

WPŁYW WŁASNOŚCI WODNYCH ZAWIESIN PROSZKÓW TLENKU GLINU NA STOPIEŃ UPAKOWANIA ODWIROWYWANYCH PRÓBEK

Henryk Tomaszewski, Helena Węglarz

Przedmiotem badań było określenie zależności pomiędzy własnościami wodnych zawiesin tlenku glinu, a jakością próbek powstałych przez odwirowywanie. W tym celu zawiesiny wodne wybranych tlenków przygotowywano przy pH od 1 do 12 i udziale suchej substancji od 30 do 75% wag., mierzono ich lepkość, a następnie odwirowywano przy prędkości obrotowej 3000 obr./min w ciągu 30 minut. Określono porowatości całkowite próbek oraz rozkład wielkości porów. Okazało się, iż istnieje ścisły związek pomiędzy wielkością aglomeratów ziaren w zawiesinach, a porowatością odwirowywanych próbek oraz ilością wody oddawanej podczas wirowania. Podobną zależność znaleziono dla średniej wielkości porów.

1. WPROWADZENIE

Jedną z najstarszych metod nadawania kształtu w technologii ceramicznej jest odlewanie zawiesin wodnych proszków w formach gipsowych. Z tego to powodu powszechnie znany jest fakt, iż decydujący wpływ na szybkość odlewania i jakość „odlewów” mają własności wodnych zawiesin. Zachowanie ziaren minerałów ilastych i innych surowców ceramicznych w ośrodku wodnym oraz reakcja na dodatki elektrolitów i substancji powierzchniowo czynnych wykazuje duże podobieństwo do zawiesin koloidalnych. Stąd na podstawie osiągnięć chemii koloidów możliwe stało się właściwe przygotowanie zawiesin, układów plastycznych i sypkich. Powstała też odrębna gałąź wiedzy: reologia ceramiczna, ściśle powiązana z chemią powierzchni oraz wpływem określonych czynników chemicznych i mechanicznych na wytwarzanie mas, półfabrykatów oraz tworzyw ceramicznych. Normą technologiczną stała się też znajomość ładunku powierzchniowego ziaren proszków ceramicznych zdyspergowanych w środowisku wodnym, decydującego o stabilności zawiesin, znajomość potencjału elektrokinetycznego i jego zależności od pH zawiesiny. W ostatnich latach rozwinęły się modyfikacje metody formowania ceramicznych de-

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

tali przez odlewanie, a mianowicie centryfugowanie (odwirowywanie) zawiesin wodnych [1-4] i ciśnieniowe filtrowanie [5]. Podobnie jak w przypadku tradycyjnego odlewania w formach gipsowych, tak i w tych metodach, od zawiesin wodnych oczekuje się wysokiej stabilności, niskiej lepkości, a także jak najwyższego udziału suchej substancji w zawieszynie [2,3], by zwłaszcza w przypadku odwirowywania zapobiegać segregacji ziaren. Wysoka stabilność zawiesin rozumiana jest oczywiście jako efekt obecności znaczących sił odpychających między ziarnami, wynikających z ich ładunku powierzchniowego, które uniemożliwiają aglomerację ziaren i późniejszą sedimentację.

Zainteresowanie autorów tej pracy metodą odwirowywania wyniknęło z realizacji projektu badawczego KBN [6] poświęconego mikrowarstwowym kompozytom ceramicznym. Centryfugowanie było tu sposobem na wytwarzanie kilkudziesięciomikrometrowej grubości przemiennej warstw tlenku glinu i dwutlenku cyrkonu. Wytwarzanie kompozytów poprzedziły badania określające zależności pomiędzy wielkością ładunku powierzchniowego ziaren w zawieszynie wodnej decydującego, jak już wspomniano, o ich skłonności do aglomeracji, regulowanego wielkością pH zawiesiny, a stopniem upakowania próbek tlenków otrzymanych przez odwirowywanie. Prezentowana praca przedstawia część uzyskanych wyników, przypomnienie podstawowych pojęć takich, jak elektryczna warstwa podwójna, siły odpychania Coulomba i przyciągania van der Waalsa, potencjał dzeta i punkt izoelektryczny.

2. WIADOMOŚCI OGÓLNE. ELEKTRYCZNA WARSTWA PODWÓJNA

Proszek ceramiczny zdyspergowany w polarnym rozpuszczalniku, jakim jest woda, zyskuje ładunek na powierzchni ziaren dzięki jonom adsorbowanym lub desorbowanym w wyniku tworzenia się chemicznej równowagi z otaczającym roztworem. Jony przeciwnego znaku, rozpuszczone w polarnym medium, są przyciągane do powierzchni ziaren proszku, mimo iż z przyczyn entropowych pozostają w roztworze, tworząc równoległą warstwę dyfuzyjną. Powierzchniowy ładunek ziaren, łącznie z warstwą dyfuzyjną przeciwnego ładunku, tworzą elektryczną warstwę podwójną. Grubość tej warstwy zależy od koncentracji (stężenia) jonów w roztworze. Powszechnie uważa się, iż większa ilość dostępnych jonów tworzy cieńszą warstwę podwójną. Jej grubość jest określana wartością długości Debye Λ , która jest odwrotnością stałej Debye χ :

$$\Lambda = \chi^{-1} = \left(\frac{e^2 \sum \rho_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{-1/2} = \left(\frac{2000e^2 N_A l}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{-1/2} \quad (1)$$

gdzie: e jest ładunkiem elektronu, ρ_i - gęstością liczbową, z_i - wartościowością jonów, ϵ_0 - stałą dielektryczną próżni, ϵ_r - stałą dielektryczną rozpuszczalnika, N_A - liczbą Avogadro, l - wytrzymałością jonową, k - stałą Boltzmana i T - temperaturą.

Jeśli ziarna lub cząstki rozproszone w wodzie posiadają ładunek o tym samym znaku, wówczas odpychają się. Wielkość sił odpychania zmienia się z odległością zgodnie z prawem Coulomba. Oddziaływania te są częściowo ekranowane przez warstwę podwójną. Rozważania dotyczące równowagi pomiędzy elektrostatycznymi i entropowymi uwarunkowaniami jonów, rozwijane w teorii Gouya i Chapmana [7] i opisane matematycznie przez równanie Poissona-Boltzmana, prowadzą do przewidywania wielkości sił odpychania, będących w przybliżeniu eksponencjalną funkcją odległości wzajemnej naładowanych jednoimiennie powierzchni:

$$F(D) = (64\rho kT / \chi) \left[\tanh(ze\Psi_0 / 4kT) \right]^2 \times \exp(\chi D) \quad \text{dla } D > 1 \quad (2)$$

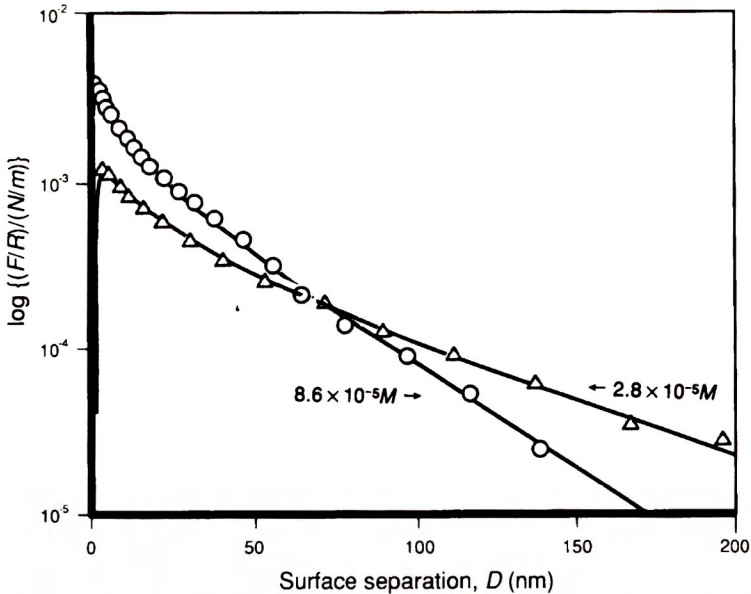
gdzie: $\rho = \sum \rho_i$, h jest stałą Plancka podzieloną przez 2π , potencjał powierzchniowy ψ jest zależny od gęstości powierzchniowego ładunku σ_0 zgodnie z zależnością:

$$\sigma_0 = -(4\rho ze / \chi) \sinh(ze\psi_0 / 2kT) \quad (3)$$

Podstawowa teoria, dotycząca warstwy podwójnej, została potwierdzona eksperymentalnie [8-10] (Rys.1), zawiera jednak szereg założeń upraszczających, niespójnych z teorią Gouya-Chapmana takich jak: jony są ładunkami punktowymi, że roztwór jest bezstrukturalnym kontinuum oraz, że ładunek powierzchniowy jest rozłożony równomiernie bez jakichkolwiek niejednorodności. Powyższe założenia sprawdzają się doskonale dla odległości pomiędzy naładowanymi powierzchniami, większych niż jedna długość Debye.

Drugim typem oddziaływań pomiędzy cząstkami zanurzonymi w roztworze są siły przyciągania van der Waalsa. Pochodzą one od oddziaływania atomowych i cząsteczkowych dipoli elektrycznych, których orientacja jest korelowana w taki sposób, że się wzajemnie przyciągają. Rozważane się tutaj trzy typy oddziaływania:

a) dipole molekularne ciągnę wytworzą pole elektryczne, które wpływa na taką



Rys.1. Przykład wielkości sił odpychania elektrycznej warstwy podwójnej zmierzonych przy zastosowaniu aparatu Israelaschvili [8].

Siła F była mierzona pomiędzy dwoma cylindrycznymi powierzchniami miki (których promień krzywizny wynosił R) zanurzonymi w wodzie, dla dwu różnych stężeń elektrolitu. Zależność F/R jest wykreślona w skali logarytmicznej, jako funkcja odległości D obu powierzchni. Punkty oznaczone trójkątami dotyczą stężenia elektrolitu równego $2,8 \times 10^{-5} M$, korespondującego z długością Debye $\Lambda=58$ nm. Linia ciągła powstała w wyniku rozwiązania równania Poissona-Boltzmana, przy stałej gęstości powierzchniowego ładunku σ_0 , równego jednemu ładunkowi elektronu na $96,4$ nm^2 każdej powierzchni. Dla wyższych stężeń elektrolitu i gęstości powierzchniowego ładunku, zmierzone siły stają się większe, ale oddziałują na krótszej odległości (punkty oznaczone kółkami). Linia ciągła przechodząca przez punkty oznaczone kółkami jest wynikiem uzyskanym dla stężenia elektrolitu równego $8,6 \times 10^{-5} M$ (co daje $\Lambda=34$ nm) i σ_0 równego jednemu ładunkowi elektronu na $30,0$ nm^2 . Krzywe teoretyczne zawierają składnik przyciągania van der Waalsa, który dominuje przy małych odległościach obu powierzchni.

Fig.1. An example of electrical double-layer repulsion measured using the Israelaschvili surface force apparatus [8].

The force F is measured between two crossed cylindrical surfaces (whose radius of curvature is R) of mica immersed in water with different amounts of dissolved electrolyte. Here F/R is plotted on a logarithmic scale, as a function of the mica-mica surface separation D . Triangles show data measured at a 1:1 electrolyte concentration of $2.8 \times 10^{-5} M$, which corresponds to a Debye length Λ of 58 nm. The solid line shows a numerical solution of the nonlinear Poisson-Boltzmann equation with a constant surface charge density σ_0 of 1 electronic charge per $96,4$ nm^2 on each surface. At higher electrolyte concentration and higher surface charge density the measured force becomes stronger but shorter ranged (circles); the line is the theoretical solution for concentration of $8,6 \times 10^{-5} M$ (giving $\Lambda=34$ nm) and σ_0 of 1 charge per 30.0 nm^2 . The theoretical curves include a van der Waals attractive term, which predominates at small separations.

orientację innych ciągłych dipoli, by wzajemnie się przyciągały. Oddziaływanie takie jest określane mianem oddziaływania Keesoma,

b) ciągłe dipole indukują dipole w polaryzowalnych atomach i molekułach, a indukowane dipole są ponownie orientowane tak, że się przyciągają. Oddziaływanie to jest nazywane oddziaływaniem Debye,

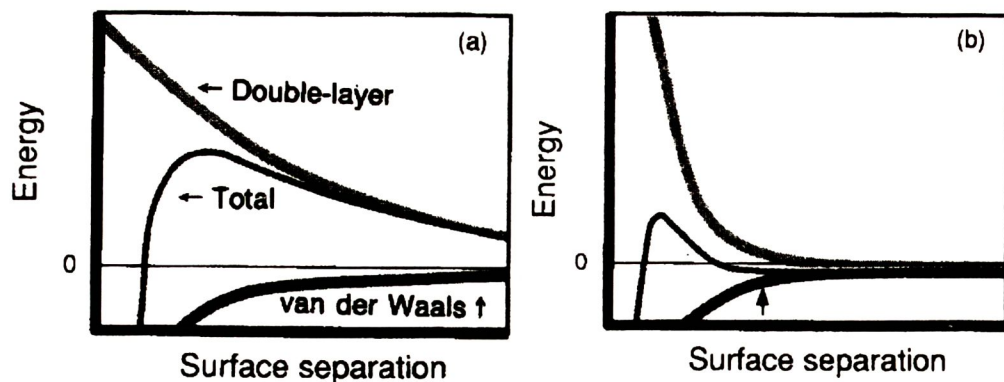
c) nieciągłe dipole, pochodzące z fluktuacji w rozkładzie ładunku elektrycznego indukują inne dipole w otaczających atomach i molekułach. Podobnie, jak poprzednio, indukowane dipole są przyciągane przez dipole indukujące. Te oddziaływania są znane pod nazwą sił Londona lub dyspersyjnych.

Oddziaływania Keesoma, Debye i Londona istnieją pomiędzy molekułami i zmieniają się z odległością, jak D^{-7} . Dla oceny zależności sił pomiędzy dwoma makroskopowymi ciałami od odległości między nimi, Hamaker [11] dokonał sumowania wszystkich atomów obu ciał i wykazał, że w przypadku dwu kul o promieniu R_s , siły przyciągania zależą od odległości zgodnie z funkcją:

$$F(D) = -\frac{AR_s}{12D^2}, \quad (4)$$

gdzie A jest stałą Hamakera, zależną od polaryzowalności i gęstości liczbowej atomów w obu kulach.

Zgodnie z klasyczną *teorią stabilności koloidów* (DLVO), akronim od nazwisk Derjagin-Landu-Vervej-Overbeck, siły oddziaływania pomiędzy cząstkami zanurzonymi w polarnym roztworze są sumą algebraiczną odpychania wynikającego z obecności elektrycznej warstwy podwójnej i dyspersyjnego przyciągania. Ta kombinacja sił odpychania (dodatnich), zależnych eksponencjalnie od odległości i siły jonowej (równanie 1 i 2) oraz sił przyciągania (ujemnych), będących funkcją potęgową odległości, ale niezależnych od siły jonowej (równanie 3), prowadzi do kilku interesujących właściwości zilustrowanych na Rys.2a. Dla małych i dużych odległości pomiędzy cząstkami, funkcja potęgowa zawsze dominuje, gdy tymczasem dla odległości pośrednich, eksponencjalne odpychanie zwykle przeważa przyciąganie. Tak więc, typową jest sytuacja, w której bariera energetyczna, wynikająca z obecności sił odpychania, przeciwstawia się zbliżeniu dwu cząstek. Gdy jednak cząstki zderzą się z energią kinetyczną wystarczającą do pokonania tej bariery, wówczas siły przyciągania doprowadzają do ich pełnego kontaktu ($D=0$). Istnieje również możliwość tzw. drugiego minimum dla skończonej odległości między cząstkami (Rys.2b) w roztworach stężonych elektrolitów, w których adhezja pomiędzy cząstkami jest słabsza i odwracalna. Zakres odpychania, wynikającego z obecności warstwy podwójnej, jest łatwy do kontroli poprzez zmianę siły jonowej roztworu, w którym cząstki są rozproszone. Możliwa jest również zmiana wielkości siły odpychania. Dla przykładu, ładunek powierzchniowy wielu tlenków w wodzie jest określany przez



Rys.2. Schemat energii oddziaływania pomiędzy dwoma powierzchniami zanurzonymi w polarnym roztworze [9].

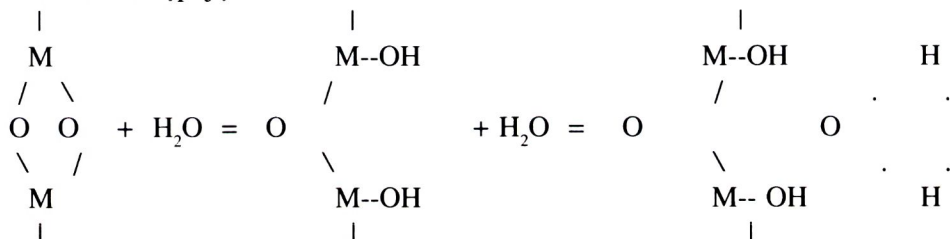
Elektryczna warstwa podwójna wnosi dodatni udział, który maleje eksponencjalnie ze wzrostem odległości między powierzchniami; przyciąganie van der Waalsa wnosi zaś ujemny składnik, który jest odwrotną potęgą funkcją odległości. Energia całkowita jest sumą obu tych składowych. Przy niskich stężeniach elektrolitów (a), warstwa podwójna dominuje dla większości odległości, co prowadzi do powstania maksimum. Wysokość tej bariery energetycznej zależy od gęstości powierzchniowego ładunku i stężenia elektrolitu. Jeśli maksimum przewyższa znacznie typowe wartości energii kinetycznej zdyspergowanych cząstek ($\sim kT$), wówczas cząstki pozostają rozproszone, w przeciwnym przypadku, zderzające się cząstki mogą pokonać barierę energetyczną i doprowadzić do bezpośredniego kontaktu (zero separacji), w wyniku czego koagulują. Dla wysokich koncentracji (b), składnik wynikający z warstwy podwójnej zanika tak znacznie (do odległości kilkunanometrowych), że przyciąganie van der Waalsa staje się znaczące i wówczas cząstki mogą osiągać drugie minimum (zaznaczone strzałką). Prowadzi to do słabej adhezji, która może być pokonana przez ścinanie lub efektywnie usunięta przez redukcję stężenia elektrolitu w roztworze.

Fig.2. Schematic plot of the energy of interaction between two surfaces across a polar liquid [9]. Electrical double-layer repulsion gives a positive contribution which decreases exponentially as surface separation increases; van der Waals attraction gives a negative term which is an inverse power law function of separation. The net energy is given by the sum of these two. At low electrolyte concentration (a) the double-layer term dominates at most separations, giving a maximum in the energy. The height of this energy barrier depends on the surface charge density and the electrolyte concentration. If the energy maximum greatly exceeds typical values for the kinetic energy of dispersed particles ($\sim kT$) then particles remain dispersed; if it does not then colliding particles may surmount the barrier and fall into the primary minimum at contact (i.e. zero separation), from which they are unlikely to escape: they coagulate. At high concentration (b) the double-layer term may decay so rapidly (within a few nanometers) that the van der Waals attraction is still significant at a separation beyond the range of the repulsion, and the particles can reside in a secondary minimum (arrow). This gives a much weaker adhesion, which could easily be overcome by shear, or effectively removed by reducing the salt concentration.

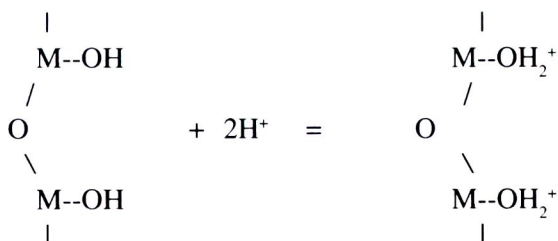
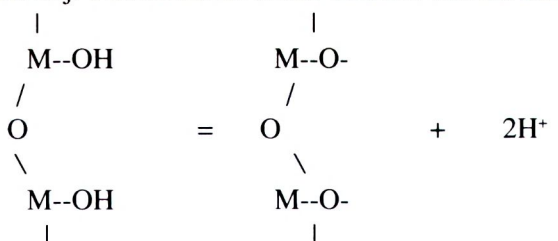
asocjację i dysocjację protonów z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi i z tego to powodu jest zależny od pH roztworu.

Kontrola sił przyciągania van der Waalsa nie jest zadaniem łatwym, choć i tu praktyka znalazła rozwiązania w postaci pokrywania cząstek substancjami powierzchniowymi o różnych właściwościach dielektrycznych. Teoria DLVO odniosła wyraźny sukces w przewidywaniu stabilności koloidów, ma ona jednak również swoje ograniczenia. Nie sprawdza się bowiem w przypadkach, gdy cząstki koloidalne są znacznie zsolwatowane przez roztwór, w którym są zawieszone, a także istnieją poważne trudności w jej stosowaniu do gęstych zawiesin. W tym ostatnim przypadku, mówi się o obecności sił tzw. krótkiego dystansu (short-ranged forces), do których zaliczane są siły hydrofobowe i kapilarne, szeroko opisane w publikacji R.G.Horna [12].

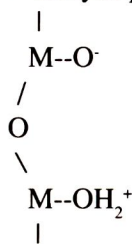
Proszki ceramiczne stosowane w niniejszej pracy są tlenkami, tak więc na zakończenie tego punktu istotnym byłoby prześledzenie procesu formowania ładunku na powierzchni ziaren. Tlenki posiadają na swej powierzchni nie w pełni skoordynowane jony metalu. W roztworach wodnych cząsteczki wody adsorbują się tak, że do każdego atomu metalu przyłącza się jedna cząsteczka wody. Proces ten można przedstawić następująco:



Grupy powierzchniowe mają charakter amfoteryczny i ulegają dysocjacji kwasowozasadowej. Proces formowania ładunku można zatem przedstawić następująco:



Stan, w którym powierzchnia ma ładunek zerowy, ma postać następującą:



zaś odpowiadające mu pH zawiesiny przyjęto nazywać punktem zerowego ładunku lub skrótowo ZPC (Zero Point Charge) lub też IEP (Isoelectric Point) lub PZC (Point Zero of Charge).

Zależnie zatem od pH zawiesiny, dysocjacja kwasowo-zasadowa grup powierzchniowych prowadzi do pojawiania się większego lub mniejszego ładunku na powierzchni ziaren, mierzonego jako potencjał dzeta, a w efekcie do wzrostu sił odpychania i deaglomeracji ziaren proszku w zawieszynie.

Ruch fazy stałej zdyspergowanej w ośrodku ciekłym, zarówno pod wpływem sił ciężkości, jak i pod działaniem zewnętrznego pola elektrycznego, powoduje działanie ścinające w obrębie podwójnej warstwy elektrycznej. Płaszczyzna, wzdłuż której następuje rozdział na część związaną z fazą stałą i część związaną z fazą ciekłą, nosi nazwę płaszczyzny ścinania, a różnica potencjałów, występująca między płaszczyzną ścinania i pozostałą częścią roztworu, nazwę potencjału elektrokinetycznego lub wspomnianego wyżej potencjału dzeta. Wielkość tę wyznacza się, między innymi, na podstawie pomiaru ruchliwości elektroforetycznej ziaren w polu elektrycznym, korzystając ze wzoru Smoluchowskiego [23]

$$\zeta = \frac{4\pi u \eta}{D}, \quad (5)$$

gdzie: u jest ruchliwością ziaren w polu elektrycznym, mierzoną jako stosunek prędkości tych ziaren pod wpływem pola elektrycznego do natężenia tego pola, η - lepkością ośrodka ciekłego, zaś D - stałą dielektryczną tego ośrodka.

3. SPOSÓB PRZEPROWADZENIA EKSPERYMENTÓW

Do badań wpływu pH roztworu na lepkość i stabilność zawiesin oraz stopień upakowania odwirowanych próbek wytypowano dwa rodzaje proszków tlenku glinu (Tabela 1). Zawiesiny badanych proszków przygotowywano w wodzie destylowanej. Natomiast pH zawiesin w przedziale 1 do 12, regulowano za pomocą HCl lub

NH_4OH i kontrolowano pehametrem typu uniwersalnego N5122, wyposażonym w specjalną elektrodę przystosowaną do badania zawiesin, typu 605 wyprodukowaną przez ORION Research Laboratory Products Group (USA). Tradycyjne elektrody

Tabela 1. Proszki tlenku glinu stosowane do badań.

Table 1. Alumina powders used.

Lp.	Proszek		Producent	Średnia wielkość ziaren, μm
	Nazwa	Skład chemiczny		
1	AKP 53	Al_2O_3	Sumitomo, Japonia	0,29
2	Tlenek glinu ałunowy	Al_2O_3	CEMAT'70	0,5

szklane ulegały bowiem szybkiemu zapychaniu proszkiem składowym zawiesin i nie nadawały się do ciągłego użytkowania. Elektrodę i pehametr cechowano każdorazowo roztworami buforowymi o pH równym 4, 7 i 12, przygotowanymi również przez firmę ORION.

Dla wyjściowych proszków oznaczono zmiany potencjału dzeta w funkcji pH zawiesiny. W tym celu, przy wykorzystaniu celki kwarcowej o wymiarach 100 x 25 x 1,3 mm, zasilacza i mikroskopu BTU-1, dokonano pomiarów ruchliwości elektroforetycznej [14]. Część wyników uzyskano przy zastosowaniu zetametru Zeta Plus firmy Brookhaven Instruments Co.

Dla wybranych pH zawiesin oznaczono rozkłady wielkości aglomeratów, powstałych przez 24-godzinne mieszanie w młynku kulowym, wykonywane na urządzeniu Sedi-graph typu 5000ET SYLAB.

Lepkość zawiesin, dla wszystkich pH i udziałów suchej substancji, mierzono w temperaturze pokojowej (20°C) wiskozymetrem rotacyjnym Rheotest 2 produkcji VEB MLN Prusfergate-Werk Medingen Sitz Freital (NRD). Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie zależności lepkości dynamicznej zawiesin η od naprężenia ścinającego τ . Dla wybranych pH zawiesin oznaczono wpływ udziału upłynniaczy z serii A-40 i GA-40, będących solami amonowymi kwasu polikarboksyłowego, produkcji Allied Colloids (Anglia), na lepkość badanych zawiesin i własności odwirowanych próbek.

Jednakowe objętościowo porcje zawiesin wszystkich serii pomiarowych odwirowywano na wirówce Z382 Hermle (Niemcy) przy prędkości obrotowej rotora równej 3000 obrótów/min i czasie równym 30 minut. Uprzednio sprawdzono wpływ czasu wirowania (5 - 60 min) przy stałej prędkości wirowania (3000 obr/min) i prędkości wirowania (1000-5000 obr/min) przy stałym czasie (30 min) na jakość uzyskanych próbek. W czasie tych prób zauważono, iż interesującym parametrem różnicującym relacje

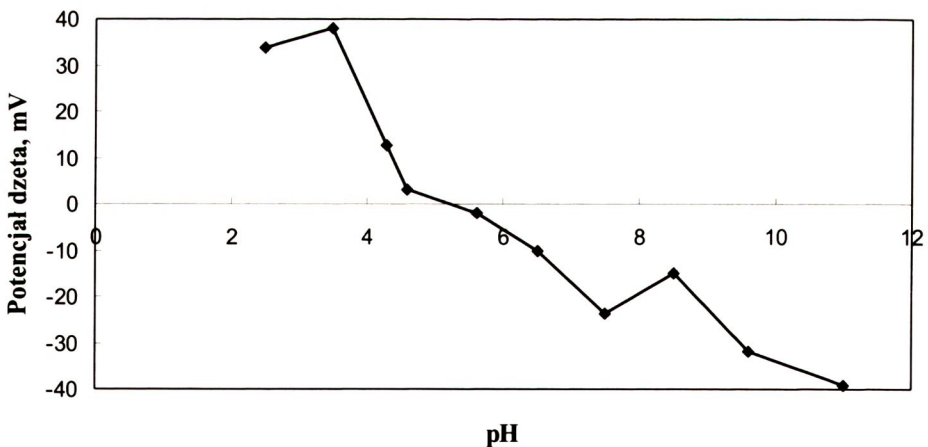
między własnościami zawiesin i jakością surowych próbek po wirowaniu jest ilość wody oddawanej podczas wirowania (jako część całości wody wprowadzanej przy komponowaniu zawiesiny). Stwierdzono bowiem, iż zawiesiny przygotowane przy kwaśnych i zasadowych pH (a zatem tu gdzie ładunek powierzchniowy ziaren, mierzony potencjałem dzeta, powoduje wzajemne odpychanie się ziaren, tworząc zawiesiny bardziej stabilne) „chętniej” oddają wodę podczas wirowania, sprawiając, iż mniejsza ilość wody pozostała w próbce prowadzi podczas suszenia do niższej wyjściowej porowatości próbek. Natomiast zawiesiny mniej stabilne, dla pH bliskich punktowi izoelektrycznemu, „zachowywały” po wirowaniu większą ilość wody, dając próbki o większej porowatości.

Porowatości wysuszonych próbek po wirowaniu oraz rozkład wielkości porów mierzono przy zastosowaniu aparatu Autopore 9220 (Micrometrics). Wszystkie próbki po wirowaniu spiekano, w zależności od rodzaju proszku, w temperaturze 1600°C lub 1700°C, po czym oznaczano skurczliwość całkowitą (suszenia i spiekania, łącznie) oraz gęstość.

4. UZYSKANE WYNIKI I ICH DYSKUSJA

4.1. TLENEK GLINU AŁUNOWY

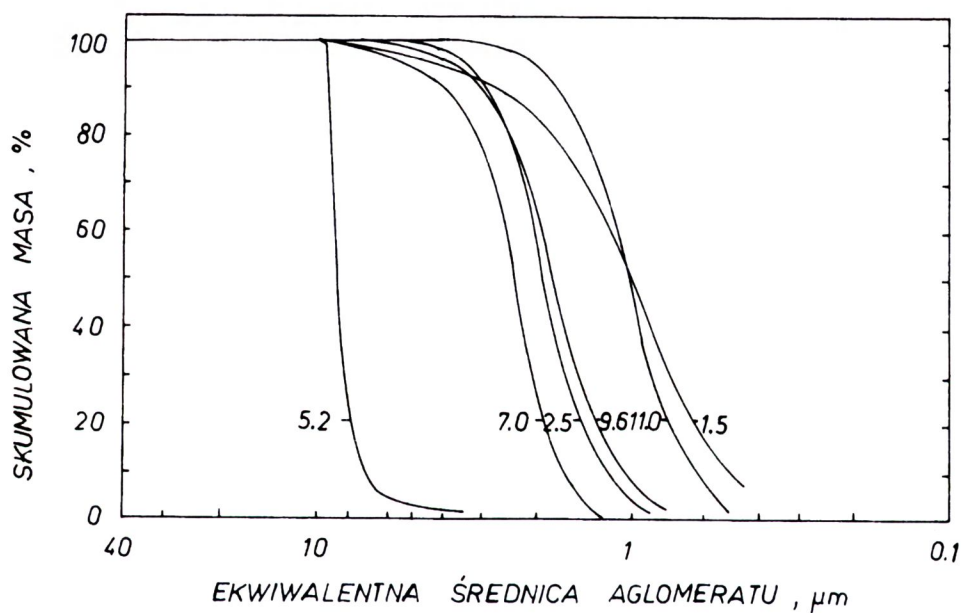
Jak wynika z oznaczeń potencjału dzeta w funkcji pH zawiesiny (Rys.3), punkt izoelektryczny tlenku glinu ałunowego ma miejsce przy pH równym 5.2. Zgodnie z klasyczną teorią koagulacji liofobowych dyspersoidów DLVO, aglomerowaniu (czy też koagulacji) zawiesin można zapobiegać wówczas, gdy siły kulombowskiego



Rys.3. Potencjał dzeta tlenku glinu ałunowego w funkcji pH zawiesiny.

Fig. 3. Zeta potential of alumina as a function of suspension pH.

odpychania związane z ładunkiem powierzchni ziaren oraz siły odpychania pojawiające się w wyniku adsorpcji cząsteczek, solwatacji itp. (elektryczna warstwa podwójna), będą przewyższać siły przyciągania van der Waalsa na tyle, aby wytworzona bariera energetyczna istotnie przewyższała energię termiczną ziaren. Zgodnie z tą teorią, należałoby oczekiwać, iż dla wartości pH istotnie większych lub mniejszych (a zatem i potencjałów dzeta) od równych punktowi izoelektrycznemu, rozmiary aglomeratów tlenku glinu winny się zmniejszać. Wykonane rozkłady (Rys.4) wskazują wyraźnie, iż wielkość aglomeratów ziaren tlenku osiąga maksimum dla pH równego punktowi izoelektrycznemu, zaś minimum dla pH maksymalnie kwaśnych lub zasadowych. Wyniki te są także zgodne z obserwacjami czasu i skłonności do sedymentacji badanych zawiesin. Zgodną z powszechnymi opiniami jest obserwacja,

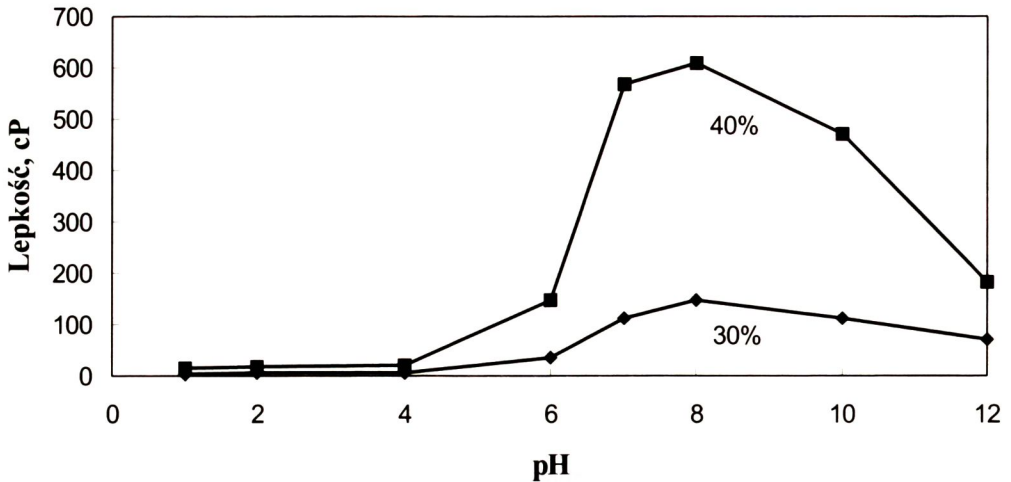


Rys.4. Rozkłady wielkości aglomeratów ziaren tlenku glinu aluminowego w funkcji pH zawiesiny. Oznaczenia cyfrowe przy krzywych wskazują wielkości pH zawiesin.

Fig.4. Alumina agglomerate size distribution as a function of suspension pH. Numbers at curves mean suspension pH.

iż w przypadku tlenku glinu większą stabilność wykazują zawiesiny z zakresu pH kwaśnych. Ładunek powierzchniowy ziaren oraz wynikająca z niego wielkość aglomeratów, a także ilość suchej substancji w zawieszynie, wpływają na lepkość zawiesin tlenku glinu aluminowego przygotowanych do odlewania przez centrifugowanie (Rys.5).

Jak widać, maksimum lepkości dla obu udziałów suchej substancji występuje przy pH



Rys.5. Lepkość zawiesin tlenku glinu aluminowego w funkcji pH dla 30% i 40% udziału suchej substancji.

Fig.5. Viscosity of alumina suspension as a function of pH at 30% and 40% of solid contents.

równym 8, co nie w pełni koresponduje z wartościami punktu izoelektrycznego. Aktualnie brak jest tutaj jednoznacznego wyjaśnienia tego zjawiska. Jednakże, co jest zgodne z ogólną regułą, podwyższanie alkaliczności zawiesiny, a w szczególności jej kwasowości, prowadzi do istotnego obniżenia lepkości. Lepkość zawiesiny, przy stałym pH, jest również zależna od udziału suchej substancji w zawiesinie (Tab. 4), co tym razem wydaje się oczywiste.

Zawiesiny wodne tlenku glinu aluminowego dla wszystkich serii pomiarowych poddawano dalej wirowaniu przez 30 min przy prędkości 3000 obr/min. Zaobserwowano istotny wpływ pH zawiesiny na ilość oddawanej wody po wirowaniu oraz porowatość próbek (Tab. 2 i 3). Jak widać, zawiesiny najbardziej kwaśne „oddają” najwięcej wody podczas wirowania, co przekłada się na najniższe porowatości próbek. Jednakże, minimum ilości wody „oddawanej”, jak i maksimum porowatości próbek, ponownie osiągnęte są przez zawiesiny o pH z przedziału 7-8.

Podobny wpływ pH zawiesiny zaobserwowano w przypadku skurczliwości całkowitej próbek. Spadek porowatości i skurczliwości całkowitej towarzyszy również wzrastającemu udziałowi suchej substancji w zawiesinie (Tab. 4).

Jak wspomniano wcześniej, za pomocą aparatu Autopore 9220 Micromeritics oznaczano średnią wielkość porów oraz rozkład porowatości próbek suszonych po wirowaniu. Rozkład wielkości porów ma charakter jednomodalny, niezależnie od pH zawiesiny i udziału suchej substancji (Rys.6), zaś średnie wielkości porów zachowują się podobnie jak porowatość (Tab. 5).

Ponownie najmniejsza, średnia wielkość porów ma miejsce dla próbek przygotowanych

przez wirowanie zawiesin o pH najbardziej kwaśnym (Tab.

5). Przy stałym pH nie zaobserwowano natomiast wyraźnego wpływu udziału suchej substancji na średnią wielkość porów (Tab. 6).

Dla wybranych pH zawiesin i udziałów suchej substancji, przy stałej objętościowo

Tabela 2. Własności próbek tlenku glinu ałunowego, otrzymanych przez wirowanie zawiesin zawierających 30% suchej substancji, w funkcji pH zawiesiny.

Table 2. Properties of alumina sample received by centrifuging of aqueous suspensions prepared at 30% solid content as a function of suspension pH.

pH zawiesiny	1	2	4	6	7	8	10	12
Ilość wody oddanej po wirowaniu, %	83,7	80,6	78,1	72,1	69,3	67,6	71,6	74,5
Porowatość po wirowaniu, %	28,9	30,8	32,5	40,05	42,0	42,4	41,8	41,0
Skurczliwość całkowita, %	29,47	30,50	30,50	38,25	38,95	38,07	38,24	38,00

Tabela 3. Własności próbek tlenku glinu ałunowego, otrzymanych przez wirowanie zawiesin zawierających 40% suchej substancji, w funkcji pH zawiesiny.

Table 3. Properties of alumina samples received by centrifuging of aqueous suspensions prepared at 40% solid content as a function of suspension pH.

pH zawiesiny	1	2	4	6	7	8	10	12
Ilość wody oddanej po wirowaniu, %	72,8	71,2	67,0	59,5	51,6	52,7	54,9	62,2
Porowatość po wirowaniu, %	28,8	30,4	33,1	39,7	41,0	41,1	40,7	40,3
Skurczliwość całkowita, %	28,1	29,5	30,7	35,1	36,5	37,2	35,6	35,5

próbce zawiesiny równej 30 ml, oznaczono wpływ dodatku upłynniacza na lepkość oraz własności próbek po wirowaniu. Uzyskane wyniki zestawiono w Tab. 7, 8 i 9. Jak wspomniano wcześniej, stosowano upłynniacz o nazwie handlowej Dispex A-40 będący solą amonową kwasu polikarboksylowego. Upłynniacz ten, jako sól silnej zasady i słabego kwasu, charakteryzuje się odczynem zasadowym, stąd zgodnie z oczeki-

Tabela 4. Własności zawiesin oraz próbek tlenku glinu aluminowego po wirowaniu, otrzymanych z zawiesin przygotowanych dla pH równego 1, w funkcji udziału suchej substancji.

Table 4. Suspension and alumina sample properties prepared at pH 1 as a function of solid content.

Udział suchej substancji % wag.	30	40	50	60	65
Lepkość zawiesiny, cP	9,5	14,0	42,1	133,0	530,5
Ilość wody oddanej po wirowaniu, %	83,7	72,8	64,6	52,1	32,6
Porowatość po wirowaniu, %	28,9	28,8	27,4	26,8	26,6
Skurczliwość całkowita, %	29,47	28,10	26,67	26,32	26,32

Tabela 5. Średnia wielkość porów w próbkach tlenku glinu aluminowego, przygotowanych przez wirowanie zawiesin zawierających 30% wag. suchej substancji, w funkcji pH zawiesiny.

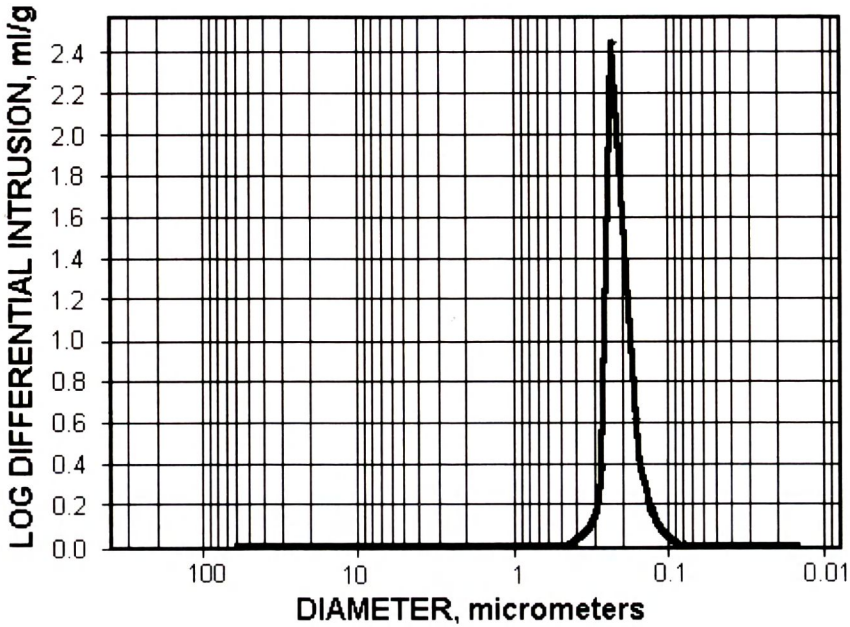
Table 5. Mean value of pore size of alumina samples prepared by centrifuging of suspension having 30% of solid content as a function of suspension pH.

pH zawiesiny	1	2	4	6	7	8	10	12
Średnia wielkość porów, μm	0,2097	0,2090	0,2782	0,3587	0,3604	0,3616	0,3622	0,3601

Tabela 6. Średnia wielkość porów w próbkach tlenku glinu aluminowego, przygotowanych przez wirowanie zawiesin o pH równym 1, w funkcji udziału suchej substancji.

Table 6. Mean value of pore size of alumina sample prepared by centrifuging of suspension at pH 1 as a function of solid content.

Udział suchej substancji, % wag.	30	40	50	60	65
Średnia wielkość porów, μm	0,2097	0,2011	0,2201	0,2126	0,2143



Rys.6. Przykładowy różniczkowy rozkład wielkości porów próbki tlenku glinu przygotowanej przez wirowanie zawiesiny o pH równym 1 i 50% udziale suchej substancji.

Fig.6. An example of pore size distribution for alumina sample received by centrifuging of suspension prepared at pH 1 and 50% solid content.

waniami winien on upłynniać, tzn. zmniejszać lepkość zawiesin o pH wyjściowym obojętnym lub zasadowym. W przypadku zaś pH kwaśnych dodatkiem tego upłynniacza winien towarzyszyć efekt odwrotny. Jak widać z Tab. 8 i 9, dla pH równych 8 i 12 wzrostowi udziału upłynniacza towarzyszy znaczny spadek lepkości zawiesiny, jak również spadek porowatości próbek po wirowaniu oraz wzrost ilości oddawanej wody. Obserwuje się również nieznaczny wzrost pH zawiesin, co jednak nie uzasadnia tak znacznego spadku lepkości i wskazywałoby na istotne zmiany w budowie elektrycznej warstwy podwójnej spowodowane udziałem polikarboksyłanu amonu. Jak podaje Horn [12], dodanie do zawiesiny tego typu substancji rozpuszczalnej w wodzie prowadzi do jej adsorpcji na powierzchni ziaren i wspomaga odpychanie, stabilizując tym samym zawiesinę. W przypadku pH równego 1 zaobserwowano efekt dodatku upłynniacza zupełnie odwrotny (Tab. 7). Efekty udziału upłynniacza typu Dispex GA-40, będącego również solą amonową kwasu polikarboksyłowego, lecz z dodatkiem substancji powierzchniowo-czynnych, były podobne jak Dispexu A-40.

Tabela 7. Wpływ udziału upłynniacza Dispex A-40 na lepkość zawiesiny tlenku glinu aluminowego o wyjściowym pH równym 1 i udziale suchej substancji równym 60% wag. oraz na własności próbek po wirowaniu.

Table 7. Effect of Dispex A-40 content on viscosity of alumina suspension at initial pH 1 and solid content of 60% and on properties of alumina samples after centrifuging.

Ilość upłynniacza, ml	0	0,08	0,24	0,48
Lepkość zawiesiny, cP	133,05	203,08	287,11	2054,93
pH zawiesiny po dodaniu upłynniacza	1,0	1,27	1,65	1,74
Ilość wody oddanej po wirowaniu, %	51,12	42,02	33,25	26,15
Porowatość po wirowaniu, %	26,82	30,23	33,08	34,03

Tabela 8. Wpływ dodatku upłynniacza Dispex A-40 na lepkość zawiesiny tlenku glinu aluminowego o wyjściowym pH równym 8 i udziale suchej substancji równym 40% wag. oraz na własności próbek po wirowaniu.

Table 8. Effect of Dispex A-40 content on viscosity of alumina suspension at initial pH 8 and solid content of 40% and on properties of alumina samples after centrifuging.

Ilość upłynniacza, ml	0	0,16	0,24	0,32	0,80
Lepkość zawiesiny, cP	609,24	430,87	217,08	35,01	7,0
pH zawiesiny po dodaniu upłynniacza	8,0	8,56	8,76	8,85	8,96
Ilość wody oddanej po wirowaniu, %	52,32	52,72	53,70	57,63	68,72
Porowatość po wirowaniu, %	41,20	40,67	40,44	38,60	34,06

Tabela 9. Wpływ udziału upłynniacza Dispex A-40 na lepkość zawiesiny tlenku glinu aluminowego o wyjściowym pH równym 12 i udziale suchej substancji równym 40 % wag. oraz na własności próbek po wirowaniu.

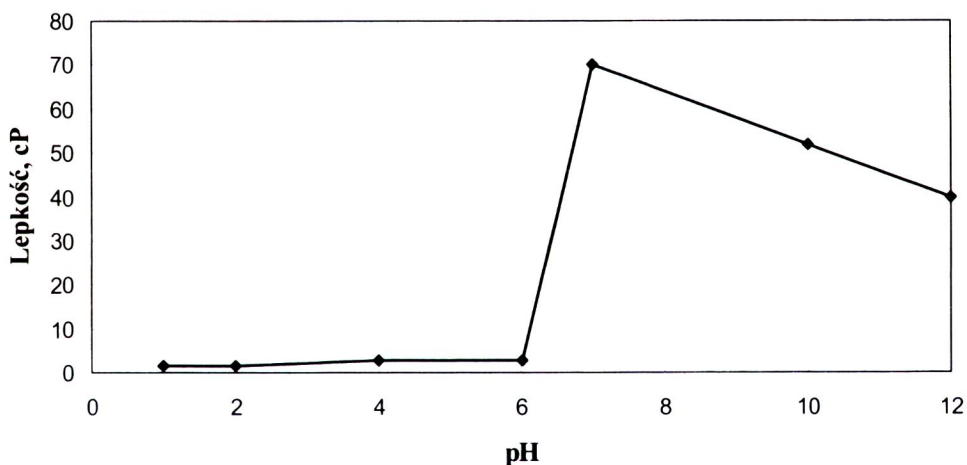
Table 9. Effect of Dispex A-40 content on viscosity of alumina suspension at initial pH 12 and solid content of 40% and on properties of alumina samples after centrifuging.

Ilość upłynniacza, ml	0	0,04	0,08	0,16
Lepkość zawiesiny, cP	164,56	80,53	6,30	3,49
pH zawiesiny po dodaniu upłynniacza	12,0	12,03	12,07	12,13
Ilość wody oddanej po wirowaniu, %	62,23	63,60	70,25	76,23
Porowatość po wirowaniu, %	41,28	33,57	26,60	23,56

4.2. TLENEK GLINU SUMITOMO

Przegląd wielkości obserwowanego ładunku powierzchniowego tlenków i wodorotlenków metali w zawiesinach wodnych dokonany przez J. Drzymałę et. al. [15] wykazał, iż w przypadku tlenku glinu wartości punktu izoelektrycznego mieszczą się w przedziale pH od 2 do 9,4. Tak duża zmienność pH, ich zdaniem, jest spowodowana zmienną szybkością procesu rozpuszczania się tego tlenku, zależną od uziarnienia i sposobu jego wytworzenia.

Standardowy tlenek glinu „Cera Alumina” , stosowany w produkcji wyrobów korundowych w CEMAT 70 jest w procesie jego otrzymywania kalcynowany w stosunkowo wysokiej temperaturze. Ponadto jego średnie uziarnienie kształtuje się na poziomie 2,0 μm . Jako najbardziej odporny na rozpuszczanie w kwasie solnym (stosowanym do regulacji pH w badaniach elektroforetycznych) charakteryzuje się punktem izoelektrycznym mającym miejsce dla pH równego 3,6. Na tym tle tlenek glinu Sumitomo, o średnim uziarnieniu 0,3 μm , posiada punkt izoelektryczny przy pH $\sim 6,7$ (Rys.7). Z tego również powodu maksimum lepkości zawiesin wodnych tlenku Sumitomo, przygotowanych dla 40% udziału suchej substancji, ma miejsce



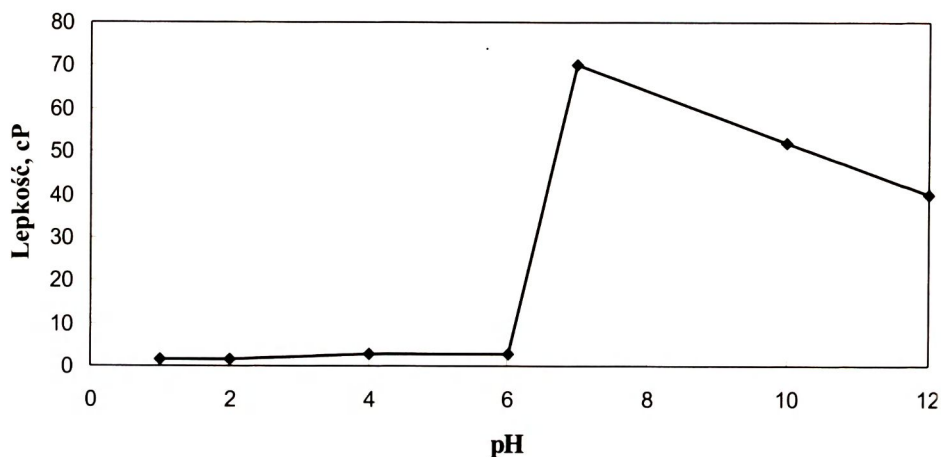
Rys.7. Potencjał dzeta tlenku glinu Sumitomo w funkcji pH zawiesiny.

Fig.7. Zeta potential of Sumitomo alumina as a function of suspension pH.

dla pH równego 7 (Rys.8). Dla pH 7 próbki tlenku osiągają po wirowaniu maksimum porowatości, zaś minimum ilości wody oddanej podczas wirowania (Tab. 10).

Wzrost zasadowości zawiesiny lub jej kwasowości prowadzi do wyraźnego spadku porowatości próbek po wirowaniu. Charakterystyczne jest, iż kwaśne pH są dla tlenku Sumitomo istotnie efektywniejsze od zasadowych, zarówno w obniżaniu lep-

kości zawiesiny, jak i porowatości odwirowanych próbek. Jak można zauważyć w Tab.10, porowatość próbek tlenku glinu Sumitomo otrzymanych przy tych pH jest również istotnie niższa od porowatości próbek tlenku glinu afunowego otrzymanych w tych samych warunkach.



Rys.8. Lepkość zawiesin wodnych tlenku glinu Sumitomo w funkcji pH dla 40% udziału suchej substancji.

Fig.8. Viscosity of Sumitomo alumina aqueous suspension as a function of pH for 40% solid content.

Tabela 10. Własności próbek tlenku glinu Sumitomo, otrzymanych przez wirowanie zawiesin przygotowanych dla 40% udziału suchej substancji, w funkcji pH zawiesiny.

Table 10. Properties of Sumitomo alumina samples received by centrifuging of aqueous suspension prepared at 40% of solid content as a function of suspension pH.

pH zawiesiny	1	2	4	6	7	10	12
Ilość wody oddanej po wirowaniu, %	93,32	90,05	86,93	85,14	70,90	79,22	89,25
Porowatość po wirowaniu, %	14,25	15,20	18,35	20,75	24,80	23,77	22,61

Oczywiste jest, że wzrost lepkości zawiesin tlenku glinu Sumitomo obserwuje się dla wzrastającego udziału suchej substancji w zawieszynie (Tab. 11), czemu towarzyszy znaczny spadek porowatości próbek po wirowaniu.

Jak wynika z pomiarów rozkładu wielkości porów, średnia wielkość porów w próbkach tlenku glinu Sumitomo powstałych przez wirowanie zawiesin jest istotnie mniejsza, aniżeli wielkość porów w próbkach tlenku glinu afunowego. Podobnie

jednak jak w przypadku tlenku glinowego, średnia wielkość porów jest zależna od wyjściowego pH zawiesiny. Dla pH kwaśnych i zasadowych jest ona wyraźnie mniejsza, aniżeli dla pH bliskich punktowi izoelektrycznemu (Tab. 12). Nie zaobserwowano natomiast zależności średniej wielkości porów od udziału suchej substancji w zawieszynie przy stałym pH (Tab. 13).

Tabela 11. Własności zawiesin i próbek tlenku glinu Sumitomo, otrzymanych przez wirowanie zawiesin przygotowanych dla pH równego 1, w funkcji udziału suchej substancji.

Table 11. Properties of suspension and Sumitomo alumina sample received by centrifuging of suspension prepared at pH 1 as a function of solid content.

Udział suchej substancji, % wag.	40	50	60	70
Lepkość zawiesiny, cP	1,40	6,99	20,97	60,13
Ilość wody oddanej po wirowaniu, %	93,22	88,00	82,00	55,67
Porowatość po wirowaniu, %	14,25	10,65	10,95	8,97

Tabela 12. Średnia wielkość porów w próbkach tlenku glinu Sumitomo, powstałych przez wirowanie zawiesin zawierających 40% suchej substancji, w funkcji pH zawiesiny.

Table 12. Mean value of pore size of Sumitomo alumina sample received by centrifuging of suspension prepared at 40% of solid content as a function of suspension pH.

pH zawiesiny	1	2	4	6	7	10	12
Średnia wielkość porów, μm	0,0388	0,0398	0,0486	0,0513	0,0589	0,0511	0,0497

Tabela 13. Średnia wielkość porów w próbkach tlenku glinu Sumitomo, powstałych przez wirowanie zawiesin o pH równym 1, w funkcji udziału suchej substancji.

Table 13. Mean value of pore size of Sumitomo alumina sample received by centrifuging of suspension prepared at pH 1 as a function of solid content.

Udział suchej substancji, % wag.	40	50	60	70
Średnia wielkość porów, μm	0,0388	0,0394	0,0401	0,0383

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, iż środowiska kwaśne są szczególnie korzystne dla uzyskania stabilnych zawiesin tlenków glinu o dużych udziałach suchej substancji. Fakt ten, zgodnie z teorią DLVO, wynika z obecności maksymalnego ładunku dodatniego na powierzchni ziaren proszków, a tym samym z obecności optymalnych sił odpychających, zapobiegających wzajemnemu zbliżaniu się ziaren i koagulacji. Jak się okazało, koagulacja mająca miejsce przy pH bliskich punktowi izoelektrycznemu i wiążąca się ze wzrostem wielkości aglomeratów ziaren (w których siły kapilarne zatrzymują większą ilość wody) nie sprzyja oddawaniu wody przez zawiesinę podczas wirowania i prowadzi do wzrostu porowatości próbek, a dalej idąc, do wzrostu skurczliwości suszenia i wypalania. Wzrost kwasowości lub zasadowości zawiesin obniża ich lepkość, skłonność do sedymentacji i wielkość aglomeratów, w wyniku czego zawiesiny „chętniej” oddają wodę podczas wirowania, dając próbki lepiej zagęszczone (o niższej porowatości) i w rezultacie, o niższej skurczliwości całkowitej. Jak wykazały pomiary rozkładu porowatości, średnia wielkość porów w próbkach po wirowaniu maleje również ze wzrostem kwasowości lub zasadowości zawiesin. Maksimum średniej wielkości porów obserwuje się zawsze dla pH równego punktowi izoelektrycznemu. Daje się także zauważyć tendencja wskazująca, iż stopień upakowania próbek powstałych metodą centryfugowania zawiesin o tym samym pH i udziale suchej substancji, rośnie z obniżaniem się wielkości ziaren proszków użytych do ich przygotowania. Przykładem są tutaj porowatości próbek tlenków glinu atunowego i Sumitomo. Przy pH zawiesin równym 1 i 40%-owym udziale suchej substancji, porowatość próbek z tlenku glinu atunowego wynosi 28,8%, zaś tlenku Sumitomo 14,25%. Oczywiście też wydaje się obserwowana różnica średniej wielkości porów próbek przygotowanych z obu typów tlenku. Z obniżaniem się średniej wielkości ziaren tlenku glinu, przy stałym pH, wzrasta również ilość suchej substancji, przy której jeszcze można przygotować stabilne zawiesiny. Podobnie dla tego samego pH i udziału suchej substancji, lepkość zawiesiny przygotowanej z tlenku o niższej wielkości ziaren jest niższa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Lange F.F., J. Amer. Ceram. Soc., 1, 1989, 3-15
- [2] Beylier G., Pober R.L., Cima M.J., Ceramic Powder Science III, Ceramic Transactions. 12, Amer. Cer. Soc. Inc., Westerville, OH, 1990, 529-536
- [3] Nagae H., Ito A., Toriyama M., J. Ceram. Soc. Jap. Int., 100, 7, 1992, 935-938

- [4] Huismann W., Graule Th., Gauckler L.J., Proc. of the 8-th CIMTEC, World Ceramic Congress and Forum on New Materials, Florence, Italy, June 29-July 4, 1992
- [5] Chang J.C., Lange F.F., Pearson D.S., J. Amer. Ceram. Soc., 77, 1994, 19-26
- [6] Tomaszewski H.: Nowe mikrowarstwowe kompozyty ceramiczne, ITME, Warszawa, listopad 1997. Raport końcowy z realizacji projektu KBN nr 7S201 04607
- [7] Hunter R.J., Foundations of Colloid Science, Oxford University Press, Oxford UK, 1987, 1989, vol.1-2
- [8] Israelaschvili J.N., Adams G.E., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 74, 1978, 975-1001
- [9] Horn R.G., Clarke D.R., Clarkson M.I., J. Mater. Res., 3, 1988, 413-16
- [10] Rabinovich Ya.I., Derjaguin B.V., Churaev N.U., Adv. Colloid Interface Sci., 16, 1982, 63-78.
- [11] Hamaker H.C., Physica (Amsterdam), 4, 1937, 1058-1072
- [12] Horn R.G., J. Amer. Ceram. Soc., 73, 5, 1990, 1117-1135
- [13] Kucharska L., Zeszyty Naukowe Pol. Wrocławskiej, Wrocław 1976
- [14] Tomaszewski H., Zeszyty Naukowe AGH, 59, Ceramika, Kraków 1990
- [15] Drzymała J., Lekki J., Szczypa J., Prace Naukowe Inst. Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Pol. Wrocławskiej, 36, Studia i Materiały, 16, 1978, 79

EFFECT OF AQUEOUS SUSPENSION PROPERTIES ON QUALITY OF CENTRIFUGAL SLIP CAST ALUMINA

Summary

The aim of the study was investigation of the effect of aqueous suspension properties on the quality of centrifugal slip cast alumina. Aqueous suspensions of oxides for pH 1 to 12 and 30 to 75 wt% solid content were prepared. Viscosities of suspension were measured then slurries were centrifuged at a rotor rate of 3000 rpm for 30 min. Porosity and pore size distribution of green compacts were determined. The relation between agglomerate size of oxides in suspension and porosity and mean pore size was found.