



Doctoral Thesis

Microstructure and mechanical properties of colloidal particle gels a computational study

Author(s):

Schenker, Iwan

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006033048> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 18737

**MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF
COLLOIDAL PARTICLE GELS: A COMPUTATIONAL STUDY**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

IWAN SCHENKER

Dipl. Phys. ETH Zurich

born on December, 24th 1974, citizen of Luzern, Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner

Prof. Dr. Hans J. Herrmann, co-examiner

Prof. Dr. Tomaso Aste, co-examiner

2009

Summary

The mechanical properties of coagulated colloidal microstructures strongly depend on their “history” of preparation and thus on the microstructural arrangement of the particles. Experimentally, up to one order of magnitude higher elastic properties and yield strengths are found for coagulated gels with a “more heterogeneous” microstructure than for their “more homogeneous” counterparts. Thereby, “more homogeneous” and “more heterogeneous” characterize either a rather uniform distribution of the particle positions or a microstructure presenting locally denser regions and – since the overall volume fraction is the same – larger voids.

This thesis makes a contribution to the still poorly understood relation between microstructure and mechanical properties of coagulated particle gels. Three aspects are analyzed in detail: characterization of the microstructure, generation of microstructures and simulation of the mechanical properties.

Appropriate means to characterize the microstructure are of fundamental importance in order to mathematically correlate microstructure and mechanical properties of coagulated colloids. The focus of the microstructural characterization is twofold. First, methods characterizing load-bearing substructures are investigated. Very promising results are obtained using the newly introduced *straight path method*. This method analyzes the distribution of quasi-linear chains of contacting particles. Its application to a homogeneous and a heterogeneous microstructure originating from Brownian dynamics simulations has shown that the mechanically stronger, heterogeneous microstructure contains significantly more *straight paths* of longer length than the homogeneous microstructure. Second, this thesis provides a mathematical quantification of the intuitive, but vague terms “more or less heterogeneous”. The introduction of the *degree of heterogeneity* allows for an unprecedented quantification, classification and comparison of the heterogeneity of particle packings using three distinct scalar measures. Thus, in view of a description of the relation between microstructure and mechanical properties, the methods introduced in this thesis represent an important advance. In particular, they show large differences between the distinct microstructures and allow for a unique quantification of their heterogeneity, which cannot be achieved using commonly used methods, such as the radial

SUMMARY

pair-correlation function.

A systematic study of the microstructure-dependent mechanical properties further relies on the possibility of a reproducible generation of microstructures possessing a controllable degree of heterogeneity over a wide range of volume fractions. This is achieved by the *void expansion method* developed in this thesis. In particular, this computationally efficient, stochastic structure generation method allows for a quasi-continuous adjustment of the degree of heterogeneity of the microstructures.

Finally, the elastic properties of two sets of microstructures obtained by the void expansion method and by earlier Brownian dynamics simulations are determined computationally by means of the *discrete element method*. The model parameters are calibrated using a homogeneous and a heterogeneous Brownian dynamics-microstructure yielding good quantitative agreement between the simulated and the experimental elastic properties. The plateau storage moduli are then investigated as a function of the *straight path distribution* and the *degree of heterogeneity*. A linear dependence between the elastic properties and the characteristic inverse straight path length is found for the Brownian dynamics-microstructures. This behavior could not be obtained using the microstructures generated by the void expansion method, since these structures all present similar straight path distributions. In terms of the degree of heterogeneity, both sets of microstructures cover a broad, partially overlapping range and the elastic moduli were found to increase with increasing degree of heterogeneity. In particular, a power law scaling presenting a critical degree of heterogeneity was found. This permits, for the first time, a mathematical description of the relation between microstructure and mechanical properties. Analogous to percolation theory, this behavior is interpreted as *microstructural percolation*, indicating a phase separation between a phase with zero and a phase with finite elasticity.

Zusammenfassung

Die mechanischen Eigenschaften von koagulierten Partikelgels hängen stark von der "Herstellungsgeschichte" und somit von der mikrostrukturellen Anordnung der Primärpartikel ab. Experimente an koagulierten Kolloidkörpern haben gezeigt, dass jene mit einer "heterogeneren" Mikrostruktur bei identischem Volumengehalt bis zu einer Grössenordnung höhere Elastizitätsmoduln und Versagensspannungen aufweisen als jene mit "homogenerer" Mikrostruktur. Dabei beschreiben die Begriffe "homogener" und "heterogener" eine entweder eher gleichmässige Verteilung der Partikelpositionen oder eine Verteilung mit lokal dichteren Regionen und demzufolge grösseren Poren.

Diese Doktorarbeit verschafft Einblick in die bisher nur wenig erforschte Beziehung zwischen der Mikrostruktur und der Mechanik von Gelen. Dazu werden die folgenden drei Aspekte im Detail betrachtet: Die Charakterisierung der Mikrostruktur, die Erzeugung von Strukturen und die Simulation der mechanischen Eigenschaften.

Um die Beziehung zwischen Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften mathematisch beschreiben zu können, bedarf es einer geeigneten Charakterisierung der Mikrostruktur. Dabei liegt der Schwerpunkt auf zwei Aspekten: Erstens werden krafttragende Unterstrukturen beschrieben, wobei vielversprechende Resultate mit der *Methode der geraden Pfade* erzielt werden konnten. Diese Methode untersucht die Verteilung von quasilinearen Partikelketten. Die Anwendung dieser Methode auf je eine bereits vorliegende, mittels Brown'scher Dynamik erzeugte, homogene und heterogene Struktur, zeigt eine signifikant höhere Anzahl an längeren *geraden Pfaden* in der mechanisch stärkeren, heterogenen Struktur im Vergleich zur homogenen Struktur. Zweitens ermöglicht diese Doktorarbeit eine Quantifizierung der intuitiv leicht verständlichen, aber vagen Begriffe "heterogen" und "homogen". Der *Heterogenitätsgrad* einer Struktur erlaubt erstmalig über drei verschiedene Wege eine skalare Quantifizierung und damit eine Vergleichbarkeit der Heterogenität von Partikelpackungen. Hinsichtlich der Beschreibung der Beziehung zwischen Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften stellen die in dieser Doktorarbeit vorgestellten Methoden einen wichtigen Fortschritt dar. Diese Methoden zeigen signifikante Unterschiede

ZUSAMMENFASSUNG

zwischen den unterschiedlichen Strukturen und erlauben eine Quantifizierung der Heterogenität, was mit bisherigen Methoden wie zum Beispiel der radialen Paarkorrelationsfunktion nicht möglich war.

Eine systematische Studie der mikrostrukturabhängigen mechanischen Eigenschaften erfordert die Möglichkeit einer reproduzierbaren Erzeugung von Strukturen mit frei wählbarem Heterogenitätsgrad über einen weiten Bereich von Volumengehältern. Dies ermöglicht die in dieser Dissertation entwickelte *Porenexpansionsmethode*. Insbesondere erlaubt diese recheneffiziente Methode die Erzeugung von zufälligen Strukturen mit einem quasi-kontinuierlich regulierbaren Heterogenitätsgrad.

Schliesslich wurden die elastischen Eigenschaften von Partikelstrukturen mittels der Methode der diskreten Elemente simuliert, wobei die Ausgangsstrukturen über die Porenexpansionsmethode und über Brown'sche Dynamik erzeugt wurden. Die Modellparameter wurden mithilfe einer homogenen und einer heterogenen Struktur aus den Brown'sche Dynamik Simulationen kalibriert, wobei eine sehr gute quantitative Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Werten erzielt werden konnte. Die simulierten Elastizitätsmoduln aller Strukturen wurden dann als Funktion der Verteilung der *geraden Pfade* und des *Heterogenitätsgrades* betrachtet. Die Strukturen aus den Brown'sche Dynamik Simulationen zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen den elastischen Eigenschaften und der charakteristischen, inversen Pfadlänge. Dieses Verhalten liess sich mit den über die Porenexpansionsmethode erzeugten Strukturen nicht erhalten, da diese Strukturen untereinander sehr ähnliche Verteilungen gerader Pfade aufweisen. In Bezug auf den Heterogenitätsgrad decken die mittels Brown'scher Dynamik und Porenexpansionsmethode generierten Strukturen einen breiten, teilweise überlappenden Bereich ab. Die Simulationen ergaben, dass die Elastizitätsmoduln, unabhängig von der Erzeugungsmethode, mit zunehmendem Heterogenitätsgrad ansteigen und mittels Potenzgesetz mit kritischem Heterogenitätsgrad beschrieben werden können. In Analogie zur klassischen Perkolationstheorie wird dieses Verhalten als *mikrostrukturelle Perkolation* interpretiert und weist auf einen Phasenübergang zwischen einer Phase mit verschwindend kleinem Elastizitätsmodul unterhalb des kritischen Heterogenitätsgrades und einer Phase mit endlichem Elastizitätsmodul oberhalb des kritischen Wertes hin.