

اثر پلی‌الکتروولیتها بر پایداری سامانه‌های تعلیقی آلومینایی

Effect of Poly(methacrylic acid) Polyelectrolytes on Stability of Alumina Suspension Systems

ابوالفضل برائی، مهرداد کوکبی^{۱*}، علی اکبر باباچو

نهران، دانشگاه تربیت مدرس، بخش مهندسی شیمی، گروه پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۵۰/۱۱۱
دریافت: ۱۲/۲۲/۸۰ - پذیرش: ۲۳/۲/۸۱

چکیده

برای تولید قطعه خام سرامیکی با ریز ساختار مطلوب و جگالی پیشتر آنچه احتیت دارد وجود تعلیقی پایدار باست. میرزا بارگذاری سرامیک است که در عین حال گرانوی مناسب برای جاری شدن و قابله برای را داشته باشد. در این پژوهش، پایداری سامانه‌های تعلیقی آبی α -آلومینایی در مجاورت نمکهای Na^+ و NH_4^+ پلی‌ماکرولیت سرامیک ایده به عنوان پلی‌الکتروولیت بررسی شد و درباره اثر پارامترهای مختلفی تأثیر مقدار پلی‌الکتروولیت اضافه شده به تعلیق، میرزا بارگذاری پودر سرامیک، مقدار استفاده شدن در سیسم قابله برای زل یعنی TEMED - تترامیل اتیلن دی آمین) و مدت زمان استفاده از نکانده‌دهنده فرآصوری بر پایداری تعلیقها آلمینایی مطالعه شد. مقدار بهبود از پلی‌ماکرولیت ایده (هر دو نمک آن) برای رسیدن به حد اکثر پایداری و حداقل گرانوی معین شد که برای هر دو نمک مقداری برابر ۰.۳٪ میلی‌لتر به ازای ۱۰۰ گرم پودر خشک است. نتایج آزمایش شناس می‌دهد که افزایش بارگذاری بودر سرامیک در تعلیق باعث افزایش گرانوی تعلیق صرفاً در سامانه‌ای برش باشند مقدار بحرانی اضافه شده به تعلیق درای ایلیکتروولیت ۰.۳٪ میلی‌لتر به ازای ۱۰۰ گرم پودر خشک است. بالای این مقدار ۱٪، گرانوی تعلیق سرعت افزایش می‌پاند. مدت زمان استفاده از نکانده‌دهنده فرآصوری به متغیر افزایش برآورده گی بود در تعلیق محدودیت دارد و بالاتر از این حد، گرانوی تعلیق با شب تایپ افزایش می‌پاند (۰.۴٪ mPa) با استفاده از نتایج حاصل، تعلیق سایالی با بارگذاری ۰.۳٪ درصد حجمی (پیش از ۸۰ درصد وزنی) از پودر آلمینایی تهیه شد که برای نهبه قطعه به روش قابله برای زل مورد استفاده قرار گرفت. نمکهای برداشت شده به وسیله میکروسکوب الکترون برشی بخوبی اثر پلی‌الکتروولیت را در افزایش جگالی قطعه خام و همچنین سازی ساختار آن در مقایسه با تعلیقها که در آنها از پلی‌الکتروولیت استفاده شده است، نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: تعلیق، پایداری، α -آلومینایی، پلی‌الکتروولیت، قابله برای زل

Key Words: suspension, stability, α -Al₂O₃, polyelectrolyte, gel casting

مقدمه
روز افزونی یافته است. قابله برای دوغایی [۱]، قابله برای تواری [۲] و همچنین قابله برای زل [۳] روش‌های کاملاً شناخته شده‌ای هستند که در آنها تعلیق سرامیکی به صورت قطعه خام مناسب برای تف جوشی در

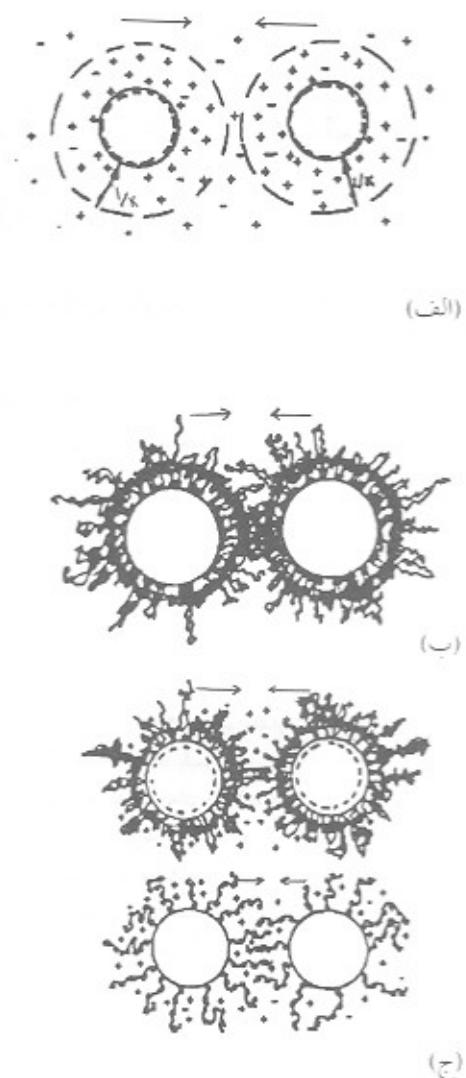
نهبه و تولید قطعات خام سرامیکی از تعلیقها گرانوی (با درصد بالای بارگذاری پودر سرامیک) در هرایندیهای شکل دهنی سرامیکها توسعه

* مسئول مکاتب سایه مکار mehrir@modares.ac.ir

رسیدن به درصدهای بالای بارگذاری سرامیک بین ۵۰ تا ۶۰ درصد حجمی (۸۰ تا ۹۰ درصد وزنی) لازم است تا ذرات پودر بطور کامل در حال پراکنده و پایدار شوند. ذرات ریز پودر که در محدوده کلوبیدی هستند (حدود ۱ میکرومتر) معمولاً در اثر نیروهای جاذبه قوی و ان دروالی سرعت به یکدیگر می‌چسبند و به شکل لخته با توده رسوب می‌کنند. برای جلوگیری از تجمع ذرات در کارهای چسبیدن آنها به یکدیگر، نیروی دافعه ممکن است بین بارهای بوجود می‌آورند. این نیروی دافعه ممکن است بین بارهای الکتروستاتیکی ایجاد شده روی سطح ذرات رخ دهد (که به عنوان پایداری الکتروستاتیکی معروف است)، یا از طریق جذب مولکولهای خنثای پلیمر روی سطح ذرات بوجود آید (پایداری فضایی) یا مجموعه‌ای از این دو نوع پایداری باشد (پایداری الکتروفضایی). اساس هر کدام از این فناوریها در شکل ۱ الف تا ج نمایش داده شده است [۵-۷].

در پایداری الکتروستاتیکی، تعداد بارهای روی سطح تعیین کننده نیروی دافعه بین ذرات و پایداری تعلیق است. اطلاعات درباره تعداد و علامت بارهای سطحی به کمک معیار الکتروستیکی ذره در تزدیکی سطح آن قابل دستیابی است. این معیار از راه اندازه‌گیری حرکت ذرات باردار در میدان الکتریکی و میزان پتانسیل الکتریکی تزدیک سطح ذرات، پتانسیل زتا (Zeta-Potential) می‌باشد [۸]. در ذرات اکسیدی (مانند آلومینا) یا ذرات غیر اکسیدی که پوشش اکسیدی روی آنها ایجاد شده است، شیوه باردار شدن بیشتر از طریق جذب یون از محلول و تشکیل لایه دونایی الکتریکی (با بارهای مختلف هم) روی سطح ذره انجام می‌شود. در مقادیر pH کم، جذب سطحی یونهای H^+ ، سطحی مثبت را روی ذره تولید می‌کند، در صورتی که در pHهای بالا، جذب OH^- روی سطح، باعث منفی شدن سطح ذره می‌شود [۹]. در pH معینی جذب سطحی یونهای H^+ با OH^- همتراز شده، سطح ذره خنثی می‌گردد. این نقطه را نقطه همبار (Isoelectric Point) تعلیق می‌نماید. نقطه همبار برای پودر آ - آلومینا بین pH ۹ تا ۱۰ است [۱۰]. در حللهای غیرقطبی، پایداری فضایی به کمک زنجیرهای پلیمری چسبیده یا جذب شده روی سطح ذرات کلوبیدی بدون بار بدست می‌آید. پلیمر جذب سطحی شده انواع شکل‌های فضایی را در حال ایجاد کرده، با مماعت فضایی که ایجاد می‌کند از تزدیک شدن ذرات به هم جلوگیری به عمل می‌آورد [۶].

به علاوه، تعلیقها می‌توانند به وسیله دافعه الکتروفضایی پایدار شوند. این نوع دافعه، ترکیبی از دافعه الکتروستاتیکی و فضایی است که به ۳ صورت زیر می‌تواند ایجاد گردد: (۱) ذرات باردار و مولکولهای پلیمری خنثی، (۲) ذرات خنثی و مولکولهای پلیمری



شکل ۱- انواع پایداری: (الف) پایداری الکتروستاتیکی، (ب) پایداری فضایی و (ج) پایداری الکتروفضایی.

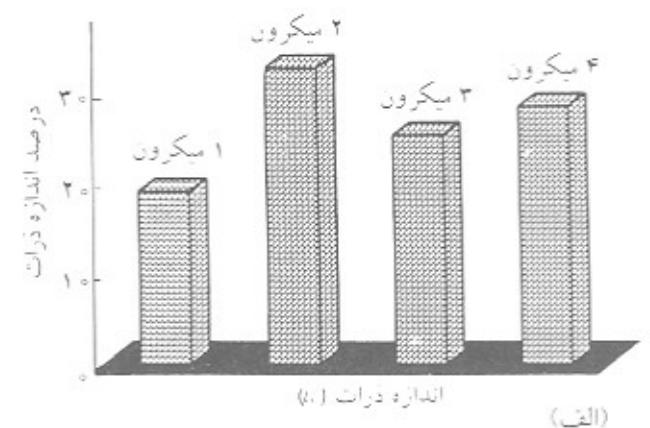
(Structural Ceramics). در تولید سرامیکهای ساختاری ریزساختار قطعه پس از تفجوشی و همجنین مقاومت مکانیکی آن بستگی زیادی به ریزساختار قطعه خام و همگن بودن آن دارد. در مقایسه با روش‌هایی که از پودر به صورت خشک یا نیمه خشک در تهیه قطعات استفاده می‌شود، در روش‌های مبتنی بر قالبریزی تعلیق قطعات خام همگنتری ایجاد می‌شود [۴].

برای تولید قطعه خام با ریزساختار مطلوب و چگالی بیشتر آنچه اهمیت دارد وجود تعلیقی پایدار با بیشترین میزان بارگذاری سرامیک است که در عین حال گرانزوی مناسب برای جاری شدن و قالبریزی را داشته باشد. چون رئولوژی تعلیقها بستگی زیادی به درصد حجمی پودر در تعلیق و نیروهای بین ذره‌ای پودر دارد، برای

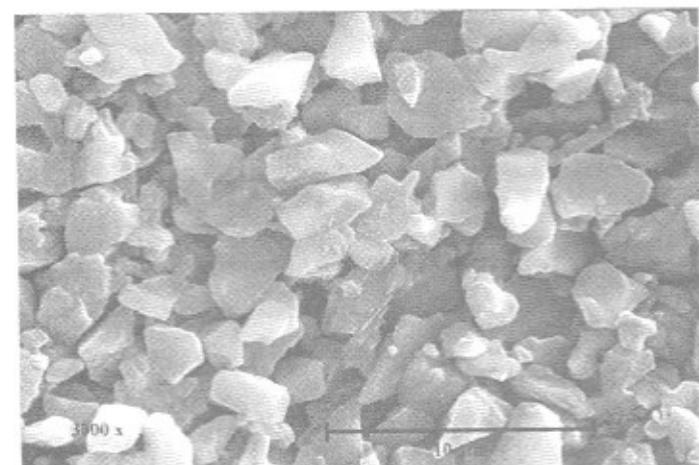
پلی الکتروولتیها معروفند، [۱۱]. چون بیشتر پلی الکتروولتیهای که مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای گروههای عاملی کربوکسیل اسیدی یا نمکی‌اند، بنابراین شرایط حلال مانند pH و دما روی کسر جزئی گروههای عاملی که بون شده‌اند (COO^-) و آنهایی که تفکیک نشده‌اند (COO^-X^+) اثر قابل توجهی می‌گذارد [۱۲، ۱۳]. هر چه گروههای عاملی زنجیرهای پلیمری بیشتر بون شوند، میزان بار منفی روی زنجیر افزایش می‌یابد و ذرات همدیگر را با قدرت بیشتری دفع می‌کنند. برای پلی الکتروولت پلی متاکریلیک اسید در pH بالاتر از ۱۰، گروههای عاملی تقریباً همگی بطور کامل بون می‌شوند [۴].

در سالهای اخیر مطالعات گسترشده‌ای روی پلی الکتروولتیها و اثر آنها بر پایداری تعیینهای سرامیکی مختلف انجام شده است. سزارانو و همکارانش در سال ۱۹۸۸ طی دو مقاله‌ای که ارانه دادند اثر نمک Na^+ پلی متاکریلیک اسید را بر پایداری سامانه‌های تعیینی α -آلومینایی مورد بررسی قرار دادند. آنها اثر pH و قدرت بونی محلول را بر بون شدن زنجیرهای پلی الکتروولت مطالعه و اثر جرم مولکولی زنجیرهای پلیمری بر پایداری تعیینهای آلومینایی را ارزیابی کردند، [۱۰، ۱۴]. در سال ۱۹۹۵، وی و همکارانش اثر نمک NH_4^+ پلی متاکریلیک اسید را بر پایداری دو نوع بود α -آلومینایی با توزیع و اندازه ذرات متفاوت بررسی کردند، آنها اثر میزان بارگذاری بود سرامیک، pH و غلظت پلی الکتروولت در تعیین را مورد مطالعه قرار دادند [۱۵]. در سال ۱۹۹۶، چارتیرو همکارانش اثر همزدن و آسیاب کردن (آسیاب گلوله‌ای تر) را بر تخریب پلی الکتروولت جذب شده (نمک NH_4^+ پلی متاکریلیک اسید) روی سطح ذرات α -آلومینا بررسی کردند [۱۶]. در سال ۱۹۹۷، گیو و همکارانش اثر دما را بر پایداری سامانه‌های تعیینی آلومینایی که با نمک NH_4^+ پلی آکریلیک اسید پایدار شده بود آزمودند و نتیجه گرفتند که با افزایش دما جذب پلی الکتروولت روی سطح ذره افزایش می‌یابد [۱۷]. پاگتوکس و همکارانش در سال ۱۹۹۹ اثر دما را روی جذب دو پلی الکتروولت نمک Na^+ پلی متاکریلیک اسید و نمک Na^+ و NH_4^+ دی هیدروکسی ۱و۳-بنزن دی سولفونیک اسید روی سطح ذرات آلومینا مطالعه کردند. شجاعی و همکارانش در سال ۲۰۰۰، اثر نمک NH_4^+ پلی متاکریلیک اسید را بر پایداری پودر زیرکونیای (ZrO_2) دویه شده با ایتریا (Y_2O_3) مورد بررسی قرار دادند، [۷]. در سال ۲۰۰۱، ستسکو و همکارانش اثر سه پلی الکتروولت مختلف نمک NH_4^+ پلی متاکریلیک اسید، نمک NH_4^+ پلی آکریلیک اسید و یک پلی الکتروولت کربوکریلیک اسیدی را بر پایداری تعیینهای آلومینایی بررسی کردند [۱۸].

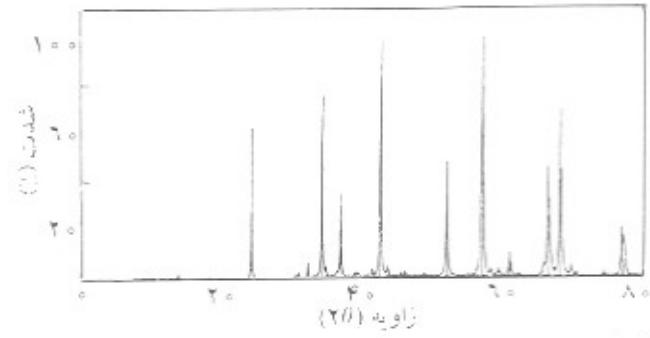
در این مقاله، اثر دو نمک NH_4^+ و Na^+ پلی متاکریلیک اسید به عنوان پلی الکتروولت بر پایداری تعیینهای آلومینایی



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲- بودر α -آلومینای صنعتی: (الف) توزیع اندازه ذرات، (ب) شکل و (ج) طیف XRD آن.

باردار با (۲) ترکیبی از دو صورت (۱) و (۲)، پایداری الکتروولتی با وسیله زنجیرهای پلیمری باردار جذب شده روی سطح ذره باردار، روشنی مهم برای پایداری ذرات در تعیینها محاسب می‌شود. این نوع پلیمرها دارای گروههای بون شونده‌ای هستند که در حلانهای قطبی بون شده، تولید زنجیرهای پلیمری باردار می‌کنند و بطور کلی به

جدول ۱- اجزای بکار رفته در تهیه ۲۵ میلی لیتر تعلیق ۳۵ درصد حجمی آلمینا برای تهیه قطعات استوانه ای به روش فالبریزی ژل.

جزء در تعلیق	جرم (g)	چگالی (g/cm ³)	حجم (ملی لیتر)
آ- آلمینا	۳۴/۸۲۵	۳/۹۸	۸/۷۵۰
۱۰/۱ AM/MBAM به نسبت	۱/۳۷۵	۱/۱۰۰	۱/۳۷۵
TEMED ۱ درصد وزنی	-	-	۰/۲۰۰
۱۰ درصد وزنی آمونیوم پرسولفات (آغاز گر)	-	-	۰/۲۰۰
آب	۱۴/۴۷۵	۱/۱۰۰	۱۴/۴۷۵

آب ترمومیکس (Thermomix) با دقت ۰.۱ درجه سانتی گراد، گرانزوی سنج بروکبیلد، مدل ۴-N DJ و نوع LVF ساخت شرکت تجهیزات شانگهای چین، میکروسکوپ الکترون پویشی مدل XL³⁰، ساخت شرکت فیلیپس با بزرگنمایی تا ۱۰^۰ مرتبه pH سنج مدل WP2 ساخت شرکت یونیک(Eutech)، تکان دهنده فرماصوتی مدل B-۲۰۰ ساخت شرکت برانسونیک(Bransonic) با بسامد خروجی ۴۰ کیلوهرتز.

بررسی می شود. با اندازه گیری گرانزوی در سرعتهای برش متفاوت و آزمایش تنشی در ۱ و ۲۱ روز، پایداری آنها مطالعه می شود. همچنین، اثر مقدار شتابدهنده فرایند پلیمرشدن در سیستم فالبریزی ژل، TEMED، و زمان تکان دادن به وسیله تکان دهنده فرماصوتی روی پایداری گرمایی و گرانزوی تعلیق ارزیابی می شود. هدف، رسیدن به حداقل بارگذاری پودر آ-آلuminia در تعلیق با خصوصیات رنولوژیکی و پایداری مناسب در فرایند فالبریزی ژل است.

روشها

در فرایند فالبریزی ژل، تعلیقی از پودر سرامیک و محلول آبی مونومر به قالب منتقل و همزمان پلیمر می شود تا ذرات سرامیک را در قطعه ژل شده بدون حرکت نگاه دارد[۱۹]. چون تعلیق تهیه شده در این کار در فرایند فالبریزی ژل بکار برده می شود، از اجزای اصلی این فرایند که مونومرهای پک و دو عاملی هستند در تهیه تعلیق استفاده می شود. برای تهیه تعلیق، ابتدا محلول پیش محلوطی (Pre-mix) شامل مونومرهای آکریل آمید و متیلن پیس آکریل آمید با نسبت مولی AM/MBAM=۴:۱ می شود، درصد حجمی ۷.۵ تهیه شد. سپس، پلیالکترولیتیهای نامبرده شده با مقادیر معین (برمیانی ۱۰۰ گرم پودر خشک) به محلول پیش محلوط اضافه شده، به مدت ۲۰ دقیقه به وسیله همزن مکانیکی با سرعت rpm ۲۵۰ همزده شد. محلول پیش محلوط که شامل پلیالکترولیت است با مقادیر مشخصی از پودر آلمینا (۴۰، ۴۵ و ۵۰ درصد حجمی) و به مدت ۲ ساعت به کمک همزن مکانیکی با سرعت rpm ۱۰۰ همزده شد تا تعلیقی کاملاً همگن تشکیل شود. از آنجا که تفکیک یونی زنجبیرهای پلیالکترولیت در محلوده pH = ۱۰ کامل می شود و حداقل بار متفاوت را روی سطح ذرات آلمینا تولید می کند و از طرف دیگر، این pH در محدوده نقطه همبار آلمیناست، با استفاده از محلول ۰.۱ مولار آمونیوم

تجربی

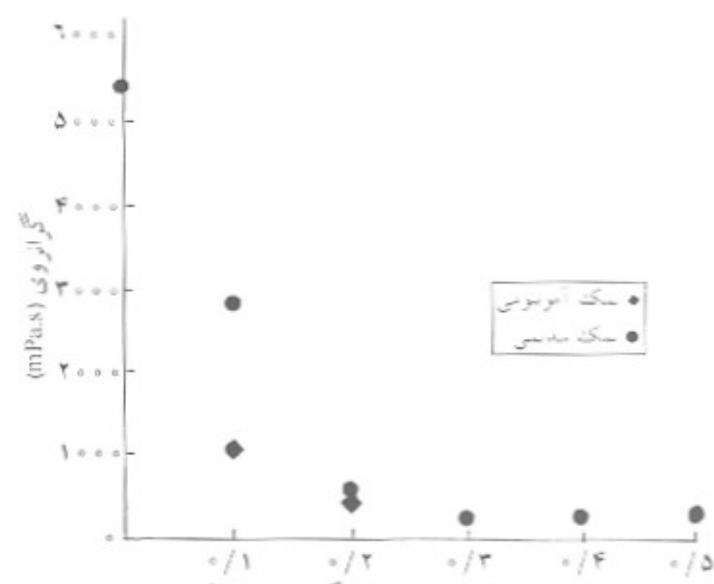
مواد

پودر آ- آلمینای صنعتی تهیه شده از شرکت ماندووال (Mandoval Ltd.UK) با متوسط اندازه ذرات ۴ میکرون و با توزیع، خواص و شکل ذرات مدرج در شکل ۲ الف تا ج به عنوان پودر سرامیکی در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. مونومر تک عاملی آکریل آمید با علامت اختصاری AM و مونومر دو عاملی N,N - متیلن پیس آکریل آمید با علامت اختصاری MBAM به ترتیب از شرکت مرک و سیگما تهیه شد. دو پلیالکترولیت تجاری داروان سی (Darvan C) و داروان ۷ (Darvan 7) که به ترتیب نمک NH_4^+ و Na^+ پلی متاکریلیک اسیدند از شرکت آر. تی. وندربیلت (R. T. Vanderbilt, USA) با علامت اختصاری TEMED نیز به عنوان شتابدهنده در فرایند فالبریزی ژل از شرکت مرک تهیه شد.

دستگاهها

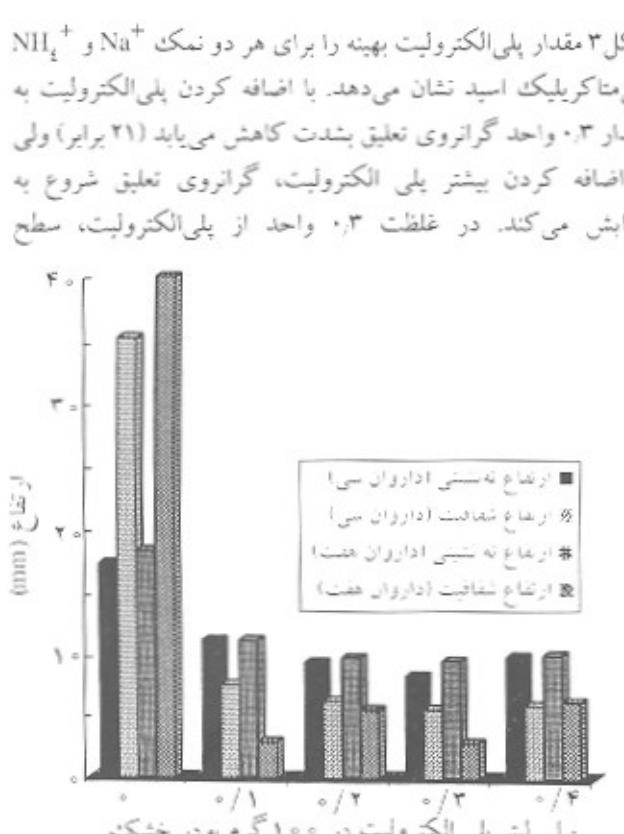
دستگاههای مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: همزن مکانیکی با پره توربینی (LEM) با سرعت متغیر تا ۲۵۰۰ دور در دقیقه، حمام

روز برسی شد. بدین منظور تعیقی از آلمینیا با غلظت ۱۰ درصد حجمی تولید شد. ترکیب درصد محلول پیش مخلوط مانند قبل بود و مقدار پلی الکتروولیت افزوده شده بین ۰/۱ تا ۰/۴ واحد در نظر گرفته شد. مقدار ۱۰ mL از هر کدام از تعیق‌های تعییش شده در لونه‌های آزمایش (۳ لونه آزمایش برای هر تعلیق) ریخته شد. پس از گذشت مدت زمانی معین، تعیق تعییش شده به سه منطقه تهشیش شده ابری یا کدر و شفاف تقسیم می‌شود که نتایج پایداری در این بروزی بر مبنای ارتفاع قسمت شفاف و ارتفاع قسمت تهشیش شده گزارش شده است. ساختار رسوبهای تهشیش شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی مقایسه شد. به کمک روش قالب‌بزی ژل، قطعات استوانه‌ای از تعیق‌های آلمینیایی با درصد حجمی ۳۵، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ تهیه شد و مقاطع شکست آنها با میکروسکوپ الکترون پویشی مطالعه شد. جدول ۱ درصد حجمی اجزای بکار رفته در تعیق ۳۵ درصد حجمی را برای تعیق قطعات استوانه‌ای نشان می‌دهد.

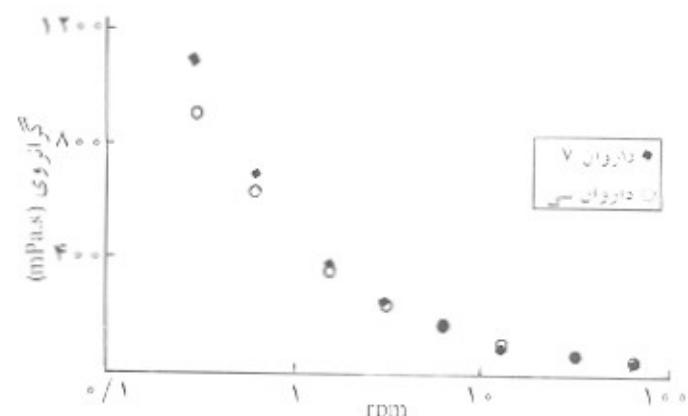


شکل ۳- مقدار بهیه برای دو پلی الکتروولیت.

هیدروکسید، pH تعیق در حدود ۱۰ ثابت و در همه مراحل تعیق، دما در ۲۵ درجه سانتی گراد ثابت نگاه داشته شد. برای تعیین مقدار بهیه پلی الکتروولیت، آزمایش روی تعیق آلمینیایی ۴۰ درصد حجمی در محلول پیش مخلوط انجام شد. بدین منظور بر مبنای یک mL از پلی الکتروولیت به ازای ۱۰۰ گرم پودر خشک، مقدار ۰/۱ تا ۰/۵ واحد از پلی الکتروولیت به تعیق اضافه شد و در هر مرحله گرانزوی آن با استفاده از گرانزوی سنج بروکفلد اندازه گیری شد. از دوک (spindle) شماره ۲ و سرعت ۳ rpm برای اندازه گیری گرانزوی استفاده و دمای تعیق در ۲۵ درجه سانتی گراد ثابت نگاه داشته شد. پایداری تعیق به روش تهشیلی به ترتیب پس از ۱ و ۲۱ روز.



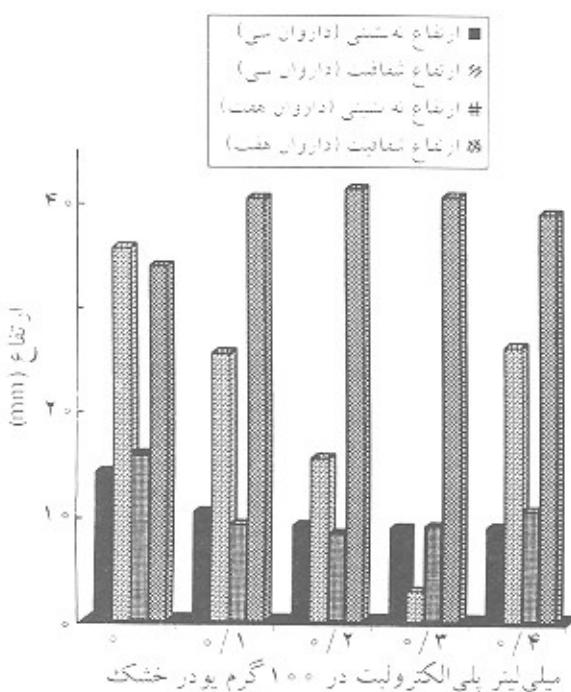
شکل ۵- نتایج آزمایش نه تنی پودر در تعیق بعد از ۱ روز.



شکل ۴- مقایسه دو پلی الکتروولیت در تعیق آلمینیایی با غلظت حجمی ۰/۴۰ و مقدار پلی الکتروولیت ۰/۳ واحد.

جدول ۲- اثر بارگذاری پودر سرامیک بر رنولوژی تعلیق آلمینیای در مجاورت (الف) داروان سی و (ب) داروان ۷.

(الف)



شکل ۶- نتایج آزمایش ته نشینی پودر در تعلیق بعد از ۲۱ روز.

پلی الکتروولیت نقشی ندارد. جدول ۲ اثر هر دو پلی الکتروولیت را بر رفتار رنولوژیکی تعلیق با بارگذاریهای متفاوت (در محدوده سرعت برش واردۀ از طرف گرانزوی سنج) نشان می‌دهد. با اضافه شدن درصد حجمی پودر در تعلیق، گرانزوی نیز زیادتر می‌شود. این موضوع در سرتعهای برش کمتر مشهودتر است، ولی با افزایش سرعت برش، گرانزوی تعلیقها با بارگذاریهای مختلف تقریباً به یکدیگر نزدیک می‌شود. کاهش گرانزوی با افزایش سرعت برش، نازک شدن برش (Shear Thinning) در تمام تمونه‌ها مشاهده می‌شود. با مقایسه دو پلی الکتروولیت داروان سی و داروان ۷ (شکل ۴)، مشاهده می‌شود که نمک Na^+ پلی متاکریلیک اسید اثر شدیدتری بر کاهش گرانزوی تعلیق دارد، بنابراین بهتر است از این نوع پلی الکتروولیت به عنوان پایدارکننده در تعلیق‌های آلمینیای استفاده شود. البته، با اینکه داروان ۷ از نظر پراکنده‌کنندگی بهتر از داروان سی عمل می‌کند، ولی به علت تولید فاز مایع سدیمی در هنگام تف جوشی و کاهش مقاومت مکانیکی قطعه بعد از تف جوشی، معمولاً در تولید سرامیکهای ساختاری توصیه نمی‌شود [۱۴].

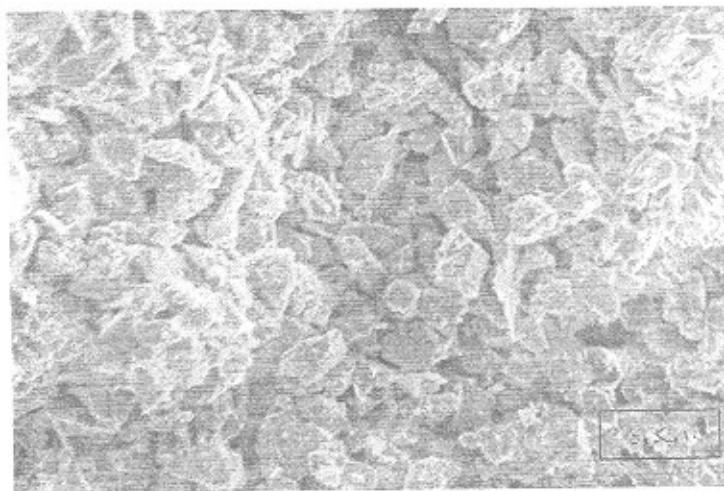
برای تعیین میزان پایداری تعلیق‌های تهیه شده، نمونه‌ها پس از ۱ و ۲۱ روز تحت آزمایش ته نشینی قرار داده شدند [۲۱]. شکلهای ۵ و ۶ نتایج مربوط به ته نشینی را نشان می‌دهند.

درصد حجمی پودر آلمینیا در تعلیق			دور بر دقیقه
۵۰	۴۰	۴۱	
گرانزوی (mPa.s)			
۲۲۵۰	۱۸۰۰	۱۱۰۰	۰/۳
۱۷۰۰	۱۴۰۰	۷۰۰	۰/۶
۹۸۰	۶۸۰	۳۸۰	۱/۰
۷۰۰	۵۰۰	۲۶۰	۳
۴۲۵	۳۲۵	۱۶۵	۶
۳۰۰	۲۵۰	۹۵	۱۲
۲۰۰	۱۵۰	۶۲/۰	۳۰
۱۰۰	۱۱۰	۴۵	۶۰

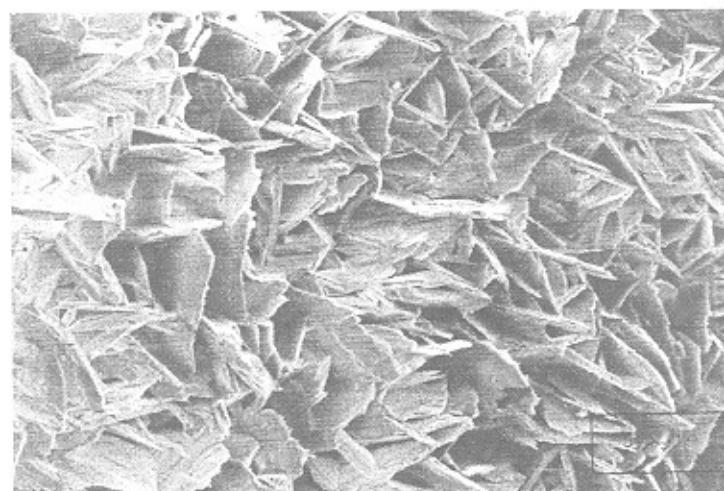
(ب)

درصد حجمی پودر آلمینیا در تعلیق			دور بر دقیقه
۵۰	۴۰	۴۱	
گرانزوی (mPa.s)			
۱۶۰۰	۱۳۵۰	۹۰۰	۰/۳
۱۳۰۰	۱۱۰۰	۶۲۵	۰/۶
۷۴۰	۵۰	۳۵۰	۱/۰
۵۰۰	۳۵۰	۲۴۰	۳
۳۲۵	۲۶۰	۱۶۲/۰	۶
۲۱۲/۰	۱۶۰	۱۰۶/۰	۱۲
۱۴۰	۱۱۰	۶۵	۳۰
۹۰	۷۰	۵۳	۶۰

ذرات آلمینیا کاملاً با زنجیرهای پلیمری پوشیده شده و سیر می‌شود و اضافه کردن بیشتر پراکنده‌کننده باعث ایجاد پلیمر آزاد در تعلیق می‌شود که خود به افزایش گرانزوی (هر چند به مقدار کم) کمک می‌کند [۲۰]. با توجه به آنکه هر دو پلی الکتروولیت نقطه بهینه مشابهی را نشان می‌دهند می‌توان نتیجه گرفت که نوع کاتیونها و چگالی بار آنها در میزان سیر شدن سطح ذرات به وسیله



(الف)



(ب)

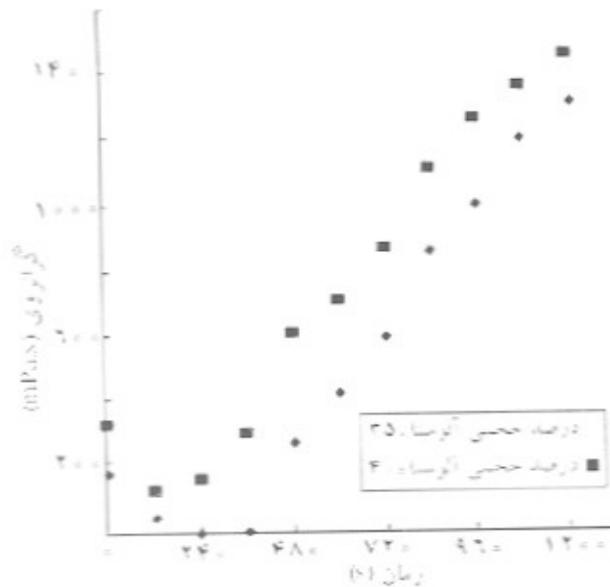
شکل ۷- پودر آلمینا بعد از ته نشینی در مدت ۲۱ روز (الف) با استفاده از مقدار بهینه داروan ۷ با بزرگنمایی ۲۰۰۰ و (ب) بدون استفاده از پراکنده کننده، ناحیه پودرهای ریزتر با بزرگنمایی ۲۵۱.

می شود، بهترین پایداری را نشان می دهد. عکس برداشت شده از رسوب در تعليق پايدار (بعد از ۲۱ روز) به كمك ميكروسكوب الکترون پوري و مقابله آن با تعليق بدون پلی الکتروليت، اثر پلی الکتروليت در پايداري تعليق و افرياش فشردگي در پودر را بعد از ته نشيني يخوي نشان می دهد (شکل ۷الف و ب).

مطالعات قبلی نشان می دهد که وجود TEMED (به عنوان ستابدهنده سیستم پلیمر شدن فالبریزی ژل) در تعليق (بدون استفاده از پلی الکتروليت) باعث می شود تا پيوندهای قوی هيدروژنی بين ذرات آلمینای آبدار و آب شکسته شده و پيوند هيدروژنی جديدي بین گروههای آمين در TEMED با آلمینای آبدار و آب بوجود آيد که بعراط از پيوند هيدروژنی قبلی ضعيفتر

برای كنترل فرایند، آزمایش روی تعليق بدون پلی الکتروليت نيز انجام شد که پس از ۵ دقيقه تمام پودر ته نشين گردید. بعد از ۱ روز، تعليق پايدارتر است که كمترین ارتفاع ته نشيني و شفافيت (يشترین ارتفاع ابری بودن یا كلوبيدي بودن) را داشته باشد [۲۱].

نتایج این آزمایش پس از ۲۱ روز نيز بررسی شد. در این حالت تعليق پايدارتر درنظر گرفته می شود که ذرات ريز و درشت همزمان با هم ته نشين شده و فشردگي و تراكم يشتری را ايجاد كرده باشند [۲۱]. بنابراین بعد از ۲۱ روز كمترین ارتفاع ته نشيني، ولي يشترین ميزان شفافيت انتظار می رود. همان طور که از شکل ۵ بيداست، تعليقها در تعليق بهينه پلی الکتروليت که با اندازه گيری گرانوي مشخص

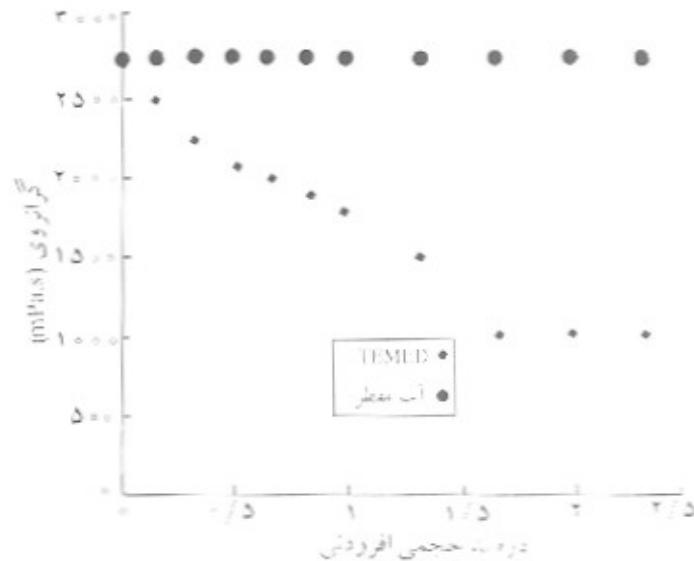


شکل ۹- اثر زمان عملکرد تکان دهنده فراصوت بر گرانزوی تعیق آلمینیا.

بهتر ذرات در تعیق و همچنین خارج کردن جایهای هوای به دام افتداد در آن از نکان دهنده‌های مکاتبی یا فراصوتی استفاده می‌شود. همان طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، مدت زمان عملکرد تکان دهنده فراصوتی روى تعیق اثر مستقیمی بر گرانزوی آن دارد. این موضوع روی دو درصد مختلف آلمینیا در تعیق بروزی شد و نتایج

جدول ۳- اثر TEMED بر گرانزوی تعیق ۴۵ درصد حجمی آلمینیا دارای مقدار بهینه از داروan ۷

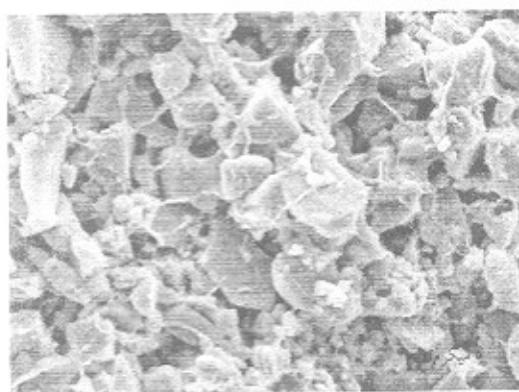
میلی لیتر TEMED در ۱۰۰ گرم بودر خشک					دور بر دقیقه
۰/۸	۰/۶	۰/۴	۰/۲	۰	
گرانزوی (mPa.s)					
۴۲۵۰	۳۶۰۰	۱۵۰۰	۱۶۰۰	۲۲۲۰	۰/۳
۲۳۰۰	۲۱۲۵	۱۱۲۵	۱۱۲۵	۱۷۰۰	۰/۶
۱۲۴۰	۱۱۰	۷۱۰	۷۲۰	۹۸۰	۱/۰
۹۵۰	۷۵۰	۴۸۰	۴۹۰	۶۵۰	۲
۵۷۵	۵۰۰	۳۶۰	۳۵۰	۴۲۵	۶
۳۷۵	۳۶۲/۵	۲۳۷/۵	۲۳۷/۵	۳۰۰	۱۲
۲۶۰	۲۲۰	۱۴۰	۱۴۰	۲۰۰	۳۰
۱۶۰	۱۵۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۶۰



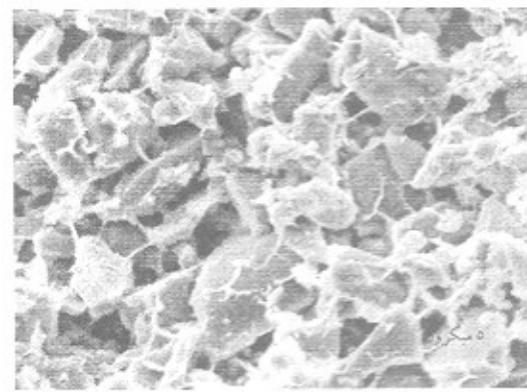
شکل ۸- اثر درصد حجمی افودنی بر گرانزوی تعیق ۴۰ درصد حجمی آلمینیا.

است و همراه با تفکیک یونی در آب و تولید بار منفی روی سطح آلمینیا باعث کاهش گرانزوی تعیق می‌شود (شکل ۸). در این بروهش، اثر TEMED بر تعیق ۴۵ درصد حجمی آلمینیا با مقدار بهینه پلی الکتروولیت (pH = ۷/۴) بررسی شد. همان طور که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود، با اضافه کردن TEMED تا ۰/۴ میلی لیتر به ازای ۱۰۰ گرم بودر خشک، pH تعیق از ۷/۴ به ۹/۳ افزایش می‌یابد. این مقدار افزایش pH در محدوده نقطه همبار (۰-آلومینیاست که از جندانی یا نوع بار و پتانسیل سطحی (پتانسیل زتا) ذرات آلمینیا ندارد، ولی اثر شدیدی بر میزان تفکیک یونی زنجیرهای پلیمری پلی الکتروولیت می‌گذارد که با افزایش بار منفی روی سطح آلمینی همراه است و باعث کاهش پیشر گرانزوی می‌شود. با اضافه کردن بیشتر pH TEMED محلول از نقطه همبار فراتر می‌رود (۱۱ = pH) و ذرات آلمینیا دارای بار سطحی منفی می‌شوند که موجب جذب زنجیرهای پلیمری از سطح ذرات می‌شود. جدا شدن زنجیرهای پلیمری از سطح ذرات دو نتیجه در بی دارد: اولاً، دافعه بین ذرات بودر گاهش می‌باشد ذرات با مجتمع شدن و تشکیل تعدد رسوب می‌کند و ثانیاً، زنجیرهای پلیمری جذب سطحی نمی‌شوند (بلیمرهای آزاد) و باعث افزایش گرانزوی محلول می‌گردند. نتایج مشابهی توسط سزارانو و همکارانش [۱۴] با افزایش pH تعیق آلمینیا به بالاتر از نقطه همبار با محلول ۱٪ نرمال سدیم هیدروکسید بدست آمدند است.

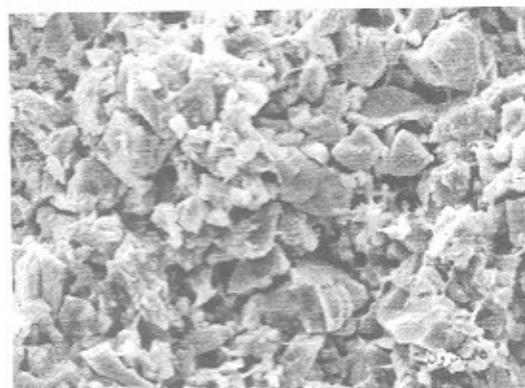
در دروش شکل دهنی فالبریزی زل، برای برآکنده کردن



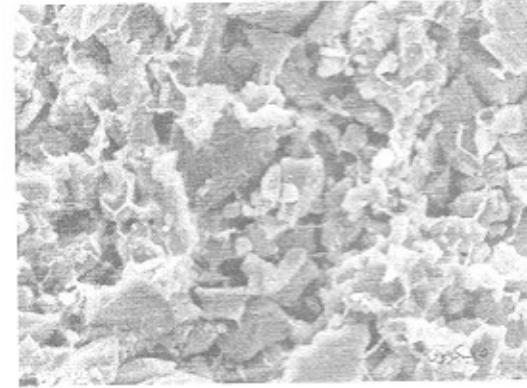
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱۰- مقاطع شکست قطعات خام (قالبریزی ژل شده) در درصدهای حجمی مختلف پودر آلمینیا: (الف) ۳۵، (ب) ۴۰، (ج) ۵۰ و (د) ۵۳.

است. شکل ۱۰ (الف) تا (د) اثر افزایش بارگذاری پودر در تعیق را روی چگالی قطعات خام قالبریزی ژل شده نشان می‌دهد. با افزایش میزان بارگذاری، تخلخلهای ایجاد شده در اثر خروج حلال از قطعه پس از خشک شدن آن کمتر می‌شود و چگالی قطعه خام افزایش می‌یابد.

افزایش چگالی در قطعات خام (قالبریزی ژل شده)، استحکام قطعه خام و همچنین افزایش بیشتر چگالی قطعه را بعد از تف جوشی بهمراه دارد که موجب تولید قطعه با استحکام بیشتر در دههای تف جوشی پاییزتر می‌شود.

نتیجه گیری

- هر دو پلی الکترولیت پلیمری باید در مقدار بهینه‌ای مصرف شوند و بیشتر از آن مقدار اثر معکوس بر پایداری و کاهش گرانزوی تعیق می‌گذارد. مقدار بهینه برای هر دو پلی الکترولیت 0.73 میلی لیتر به ازای 100 گرم پودر خشک است.

مشابهی بدست آمد. با انجام عمل تکان دادن فراصوتی، ابتدا ذرات تحت آشفتگی زیادی که در سامانه اتفاق می‌افتد و انرژی که می‌گیرند از یکدیگر جدا می‌شوند و کلوخه‌های احتمالی که در تعیق بوجود آمده است شکسته می‌شود و گرانزوی تعیق در اثرها کندگی بهتر ذرات در آن کاهش می‌یابد، ولی با افزایش بیشتر زمان تکان دادن، گرانزوی با شب تقریباً ثابتی (1.42 mPa) افزایش می‌یابد. از دلایلی که بر مبنای مشاهدات برای توجیه این پدیده می‌توان ارائه داد، گرفتن انرژی بیشتر به وسیله ذرات و ایجاد تنش برخی بیشترین آنهاست که در نتیجه، زنجیرهای پلیمری از روی سطح ذرات کنده شده و باعث بیشتر شدن کلوخه‌ها از طریق کاهش دافعه بین ذرات می‌شود. این عامل علاوه بر افزایش گرانزوی تعیق، پایداری سامانه را کاهش می‌دهد و رسوب مترآکم جسبناکی در ته ظرف دارای تعیق مشاهده می‌شود.

با استفاده از این نتایج، میزان بارگذاری پودر آلمینیا در تعیق تا 53 درصد حجمی (بیشتر از 80 درصدوزنی) قابل افزایش

می‌باید، ولی بیشتر از این مقدار حدی، گرانزوی تعلیق سرعت تا ۳ برابر افزایش پیدا می‌کند.

- زمان تکان دادن تعلیق در تکان‌دهنده فرا صوتی، به منظور خارج کردن حبابهای هوا از آن، مقدار بهینه‌ای دارد. اگر زمان تکان دادن تعلیق بیشتر از این مقدار بهینه شود، گرانزوی تعلیق با شبیه مشخصی (142 mPa) افزایش می‌باید و پایداری تعلیق نیز از این می‌رود.

- به کمک نتایج بالا، میزان بارگذاری پودر آلومینا در تعلیق تا ۵۲ درصد حجمی (بیشتر از ۸۰ درصد وزنی) قابل افزایش است که موجب کاهش تخلخل در قطعه نهایی و افزایش چگالی و استحکام آن می‌شود.

- در سرعنهای برش کم، نمک Na^+ پلی متاکربیلیک اسید اثر قویتری از نمک NH_4^+ آن بر پایداری و کاهش گرانزوی تعلیق دارد (۱/۵ برابر)، ولی با افزایش سرعت برش اثر هر دو پلی الکتروولیت بر پایداری و کاهش گرانزوی مشابه می‌شود.

- تغییرات pH در تعلیق باعث تغییر پایداری سیستم و در نتیجه کاهش گرانزوی تعلیق می‌شود. در $\text{pH}=10$ و مقدار پلی الکتروولیت 3% واحد، تعلیق بهترین پایداری و کمترین گرانزوی را نشان می‌دهد.

- اثر مقدار TEMED، شتابدهنده واکنش پلیمر شدن در فرایند قالبریزی ژل، بر گرانزوی تعلیق حالت حدی دارد. تا 2% میلی‌لیتر از TEMED به ازای 100 mgm پودر خشک، گرانزوی تعلیق کاهش

مراجع

1. Ferreira J. M. F., and Diz H. M. M., "Effect of Solid Loading on SlipCasting Performance of Silicone Carbide Slurries", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 8, 1993-2000, 1999.
2. Green Wood R., Roncari E. and Galassi G., "Preparation of Concentrated Aqueous Alumina Suspensions for Tape Casting", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1393-1401, 1997.
3. Barati A.; Kokabi M. and Famili N., "Using In-situ Polymerization in Forming Ceramic Articles", in *Proceeding of the Fifth International Seminar on Polymer Science and Technology*, 267, Tehran, September 2000.
4. Reed J. S., *Principles of Ceramic Processing*, 2/e., Wiley-International., NY., USA, 1995.
5. Russell W. B.; Saville D. A. and Schowalter W. R., *Colloidal Dispersion*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
6. Blanco L. M. C.; Rond B. and Riley F. L., "Polymeric Stabilization of Aqueous Suspensions of Barium Titanate", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 1579-1586, 2000.
7. Shojai F.; Pettersson A. B. A.; Mantyla T. and Rosenholm J. B., "Electrostatic and Electrosteric Stabilization of Aqueous Slips of 3Y-ZrO_2 Powder", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 277-283, 2000.

8. Hunter R. J., *Zeta-Potential in Colloid Science - Principles and Application*, Academic Press, London, 1981.
9. Davis J. and Binner J. G. P., "The Role of Ammonium Polyacrylate in Dispersing Concentrated Alumina Suspensions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 1539-1553, 2000.
10. Cesarano J. and Aksay I. A., "Stability of Aqueous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Suspension with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 4, 250-255, 1988.
11. Van der Shee H. A. and Lyklema J., "A Lattice Theory of Polyelectrolyte Adsorption", *J. Phys. Chem.*, **88**, 6661-6667, 1984.
12. Guldberg-Pedersen H. and Bergstrom L., "Stabilizing Ceramic Suspensions Using Anionic Polyelectrolytes: Adsorption Kinetics and Interparticle Forces", *Acta Mater.*, **48**, 4563-4570, 2000.
13. Pagnoux C.; Serantoni M.; Laucournet R.; Chartier T. and Baumard J., "Influence of the Temperature on the Stability of Aqueous Alumina Suspensions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1935-1948, 1999.
14. Cesarano J. and Aksay, I. A., "Processing of Highly Concentrated Aqueous $\alpha\text{-Alumina}$

- Suspension stabilized with Polyelectrolytes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 12, 1062-1067, 1988.
15. Wei W. C. J.; LU S. J. and Yu B. K., "Characterization of Submicron Alumina Dispersions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 155-164, 1995.
16. Chartier T.; Soucahrd S.; Baumard, J. F. and Vestegham, H., "Degradation of Dispersant During Milling", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 1283-1291, 1996.
17. Guo L. C.; Zhang Y.; Uchida N. and Uematsu K., "Influence of Temperature on Stability of Aqueous Alumina Slurry Containing Polyelectrolyte Dispersant", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 345-350, 1997.
18. Tsetsekou A.; Agrafiotis C. and Millias A., "Optimization of the Rheological Properties of Alumina Slurries for Ceramic Processing Applications", Part I: Slip Casting, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 363-373, 2001.
19. Kokabi M.; Pirooz A. and Nekoomanesh Haghghi M., "Gel casting of Engineering Ceramics", *Iran. Polym. J.*, **7**, 3, 169-175, 1998.
20. Young A. C.; Omatete O. O.; Janney M. A. and Menchhofer P. A., "Gel casting of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 3, 612-618, 1991.
21. Janney M. A.; Omatete O. O.; Walls C. A.; Nunn S. D., Ogle R. J. and Westmoreland G., "Development of Low-Toxicity Gel casting Systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3, 581-591, 1998.