

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej  
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

# REOLOGIA CERAMICZNYCH MAS LEJNYCH

ĆWICZENIE LABORATORYJNE  
(laboratorium 315, GTChem)

Prowadzący ćwiczenie: mgr inż. Michał Kukielski

Warszawa 2020

## 1. PODSTAWOWE ZAGADNIENIA Z REOLOGII

**Reologia** (grecki: rheos – prąd i logos – nauka) – nauka o płynięciu i deformacji wszystkich form materii pod wpływem naprężeń. Przedmiotem reologii są odkształcenia i przepływy materii. Reologię interesują ruchy jednych elementów ciała względem drugich. Zadaniem jej jest podanie relacji między określonymi rodzajami sił i odpowiadającymi im odkształceniemi (bądź ich pochodnymi w zależności od czasu). Jest to nauka podstawowa o dużym znaczeniu. Zachowaniem reologicznym jest pełzanie słupa betonowego pod własnym ciężarem, nierównomierne osadzanie się budynków w podłożu ilastym, odkształcanie się w rozmaity sposób wirującej części maszyny pod wpływem zmiennych obciążeń, wyciskanie pasty do zębów z tubki, malowanie ściany przy użyciu pędzla itp. Zachowaniem reologicznym jest również wytwarzanie mas ceramicznych, ich ujednorodnianie, nadawanie kształtu półfabrykatom, nanoszenie szkliv, deformacje wyrobów w trakcie suszenia, wypalania itp.

Jednym z parametrów, jakim zajmuje się reologia, jest **lepkość**, definiowana jako miara tarcia wewnętrznego płynu, czyli wielkość charakteryzująca opór, jaki występuje pomiędzy warstwami płynu przy ich przesuwaniu. Lepkość materiału zależy od jego składu a przede wszystkim od oddziaływań pomiędzy składnikami.

Z całości zagadnień fizycznych reologię wyodrębnił Max Reiner w latach 30-tych XX wieku. Pierwszy dokonał systematyki przepływów i odkształceń, mimo że czysto fizyczne podejście do zachowania reologicznego nie jest wystarczające do wyjaśnienia wielu zjawisk. Reologia jest nauką interdyscyplinarną. Jest ona rozwijana przez matematyków, fizyków, fizykochemików, inżynierów o różnej specjalności, biologów itp. Fakt ten powoduje duże zróżnicowanie w sposobie podejścia do zagadnień reologicznych i w metodach ich rozwiązywania. Stąd każda klasyfikacja badań reologicznych musi być do pewnego stopnia arbitralna. Można wyodrębnić cztery główne kierunki badań reologicznych:

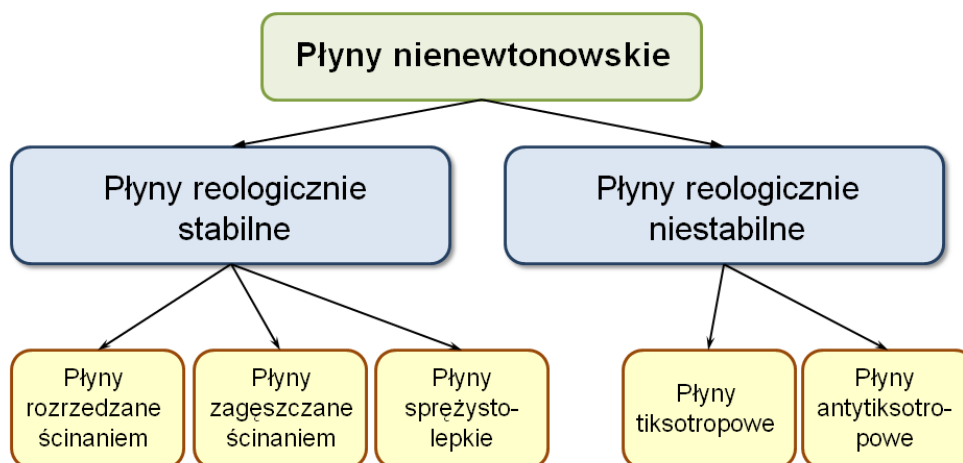
1. opis zjawisk makroskopowych zachodzących podczas odkształcania substancji (reologia fenomenologiczna lub makroreologia)
2. wyjaśnienie zjawisk makroskopowych na poziomie molekularnym lub nadmolekularnym (reologia strukturalna lub mikroreologia)
3. wyznaczanie doświadczalne stałych i funkcji charakteryzujących powyższe zjawiska (reometria)
4. zastosowanie praktyczne zaobserwowanych zjawisk i uzyskanych zależności (reologia stosowana).

Reologia w technologii ceramiki wyjaśnia szczegóły procesów wytwarzania mas, formowania oraz suszenia półfabrykatów ceramicznych. Umożliwia sterowanie tymi procesami w celu uzyskania możliwie optymalnych parametrów technicznych lub ekonomicznych. Reologia zawieszin ceramicznych jest ściśle powiązana z chemią powierzchni oraz wpływem określonych czynników chemicznych lub mechanicznych na wytwarzanie mikrostruktur i tekstur mas, produktów w stanie

surowym oraz gotowych tworzyw ceramicznych. Reologia w ceramice zajmuje się ciałami rzeczywistymi, które są przeważnie układami dyspersyjnymi, składającymi się z dwóch lub więcej faz ciała stałego i cieczy, z występowaniem fazy gazowej. Większość z nich stanowią zawiesiny i emulsje. W zależności od udziału fazy ciekłej (rozpuszczalnika) zawiesiny będą zachowywać się podobnie jak ciała stałe lub podobnie jak ciecz. W zakresie pośrednim zmiana własności będzie zależeć od wielu czynników dodatkowych.

## 2. POMIARY REOLOGICZNE

Pomiary właściwości reologicznych mas lejnych, czyli m.in. ich lepkości, tiksotropii, wyznaczenie krzywych płynięcia, jest jedną z najbardziej użytecznych metod badania jakości ceramicznych mas lejnych. Właściwości reologiczne mogą być mierzone przy pomocy wiskozymetru (reometru), który pozwala na uzyskiwanie znacznych zmian szybkości ścinania. Ceramiczne masy lejne zaszeregować można do płynów nienewtonowskich tzn. takich, których lepkość nie jest wartością stałą w danej temperaturze i ciśnieniu, ale zależy od szybkości i/lub czasu ścinania. W ogólnym przypadku jest ona zależna od szybkości i/lub czasu ścinania oraz stopnia upłynnienia masy. Jednakże wśród płynów nienewtonowskich wyróżnić możemy kilka grup, których klasyfikację przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Klasyfikacja płynów nienewtonowskich.

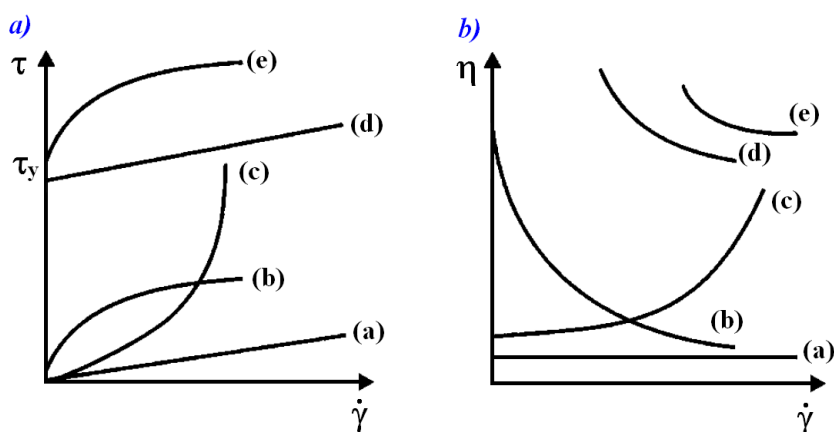
Właściwości płynów reologicznie stabilnych nie są funkcją czasu, natomiast płyny reologicznie niestabilne zmieniają swoje właściwości w czasie ścinania. W obrębie płynów reologicznie stabilnych można wyróżnić trzy grupy. Do pierwszej grupy zalicza się płyny nienewtonowskie **rozrzedzane ścinaniem** (nazywane także **pseudoplastycznymi**), których lepkość maleje ze wzrostem szybkości ścinania. Drugą grupę stanowią płyny nienewtonowskie **zagęszczane ścinaniem** (nazywane także **dylatancyjnymi**), których lepkość w warunkach stałej temperatury rośnie ze wzrostem szybkości ścinania. Na właściwości rozrzedzania lub zagęszczania ścinaniem może się nakładać jeszcze jedna cecha płynu, a mianowicie granica płynięcia. Jest to graniczna wartość naprężenia stycznego, po

przekroczeniu której płyn zaczyna płynąć. Płyny z granicą płynięcia zwane są również płynami **plastycznolepkimi**.

Do trzeciej grupy płynów należą płyny **sprężystolepkie**, które oprócz cech typowo lepkich charakterystycznych dla cieczy, wykazują właściwości sprężyste typowe dla ciał stałych. Podstawową cechą odróżniającą płyn sprężystolepki od płynu lepkiego jest występowanie częściowego sprężystego powrotu odkształcenia po usunięciu przyłożonego naprężenia stycznego powodującego odkształcenie. Natomiast zasadniczą cechą odróżniającą płyn sprężystolepki od ciała sprężystego jest występowanie przepływu, czyli nieodwracalnego, postępującego w czasie odkształcenia.

W obrębie płynów reologicznie niestabilnych można wyróżnić dwie grupy: płyny **liksotropowe** (w warunkach izotermicznego przepływu/deformacji płynu ze stałą szybkością ścinania naprężenie styczne maleje z upływem czasu, a więc lepkość płynu maleje z czasem) oraz płyny **antyliksotropowe** (przy stałej szybkości ścinania naprężenie styczne przy deformacji płynu rośnie z upływem czasu, a więc jego lepkość wzrasta z czasem). W przypadku płynów reologicznie niestabilnych, przy zmniejszaniu szybkości ścinania (lub kiedy układ pozostawi się w spokoju) następuje odbudowanie wcześniej uszkodzonej struktury. Na wykresie otrzymuje się tzw. pętlę histerezy.

Do charakteryzowania płynów stosuje się pomiary reometryczne, które polegają na określaniu odpowiadających sobie wartości naprężenia stycznego  $\tau$  i szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ . Uzyskane wyniki można przedstawić na wykresie będącym zależnością  $\tau = f(\dot{\gamma})$  i wykres taki nosi nazwę **krzywej płynięcia** lub jako zależność lepkości płynu  $\eta$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ , czyli  $\eta = f(\dot{\gamma})$  i wykres taki nosi nazwę **krzywej lepkości**. Krzywe płynięcia i krzywe lepkości możliwych typów płynów wśród zawiesin koloidalnych przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. a) Krzywe płynięcia b) Krzywe lepkości zawiesin koloidalnych:

- (a) płyn newtonowski (b) płyn nienewtonowski rozrzedzany ścinaniem
- (c) płyn nienewtonowski zagęszczany ścinaniem (d) płyn plastycznolepki Bingham
- (e) nieliniowy płyn plastycznolepki.

Zachowanie się zawieszin ceramicznych pod wpływem ścinania, a więc kwestia z którą grupą płynów omówionych powyżej będziemy mieć do czynienia, zależy w dużym stopniu od składu zawiesiny i od właściwości fizykochemicznych jej składników. Do najważniejszych czynników wpływających na właściwości reologiczne zawieszin zaliczyć można:

- 1) stężenie proszku ceramicznego
- 2) kształt, rozmiary i rozkład wielkości ziaren proszku
- 3) rodzaj substancji upłynniających i stabilizujących
- 4) rodzaj rozpuszczalnika.

Stężenie proszku ceramicznego wpływa na oddziaływania między ziarnami, ich koagulację oraz tworzenie agregatów ziarnowych. Kształt, rozmiary i rozkład ziarna wpływają na lepkość zawiesiny w całym zakresie szybkości ścinania. Ziarna o kształcie płytkowym lub podłużnym powodują większe zaburzenia przepływu niż ziarna kuliste. Substancje upłynniające i stabilizujące zawieszinę ceramiczną modyfikują właściwości fazy ciągłej oraz oddziaływania pomiędzy ziarnami proszku ceramicznego. Związki mające wpływ na potencjał elektrokinetyczny wpływają na zmianę lepkości zawiesiny i mogą ją obniżyć nawet 100-krotnie. Rozpuszczalnik wpływa m.in. na energię potencjalną oddziaływania między ziarnami, a zatem na lepkość zawiesiny.

### **3. CERAMICZNE MASY LEJNE**

Masy ceramiczne tworzą mieszaniny wodne (lub układy niewodne) minerałów ilastych, proszków nieplastycznych i różnych dodatków modyfikujących. Konsystencja mas określa sposób formowania z nich wyrobów, który w dużym stopniu określa strukturę i teksturę produktu ceramicznego w stanie surowym. Ze względu na zawartość wilgoci masy ceramiczne można podzielić na:

- lejne
- plastyczne
- sypkie.

Charakterystyka reologiczna poszczególnych mas jest różna i zależy nie tylko od udziału fazy ciekłej, ale i od wielu czynników związanych ze specyfiką formowania. Odpowiednio do konsystencji mas, formowanie półfabrykatów można wykonać z mas lejnych, plastycznych lub sypkich.

#### **3.1. ODDZIAŁYWANIA W UKŁADZIE FAZA STAŁA - CIECZ**

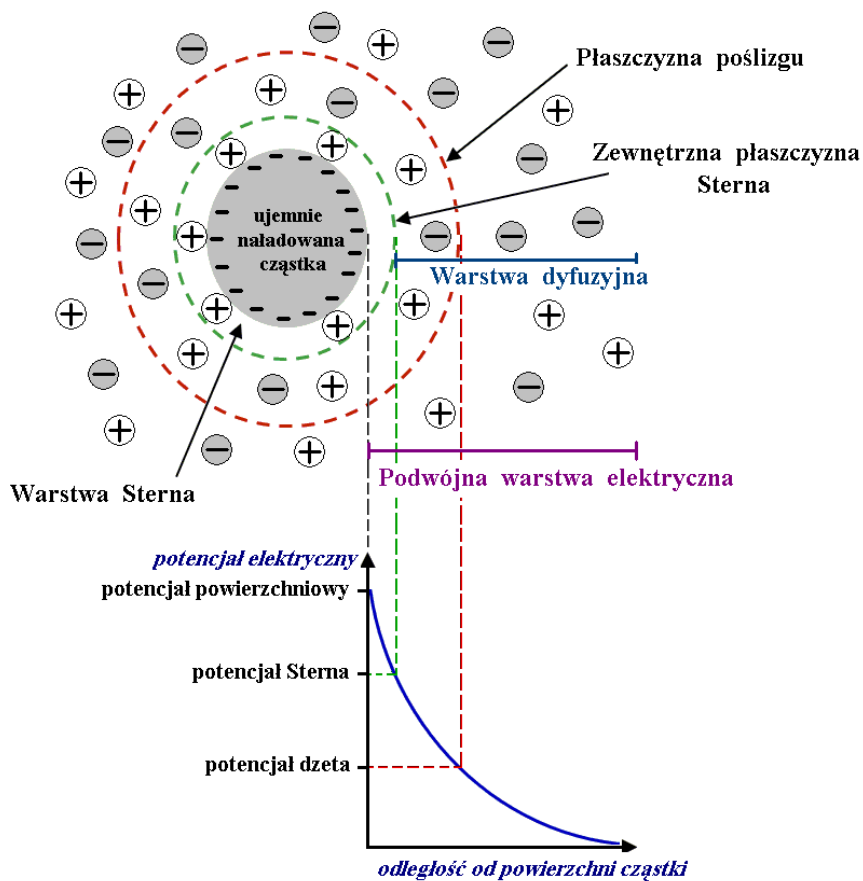
Masy lejne sporządza się korzystając z wykazywanej przez zawiesziny minerałów ilastych i innych drobnodispersyjnych surowców ceramicznych właściwości upłynniania się pod wpływem dodatku niewielkich ilości odpowiednio dobranych połączceń. W roztworach koloidalnych, czyli również w ceramicznych masach lejnych, gdzie jest pożądanym wysokie stężenie fazy stałej, cząstki oddziałują wzajemnie na siebie. Występować mogą trzy rodzaje oddziaływań:

- a) przyciąganie siłami van der Waalsa,

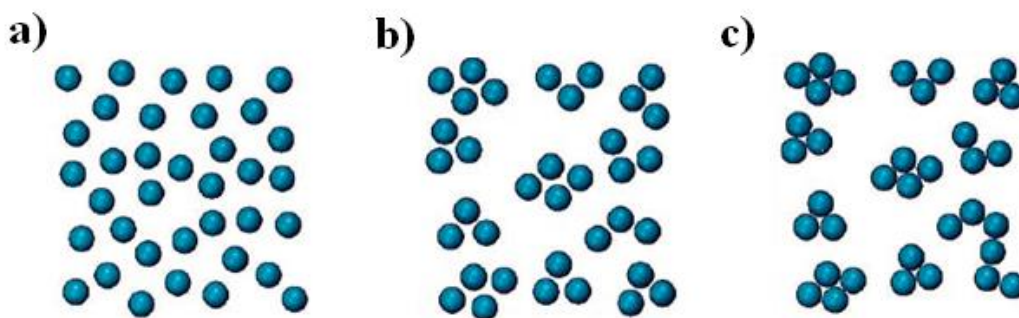
- b) kulombowskie przyciąganie i odpychanie,
- c) siły odpychania powstające w wyniku solwatacji, tworzenia się warstw adsorpcyjnych.

Gdy zanurza się cząstkę w roztworze wodnym, zachodzi hydratacja powierzchni, dysocjacja i wymiana jonów pomiędzy fazami, aż do ustalenia się stanu równowagi. Na powierzchni ziaren tlenku jony metalu nie są w pełni wysyczone koordynacyjnie. W związku z tym, w obecności wody zachodzi hydratacja powierzchni, w wyniku której do każdego jonu metalu na powierzchni cząstki przyłącza się grupa hydroksylowa. Na tak pokrytej grupami hydroksylowymi powierzchni tlenku metalu, za pomocą wiązań wodorowych adsorbują się kolejne cząsteczki wody. Efektem tych procesów jest między innymi powstanie podwójnej warstwy elektrycznej (Rys. 3.). Cząstki koloidalne mają skłonność do łączenia się w większe agregaty, dążąc do zmniejszenia całkowitej powierzchni granicy faz, a tym samym energii całego układu (Rys. 4.).

Układ dyspersyjny jest więc zawsze układem niestałym, jednak prędkość łączenia się zależy od prawdopodobieństwa wzajemnego zderzenia się dwóch cząstek, przy którym cząstki przybliżają się do strefy działania przyciągania siłami van der Waalsa. Prawdopodobieństwo to zmniejsza się, gdy cząstki mają jednakowy ładunek elektryczny. Jeżeli dwie cząstki zbliżają się do siebie tak, że ich podwójne warstwy elektryczne się przenikają, pojawiają się między nimi siły odpychania, które są tym większe im mniejsze są odległości między cząstkami. W zależności od tego, która z sił odpychania czy przyciągania przeważy, następuje peptyzacja lub koagulacja układu koloidalnego. Zależy to przede wszystkim od grubości podwójnej warstwy elektrycznej. Im jest ona cieńsza, tym bardziej cząstki mogą się zbliżyć do siebie, zanim dojdzie do wzajemnego odpychania. Jeżeli odległość staje się mniejsza niż zasięg działania sił przyciągania van der Waalsa, cząstki łączą się i dochodzi do koagulacji, natomiast, jeżeli warstwa podwójna jest dostatecznie szeroka, cząstki nie mogą zbliżyć się do zasięgu sił przyciągających na tyle, aby te mogły przeważać siły odpychania i wtedy następuje peptyzacja.



Rys. 3. Schemat budowy podwójnej warstwy elektrycznej.



Rys. 4. Stan zawiesiny koloidalnej w zależności od energii całkowitej układu  
 a) stan speptyzowany (zawiesina stabilna) b) stan słabej flokulacji cząstek  
 c) koagulacja cząstek (zawiesina niestabilna).

W 1952 roku Overbeek wykazał, że grubość  $L$  dyfuzyjnej warstwy podwójnej przedstawiona może być następującym wyrażeniem:

$$L = \frac{\varepsilon \cdot k \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot \sum c_i z_i^2}$$

gdzie:  $\varepsilon$  - stała dielektryczna cieczy;  $k$  - stała Boltzmanna;  $T$  - temperatura absolutna;  $e$  - ładunek elektronu;  $c$  - stężenie przeciwjonów [jony/cm<sup>3</sup>] będących na stopniu utlenienia  $z$ .

Równanie to ukazuje silny wpływ stopnia utlenienia jak również stężenia kationów adsorbowanych na powierzchni ujemnie naładowanej cząstki fazy stałej na grubość dyfuzyjnej warstwy podwójnej. Zatem przez dodatek pewnych elektrolitów można wpływać na procesy zachodzące w układzie koloidalnym. Na tym właśnie opiera się teoria upłynniania ceramicznych mas lejnych.

Wpływ kationów na grubość podwójnej warstwy dyfuzyjnej najczęściej jest mierzony przez pomiar stężenia, które jest potrzebne, aby spowodować koagulację. Następuje ona wtedy, gdy dodana zostanie taka ilość elektrolitu, że jego stężenie przekroczy tzw. wartość koagulacyjną lub próg koagulacji. Warstwa podwójna jest wtedy tak zawężona, że siły przyciągania van der Waalsa pokonują siły odpychania warstwy podwójnej. Optimum upłynniania występuje przy stężeniu nieco mniejszym od wartości koagulacyjnej. Stwierdzono doświadczalnie, że wartość koagulacyjna dla kationów:

- na pierwszym stopniu utlenienia wynosi od 25 do 150 mmol/l,
- na drugim stopniu utlenienia wynosi od 0,5 do 2 mmol/l,
- na trzecim stopniu utlenienia wynosi od 0,01 do 0,1 mmol/l.

Ta zależność wartości koagulacyjnej od stopnia utlenienia jest znana jako reguła Schulzego i Hardy'ego. Jest ona zgodna z przewidywanym wpływem stopnia utlenienia przeciwjonów na podwójną warstwę elektryczną. Jest ona tym szersza im niższy stopień utlenienia kationu. Dlatego najlepszego upłynniania układów koloidalnych można spodziewać się w obecności dużych kationów na pierwszym stopniu utlenienia. Na drodze eksperymentalnej ułożono kationy i aniony w kierunku wzrastającej aktywności koagulacyjnej otrzymując tzw. szereg E. Hofmeistera:

**kationy:**  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{H}^+$

**aniony:** cytrynianowy < octanowy < mrówczanowy < siarczanowy (VI) <  
< azotanowy (V) < bromkowy < chlorkowy

W przypadku wodnej zawiesiny np. tlenku glinu można obniżyć jej lepkość, czyli rozszerzyć osłonę elektryczną i podwyższyć potencjał zeta przez wymianę jonów  $\text{H}^+$  na  $\text{Na}^+$  lub  $\text{NH}_4^+$ .

Dzięki kontroli właściwości reologicznych można uzyskać stabilną zawiesinę ceramiczną, a co za tym idzie jednorodne elementy ceramiczne o dobrych właściwościach zarówno przed, jak i po procesie spiekania. Przykładowo, nieodpowiednie dobranie składu ceramicznej masy lejnej, powodujące jej zbyt wysoką lepkość prowadzi do niedokładnego wypełnienia formy, a w konsekwencji tylko do częściowego odwzorowania kształtu formy. Powstały element ceramiczny musi zatem zostać odrzucony w toku produkcyjnym, gdyż nie spełnia podstawowego wymogu, jakim jest ściśle określona geometria kształtu. Z drugiej strony, przygotowanie masy lejnej w stanie jej maksymalnego upłynnienia, czyli o bardzo niskiej lepkości, skutkuje m.in. trudnościami z oddawaniem wody podczas suszenia, a uzyskane odlewy (mimo znacznej twardości) są kruche



i trudne do dalszej obróbki. Przygotowując ceramiczne masy lejne należy pamiętać (oprócz spełnienia kilku czynności technologicznych) o tym, że surowiec powinien charakteryzować się odpowiednim rozmiarem ziaren (przynajmniej część z nich w zakresie rozmiarów ziaren koloidalnych) oraz na ziarnach powinny występować jednoimienne ładunki elektryczne. Konieczna jest także wymiana naturalnie występujących jonów na powierzchni ziaren na jony podwyższające potencjał elektrokinetyczny (kationy o wyższym stopniu utlenienia na kationy na pierwszym stopniu utlenienia).

### **3.2. STOSOWANE DO UPŁYNNIENIA SUBSTANCJE I ICH WŁAŚCIWOŚCI**

Dla stałego stężenia fazy stałej stopień upłynnienia zależy przede wszystkim od udziału frakcji najdrobniejszej, jej składu surowcowego i od właściwego dobrania środków upłynniających. Masy podatne na działanie środków upłynniających wymagają niewielkich dodatków elektrolitów, zwykle około 0,25 %<sub>wag.</sub>, dla trudno upłynniających się, dodatek ten wzrasta do ponad 1 %<sub>wag.</sub>. Każdy surowiec i masa wymagają innej ilości a często i innego rodzaju środka upłynniającego.

W upłynnianiu ceramicznych mas lejnych stosowane są liczne środki upłynniające, wśród których do najczęściej stosowanych w przypadku zawiesin z tlenku glinu można wymienić: sól amonową poli(kwasu metakrylowego) o nazwie handlowej Darvan C, kopolimer poli(kwasu metakrylowego) i glikolu polietylenowego, sól amonową poli(kwasu akrylowego) o nazwie handlowej Duramax D3005 czy poli(metakrylan sodu) o nazwie handlowej Dolapix CE64. Nową grupę związków stabilizujących ceramiczne masy lejne stanowią sacharydy oraz ich pochodne. Ponadto w upłynnianiu surowców ceramicznych stosuje się:

#### **1. Węglan sodu**

Do upłynnienia stosuje się sodę kalcynowaną. Soda łatwo adsorbuje dwutlenek węgla z powietrza i w razie dostępu wilgoci znaczna jej ilość przechodzi w NaHCO<sub>3</sub>, który ma właściwości koagulowania ziaren masy. Stosowanie samej sody do upłynnienia sprzyja występowaniu struktury tiksotropowej w masie. Odlewy z takiej masy są miękkie, często o nierównej powierzchni. Wysokie napięcie powierzchniowe mas upłynnianych samą sodą sprzyja zatrzymywaniu pęcherzyków powietrza w masie i w wyniku tego pojawieniu się dodatkowych wad. Sam węglan sodu stosuje się do upłynnienia mas zawierających surowce z dużą ilością frakcji koloidalnej i nie wykazujących właściwości kwaśnych.

#### **2. Krzemiany sodu - szkło wodne**

Masy upłynniane samym szkłem wodnym mają skłonność do sedymentacji ziaren grubszych. (brak struktury tiksotropowej). Środek ten jest bardziej odpowiedni dla upłynniania mas o mniejszej zawartości surowców ilastych łatwo wykruszających się na krawędziach. Dla mas upłynnianych krzemianem sodu charakterystyczna jest mała prędkość formowania, a w przypadku mas zawierających w składzie gliny plastyczne obserwuje się zwiększenie przyczepności wyrobów do powierzchni formy i wydłużenie czasu jego suszenia.

### **3. Monosacharydy**

Monosacharydy i ich pochodne są dobrymi upłynniaczami nanoproszków ceramicznych. Przykładowo dodatek D-fruktozy do masy lejnej może zmniejszać jej lepkość poprzez adsorpcję sacharydu na powierzchni cząstek proszku i uwalnianie wody związanej fizycznie. Zmniejsza to grubość warstw wody otaczającej ziarno proszku, przez co warstwy te przestają na siebie zachodzić i w rezultacie lepkość zawiesiny się zmniejsza.

### **4. Poliakrylan sodu lub amonu (np. Dispex A40 - niskopolimeryzowany poliakrylan amonu) oraz polikarboksylany (np. Syntran)**

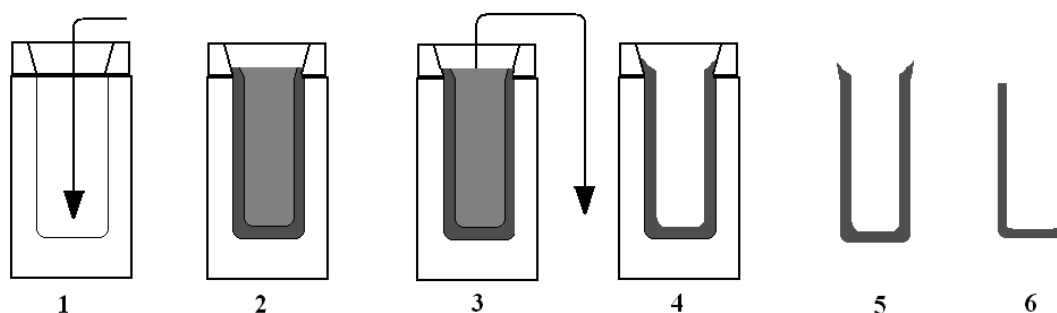
Upłynniamy i stabilizują praktycznie wszystkie masy zawierające w swoim składzie surowce ilaste i nieplastyczne.

## **4. FORMOWANIE Z MAS LEJNYCH**

Formowanie jest jednym z najważniejszych etapów procesu wytwarzania wyrobów ceramicznych, w którym nieskonsolidowany ceramiczny materiał wyjściowy zostaje przekształcony w zwarty, zagęszczony półprodukt o określonej geometrii i mikrostrukturze. Uformowany element jest następnie poddawany procesowi spiekania w wysokich temperaturach, pod wpływem którego uzyskuje on właściwości typowe dla tworzyw ceramicznych.

### **4.1. ODLEWANIE Z GĘSTWY**

Proces odlewania z gęstwy (*ang. slip casting*) składa się z kilku etapów. W pierwszym etapie ceramiczna masa lejna jest wylewana do porowatej, wieloczęściowej formy, przeważnie gipsowej. Masę lejną stanowi wodna zawiesina proszku lub mieszaniny proszków ceramicznych o odpowiedniej wielkości ziaren wraz z dodatkami, takimi jak środki upłynniamy, zwilżające, substancje przeciwpienne itp.



1 - napelnianie formy

2 - tworzenie się ścianki półfabrykatu

3 - usunięcie nadmiaru masy lejnej

4 - odlew nadający się do wyjęcia

5 - obróbka półproduktu

6 - gotowy półprodukt

**Rys. 5. Etapy jednostronnego procesu formowania w przypadku użycia formy gipsowej.**

Następnie, w wyniku działania sił kapilarnych w porach formy (podciśnienie) z zawiesiny usuwana jest woda, przez co następuje zagęszczenie cząstek stałych, począwszy od powierzchni granicznej forma / masa lejna. Napelnioną formę zostawia się na określony czas potrzebny do osadzania się czerepu. Tworzy się więc półprodukt w postaci negatywu odwzorowania formy roboczej. Po utworzeniu się ścianek o żądanej grubości formę odwraca się i wylewa się nadmiar masy. Wyrób pozostawia się w formie jeszcze przez pewien czas, w celu podsuszenia i uzyskania odpowiedniej wytrzymałości, umożliwiającej wyjęcie go z formy. Etapy formowania metodą odlewania z gęstwy zobrazowano na Rys. 5.

W przybliżeniu proces formowania z mas lejnych w formach porowatych jest odwodnieniem masy. Stopniowe narastanie sztywnej warstwy w czasie sugeruje, że prędkość usuwania wody z masy jest ważnym czynnikiem. Objętość wody usuwana z masy w celu wytworzenia określonej grubości odlewu, jest zwykle mniejsza od całkowitej objętości porów formy. Dla dostatecznie dużej formy można przyjąć, że ciśnienie ssania kapilarnego powinno być stałe.

#### 4.2. TAPE CASTING

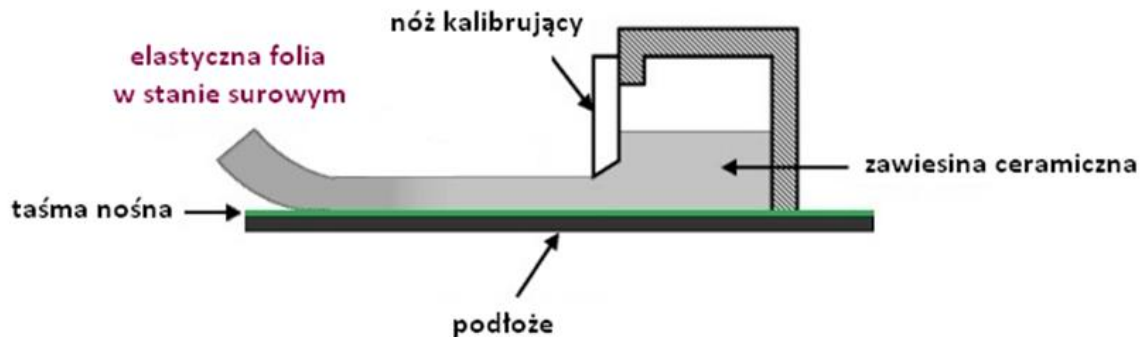
Jedną z odmian formowania z mas lejnych jest **odlewanie folii** (*ang. tape casting*), mające na celu uzyskanie cienkich, elastycznych, wielkopowierzchniowych taśm ceramicznych. W metodzie tej, na przesuwaną się folię nośną (zazwyczaj z tworzywa sztucznego) wylewa się masę lejną opartą na wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych o wysokiej lotności, np. etanolu, ketonie metylo-etylowym, toluenie itp. Grubość odlewanej folii reguluje się ustawieniem noża kalibrującego i na ogół waha się ona w granicach 0,01–1,0 mm przy szerokości nawet do 2 m.

W skład przygotowanej gęstwy najczęściej wchodzi takie składniki jak:

- proszek ceramiczny, np.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BeO}$ , itp.
- rozpuszczalnik
- spoiwo

- plastyfikator
- związki powierzchniowo czynne.

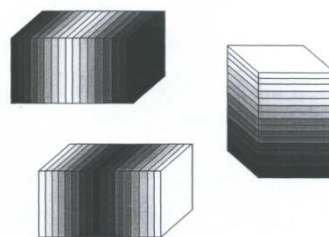
Taki skład masy zapewnić ma odpowiednie właściwości reologiczne, a także musi nadać surowej folii ceramicznej wymaganą elastyczność oraz wytrzymałość mechaniczną. Zasadę procesu otrzymywania folii metodą *tape casting* ilustruje Rys. 6.



**Rys. 6. Schemat odlewania folii ceramicznych metodą *tape casting*.**

W procesie przemysłowym, po wylaniu folii na podłoże przechodzi ona przez suszarkę tunelową, gdzie następuje odparowanie rozpuszczalników. Dzięki metodzie *tape casting* otrzymuje się kształtki o wysokiej gęstości i jednorodności po spiekaniu. Najczęściej wykorzystywana jest ona do produkcji płytek podłożowych dla układów scalonych, pamięci ferrytowych, elektrolitów stałych w ogniwach paliwowych, wielowarstwowych kondensatorów oraz różnego rodzaju ceramicznych mikrokonstrukcji.

Jedną z bardzo efektywnych metod modelowania struktury materiałów z gradientem funkcjonalnym jest otrzymywanie wielowarstwowych kształtek ceramicznych metodą laminowania odpowiedniej ilości i rodzaju folii ceramicznych. Metoda ta, ze względu na swoją prostotę, umożliwia uzyskanie kształtek zarówno o dowolnie założonej zmianie składu chemicznego warstw, jak i ich struktury. Schematycznie przedstawia to Rys. 7.



**Rys. 7. Możliwości modelowania struktury materiałów z gradientem funkcjonalnym z wykorzystaniem folii ceramicznych.**

### 4.3. PRZYGOTOWANIE MASY LEJNEJ

Podczas przygotowania ceramicznych mas lejnych konieczne są:

- a)** dokładna selekcja i przygotowanie surowców
- b)** określenie udziału każdego surowca
- c)** właściwe dobranie środków upłynniających pod względem rodzaju wzajemnych proporcji i ilości, zapewniające odpowiednią konsystencję masy lejnej przy możliwie najmniejszym udziale rozpuszczalnika
- d)** właściwy sposób sporządzania masy, kolejność dodawania składników: woda (całość wody przeznaczonej do przygotowania masy powinna być wprowadzona jednorazowo), elektrolit i inne dodatki, surowce plastyczne, surowce nieplastyczne.

Odpowiednio dobrany skład surowcowy mas oraz prawidłowo wykonany proces upłynnienia dla optymalnej ilości fazy ciekłej prowadzi do otrzymania mas, które odznaczają się następującymi właściwościami:

- a)** nie występuje w nich sedymentacja grubszych ziaren w czasie przechowywania
- b)** masa nie zawiera pęcherzyków powietrza
- c)** konsystencja mas zapewnia dokładne wypełnienie form
- d)** masa wykazuje dobrą szybkość formowania
- e)** w przypadku odlewania do form porowatych występuje wyraźna granica między formowaną ścianką a nadmiarem usuwanej masy
- f)** masę charakteryzuje odpowiednio mała skurczliwość umożliwiająca wyjęcie wyrobu z formy, lecz nie powodująca deformacji i spękań w procesie suszenia.

## Temat ćwiczenia: REOLOGIA CERAMICZNYCH MAS LEJNYCH

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodami formowania proszków ceramicznych (odlewanie z gęstwy i *tape casting*) oraz zbadanie właściwości reologicznych ceramicznych mas lejnych.

### Wykonanie ćwiczenia:

#### I. Otrzymanie ceramicznych mas lejnych, badanie ich właściwości reologicznych i formowanie

##### 1. Przygotowanie ceramicznych mas lejnych:

- proszek ceramiczny: masa kamionkowa PK 141 z Zakładów Ceramicznych „Bolestawiec” Sp. z o.o. (100 g, co stanowi 65 %<sub>wag</sub> masy)
- rozpuszczalnik: woda dejonizowana oczyszczona systemem MilliQ
- upłynniacz:

**Masa A** - węgiel sodu (0,5 %<sub>wag</sub>. w stosunku do fazy stałej)

**Masa B** - Syntran 8520-A (0,5 %<sub>wag</sub>. w stosunku do fazy stałej, odczynnik w postaci 40% roztworu wodnego)

##### 2. Pomiar lepkości w wiskozymetrze BROOKFIELD RVDV-II+PRO w funkcji szybkości ścinania

##### 3. Formowanie z masy lejnej – odlewanie do form gipsowych (3 i 6 minut)

##### 4. Pomiar grubości ścianek uformowanych wyrobów oraz określenie współczynnika nabierania czerepu K

$$K = a^2 / t$$

gdzie:

a - grubość czerepu [cm]

t - czas nabierania czerepu [min]

#### II. Otrzymanie folii ceramicznych metodą *tape casting* w układzie wodnym i niewodnym

##### 1. Przygotowanie ceramicznych mas lejnych:

##### MASA C

- proszek ceramiczny: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Almatix CT3000 (15 g, stężenie proszku w masie lejnej – 72,5 %<sub>wag</sub>.)
- rozpuszczalnik: woda dejonizowana oczyszczona systemem MilliQ
- upłynniacz: kwas cytrynowy i cytrynian diamentu (odpowiednio 0,1 i 0,3 %<sub>wag</sub>. w stosunku do fazy stałej)
- spoiwo/plastyfikator w zależności od grupy (np. gliceryna, poli(alkohol winylowy) lub inne)

#### MASA D

- proszek ceramiczny: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Martoxide (10 g, stężenie proszku w masie olejnej - 63,3 %<sub>wag</sub>)
- rozpuszczalnik: mieszanina azeotropowa trójchloroetyleny z etanolem
- spoiwo: poliwinylbutyral, PVB (5 %<sub>wag</sub> w stosunku do fazy stałej)
- plastyfikator zewnętrzny: ftalan dibutyli (8,3 %<sub>wag</sub> w stosunku do fazy stałej)
- upłynniacz: KD I (1 %<sub>wag</sub> w stosunku do fazy stałej).

2. Mieszanie w młynie planetarnym Retsch PM 200 przez 90 min z szybkością 300 rpm.

3. Wylanie na podłoże pokryte hydrofobizowaną folią poliestrową.

4. Oznaczenie gęstości folii po wysuszeniu.

### III. Otrzymanie ceramicznych mas olejnych na bazie nano- i mikroproszków ceramicznych oraz określenie ich właściwości reologicznych

#### 1. Przygotowanie zawiesin ceramicznych o poniższym składzie

##### MASA E

- **proszek ceramiczny 1**: mikro-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d<sub>50</sub>= 0,5 μm) o symbolu CT3000SG firmy Almatix (10 g)
- **rozpuszczalnik 1**: woda destylowana (5 g)
- **upłynniacz 1**: wodorocytrynian diamonu (0,3 %<sub>wag</sub> w stosunku do fazy stałej)

##### MASA F

- **proszek ceramiczny 2**: nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d<sub>50</sub>= 40 nm), o symbolu NanoTek firmy Nanophase Technologies Corporation (10 g)
- **rozpuszczalnik 1**: woda destylowana (5 g)
- **upłynniacz 1**: wodorocytrynian diamonu (0,3 %<sub>wag</sub> w stosunku do fazy stałej)

##### MASA G

- **proszek ceramiczny 2**: nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d<sub>50</sub>=40 nm) o symbolu NanoTek firmy Nanophase Technologies Corporation (10 g)
- **rozpuszczalnik 1**: woda destylowana (5 g)
- **upłynniacz 2**: wybrany monosacharyd (2-5 %<sub>wag</sub> w stosunku do fazy stałej)

##### MASA H

- **proszek ceramiczny 3**: nano-SiO<sub>2</sub> (15 %<sub>obj</sub>)

- **rozpuszczalnik 2:** glikol polietylenowy M~425 (85 %obj).

2. Mieszanie w urządzeniu do automatycznego mieszania i odgazowania zawiesin THINKY ARE-250, w podwójnym cyklu: mieszanie – 2min, 800rpm, odgazowanie – 2 min, 1800 rpm

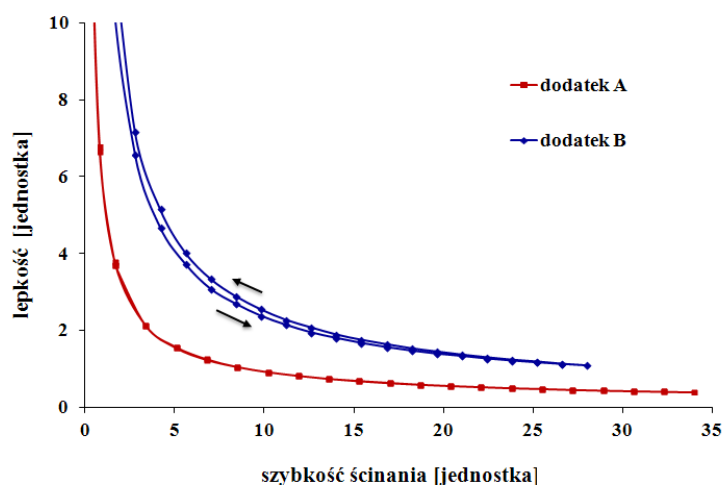
3. Określenie wpływu zastosowanych upłynniaczy, rozpuszczalników oraz proszków ceramicznych na lepkość otrzymanych zawiesin.

## Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać: imiona i nazwiska studentów, daty laboratoriów, tytuł, przykładowe obliczenia ilości dodatków potrzebnych do przygotowania mas lejnych C i D do otrzymywania folii ceramicznych (resztę wyników można podać bez podawania wyliczeń). Sprawozdanie powinno być podzielone na trzy bloki:

- 1) Otrzymanie ceramicznych mas lejnych, zbadanie ich właściwości reologicznych i formowanie
- 2) Otrzymanie cienkich folii ceramicznych metodą tape casting
- 3) Określenie wpływu rodzaju upłynniacza, rozpuszczalnika i proszków ceramicznych na właściwości reologiczne ceramicznych mas lejnych.

Każda część powinna zawierać ilości dodawanych składników (procentowo i ilościowo), krótki opis eksperymentów, wyniki pomiarów wraz z dyskusją oraz wnioski. W przypadku pomiarów z zastosowaniem wiskozymetru wyniki obu pomiarów należy umieścić na jednym wykresie podobnym do podanego na Rys. 8. (z uwzględnieniem jednostek, skali, opisem osi, odpowiednią legendą, kolory mogą być inne). Jeżeli lepkości badanych ceramicznych mas lejnych znacznie się różnią, to dodatkowo należy oddzielnie zamieścić wykres dla masy o niższej lepkości.



Rys. 8. Przykładowy wykres wykonany na podstawie pomiarów reologicznych.



Sprawozdanie będzie oceniane pod względem merytorycznym, edytorskim oraz językowym!

**Ocena z ćwiczenia wystawiana jest na podstawie punktów uzyskanych za:**

- **aktywny udział w ćwiczeniu (2 pkt)**
- **kolokwium końcowe (10 pkt)**
- **sprawozdanie z przebiegu ćwiczenia (10 pkt).**

**Dodatkowo w celu zaliczenia ćwiczenia wymagana jest obecność na zajęciach oraz zdobycie przynajmniej połowy punktów za kolokwium końcowe i sprawozdanie z przebiegu ćwiczenia.**

<b>punktacja</b>	<b>ocena</b>
<b>19 – 22,0</b>	<b>5,0</b>
<b>17 – 18,5</b>	<b>4,5</b>
<b>15 – 16,5</b>	<b>4,0</b>
<b>13 – 14,5</b>	<b>3,5</b>
<b>11 – 12,5</b>	<b>3,0</b>
<b>&lt; 10,5</b>	<b>nza!</b>

**Literatura:**

- [1] R. Pampuch, K. Haberko, M. Kordek "Nauka o procesach ceramicznych", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992
- [2] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J., Podstawy reologii i reometrii płynów, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2009
- [3] Lewis J.A., Colloidal processing of ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 83 [10], 2000, 2341-2359
- [4] L. Kucharska „ Reologia i fizykochemiczne podstawy procesów ceramicznych”, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976