-law) for $0 \leq x \leq x_{\max}$:

$$F(x) = \left(\frac{x}{x_{\max}} \right)^n,$$

$$f(x) = \frac{n}{x_{\max}^n} \cdot x^{n-1}.$$

The cumulative curve of this distribution does not exhibit inflection points, and the frequency curve does exhibit a maximum (mode). The fit parameters $x_{\max}$ (“theoretical maximum grain size”) and n (“grain size exponent”) can be determined graphically by linear regression on log-log paper according to the relation

$$\log F(x) = n \log x - n \log x_{\max}.$$

(slope = n , intercept at $F(x) = 100\%$ gives $x_{\max}$).

4. Weibull distribution (or RRSB – Rosin-Rammler-Sperling-Bennett – distribution, a combination of exponential and power law) for $x > 0$:

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{x_w}\right)^m\right],$$

$$f(x) = \frac{m}{x_w} \left(\frac{x}{x_w}\right)^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{x}{x_w}\right)^m\right].$$

The fit parameters (position parameter x_w and Weibull modulus m) can be determined using double-log graphs. This distribution can describe sigmoidal cumulative curves with inflection points.

CPPS-4-B. Comparison of moment notation and moment-ratio notation

Distribution type and mean value	Moment notation	Moment-ratio notation
Number-weighted, geometric		$\bar{D}_{0,0}$
Number-weighted, arithmetic (mean length)	$\bar{x}_{1,0}$	$\bar{D}_{1,0}$
Length-weighted, geometric		$\bar{D}_{1,1}$
Length-weighted, arithmetic	$\bar{x}_{1,1}$	$\bar{D}_{2,1}$
Mean surface	$\bar{x}_{2,0}$	$\bar{D}_{2,0}$
Surface-weighted, arithmetic (Sauter mean)	$\bar{x}_{1,2}$	$\bar{D}_{3,2}$
Mean volume	$\bar{x}_{3,0}$	$\bar{D}_{3,0}$
Volume-weighted, geometric		$\bar{D}_{3,3}$
Volume-weighted, arithmetic (De Brouckere mean)	$\bar{x}_{1,3}$	$\bar{D}_{4,3}$

Appendix-CPPS-7

Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

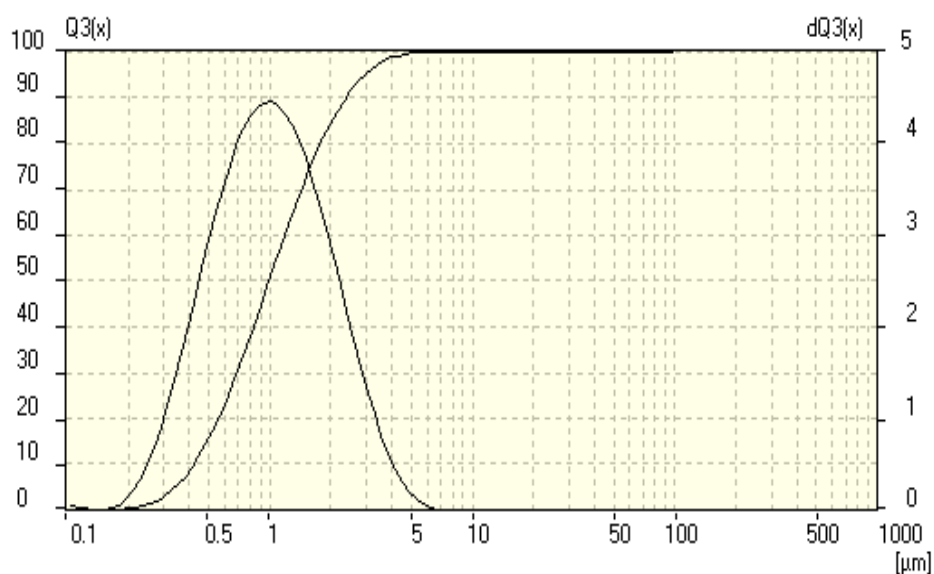
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

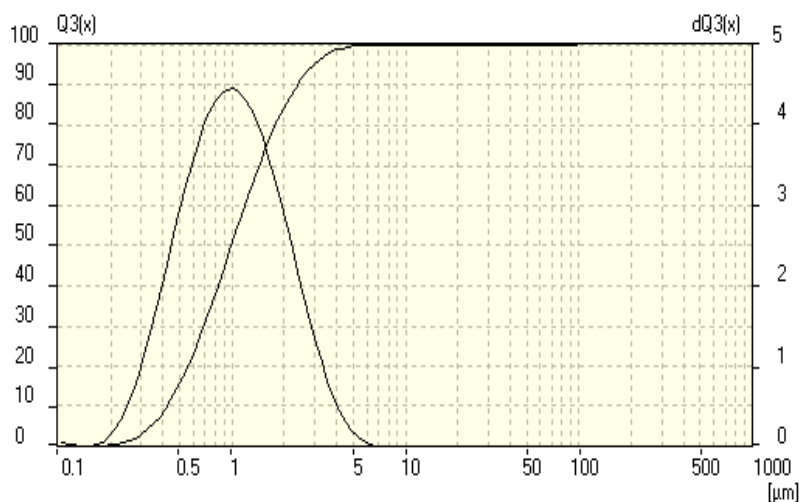
Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.42 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	1.226 μm	Variance	.706 μm ²
Geometric Mean Diameter	.995 μm	Mean Square Deviation	.84 μm
Quadratic Square Mean Diameter	1.484 μm	Average Deviation	.631 μm
Harmonic Mean Diameter	.807 μm	Coefficient of Variation	68.579 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.591	Mode	.932 μm
Curtosis	3.307	Median	.992 μm
Span	1.952	Mean/Median Ratio	1.235
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	74388.21 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Interpolation Values...			C:\Program Files\la22_32\fritsch\equal-size-intervals.FPS		
***** %	<=	0.100 μm	0.1 %	<=	0.150 μm
1.2 %	<=	0.250 μm	2.9 %	<=	0.300 μm
8.4 %	<=	0.400 μm	12.0 %	<=	0.450 μm
19.5 %	<=	0.550 μm	23.3 %	<=	0.600 μm
30.8 %	<=	0.700 μm	34.4 %	<=	0.750 μm
41.1 %	<=	0.850 μm	44.4 %	<=	0.900 μm
50.4 %	<=	1.000 μm	53.2 %	<=	1.050 μm
58.3 %	<=	1.150 μm	60.6 %	<=	1.200 μm
64.9 %	<=	1.300 μm	67.0 %	<=	1.350 μm
70.6 %	<=	1.450 μm	72.2 %	<=	1.500 μm
75.3 %	<=	1.600 μm	76.7 %	<=	1.650 μm
79.3 %	<=	1.750 μm	80.5 %	<=	1.800 μm
82.7 %	<=	1.900 μm	83.7 %	<=	1.950 μm
85.5 %	<=	2.050 μm	86.4 %	<=	2.100 μm
87.9 %	<=	2.200 μm	88.5 %	<=	2.250 μm
89.9 %	<=	2.350 μm	90.5 %	<=	2.400 μm
91.7 %	<=	2.500 μm	92.6 %	<=	2.600 μm
94.2 %	<=	2.800 μm	95.0 %	<=	2.900 μm
96.5 %	<=	3.200 μm	97.3 %	<=	3.400 μm
97.9 %	<=	3.600 μm	98.4 %	<=	3.800 μm
99.1 %	<=	4.200 μm	99.3 %	<=	4.400 μm
99.5 %	<=	4.600 μm	99.6 %	<=	4.800 μm
99.8 %	<=	5.200 μm	99.9 %	<=	5.400 μm
99.9 %	<=	5.600 μm	99.9 %	<=	5.800 μm
100.0 %	<=	6.200 μm	100.0 %	<=	6.400 μm
100.0 %	<=	6.600 μm	100.0 %	<=	6.800 μm
100.0 %	<=	7.200 μm	100.0 %	<=	7.400 μm
100.0 %	<=	7.600 μm	100.0 %	<=	7.800 μm
100.0 %	<=	7.200 μm	100.0 %	<=	7.400 μm
100.0 %	<=	7.600 μm	100.0 %	<=	7.800 μm
100.0 %	<=	8.500 μm	100.0 %	<=	9.000 μm
100.0 %	<=	10.000 μm	100.0 %	<=	12.000 μm
100.0 %	<=	16.000 μm	100.0 %	<=	18.000 μm

Interpolation Values...			C:\Program Files\la22_32\fritsch\five-percent-steps.FPV		
1.0 %	<=	0.244 μm	2.0 %	<=	0.278 μm
10.0 %	<=	0.423 μm	15.0 %	<=	0.491 μm
25.0 %	<=	0.623 μm	30.0 %	<=	0.690 μm
40.0 %	<=	0.832 μm	45.0 %	<=	0.910 μm
55.0 %	<=	1.085 μm	60.0 %	<=	1.187 μm
70.0 %	<=	1.433 μm	75.0 %	<=	1.589 μm
85.0 %	<=	2.019 μm	90.0 %	<=	2.361 μm
98.0 %	<=	3.619 μm	99.0 %	<=	4.120 μm



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

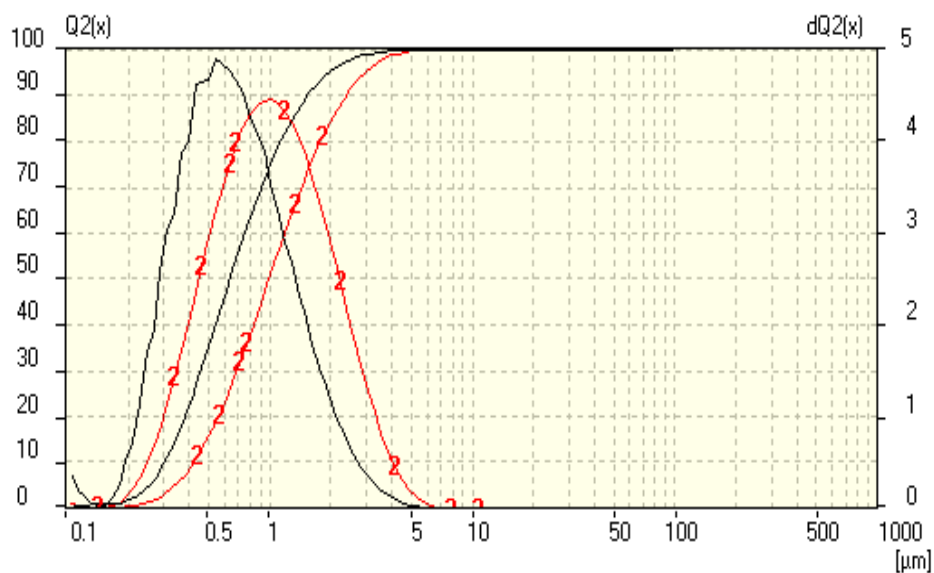
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...						
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm	D40 =	.67 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm		
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm				
D10 =	.3 μm						

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.807 μm	Variance	.342 μm ²
Geometric Mean Diameter	.658 μm	Mean Square Deviation	.584 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.995 μm	Average Deviation	.415 μm
Harmonic Mean Diameter	.544 μm	Coefficient of Variation	72.429 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.169	Mode	.539 μm
Curtosis	7.093	Median	.634 μm
Span	1.938	Mean/Median Ratio	1.273
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	110278.55		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		

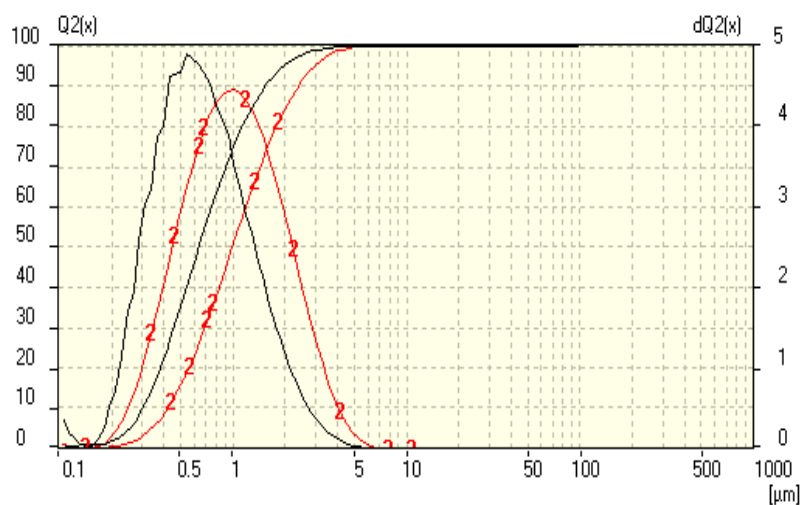


Interpolation Values... C:\Program Files\la22_32\fritsch\equal-size-intervals.FPS

***** %	<=	0.100 μm	0.8 %	<=	0.150 μm	1.6 %	<=	0.200 μm
4.6 %	<=	0.250 μm	9.7 %	<=	0.300 μm	15.8 %	<=	0.350 μm
22.4 %	<=	0.400 μm	29.1 %	<=	0.450 μm	35.4 %	<=	0.500 μm
41.2 %	<=	0.550 μm	46.6 %	<=	0.600 μm	51.5 %	<=	0.650 μm
55.9 %	<=	0.700 μm	59.9 %	<=	0.750 μm	63.5 %	<=	0.800 μm
66.8 %	<=	0.850 μm	69.8 %	<=	0.900 μm	72.4 %	<=	0.950 μm
74.9 %	<=	1.000 μm	77.1 %	<=	1.050 μm	79.0 %	<=	1.100 μm
80.8 %	<=	1.150 μm	82.4 %	<=	1.200 μm	83.9 %	<=	1.250 μm
85.2 %	<=	1.300 μm	86.5 %	<=	1.350 μm	87.5 %	<=	1.400 μm
88.6 %	<=	1.450 μm	89.4 %	<=	1.500 μm	90.3 %	<=	1.550 μm
91.1 %	<=	1.600 μm	91.8 %	<=	1.650 μm	92.4 %	<=	1.700 μm
93.0 %	<=	1.750 μm	93.5 %	<=	1.800 μm	94.0 %	<=	1.850 μm
94.5 %	<=	1.900 μm	94.9 %	<=	1.950 μm	95.3 %	<=	2.000 μm
95.6 %	<=	2.050 μm	96.0 %	<=	2.100 μm	96.3 %	<=	2.150 μm
96.5 %	<=	2.200 μm	96.8 %	<=	2.250 μm	97.0 %	<=	2.300 μm
97.3 %	<=	2.350 μm	97.5 %	<=	2.400 μm	97.7 %	<=	2.450 μm
97.9 %	<=	2.500 μm	98.1 %	<=	2.600 μm	98.4 %	<=	2.700 μm
98.6 %	<=	2.800 μm	98.8 %	<=	2.900 μm	99.0 %	<=	3.000 μm
99.3 %	<=	3.200 μm	99.5 %	<=	3.400 μm	99.5 %	<=	3.500 μm
99.6 %	<=	3.600 μm	99.7 %	<=	3.800 μm	99.8 %	<=	4.000 μm
99.8 %	<=	4.200 μm	99.9 %	<=	4.400 μm	99.9 %	<=	4.500 μm
99.9 %	<=	4.600 μm	99.9 %	<=	4.800 μm	100.0 %	<=	5.000 μm
100.0 %	<=	5.200 μm	100.0 %	<=	5.400 μm	100.0 %	<=	5.500 μm
100.0 %	<=	5.600 μm	100.0 %	<=	5.800 μm	100.0 %	<=	6.000 μm
100.0 %	<=	6.200 μm	100.0 %	<=	6.400 μm	100.0 %	<=	6.500 μm
100.0 %	<=	6.600 μm	100.0 %	<=	6.800 μm	100.0 %	<=	7.000 μm
100.0 %	<=	7.200 μm	100.0 %	<=	7.400 μm	100.0 %	<=	7.500 μm
100.0 %	<=	7.600 μm	100.0 %	<=	7.800 μm	100.0 %	<=	8.000 μm
100.0 %	<=	7.200 μm	100.0 %	<=	7.400 μm	100.0 %	<=	7.500 μm
100.0 %	<=	7.600 μm	100.0 %	<=	7.800 μm	100.0 %	<=	8.000 μm
100.0 %	<=	8.500 μm	100.0 %	<=	9.000 μm	100.0 %	<=	9.500 μm
100.0 %	<=	10.000 μm	100.0 %	<=	12.000 μm	100.0 %	<=	14.000 μm
100.0 %	<=	16.000 μm	100.0 %	<=	18.000 μm	100.0 %	<=	20.000 μm

Interpolation Values... C:\Program Files\la22_32\fritsch\five-percent-steps.FPV

1.0 %	<=	0.179 μm	2.0 %	<=	0.211 μm	5.0 %	<=	0.254 μm
10.0 %	<=	0.303 μm	15.0 %	<=	0.343 μm	20.0 %	<=	0.381 μm
25.0 %	<=	0.420 μm	30.0 %	<=	0.457 μm	35.0 %	<=	0.497 μm
40.0 %	<=	0.539 μm	45.0 %	<=	0.585 μm	50.0 %	<=	0.634 μm
55.0 %	<=	0.690 μm	60.0 %	<=	0.751 μm	65.0 %	<=	0.822 μm
70.0 %	<=	0.904 μm	75.0 %	<=	1.003 μm	80.0 %	<=	1.126 μm
85.0 %	<=	1.292 μm	90.0 %	<=	1.532 μm	95.0 %	<=	1.959 μm
98.0 %	<=	2.549 μm	99.0 %	<=	2.999 μm	100.0 %	<=	8.122 μm



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

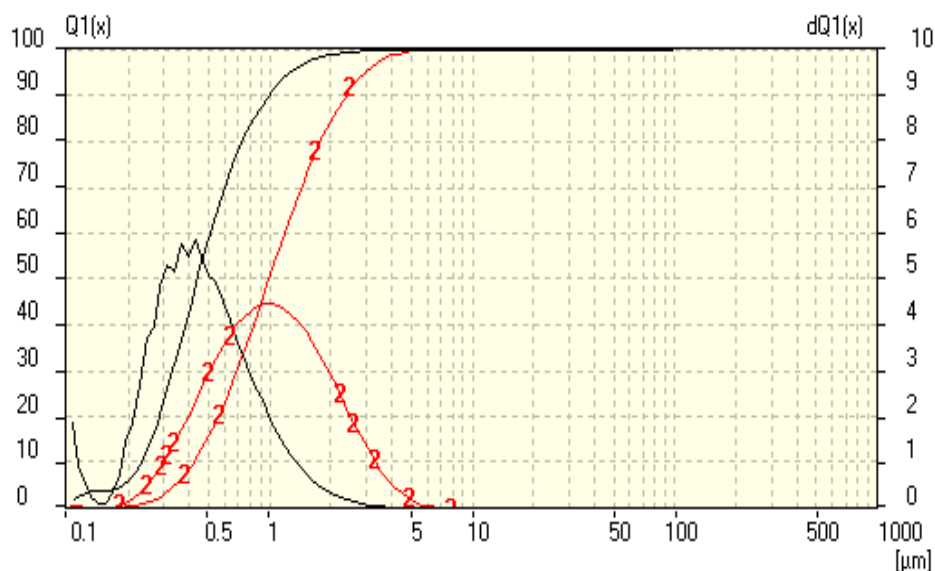
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.23 μm				
				D40 =	.67 μm

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.544 μm	Variance	.145 μm ²
Geometric Mean Diameter	.454 μm	Mean Square Deviation	.38 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.663 μm	Average Deviation	.259 μm
Harmonic Mean Diameter	.382 μm	Coefficient of Variation	69.84 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.615	Mode	.432 μm
Curtosis	11.899	Median	.439 μm
Span	1.707	Mean/Median Ratio	1.24
Uniformity	.55		
Specific Surface Area	157146.92		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		

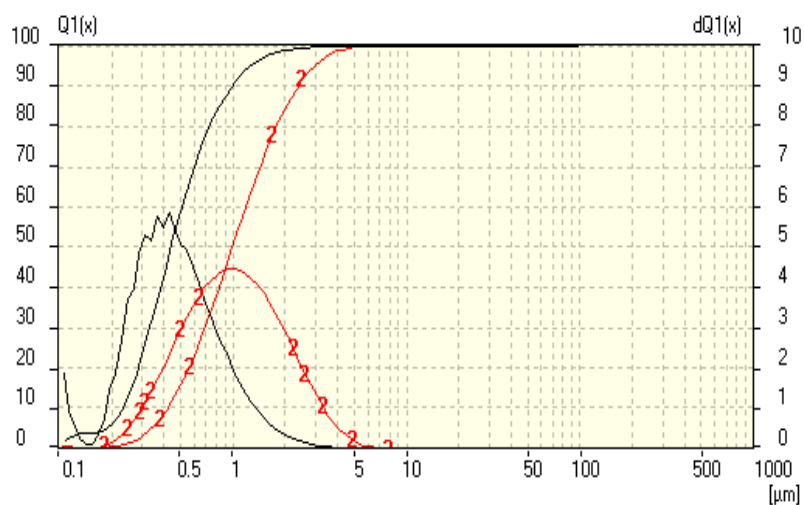


Interpolation Values... C:\Program Files\la22_32\frisch\equal-size-intervals.FPS

***** %	<=	0.100 μm	3.7 %	<=	0.150 μm	6.0 %	<=	0.200 μm
13.3 %	<=	0.250 μm	23.3 %	<=	0.300 μm	33.6 %	<=	0.350 μm
43.2 %	<=	0.400 μm	51.8 %	<=	0.450 μm	58.9 %	<=	0.500 μm
65.0 %	<=	0.550 μm	70.1 %	<=	0.600 μm	74.4 %	<=	0.650 μm
77.9 %	<=	0.700 μm	81.0 %	<=	0.750 μm	83.5 %	<=	0.800 μm
85.6 %	<=	0.850 μm	87.5 %	<=	0.900 μm	89.1 %	<=	0.950 μm
90.5 %	<=	1.000 μm	91.6 %	<=	1.050 μm	92.6 %	<=	1.100 μm
93.5 %	<=	1.150 μm	94.2 %	<=	1.200 μm	94.9 %	<=	1.250 μm
95.4 %	<=	1.300 μm	96.0 %	<=	1.350 μm	96.4 %	<=	1.400 μm
96.8 %	<=	1.450 μm	97.1 %	<=	1.500 μm	97.4 %	<=	1.550 μm
97.7 %	<=	1.600 μm	97.9 %	<=	1.650 μm	98.1 %	<=	1.700 μm
98.3 %	<=	1.750 μm	98.5 %	<=	1.800 μm	98.6 %	<=	1.850 μm
98.8 %	<=	1.900 μm	98.9 %	<=	1.950 μm	99.0 %	<=	2.000 μm
99.1 %	<=	2.050 μm	99.2 %	<=	2.100 μm	99.2 %	<=	2.150 μm
99.3 %	<=	2.200 μm	99.4 %	<=	2.250 μm	99.4 %	<=	2.300 μm
99.5 %	<=	2.350 μm	99.5 %	<=	2.400 μm	99.6 %	<=	2.450 μm
99.6 %	<=	2.500 μm	99.7 %	<=	2.600 μm	99.7 %	<=	2.700 μm
99.8 %	<=	2.800 μm	99.8 %	<=	2.900 μm	99.8 %	<=	3.000 μm
99.9 %	<=	3.200 μm	99.9 %	<=	3.400 μm	99.9 %	<=	3.500 μm
99.9 %	<=	3.600 μm	100.0 %	<=	3.800 μm	100.0 %	<=	4.000 μm
100.0 %	<=	4.200 μm	100.0 %	<=	4.400 μm	100.0 %	<=	4.500 μm
100.0 %	<=	4.600 μm	100.0 %	<=	4.800 μm	100.0 %	<=	5.000 μm
100.0 %	<=	5.200 μm	100.0 %	<=	5.400 μm	100.0 %	<=	5.500 μm
100.0 %	<=	5.600 μm	100.0 %	<=	5.800 μm	100.0 %	<=	6.000 μm
100.0 %	<=	6.200 μm	100.0 %	<=	6.400 μm	100.0 %	<=	6.500 μm
100.0 %	<=	6.600 μm	100.0 %	<=	6.800 μm	100.0 %	<=	7.000 μm
100.0 %	<=	7.200 μm	100.0 %	<=	7.400 μm	100.0 %	<=	7.500 μm
100.0 %	<=	7.600 μm	100.0 %	<=	7.800 μm	100.0 %	<=	8.000 μm
100.0 %	<=	7.200 μm	100.0 %	<=	7.400 μm	100.0 %	<=	7.500 μm
100.0 %	<=	7.600 μm	100.0 %	<=	7.800 μm	100.0 %	<=	8.000 μm
100.0 %	<=	8.500 μm	100.0 %	<=	9.000 μm	100.0 %	<=	9.500 μm
100.0 %	<=	10.000 μm	100.0 %	<=	12.000 μm	100.0 %	<=	14.000 μm
100.0 %	<=	16.000 μm	100.0 %	<=	18.000 μm	100.0 %	<=	20.000 μm

Interpolation Values... C:\Program Files\la22_32\frisch\five-percent-steps.FPV

1.0 %	<=	***** μm	2.0 %	<=	0.110 μm	5.0 %	<=	0.189 μm
10.0 %	<=	0.232 μm	15.0 %	<=	0.259 μm	20.0 %	<=	0.284 μm
25.0 %	<=	0.308 μm	30.0 %	<=	0.332 μm	35.0 %	<=	0.357 μm
40.0 %	<=	0.382 μm	45.0 %	<=	0.410 μm	50.0 %	<=	0.439 μm
55.0 %	<=	0.471 μm	60.0 %	<=	0.508 μm	65.0 %	<=	0.550 μm
70.0 %	<=	0.599 μm	75.0 %	<=	0.657 μm	80.0 %	<=	0.733 μm
85.0 %	<=	0.833 μm	90.0 %	<=	0.981 μm	95.0 %	<=	1.260 μm
98.0 %	<=	1.669 μm	99.0 %	<=	2.006 μm	100.0 %	<=	59.400 μm



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

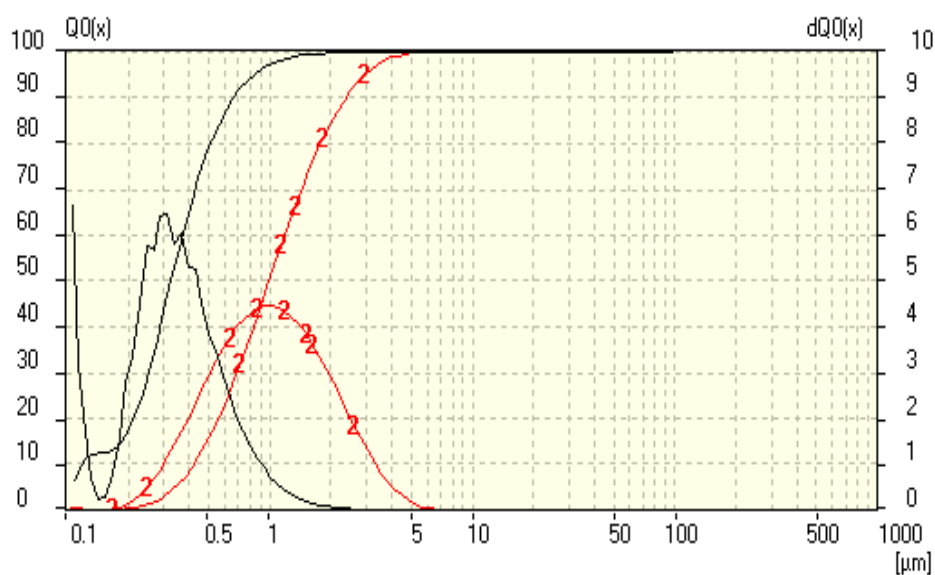
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.22 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.12 μm				
				D40 =	.67 μm

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.382 μm	Variance	.063 μm ²
Geometric Mean Diameter	.322 μm	Mean Square Deviation	.25 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.456 μm	Average Deviation	.171 μm
Harmonic Mean Diameter	.271 μm	Coefficient of Variation	65.538 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.601	Mode	.106 μm
Curtosis	13.851	Median	.325 μm
Span	1.68	Mean/Median Ratio	1.177
Uniformity	.5		
Specific Surface Area	221185.97		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		

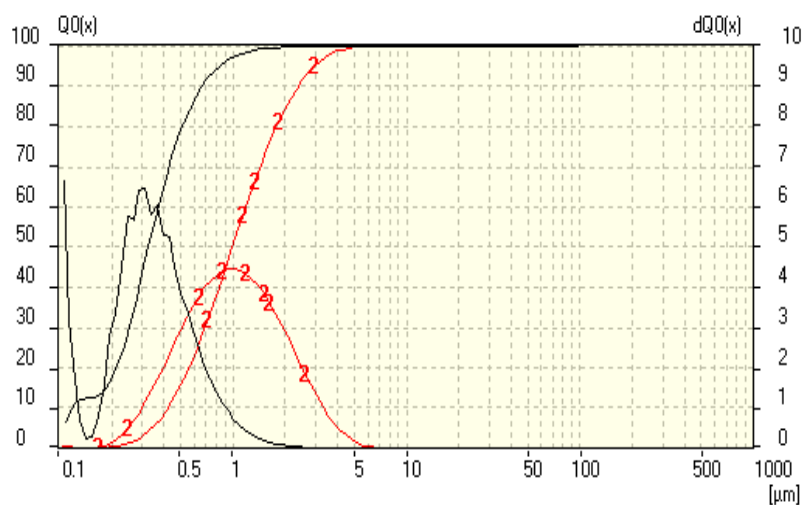


Interpolation Values... C:\Program Files\la22_32\fritsch\equal-size-intervals.FPS

***** %	<=	0.100 μm	12.5 %	<=	0.150 μm	17.4 %	<=	0.200 μm
29.5 %	<=	0.250 μm	43.5 %	<=	0.300 μm	55.6 %	<=	0.350 μm
65.4 %	<=	0.400 μm	73.2 %	<=	0.450 μm	78.9 %	<=	0.500 μm
83.3 %	<=	0.550 μm	86.8 %	<=	0.600 μm	89.4 %	<=	0.650 μm
91.4 %	<=	0.700 μm	93.0 %	<=	0.750 μm	94.2 %	<=	0.800 μm
95.2 %	<=	0.850 μm	96.1 %	<=	0.900 μm	96.7 %	<=	0.950 μm
97.3 %	<=	1.000 μm	97.7 %	<=	1.050 μm	98.0 %	<=	1.100 μm
98.3 %	<=	1.150 μm	98.6 %	<=	1.200 μm	98.8 %	<=	1.250 μm
99.0 %	<=	1.300 μm	99.1 %	<=	1.350 μm	99.2 %	<=	1.400 μm
99.3 %	<=	1.450 μm	99.4 %	<=	1.500 μm	99.5 %	<=	1.550 μm
99.6 %	<=	1.600 μm	99.6 %	<=	1.650 μm	99.7 %	<=	1.700 μm
99.7 %	<=	1.750 μm	99.7 %	<=	1.800 μm	99.8 %	<=	1.850 μm
99.8 %	<=	1.900 μm	99.8 %	<=	1.950 μm	99.8 %	<=	2.000 μm
99.9 %	<=	2.050 μm	99.9 %	<=	2.100 μm	99.9 %	<=	2.150 μm
99.9 %	<=	2.200 μm	99.9 %	<=	2.250 μm	99.9 %	<=	2.300 μm
99.9 %	<=	2.350 μm	99.9 %	<=	2.400 μm	99.9 %	<=	2.450 μm
100.0 %	<=	2.500 μm	100.0 %	<=	2.600 μm	100.0 %	<=	2.700 μm
100.0 %	<=	2.800 μm	100.0 %	<=	2.900 μm	100.0 %	<=	3.000 μm
100.0 %	<=	3.200 μm	100.0 %	<=	3.400 μm	100.0 %	<=	3.500 μm
100.0 %	<=	3.600 μm	100.0 %	<=	3.800 μm	100.0 %	<=	4.000 μm
100.0 %	<=	4.200 μm	100.0 %	<=	4.400 μm	100.0 %	<=	4.500 μm
100.0 %	<=	4.600 μm	100.0 %	<=	4.800 μm	100.0 %	<=	5.000 μm
100.0 %	<=	5.200 μm	100.0 %	<=	5.400 μm	100.0 %	<=	5.500 μm
100.0 %	<=	5.600 μm	100.0 %	<=	5.800 μm	100.0 %	<=	6.000 μm
100.0 %	<=	6.200 μm	100.0 %	<=	6.400 μm	100.0 %	<=	6.500 μm
100.0 %	<=	6.600 μm	100.0 %	<=	6.800 μm	100.0 %	<=	7.000 μm
100.0 %	<=	7.200 μm	100.0 %	<=	7.400 μm	100.0 %	<=	7.500 μm
100.0 %	<=	7.600 μm	100.0 %	<=	7.800 μm	100.0 %	<=	8.000 μm
100.0 %	<=	7.200 μm	100.0 %	<=	7.400 μm	100.0 %	<=	7.500 μm
100.0 %	<=	7.600 μm	100.0 %	<=	7.800 μm	100.0 %	<=	8.000 μm
100.0 %	<=	8.500 μm	100.0 %	<=	9.000 μm	100.0 %	<=	9.500 μm
100.0 %	<=	10.000 μm	100.0 %	<=	12.000 μm	100.0 %	<=	14.000 μm
100.0 %	<=	16.000 μm	100.0 %	<=	18.000 μm	100.0 %	<=	20.000 μm

Interpolation Values... C:\Program Files\la22_32\fritsch\five-percent-steps.FPV

1.0 %	<=	***** μm	2.0 %	<=	***** μm	5.0 %	<=	***** μm
10.0 %	<=	0.118 μm	15.0 %	<=	0.187 μm	20.0 %	<=	0.213 μm
25.0 %	<=	0.234 μm	30.0 %	<=	0.252 μm	35.0 %	<=	0.270 μm
40.0 %	<=	0.288 μm	45.0 %	<=	0.306 μm	50.0 %	<=	0.325 μm
55.0 %	<=	0.347 μm	60.0 %	<=	0.371 μm	65.0 %	<=	0.398 μm
70.0 %	<=	0.429 μm	75.0 %	<=	0.465 μm	80.0 %	<=	0.511 μm
85.0 %	<=	0.572 μm	90.0 %	<=	0.664 μm	95.0 %	<=	0.835 μm
98.0 %	<=	1.094 μm	99.0 %	<=	1.313 μm	100.0 %	<=	5.045 μm



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

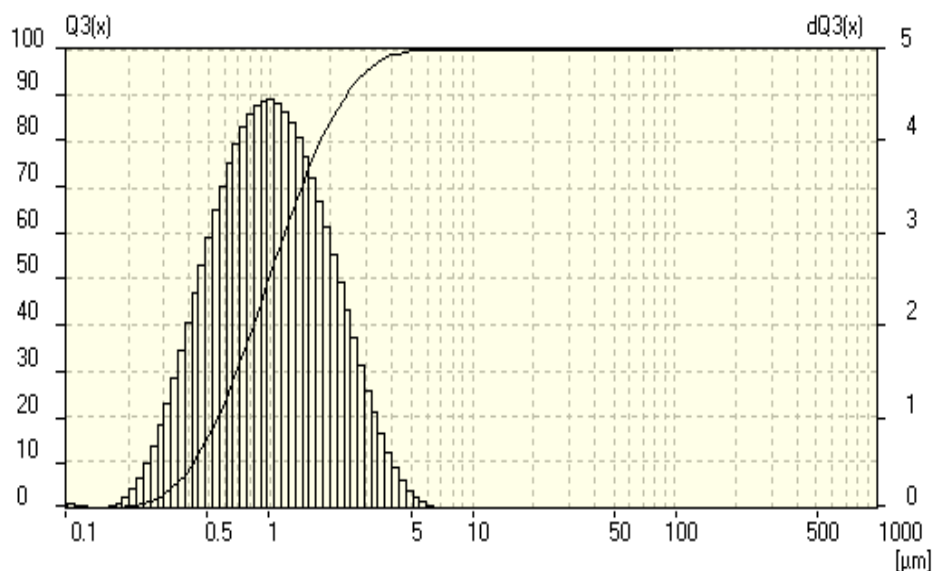
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...						
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm	D40 =	.67 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm		
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm				
D10 =	.42 μm						

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	1.226 μm	Variance	.706 μm ²
Geometric Mean Diameter	.995 μm	Mean Square Deviation	.84 μm
Quadratic Square Mean Diameter	1.484 μm	Average Deviation	.631 μm
Harmonic Mean Diameter	.807 μm	Coefficient of Variation	68.579 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.591	Mode	.932 μm
Curtosis	3.307	Median	.992 μm
Span	1.952	Mean/Median Ratio	1.235
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	74388.21 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

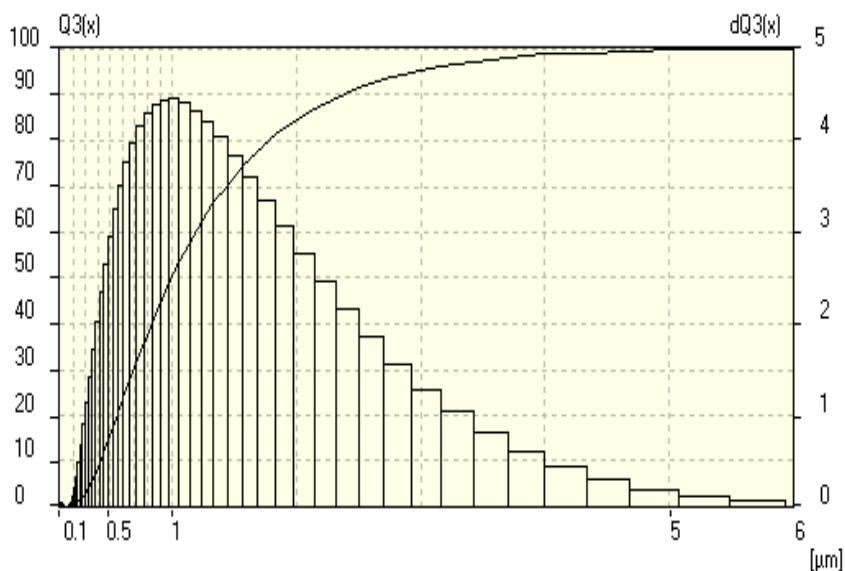
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.42 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	1.226 μm	Variance	.706 μm ²
Geometric Mean Diameter	.995 μm	Mean Square Deviation	.84 μm
Quadratic Square Mean Diameter	1.484 μm	Average Deviation	.631 μm
Harmonic Mean Diameter	.807 μm	Coefficient of Variation	68.579 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.591	Mode	.932 μm
Curtosis	3.307	Median	.992 μm
Span	1.952	Mean/Median Ratio	1.235
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	74388.21 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

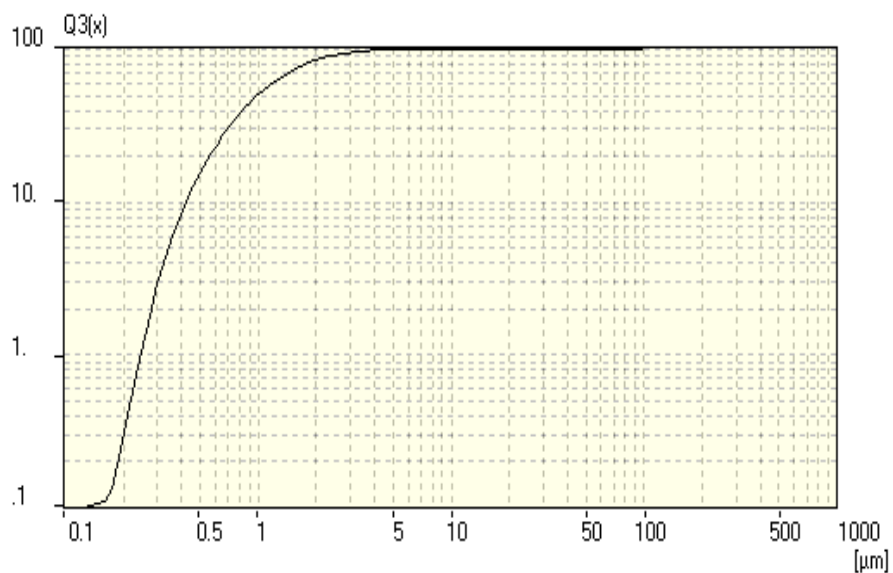
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...					
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm	D40 = .67 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm	
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm			
D10 =	.42 μm					

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	1.226 μm	Variance	.706 μm ²
Geometric Mean Diameter	.995 μm	Mean Square Deviation	.84 μm
Quadratic Square Mean Diameter	1.484 μm	Average Deviation	.631 μm
Harmonic Mean Diameter	.807 μm	Coefficient of Variation	68.579 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.591	Mode	.932 μm
Curtosis	3.307	Median	.992 μm
Span	1.952	Mean/Median Ratio	1.235
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	74388.21 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

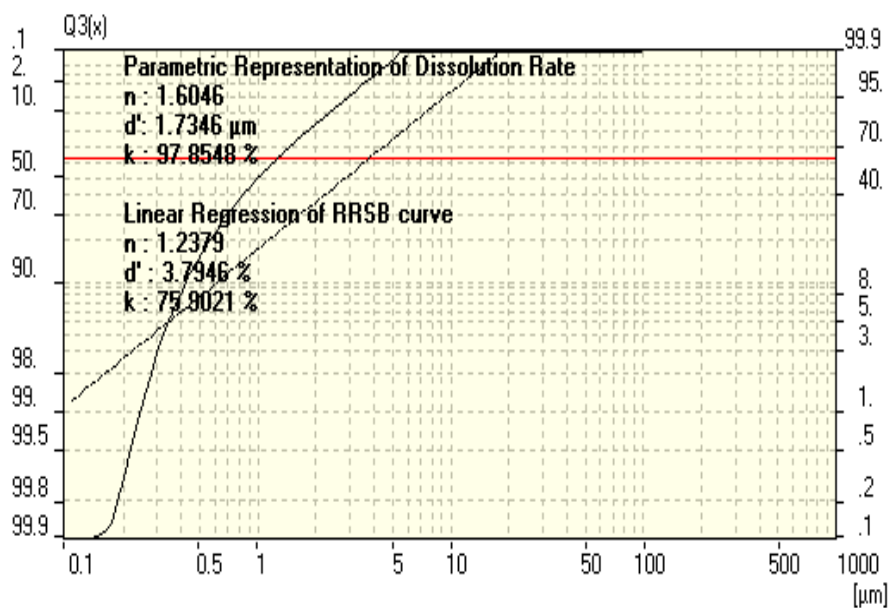
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.42 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	1.226 μm	Variance	.706 μm ²
Geometric Mean Diameter	.995 μm	Mean Square Deviation	.84 μm
Quadratic Square Mean Diameter	1.484 μm	Average Deviation	.631 μm
Harmonic Mean Diameter	.807 μm	Coefficient of Variation	68.579 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.591	Mode	.932 μm
Curtosis	3.307	Median	.992 μm
Span	1.952	Mean/Median Ratio	1.235
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	74388.21 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

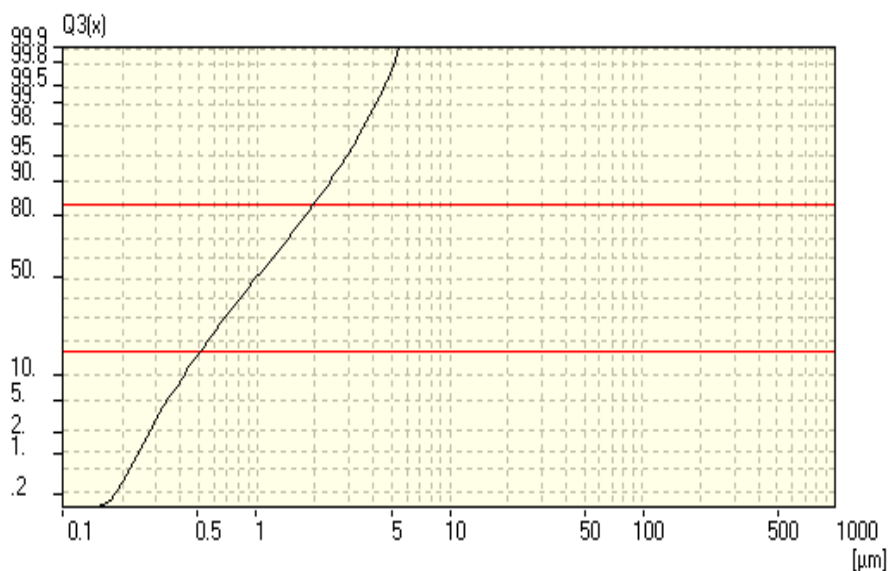
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.42 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	1.226 μm	Variance	.706 μm ²
Geometric Mean Diameter	.995 μm	Mean Square Deviation	.84 μm
Quadratic Square Mean Diameter	1.484 μm	Average Deviation	.631 μm
Harmonic Mean Diameter	.807 μm	Coefficient of Variation	68.579 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.591	Mode	.932 μm
Curtosis	3.307	Median	.992 μm
Span	1.952	Mean/Median Ratio	1.235
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	74388.21 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

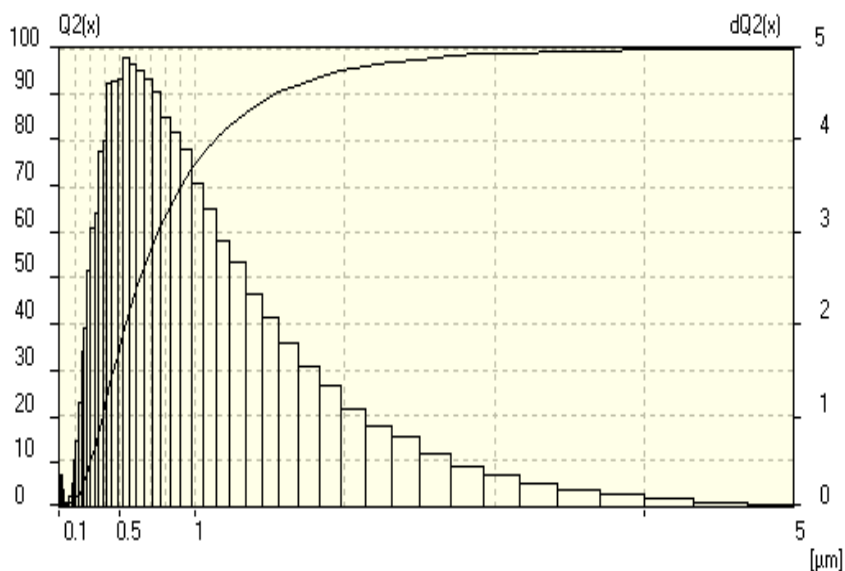
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.3 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.807 μm	Variance	.342 μm ²
Geometric Mean Diameter	.658 μm	Mean Square Deviation	.584 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.995 μm	Average Deviation	.415 μm
Harmonic Mean Diameter	.544 μm	Coefficient of Variation	72.429 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.169	Mode	.539 μm
Curtosis	7.093	Median	.634 μm
Span	1.938	Mean/Median Ratio	1.273
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	110278.55		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

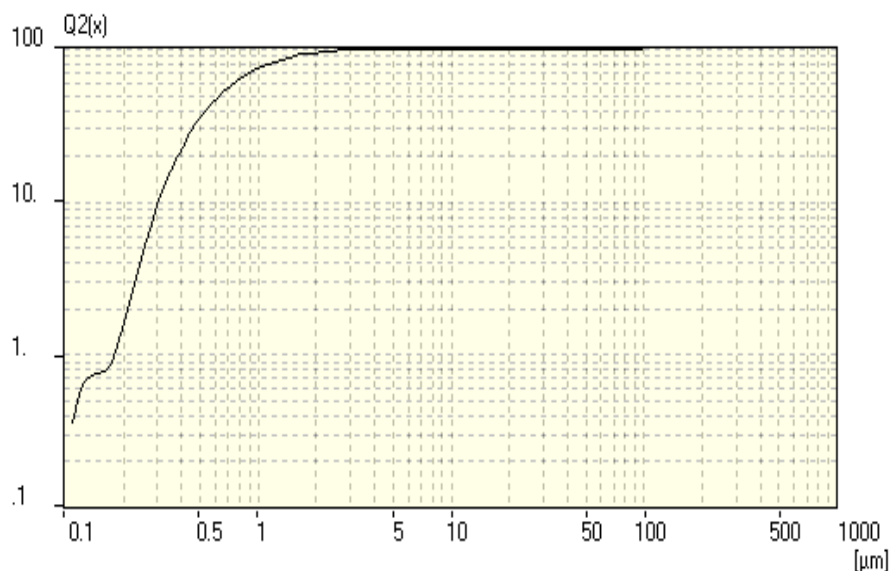
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.3 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.807 μm	Variance	.342 μm ²
Geometric Mean Diameter	.658 μm	Mean Square Deviation	.584 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.995 μm	Average Deviation	.415 μm
Harmonic Mean Diameter	.544 μm	Coefficient of Variation	72.429 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.169	Mode	.539 μm
Curtosis	7.093	Median	.634 μm
Span	1.938	Mean/Median Ratio	1.273
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	110278.55		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

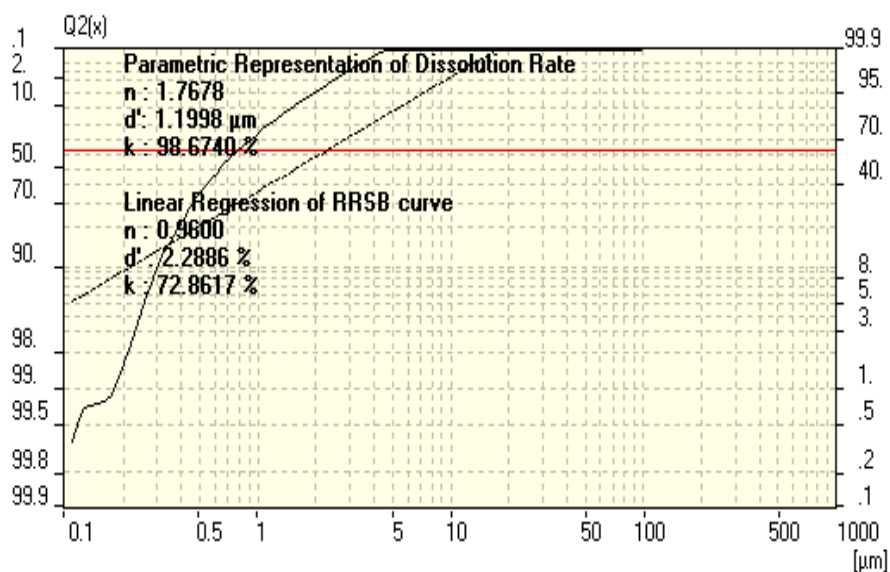
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.3 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.807 μm	Variance	.342 μm ²
Geometric Mean Diameter	.658 μm	Mean Square Deviation	.584 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.995 μm	Average Deviation	.415 μm
Harmonic Mean Diameter	.544 μm	Coefficient of Variation	72.429 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.169	Mode	.539 μm
Curtosis	7.093	Median	.634 μm
Span	1.938	Mean/Median Ratio	1.273
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	110278.55		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

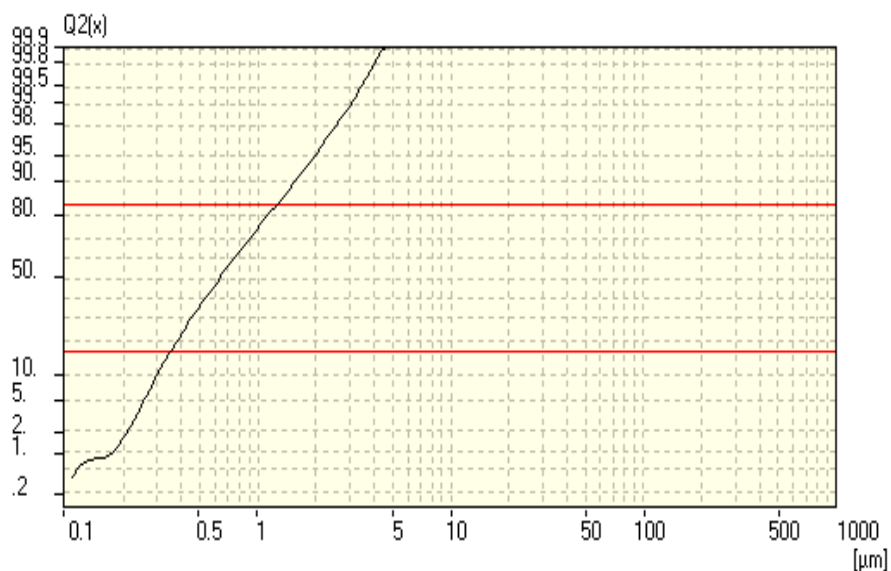
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.3 μm				.67 μm

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.807 μm	Variance	.342 μm ²
Geometric Mean Diameter	.658 μm	Mean Square Deviation	.584 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.995 μm	Average Deviation	.415 μm
Harmonic Mean Diameter	.544 μm	Coefficient of Variation	72.429 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.169	Mode	.539 μm
Curtosis	7.093	Median	.634 μm
Span	1.938	Mean/Median Ratio	1.273
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	110278.55		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

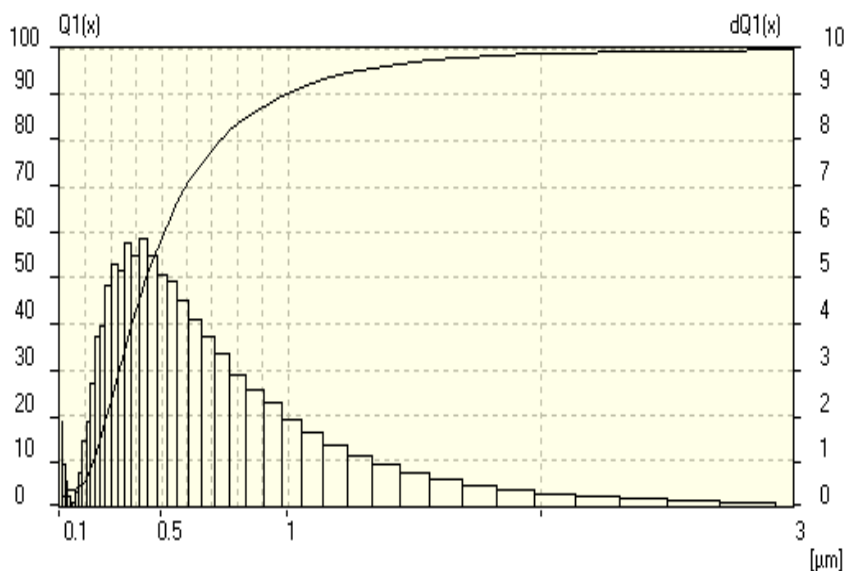
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.23 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.544 μm	Variance	.145 μm ²
Geometric Mean Diameter	.454 μm	Mean Square Deviation	.38 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.663 μm	Average Deviation	.259 μm
Harmonic Mean Diameter	.382 μm	Coefficient of Variation	69.84 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.615	Mode	.432 μm
Curtosis	11.899	Median	.439 μm
Span	1.707	Mean/Median Ratio	1.24
Uniformity	.55		
Specific Surface Area	157146.92		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

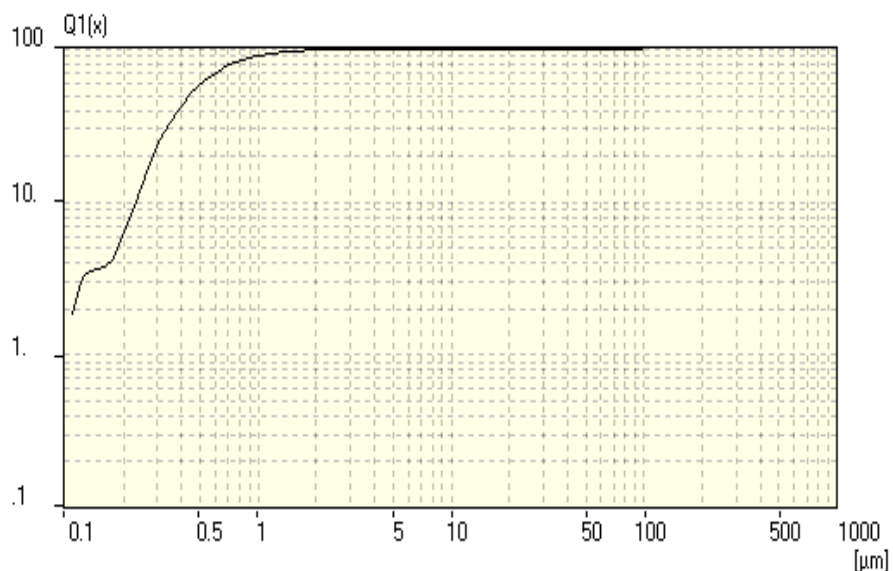
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...					
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm	D40 = .67 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm	
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm			
D10 =	.23 μm					

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.544 μm	Variance	.145 μm ²
Geometric Mean Diameter	.454 μm	Mean Square Deviation	.38 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.663 μm	Average Deviation	.259 μm
Harmonic Mean Diameter	.382 μm	Coefficient of Variation	69.84 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.615	Mode	.432 μm
Curtosis	11.899	Median	.439 μm
Span	1.707	Mean/Median Ratio	1.24
Uniformity	.55		
Specific Surface Area	157146.92		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

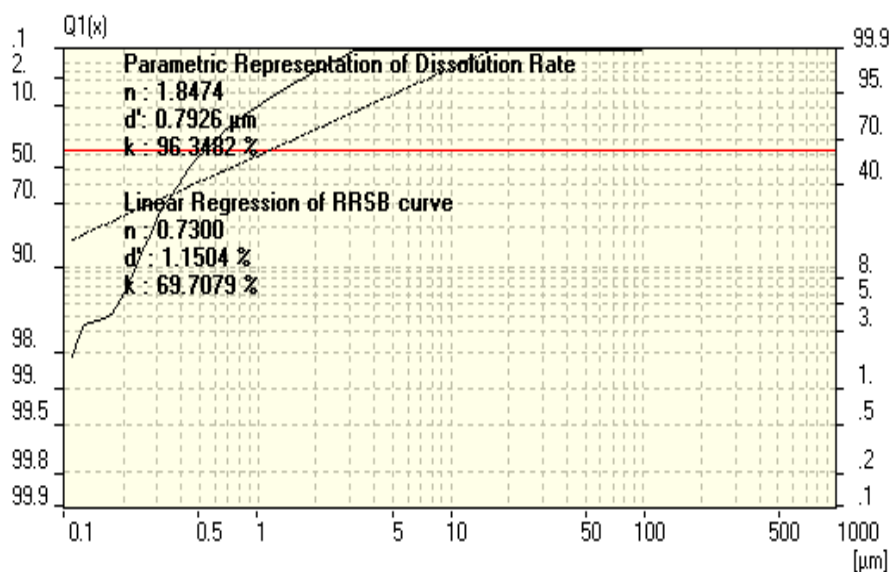
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.23 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.544 μm	Variance	.145 μm ²
Geometric Mean Diameter	.454 μm	Mean Square Deviation	.38 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.663 μm	Average Deviation	.259 μm
Harmonic Mean Diameter	.382 μm	Coefficient of Variation	69.84 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.615	Mode	.432 μm
Curtosis	11.899	Median	.439 μm
Span	1.707	Mean/Median Ratio	1.24
Uniformity	.55		
Specific Surface Area	157146.92		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

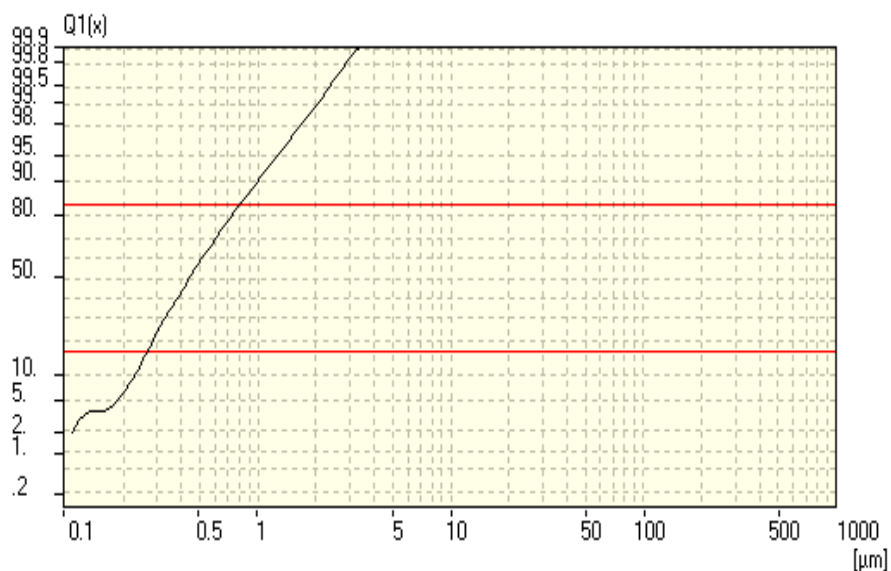
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.23 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.544 μm	Variance	.145 μm ²
Geometric Mean Diameter	.454 μm	Mean Square Deviation	.38 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.663 μm	Average Deviation	.259 μm
Harmonic Mean Diameter	.382 μm	Coefficient of Variation	69.84 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.615	Mode	.432 μm
Curtosis	11.899	Median	.439 μm
Span	1.707	Mean/Median Ratio	1.24
Uniformity	.55		
Specific Surface Area	157146.92		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

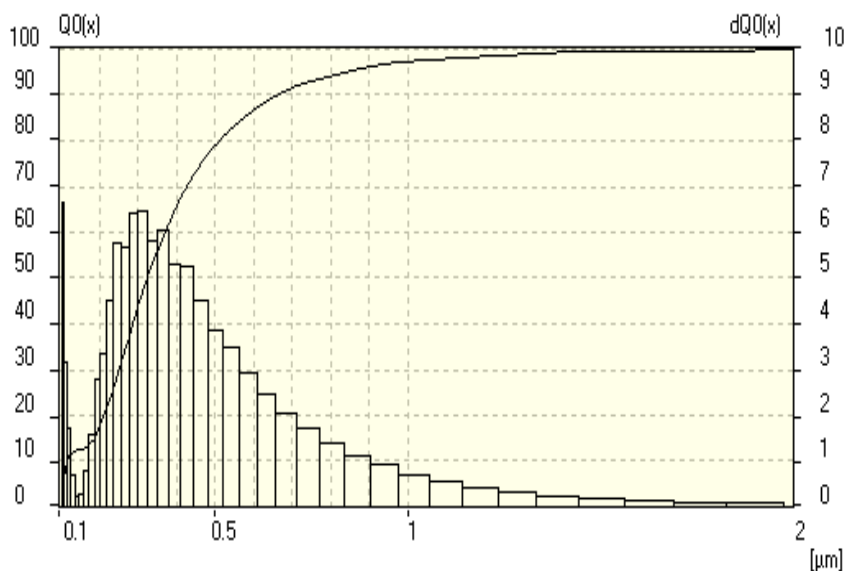
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.22 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.12 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.382 μm	Variance	.063 μm ²
Geometric Mean Diameter	.322 μm	Mean Square Deviation	.25 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.456 μm	Average Deviation	.171 μm
Harmonic Mean Diameter	.271 μm	Coefficient of Variation	65.538 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.601	Mode	.106 μm
Curtosis	13.851	Median	.325 μm
Span	1.68	Mean/Median Ratio	1.177
Uniformity	.5		
Specific Surface Area	221185.97		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

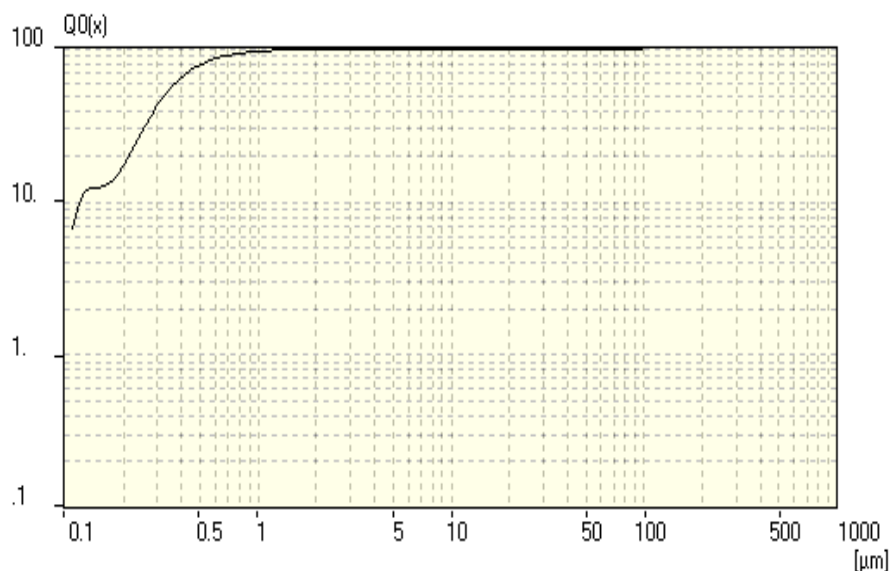
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...					
D43 =	1.22 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm	D40 = .67 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm	
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm			
D10 =	.12 μm					

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.382 μm	Variance	.063 μm ²
Geometric Mean Diameter	.322 μm	Mean Square Deviation	.25 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.456 μm	Average Deviation	.171 μm
Harmonic Mean Diameter	.271 μm	Coefficient of Variation	65.538 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.601	Mode	.106 μm
Curtosis	13.851	Median	.325 μm
Span	1.68	Mean/Median Ratio	1.177
Uniformity	.5		
Specific Surface Area	221185.97		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

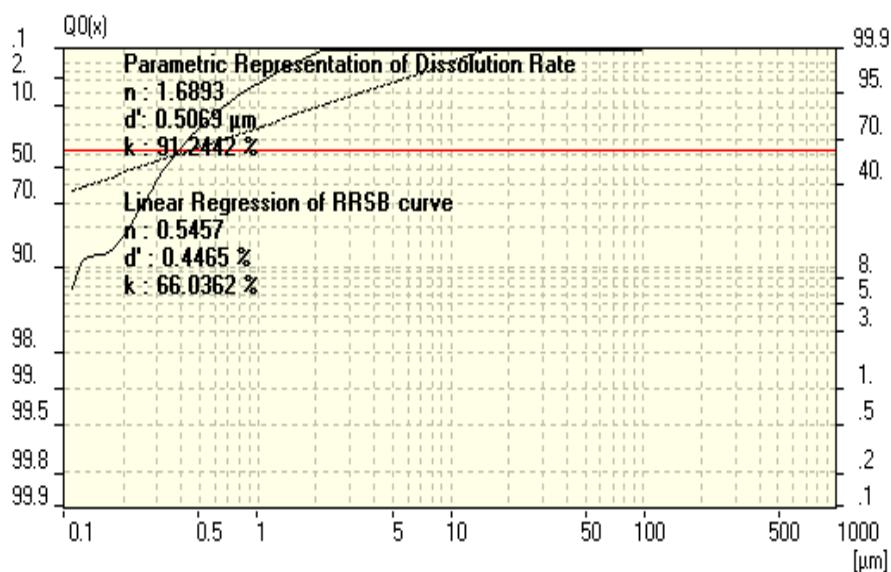
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.22 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.12 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.382 μm	Variance	.063 μm ²
Geometric Mean Diameter	.322 μm	Mean Square Deviation	.25 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.456 μm	Average Deviation	.171 μm
Harmonic Mean Diameter	.271 μm	Coefficient of Variation	65.538 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.601	Mode	.106 μm
Curtosis	13.851	Median	.325 μm
Span	1.68	Mean/Median Ratio	1.177
Uniformity	.5		
Specific Surface Area	221185.97		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

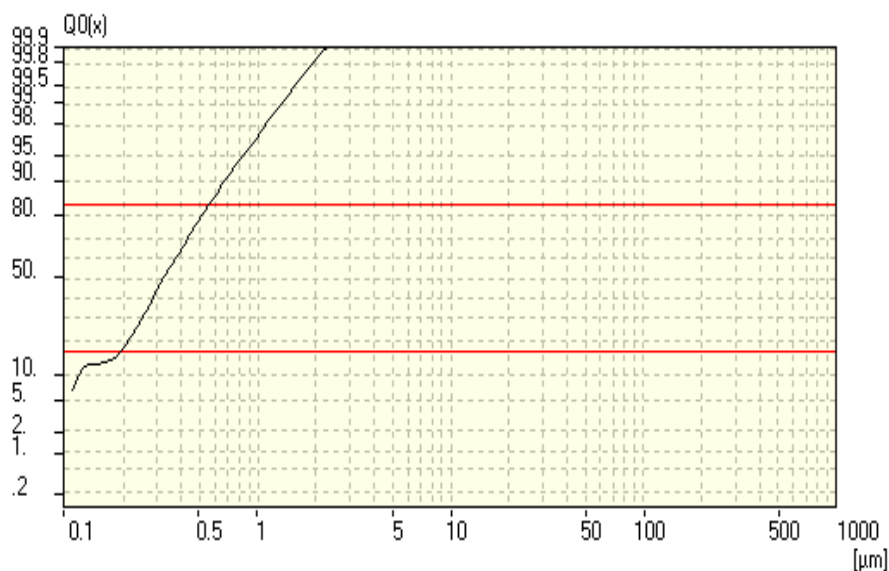
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.22 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.12 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.382 μm	Variance	.063 μm ²
Geometric Mean Diameter	.322 μm	Mean Square Deviation	.25 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.456 μm	Average Deviation	.171 μm
Harmonic Mean Diameter	.271 μm	Coefficient of Variation	65.538 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.601	Mode	.106 μm
Curtosis	13.851	Median	.325 μm
Span	1.68	Mean/Median Ratio	1.177
Uniformity	.5		
Specific Surface Area	221185.97		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

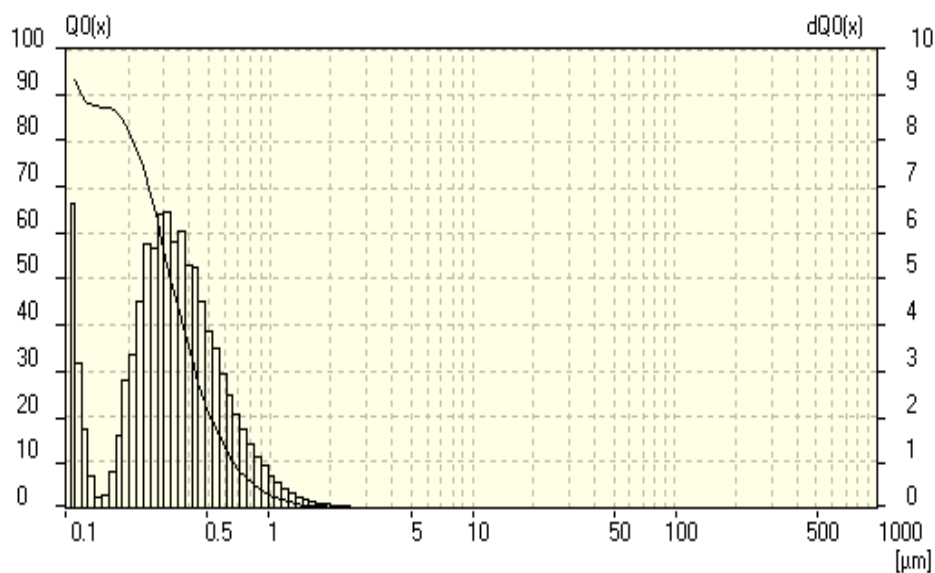
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.22 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.12 μm				
				D40 =	.67 μm

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.382 μm	Variance	.063 μm ²
Geometric Mean Diameter	.322 μm	Mean Square Deviation	.25 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.456 μm	Average Deviation	.171 μm
Harmonic Mean Diameter	.271 μm	Coefficient of Variation	65.538 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.601	Mode	.106 μm
Curtosis	13.851	Median	.325 μm
Span	1.68	Mean/Median Ratio	1.177
Uniformity	.5		
Specific Surface Area	221185.97		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

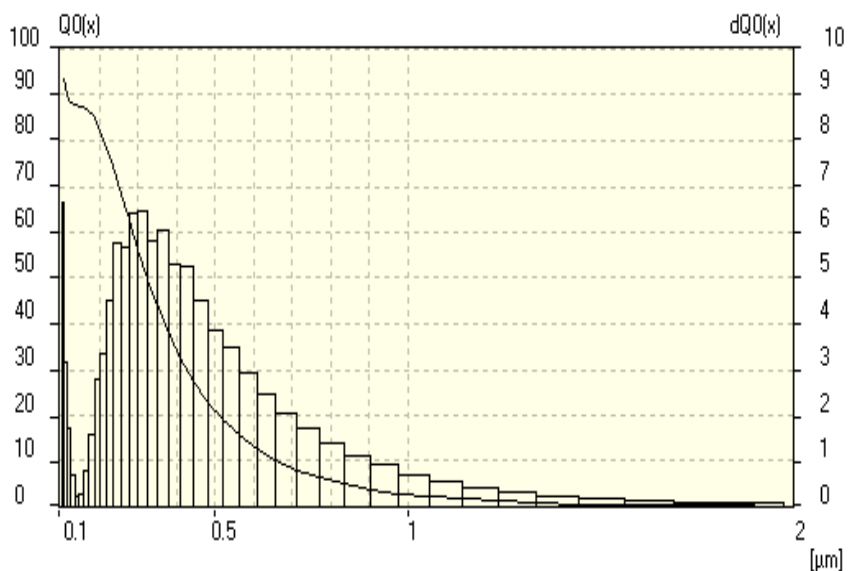
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.22 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.12 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.382 μm	Variance	.063 μm ²
Geometric Mean Diameter	.322 μm	Mean Square Deviation	.25 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.456 μm	Average Deviation	.171 μm
Harmonic Mean Diameter	.271 μm	Coefficient of Variation	65.538 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.601	Mode	.106 μm
Curtosis	13.851	Median	.325 μm
Span	1.68	Mean/Median Ratio	1.177
Uniformity	.5		
Specific Surface Area	221185.97		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

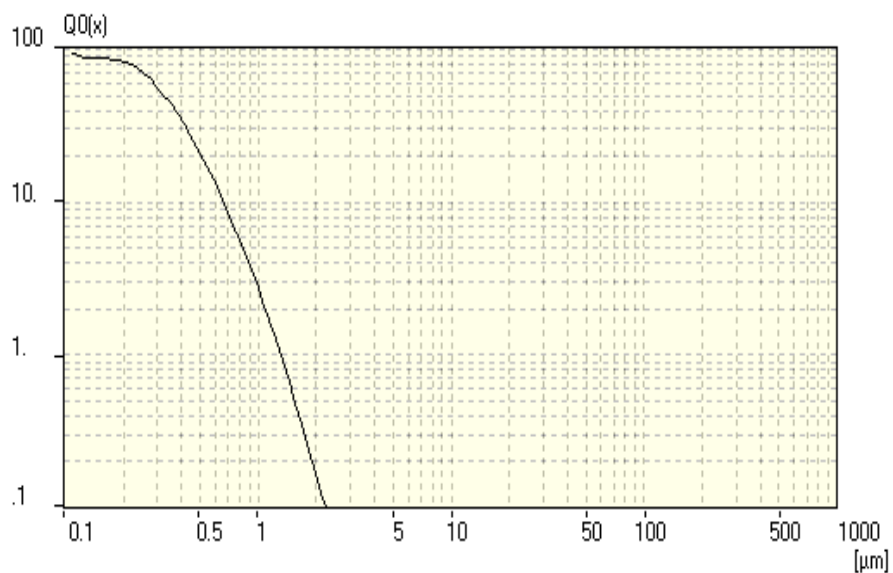
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...					
D43 =	1.22 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm	D40 = .67 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm	
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm			
D10 =	.12 μm					

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.382 μm	Variance	.063 μm ²
Geometric Mean Diameter	.322 μm	Mean Square Deviation	.25 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.456 μm	Average Deviation	.171 μm
Harmonic Mean Diameter	.271 μm	Coefficient of Variation	65.538 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.601	Mode	.106 μm
Curtosis	13.851	Median	.325 μm
Span	1.68	Mean/Median Ratio	1.177
Uniformity	.5		
Specific Surface Area	221185.97		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

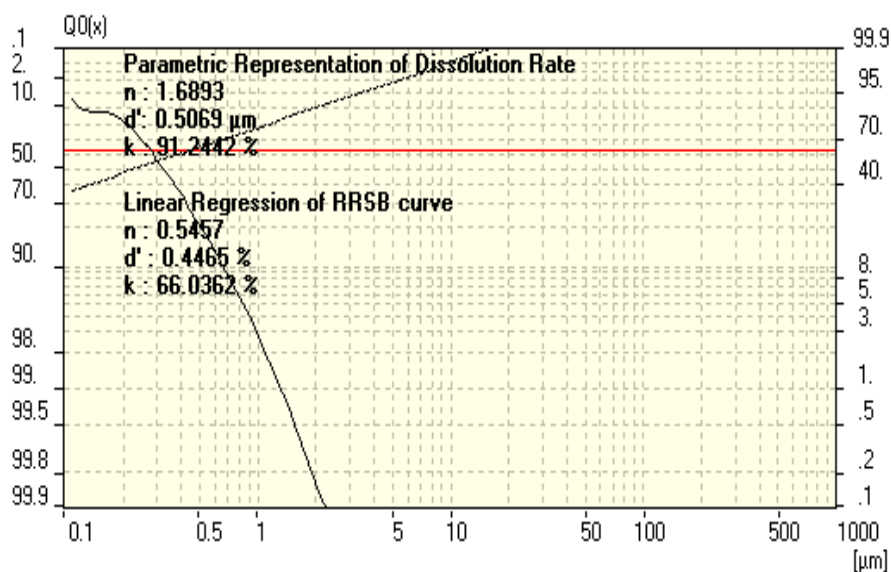
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.22 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.12 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.382 μm	Variance	.063 μm ²
Geometric Mean Diameter	.322 μm	Mean Square Deviation	.25 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.456 μm	Average Deviation	.171 μm
Harmonic Mean Diameter	.271 μm	Coefficient of Variation	65.538 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.601	Mode	.106 μm
Curtosis	13.851	Median	.325 μm
Span	1.68	Mean/Median Ratio	1.177
Uniformity	.5		
Specific Surface Area	221185.97		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

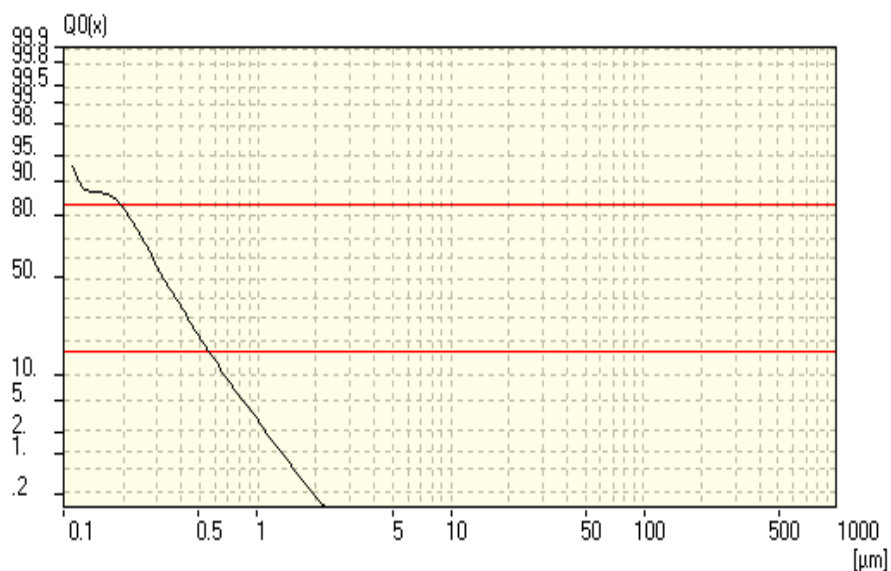
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.22 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.12 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	.382 μm	Variance	.063 μm ²
Geometric Mean Diameter	.322 μm	Mean Square Deviation	.25 μm
Quadratic Square Mean Diameter	.456 μm	Average Deviation	.171 μm
Harmonic Mean Diameter	.271 μm	Coefficient of Variation	65.538 %
Statistical Modes...			
Skewness	2.601	Mode	.106 μm
Curtosis	13.851	Median	.325 μm
Span	1.68	Mean/Median Ratio	1.177
Uniformity	.5		
Specific Surface Area	221185.97		
	cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

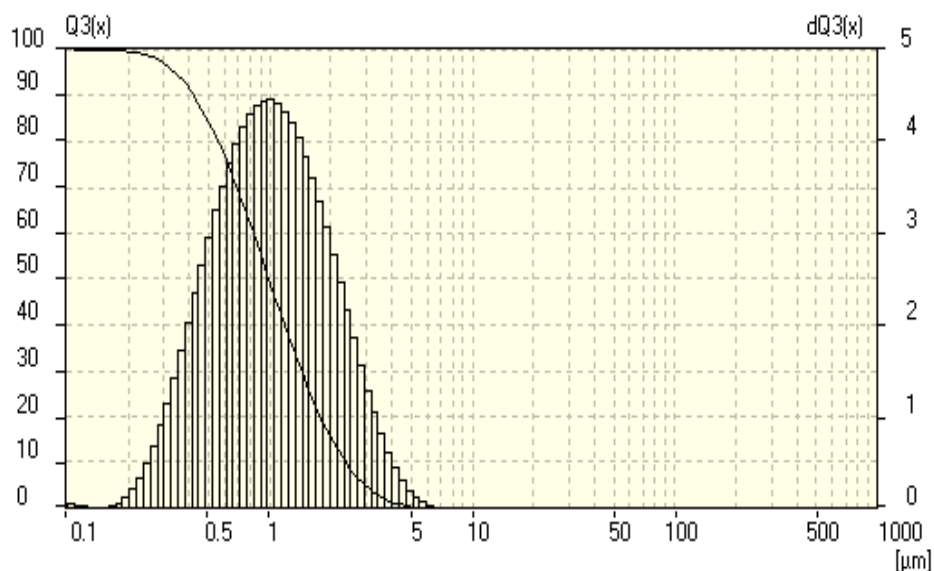
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...						
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm	D40 =	.67 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm		
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm				
D10 =	.42 μm						

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	1.226 μm	Variance	.706 μm ²
Geometric Mean Diameter	.995 μm	Mean Square Deviation	.84 μm
Quadratic Square Mean Diameter	1.484 μm	Average Deviation	.631 μm
Harmonic Mean Diameter	.807 μm	Coefficient of Variation	68.579 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.591	Mode	.932 μm
Curtosis	3.307	Median	.992 μm
Span	1.952	Mean/Median Ratio	1.235
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	74388.21 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

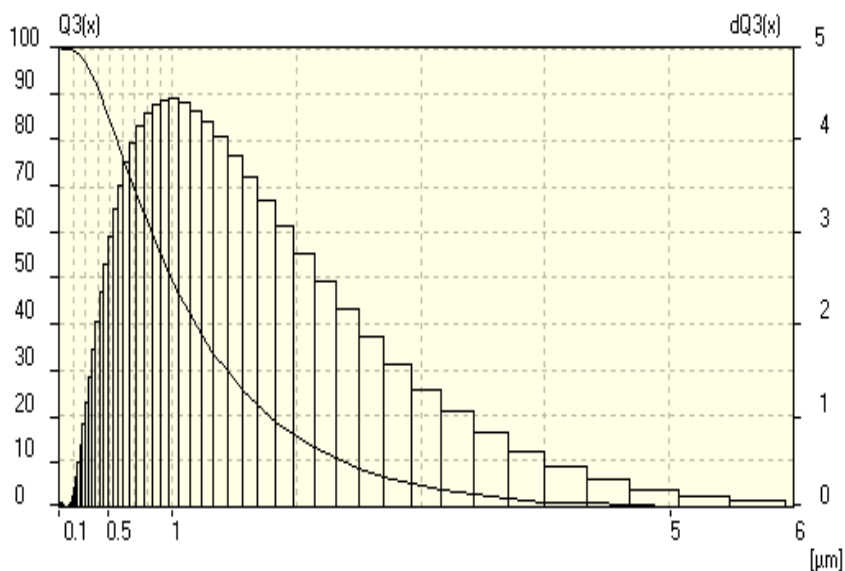
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.42 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	1.226 μm	Variance	.706 μm ²
Geometric Mean Diameter	.995 μm	Mean Square Deviation	.84 μm
Quadratic Square Mean Diameter	1.484 μm	Average Deviation	.631 μm
Harmonic Mean Diameter	.807 μm	Coefficient of Variation	68.579 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.591	Mode	.932 μm
Curtosis	3.307	Median	.992 μm
Span	1.952	Mean/Median Ratio	1.235
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	74388.21 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

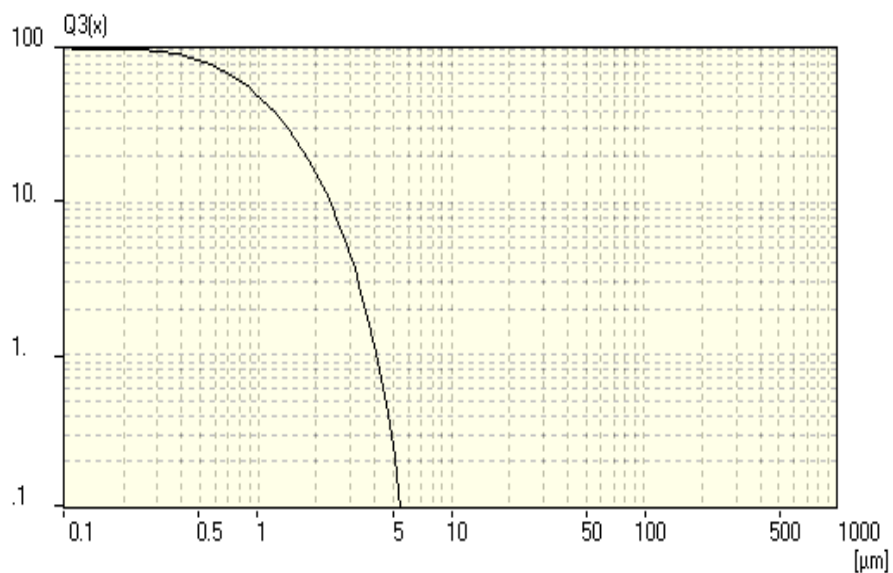
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...					
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm	D40 = .67 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm	
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm			
D10 =	.42 μm					

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	1.226 μm	Variance	.706 μm ²
Geometric Mean Diameter	.995 μm	Mean Square Deviation	.84 μm
Quadratic Square Mean Diameter	1.484 μm	Average Deviation	.631 μm
Harmonic Mean Diameter	.807 μm	Coefficient of Variation	68.579 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.591	Mode	.932 μm
Curtosis	3.307	Median	.992 μm
Span	1.952	Mean/Median Ratio	1.235
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	74388.21 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D50 = 1 micron

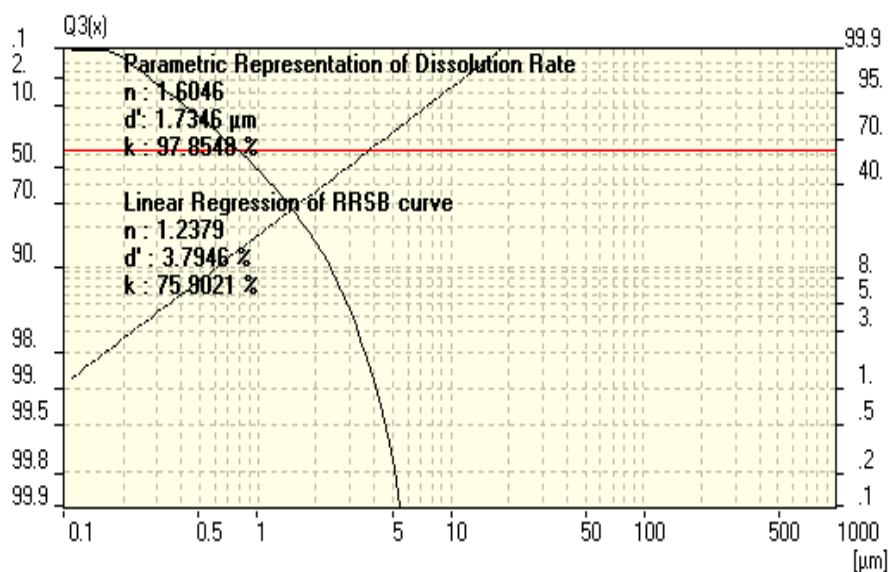
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)	Ultrasonic	On
Absorption	10.00 [%]		
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.42 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	1.226 μm	Variance	.706 μm ²
Geometric Mean Diameter	.995 μm	Mean Square Deviation	.84 μm
Quadratic Square Mean Diameter	1.484 μm	Average Deviation	.631 μm
Harmonic Mean Diameter	.807 μm	Coefficient of Variation	68.579 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.591	Mode	.932 μm
Curtosis	3.307	Median	.992 μm
Span	1.952	Mean/Median Ratio	1.235
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	74388.21 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Meas.No. 300	Date 21.2.2007	Time 10:25	Operator	ID	Serial No. 778
--------------	----------------	------------	----------	----	----------------

Al₂O₃, D₅₀ = 1 micron

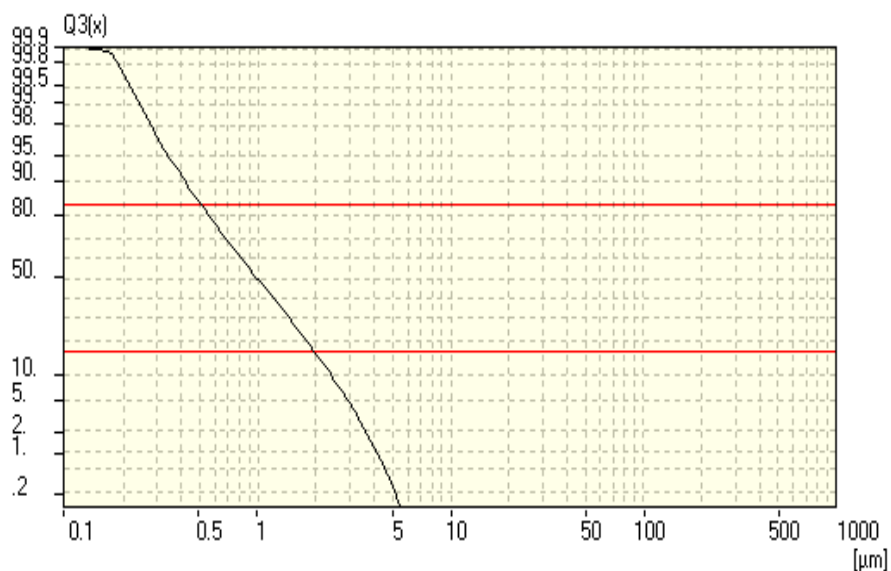
Measuring Range	0.1 [μm] - 100.9 [μm]	Pump	50 [%]
Resolution	102 Channels (20 mm / 38 mm)		
Absorption	10.00 [%]	Ultrasonic	On
Measurement Duration	100 [Scans]		

Regularization / Modell 5793.601

Fraunhofer Calculation selected.

Mean	Values...				
D43 =	1.23 μm	D42 =	.99 μm	D41 =	.81 μm
D32 =	.81 μm	D31 =	.66 μm	D30 =	.55 μm
D21 =	.54 μm	D20 =	.46 μm		
D10 =	.42 μm				

Statistical Means...			
Arithmetic Mean Diameter	1.226 μm	Variance	.706 μm ²
Geometric Mean Diameter	.995 μm	Mean Square Deviation	.84 μm
Quadratic Square Mean Diameter	1.484 μm	Average Deviation	.631 μm
Harmonic Mean Diameter	.807 μm	Coefficient of Variation	68.579 %
Statistical Modes...			
Skewness	1.591	Mode	.932 μm
Curtosis	3.307	Median	.992 μm
Span	1.952	Mean/Median Ratio	1.235
Uniformity	.61		
Specific Surface Area	74388.21 cm ² /cm ³		
Density	1. g/cc		
Form Factor	1. g/cc		



Appendix-CPPS-9

Table 9-A. Mean caliper diameter, surface and volume of standard shapes.

Shape (and corresponding linear size measure)	Mean caliper diameter	Surface	Volume
Sphere with radius r	$2r$	$4\pi r^2 \approx 12.6 r^2$	$\left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3 \approx 4.2 r^3$
Hemisphere with radius r	$\left(1 + \frac{\pi}{4}\right) r$	$3\pi r^2$	$\left(\frac{2}{3}\right) \pi r^3$
Oblate spheroid with semiaxes $a = b$ and c ($c < a$) where $\varepsilon = \left[1 - \left(\frac{c}{a}\right)^2\right]^{1/2}$	$c + \left(\frac{a}{\varepsilon}\right) \arcsin \varepsilon$	$2\pi a^2 + \pi \left(\frac{c^2}{\varepsilon}\right) \ln \left[\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right]$	$\left(\frac{4}{3}\right) \pi a^2 c$
Prolate spheroid with semiaxes $a = b$ and c ($c > a$), where $\varepsilon = \left[\left(\frac{c}{a}\right)^2 - 1\right]^{1/2}$	$c + \left(\frac{a}{\varepsilon}\right) \operatorname{arcsinh} \varepsilon$	$2\pi a^2 + 2\pi \left(\frac{c^2}{\varepsilon}\right) \arcsin \left(\frac{a\varepsilon}{c}\right)$	$\left(\frac{4}{3}\right) \pi a^2 c$
Cylinder of length l and radius r	$\frac{1}{2}(l + \pi r)$	$2\pi r(l + r)$	$\pi l r^2$
Thin rod (needle), i.e. $r \rightarrow 0$	$\frac{l}{2}$	$\rightarrow 0$	$\rightarrow 0$
Thin disc (platelet), i.e. $l \rightarrow 0$	$\frac{\pi r}{2}$	$2\pi r^2$	$\rightarrow 0$
Tetrahedron of edge length a	$a \left(\frac{3}{\pi}\right) \arccos \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \approx 0.91 a$	$\sqrt{3} a^2 \approx 1.73 a^2$	$\left(\frac{\sqrt{2}}{12}\right) a^3 \approx 0.12 a^3$
Cube of edge length a	$\left(\frac{3}{2}\right) a$	$6 a^2$	a^3
Octahedron of edge length a	$a \left(\frac{6}{\pi}\right) \arccos \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \approx 1.18 a$	$2\sqrt{3} a^2 \approx 3.46 a^2$	$\left(\frac{2}{9}\right)^{1/2} a^3 \approx 0.47 a^3$
Dodecahedron of edge length a	$a \left(\frac{15}{\pi}\right) \arccos \left[\left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{\sqrt{5}}{10}\right)\right]^{1/2} \approx 2.64 a$	$3 \left[5(5 + 2\sqrt{5})\right]^{1/2} a^2 \approx 20.6 a^2$	$\left(\frac{15 + 7\sqrt{5}}{4}\right) a^3 \approx 7.66 a^3$

Tetrakaidecahedron of edge length a	$3a$	$6(1+2\sqrt{3})a^2$ $\approx 26.8a^2$	$8\sqrt{2}a^3 \approx 11.3a^3$
Icosahedron of edge length a	$a\left(\frac{15}{\pi}\right)\arccos\left[\frac{1+(2\sqrt{5}/5)}{\left(\frac{3}{2}\right)+\left(\frac{3\sqrt{5}}{10}\right)}\right]^{1/2}$ $\approx 1.74a$	$5\sqrt{3}a^2 \approx 8.66a^2$	$\left(\frac{5(3+\sqrt{5})}{12}\right)a^3$ $\approx 2.18a^3$
Parallelepiped of edge lengths a , b and c	$\frac{a+b+c}{2}$	$2(ab+bc+ca)$	abc

Appendix-CPPS-14

14-A. Introduction to suspension rheology

14-A-1. States of matter (basic rheological classification)

- gas (compressible fluid)
- liquid (incompressible fluid)
- solid

Deborah number: $De = \frac{t_{\text{material}}}{t_{\text{process}}} = \frac{\text{characteristic material time (relaxation time)}}{\text{characteristic process time (deformation time)}}$

- fluids ($De \ll 1$, for purely viscous fluids $De \rightarrow 0$)
- visco-elastic and elastico-viscous materials ($De \approx 1$, Maxwell fluid, Kelvin solid)
- solids ($De \gg 1$, for purely elastic solids $De \rightarrow \infty$)

Order of magnitude of viscosities for different classes of materials (only orientational values for typical materials of the respective class !)

Material	Viscosity	Remark
Gases	10 μPas	at room temperature
Water, ethanol, mercury	1 mPas	at room temperature
Metal melts	1 mPas	at high temperature
Ceramic suspensions	10 mPas – 1000 mPas	apparent viscosity
Oil	1 Pas	apparent viscosity
Ceramic pastes	10 Pas – 1000 Pas	apparent viscosity
Glass melts	10 Pas	at high temperature
Solid glass	10^{18} Pas	Extrapolated value

14-A-2. Basic 1-D rheological models

Model	Constitutive equation (1-D)	Mechanical analogue	Rheological characteristic	Response
Hooke	$\tau = G \gamma$	spring	ideally viscous	– on de-loading: deformation and stresses restore instantaneously
Newton	$\tau = \mu \dot{\gamma}$	dashpot	perfectly elastic	– on de-loading: deformation remains, stresses restore instantaneously
Maxwell	$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\mu}$	spring and dashpot in series	stress relaxation	– on de-loading: stresses relax slowly

			with $t_{relax} = \frac{\mu}{G}$	$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_{relax}}}$
Kelvin	$\tau = G \gamma + \mu \dot{\gamma}$	spring and dashpot parallel	Delayed response with $t_{delay} = \frac{\mu}{G}$	– on de-loading: deformation relaxes slowly $\gamma = \gamma_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_{delay}}}$ – on loading: $\gamma = \gamma_{final} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{t_{delay}}} \right)$

(only here γ is the shear deformation, $\dot{\gamma}$ the shear rate !)

!!! In the following γ is the shear rate !!!

Definition of the 1-D shear stress τ and shear rate γ for important geometries and flow types:

- In (rectangular) Cartesian coordinates with flow in direction x (plane Couette flow):
 - Shear stress $\tau \equiv \tau_{xy}$ (= x-y-component of the stress tensor),
 - shear rate $\gamma \equiv \frac{dv_x}{dy}$ (= y-direction gradient of the x-component of the velocity vector = x-y-component of the rate of deformation tensor)
- In cylindrical (semi-polar) coordinates with flow in axial direction (cylindrical Poiseuille flow):
 - Shear stress $\tau \equiv \tau_{rz}$ (= r-z-component of the stress tensor),
 - shear rate $\gamma \equiv \frac{dv_z}{dr}$ (= radial gradient of the axial velocity component = r-z-component of the rate of deformation tensor)
- In cylindrical (semi-polar) coordinates with flow in tangential direction (cylindrical Couette flow):
 - Shear stress $\tau \equiv \tau_{r\theta}$ (= r- θ -component of the stress tensor),
 - shear rate $\gamma \equiv \frac{dv_\theta}{dr} = \omega$ (= radial gradient of the angular velocity = r- θ -component of the rate of deformation tensor)

14-A-3. Principle of rheology – fluid flow along solid surfaces*Critical assumption (boundary condition):**Fluid sticks on the solid surface (absence of wall slip)*

Note: All "normal" monophasic liquids (not gases ! not suspensions !) are assumed to stick on solid surfaces during flow, irrespective of their physico-chemical adherence or wetting behavior with respect to these surfaces ! Even mercury sticks on the glass surface during flow through capillaries ! (Coleman, Markovitz & Noll, 1966)

14-A-4. Simple viscometers (basic formulae)

- Falling ball viscometer:
$$\eta = \frac{D^2 (\rho_s - \rho_l) g}{18 \nu} \quad (\text{Stokes equation})$$

- Capillary viscometer:
$$\tau = \frac{D \Delta p}{4L} \quad (\Delta p = \text{pressure difference})$$

$$\gamma = \frac{8 \bar{v}_z}{D} \quad (\bar{v}_z = \text{mean velocity})$$

- Rotational viscometer:
$$\tau = \frac{M}{2\pi R_1^2 h} \quad (M = \text{torque})$$

$$\gamma = \frac{\omega}{1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2} \quad (\omega = \text{angular velocity})$$

14-A-5. Rational theory of viscometry

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}(\mathbf{D})$$

- Linear case – Newtonian fluids (Navier-Stokes fluids = 3-D "Newtonian fluids", compressible or incompressible):

$$\mathbf{T} = \xi (\text{tr } \mathbf{D}) \mathbf{1} + 2 \mu \mathbf{D}$$

- Non-linear case – non-Newtonian fluids (purely viscous, Reiner-Rivlin fluids, compressible or incompressible)

$$\mathbf{T} = \phi_0(\dots) \mathbf{1} + \phi_1(\dots) \mathbf{D} + \phi_2(\dots) \mathbf{D}^2$$

where the ϕ_i are scalar functions of ρ, T and the three principal invariants I_D, II_D and III_D .

- For incompressible fluids (= liquids) $\text{div } \mathbf{v} = \text{tr } \mathbf{D} = I_D = 0$ and for viscometric flows (equivalent to simple shear flows) $\det \mathbf{D} = III_D = 0$. Furthermore for incompressible fluids the pressure is hydrostatic and therefore an arbitrary scalar, into which the first above r.h.s. term can be absorbed. For viscometric flows the third r.h.s. term determines normal stresses only. When these are without concern we have for the stress tensor

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{1} + \phi_1(II_D) \mathbf{D}$$

Since $II_D = \frac{1}{2}[(\text{tr } \mathbf{D})^2 - \text{tr } (\mathbf{D}^2)]$ and $\text{tr } \mathbf{D} = 0$ we have for the shear stress tensor

$$\boldsymbol{\tau} = \phi_1(-\text{tr } (\mathbf{D}^2)) \mathbf{D}$$

("generalized Newtonian fluids", only incompressible !)

Specialization to 1-D shear stresses

- Linear case – Newtonian fluids $\tau = \mu \gamma$
where μ = viscosity (coefficient of dynamic shear viscosity).
- Nonlinear case – Generalized Newtonian fluids $\tau = \eta(\gamma) \gamma$
where $\eta(\gamma)$ = apparent viscosity.

Special models for non-Newtonian liquids in 1-D:

- Power law (Ostwald - De Waele model): $\tau = K\gamma^n$
- Bingham model: $\tau = \tau_0 + K\gamma$
- Herschel-Bulkley model (generalized Bingham model): $\tau = \tau_0 + K\gamma^n$
- Bird-Carreau model, (modified) Cross model, Prandtl-Powell-Eyring model

14-A-6. Temperature dependence of viscosity

- AFE - type equations: $\eta = \eta_0 e^{\frac{B}{T}}$ (Arrhenius, Andrade, Frenkel, Eyring)
(theory of reaction rates)
- WLF - type equations: $\eta = \eta_0 e^{\frac{A(T-T_0)}{B+(T-T_0)}}$ (William, Landel, Ferry)
(free volume theory)
- VFT - type equations: $\eta = \eta_0 e^{\frac{A}{T-T_0}}$ (Vogel, Fulcher, Tamann)
(modified free volume theory)
- Purely empirical fit equations e.g. $\eta = \eta_0 e^{-A(T-T_0)}$

14-A-7. Concentration dependence of viscosity

For dilute systems:

Definition: Relative viscosity $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\text{viscosity of suspension}}{\text{viscosity of pure liquid}}$

- Einstein formula: $\eta_r = 1 + 2.5 \phi$ (ϕ = volume fraction of solids)

(for perfectly rigid non-interacting spheres)

- Second-order formulae for rigid spheres with first-order interaction effects:

$$\eta_r = 1 + 2.5 \phi + B \phi^2 + \dots \quad (B = 4.4 - 14.1)$$

For concentrated systems:

Definition: Reduced volume fraction $\phi_r = \frac{\phi}{\phi_{\max}} = \frac{\text{volume fraction}}{\text{maximum volume fraction}}$

Note: The highest possible $\phi_{\max}$ for a system of monosized spheres corresponds to closest packing, i.e. 74 %. For real systems the value $\phi_{\max}$ is often close to the value of random close packing of monosized spheres, i.e. 64 %.

- Shell model formulae for monodisperse systems $\eta_r = C \left(\frac{\sqrt[3]{\phi_r}}{1 - \sqrt[3]{\phi_r}} \right)$

(where C is a model-dependent parameter ranging from 0.589 to 1.125)

- Eilers formula: $\eta_r = \left(1 + 1.25 \phi \cdot \frac{1}{1 - \phi_r} \right)^2$

- Mooney formula: $\eta_r = \exp \left(C \phi \cdot \frac{1}{1 - \phi_r} \right)$

(reduces to Einstein if C is chosen to be 2.5)

- Krieger formula: $\eta_r = \left(\frac{1}{1 - \phi_r} \right)^N$

(reduces to Einstein if N is chosen to be $2.5 \phi_{\max}$)

14-B. Rheology of suspensions with anisometric particles

14-B-1. Effective, relative and intrinsic viscosity

Effective properties are the macroscopic (i.e. overall or large-scale), properties of multiphase materials. In general they are dependent on the constituent (i.e. phase) properties and the microstructure of the material. For two-phase solid-liquid mixtures with matrix-inclusion type microstructure (suspensions) the effective shear viscosity η (simply called "effective viscosity" in the sequel) can be assumed to be a function of the solids volume fraction ϕ . Note, however, that the assumption of a dependence exclusively on ϕ is only justifiable on pragmatic grounds, i.e. when higher-order microstructural information is lacking. Note further, that in assuming the existence of a unique (i.e. not shear-rate dependent) shear viscosity, one implicitly assumes purely viscous behavior (i.e. no viscoelastic effects) and Newtonian (linear) behavior of the whole suspension (and not only for the suspending medium). In the dilute limit, i.e. for volume fractions $\phi \rightarrow 0$, the effective viscosity η of suspensions with rigid, spherical particles is given by the Einstein relation

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \phi) .$$

In this equation, ϕ is the solids volume fraction, η denotes the effective suspension viscosity and η_0 the viscosity of the suspending medium (pure liquid). In order to simplify notation in the following text, we introduce the relative viscosity η_r ,

$$\eta_r \equiv \frac{\eta}{\eta_0} ,$$

and the so-called intrinsic viscosity $[\eta]$,

$$[\eta] \equiv \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{\phi} .$$

Using intrinsic viscosity, the Einstein relation can be formally generalized to suspensions of anisometric particles, i.e.

$$\eta_r = 1 + [\eta] \phi .$$

Jeffery, in a rigorous treatment of the motion of a rigid ellipsoids and spheroids of a certain aspect ratio, was the first to calculate definite values for $[\eta]$ as a function of the particle aspect ratio. Therefore this can be called Jeffery-Einstein relation.

14-B-2. Intrinsic viscosity as a function of the particle aspect ratio

Jeffery (1922) calculated the motion of a single ellipsoidal particle immersed in a viscous liquid. He solved the equations of motion for the case of slow laminar (creeping) shear flow and showed that for a rotationally symmetric ellipsoid (spheroids) this motion is in general periodic, with its axis of revolution describing a cone about the perpendicular to the plane of

the undisturbed motion of the liquid (Jeffery's orbit). Jeffery's investigation reveals no tendency of the spheroid to set its axis in any particular direction with regard to the undisturbed motion of the liquid. This finding is in agreement with modern research on fiber suspensions. Note, however, that the result has been derived for dilute suspensions (i.e. suspensions with non-interacting fibers or platelets) in shear flow, and cannot be assumed to be valid for either non-dilute suspensions (i.e. suspensions with interacting fibers or platelets) or other flow types, i.e. elongational flow.

According to Jeffery, only lower and upper bounds can be given for the intrinsic viscosity of spheroid suspensions. The lower bound (i.e. the minimum value of $[\eta]$) corresponds to the smallest dissipation of energy, the upper bound (i.e. the maximum value of $[\eta]$) to the largest. In modern notation, these bounds are given by the following formulae:

1. Minimum intrinsic viscosity

$$[\eta]_{\min} = \frac{1}{Ahd^4},$$

2. Maximum intrinsic viscosity

$$[\eta]_{\max} = \frac{1}{hd^3(h+d)^2} \left[\frac{h}{2A} + \frac{2d}{B} + \frac{hd^2}{C} \right].$$

In these equations, h is the length of the long axis ("height") and d the length of the short axis ("diameter"), and the coefficients A, B, C are

$$A = \frac{1}{4h^5 \sin^4 \theta} \left[(2 - 5 \cos^2 \theta) \frac{1}{\cos^4 \theta} + 3 \frac{1}{\sin \theta} \ln \tan \left(\frac{\theta}{2} + \frac{\pi}{4} \right) \right]$$

$$B = \frac{1}{h^5 \sin^4 \theta} \left[2 + \frac{1}{\cos^2 \theta} - 3 \frac{1}{\sin \theta} \ln \tan \left(\frac{\theta}{2} + \frac{\pi}{4} \right) \right]$$

$$C = \frac{1}{h^3 \sin^4 \theta} \left[(2 + \cos^2 \theta) \frac{1}{\sin \theta} \ln \tan \left(\frac{\theta}{2} + \frac{\pi}{4} \right) - 3 \right]$$

for prolate spheroids, for which $\theta \equiv \arccos \left(\frac{h}{d} \right)$, and

$$A = \frac{1}{4d^5 \sin^4 \theta} \left[-(5 - 2 \cos^2 \theta) \cos \theta + 3 \frac{\theta}{\sin \theta} \right]$$

$$B = \frac{1}{d^5 \sin^4 \theta} \left[-(2 + \cos^2 \theta) \frac{1}{\cos \theta} - 3 \frac{\theta}{\sin \theta} \right]$$

$$C = \frac{1}{d^3 \sin^4 \theta} \left[(1 + 2 \cos^2 \theta) \frac{\theta}{\sin \theta} - 3 \cos \theta \right]$$

and for oblate spheroids, for which $\theta \equiv \arccos\left(\frac{d}{h}\right)$. Numerical values of the minimum and maximum intrinsic viscosity of spheroid suspensions are listed in Table 14-B-1 as a function of the aspect ratio $R \equiv h/d$.

Table 14-B-1. Minimum and maximum intrinsic viscosity values of a suspension with oblate and prolate spheroids as a function of the particle aspect ratio (calculated according to Jeffery).

Aspect ratio R	Minimum of $[\eta]$	Maximum of $[\eta]$
0	2.061	∞
1/100	2.067	86.3
1/50	2.072	43.9
1/40	2.075	35.4
1/30	2.080	26.9
1/20	2.089	18.4
1/10	2.116	9.96
1/9	2.122	9.11
1/8	2.130	8.27
1/7	2.139	7.43
1/6	2.151	6.58
1/5	2.168	5.74
1/4	2.193	4.91
1/3	2.232	4.08
1/2	2.306	3.27
1	2.5	2.5
2	2.174	2.819
3	2.088	3.088
4	2.053	3.327
5	2.035	3.548
6	2.025	3.753
7	2.019	3.948
8	2.015	4.134
9	2.012	4.312
10	2.010	4.485
20	2.002	5.999
30	2.001	7.316
40	2.001	8.529
50	2.000	9.677
100	2.000	14.9
∞	2.000	∞

According to Brenner (1974), in simple shear flow the intrinsic viscosity of a suspension with axisymmetric particles (possessing fore-aft symmetry) is given by the expression

$$[\eta] = 5Q_1 - \frac{15}{4}Q_2 \langle \sin^2 \theta \rangle - \frac{5}{4B}(3Q_2 + 4Q_4) \langle \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle + \frac{15}{2BP}(3Q_2 + 4Q_3) \langle \sin^2 \theta \sin 2\phi \rangle$$

In this expression

$$B = \frac{5N}{3K_r}$$

is a dimensionless parameter and

$$P = \frac{\gamma}{D_r}$$

the rotary Péclet number, with γ being the shear rate and the rotary Brownian diffusion coefficient D_r given by the Stokes-Einstein equation

$$D_r = \frac{kT}{6V\eta_0 K_r},$$

where k is the Boltzmann constant, T the absolute temperature, V the particle volume and η_0 the viscosity of the suspending medium. The material constants N and K_r (connected to the rotation of the axisymmetric particle about a transverse axis) are dependent on the model shape chosen and the aspect ratio (true axis ratio, particle axis ratio) $R = a/b$, where a is the polar radius (for prolate shapes half of the length, for oblate shapes half of the thickness) and b the equatorial radius (for prolate shapes half of the thickness, for oblate shapes half of the diameter). For spheroids in general

$$K_r = \frac{2(R^2 + 1)}{3(R^2\alpha_1 + \alpha_2)}$$

and

$$N = \frac{2(R^2 - 1)}{5(R^2\alpha_1 + \alpha_2)}.$$

Moreover,

$$Q_1 = \frac{1}{5\alpha_3}$$

$$Q_2 = \frac{2}{15\alpha_3} \left(1 - \frac{\alpha_5}{\alpha_6} \right)$$

$$Q_3 = \frac{1}{5\alpha_3} \left[\frac{R(\alpha_1 + \alpha_2)}{R^2\alpha_1 + \alpha_2} \left(\frac{\alpha_3}{\alpha_4} \right) - 1 \right]$$

and

$$Q_4 = \frac{1}{5\alpha_3} \left[\frac{2R\alpha_3}{(R^2 + 1)\alpha_4} - 1 \right]$$

In these expressions the α 's are defined as

$$\alpha_1 = \frac{2}{R^2 - 1} (\beta R^2 - 1)$$

$$\alpha_2 = \frac{R^2}{R^2 - 1} (1 - \beta)$$

$$\alpha_3 = \frac{R^2}{4(R^2 - 1)^2} (3\beta + 2R^2 - 5)$$

$$\alpha_4 = \frac{R}{(R^2 - 1)^2} (R^2 + 2 - 3\beta R^2)$$

$$\alpha_5 = \frac{R^2}{4(R^2 - 1)^2} (2R^2 + 1 - (4R^2 - 1)\beta)$$

$$\alpha_6 = \frac{R^2}{(R^2 - 1)^2} [(2R^2 + 1)\beta - 3]$$

where

$$\beta = \frac{\cosh^{-1} R}{R \sqrt{R^2 - 1}}$$

for prolate spheroids ($R > 1$) and

$$\beta = \frac{\cos^{-1} R}{R \sqrt{1 - R^2}}$$

for prolate spheroids ($R < 1$). As a consequence

$$B = \frac{R^2 - 1}{R^2 + 1}$$

for all spheroids. The volume of a spheroid is

$$V = \frac{4\pi}{3} ab^2.$$

In the limiting case $R \gg 1$ (long thin prolate spheroid)

$$K_r = \frac{R^2}{3(\ln 2R - 0.5)}$$

and

$$B = 1 - \frac{2}{R^2}$$

Moreover, for long thin prolate spheroids,

$$Q_1 = \frac{2}{5} - \frac{6 \ln 2R}{5R^2}$$

$$Q_2 = -\frac{R^2}{15(\ln 2R - 1.5)} + \frac{2}{5}$$

$$Q_3 = \frac{R^2}{10(\ln 2R - 0.5)}$$

$$Q_4 = \frac{6 \ln 2R}{5R^2}.$$

For long slender ($R \gg 1$, but finite and blunt-ended) cylindrical rods (with $L \approx 5.45$)

$$K_r = \frac{2}{9} \left[\frac{R^2}{\ln R} \left(1 + \frac{\ln 2 - 1}{\ln R} \right) + \frac{3L}{8\pi} \right]$$

and

$$B = 1 - \frac{3L \ln R}{4\pi R^2}.$$

Moreover, for long slender cylindrical rods,

$$Q_1 = \frac{2}{5}$$

$$Q_2 = -\frac{2R^2}{45(\ln 2R + \ln 2 - 17/6)}$$

$$Q_3 = \frac{1}{15} \cdot \left(1 - \frac{3L \ln R}{4\pi R^2}\right) \cdot \left[\frac{R^2}{\ln R} \left(1 + \frac{\ln 2 - 1}{\ln R}\right) - \frac{3L}{8\pi}\right]$$

$$Q_4 = 0$$

The volume of a circular cylinder is

$$V = 2\pi ab^2.$$

The material constants in the limiting case $R \ll 1$ (infinitesimally thin circular disk of radius b) can be obtained from the general results for an oblate spheroid, by letting the polar radius a tend to zero. Since, however, the volume V of such a disk and accordingly also its volume fraction ϕ is zero, the results must be presented in a different form, using the number density n (number of disks per unit volume) as a concentration measure. According to Brenner (1974)

$$6VK_r \rightarrow \frac{32}{3} b^3$$

and

$$B = -1$$

(corresponding to $R = 0$). Moreover, the following replacements have to be made:

$$\phi Q_1 \rightarrow n \frac{32}{45} b^3$$

$$\phi Q_2 \rightarrow n \frac{16}{45} b^3$$

$$\phi Q_3 \rightarrow -n \frac{8}{45} b^3$$

$$\phi Q_4 \rightarrow -n \frac{32}{45} b^3.$$

In the special case of spheres ($R = 1$) the α integrals reduce to $\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{2}{3}$, $\alpha_3 = \alpha_4 = \frac{2}{5}$

and $\alpha_5 = \alpha_6 = \frac{4}{15}$ and thus the material constants are

$$K_r = 1,$$

$$B = 0,$$

$$Q_1 = \frac{1}{2},$$

$$Q_2 = Q_3 = Q_4$$

The volume of a sphere (with radius b) is

$$V = \frac{\pi b^3}{6}.$$

For all axisymmetric particles with fore-aft symmetry the material parameters Q_1 through Q_4 , as well as K_r , N , and B completely determine the behavior of the suspension in arbitrary flow processes. Only five of these parameters are independent. Note that for all model shapes described above $|B| \leq 1$. The inverse case $|B| \geq 1$ occurs only for relatively uncommon model shapes (e.g. certain peanut-shaped bodies). The parameter Q_4 is derived from

$$Q_4 = Q_3 - \frac{1}{2}BN.$$

All material parameters are uniquely defined by the aspect ratio R . Based on the knowledge of K_r and particle size (volume V)¹ the rotary Péclet number can be estimated in order to assess the influence of Brownian motion. It is common practice to distinguish three regimes:

- Dominant Brownian motion:

$$P \ll 1$$

In this case (“zero shear rate limit”) the intrinsic viscosity is maximal. The upper bound of the intrinsic viscosity is

$$[\eta]_0 = 5Q_1 - Q_2 + 2Q_3.$$

According to Brenner (1974) this result holds not only for simple shear flows (as stated in earlier derivations), but for any (homogeneous) shear flow, including e.g. uniaxial extension. For long thin prolate spheroids ($R \gg 1$) this equation reduces to the well-known approximate result of Kuhn and Kuhn (1945)

¹ Apart from diluteness of the suspension, the particle system is assumed to be monodisperse, with a constant aspect ratio. This has to be kept in mind when a comparison with real suspensions is intended. The extrapolation of viscosity measurement results in the non-dilute region to the dilute region may or may not be justified. Due to interactions effective in the non-dilute region, such an extrapolation may lead to higher intrinsic viscosity values. Similarly, the effect of polydispersity of real systems on the results is difficult to assess, especially when additionally the aspect ratio is not size-invariant or has a distribution with finite width.

$$[\eta]_0 = \frac{R^2}{15} \left[\frac{3}{\ln 2R - 0.5} + \frac{1}{\ln 2R - 1.5} \right] + \frac{8}{5}.$$

Table 14-B-2 lists the upper bound of the intrinsic viscosity $[\eta]_0$ (i.e. in the case $P = 0$) for dilute suspensions of prolate and oblate spheroids in dependence of the aspect ratio, according to the exact numerical calculation of Scheraga, cf. Brenner (1974).

Table 14-B-2. Upper bound of the intrinsic viscosity $[\eta]_0$ (i.e. in the case $P = 0$) for dilute suspensions of prolate and oblate spheroids in dependence of the aspect ratio.

R or $1/R$	Prolate	Oblate
1	2.5	2.5
2	2.908	2.854
4	4.663	4.059
5	5.806	4.708
10	13.63	8.043
16	27.18	12.10
25	55.19	18.19
50	176.8	35.16

- Intermediate Brownian motion:

$$R_e^3 + R_e^{-3} \gg P \gg 1$$

In this case (which necessarily requires $R \gg 1$ for prolate and $R \ll 1$ for oblate particles) the intrinsic viscosity is

$$[\eta] = 5(Q_1 + Q_4) + \frac{5}{4}$$

- Weak Brownian motion:

$$P \gg 1 \quad \text{and} \quad P \gg R_e^3 + R_e^{-3}$$

where R_e is an “equivalent aspect ratio” (emerging in a natural way in hydrodynamic theory), which is equal to the true aspect ratio (i.e. $R_e = R$) in the case of spheroids and

$$R_e = \sqrt{\frac{8\pi}{3L}} \frac{R}{\sqrt{\ln R}}$$

in the case of long slender cylindrical rods. Table 14-B-3 lists equivalent aspect ratios of slender rods in dependence of the true aspect ratio.

Table 14-B-3. *Equivalent aspect ratios of slender rods in dependence of the true aspect ratio.*

R	R_e
1	-
2	2.98
4	4.21
5	4.89
10	8.17
16	11.9
25	17.3
50	31.3
100	57.8
1000	472

In the case of weak Brownian motion the goniometric factors are given in Table 14-B-4 in dependence of the equivalent aspect ratio, according to the asymptotic results of Hinch & Leal, cf. Brenner (1974).

Table 14-B-4. *Goniometric factors in dependence of the equivalent aspect ratio.*

R_e	$\langle \sin^2 \theta \rangle$	$P \langle \sin^2 \theta \sin 2\phi \rangle$	$\langle \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle$
1	0.667	0	0
2	0.690	2.1653	-0.2716
4	0.758	8.6551	-0.5136
5	0.784	13.302	-0.5810
10	0.862	51.090	-0.7530
16	0.905	128.92	-0.8366
25	0.936	312.55	-0.8918
50	0.968	1244.68	-0.9388
100	0.986	4998.81	-0.9578
∞	1	$\propto R^2/2$	-1

The values in this table refer to the case $1 \leq R_e \leq \infty$ (prolate particles). In order to obtain the values of the goniometric factors in the range $0 \leq R_e \leq 1$ (oblate particles) the following replacements have to be made:

$$R_e \rightarrow 1/R_e$$

$$\langle \sin^2 \theta \rangle \rightarrow \langle \sin^2 \theta \rangle$$

$$\langle \sin^2 \theta \sin 2\phi \rangle \rightarrow -\langle \sin^2 \theta \sin 2\phi \rangle$$

$$\langle \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle \rightarrow -\langle \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle.$$

For long slender bodies ($R_e \gg 1$, i.e. $B \rightarrow 1$), i.e. when $P^{1/3} \gg R_e \gg 1$, the following asymptotic approximations can be used, cf. Brenner (1974):

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = 1 - \frac{1.792}{R_e}$$

$$\langle \sin^2 \theta \sin 2\phi \rangle = \frac{R_e^2}{2P}$$

$$\langle \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle = -1 + \frac{3.0524}{R_e}.$$

The corresponding intrinsic viscosity is

$$[\eta] = 0.315 \frac{R}{\ln R}.$$

In the total absence of Brownian motion (i.e. absence of rotary diffusion, corresponding to the limit $P \rightarrow \infty$) bodies with $|B| \leq 1$ (common case) undergo in simple shear flow a time-periodic rotation of the type first described by Jeffery (1922). The equations governing rotation of an axisymmetric body suspended in a liquid medium exposed to simple shear flow are

$$\dot{\theta} = \frac{1}{4} \gamma B \sin 2\theta \sin 2\phi \quad \text{and} \quad \dot{\phi} = \frac{1}{2} \gamma (1 + B \cos 2\phi).$$

Inspection of these equations shows, however, that bodies with $|B| \geq 1$ undergo an aperiodic motion in simple shear flow, ultimately adopting a stable terminal orientation. In this case the terminal orientations are $\theta^\infty = \pi/2$, $\tan \phi^\infty = R$ and $\theta^\infty = \pi/2$, $\tan \phi^\infty = -R$ for $B \geq 1$ and $B \leq -1$, respectively. As a consequence, in the absence of rotary Brownian motion the orientational distribution function is the Dirac delta function (distribution) and the following goniometric factors may be employed to calculate the intrinsic viscosity in simple shear flow

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = 1$$

$$\langle \sin^2 \theta \sin 2\phi \rangle = \frac{\sqrt{B^2 - 1}}{B}$$

$$\langle \sin^2 \theta \cos 2\phi \rangle = -\frac{1}{B}.$$

In concluding we note that the intrinsic viscosity is in general bounded from below by the inequality $[\eta] > 1$.

14-C. Rheology and thermal conductivity of nanofluids

14-C-1. Concentration measures and mixture rules

Transformation of mass fractions (weight fractions) w into volume fractions ϕ and vice versa:

$$\phi = \frac{\rho_f w}{\rho_s(1-w) + \rho_f w}$$

$$w = \frac{\rho_s \phi}{\rho_f(1-\phi) + \rho_s \phi}$$

In these relations ρ_s is the density of the solid particles and ρ_f the density of the base fluid, i.e. the liquid medium; ϕ and w (for convenience without subscript) refer to the dispersed phase, i.e. the solid particles. Accordingly, the effective density of the suspension is

$$\rho = \phi \rho_s + (1-\phi) \rho_f.$$

The primary aim of suspension rheology is the description of the effective viscosity of a suspension η at constant temperature in dependence of the volume fraction of solids ϕ . In the classical approach to nanofluids, volume fractions, mass fractions and densities are related by the same relations as for ordinary suspensions (see above). Moreover, if the nanofluid is in thermal equilibrium, the effective volumetric heat capacity $C_p = \rho c_p$ (effective specific heat at constant pressure, referred to unit volume) is usually assumed to be

$$C_p = \phi C_{ps} + (1-\phi) C_{pf}.$$

Although from a theoretical point of view this simple additivity of the volumetric heat capacities with respect to volume fractions is questionable (an exact treatment has to take compressibility and thermal expansion into account), this relation can be expected to be a reasonable approximation to reality. The exact relation is based on the additivity of the specific heats (i.e. heat capacities referred to unit mass) with respect to mass fractions, i.e.

$$c_p = w c_{ps} + (1-w) c_{pf}.$$

Note that for the calculation of the effective (volumetric) thermal expansion coefficient β of suspensions, including nanofluids, the thermal expansion of the solid phase particles can usually be neglected, i.e.

$$\beta = (1-\phi) \beta_f,$$

where β_f is the volumetric thermal expansion coefficient of the base fluid.

14-C-2. Effective viscosity and thermal conductivity

Predictive relations for the effective viscosity of nanofluids are in principle analogous to those for ordinary suspensions (see above), i.e. the Einstein and Brinkman relation. Additionally, several other extensions or modifications of the Einstein relation as well as several relations of empirical origin (obtained from fitting experimental data), have been proposed, e.g.

$$\eta_r \approx 1 + 10 \phi$$

$$\eta_r = 1 + 10.6 \phi + (10.6 \phi)^2$$

$$\eta_r = 1 + 2.5 \phi + (2.5 \phi)^2 + (2.5 \phi)^3 + (2.5 \phi)^4 + \dots$$

$$\eta_r = 1 + 39.1 \phi + 534 \phi^2$$

The fact (empirical finding) that the linear Einstein relation always underestimates the actual viscosity increase with solid volume fraction, can be accounted for either by using a nonlinear relation or, sometimes, by reinterpreting the volume fraction in terms of an “effective“, “equivalent“, or “apparent“ volume fraction. In nanofluids, and to a certain extent in ordinary suspensions as well, the physical interpretation of this apparently enhanced volume fraction may be agglomeration (since “porous“ agglomerates formed by clustering of primary particles can act as secondary particles during flow processes). For nanofluids, additionally, the fluid surface layer on the dispersed nanoparticles, which is known to exhibit structure and properties different from the bulk fluid, may be volumetrically significant. One the most interesting models for practical use is the Chen model [Chen et al. 2007]. Under reasonable assumptions, this model contains one adjustable parameter which can be determined from experimentally measured data and interpreted in physical terms, viz. as an effectively enhanced volume fraction due to agglomeration. The Chen model is based on a Krieger-type relation, modified for agglomerated suspensions, i.e.

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi_a}{\phi_{\max}} \right)^{-[\eta] \phi_{\max}},$$

where $\phi_{\max}$ is the maximum concentration (solids volume fraction) at which flow can occur (approx. 0.605 for high shear rate flows), $[\eta]$ is the intrinsic viscosity (approx. 2.5 for isometric particles) and ϕ_a is the apparent volume fraction of the agglomerated solid particles, which is related to the true volume fraction ϕ via the fractal dimension D ,

$$\phi_a = \phi \cdot \left(\frac{r_a}{r} \right)^{3-D},$$

where r and r_a are the radii of the primary particles and the secondary particles (agglomerates), respectively. Assuming that agglomeration is a diffusion limited aggregation process (DLA process) the fractal dimension D is approx. 1.8 for nanofluids. The resulting relation

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{0.605} \left(\frac{r_a}{r} \right)^{1.2} \right)^{-1.5125}$$

can thus be used to extract an effective agglomerate size (radius r_a) from the measured concentration dependence of the viscosity (η_r versus ϕ curve) when the primary particle size is known. Note that the above Krieger-type expression can be expanded in polynomial form,

$$\eta_r = 1 + [\eta] \phi_a + ([\eta] \phi_a)^2 + ([\eta] \phi_a)^3 + \dots$$

In other words, when the apparent volume fraction of agglomerated particles is taken instead of the true volume fraction, Einstein-type equations and its extensions are obtained (see above). Indeed, experimentally it is often found, that the ratio r_a/r is between 3 and 4, so that the intrinsic viscosity remains at a value close to 2.5, as expected for approximately isometric agglomerates. Note further, that the temperature dependence of the effective viscosity of nanofluids, and suspensions in general, is almost entirely determined by that of the base fluid (liquid medium) and can be described e.g. by the Vogel-Fulcher-Tamann relation. In concluding this subsection we would like to emphasize that the rheology of nanofluids is a hot topic of current research and many open questions remain. For strongly anisometric nanoparticles (e.g. carbon nanotubes) the viscosity increase with solids volume fraction can be expected to be much stronger than predicted by any of the above models.

Nanofluids usually exhibit enhanced thermal conductivity in comparison to the base fluid. There is some controversy on whether this enhancement is even larger than predicted by classical models (recent critical work [Zhang et al. 2007] denies this and claims that systematic measurement errors are responsible for erroneously high thermal conductivity values beyond the classical predictions), but it is commonly agreed that there is measurable enhancement of thermal conductivity even for very low volume fractions of solids (< 1 %). Principally this enhancement is simply a plausible consequence of the fact that most solids have higher – sometimes considerably higher – thermal conductivity than the base fluid, cf. Table 14-C-1.

Table 14-C-1. Thermal conductivity values of materials of interest for nanofluids.

Material	Thermal conductivity [W/mK] at R.T.
Base fluids	
Water	0.613
Ethylene glycol	0.25
Oil	0.11
Nanoparticles	
MW-CNT (carbon nanotubes)	3000
CuO	76.5
Al ₂ O ₃	33 (up to 42-46 ?)
SiO ₂	1.4
Fullerene	0.4

The most popular models for thermal conductivity prediction are the Maxwell (or Maxwell-Eucken) model for spherical particles [Maxwell 1892, Eucken 1932], sometimes erroneously attributed to Wasp [Wasp 1977],

$$k_r = \frac{k}{k_f} = \frac{k_s + 2 k_f + 2 (k_s - k_f) \phi}{k_s + 2 k_f - (k_s - k_f) \phi},$$

the Bruggeman-Landauer mean field model [Bruggeman 1935, Landauer 1952],

$$k_r = \frac{1}{4} \left\{ \lambda + \sqrt{\lambda^2 + 8 \frac{k_s}{k_f}} \right\} \quad \text{with} \quad \lambda = (3\phi - 1) \frac{k_s}{k_f} - (3\phi - 2),$$

and the Hamilton-Crosser model for non-spherical particles [Hamilton & Crosser 1962],

$$k_r = \frac{k}{k_f} = \frac{k_s + (n-1) \cdot k_f + (n-1) \cdot (k_s - k_f) \phi}{k_s + (n-1) \cdot k_f - (k_s - k_f) \phi},$$

where n is a shape factor, which is $n = 3/\Psi$, where Ψ is the sphericity, defined as the ratio of the surface area of a volume-equivalent sphere to that of the particle in question. Note that for spheres $n = 3$, i.e. the Hamilton-Crosser model contains the Maxwell model as a special case. High aspect ratio particles have high values of n and therefore generally more potential for thermal conductivity enhancement than isometric nanoparticles of the same material (however, also the viscosity is extremely enhanced, which sets certain limitations to the exploitation of this potential in practical applications – the volume fraction has to be kept low enough to ensure sufficient fluidity). In the case of carbon nanotubes, which are intrinsically high-aspect ratio materials, the extremely high thermal conductivity clearly outweighs the requirement of extremely low concentrations to ensure fluidity.

Specific models for anisometric particles, in particular high aspect ratio fibers and carbon nanotubes, are the Yamada-Ota unit-cell model [Yamada & Ota 1980],

$$k_r = \frac{k_s + C k_f + C (k_s - k_f) \phi}{k_s + C k_f - (k_s - k_f) \phi},$$

which can also be considered as a modification of the Maxwell model (where C is a shape factor given for cylindrical particles by $C = 2 \phi^{0.2} (l_p/d_p)$, where l_p/d_p is the aspect ratio, i.e. the ratio of fiber length and diameter) and the Jang-Choi model [Jang & Choi 2004],

$$k_r = 1 - \phi + \langle \cos^2 \theta \rangle \zeta \frac{k_s}{k_f} \phi + C_1 \frac{r_{fm}}{r_{sp}} \text{Re}_p^2 \text{Pr} \phi = 1 + \left(\langle \cos^2 \theta \rangle \zeta \frac{k_s}{k_f} + C_1 \frac{r_{fm}}{r_{sp}} \text{Re}_p^2 \text{Pr} - 1 \right) \phi,$$

where ζ is the Kapitza resistance (often treated as an adjustable parameter), r_{fm} is the radius of the molecules of the base fluid, r_{sp} the radius of the solid particles, Re_p the (nano-)particle Reynolds number, Pr the Prandtl number and the $\cos$ -term determines the fiber orientation (via θ): $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ for well aligned fibers and $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ for completely random

orientation. This model predicts an additional thermal conductivity contribution via the particle interfaces and a inverse dependence on particle size (last term). Similarly, the model by Kumar et al. [Kumar 2004]

$$k_r = 1 + \frac{C_2 v_p}{k_f} \cdot \frac{r_{fm}}{r_{sp}} \cdot \frac{\phi}{1 - \phi},$$

where C_2 is a constant and v_p is given by the Stokes-Einstein relation

$$v_p = \frac{8k_B T}{\pi \eta r_p^2},$$

predicts that the thermal conductivity enhancement increases with particles size as $1/r_p^3$ (however, it also predicts a temperature dependence in addition to that of the base fluid; which has not been experimentally confirmed so far). Note that in the absence of microconvection (caused by particle motion), the Jang-Choi model simplifies to

$$k_r = 1 - \phi + \langle \cos^2 \theta \rangle \cdot \zeta \cdot \frac{k_s}{k_f} \cdot \phi.$$

In order to account for thermal conductivity increases beyond the predictions, the bulk thermal conductivity of the solid particles can be replaced by an “effective“ (apparent, equivalent) thermal conductivity, e.g. that of agglomerates (aggregates), cf. [Chen et al. 2007] for a combined Maxwell-and-Bruggeman model, or the nanoparticles with its adsorbed partially ordered liquid layer (which exhibits structure and properties significantly different from the bulk fluid and approaching the corresponding solid phase structure and properties) can be modeled as composite shells, i.e. the nanoparticles are modeled as non-overlapping equivalent particles of greater size and the ordered liquid layer is assumed to have higher thermal conductivity than the bulk thermal conductivity of the base fluid. The Maxwell relation as modified by the Yu-Choi model is

$$k_r = \frac{k_{pe} + 2 k_f + 2 (k_{pe} - k_f) (1 + \varepsilon)^3 \phi}{k_{pe} + 2 k_f - (k_{pe} - k_f) (1 + \varepsilon)^3 \phi},$$

where ε is the ratio of the ordered layer thickness to the nanoparticle radius and k_{pe} is the effective thermal conductivity of the composite-shell particles given by

$$k_{pe} = \frac{[2(1 - \gamma) + (1 + \varepsilon)^3 (1 + 2\gamma)] \cdot \gamma}{-(1 - \gamma) + (1 + \varepsilon)^3 (1 + 2\gamma)} \cdot k_s,$$

where γ is the ratio of the thermal conductivity of the ordered layer to that of the solid particle core.

Denoting the ratio between the thermal conductivity of the solid particles and the fluid (“phase contrast“) as $\kappa = k_s/k_f$, a short-hand notation of the above relations can be given. In this short-hand notation further models occurring in the literature can be given as follows:

1. Jeffrey model [Jeffrey 1973]:

$$k_r = 1 + 3\vartheta \phi + \left(3\vartheta^2 + \frac{3\vartheta^2}{4} + \frac{9\vartheta^3}{16} \frac{\kappa + 2}{2\kappa + 3} + \dots \right) \phi^2$$

2. Davis model [Davis 1986]:

$$k_r = 1 + \frac{3(\kappa - 1)}{(\kappa + 2) - (\kappa - 1)\phi} \cdot [\phi + f(\kappa)\phi^2 + O(\phi^3)]$$

3. Lu-Lin relation [Lu & Lin 1996]:

$$k_r = 1 + \kappa \phi + b \phi^2$$

CPPS-References. References to the Lecture Course “Characterization of Particles and Particle Systems”

1. Adamczyk Z.: *Particles at Interfaces – Interactions, Deposition, Structure*. Elsevier, Amsterdam 2006.
2. Allen T.: *Particle Size Measurement, Volume 1 – Powder Sampling and Particle Size Measurement, Volume 2 – Surface Area Measurement* (fifth edition). Chapman and Hall, London 1997.
3. Aste T., Weaire D.: *The Pursuit of Perfect Packing*. Institute of Physics Publishing. Bristol and Philadelphia 2000.
4. Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. (eds.): *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam 2006.
5. Bernhardt C.: *Granulometrie – Klassier- und Sedimentationsmethoden*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990.
6. Bernhardt C.: *Particle Size Analysis – Classification and Sedimentation Methods*. Chapman & Hall, London 1994.
7. Boccara N., Daoud M. (eds.): *Physics of Finely Divided Matter*. Springer, Berlin 1985.
8. Bohren C. F., Huffman D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH, Weinheim 2004.
9. Born M., Wolf E.: *Principles of Optics*. Third edition. Pergamon Press, Oxford 1965.
10. Champeney D. C.: *Fourier Transforms and Their Physical Applications*. Academic Press, New York 1973.
11. Choi. S. U. S., Zhang Z. G., Koblinski P.: Nanofluids, pp. 757-773 in Nalwa H. S. (ed.): *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology – Vol. 6*. American Scientific Publishers, Valencia / CA 2004.
12. Dettmann J.: *Fullerene*. Birkhauser, Basel 1994.
13. Dinger D. R.: *Particle Calculations for Ceramists*. Dinger Ceramic Consulting Services, Clemson 2001.
14. Fejes Tóth L.: *Reguläre Figuren*. Teubner, Leipzig 1965.
15. Friedrich J.: Formanalyse von Partikelkollektiven (Fortschrittsberichte VDI, Reihe 3 – Verfahrenstechnik, Nr. 268). VDI Verlag, Düsseldorf 1992.
16. German R. M.: *Particle Packing Characteristics*. Metal Powder Industries Federation, Princeton 1989.
17. Happel J., Brenner H.: *Low Reynolds Number Hydrodynamics*. Martinus Nijhoff / Kluwer, The Hague 1983.
18. Heffels C.: *On-line Particle Size and Shape Characterization by Narrow Angle Light Scattering*. Ph.D. Thesis, Technical University Delft, Delft 1996.
19. Herdan G.: *Small Particle Statistics*. Butterworths, London 1960.
20. Hilbert D., Cohn-Vossen S.: *Anschauliche Geometrie*. Springer, Berlin 1932.
21. Hilliard J. E., Lawson L. R.: *Stereology and Stochastic Geometry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2003.

22. Hulst, H. C. van de: *Light Scattering by Small Particles*. Wiley, New York 1957.
23. Jackson J. D.: *Classical Electrodynamics*. Second edition. Wiley, New York 1975.
24. Jasmund K., Lagaly G. (eds.): *Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1993.
25. Jelínek Z. K.: *Particle Size Analysis*. John Wiley and Sons, New York 1974.
26. Jillavenkatesa A., Dapkunas S.J., Lum L.-S. H.: *Particle Size Characterization* (National Institute of Standards and Technology Special Publication NIST 960-1, downloadable from <http://www.nist.gov/practiceguide>). US Government Printing Office, Washington 2001.
27. Johnson C. S., Gabriel D. A.: *Laser Light Scattering*. Dover, New York 1994.
28. Jonasz M., Fournier G. R.: *Light Scattering by Particles in Water – Theoretical and Experimental Foundations*. Elsevier, Amsterdam 2007.
29. Jones D. S.: *The Theory of Electromagnetism*. Pergamon, Oxford 1964.
30. Kaye B. H.: *A Random Walk Through Fractal Dimensions* (second edition). VCH, Weinheim 1994.
31. Kendall D. G., Barden D., Carne T. K., Le H.: *Shape and Shape Theory*. John Wiley & Sons, Chichester 1999.
32. Kerker M.: *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*. Academic Press, New York 1969.
33. Klug H. P., Alexander L. E.: *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Second edition. John Wiley & Sons, New York 1974.
34. Kopp H.: *Bildverarbeitung interaktiv*. Teubner, Stuttgart 1997.
35. Köster E.: *Granulometrische und morphometrische Messmethoden an Mineralkörnern, Steinen und sonstigen Stoffen*. Enke, Stuttgart 1964.
36. Kumar C. (ed.): *Nanomaterials – Toxicity, Health and Environmental Issues*. Wiley-VCH, Weinheim 2006.
37. Landau L. D., Lifshitz E. M.: *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press, Oxford 1960.
38. Lee K. W., Kwon S.-B.: Aerosol Nanoparticles – Theory of Coagulation, pp. 35–44 in Schwartz J. A., Contescu C. I., Putyera K. (eds.): *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Marcel Dekker, New York 2004.
39. Leschonski K.: *Partikelmeßtechnik ...*
40. Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M.: *Characterization of Porous Solids and Powders – Surface Area, Pore Size and Density*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2004.
41. Mandelbrot B. B.: *Fractals – Form, Chance and Dimension*. Freeman, San Francisco 1977 (Czech translation ...).
42. Mandelbrot B. B.: *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San Francisco 1982 (German translation ...).
43. Maxwell J. C.: *A Treatise on Electricity and Magnetism – Vol. 1*. Third edition. Dover, New York 1954.
44. McCrone W., Draftz R. G., Delly J. G.: *The Particle Atlas*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1967.
45. Mecke K., Stoyan D. (eds.): *Morphology of Condensed Matter – Physics and Geometry of Spatially Complex Systems*. Springer, Berlin 2002.

46. Mecke K., Stoyan D. (eds.): *Statistical Physics and Spatial Statistics*. Springer, Berlin 2000.
47. Michaelides E. E.: *Particles, Bubbles and Drops – Their Motion, Heat and Mass Transfer*. World Scientific, New Jersey 2006.
48. Mie G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.* **25**, 377-445 (1908).
49. Milling A. J. (ed.): *Surface Characterization Methods – Principles, Techniques, and Applications*. Marcel Dekker, New York 1999.
50. Mittemeijer E. J., Scardi P. (eds.): *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. Springer, Berlin 2004.
51. Morrison I. D., Ross S.: *Colloidal Dispersions – Suspensions, Emulsions and Foams*. Wiley Interscience, New York 2002.
52. Mühlenweg H.: Investigation of the Influence of Particle Shape on Diffraction Spectroscopy. DFG Scholarship Report 1997.
53. Müller G.: Methoden der Sediment-Untersuchung (= Volume I of von Engelhardt W., Füchtbauer H., Müller G. (eds.): *Sediment-Petrologie*). Schweizerbart, Stuttgart 1964.
54. Munshi P. (ed.): *Computerized Tomography for Scientists and Engineers*. CRC Press (Taylor & Francis), Boca Raton 2007.
55. Nalwa H. S. (ed.): *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (10 volumes). American Scientific Publishers, Valencia 2004.
56. Ohser J., Mücklich F.: *Statistical Analysis of Microstructures in Materials Science*. John Wiley, Chichester 2000.
57. Pierre A. C.: *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers, Boston 1998.
58. Rayleigh, Lord: On the light from the sky, its polarization and colour, *Philos. Mag.* **41**, 107-120, 274-279 (1871).
59. Reist P. C.: *Aerosol Science and Technology* (second edition). McGraw-Hill, New York 1993.
60. Ruck B.: *Laser-Doppler-Anemometrie*. AT Fachverlag, Stuttgart 1987.
61. Russ J. C., Dehoff R. T.: *Practical Stereology*. Second edition. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York 2000.
62. Russ J. C.: *The Image Processing Handbook*. Fifth edition. CRC Press (Taylor & Francis), Boca Raton 2007.
63. Russel W. B., Saville D. A., Schowalter W. R.: *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge 1989.
64. Sahimi M.: *Applications of Percolation Theory*. Taylor & Francis, London 1994.
65. Saltykov S. A.: *Stereometrische Metallographie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974.
66. Saxl I.: *Stereology of Objects with Internal Structure*. Academia, Prague 1989.
67. Scarlett B.: Characterization of particles and powders, pp. 99–125 in Brook (volume ed.): *Processing of Ceramics Part 1* (= Vol 17 A of Cahn R. W., Haasen P. and Kramer E. J. (series eds.): *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment*, softcover edition). Wiley – VCH, Weinheim 2005.
68. Sinton C. W.: *Raw Materials for Glass and Ceramics – Sources, Processes and Quality Control*. John Wiley & Sons, Hoboken / NJ 2006.

69. Stauffer D., Aharony A.: *Perkolationstheorie – Eine Einführung*. VCH, Weinheim 1995.
70. Stauffer D., Aharony A.: *Introduction to Percolation Theory*. Revised second edition. Taylor & Francis, London 1994.
71. Stoyan D., Mecke J.: *Stochastische Geometrie*. Akademie-Verlag, Berlin 1983.
72. Stoyan D., Kendall W. S., Mecke J.: *Stochastic Geometry and its Applications*. Second edition. John Wiley & Sons, Chichester 1995.
73. Stratton J. A.: *Electromagnetic Theory*. McGraw-Hill, New York 1941.
74. Sugimoto T.: *Monodispersed Particles*. Elsevier, Amsterdam 2001.
75. Sunagawa I. (ed.): *Morphology of Crystals – Part A*. Terra Scientific and Reidel Publishing Company, Tokyo and Dordrecht 1987.
76. Syvitski J. P. M. (ed.): *Principles, Methods, and Application of Particle Size Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge 1991.
77. Valvoda V., Polcarová M., Lukáč P.: *Základy strukturní analýzy*. Univerzita Karlova, Prague 1992.
78. Warren B. E.: *X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading 1969.
79. Wasp F. J.: *Solid-Liquid Slurry Pipeline Transportation*. Trans Tech Publications, Berlin 1977.
80. Williams C. S., Becklund O. A.: *Optics – a Short Course for Engineers and Scientists*. Wiley-Interscience, New York 1972.
81. Wojnar L.: *Image Analysis – Applications in Materials Engineering*. CRC Press, Boca Raton 1999.
82. Xu R.: *Particle Characterization – Light Scattering Methods*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2000.
83. Zong C.: *Sphere Packings*. Springer, New York 1999.