

# REOLOŠKE LASTNOSTI PARAFINSKIH SUSPENZIJ ALUMINIJEVEGA OKSIDA

## RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ALUMINA-PARAFFIN SUSPENSIONS

Stojana Veskovič-Bukudur<sup>1</sup>, Saša Novak<sup>2</sup>

<sup>1</sup>AET Tolmin d.o.o., Poljubinj 89a, 5220 Tolmin, Slovenija

<sup>2</sup>Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 2000-02-25; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-05-03

Reološke lastnosti parafinskih suspenzij za oblikovanje keramike z nizkotlačnim brizganjem so bistvenega pomena za procesne parametre pri brizganju, kot tudi za kvaliteto sintranih keramičnih izdelkov. Suspenzija mora imeti po eni strani dovolj majhno viskoznost, ki omogoča brizganje pri nizkem tlaku, po drugi pa morajo brizgani izdelki med termično ekstrakcijo, ki poteka pri temperaturah nad tališčem parafina, zadržati obliko. Njene lastnosti so v veliki meri odvisne od vsebnosti suhe snovi, sestave prahu, površinsko aktivnih dodatkov in homogenosti. V neki meri je mogoče lastnosti suspenzije prilagoditi zahtevam, vendar je pri tem nujno poznanje zvez med posameznimi parametri.

V delu poročamo o rezultatih študija reoloških lastnosti suspenzije aluminijevega oksida v parafinu z različnimi dodatki površinsko aktivnih snovi. Pokazali smo odvisnost lastnosti od porazdelitve velikosti delcev in vpliv površinsko aktivnih dodatkov.

Ključne besede: reološke lastnosti, nizkotlačno brizganje, keramika Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

The rheological properties of a ceramic suspension for low-pressure injection moulding (LPIM) determine the process parameters during moulding as well as the properties of the moulded and sintered ceramic parts. The suspension must contain a high percentage of solids, yet still exhibit satisfactory rheological properties under injection-moulding conditions. However, despite their low viscosity the injected parts should survive handling and thermal removal of a binder without deformation. To a large extent the properties of the suspension for LPIM can be tailored by using suitable powders and surfactants.

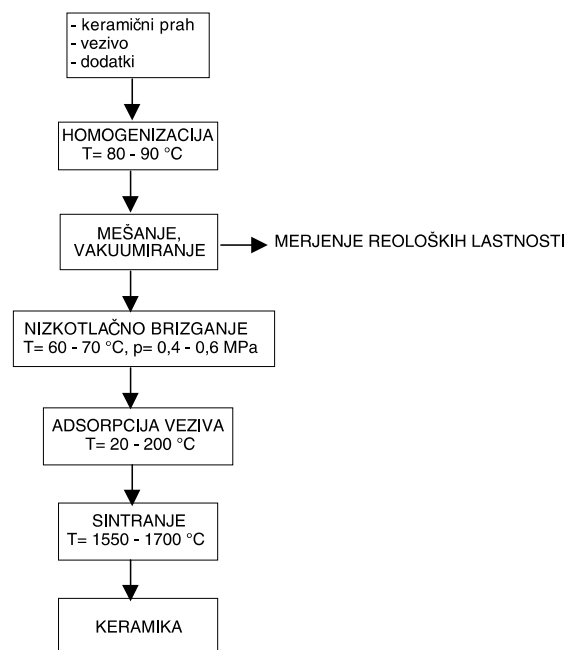
The paper describes the results of a study on the rheological properties of alumina-paraffin suspensions with different surface agents. The effect of particle size distribution and surface-active agents are shown and discussed.

Key words: rheological properties, low-pressure injection moulding, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics

## 1 UVOD

Nizkotlačno brizganje je relativno star in uveljavljen postopek oblikovanja keramičnih izdelkov komplicirane oblike. Tovarna AET Tolmin ga že nekaj desetletij uporablja za proizvodnjo sodobne tehnične keramike na osnovi aluminijevega oksida. Značilne izdelke najdemo v različnih napravah (tesnila, bati), energetskih sistemih (gorilniki, šobe, cevi), pri različnih elementih za tribološke aplikacije (drsní obroči, tesnilne ploščice za enoročajne pipe, vodila niti) in v procesni kemični industriji (ventili, reaktorske posode). Nizkotlačno brizganje omogoča ekonomično in hitro proizvodnjo izdelkov visoke kakovosti. Čeprav je ta tehnologija poznana že vrsto let, se je zanimanje zanjo povečalo zlasti konec sedemdesetih let, ko so potrebe na trgu zahtevale prilagajanje v smeri znižanja cen tudi za bolj komplicirane izdelke. K njenemu uveljavljanju je prispevala zlasti možnost avtomatiziranega oblikovanja izdelkov končne oblike in dimenzij. V industrijskem obsegu je prišlo v zadnjih desetih letih do največjega napredka v proizvodnji brizgane toplotno in korozijsko odporne keramike, predvsem za vgradnjo v motorje.

Tehnologija nizkotlačnega brizganja je shematsko prikazana na **sliki 1**. Keramični prah homogeno vmeša-



**Slika 1:** Shematski prikaz tehnološkega postopka nizkotlačnega brizganja (AET Tolmin)

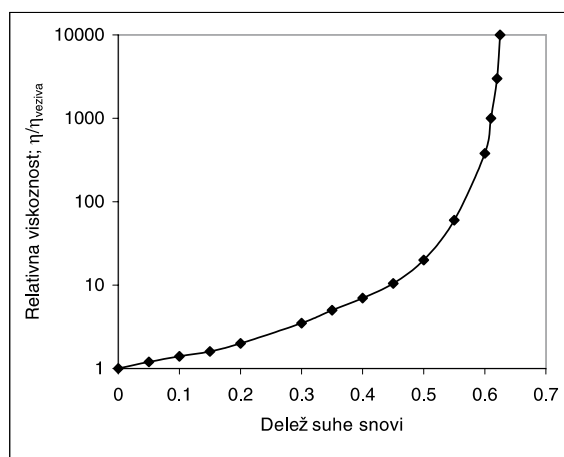
**Figure 1:** Schematic presentation of low pressure injection molding technology (AET Tolmin)

mo v raztaljenem termoplastičnem vezivu, ki vsebuje procesne dodatke. Suspenzijo, segreto nad tališče veziva, brizgnemo v hladen kovinski model, kar povzroči strjevanje suspenzije in s tem tvorbo trdnega "surovega" oblikovanca. Sledi faza odstranjevanja veziva. Surovce, prekrte z zasipom iz visoko adsorptivnega prahu, ponovno segrejemo nad temperaturo tališča veziva. Zasip po principu kapilarnega vleka potegne večji del veziva iz surovcev. Sledi sintranje pri temperaturi nad 1600 °C in v primeru posameznega tipa izdelkov (npr. tesnil) končna mehanska obdelava <sup>1,2</sup>.

### 1.1 Reološke lastnosti parafinskih suspenzij

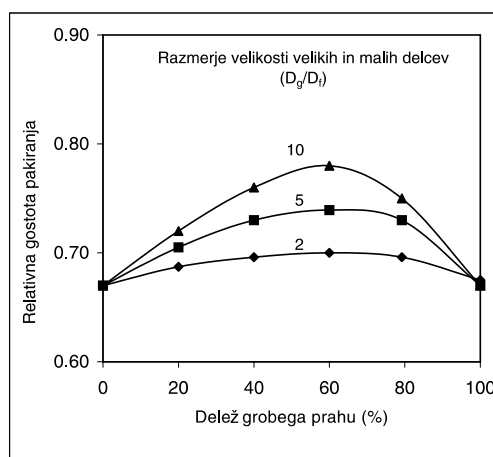
Za proces nizekotlačnega injekcijskega brizganja je odločilnega pomena razumevanje in kontrola reoloških lastnosti keramičnih suspenzij. Osnovna zahteva je doseganje deaglomerirane, homogene, koloidno stabilne suspenzije z ustreznimi procesnimi lastnostmi. Bistveni lastnosti suspenzije za brizganje sta visoka vsebnost suhe snovi in primerno majhna viskoznost. Velika vsebnost suhe snovi je pomembna zaradi zahteve po majhnem in ponovljivem krčenju oblikovancev med termično obdelavo, kar zagotavlja doseganje zahtevanih dimenzijskih toleranc. Primerno majhna viskoznost pa je ključnega pomena za samo brizganje - majhna viskoznost suspenzije zahteva brizganje pri višjem tlaku, kar povzroča večjo obrabo modelov za brizganje. Pogoja (visoka vsebnost suhe snovi in nizka viskoznost) sta si nasprotujoča, saj viskoznost raste z naraščajočo vsebnostjo suhe snovi. Nadalje morajo surovi brizgani izdelki med termično ekstrakcijo veziva zadržati obliko brez nastanka deformacij in razpok, zato mora biti pri nizkih strižnih napetostih viskoznost primerno visoka <sup>1-5</sup>.

Reološke lastnosti suspenzij za brizganje so v veliki meri odvisne od primarnih lastnosti keramičnega prahu in veziva, od vsebnosti suhe snovi v suspenziji, površinsko aktivnih dodatkov in homogenosti. Vezivo mora



**Slika 2:** Naraščanje relativne viskoznosti z vsebnostjo suhe snovi v suspenziji <sup>9</sup>

**Figure 2:** Increasing relative viscosity with content of solids in suspension <sup>9</sup>



**Slika 3:** Odvisnost relativne gostote pakiranja od deleža grobega prahu in razmerja povprečne velikosti delcev grobega in finega prahu ( $D_g/D_f$ ) <sup>9</sup>

**Figure 3:** Relative packing density as a function of coarse powder content and particle size ratio in the mixture of coarse and fine powder ( $D_g/D_f$ ) <sup>9</sup>

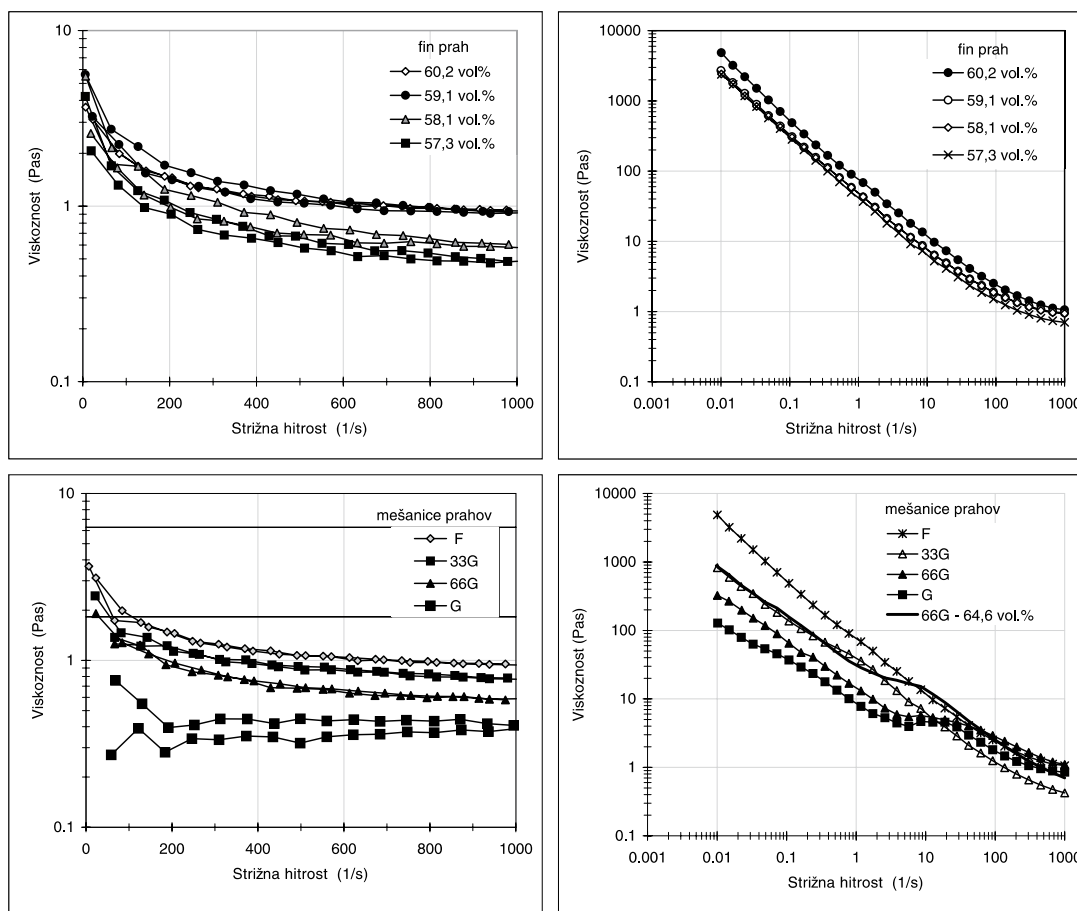
dobro omakati delce keramičnega prahu. Delci aluminijevega oksida so delno hidratizirani, površina je polarna. Dispergiranje  $Al_2O_3$  v vodi zato ni težavno. Težava se pojavi, ko želimo hidratizirane delce  $Al_2O_3$  dispergirati v nepolarnem mediju, kot je parafin. V tem primeru je treba modificirati površino  $Al_2O_3$  z dodatkom površinsko aktivnih snovi <sup>6,7,8</sup>.

Relativna viskoznost suspenzije eksponentialno raste z naraščajočim volumskim deležem suhe snovi, kot prikazuje **slika 2** <sup>9</sup>. Pogosto ima prikazana krivulja tudi bolj strm vzpon, kar je posledica interakcij med delci oz. med delci in tekočino. Zato je v praksi zaradi visoke viskoznosti relativno težko doseči vsebnost suhe snovi v suspenziji nad 60 vol. %. Literaturni podatki kažejo <sup>9</sup>, da je mogoče z uporabo prahu z ustrezno porazdelitvijo velikosti delcev in s pravilnimi dodatki površinsko aktivnih snovi, ki določajo interakcije med delci in tekočino, pripraviti suspenzije z znatno višjimi vsebnostmi suhe snovi, kot kaže industrijska praksa. Kot je prikazano na **sliki 3**, relativna gostota raste z deležem grobega prahu v binarnih sistemih; prirastek je tem večji, čim večje je razmerje velikosti velikih in malih delcev <sup>9</sup>.

V našem delu smo ugotavljali, kako lahko z ustrezno mešanico keramičnega prahu, z izbiro učinkovite površinsko aktivne snovi in s kemijsko vezavo le-te na površino delcev prahu  $Al_2O_3$  izboljšamo homogenost parafinskih suspenzij in povečamo vsebnost suhe snovi v njej.

## 2 PRAKTIČNO DELO

Za pripravo suspenzij smo uporabili dve vrsti glinice, ki ju bomo v nadaljevanju označevali z "f" - fina glinica ( $d_{50} = 0,7 \mu m$ ) in "g" - groba glinica ( $d_{50} = 5,5 \mu m$ ), kot vezivo pa parafin s tališčem 55-60 °C. Stearinsko kislino (površinsko aktivni dodatek) smo pred homogenizira-



**Slika 4a:** Krivulje tečenja suspenzij finega prahu z različno vsebnostjo suhe snovi

**Figure 4a:** Flow curves for the suspensions of fine powder with different solids content

**Slika 4b:** Odvisnost dinamične viskoznosti suspenzij z različnim razmerjem grobega in finega prahu (enaka vsebnost suhe snovi, tj. 60,2 vol. %) od strižne hitrosti za mešanice finega in grobega prahu

**Figure 4b:** Flow curves for the suspensions of binary mixtures of fine and coarse powder with constant solids content, i.e. 60.2 vol. (%)

**Slika 4c:** Odvisnost dinamične viskoznosti suspenzij finega prahu z različno vsebnostjo suhe snovi od strižne hitrosti

**Figure 4c:** Flow curves for the suspensions of fine powder with different solids content

**Slika 4d:** Odvisnost dinamične viskoznosti suspenzij z različnim razmerjem grobega in finega prahu (enaka vsebnost suhe snovi, tj. 60,2 vol. %) od strižne hitrosti za mešanice finega in grobega prahu

**Figure 4d:** Flow curve for the suspensions of binary mixture of fine and coarse powder with constant solids content, i.e. 60.2 vol. %

njem vmešali v staljen parafin ali pa smo jo nanegli na površino prahu pred homogeniziranjem. Nanos je potekal na dva načina: v prvem primeru smo prah homogenizirali v raztopini stearinske kisline v acetonu, ki smo ga nato odparili, v drugem pa smo prah in stearinsko kislino suho homogenizirali v intenzivnem mešalu. Parafinske suspenzije smo pripravili s homogeniziranjem na omejenem trovaljčnem mlinu Exact. Suspenzije so vsebovale 57 do 65 vol. % suhe snovi z različnim deležem grobega in finega prahu. Sestave so podane v **tabeli 1**.

**Tabela 1:** Sestava analiziranih suspenzij

**Table 1:** The composition of the analysed suspensions

Oznaka suspenzije	Sestava prahu
F	100 % f
33G	66,6 % f + 33,3 % g
66G	33,3 % f + 66,6 % g
G	100 % g

Reološke lastnosti suspenzije (dinamično viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti) smo analizirali z rotacijskim viskozimetrom Haake VT500 in viskozimetrom Haake RS150 pri temperaturi 70 °C (Univerza Karl-Franz v Gradcu, Avstrija). V obeh primerih smo uporabili merski sistem konus-plošča.

Vpliv vode na reološke lastnosti parafinskih suspenzij smo analizirali z merjenjem viskoznosti (pri 70 °C) brizganih izdelkov, ki smo jih predhodno pet dni namakali v vodi pri sobni temperaturi.

### 3 REZULTATI

#### 3.1 Vpliv vsebnosti suhe snovi na reološke lastnosti parafinskih suspenzij

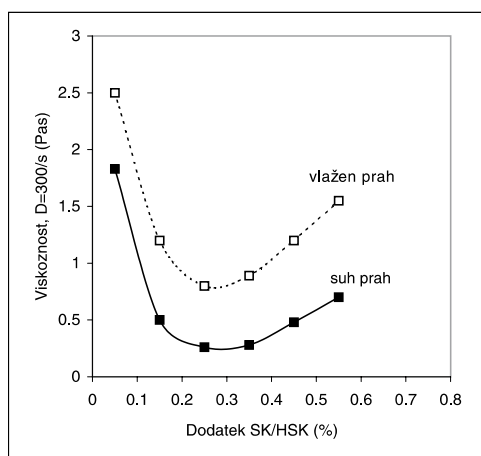
V našem delu smo uporabili dve vrsti glinice z razmerjem povprečne velikosti delcev grobega in finega

prahu  $D_g/D_f \approx 7,8$  ( $5,5\mu\text{m} / 0,7\mu\text{m}$ ). Z uporabo finega prahu  $f$  ( $d_{50} \approx 0,7\mu\text{m}$ ) nam je uspelo pripraviti suspenzije, ki vsebujejo do 60,2 vol.% prahu, z grobim prahom ( $d_{50} = 5,5\mu\text{m}$ ) do 60,7 vol.%, z mešanico 1/3 finega in 2/3 grobega pa suspenzije z največ 64,6 vol.% prahu. Viskoznosti suspenzij v odvisnosti od strižne hitrosti so prikazane na slikah od 4a do 4d.

Diagram na sliki 4a prikazuje odvisnost viskoznosti suspenzij finega prahu od strižne hitrosti za suspenzije z različno vsebnostjo suhe snovi v območju praktično uporabnih sestav. Suspenzije z vsebnostjo prahu nad 60,2 vol.% zaradi visoke viskoznosti ni bilo mogoče pripraviti, zmanjševanje vsebnosti prahu pa v analiziranem območju ni bistveno prispevalo k znižanju viskoznosti. Na sliki 4b so prikazani rezultati merjenja viskoznosti suspenzij mešanic finega in grobega prahu v različnih razmerjih, vsebnost suhe snovi pa je konstantna, in sicer 60,2 vol.%. Kot prikazuje diagram na sliki 4b, z večanjem deleža grobega prahu pa viskoznost izrazito pada.

Diagrama na slikah 4c in 4d prikazujeta rezultate merjenj istih vzorcev v širšem območju strižne hitrosti (od 0,001 do 1000/s). Rezultati se ujemajo s tistimi na slikah 4a in 4b. Viskoznost suspenzij finega prahu se pri zmanjšanju vsebnosti prahu med seboj zelo malo razlikuje, medtem ko za mešanico finega in grobega prahu pri enaki vsebnosti suhe snovi velja, da viskoznost izrazito pada z večanjem vsebnosti grobega prahu. Razlike so opazne predvsem pri viskoznosti pri nizkih strižnih hitrostih ( $< 1\text{s}^{-1}$ ).

V diagramu na sliki 4d, ki opisuje odvisnost viskoznosti od velikosti delcev pri konstantni vsebnosti suhe snovi, je za primerjavo vrisana tudi viskoznost suspenzije mešanice prahov 66 G (2/3 grobega prahu) s 64,6 vol.% suhe snovi v parafinu. Viskoznost je zlasti v področju nizkih strižnih hitrosti kljub visoki vsebnosti suhe snovi znatno nižja od suspenzije finega prahu s 60,2



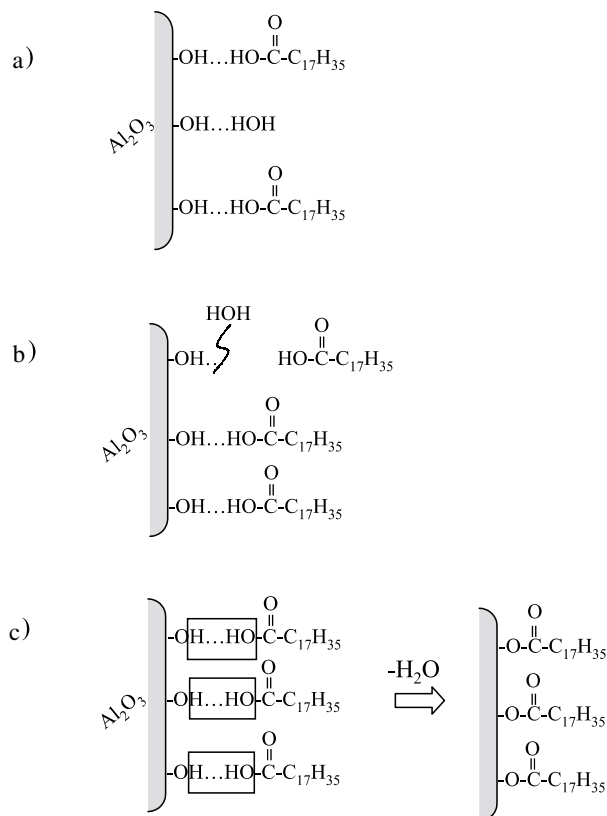
**Slika 5:** Dinamična viskoznost parafinske suspenzije mešanice glinic in aditiva za sintranje v odvisnosti od dodatka stearinske kisline (SK); vsebnost suhe snovi: 60,2 vol.%

**Figure 5:** Influence of stearic acid (SK) on the viscosity of alumina-paraffin suspensions; solids content: 60,2 vol. %

vol. % suhe snovi. Rezultati torej kažejo, da je uporaba mešanice, ki vsebuje 2/3 prahu, ki je  $\approx 8$ -krat bolj grob od finega, ugodna, saj omogoča pripravo suspenzije z visokim deležem suhe snovi in viskoznostjo, ki omogoča brizganje pri nizkih tlakih.

### 3.2 Vpliv površinsko aktivnih snovi na reološke lastnosti suspenzije

Za dispergiranje parafinske suspenzije aluminijevega oksida za nizkotlačno brizganje se kot površinsko aktivne snovi pretežno uporabljajo maščobne kisline, ki se s svojim polarnim koncem z van der Waalsovimi silami vežejo na hidratizirano površino aluminijevega oksida, nepolarni konec pa omogoča dobro omakanje sicer polarne površine prahu aluminijevega oksida z nepolarnim medijem – parafinom. Pri naših raziskavah smo uporabili stearinsko kislino, ki je sestavljena iz verige s 17 ogljikovimi atomi in karboksilne skupine.



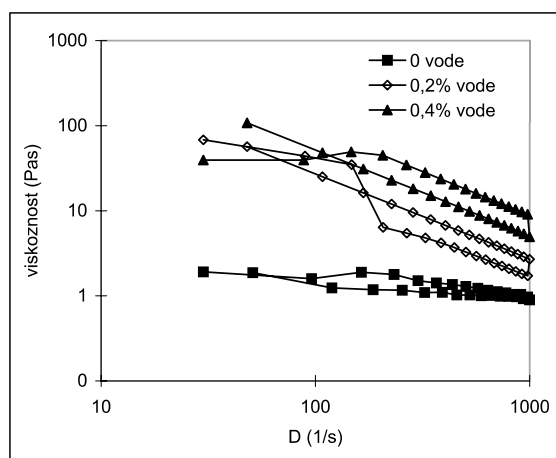
**Slika 6:** Shematski prikaz interakcij med delci oblečene ali neoblečene glinice in vodo za (a) nesušeno oblečeno glinico; nekatere skupine so zasedene z vodnimi molekulami, vezava SK na njih ne poteče, (b) sušeno neoblečeno glinico; vsa mesta so prosta za vezavo SK, po kondenzaciji je prah hidrofoben, (c) sušeno oblečeno: SK se veže na površino z van der Waalsovimi silami. Voda vez razcepi.

**Figure 6:** Schematic presentation of the interaction between coated and uncoated alumina surface and water for (a) coated alumina – non-dried; some groups are not occupied with water molecules, the bonding of stearic acid is not successful, (b) coated alumina - dried: all sites are free for stearic acid, the powder becomes hydrophobic after condensation, (c) uncoated alumina - dried: SK is bonded on the surface with Van der Waals forces, the bond may be disrupted by water molecules

Kot je prikazano na **sliki 5**, že majhen dodatek stearinske kisline povzroči drastično znižanje viskoznosti suspenzije aluminijevega oksida v staljenem parafinu. Optimalni dodatek, za katerega je značilna najnižja viskoznost, je ~0,3 mas.%. Pri tem dodatku je večina aktivnih mest na površini trdnih delcev zasedena z molekulami stearinske kisline, zato so delci v suspenziji najboljše dispergirani in je omakanje delcev s parafinom najboljše. Na **sliki 5** je s črtkano krivuljo prikazan tudi vpliv dodatka stearinske kisline na viskoznost suspenzije vlažnega prahu. V tem primeru vodne molekule, adsorbirane na posameznih aktivnih mestih, preprečujejo adsorpcijo molekul stearinske kisline (**slika 6a**), posledica je višja viskoznost.

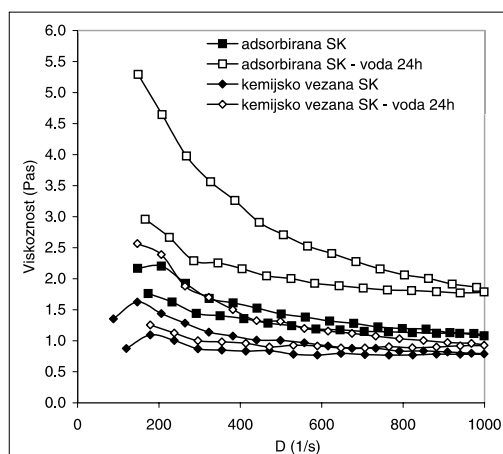
Rezultati analiz so pokazali, da voda negativno vpliva tudi na viskoznost suspenzije dobro dispergirane suhega prahu. Vodne molekule namreč lahko izpodrinejo adsorbirane molekule stearinske kisline s površine prahu (**slika 6b**) in tako izničijo njen učinek. Že majhen dodatek vode, ki lahko v praksi vstopi v sistem bodisi zaradi vlage v okolici ali naključno, povzroči znatno povečanje viskoznosti, kar prikazuje diagram na **sliki 7**. Ker je v vlažnem okolju vstop vodnih molekul v sistem zelo verjeten, v zadnjem času raste zanimanje za postopke, pri katerih površinsko aktivne dodatke kemijsko vezemo na površino prahu in tako preprečimo desorpcijo stearinske kisline in s tem destabilizacijo suspenzije<sup>10-12</sup>.

Kemijsko vezavo stearinske kisline dosežemo s segrevanjem prahu, na katerega smo nanесли predhodno ugotovljeno ustrezno količino kisline. Preizkusili smo dve metodi nanosa stearinske kisline na površino prahu glinice. V prvem primeru smo prah homogenizirali v raztopini kisline v acetonu, ki smo ga nato odstranili z odparevanjem, v drugem primeru pa smo prah suho homogenizirali s stearinsko kislino. Oba vzorca prahu smo nato segrevali nad 100 °C, pri čemer je potekla



**Slika 7:** Viskoznost suspenzije prahu z adsorbirano stearinsko kislino od dodatka vode pri 70 °C

**Figure 7:** Viscosity of suspension of powder with adsorbed stearic acid as a function of admixed water



**Slika 8:** Vpliv načina vezave stearinske kisline na viskoznost parafinske suspenzije glinice pri 70 °C pred namakanjem v vodi in po njem

**Figure 8:** Influence of the type of stearic acid bonding on the viscosity of suspension at 70°C before and after immersion in water

kondenzacija vode in tako tvorba vezi (**slika 6c**). V obeh primerih je prah postal hidrofoben, kar smo dokazali z vmešavanjem v vodo: hidrofoben prah plava na vodi in se ne potopi niti po več dneh.

Reološke lastnosti suspenzij, pripravljenih z adsorbirano in s kemijsko vezano stearinsko kislino, prikazuje diagram na **sliki 8**. Rezultati kažejo, da se viskoznost suspenzije prahu s kemijsko vezano stearinsko kislino ne razlikuje od viskoznosti klasično pripravljene suspenzije prahu. Bistvena razlika med suspenzijama pa se pokaže po namakanju brizganih izdelkov. Viskoznost suspenzije hidrofobnega prahu je namreč neodvisna od časa namakanja v vodi. To pomeni, da zračna vlaga ne povzroča destabilizacije, kar bistveno prispeva k stabilnosti proizvodnega postopka.

#### 4 SKLEP

Pri našem delu smo analizirali vpliv lastnosti keramičnih prahov in vpliv vezave površinsko aktivnih snovi na površino delcev na reološke lastnosti parafinskih suspenzij za nizkotlačno brizganje keramičnih izdelkov na osnovi aluminijevega oksida.

Ugotovili smo, da lahko s povečanjem deleža grobelega prahu v sistemu delcev dveh velikosti povečamo vsebnost suhe snovi v suspenziji do 65 vol.%. Pri tem ima parafinska suspenzija ustrezne reološke lastnosti in ustreza tudi drugim zahtevam, ki jih postavlja proces za pripravo injekcijsko brizganih keramičnih delov.

Preverili smo vpliv vode na reološke lastnosti parafinske suspenzije glinice. Viskoznost suspenzije, v kateri je stearinska kislina adsorbirana na površino delcev prahu, občutno naraste v navzočnosti vode, medtem ko je suspenzija prahu s kemijsko vezano stearinsko kislino stabilna in neobčutljiva za vlago.

**Zahvala:** Delo sta financirala tovarna AET Tolmin in Ministrstvo za znanost in tehnologijo. Avtorici se zahvaljujeva Helgi Katzer, Univerza v Gradcu, in Mojci Vrčon, IJS, za opravljene analize reoloških lastnosti ter Azri Goljar, Belinka, Kemična tovarna Moste, za sodelovanje in pomoč pri pripravi hidrofobnih prahov.

## 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> German, R. M., *Powder injection molding*, MPIF, Princeton, NJ, 1990
- <sup>2</sup> Mutsuddy, B. & Beebhas, C., *Ceramic injection molding*, Chapman & Hall, London, 1995
- <sup>3</sup> Bandyopadhyay, G. & French, K. W., Effects of powder characteristics on injection molding and burnout cracking, *Am. Ceram. Soc. Bul.*, 73(1994)3, 107-115
- <sup>4</sup> Edirisinghe, M. J. & Evans J. R. G., Rheology of Ceramic Injection Moulding Formulations, *Br. Ceram. Trans. J.*, 86(1987), 18-22
- <sup>5</sup> Edirisinghe, M. J., Shaw, H.M. & K. L. Tomkins, Flow behaviour of Ceramic Injection moulding suspensions, *Ceramics Int.*, 18(1992), 193-200
- <sup>6</sup> Chan, T. Y. & Lin, S. T., Effects of stearic acid on the injection moulding of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(1995)10, 2746-52
- <sup>7</sup> Lee, B. I. & Rives, J. P., Dispersion of alumina powders in nonaqueous media, *Colloids and Surfaces*, 56(1991), 25-43
- <sup>8</sup> K. Vidović, Dispergiranje keramičnih prahov v nevodnih sistemih, december 1994, IJS-DP-7161, Ljubljana
- <sup>9</sup> R.M. German, Particle packing characteristics, MPIF, Princeton, 1989
- <sup>10</sup> Wolfrum & S. M., Ponjee, J. J., Surface modification of powders with carboxylic acids, *J. Mat. Sci. Letters*, 8(1989), 667
- <sup>11</sup> Novak, S., Vidović, K., Sajko, M. & Kosmač, T., Surface modification of alumina powder for LPIM, *J. Eur. Cer. Soc.*, 17(1997), 217-223
- <sup>12</sup> Kramer, T. & Lange, F. F., Rheology and particle packing of chem-and phys-adsorbed, alkylated silicon nitride powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(1994), 922-28