

# MIKROSTRUKTURA IN MEHANSKE LASTNOSTI KORUNDNE KERAMIKE IZ KOAGULIRANIH SUSPENZIJ

## MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINA CERAMICS FROM COAGULATED SUSPENSIONS

ALE[ DAKSKOBLER, T. KOSMA^

In{titut Jo'ef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

*Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19*

V novejšem času potekajo intenzivne raziskave mokrega oblikovanja keramičnih surovcev iz koaguliranih vodnih suspenzij, kjer med delci delujejo (ibke odbojne sile. Te omogoajo dobro oblikovnost suspenzij, oblikovanim surovcem pa dajejo plastičen značaj in s tem možnost dodatnega hladnega izostatskega dostiskanja. Na ta način se da odpraviti večino napak pri oblikovanju surovcev, kar se kasneje kaže v homogenejši mikrostrukturi, obutno bolj(ih lastnostih in večji zanesljivosti sintrane keramike. V delu poročamo o mikrostrukturi in mehanskih lastnostih korundne keramike iz koaguliranih vodnih suspenzij, ki smo jih pripravili v alkalnem področju, kjer je površina dispergiranih delcev glinice negativno nabita. Suspenzije smo koagulirali z dodatkom ustreznega elektrolita, ki dviguje ionsko jakost in s tem zmanjšuje površinski naboj. Surovce smo oblikovali z ulivanjem v porozen model in naknadnim izostatskim dostiskanjem. Mikrostrukturo in mehanske lastnosti tako oblikovane keramike smo primerjali s tisto, oblikovano iz dispergiranih suspenzij.

Ključne besede: glinica, suspenzija, koagulacija

In recent years, wet forming techniques for consolidation of ceramic green bodies from coagulated aqueous suspensions have been intensively studied. These suspensions show reasonably good wet-forming ability. Furthermore, plastic behavior of saturated bodies, arising from short-range repulsive forces acting on the particles surface, enable additional cold isostatic pressing, resulting in homogeneous microstructure, improved mechanical properties, as well as reliability of sintered ceramics. In the present work, the microstructure and mechanical properties of prepared alumina ceramics are reported. Alumina ceramics was prepared from coagulated aqueous suspensions in the alkaline region, where the surface of the dispersed particles is negatively charged. Suspensions were coagulated with the addition of a corresponding electrolyte, which increases ionic strength and decreases the surface charge. Green bodies were formed by pressure assisted slip casting in a porous mold. Some of the green bodies were isostatically pressed. The microstructure and mechanical properties of the sintered ceramics were also compared to sintered ceramics prepared from dispersed suspension.

Key words: alumina, suspension, coagulation

### 1 UVOD

Zmogljivost in zanesljivost izdelkov sodobne tehnike keramike sta poleg cene najpomembnejša dejavnika, ki omejujeta njihovo uporabo v praksi. Medtem, ko je zmogljivost v prvi vrsti odvisna od intrinzičnih lastnosti materiala, pa na zanesljivost vplivajo predvsem napake, ki izvirajo iz posameznih faz tehnologije izdelave keramičnih izdelkov.

Ena od kritičnih stopenj izdelave keramičnih izdelkov je oblikovanje surovcev. Med postopki oblikovanja keramičnih izdelkov so zanimivi t.i. mokri postopki, ki omogoajo izdelavo surovcev zapletenih oblik brez dodatne obdelave, poleg tega je vnos napak v surovec manjši. Pri teh postopkih sta pomembna tako priprava keramičnih suspenzij z ustreznimi reološkimi lastnostmi, kot oblikovanje surovcev iz teh suspenzij<sup>1</sup>.

V novejšem času potekajo poglobljene raziskave t.i. koloidnega postopka izdelave keramičnih surovcev, s katerim lahko dosežemo ne samo izboljšane mehanske in električne lastnosti, ampak tudi večjo zanesljivost sintranih izdelkov, kar je pogoj za večjo uporabo keramičnih komponent v tehniki. Po tem postopku najprej iz suspenzije mehansko odstranimo aglomerate in druge večje delce, npr. s filtracijo ali sedimentacijo. Odstranjevanje je uspešno le, če delujejo med delci v suspenziji močne

elektrostatske odbojne sile in če je volumski delež suhe snovi dovolj nizek - navadno < 30 vol.%. Vendar iz suspenzij s takimi lastnostmi ne moremo oblikovati surovcev v poroznih modelih, ker prihaja med strjevanjem do posedanja teh njihovih delcev in plastenja. Z destabilizacijo, ki je 2. faza koloidnega postopka, povečamo viskoznost suspenzije, tako da med strjevanjem v poroznih modelih, kljub nizkemu volumskemu deležu suhe snovi, ne pride do plastenja in posedanja teh njihovih delcev. Destabilizacijo delcev lahko dosežemo na dva načina: (1) s spremembo pH suspenzije nastavimo v bližino izoelektrične točke (IEP) delcev - s čimer povzročimo flokulacijo ali (2) z dodatkom elektrolita, ki ne vpliva na pH suspenzije pa pa zaseni naboj na delcih oz. komprimira električni dvojni sloj površinsko nabitih delcev v suspenziji, tako da med njimi delujejo (ibke odbojne sile kratkega dosega, s čimer povzročimo koagulacijo. Prednost koaguliranih suspenzij pred dispergiranimi je, da se izognemo ločevanju delcev po masi, prednost pred flokuliranimi pa, da se gostota zlaganja delcev približuje gostoti zlaganja delcev v dispergiranih suspenzijah. Poleg tega se nasičena trdna telesa iz dispergiranih in flokuliranih suspenzij vedejo elastično, nasičeno trdno telo iz koagulirane suspenzije pa plastično, kar omogoaja naknadno izostatsko stiskanje oblikovancev.

Pri oblikovanju korundnih izdelkov poteka navadno prva stopnja koloidnega postopka - dispergiranje in odstranjevanje grobih aglomeriranih delcev levo od izoelektrične točke, torej v kislem<sup>2</sup>. Ker je za pripravo suspenzije v kislem potreben dodatek močnih anorganskih kislin, katerih anioni so neeljene neistotne v končnem izdelku, smo pri našem delu dispergirali glinico v alkalnem področju (desno od IEP), koagulacijo pa smo skušali doseči z dodatkom magnezijevega acetata. Ta med segrevanjem razpade na hlapne produkte in MgO, ki bi lahko rabil kot dodatek za sintranje. V delu poročamo o vplivu dodatka magnezijevega acetata na viskoznost vodne suspenzije glinice, na zeleno gostoto in plastičnost vlitih oblikovancev ter posledično, na mikrostrukturo in upogibno trdnost sintranih izdelkov.

## 2 EKSPERIMENTALNO DELO

Kot izhodno surovino za pripravo suspenzij smo uporabili glinico A16 SG (Alcoa Co., Pittsburgh, ZDA) s povprečno velikostjo delcev  $d_{50} = 0,6 \mu\text{m}$  in specifično površino  $8,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , ki se pogosto uporablja tako pri raziskovalnem delu, kot v industrijski praksi. Kot dispergent smo uporabili komercialni izdelek Dolapix CE64 (Zschimmer & Schwarz, Nemčija), ki vsebuje anionske (karboksilne skupine) in kationske skupine (amino skupine) s povprečno molsko maso  $322 \text{ g mol}^{-1}$ . Kot disperzni medij smo uporabili destilirano vodo. Po dispergiranju smo suspenzije destabilizirali z dodatkom raztopin magnezijevega acetata (0,5 M), magnezijevega nitrata (0,5 M) ali KCl v obliki 3,0 M raztopine. pH suspenzije smo spreminjali z dodatkom HCl in  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,1 M).

Pripravljali smo suspenzije s 15 - 30% volumskim deležem glinice, ki smo jim dodali 0,4 mas.% dispergenta glede na suho snov. Najprej smo z mletjem v planetarnem mlinu (2 h) pripravili dispergirano suspenzijo, nato smo dodali elektrolit in suspenzijo homogenizirali še 30 minut v planetarnem mlinu. Suspenzije smo brizgali v porozne mavne modele z dimenzijo odprtine  $5 \times 5 \times 50 \text{ mm}$ , in sicer pri tlaku 1-2 bar. Surovce smo sušili 5 dni na zraku pri sobni temperaturi, skupaj z vzorci, ki smo jih takoj po odstranitvi iz modela izostatsko dostisnili s pritiskom 40 MPa. Po sušenju smo surovcem izmerili geometrijsko zeleno gostoto. Po sintranju ( $1580^\circ\text{C}$ , 2h) smo vzorcem izmerili gostoto (piknometrično s Hg), nekaterim pa tudi upogibno trdnost s tiritokovno metodo. Vzorce za mikrostrukturne preiskave na SEM smo polirali in termično jedkali.

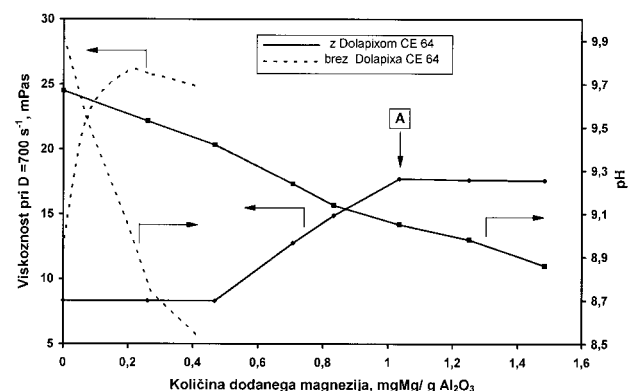
Vpliv različnih elektrolitov na dispergent (polielektrolit) smo ugotavljali s polielektrolitsko titracijo. V ta namen smo pripravili razredene vodne raztopine dispergenta ( $1 \text{ g l}^{-1}$ ), ki smo mu dodali elektrolit. pH smo spreminjali z dodatkom HCl in  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Kot titracijsko sredstvo smo uporabili  $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  raztopino cetiltrimetilamonijevega bromida (CTAB, Aldrich).

Zeta potencial delcev smo merili po metodi elektroforeze (Zeta-sizer MK II, Malvern Instruments, Anglija).

Metoda ne omogoča merjenja realnih (koncentriranih) suspenzij. Zato je pri tej metodi medij, v katerem se gibljejo delci v električnem polju, bistvenega pomena. Pri naših meritvah smo kot medij uporabili bister supernatant, ki smo ga pripravili s centrifugiranjem suspenzije določene sestave. Dobljeni rezultati so povprečne desetih meritev pri konstantnih razmerah (pH, sestava). Pri suspenzijah smo merili pH ter viskoznost, in sicer z rotacijskim viskozimetrom HAAKE VT500, pri čemer smo uporabili merilni sistem MV-1. Sedimentacijski volumen smo ugotovili po enournem centrifugiranju suspenzije pri  $3000 \text{ obr min}^{-1}$  v 10 ml graduiranih epruvetah.

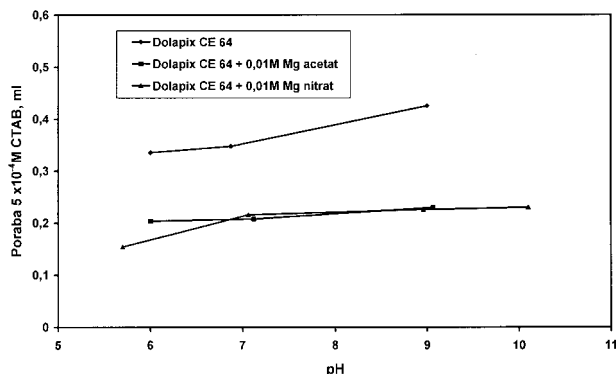
## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Zaradi lažjega spremljanja viskoznosti suspenzije po destabilizaciji smo pripravili osnovno suspenzijo s 15 vol.% glinice z dodatkom 0,4 mas.% polielektrolita Dolapix CE64. Tej suspenziji smo dodajali magnezijev acetat, pri čemer smo spremljali spreminjanje viskoznosti in pH suspenzije. Rezultati meritev, ki so prikazani na sliki 1, kažejo, da z naraščajočim dodatkom magnezijevega acetata pH suspenzije linearno pada od začetne vrednosti 9,68 na vrednost 8,86 pri dodatku magnezijevega acetata, ki ustreza  $1,5 \text{ mg Mg/g Al}_2\text{O}_3$ . Za primerjavo sta na isti sliki prikazani tudi spremembi viskoznosti in pH suspenzije brez dodanega deflokulanta. Tudi v tem primeru se pH spreminja skoraj linearno, vendar je sprememba pH mnogo hitrejša, prav tako kot naraščanje viskoznosti, ki je pri  $0,21 \text{ mg Mg/g Al}_2\text{O}_3$  doseže maksimalno vrednost. Nekoliko drugače se spreminja viskoznost deflokulirane suspenzije (Dolapix CE64), ki ob manjših dodatkih magnezijevega acetata najprej ostaja nespremenjena, nato se pri koncentraciji približno  $0,4 \text{ mg Mg/g Al}_2\text{O}_3$  hitro povečuje in pri cca.  $1 \text{ mg Mg/g Al}_2\text{O}_3$  doseže maksimalno vrednost, ki se z nadaljnjim dodajanjem magnezijevega acetata tudi ne spreminja več.



Slika 1: Spreminjanje viskoznosti in pH dispergirane suspenzije (z Dolapixom CE64 in brez njega) s 15 vol.% glinice v odvisnosti od količine dodanega magnezijevega acetata

Figure 1: Variation of viscosity and pH of dispersed suspension (15 vol.% of solid) with amount of added magnesium acetate. Suspensions were prepared with and without Dolapix CE64

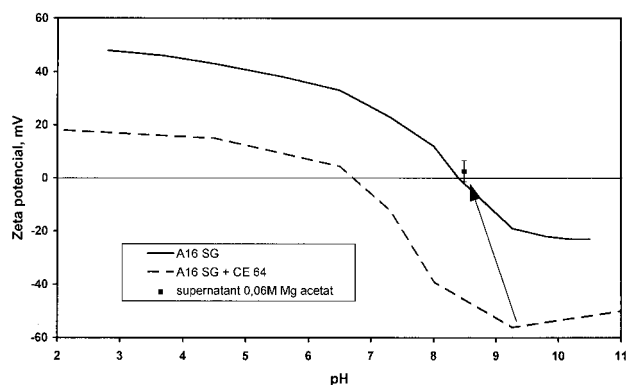


**Slika 2:** Rezultati polielektrolitske titracije dispergenta Dolapix CE64 ( $c = 1 \text{ gl}^{-1}$ ) in z magnezijevim acetatom (0,01 M), magnezijevim nitratom (0,01 M) in kalijevim kloridom (0,1 M)

**Figure 2:** Results of polyelectrolytic titration of dispersant Dolapix CE64 ( $c = 1 \text{ gl}^{-1}$ ) and with magnesium acetate (0,01 M), magnesium nitrate (0,01 M) and potassium chloride (0,1 M)

Ob predpostavki, da polielektrolit Dolapix CE64 vsebuje površinsko aktivne kationske in anionske skupine, je zelo verjetno, da so na površino delcev vezane kationske skupine, ker je pri lastnem pH suspenzije naboj na delcih negativen. Anionske skupine so proste in povečujejo naboj na delcih. Po dodatku magnezijevega acetata se magnezijevi ioni lahko vežejo na proste anionske skupine polielektrolita ali na površino delcev glinice. S polielektrolitsko titracijo raztopine Dolapixa CE64 v prisotnosti magnezijevega acetata in nitrata (**slika 2**) smo potrdili, da je število disociiranih anionskih skupin v raztopini manjše zaradi adsorpcije magnezijevih ionov na disociirane anionske skupine, medtem ko vrsta aniona nima opaznega vpliva. Adsorpcijo magnezijevih ionov na površino delcev glinice pa dokazuje sprememba pH suspenzije<sup>3</sup>, ki ni vsebovala polielektrolita.

Nespremenjeno za-etenno viskoznost suspenzije (**slika 1**), pripravljene s polielektrolitom pripisujemo, ad-



**Slika 3:** Odvisnost zeta potenciala delcev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A16 SG) v odvisnosti od pH v destilirani vodi brez dispergenta Dolapix CE64 in z njim. To-ka na diagramu je zeta potencial delcev v to-ki A na **sliki 1**

**Figure 3:** Dependence of zeta potential of alumina particles (A16 SG) in dependence of pH in distilled water with and without Dolapix CE64. The point on diagram represents zeta potential of particles at point A on **figure 1**

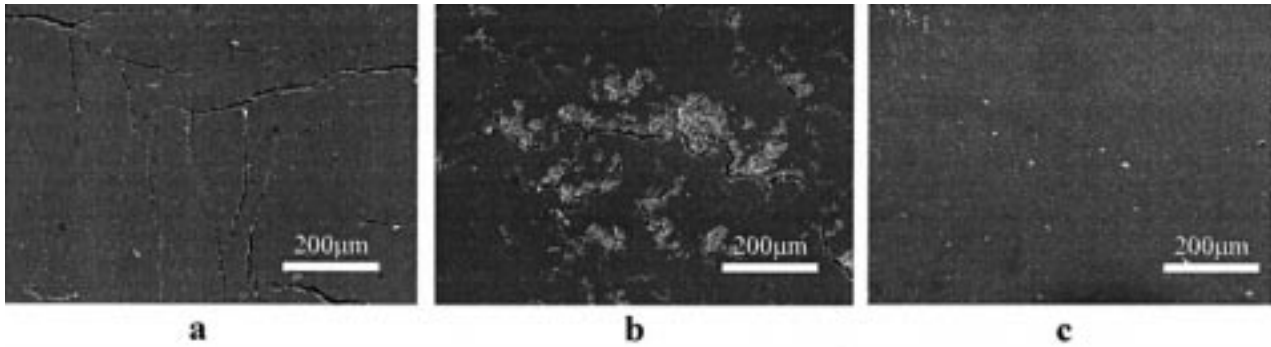
sorpciji magnezijevih ionov na anionske skupine prebitnega deflokulanta. Ker se pH o-itno hitreje spreminja z adsorpcijo magnezijevih ionov na površino delcev glinice, kaže, da je polielektrolit trdno vezan na površino in ga magnezijevi ioni ne izpodrivajo.

Nadalje predvidevamo, da pri-nej viskoznost suspenzije narašča, ko se za-nej magnezijevi ioni adsorbirajo na anionske skupine dispergenta, vezanega na površino delcev. Poleg tega se magnezijevi ioni delno vendarle lahko adsorbirajo tudi na površino delcev. Pri tem se spreminja pH, ki se približuje izoelektroni to-ki glinice in suspenzija postaja vedno bolj destabilizirana. Ko je nevtraliziran celoten dispergent, doseže viskoznost suspenzije maksimalno vrednost, ki ostaja praktično konstantna, kljub spreminjanju pH.

Ne glede na pravilnost gornjih predpostavk ostaja dejstvo, da se v območju 0,4-1 mg Mg/g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeta potencial zmanjšuje in se pri večji koncentraciji magnezijevega acetata ne spreminja več, -eprav se pH suspenzije še zmanjšuje. Pri 1 mg Mg/g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  so delci v suspenziji destabilizirani, vprašanje pa je, ali gre za flokulacijo (zeta potencial = 0) ali koagulacijo (zeta potencial  $\leq 0$ ). Shematično je potek destabilizacije prikazan s puščico v diagramu zeta potencial-pH za glinico v vodi z Dolapixom CE64 in brez njega (**slika 3**). Z meritvami zeta potenciala (**slika 3**) smo sicer potrdili, da je vrednost zeta potenciala delcev zelo majhna, 'al pa je natančnost meritve premajhna, da bi lahko z gotovostjo eno od obeh možnosti izključili. Zato smo si pri reševanju dileme pomagali z meritvami sedimentacijskega volumna po centrifugiranju<sup>4</sup> in z ugotavljanjem elastičnosti oz. plastičnosti nasičenih trdnih teles. Iz meritev sedimentacijskih volumnov, ki jih prikazuje **slika 4**, bi lahko sklepali, da so delci v suspenziji bližje flokuliranemu stanju, saj sta

**Slika 4:** Višina sedimenta suspenzij po centrifugiranju in ustrezen volumski delež suhe snovi v sedimentu. Z Dolapixom CE64: A-dispergirana suspenzija; B-flokulirana suspenzija; C-destabilizirana suspenzija, Mg-acetat; in brez dispergenta: D-dispergirana suspenzija; E- koagulirana suspenzija, KCl; F - flokulirana suspenzija; G - destabilizirana suspenzija, Mg-acetat

**Figure 4:** The height of sediment of slurries after centrifugation and corresponding volume fraction of solid in sediment. With Dolapix CE64: A-dispersed suspension; B-flocculated suspension; C-destabilised suspension, Mg-acetate. Without dispersant: D-dispersed suspension; E-koagulated suspension, KCl; F - flocculated suspension; G-destabilised suspension, Mg-acetate

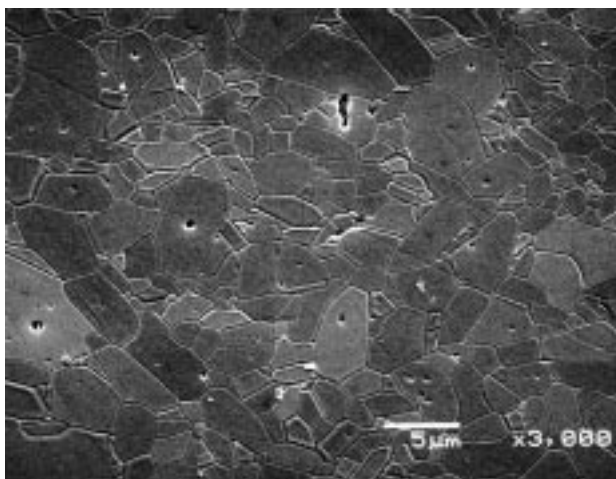


**Slika 5:** Mikrostrukture izostatsko dostisnjenih vzorcev po sintranju pri 1580°C, 2h; a-dispergirana suspenzija, b- flokulirana suspenzija in c-destabilizirane suspenzija(Mg- acetat)

**Figure 5:** Microstructure of isostatically pressed sample after sintering at 1580°C, 2h; a-dispersed suspension, b-flocculated suspension and c-destabilised suspension (Mg-acetate)

sedimentacijska volumna flokulirane suspenzije in suspenzije, destabilizirane z magnezijevim acetatom, skoraj enaka. Posnetki SEM sintranih, izostatsko dostisnjenih nasi-enih teles (**slika 5**) pa ka'ejo, da so vzorci, pripravljene iz dispergirane in flokulirane suspenzije, razpokani (elasti-no vedenje), medtem ko so vzorci, destabilizirani z magnezijevim acetatom nerazpokani, kar ka'e na plasti-no deformacijo. Na osnovi tega domnevamo, da delujejo med delci (ibke odbojne sile kratkega dosega, ki povzro-ijo destabilizacijo suspenzije, ki omogo-a plasti-no deformiranje nasi-enih trdnih teles.

V **tabeli 1** so zbrani rezultati meritev zelenih in sintranih gostot ter upogibne trdnosti sintranih vzorcev. Zaradi nizkega pritiska brizganja in s tem nizkih zelenih gostot pride pri sintranju do velikega skr-ka in ni' jih sintranih gostot. Mikrostruktura vzorca pripravljene iz destabilizirane suspenzije z magnezijevim acetatom in izostatsko dostisnjene (**slika 6**), ka'e, da je po destabilizaciji suspenzije z acetatom nastalega magnezijevega



**Slika 6:** Mikrostruktura sintranega izostatsko dostisnjene surovca, pripravljene iz destabilizirane suspenzije z magnezijevim acetatom

**Figure 6:** Microstructure of sintered isostatically pressed sample, prepared from dastabilised suspension with magnesium acetate

oksida premalo za hitrejše zgo{-evanje in kontrolirano rast zrn med sintranjem. V tem primeru je tudi velikost zrn ve-ja in gostota ni'ja. Kljub temu so upogibne trdnosti sintranih vzorcev relativno zelo visoke glede na gostoto.

**Tabela 1:** Relativne zelene in sintrane gostote ter upogibne trdnosti sintranih vzorcev oblikovanih iz razli-nih suspenzij

**Table 1:** Relative green densities, sintered densities and flexural strength of sintered samples, prepared from different suspensions

Vrsta suspenzije	Zelena gostota,%	Zelena gostota, izostatsko dostisnjena,%	Sintrana gostota,%	Upogibna trdnost,MPa
dispergirana	58,8	59,7	98,3	394
flokulirana	49,7	55,1	97,4	383
koagulirana	48,6	48,8	97,6	382

#### 4 SKLEPI

Deflokulirano suspenzijo glinice v vodi smo destabilizirali z dodatkom magnezijevega acetata, kar so potrdile meritve viskoznosti suspenzije in zeta potenciala delcev. Rezultati meritev sedimentacijskih volumnov po centrifugiranju ka'ejo, da so delci v suspenziji flokulirani, medtem ko plasti-nost izostatsko dostisnjenih nasi-enih teles ka'e na koagulacijo suspenzije oz. na prisotnost (ibkih odbojnih sil kratkega dosega med delci v suspenziji, ki omogo-ajo plasti-no deformacijo. Zato na osnovi dosedanjih rezultatov ne moremo z gotovostjo trditi, kak{ne sile delujejo med delci v destabilizirani suspenziji.

Mikrostrukture sintranih vzorcev ka'ejo, da koli-ina magnezijevega oksida, nastalega iz magnezijevega acetata, ne zado{-a za hitrejše zgo{-evanje in kontrolirano rast zrn med sintranjem, zato bi bilo potrebno v suspenzijo dodati magnezijev oksid, ki bi vplival na nastanek primerne mikrostrukture in s tem na izbolj{anje lastnosti sintrane keramike.

## 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> F. F. Lange, Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 1, 3-15
- <sup>2</sup> B. V. Velamakanni, J. C. Chang, F. F. Lange, D. S. Pearson, New Method for Efficient Colloidal Particle Packing via Modulation of Repulsive Lubricating Hydration Forces, *Langmuir*, 6 (1990) 7, 1323-1325
- <sup>3</sup> R. J. Pugh, L. Bergstrom, The Uptake of Mg(II) on ultrafine  $\alpha$ -Silicon Carbide and  $\alpha$ -Alumina, *J. Colloid Interface Sci.*, 124 (1988) 2, 570-580
- <sup>4</sup> J. C. Chang, F. F. Lange, D. S. Pearson, Pressure Sensitivity for Particle Packing of Aqueous  $Al_2O_3$  Slurries vs. Interparticle Potential, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 5, 1357-60