

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Fizyczne Podstawy Technologii Materiałowych laboratorium

Ćwiczenie 2

FORMOWANIE WYROBÓW CERAMICZNYCH METODĄ ODLEWANIA

Zagadnienia do przygotowania:

- formowanie przez odlewanie wodnych zawiesin proszków - etapy procesu i czynniki determinujące jego poprawne przeprowadzenie
- wyjaśnienie zjawisk upłynnienia gęstw odlewniczych w oparciu o potencjały międzycząsteczkowe bliskiego i dalekiego zasięgu pochodzące od elektrycznej warstwy podwójnej (zawiesiny wodne) oraz zaadsorbowanych cząsteczek (zawiesiny cieczy niepolarnych - stabilizacja steryczna)
- podstawowe pojęcia reologii płynów, typy zachowań reologicznych
- sposób pomiaru wielkości reologicznych za pomocą lepkościomierzy obrotowych oraz wpływowych

Literatura:

1. R.Pampuch, K.Haberko, M.Kordek, "Nauka o procesach ceramicznych" PWN, Warszawa 1992, rozdz.4.2.1 i 4.3.
2. A.Bielański, "Koloidy", rozdz.19, str. 719-742 w "Chemia fizyczna", PWN Warszawa 1980,
3. Z.Kembłowski, "Reometria płynów nienewtonowskich", Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973.

Cel ćwiczenia

1. Zapoznanie się z techniką formowania wyrobów ceramicznych drogą odlewania gęstw lejnych w formach gipsowych oraz z rolą jaką pełnią w tym procesie upłynniacze
2. Zapoznanie się z podstawowymi pojęciami reologii i określenie charakteru reologicznego zawiesiny przy użyciu wiskozymetru
3. Oznaczenie wskaźnika lepkości gęstwy lejnej.
4. Wyznaczenie wskaźnika tiksotropii gęstwy lejnej za pomocą wiskozymetru wypływowego.
5. Oznaczenie gęstości masy lejnej metodą piknometryczną.
6. Zbadanie szybkości tworzenia się czerepu podczas odlewania w formach gipsowych.

Wstęp

1. Etapy procesu odlewania z wodnych zawiesin proszków i czynniki determinujące jego poprawne przeprowadzenie

Sposobu formowania będącego przedmiotem niniejszego ćwiczenia nie należy kojarzyć z odlewaniem metali, podczas którego nadawanie kształtu zachodzi poprzez wypełnienie formy stopionym metalem. Odlewanie materiałów ceramicznych w postaci stopionej ogranicza się do nielicznych procesów wytwarzania materiałów ogniotrwałych z Al_2O_3 i $Al_2O_3-ZrO_2$ oraz niektórych materiałów ściernych.

Formowanie ceramiki metodą odlewania to proces zachodzący w temperaturze pokojowej, w którym cząstki materiału ceramicznego w postaci zawiesiny umieszczane są w porowatej formie. Pory formy siłami kapilarnymi usuwają ciecz z zawiesiny pozostawiając zagęszczoną kształtkę. Istnieją liczne odmiany tego procesu zależne od lepkości zawiesiny (**gęstwy lejnej, masy lejnej**), rodzaju użytej formy i zastosowanej procedury. Większość procesów formowania z gęstw lejnych (ang. *slip casting*) przeprowadza się przy użyciu proszków ceramicznych rozproszonych w wodzie oraz porowatych form gipsowych.

Surowce wyjściowe

Wybór wyjściowego proszku uwarunkowany jest właściwościami użytkowymi formowanego wyrobu. Większość typowych zastosowań wymaga proszku o rozmiarze ziaren rzędu kilkudziesięciu mikrometrów. Zastosowania wymagające wysokiej wytrzymałości tworzywa potrzebują proszków drobniejszych, o przeciętnym rozmiarze $<5 \mu m$ przy znacznym udziale ziaren $<1 \mu m$. Ze względu na zwiększoną aktywność przy spiekaniu oraz możliwość uzyskania wyrobów o znacznie zredukowanej ilości wad, a zatem o podwyższonej jakości i niezawodności, praktyką staje się wykorzystywanie mikroproszków charakteryzujących się wąskim rozkładem wielkości ziaren i ich rozmiarze rzędu $0,1 - 1,0 \mu m$.

Obróbka proszków

Obróbka proszków przeznaczonych do formowania z mas lejnych obejmuje zwykle redukcję rozmiaru ziaren proszku i/lub ich klasyfikację, po to aby osiągnąć rozkład wielkości ziaren dający maksymalne upakowanie i jednorodność zagęszczenia wyrobu podczas odlewania. Często obróbkę tę łączy się w jeden etap z zabiegiem wprowadzenia lepiszcza, środków zwilżających, upłynniaczy i środków wspomagających zagęszczanie oraz z procesem przygotowania gęstwy lejnej. Robi się to zazwyczaj drogą mielenia w młynach kulowych, wibracyjnych, mieszałkowych i innych urządzeniach do mielenia na mokro.

Po mieleniu, masa lejna przepuszczana jest przez sito i w razie konieczności przez separator magnetyczny, aby usunąć zanieczyszczenia żelazem. Po ewentualnej korekcie zapewniającej osiągnięcie wymaganej lepkości, gęstwa jest gotowa do sezonowania, odpowietrzania i odlewania.

Przygotowanie gęstwy

Właściwe zrozumienie procesu przygotowania gęstwy lejnej opiera się na znajomości jej **reologii** tzn. charakterystyki płynięcia gęstwy lejnej opisaną ilościowo w kategoriach lepkości η . Dla niskich stężeń kulistych cząstek, gdzie nie występuje wzajemne oddziaływanie ani pomiędzy cząstkami, ani pomiędzy cząstkami i cieczą, stosuje się zależność Einsteina:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5V \quad (1)$$

gdzie, η jest lepkością zawiesiny, η_0 lepkością cieczy, w której rozproszono cząstki, V ułamkiem objętościowym cząstek. Ta wyidealizowana zależność wskazuje, że lepkość zawiesiny jest funkcją ułamka objętościowego cząstek stałych. Istotnie, w rzeczywistych układach główny wpływ na lepkość zawiesin ma udział objętościowy cząstek stałych, nie można jednak pominąć wpływu jaki wywiera wielkość, ładunek powierzchniowy i kształt cząstek.

Zmniejszanie wielkości cząstek, przy niezmiennym ich udziale objętościowym w gęstwie, powoduje wzrost lepkości z powodu intensywniejszego oddziaływania cząstka-cząstka. Dla danego udziału objętościowego cząstek stałych, im mniejsza cząstka, tym mniejsza odległość pomiędzy cząstkami i większa szansa wzajemnego ich oddziaływania. Ilustruje to przykład mas zawierających 40 % obj. kulistych cząstek pokazany w Tabeli 1.

Tabela 1. Wpływ średnicy kulistych cząstek na odległość pomiędzy nimi w gęstwie zawierającej 40 % obj. cząstek fazy stałej.

Średnica cząstki, μm	Średnia odległość pomiędzy powierzchniami cząstek, nm
10	920
1	92
0,1	9
0,05	2
0,01	0,92

Ponieważ efektywny zasięg działania przyciągających sił van der Waalsa wynosi ok. 2 nm, licząc od powierzchni cząstki, oczywiste staje się, że nawet we względnie rozcieńczonej zawieszynie może wystąpić znaczne wzajemne przyciąganie cząstka-cząstka, i że efekt ten zwiększy się wraz ze zmniejszeniem średniej wielkości cząstki lub wraz ze wzrostem udziału submikronowych cząstek. Wzrost przyciągającego oddziaływania cząstek powodujący wzrost siły potrzebnej do poruszenia jednej cząstki względem drugiej odbierany jest jako makroskopowo obserwowany wzrost lepkości.

Istotny wpływ na lepkość zawiesiny ma również kształt cząstek. Cząstki niekuliste, szczególnie pręty lub płytki, zbliżają się do siebie w zawieszynie bardziej niż czynią to kuliste cząstki o równoważnej objętości. Uwaga ta dotyczy szczególnie zawiesin cząstek minerałów ilastych, z których składają się gliny. Glinę dodawano tradycyjnie do gęstw lejnych, aby ułatwić kontrolę ich charakterystyk płynięcia. Gliny, których głównym składnikiem jest kaolinit ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_4$) składają się z płytkowych krystalitów o pokroju heksagonalnym. Wpływ kształtu cząstek ilustruje przykład przedstawiony w Tabeli 2.

Tabela 2. Wpływ rozmiaru płytek kaolinitu na ich udział objętościowy w gęstwie.

Długość krawędzi płytki, μm	Grubość płytki, μm	Udział objętościowy cząstek stałych (%), przy którym średnia odległość pomiędzy powierzchniami cząstek wynosi 2 nm
10	1	30
1	0,1	30
0,1	0,01	28
0,01	0,001	17

Porównanie wyników zawartych w obu tabelach wskazuje, iż zawiesiny charakteryzujące się porównywalną lepkością przygotowane z cząstek o porównywalnych rozmiarach (np.: z przedziału 0,01 – 0,05 μm) lecz różniących się kształtem wykazują znacznie większe udziały objętościowe cząstek kulistych (40%) niż płatkowatych (28%).

W zawiesinach o wysokiej zawartości cząstek stałych przyciąganie cząstka-cząstka powoduje tworzenie aglomeratów. W pewnych przypadkach aglomeraty te mogą działać podobnie jak kuliste cząstki o efektywnie zwiększonym rozmiarze i powodować zmniejszenie lepkości. W innych przypadkach, szczególnie dla bardzo wysokich zawartości cząstek stałych, aglomeraty będą działały raczej w kierunku wzrostu lepkości.

Peptyzacja (rozproszenie, dyspergowanie, deaglomerowanie) i **koagulacja** (flokulacja, aglomerowanie) cząstek ceramicznych w cieczy są mocno zależne od potencjału elektrycznego powierzchni cząstki determinowanego przez zaadsorbowane na niej jony i od rozkładu jonów w cieczy sąsiadującej z cząstką, innymi słowy od charakteru elektrycznej warstwy podwójnej związanej z cząstką. Dlatego chemiczna i elektronowa struktura ciała stałego, pH cieczy i obecność elektrolitów (soli) wprowadzonych świadomie w postaci upłynniaczy lub przypadkowo w postaci zanieczyszczeń są kluczowymi zagadnieniami dla przygotowania gęstwy do odlewania.

Powodzenie odlewania zależy w dużej mierze od zdolności do rozproszenia cząstek proszku w cieczy i osiągnięcia wysokiego ich stężenia w zawiesinie. Rozpraszanie większości tlenków w wodzie kontrolowane jest za pomocą pH. Właściwości polarne wody i jony odpowiednich kwasów i zasad wykorzystuje się do wytworzenia podwójnej warstwy elektrycznej wokół cząstek, co wywołuje ich wzajemne odpychanie.

Aby otrzymać gęstwę łatwo płynącą, a więc o małej lepkości, przy równocześnie jak najmniejszej zawartości cieczy zarobowej zapewniającej małą skurczliwość suszenia stosuje się kontrolę pH zawiesiny oraz dodatek upłynniaczy (deflokulantów). Rodzaj i ilość upłynniacza, a także pH optymalizowane są doświadczalnie dla każdej masy.

Niskie stężenia niektórych związków organicznych i nieorganicznych mają mocny, rozpraszający wpływ na zawiesiny kaolinitu oraz zawiesiny zawierające składniki ilaste. Należą do nich krzemian sodu (szkło wodne), mieszanina węgla sodu i szkła wodnego, metafosforan sodu, szczawian sodu, cytrynian sodu, węglan sodu, fosforan sodu, wodorotlenek sodu, glinian sodowy, węglan potasowy i wodorotlenek potasu. Związki te mają skłonność do wymiany jonu z jonami wapnia i glinu, co zapobiega wzrostowi ładunku powierzchniowego i pozostawia sól lub potas, które dają reszkowy ładunek i powodują odpychanie pomiędzy cząstkami.

W roli upłynniaczy występują również syntetyczne związki organiczne takie jak: sól sodowa kwasu akrylowego (Dispex), winian sodowo-potasowy, polifosforan sodu (Calgon) i inne. Gęstwy czystych tlenków upłynnia się w kwaśnym środowisku, np.: gęstwę dwutlenku cyrkonu 1% wodnym roztworem alkoholu poliwinylowego przy pH 1,5 – 2,0: tlenek glinu -

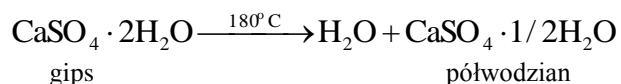
HCl lub alkohol poliwinylowy przy pH 3-4. W najnowszych technologiach do upłynniania gęstw tlenkowych wykorzystywane są polisacharydy.

Gęstwa może być przygotowana za pomocą różnorodnych technik. Mielenie na mokro w młynach kulowych i mieszanie należą do najpowszechniej stosowanych. Składniki tworzące gęstwę, wliczając w to proszek, lepiszcza, środki zwilżające, dodatki do spiekania i środki rozpraszające dodaje się do młyna z odpowiednią ilością wybranej cieczy dyspergującej i poddaje mieleniu, aby uzyskać gruntowne wymieszanie, zwilżenie i zmniejszenie rozmiarów cząstek. Następnie gęstwę sezonuje się do momentu uzyskania względnie stałych charakterystyk i poddaje kontroli lepkości oraz odpowietrzeniu.

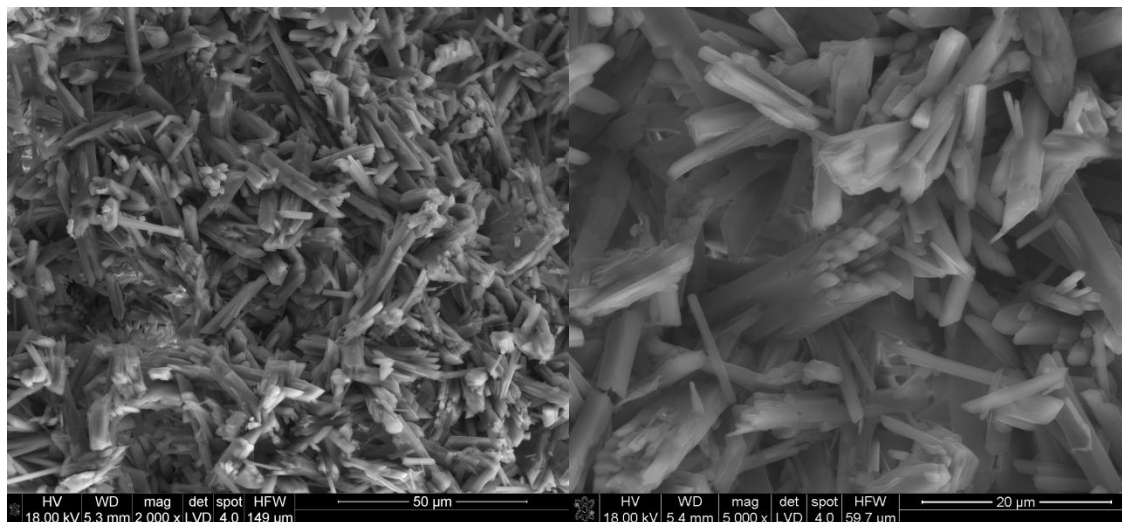
Przygotowanie formy

Forma do odlewania z gęstw lejnych musi mieć kontrolowaną porowatość, aby dzięki działaniu sił kapilarnych mogła skutecznie usuwać ciecz z gęstwy. Ze względu na niską cenę najpowszechniej wykorzystywanym materiałem na formy jest gips. Formy gipsowe przygotowuje się przez napełnienie formy modelowej mieszaniną wody i sproszkowanego gipsu modelarskiego wykazującego w tych warunkach zjawisko wiązania. Formy wykonane tą techniką doskonale odwzorowują kształt i gładkość powierzchni formy modelowej.

Gips modelarski powstaje na drodze odwodnienia dwuwodnego siarczanu wapnia zgodnie z reakcją:



Powyższa reakcja jest odwracalna, co oznacza, że dodanie wody do półwodzianu powoduje wytrącanie bardzo drobnych krystalitów gipsu w kształcie igieł, które przeplatając się tworzą formę gipsową (Rys.1). Proces ten przebiega przy dodatku 18 % wag. wody, jednakże do wykonania formy używa się znacznie więcej wody, aby zapewnić mieszaninie odpowiednią płynność. Podczas wytrącania ta dodatkowa woda wypełnia miejsca pomiędzy krystalitami gipsu dając po wysuszeniu formy bardzo drobną porowatość kapilarną odpowiedzialną za wysysanie wody z gęstwy podczas odlewania.



Rys 1. Mikrostruktura formy gipsowej (Mikrofotografie SEM przy różnych powiększeniach).

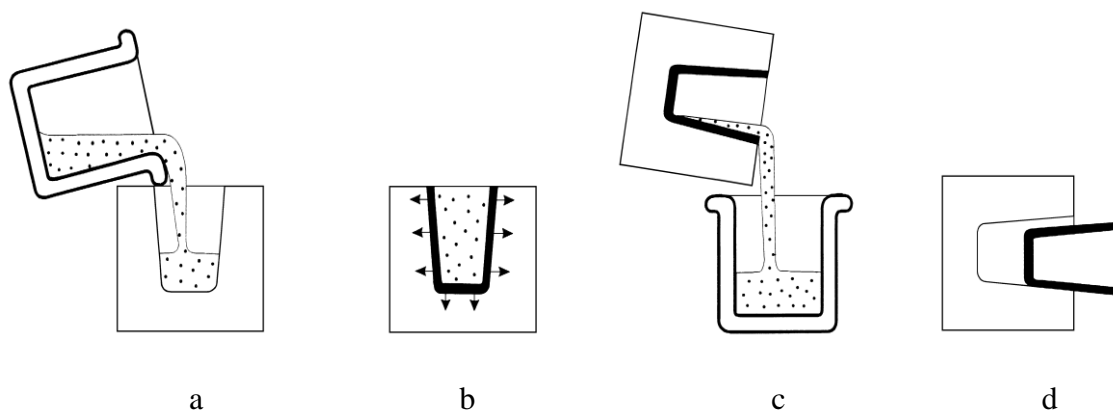
Ilość porów może być kontrolowana ilością nadmiarowej wody wprowadzanej podczas przygotowywania formy.

Odlewanie

Dostępnych jest wiele opcji tego procesu zależnie od złożoności kształtu formowanego wyrobu i wymagań dotyczących jego właściwości użytkowych. Mamy więc:

- odlewanie wylewowe;
- odlewanie wyrobów pełnych;
- odlewanie ciśnieniowe (próżniowe lub pod zwiększonymi ciśnieniami);
- odlewanie odśrodkowe;
- odlewanie ze szpilkami i trzpieniami nie chłoniącymi wody włożonymi do formy.

Rysunek 2 przedstawia schematycznie **odlewanie wylewowe**. Gęstwę nalewa się do formy (rys.2a), woda odsysana jest w miejscach, gdzie gęstwa kontaktuje się z formą, pozostawiając gęsto upakowaną warstwę osadzonych cząstek rosnącą od ścianek formy w głąb gęstwy (rys.2b). Warstwę tę tradycyjnie nazywa się **czerepem**. Gęstwę pozostawia się w formie dotąd, aż warstwa osiągnie wymaganą grubość. Niepotrzebną gęstwę wylewa się z formy (rys.2c), a odlew podsusza i wyjmuje (rys.2d). Odlewanie wylewowe jest najpowszechniej stosowanym sposobem odlewania z gęstw lejnych. Technika ta wykorzystywana jest do wytwarzania wyrobów artystycznych, do produkcji wyrobów sanitarnych, tygli i innych wyrobów ceramicznych.



Rys. 2. Schemat odlewania wylewowego

Odlewanie wyrobów pełnych przebiega tak samo jak odlewanie wylewowe, z tym, że ubytek gęstwy uzupełniany jest aż do uzyskania czerepu całkowicie wypełniającego formę.

Odlewanie w formach gipsowych pod ciśnieniem atmosferycznym jest procesem długotrwałym. Jego przyspieszenie można osiągnąć przez zastosowanie obniżonego ciśnienia od zewnętrznej strony formy lub też przez wywarcie podwyższonego ciśnienia na gęstwę odlewniczą. **Odlewanie ciśnieniowe** w porównaniu z tradycyjnym odlewaniem z gęstw lejnych, niezależnie od szybkiego nabierania czerepu, daje dodatkowe korzyści w postaci większego zagęszczenia czerepu, większej wytrzymałości odlewu w stanie surowym oraz ograniczenia suszenia z racji lepszego odwodnienia czerepu. W tym przypadku zamiast form gipsowych stosuje się bardziej wytrzymałe formy polimerowe.

W **odlewaniu odśrodkowym** formę wprowadza się w ruch obrotowy wokół środka obrotu leżącego poza nią po to, aby siła odśrodkowa większa od grawitacyjnej pomagała lepszemu wypełnieniu szczególnie skomplikowanych detali formy.

Kontrola procesu odlewania

Poniższe **cechy gęstwy i odlanego czerepu** wymieniane są jako **krytyczne** w procesie odlewania z gęstw lejnych:

1. stałość właściwości gęstwy odlewniczej;
2. niska lepkość zapewniająca wypełnienie wszystkich części formy;
3. zdolność upłynniania przy minimalnej ilości upłynniacza;
4. mała szybkość sedimentacji;
5. brak pęcherzyków powietrza;
6. odpowiednia szybkość i duża zdolność do tworzenia czerepu;
7. dobre właściwości filtracyjne;
8. skurcz suszenia gwarantujący otrzymanie wyrobów pozbawionych wad;
9. łatwość usuwania czerepu z formy;
10. duża wytrzymałość czerepu na surowo.

Stażłość właściwości odnosi się do odtwarzalności gęstwy odlewniczej i jej trwałości w czasie. Gęstwa musi być łatwo odtwarzalna i wskazane jest, aby nie była zbyt czuła na nieznaczne zmiany zawartości cząstek stałych, składu chemicznego, ilości upłynniacza i czasu przechowywania. Lepkość musi być wystarczająco niska, aby umożliwić całkowite wypełnienie formy, jednak zawartość cząstek stałych musi być wystarczająco duża, aby osiągnąć rozsądne szybkości odlewania. Zbyt wolne odlewanie może prowadzić do zmienności grubości i gęstości z powodu sedimentacji. Zbyt szybkie odlewanie może dawać zwężające się ścianki (dla odlewania wylewowego), utratę kontroli grubości lub blokowanie wąskich przejść w formie.

Gęstwa musi być wolna od uwięzionego powietrza i reakcji chemicznych, które mogłyby prowadzić do wytwarzania pęcherzyków gazu podczas odlewania. Pęcherzyki powietrza obecne w gęstwie pozostają w czerepie po odlewaniu i mogą stanowić defekty krytyczne w spieczonych tworzywach.

Po zakończeniu odlewania, odlew schnie w formie. Towarzyszy temu skurcz, który ułatwia wyjęcie wyrobu z formy. Jeśli odlew przykleja się do formy, zazwyczaj ulega zniszczeniu podczas wyjmowania i musi być odrzucony.

Odlew musi mieć wytrzymałość na surowo na tyle dużą, aby można było nim bezpiecznie manipulować. Zazwyczaj do gęstwy dodaje się małe ilości lepiszcza (<1%) np.: alkoholu poliwinylowego. W obecności lepiszcza, osiąga się wytrzymałości porównywalne lub większe od wytrzymałości kredy tablicowej. Taka wytrzymałość umożliwia nawet, jeśli jest to potrzebne, obróbkę maszynową odlewu na surowo.

Kinetyka narastania czerepu

Tworzenie zwartej warstwy porowatego czerepu przy ścianie formy gipsowej można rozpatrywać jako proces dyfuzji wody do formy pod wpływem gradientu wilgotności, bądź też jako proces filtracji przez porowatą ścianę formy. Szybkość zwiększania się grubości ścianki dl/dt dla procesu dyfuzji wody można opisać równaniem pierwszego prawa Ficka:

$$\frac{dl}{dt} = K \frac{\Delta c}{l} \quad (2)$$

gdzie: l jest grubością ścianki, t - czasem odlewania, K - współczynnikiem proporcjonalności, Δc - różnicą stężeń wody po obu stronach utworzonej ścianki.

Szybkość tworzenia się czerepu spada wraz z powiększaniem się grubości utworzonej warstwy zgodnie z zależnością:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{C}{l} \quad (3)$$

gdzie: C oznacza stałą. Po scałkowaniu otrzymamy równanie ujmujące zależność między grubością ścianki czerepu l i czasem trwania procesu t :

$$l = A\sqrt{t} \quad (4)$$

gdzie: A oznacza stałą charakteryzującą własności układu, zależną od lepkości cieczy użytej do sporządzenia gęstwy, zdolności filtracyjnej nowopowstałej warstwy i właściwości formy gipsowej.

Wartość stałej A możemy obliczyć z równania Carmana, który traktując powstawanie czerepu jako proces filtracji przez porowatą formę podał zależność grubości czerepu od czasu analogiczną do równania (4):

$$\frac{l^2}{t} = \frac{2\Delta p V_f^2}{5S_p \eta (1 - V_s)(1 - V_p)} = A \quad (5)$$

gdzie: l oznacza grubość czerepu, V_f - porowatość formy, Δp - ciśnienie (ssanie kapilar formy), V_p - porowatość odlewu, η - lepkość cieczy, S_p - powierzchnię właściwą proszku, z którego wykonano gęstwę, t - czas i V_s - udział objętościowy fazy stałej.

2. Rola potencjałów międzycząsteczkowych w upłynnieniu gęstw odlewniczych

Definicja potencjału

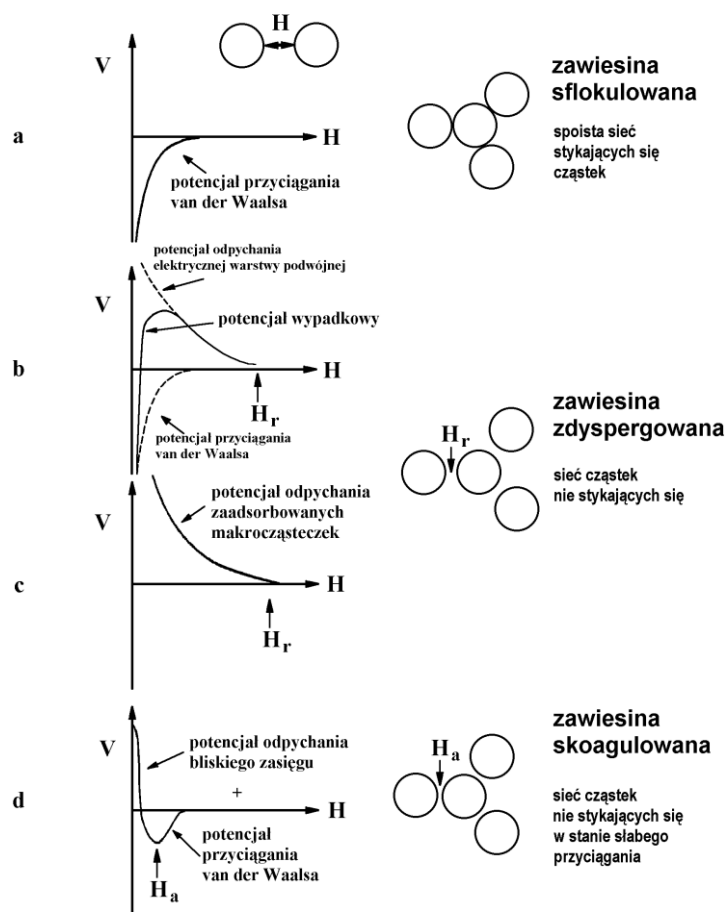
Pola siłowe np. pole sił grawitacyjnych czy elektrostatycznych można opisać nie tylko za pomocą wektora natężenia pola (odpowiednio $\vec{\gamma}$ lub \vec{E}) ale również za pomocą wielkości skalarnej zwanej potencjałem. Potencjał przedstawia sobą pracę przeniesienia ciała próbnego (np. próbnej masy lub próbnego dodatniego ładunku elektrycznego) przeciw siłom danego pola od punktu odniesienia O do rozważanego punktu P pola. A zatem potencjał jest miarą oddziaływania danego pola na znajdujący się w nim obiekt.

Potencjały międzycząsteczkowe

Potencjały międzycząsteczkowe można pominąć w przypadku dużych cząstek tzn. takich, dla których siła rozdzielająca pochodząca od pola grawitacyjnego jest znacznie większa od sił wzajemnego przyciągania lub odpychania spowodowanych przez różne zjawiska powierzchniowe. Takie podejście nie dotyczy proszków o rozmiarach cząstek (ziaren) $< 1 \mu\text{m}$ wykorzystywanych w technologii ceramicznej, które umożliwiają zminimalizowanie temperatury i czasu zagęszczania oraz powstanie mikrostruktur zapewniających optymalne właściwości użytkowe tworzyw.

Najogólniej rzecz biorąc, cząstki mogą się przyciągać lub odpychać. Potencjał międzycząsteczkowy van der Waalsa zawsze opisuje pole sił przyciągających pomiędzy cząstkami podobnymi pod względem właściwości dielektrycznych znajdującymi się w cieczy o innych właściwościach dielektrycznych. Potencjał ten powstaje ze skorelowanych, przyciągających oddziaływań oscylujących dipoli elektrycznych związanych z atomami i cząsteczkami. W przypadku braku jakiegokolwiek potencjału odpychającego, potencjał van der Waalsa wytwarza bardzo mocne siły na małych odległościach międzycząsteczkowych (< 5

nm). Wielkość potencjału van der Waalsa zależy od stałej Hamakera, która zależy od właściwości dielektrycznych cząstek i otaczającej cieczy w zakresie wysokich częstotliwości, rozmiaru cząstki i odległości międzycząsteczkowej.



Rys. 3. Schemat różnych potencjałów międzycząsteczkowych oraz odpowiadające im rodzaje sieci utworzonych przez cząstki rozproszone w cieczy.

Gdy udział objętościowy cząstek jest bardzo mały, wyjściowo rozdzielone cząstki poruszające się zgodnie z **ruchami Browna** ulegają zderzeniom i tworzą małe klasterki. Gdy klasterki stają się większe sedymentują i układają się w stosy tworząc ciągłą sieć. Dla układów ciecz-cząstka charakteryzujących się udziałami objętościowymi cząstek praktycznie wykorzystywanymi w procesach ceramicznych (>0.1) sieć stykających się cząstek tworzy się szybko, gdy zaprzestanie się energicznego mieszania zawiesiny. Ponieważ cząstki będące pod wpływem potencjału van der Waalsa kontaktują się sprężyste powstała sieć jest mocna i trudna do rozdzielania ze względu na konieczność przeciwdziałania dużym siłom tarcia. **Zawiesina sflokulowana** (skłaczkowana) charakteryzuje się obecnością takiej sieci cząstek, co schematycznie zilustrowano na rysunku 3a. Aby uniknąć tworzenia się mocnej sieci sflokulowanych cząstek należy wytworzyć odpychający potencjał międzycząsteczkowy przewyższający przyciągający potencjał van der Waalsa.

Poniżej zostaną omówione dwie metody wytwarzania potencjałów odpychania dalekiego i bliskiego zasięgu. Wszystkie ingerują w budowę i właściwości chemiczne powierzchni cząstki i/lub sąsiadujących z nią warstw cieczy.

Wypadkowy potencjał międzycząsteczkowy będzie w swym charakterze odpychający, jeśli potencjał odpychania dalekiego zasięgu przewyższy potencjał van der Waalsa (rys. 3b). Potencjały odpychania wywołują rozpraszanie (**dyspersowanie**) cząstek.

Nawet jeśli udział objętościowy cząstek jest mały, rozproszone cząstki tworzą sieć nie stykających się, lecz wzajemnie oddziałujących cząstek (rys. 3b i c). W tych warunkach ruch cząstek względem siebie jest utrudniony.

Właściwości chemiczne powierzchni można również zmienić tak, aby wytworzyć potencjał odpychania bliskiego zasięgu, który zaczyna działać przy bardzo małych odległościach ($<5\text{nm}$), tzn. wtedy, gdy cząstki znajdują się w zasięgu działania przyciągających sił van der Waalsa. Jak pokazano na rys. 3d, wypadkowa funkcja ma w odległości H_a studnię potencjału. Cząstki w sieci, w której działa potencjał odpychania bliskiego zasięgu przyciągają się ale nie do stanu zetknięcia. Nazywamy je **skoagulowanymi** (lub słabo sflokulowanymi).

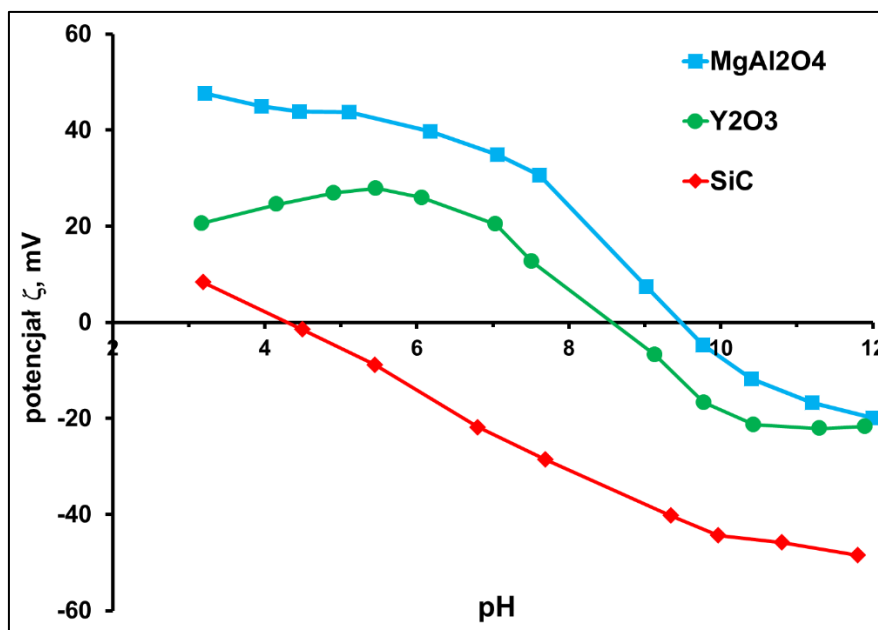
Potencjał odpychania dalekiego zasięgu związany z elektryczną warstwą podwójną

Jedną z metod wytworzenia potencjału odpychania dalekiego zasięgu jest wytworzenie powierzchni obdarzonej określoną, wypadkową gęstością ładunku, która może być neutralizowana przez jony o przeciwnym znaku otaczające cząstkę. Potencjał ten nazywany jest potencjałem elektrycznej warstwy podwójnej. Naładowane powierzchnie tlenku mogą być wytworzone w wodzie wtedy, gdy obojętne, powierzchniowe miejsca $-M-OH$ (M oznacza kation metalu) reagują albo z jonami H_3O^+ lub OH^- . Kontrola pH powoduje, iż wypadkowy ładunek powierzchniowy może być albo dodatni (warunki kwasowe), albo obojętny, albo ujemny (warunki zasadowe). Wartość pH, przy której powierzchnia jest obojętną nazywany punktem izoelektrycznym (iep). Poziom pH wymagany, aby zmaksymalizować gęstość ładunku powierzchniowego zależy od budowy i właściwości chemicznych powierzchni i od równowagi powierzchni z jonami H_3O^+ lub OH^- . Powierzchnia jest obojętna przy pośrednich wartościach pH (iep). Wtedy powierzchnia zawiera duże udziały obojętnych miejsc $-M-OH$ oraz równe ilości zhydratyzowanych miejsc dodatnich ($-M-H_3O^+$) lub ujemnych ($M-O^-$).

Jony kompensujące tzn. jony przeciwnego znaku w stosunku do powierzchni stanowią jony użyte do zmiany pH, są to jony pochodzące z nieznacznej rozpuszczalności cząstek w wodzie i jony celowo dodane w postaci soli (elektrolitu). Jony kompensujące usiłują zobojętnić powierzchnię przez utworzenie warstwy dyfuzyjnej wokół każdej cząstki. Warstwa ta w postaci „chmury” otaczającej cząstkę zawiera jony zarówno ujemne, jak i dodatnie, jednakże wykazuje gradient stężenia jonów kompensujących, który zmniejsza się od powierzchni cząstki w głąb cieczy. Grubość warstwy dyfuzyjnej zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia jonów kompensujących. Naładowana powierzchnia i jej chmura dyfuzyjna przeciwnie naładowanych jonów kompensujących stanowi elektryczną warstwą podwójną.

Pomiędzy naładowaną powierzchnią cząstki i chmurą dyfuzyjną powstaje określony skok potencjału, zwany **potencjałem elektrokinetycznym** lub **potencjałem zeta**. Jest on miarą oddziaływania odpychającego pomiędzy cząstkami. W polu elektrycznym elektryczna warstwa podwójna ulega rozerwaniu wzdłuż powierzchni ścinania, która odgranicza nieruchomą warstwę ładunku powierzchniowego od ruchomej części warstwy dyfuzyjnej, w wyniku czego cząstka wraz z ładunkiem powierzchniowym wędruje do jednej elektrody, natomiast pozostała część warstwy dyfuzyjnej do drugiej. Wzrost stężenia jonów kompensujących zmniejsza grubość podwójnej warstwy elektrycznej, a tym samym wartość potencjału zeta, ponieważ odległość powierzchni ścinania od powierzchni cząstki nie ulega zmianie. Największe odpychanie elektrostatyczne pochodzące od elektrycznej warstwy podwójnej osiąga się dla wysokich gęstości ładunku powierzchniowego (lub potencjału powierzchni) i dużych grubości warstwy dyfuzyjnej (mało jonów kompensujących).

Wielkość potencjału warstwy podwójnej może być zredukowana do zera albo przez dodanie soli i/lub przez zmianę pH do wartości iep (**punkt izoelektryczny**). Rysunek 4 przedstawia przykładowe zależności wartości potencjału dzeta od pH zawiesiny dla różnych substancji ceramicznych.



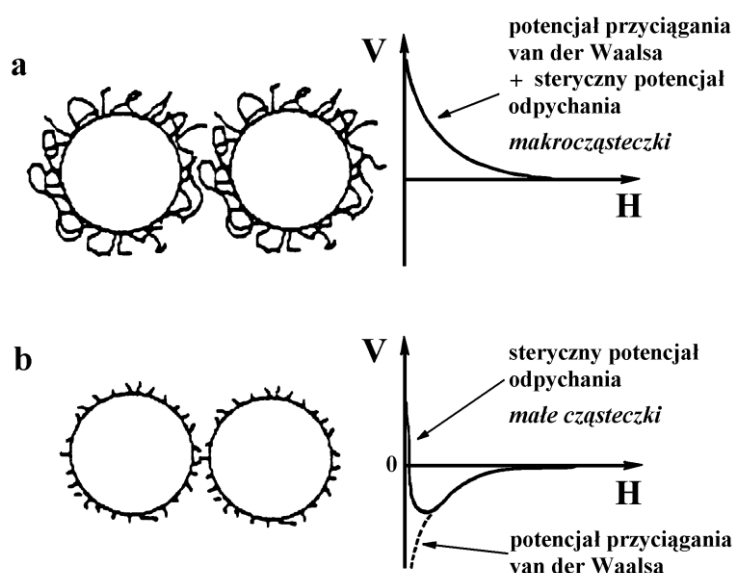
Rys.4 Potencjał ζ (dzeta) różnych substancji ceramicznych w funkcji pH zawiesiny.

Derjagin, Landau, Verwey i Overbeek w swojej teorii, zwanej w skrócie **DLVO**, dodali potencjały przyciągania van der Waalsa i odpychania elektrycznej warstwy podwójnej do siebie, aby otrzymać połączony, wypadkowy potencjał międzycząsteczkowy. Potencjał ten może mieć charakter odpychający albo przyciągający w zależności od wielkości potencjału warstwy podwójnej. Jedną z postaci połączonego potencjału interakcyjnego przedstawia rysunek 3b. W tych warunkach zbliżające się do siebie cząstki napotykają na barierę energii odpychającej. Cząstki pozostają rozdzielone i odpychają się wzajemnie, jeśli bariera energii jest wielokrotnie większa od ich energii kinetycznej (związanej z ruchami Browna). Przy umiarkowanych udziałach objętościowych cząstki wpadające na siebie usiłują zająć pozycje, które minimalizują potencjał ich wzajemnego oddziaływania, są to odległości zazwyczaj $>10\text{nm}$. Tak powstaje sieć nie stykających się, lecz interaktywnych cząsteczek (rys.3b) określaną mianem **zawiesiny zdyspergowanej**. Ponieważ potencjał van der Waalsa staje się dominujący przy bardzo małych odległościach ($<0,5\text{nm}$), cząstki pchnięte na siebie przez większe siły mogą wpaść w głęboką studnię potencjału i utworzyć sieć stykających się ze sobą cząstek.

Jeśli przyczynę sił odpychających do potencjału DLVO zostanie zredukowany (np.: poprzez zmniejszenie ładunku powierzchniowego wywołanego zmianą pH) układ cząstek może osiągnąć stan, w którym bariera odpychania jest już niewystarczająca, aby zapobiec zsuwaniu się cząstek do głębokiej studni potencjału i tworzeniu mocnej sieci stykających się cząstek. Tak więc, teoria DLVO uczy, że chociaż połączone oddziaływanie odpychające (wielkość bariery odpychania i równowagowa odległość rozdzielenia cząstek) może być kontrolowane i optymalizowane np.: poprzez kontrolę pH i zawartości soli, to jednak w warunkach gorszych niż optymalne cząstki zawsze będą wpadały w głęboką studnię potencjału tworząc spoistą, sflokulowaną sieć. Oznacza to, iż teoria DLVO nie oferuje pomocy w zrozumieniu czynników kontrolujących głębokość studni potencjału przyciągania.

Potencjał odpychania dalekiego zasięgu związany z adsorpcją makrocząsteczek

Drugą metodą wytworzenia potencjału odpychania dalekiego zasięgu jest chemiczna lub fizyczna adsorpcja z roztworów makrocząsteczek na powierzchni cząstek ciała stałego (rys.5a). Makrocząsteczki mogą przyłączać się do powierzchni jednym swoim końcem (cząsteczki dwufunkcyjne) lub w różnych miejscach swojej długości tworząc pętle rozciągające się w głąb cieczy. Jeśli makrocząsteczka przyłącza się z utworzeniem pętli, powierzchnia każdej cząstki musi być całkowicie wysycona, aby makrocząsteczki z jednej cząstki nie mogły łączyć się z makrocząsteczkami przyłączonymi do sąsiedniej i powodować flokulację. Potencjał odpychania wywołany zaadsorbowanymi makrocząsteczkami zanika w odległości około dwóch długości cząsteczki (lub pętli) od powierzchni i zwiększa się, gdy makrocząsteczki (lub pętle) zbliżą się do siebie jak pokazano na rysunku 5. Zjawisko powyższe określane mianem **stabilizacji sterycznej** jest powszechnie wykorzystywane do rozpraszania cząstek w **cieczach niepolarnych**, w których niemożliwe jest wytworzenie potencjału pochodzącego od elektrycznej warstwy podwójnej. Doświadczalnie stwierdzono, iż makrocząsteczki słabo związane z powierzchnią (adsorbowane fizycznie) mogą być wyciskane spomiędzy cząstek podczas ich upakowywania się. Dlatego też, makrocząsteczki mocno związane (adsorbowane chemicznie) wymagane są dla osiągnięcia skutecznego efektu stabilizacji sterycznej.



Rys. 5 Zaadsorbowane cząstki w zależności od swojej długości mogą wytworzyć potencjały odpychania: a) dalekiego zasięgu; b) bliskiego zasięgu

Metody wytwarzania potencjału odpychania bliskiego zasięgu

Jedną z najprostszych metod wytwarzania potencjału odpychania bliskiego zasięgu jest przyłączanie do powierzchni krótkich cząsteczek (rys.5b). Gdy cząsteczka jest krótsza od 5 nm potencjał steryczny odpychania zaczyna się dopiero w obszarze działania potencjału przyciągania van der Waalsa. Głębokość studni potencjału widocznej na rysunku 5b zależy od rodzaju zaadsorbowanej cząsteczki. Stwierdzono, że im głębsza studnia potencjału tym mocniejsza sieć wytworzona przez oddziałujące ze sobą cząsteczki.

Druga metoda wytwarzania potencjału odpychania bliskiego zasięgu wiąże się z wprowadzeniem soli do zawiesiny. Potencjał ten powstaje w związku z adsorpcją małych cząsteczek lub ich warstw, jednak natura tych małych cząsteczek jest jak dotąd nieznaną.

Porównując obydwie metody wytwarzania potencjału odpychania bliskiego zasięgu można stwierdzić, że metoda dodatku soli może być użyta do zmiany zdyspergowanej

zawiesiny (odpychanie cząstek rys. 3b) w zawiesinę skoagulowaną (cząstki nie stykające się, lecz będące w stanie przyciągania rys.3d). Ta metoda umożliwia kontrolę głębokości studni potencjału, a zatem również wytrzymałości sieci przyciągających się cząstek. Z drugiej strony metoda polegająca na chemicznej adsorpcji małych cząsteczek nie ma za punkt wyjścia zawiesiny zdyspergowanej i nie umożliwia zmiany studni potencjału w sposób ciągły (bez zmiany temperatury lub warunków rozpuszczania). W metodzie sterycznej sumowane są potencjał van der Waalsa i steryczny potencjał bliskiego zasięgu, zaś głębokość studni potencjału zależy od długości chemisorbowanej cząsteczki.

3. Podstawowe pojęcia reologii

Zgodnie z tradycyjną już definicją **reologia** jest nauką o odkształceniu i przepływie materii.

Reologia jako gałąź fizyki zajmuje się mechaniką ciał rzeczywistych, ulegających odkształceniu pod działaniem sił zewnętrznych. W zagadnieniach reologicznych nie interesują nas ruchy ciała jako całości, lecz ruchy jednych elementów ciała względem drugich. Celem reologii jest umiejętność przewidzenia układu sił, który spowoduje określone odkształcenie lub odwrotnie - przewidzenie odkształcenia wynikającego z przyłożenia określonego do ciała układu sił.

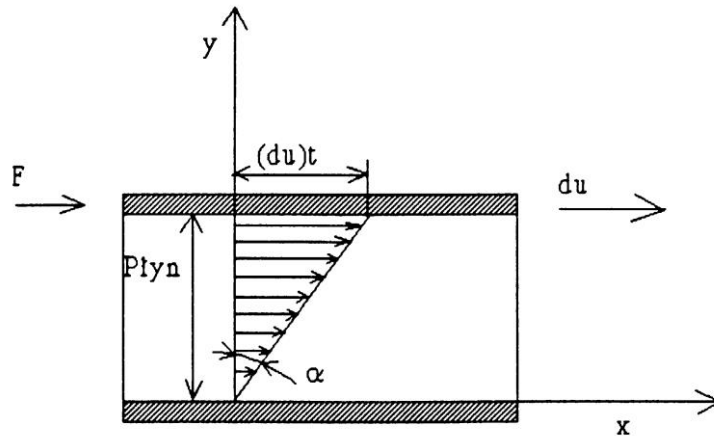
Pod działaniem sił zewnętrznych wszystkie ciała rzeczywiste ulegają odkształceniu (deformacji). Odkształceniem nazywamy zmianę wzajemnego położenia elementów ciała. Odkształcenia mogą być podzielone na trzy podstawowe rodzaje: odkształcenia sprężyste, odkształcenia plastyczne i przepływy. **Przeplewem** nazywamy nieodwracalne odkształcenie, którego stopień pod działaniem sił o ograniczonej wielkości wzrasta w sposób ciągły wraz z upływem czasu. Energia zużyta na wymuszenie przepływu ulega rozproszeniu, podobnie jak w przypadku odkształcenia plastycznego.

Przeplew lepki

Rozważmy cienką warstwę płynu lepkiego umieszczoną między dwiema równoległymi płaskimi płytami o bardzo dużej powierzchni A (rys.6). Odległość między płytami równa jest różniczkowej wartości dy . Dolna płyta jest nieruchoma, zaś do górnej płyty przyłożona jest styczna siła F . Ponieważ gazy i ciecze nie wykazują sprężystości postaci i odkształcają się w sposób ciągły pod działaniem stycznej siły ścinającej, więc górna płyta będzie się poruszać w swej płaszczyźnie z prędkością du względem płyty dolnej.

W warunkach ruchu ustalonego siła zewnętrzna F będzie równoważona przez siłę tarcia wewnętrznego płynu. Dodajmy, że ciągle odkształcanie się gazu lub cieczy może nastąpić pod działaniem dowolnie małej siły, pod warunkiem, że odbywać się ono będzie dostatecznie wolno. Przy skończonej szybkości odkształcania występuje jednak opór tarcia wewnętrznego przeciwstawiający się wzajemnemu ruchowi warstewek płynu. Opór ten jest tym większy, im większa jest szybkość odkształcania (całkowite odkształcenie w przypadku płynów lepkich nie odgrywa przy tym żadnej roli).

Zakładając, że skutek działania sił adhezji (przylegania) warstewki płynu bezpośrednio przylegające do płyt są względem nich nieruchome, rozkład prędkości w płynie będzie taki jak przedstawiony na rysunku 6.



Rys. 6. Proste ścinanie gazu lub cieczy.

Droga przebyta w czasie t przez warstweczkę płynu znajdującą się bezpośrednio pod górną płytą wyniesie:

$$(du)t \quad (6)$$

Przez analogię z ciałami stałymi sprężystymi, tangens kąta α będziemy traktować jako miarę odkształcenia płynu wywołanego przez naprężenie styczne τ . Wielkość tę można przedstawić jako:

$$\operatorname{tg} \alpha = \gamma = \frac{(du)t}{dy} \quad (7)$$

Stąd szybkość odkształcania równa jest:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{du}{dy} \quad (8)$$

Jest to gradient prędkości płynu, nazywany najczęściej szybkością ścinania. Aby skrócić zapis wielkość tę oznaczamy będziemy jako $\dot{\gamma}$, gdzie kropka nad symbolem γ oznacza pierwszą pochodną względem czasu. A więc:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{du}{dy} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (9)$$

Klasyfikacja płynów

Płyny newtonowskie zdefiniowane są jako takie gazy i ciecze, dla których, w warunkach prostego ścinania warstwek płynu, występuje prosta proporcjonalność między naprężeniem stycznym i szybkością ścinania:

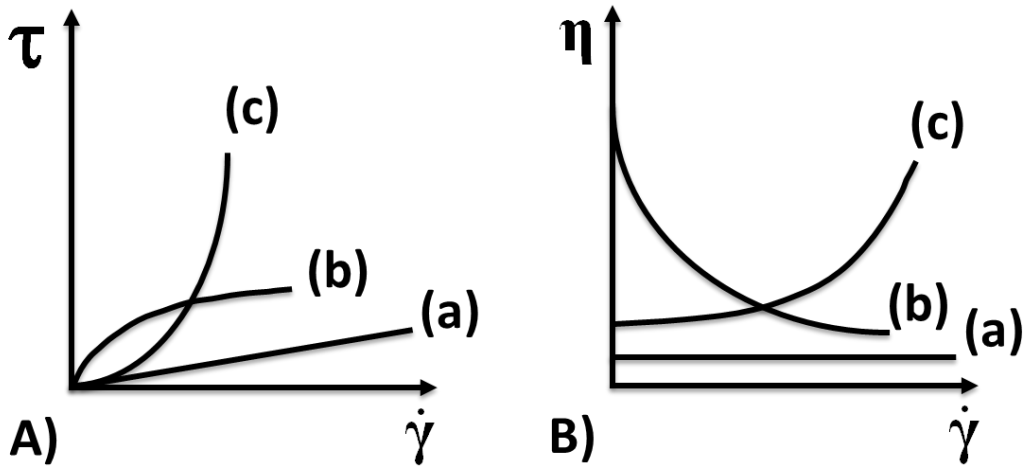
$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (10)$$

gdzie η jest współczynnikiem proporcjonalności nazywanym współczynnikiem lepkości dynamicznej lub po prostu lepkością dynamiczną, $\text{N} \cdot \text{m} / \text{s}^2$.

Płyny nielowtonowskie dzielimy na trzy grupy:

1. płyny reostabilne,
2. płyny reologicznie niestabilne,
3. płyny sprężystolepkie.

Ad. 1. Płyny reostabilne (lepkie płyny nienewtonowskie albo płyny czysto lepkie) to płyny, których właściwości reologiczne nie zależą od czasu działania sił ścinających. Szybkość ścinania w danym punkcie jest wówczas wyłącznie funkcją naprężenia statycznego w tym punkcie. Zwróćmy uwagę, że płyn newtonowski (płyn doskonale lepki) traktować możemy jako szczególny przypadek tej kategorii płynów. Najczęściej spotykane typy zachowania proszkowych zawiesin przedstawia rysunek 7.



Rys. 7. Typowe: A) krzywe płynięcia i B) krzywe lepkości płynów reostabilnych: a) płyn newtonowski, b) płyn pseudoplastyczny, c) płyn dylatancyjny

Lepkość **płynów newtonowskich** ma wartość stałą w całym zakresie szybkości ścinania. Płyny pseudoplastyczne (rozrzedzane ścinaniem) i dylatancyjne (zagęszczane ścinaniem) charakteryzują się zmienną lepkością zależnie od szybkości ścinania.

W przypadku zdyspergowanych mas lejnych o dużej zawartości fazy stałej zmniejszenie wzajemnych odległości pomiędzy cząstkami wymaga wkładu energii dla pokonania sił odpychania związanych z istnieniem podwójnej warstwy elektrycznej. Wraz ze wzrostem prędkości ścinania cząstki będą zmuszone do zmniejszenia wzajemnych odległości, co z kolei wymagać będzie stosowania większych wkładów energetycznych. Ten wzrost oporu przepływu wraz ze wzrostem prędkości ścinania wywołuje zjawisko **dylatacji**. Stąd też wniosek, że dobrze zdyspergowane (speptyzowane) masy lejne, o dużej zawartości fazy stałej, winny wykazywać dylatację. **Pseudoplastyczność** można zaobserwować w masach lejnych źle zdyspergowanych, w których występują słabo związane cząstki tworzące aglomeraty (klastery). Pod wpływem sił ścinania następuje niszczenie aglomeratów. Jeśli z chwilą usunięcia sił ścinania aglomeraty ponownie odtwarzają się mówimy o tiksotropowym zachowaniu się masy lejnej.

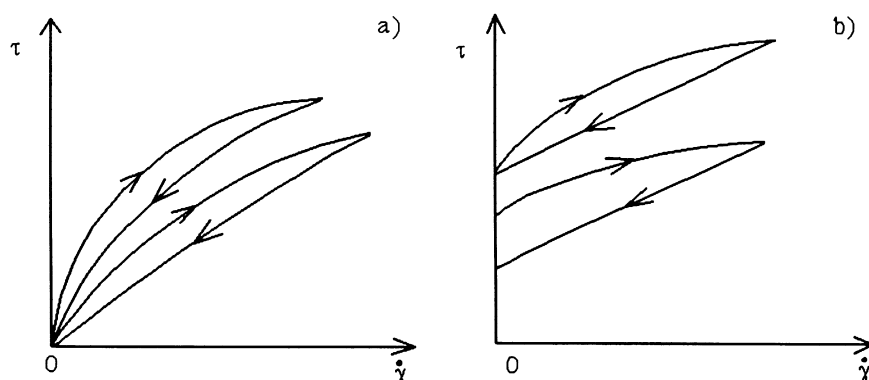
Ad.2. Właściwości reologiczne **płynów reologicznie niestabilnych** zależą od czasu działania sił ścinających. Szybkość ścinania w tym przypadku jest funkcją zarówno wielkości, jak i czasu trwania naprężenia stycznego; może być ona również funkcją odstępu czasu, jaki mija pomiędzy kolejnymi okresami przyłożenia naprężenia stycznego. Płyny te mogą wykazywać dwa rodzaje zjawisk:

- a) zjawisko tiksotropii, polegające na tym, że w warunkach izotermicznego przepływu płynu, który uprzednio znajdował się dłuższy czas w spoczynku, przy stałej szybkości ścinania naprężenie styczne maleje odwracalnie wraz z upływem czasu;

b) zjawisko antytiksotropii, polegające na tym, że w tych samych warunkach naprężenie styczne rośnie odwracalnie z upływem czasu.

Terminem **tiksotropii** określamy każdy proces, w którym, wskutek niszczenia wewnętrznej struktury układu, następuje izotermiczne zmniejszanie się tarcia wewnętrznego płynu wraz z upływem czasu ścinania, a w czasie spoczynku dający się zmierzyć w czasie powrót do pierwotnej konsystencji. Pojęcie tiksotropii nie obejmuje zjawiska nieodwracalnego zmniejszenia się tarcia wewnętrznego w czasie ścinania, wywołanego rzeczywistą destrukcją cząstek lub np.: skracaniem się łańcuchów polimerów.

Jeżeli w układzie tiksotropowym, znajdującym się od dłuższego czasu w spoczynku, zmierzmy zależność naprężenia stycznego do szybkości ścinania w warunkach kolejno wzrostu i zmniejszania się szybkości ścinania, uzyskamy wówczas charakterystyczny przebieg z pętlą histerezy. Przykłady histerezy krzywych płynięcia pokazuje rysunek 8a.



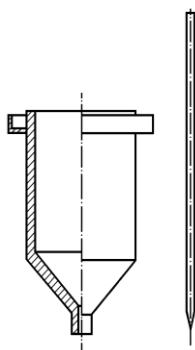
Rys. 8. Przykłady histerezy krzywych płynięcia dla układów a) niewykazujących i b) wykazujących granicę płynięcia.

Generalnie tiksotropia jest zjawiskiem niepożądanym w technologii formowania metodą odlewania z uwagi na niestabilność w czasie właściwości gęstw odlewniczych.

Ad.3 Płyny sprężystolepkie łączą właściwości reologiczne płynów lepkich i ciał stałych sprężystych. Wykazują one częściowy, sprężysty powrót postaci po zaprzestaniu działania naprężeń stycznych powodujących odkształcenie.

Wykonanie ćwiczenia

1. Oznaczenie optymalnego dodatku upłynniacza do gęstwy lejnnej



Dodatek upłynniacza optymalizuje się przy pomocy lepkościomierzy (wiskozymetrów) rotacyjnych lub wypływowych. Za pomocą tych ostatnich mierzy się tzw. **wskaźnik lepkości** będący zasadniczo miarą płynności gęstwy definiowanej jako odwrotność lepkości. Optymalną ilość elektrolitów upłynniających gęstwę ustala się doświadczalnie dla każdego surowca, jest ona różna dla różnych elektrolitów. Kryterium oceny w doborze optymalnej ilości elektrolitu jest lepkość (płynność) gęstwy oraz stopień gęstnienia (tiksotropia lub wskaźnik tiksotropii).

Rys.10. Schemat wiskozymetru wypływowego wraz z zatyczką.

Typ masy porcelanowej oraz ilość wody i upłynniacza podaje prowadzący.

Z rozdrobnionej masy o składzie **porcelany elektrotechnicznej (typ 110 lub 130)** lub **gresu** należy odważyć ok. **500 g**. Do przygotowanej zlewki odważyć odpowiednią ilość upłynniacza (Dispex) zwracając uwagę na jego **stężenie** podane na kolbie. Zlewkę dopełnić odpowiednią ilością wody (zakładając, że jej gęstość wynosi $1,0 \text{ g/cm}^3$). Do zlewki wprowadzić porcjami próbkę proszku przy jednoczesnym starannym mieszaniu.

Gęstwy z dodatkiem upłynniacza starannie i ilościowo wymieszać mieszadłem ręcznym i pozostawić na **~ 5 min** w celu umożliwienia całkowitej penetracji wody i upłynniacza w aglomeraty proszku oraz aby zapewnić warunki powstania jednorodnej gęstwy, po czym ponownie gęstwę rozmieszać ręcznie. Prawidłowo przygotowana gęstwa powinna być jednorodna, nie powinna zawierać zarówno grudek wyjściowego proszku ani pęcherzyków powietrza.

Oznaczenie **wskaźnika lepkości** przygotowanej gęstwy należy rozpocząć od pomiaru czasu wypływu 100 ml wody z lepkościomierza wypływowego (Rys.10). W tym celu do zatkanego zatyczką lepkościomierza wypływowego ustawionego w statywie należy wlać ok. 150 ml wody. Pod otworem wypływowym lepkościomierza ustawić cylinder pomiarowy z podziałką na 100 ml. Wyjąć zatyczkę i uruchomić stoper. Zmierzyć czas wypływu 100 ml wody. Pomiar należy powtórzyć trzykrotnie.

Gęstwę tuż po wymieszaniu należy wlać do cylindra i przeprowadzić pomiar czasu wypływu 100 ml – analogicznie jak w przypadku wody. Każdorazowo po pomiarze gęstwę przelać z powrotem do zlewki i zamieszać ręcznie tak, aby stan gęstwy przed kolejnymi pomiarami wskaźnika lepkości był zbliżony. Pomiary dla gęstwy należy powtórzyć trzykrotnie.

Po trzecim pomiarze gęstwę pozostawia się na **5 min**. w lepkościomierzu a następnie wykonuje kolejny pomiar. Ma to na celu wyznaczenie jej **wskaźnika tiksotropii (V_t)**. Po pomiarach lepkościomierz należy wymyć i osuszyć.

Wskaźnik lepkości (lepkość względna w skali Englera) W_η oblicza się ze wzoru:

$$W_\eta = \frac{t_g}{t_w} \quad (11)$$

gdzie: t_g oznacza czas wypływu 100 ml gęstwy (sek.), t_w – średni czas (z trzech pomiarów) wypływu 100 ml wody destylowanej (sek.).

Należy obliczyć średnią wartość wskaźnika lepkości i przedział ufności.

Wskaźnik tiksotropii (V_t) oblicza się ze wzoru:

$$V_t = W_{\eta 5} - W_\eta \quad (12)$$

gdzie: W_η - wskaźnik lepkości, $W_{\eta 5}$ - wskaźnik lepkości dla pomiaru po 5 min.

2. Oznaczenie gęstości masy lejnej metodą piknometryczną

Gęstość masy odlewniczej oznaczyć za pomocą piknometr, który wykonany jest z mosiądzu. Należy zważyć piknometr suchy, napełniony wodą destylowaną o zmierzonej temperaturze i napełniony gęstwą. Ze znajomości gęstości wody i jej masy zawartej w piknometrze wyznaczyć rzeczywistą objętość piknometr, a na tej podstawie gęstość masy odlewniczej. Ważenie wykonać z dokładnością 0,1 g. Przeprowadzić minimum dwa oznaczenia.

Porównać wyznaczoną wartość gęstości z wartością wyliczoną w oparciu o znajomość składu gęstwy i gęstości jej składników. Masy porcelany elektrotechnicznej wykorzystywane w ćwiczeniu mają następujące **gęstości rzeczywiste: typ 110 – 2,67 g/cm³, typ 130 – 2,98 g/cm³**, natomiast **gres – 2,68 g/cm³**. Obliczyć udział wagowy i objętościowy cząstek stałych w badanej gęstwie.

3. Zbadanie kinetyki tworzenia się czerepu podczas odlewania w formach gipsowych

Badanie kinetyki tworzenia się czerepu polega na pomiarze grubości ścianki tygli uformowanych z gęstwy przetrzymywanej w formach gipsowych przez **2, 5, 7 i 10 min**. Po upływie danego okresu wylać masę lejną z formy i odczekać aż pozostały odlew wyschnie na tyle, aby skurcz suszenia umożliwił jego wyjęcie z formy. Proces ten można przyspieszyć wkładając formę do suszarki o temperaturze 40°C - ale nie wyższej. Po oddzieleniu od formy, tygle należy wysuszyć w temperaturze 110°C i zmierzyć grubość ich ścianek suwmiarką. Pomiar grubości przeprowadzić w połowie wysokości ścianki, w trzech miejscach oddalonych od siebie o 1/4 obwodu z wyłączeniem tej części ścianki, po której zlewano gęstwę. Wyniki pomiarów zestawić w tabeli oraz w postaci wykresu zależności: grubość ścianki tygla l (mm) w funkcji pierwiastka kwadratowego z czasu jego powstawania t (min). Do wyników dopasować prostą regresji i określić współczynnik korelacji r . Wyciągnąć wnioski odnośnie do mechanizmu tworzenia się czerepu.

4. Określenie wskaźnika lepkości pozornej gęstwy przy pomocy lepkościomierza Brookfield DV-II+ Pro

Wykonanie pomiarów zgodnie z instrukcją podaną przez prowadzącego

SPRAWOZDANIE

Sprawozdanie powinno zawierać następujące informacje:

1. Dane dotyczące badanych materiałów;
2. Krótki opis metod pomiarowych i parametrów pomiarowych istotnych z punktu widzenia poprawności pomiaru i uzyskiwanej dokładności, wyszczególnienie użytej aparatury;
3. Tabela zestawienie danych wyjściowych i obliczonych wartości badanych właściwości gęstwy (wskaźnik lepkości wskaźnik tiksotropii, gęstość zmierzona i obliczona, udział objętościowy części stałych)
4. Wykres krzywej lepkości badanej gęstwy;
5. Wykres zależności grubości ścianki tygla od pierwiastka kwadratowego z czasu jego powstania;
6. Dyskusję otrzymanych wyników uwzględniającą ocenę jakości badanej gęstwy pod względem jej gęstości, lepkości, krzywej płynięcia i tiksotropii.

Zagrożenia

- Ze względu na stosowanie proszków ceramicznych oraz ich zawiesin należy stosować fartuch ochronny.
- Napełnienia biurety upłynniaczem dokonuje się przy użyciu przeznaczonej do tego pompki.
- Należy zwrócić uwagę czy używane szkło laboratoryjne nie jest uszkodzone, a jeżeli tak to należy zgłosić to prowadzącemu.
- Ze względu na wysoką temperaturę tygielki wyciąga się z suszarki przy użyciu specjalnych rękawic

Imię Nazwisko
.....
.....
.....

Data
Grupa/Zespół.....

1) Przygotowanie gęstwy (masy leejnej)

- proszek (gres, $\rho_{rzecz} = 2,62\text{g/cm}^3$), masa = 500 g
- upłynniacz (Dispex), udział wagowy =% masa =g
- woda + upłynniacz = 220 g

2) Pomiar czasu wypływu 100 ml wody

1.
2.
3.

3) Pomiar czasu wypływu 100 ml gęstwy

1.
2.
3.

4) Oznaczanie wskaźnika tiksotropii (czas wypływu masy po 5 min)

$t_5 = \dots\dots\dots$

5) Wyznaczanie gęstości masy leejnej metodą piknometryczną

Masa pustego piknomtru

1.
2.
3.

Masa piknomtru z wodą

1.
2.
3.

Masa piknomtru z masą leejną

1.
2.
3.

temperatura wody

6) Pomiar współczynnika lepkości pozornej gęstwy przy pomocy lepkościomierza firmy Brookfield.

Prędkość obrotowa [obr/min]	Lepkość [mPas]	Prędkość obrotowa [obr/min]	Lepkość [mPas]
2		70	
4		60	
8		50	
10		40	
15		30	
20		20	
30		15	
40		10	
50		8	
60		4	
70		2	

7) Określanie kinetyki tworzenia się czerepu podczas odlewania w formach gipsowych (pomiar grubości ścianki tygła w 3 miejscach)

2 min	5 min	7 min	10 min
1.	1.	1.	1.
2.	2.	2.	2.
3.	3.	3.	3.

NOTATKI

Podpis prowadzącego.....