

CARACTERIZAREA UNOR SUSPENSII APOASE DIN ALUMINĂ-ZIRCON THE CHARACTERISATION OF SOME ALUMINA- ZIRCON AQUEOUS SUSPENSIONS

MARIA SPĂTARU^{1*}, OVIDIU DUMITRESCU²

¹INC DIE ICPE-CA, Splaiul Unirii nr. 313, sector 3, București, România

²Universitatea POLITEHNICA București, str. Gheorghe Polizu nr. 1, sector 1, cod 011061, București, România

Zirconul și alumina sunt două materii prime pentru elaborarea materialelor ceramice cu proprietăți termo-chimice bune. Ca tehnologie de fasonare, în industria ceramică, se utilizează și turnarea din suspensii apoase în forme din ipsos, pentru serii mici și produse cu forme complicate cu pereți subțiri sau forme simple cu pereți groși.

Scopul lucrării este de a prezenta condițiile de preparare a unor suspensii apoase din materiale neplastice și unele dintre caracteristicile lor.

S-au preparat suspensii apoase concentrate alumino-zirconice pentru a studia influența cantității de apă, a cantității de aditivi și a timpului de omogenizare-măcinare asupra proprietăților suspensiilor.

Cantitatea de apă necesară obținerii suspensiilor depinde de timpul de măcinare și de cantitățile de aditivi. S-au utilizat diverse cantități de apă pentru suspensii omogenizate la timp cuprinși între 3 și 9 ore. Cantitatea de aditivi a variat între 0,30 % ÷ 0,38 %. Valorile de pH obținute, cu un pH-metru Consort P901, au variat între 7,23 ÷ 9,52. Nu s-a adăugat hidroxid pentru ajustarea pH-ului. S-a determinat greutatea litrică, dimensiunea medie a particulelor, distribuția granulometrică și viscozitatea.

În urma realizării probelor de turnare, se prezintă în lucrare corelarea parametrilor optimi ai suspensiilor apoase alumino-zirconice cu condițiile de preparare.

Zircon and alumina are two raw materials used for the production of ceramic materials with good thermal-chemical properties. As shaping technology in the ceramic industry it is used, among other technologies, the casting of aqueous suspensions in plaster mouldings, for small series and complicated thin section forms or simple thick section forms.

The aim of our paper is to present the preparation conditions for some aqueous suspensions of non-plastic materials and some of their characteristics.

There were prepared some alumina-zircon concentrated aqueous suspensions in order to study the influence of water and additives amount and the homogenisation-grinding time on the suspension properties, as well. The water amount necessary for obtaining the suspensions depends on the grinding time and on the additives amount. There were used different values of water amount for homogenised suspensions between 3 and 9 hours. The amount of additives varied between 0.30% ÷ 0.38%. The obtained pH values with a pH-meter Consort P901, varied between 7.23 ÷ 9.52. It was not added hydroxide for pH adjustment. The volume weight, average dimension of the particles, the grain-size distribution and viscosity were determined.

After preparation and analysis of casting samples the correlation of the aqueous suspensions optimum parameters with the preparation conditions are emphasized.

Keywords: aqueous suspensions, alumina, zircon, casting behaviour

1. Introducere

Suspensiile apoase se utilizează pentru fasonarea unor obiecte cu forme neregulate, complicate cu pereți subțiri sau cu pereți groși de forme mai simple, prin turnare în forme de ipsos. Turnarea este considerată o metodă eficientă pentru îmbunătățirea densității și a microstructurii produsului astfel încât această tehnică se aplică la fabricarea multor compozite și refractare [1]. Procedeu de fasonare prin turnare se bazează pe proprietatea formelor de ipsos de a absorbi apa din suspensiile ceramice. Se formează astfel un strat subțire de pastă la suprafața formei, care constituie produsul fasonat și care urmărește perfect conturul formei. Prin deshidratare, pasta se contractă și se desprinde de pe formă. La obținerea mai multor

1. Introduction

The aqueous suspensions are used for shaping of objects with irregular, complicated forms with thin section or simpler forms with thick section, by casting in plaster moulds. Casting is considered to be an efficient method for improving the density and microstructure of the products and so this technology is used to produce many composite and refractory materials [1]. The shaping by casting process is based on the plaster mouldings property to absorb water from the aqueous suspensions. Thus, it results in the formation of a thin layer of paste on the mould surface, matching perfectly every detail of the mould, forming the product. By dehydration, the paste shrinks and it detaches from the mould. At fabrication of several types of

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: +40 21 674.49.19, e-mail: maria_spt2005@yahoo.com

tipuri de ceramică tehnică nu se folosesc materii prime plastice și de aceea a căpătat o largă răspândire procedeul de turnare din suspensii cu materii prime degresante, cum ar fi alumina calcinată și nisipul zirconifer.

În sistemele apă-oxizi, sarcina electrică s-a considerat a fi determinată de forțele de hidratare ale suprafeței cristalului și de adsorbție ionică [2].

La introducerea unui oxid în apă, se formează pe suprafața particulelor, compuși care trec în mediul de dispersie, influențând pH-ul suspensiei. Valoarea medie a pH-ului depinde de natura chimică a materialului și de intensitatea reacției cu apa [3].

În soluție apoasă sarcinile particulelor depind de pH-ul suspensiei [4].

Astfel valorile pH-ului pentru suspensiile de ZrO_2 și TiO_2 , fără electroliți sunt cuprinse între 6-7, adică acestea sunt slab acide spre neutru. Trioxidul de aluminiu generează suspensii [5] cu un pH bazic (9). Punctul izoelectric al ZrO_2 este la $pH = 6,5$ iar al Al_2O_3 la $pH = 8 \div 9$ [6].

Mecanismul de fluidificare a acestor suspensii este determinat de sarcinile electrice ale particulelor care apar ca rezultat al adsorbției preferențiale a ionilor din mediul de dispersie sau a disocierii ionilor de la suprafața particulelor. Stratul de ioni de la suprafața particulelor poate fi compensat prin ioni de semn contrar, care formează un strat dublu electric difuz cu grosimea determinată de concentrația ionilor din mediul înconjurător. Astfel în cazul trioxidului de aluminiu, la temperatura obișnuită, granulele sunt acoperite superficial cu un strat de hidroxid, deoarece acesta este mai stabil decât $\alpha-Al_2O_3$.

Turnarea este un procedeu mai puțin productiv ca strunjirea, dar are avantajul de a permite obținerea unei game foarte largi de produse cu forme complicate.

Suspensia de turnare trebuie să conțină o cantitate cât mai mică de apă, pentru a permite formarea rapidă a peretelui, să aibă o fluiditate optimă, adică să curgă ușor și să conțină fluidifianți adecvați, care să nu atace pereții formelor de lucru. Particulele solide constituente ale suspensiei trebuie să aibă dimensiuni convenabile (dispersie granulometrică optimă). Dimensiunea particulei pulberii influențează fenomenele de solvatare și tendința de coagulare a suspensiilor. Fenomenele de solvatare încep să devină constante când dimensiunea particulei este sub $1\ \mu m$ [3].

Importanța conținutului de fracțiune fină într-un sistem dispers se manifestă atât în legătură cu mărimea fluidității cât și cu caracterul comportării la curgere.

Viscozitatea suspensiilor crește cu creșterea concentrației și conținutului în particule fine. Viscozitate minimă, la concentrație maximă de solid, se obține printr-o măcinare controlată a agregatului și utilizare eficientă a defloculanților [7 – 9].

technical ceramics there are used non-plastic raw materials and therefore it has become a wide common way to apply the casting of non-plastic raw materials, such as calcined alumina and zircon sand, in aqueous suspensions.

In water-oxide systems, the electric charge is considered to be determined by the hydration forces of crystal surface and the ionic adsorption [2].

When introducing an oxide in water, chemical compounds are formed on the surface of the particles that pass into the dispersion medium, influencing the suspension pH. The average pH value depends on the chemical nature of the material and on the intensity of the reaction with water [3]. In aqueous solution the particle charges depend on the suspension pH [4].

Thus, the pH values for ZrO_2 and TiO_2 suspensions, without the electrolytes, range between 6 ÷ 7, mildly acid to neutral. Aluminium trioxide generates suspensions [5] with a basic pH (9). The isoelectric point for ZrO_2 is at $pH = 6.5$, and for Al_2O_3 at $pH = 8 \div 9$ [6].

The fluidification mechanism of these suspensions is determined by the electric charges of the particles that appear as a result of the preferential adsorption of the ions in the dispersion medium or as dissociation of the ions at the surface of the particles. The ion layer on the particles surface can be compensated by ions of opposite sign, which form a diffuse electrical double layer that has thickness determined by the concentration of ions in the medium. Therefore, in the case of aluminium trioxide, at normal temperature, the grains are superficially covered by a hydroxide layer, as being more stable than the $\alpha-Al_2O_3$.

Casting is a less productive process than shaping by turning but it has the advantage of making possible the production of a wide range of products with complicated shapes.

The casting suspension has to contain an amount of water as low as possible, in order to allow the rapid formation of the wall and also to have an optimum fluidity, to flow easily and to contain adequate surfactants that not attack the surface of the mould. The solid particles of the suspension must have suitable dimensions (optimum granulometric dispersion). The particle dimension of the powder influences the solvation phenomena and the coagulation behaviour of the suspensions. Solvation phenomena begin to become constant when the particle dimension is less than $1\ \mu m$ [3].

The importance of the fine fraction content in a disperse system becomes manifest both for the fluidity and the character of the flow behaviour.

Suspensions viscosity increases with the growth of concentration and fine particles content. The minimum of viscosity for a maximum concentration of solid phase is controlled through a

2. Modul de lucru

Pentru experimentările de laborator s-au utilizat ca materii prime alumina calcinată de la Oradea și zircon (nisip zirconifer din Australia). Pentru reducerea temperaturii de sinterizare s-a ales TiO_2 (rutil) de la firma Loba.

Dimensiunea medie a particulelor și distribuția granulometrică pentru alumină și nisip zirconifer s-au determinat cu analizorul granulometric cu laser Fritsch Analysette 22. Alumina calcinată, utilizată în experimentări, are diametru mediu al particulelor de 7,17 μm , suprafața specifică de 2,68 m^2/g , iar nisipul zirconifer din Australia, măcinat uscat 21 ore în mori cu bile de porțelan, are diametru mediu al particulelor de 4,20 μm și suprafața specifică de 4,55 m^2/g .

Pentru prepararea suspensiilor apoase s-a utilizat între 0,12%-0,20% carboximetilceluloză de sodiu (CMC-Na), 0,08 % gumă arabică (G.A.) și 0,1 % alcool polivinilic (APV) sub formă de soluție de concentrație 10%. CMC-Na are rolul de dispersant și liant, G.A. de dispersant, iar APV-ul mărește rezistența pe crud a produselor fasonate prin turnare în forme poroase.

Cantitatea de aditivi reprezintă procente gravimetrice față de cantitatea de solid din suspensie. Solidul este compus din 46% alumină, 51% zircon și 3% TiO_2 .

Materiile prime selecționate, s-au dozat corespunzător pe o balanță electronică și s-au omogenizat în mori cu bile de corindon, într-o moară planetară, timp de 3, 5, 7 și 9 ore. Ca mediu de dispersie s-a utilizat apa distilată.

controlled grinding of aggregates and efficient use of the de-flocculants [7 - 9].

2. Experimental part

For experiments there were used as raw materials calcined alumina from Oradea and zircon (zircon sand from Australia). As sintering aid was chosen TiO_2 (rutile) from Loba company.

The average particles dimension and the grain-size distribution for alumina and zircon sand were determined by laser granulometry analyzer-Fritsch Analysette 22. The calcined alumina used in the experiments has an average diameter of the particles of 7.17 μm , a specific surface area of 2.68 m^2/g and the Australian zircon sand, after 21 hours dry grinding in porcelain balls mills, has an average particle diameter of 4.20 μm and a specific surface area of 4.55 m^2/g .

For preparation of the aqueous suspensions there were used 0.12% ÷ 0.20% sodium carboxymethyl-cellulose (CMC-Na), 0.08 % acacia gum (G.A.) and 0.1 % polyvinyl alcohol (APV) as solution with 10% concentration. CMC-Na has a dispersant and binding role while APV increases the resistance of green-shaped products by casting in porous forms.

The amount of additives represents gravimetric percentages related to the solid phase in suspension. The solid phase of suspension is composed of 46% alumina, 51% zircon and 3% TiO_2 .

The raw materials selected were weighted on an electronic balance and homogenised in corundum ball mills and in a planetary mill, for 3, 5,

Tabelul 1

Compoziția suspensiilor și timpul de omogenizare / Suspension composition and homogenization time

Suspensia Suspension	Compoziție [% gr.] / Composition [% gr.]			Timp de măcinare, τ_{mac} . Grinding time [h]
	Solid	Apă distilată Distilled water	Aditivi Additives	
S1	76.92	23.08	0.30	3
S2	76.34	23.66	0.30	5
S3	76.92	23.08	0.30	7
S4	75.19	24.81	0.30	9
S5	75.19	24.81	0.30	7
S6	75.19	24.81	0.33	7
S7	75.19	24.81	0.35	7
S8	75.19	24.81	0.38	7

Pe suspensiile realizate s-au determinat distribuțiile granulometrice și diametrul mediu al particulelor, d_{med} , pH-ul, greutatea litrică, G_i , caracteristicile reologice și s-a estimat comportarea la turnare.

Măsurătorile de pH s-au făcut cu un pH-metru Consort P901.

Caracteristicile reologice s-au realizat cu un viscosimetru Brookfield DV-II +Pro (Brookfield Engineering Laboratories Inc., Middleboro, USA).

7 and 9 hours. As a dispersive medium distilled water was used.

On the resulting suspensions there were determined the granulometric distributions and the average diameter of the particles, d_{med} , pH, volume weight, G_i , rheological characteristics and the casting behaviour was appraised.

The pH measurements were done with a Consort P901pH meter.

The rheological characteristics were

S-a utilizat axul ULA-DIN-87 pentru care sunt necesari 2 ml de suspensie de testat. Tensiunea de forfecare și viscozitatea suspensiilor s-au determinat la viteze de forfecare de la $0,387 \text{ s}^{-1}$ la $77,4 \text{ s}^{-1}$, valori la care măsoară aparatul utilizat. Comportarea la turnare s-a determinat prin turnarea suspensiilor pe o placă din ipsos. S-a urmărit, timpul de formare a peretelui ceramic și modul de desprindere.

3. Rezultate și discuții

Distribuția fracțiilor granulometrice măsurate este prezentată în tabelul 2.

Toate suspensiile prezintă fracții granulometrice în plaja $0,16 \div 5,01 \mu\text{m}$. Distribuția fracțiilor granulometrice prezentată în tabelul 2 este influențată de timpul de măcinare și de cantitatea de apă în cazul suspensiilor preparate cu aceeași cantitate de aditivi (S1 ÷ S5) și de cantitatea de aditivi în cazul suspensiilor măcinate același timp cu aceeași cantitate de apă (S5 ÷ S8).

Distribuția fracțiilor granulometrice și timpul de măcinare a suspensiilor apoase elaborate
Distribution of the granulometric fractions and the grinding time of the prepared aqueous suspensions

Tabelul 2

Proba Sample	Fracții granulometrice [%] / Granulometric fractions [%]				$\tau_{\text{mac.}}$ [h]
	< 0.16 μm	0.16 ÷ 0.96 μm	0.96 ÷ 5.01 μm	> 5.01 μm	
S1	0.61	28.05	63.60	7.74	3
S2	0.88	40.12	58.97	0.03	5
S3	0.82	32.10	65.03	2.05	7
S4	0.92	41.36	57.70	0.02	9
S5	0.98	39.69	59.33	0.00	7
S6	0.91	38.25	60.84	0.00	7
S7	0.92	38.61	60.42	0.05	7
S8	0.82	35.82	62.91	0.45	7

Creșterea cantității de apă chiar puțin, de la 23,08% (S3) la 24,81% (S5), a determinat o măcinare mai avansată a amestecului de materii prime, evidențiată prin creșterea fracțiilor granulometrice între $0,16 \div 0,96 \mu\text{m}$. Scăderea fracției granulometrice între $0,16 \div 0,96 \mu\text{m}$ în favoarea creșterii fracției granulometrice între $0,96 \div 5,01 \mu\text{m}$ în cazul suspensiilor măcinate același timp, cu aceeași cantitate de apă, dar cu cantități diferite de aditivi se poate explica prin apariția unei tendințe de aglomerare a particulelor mai mici de $0,1 \mu\text{m}$. Tendința de aglomerare crește cu creșterea cantității de aditivi de la 0,30% la 0,38 %.

Caracteristicile suspensiilor determinate experimental sunt prezentate în tabelul 3 (viscozitatea prezentată este cea măsurată la viteza de forfecare $77,4 \text{ s}^{-1}$).

Din tabelul 3 se observă că pH-ul suspensiilor este în domeniul bazic. Toate suspensiile prezintă greutatea litrică de peste 2400 g/l.

Creșterea timpului de măcinare determină scăderea diametrului mediu al particulelor, creșterea viscozității suspensiilor și a suprafeței specifice. Excepție face suspensia S3, măcinată

determined with a Brookfield DV-II +Pro viscosimeter (Brookfield Engineering Laboratories Inc., Middleboro, USA). The ULA-DIN-87 device was employed for which 2 ml of suspension are needed for testing. The shear tension and the viscosity of the suspensions were determined at shear speeds from 0.387 s^{-1} to 77.4 s^{-1} , values typical for the used equipment. The casting behaviour was determined by casting of the suspensions on a plaster plate. The time needed for the formation of the ceramic wall and the way to detach from the plate.

3. Results and discussions

The distribution of the measured granulometric fractions is presented in Table 2.

All suspensions present granulometric fractions within the interval $0.16 \div 5.01 \mu\text{m}$. The granulometric fractions distributions presented in Table 2 are influenced by the grinding time and the amount of water in the case of the suspensions

prepared with the same amount of additives (S1 ÷ S5) and by the additive amount in the case of suspensions grinded for the same time with the same amount of water (S5 ÷ S8). Increasing the amount water from 23.08 % (S3) to 24.81 % (S5) determined an advanced grinding of the raw material mix, proved by the increased proportions of $0.16 \div 0.96 \mu\text{m}$ granulometric fractions. The decrease of the $0.16 \div 0.96 \mu\text{m}$ granulometric fraction in favour of the increased $0.96 \div 5.01 \mu\text{m}$ fraction in the case of the suspensions grinded for the same time and with the same amount of water, but with different amount of additives can be explained by the apparition of an agglomeration tendency of the particles smaller than $0.1 \mu\text{m}$. The tendency for agglomeration increases when increasing the additive quantity from 0.30 % to 0.38 %.

The characteristics of the suspensions determined in our experiments are presented in Table 3 (the presented viscosity is the one measured at the shear speed of 77.4 s^{-1}).

From Table 3 one can observe that pH of suspension is in the basic domain. All the suspensions present a volume weight over 2400 g/l.

Table 3

Caracteristicile suspensiilor elaborate / Characteristics of the studied suspensions

Proba / %aditivi Sample / %additives	d_{med} [μm]	pH	$\eta^{D=0,387}$ [s ⁻¹] [mPa.s]	$\eta^{D=77,4}$ [s ⁻¹] [mPa.s]	S_{sp} [m ² /g]	G_l [g/l]	$\tau_{mac.}$ [h]
S1 / 0.30	3.030	8.21	4448	200.1	5.75	2447	3
S2 / 0.30	1.391	7.86	4852	149.6	7.59	2420	5
S3 / 0.30	1.952	7.47	-	37.1	6.57	2450	7
S4 / 0.30	1.368	9.07	6874	525.5	7.85	2453	9
S5 / 0.30	1.410	7.65	404.3	68.7	7.69	2435	7
S6 / 0.33	1.511	9.52	3639	177.9	7.44	2438	7
S7 / 0.35	1.521	9.23	5661	226.4	7.46	2438	7
S8 / 0.38	1.749	7.40	2426	107.1	7.00	2445	7

7 ore, cu 23,08 % apă, care prezintă cel mai mare diametru mediu al particulelor, cea mai mică suprafață specifică, care s-ar datora aglomerării particulelor.

De asemenea, suspensiile prezintă o creștere a diametrului mediu al particulelor, când se mărește cantitatea de aditivi de la 0,30% la 0,38 %. Viscositatea suspensiilor se mărește cu creșterea dimensiunii medii a particulelor de la 1,41 μm la 1,52 μm și apoi scade când suspensia stabilizată cu 0,38 % aditivi prezintă diametrul mediu al particulelor de 1,75 μm .

În figura 1 se prezintă comportarea la curgere a suspensiilor preparate cu 0,30% aditivi, 23,08% apă, prin măcinare 3 și 7 ore, iar în figura 2 se prezintă curbele de curgere ale suspensiilor cu 0,30% aditivi și 24,81 % apă măcinate 7 și 9 ore.

Din figura 1 se observă că timpul de măcinare mai mare determină o creștere a stabilității suspensiei.

În figura 3 se prezintă curbele de curgere ale suspensiilor cu 0,30% aditivi, măcinate 7 ore dar cu cantități diferite de apă, iar în figura 4 comportarea la curgere a suspensiilor preparate cu 24,81 % apă măcinate 7 ore, dar cu cantități diferite de aditiv.

Increasing the grinding time determines the decrease in the average diameter of the particles, the increase of suspension viscosity and of the specific surface area, as well. There is one exception, suspension S3, grinded for 7 hours, with 23.08 % water, that presents the highest average particle diameter and the lowest specific surface area – this could be due to the agglomeration of the particles.

Also, when increasing the additive amount from 0.30% to 0.38 %, the suspensions present an increase of the average diameter of the particles. The suspensions viscosity is increased with the increase of the particles average dimension from 1.41 μm to 1.52 μm and then decreases when the stabilised suspension with 0.38 % additives presents an average particle dimension of 1.75 μm .

In the Figure 1 is presented the flow behaviour of the suspensions prepared with 0.30% additives, 23.08% water, grinded for 3 and 7 hours; in Figure 2 there are given the flow curves of the suspensions prepared with 0.30% additives, 24.81 % water, grinded for 7 and 9 hours.

From Figure 1 one can observe that the longer grinding time determines an increase of the suspension stability.

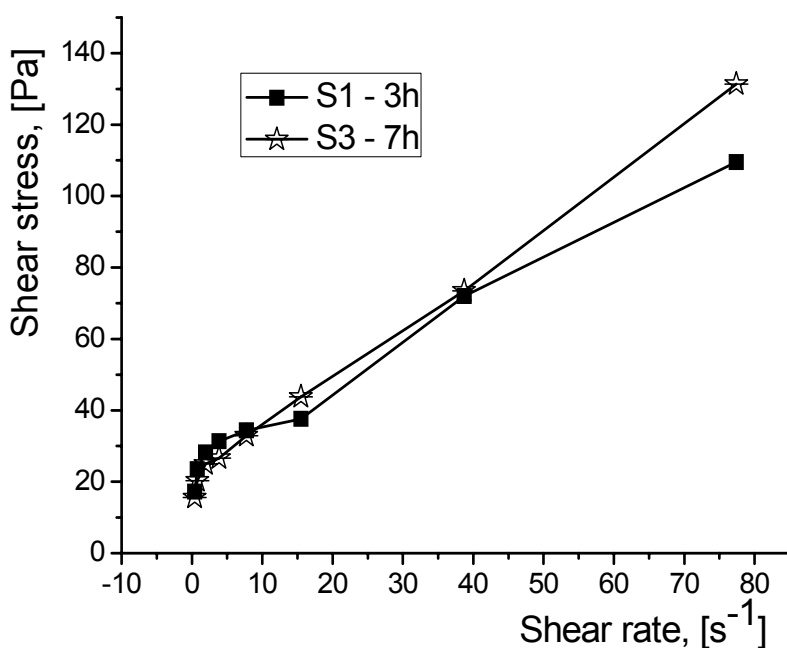


Fig. 1- Curbe de curgere ale suspensiilor S1 și S3 preparate cu 0,30% aditivi, 23,08% apă, prin măcinare umedă 3h (S1), respectiv, 7h (S3) / The flow curves of the S1 and S3 suspensions, prepared with 0.30% additives, 23.08% water, through wet grinding for 3 hours (S1), and 7 hours (S3), respectively.

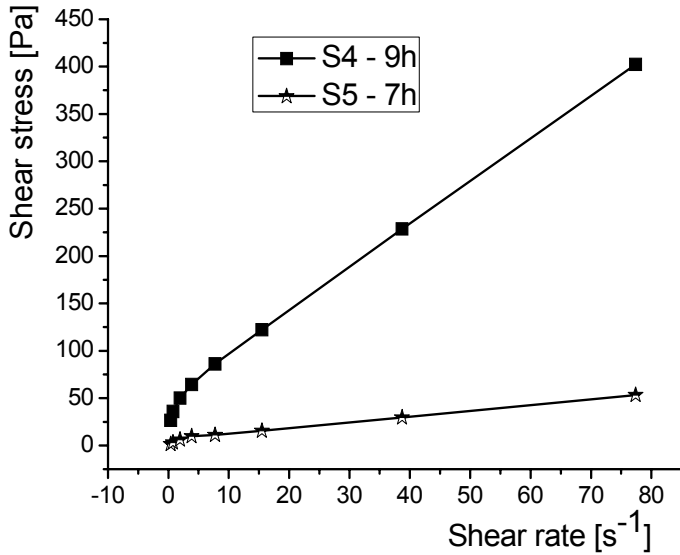


Fig. 2 - Curbe de curgere ale suspensiilor S4 și S5 preparate cu 0,30% aditivi, 24,81% apă, prin măcinare umedă 9h (S4), respectiv, 7h (S5) / The flow curves of the S4 and S5 suspensions prepared with 0.30% additives, 24.81% water, through wet grinding for 9 hours (S4), and 7 hours (S5), respectively.

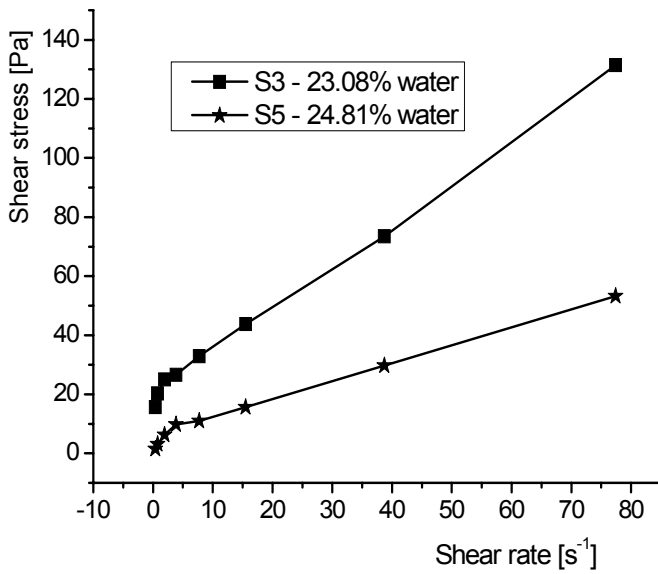


Fig. 3 - Curbe de curgere a suspensiilor preparate cu 0,30% aditivi, cu cantitate diferită de apă, prin măcinare 7 ore / The flow curves of the prepared suspensions with 0.30% additives for different amounts of water, through ball grinding for 7 hours.

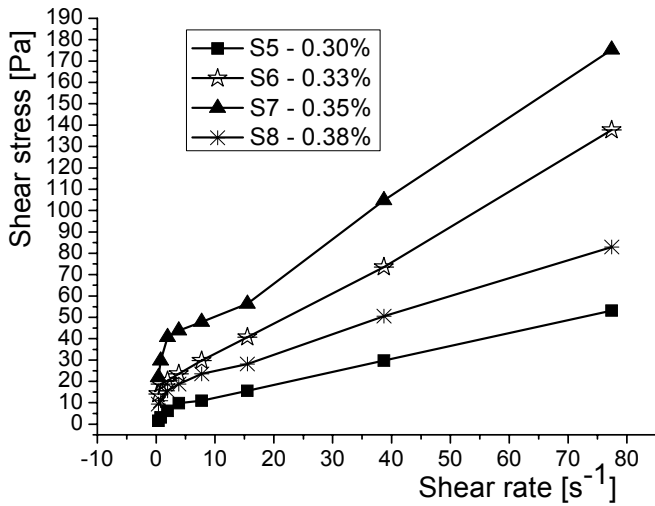


Fig. 4 - Curbe de curgere pentru suspensiile măcinate 7 ore, cu 24,81 % apă și cantități diferite de aditivi / The flow curves of the wet grinded suspensions for 7 hours, with 24.81 % water and various amount of additives.

Suspensiile prezintă un caracter pseudoplastic la viteze mici de forfecare după care comportarea este newtoniană.

Din grafic se observă că la mărirea cantității de apă din suspensie, suspensiile măcinate 7 ore prezintă diferit caracterul pseudoplastic, respectiv, la suspensia cu mai multă apă caracterul pseudoplastic este cel mai evident. Cel mai pronunțat caracter pseudoplastic îl prezintă suspensia cu 0,35 % aditivi iar cel mai scăzut suspensia cu 0,30 % aditivi.

Adaosul de 0,30% aditivi determină stabilizare sterică suspensiilor. Adaosuri de 0,33% și 0,35% aditivi s-ar putea să determine floculare punctată și de tip drenaj, care determină aglomerarea particulelor, implicit creșterea viscozității. Creșterea cantității de aditivi la 0,38% poate conduce la stabilizare de tip drenaj pentru suspensia S8. Suspensia S8 prezintă o viscozitate mai mică decât S5 și S6.

Comportarea la turnare a suspensiilor preparate se prezintă în tabelul 4.

Din tabelul 4 se constată că cea mai bună comportare la turnare o prezintă suspensia S2, măcinată 5 ore, cu 23,66 % apă, un diametru mediu al particulelor de 1,39 μm , viscozitatea de 4852 mPa.s la viteza de forfecare de 0,387 s^{-1} .

In Figure 3 shows the flow curves of the suspensions prepared with 0.30% additives, grinded for 7 hours but with different quantities of water; in Figure 4 is given the flow behaviour of the suspensions prepared with 24.81 % water, grinded for 7 hours, but with different quantities of additives. The suspensions present a pseudo-plastic behaviour at low shear speeds but then the behaviour is becoming Newtonian.

Increasing of water amount in the suspensions grinded for 7 hours determines a decrease of the shear tensions and of the pseudo-plastic flow behaviour, as well.

From the plotting it can be observed that when increasing the water quantity in suspension, the suspensions grinded for 7 hours present a different pseudo-plastic character: for the suspension with more water the pseudo-plastic character is most evident.

The highest pseudo-plastic character is to be found for the suspension prepared with 0.35 % additives, and the lowest one for the suspension made with 0.30 % additives.

Addition of 0.30% additives determines a steric stabilization of the suspensions. Additions of 0.33% and 0.35% additives might determine a bridging and/or drainage type flocculation which

Tabelul 4

Comportarea la turnare a suspensiilor elaborate / Flow behaviour of the studied suspensions

Proba Sample	Observații Observations	$\tau_{\text{mac.}}$ [h]
S1	Se toarnă relativ bine, se lipește / Flows relatively well, it sticks	3
S2	Se toarnă f. bine, se formează perete în 5 min., se contractă Flows very well, wall forms in 5 minutes, it shrinks	5
S3	Se formează greu peretele în 35 min.; suspensie destul de instabilă The wall forms with difficulty, in 35 minutes; the suspension is rather unstable.	7
S4	Destul de viscoasă / Fairly viscous suspension	9
S5	Se formează greu peretele, în aprox. 35 min.; se desprinde; are rezistență pe crud bună. The wall forms with difficulty, in approximately 35 minutes; it detaches; good resistance of green body.	7
S6	Se comportă bine, se desprinde greu de pe formă, fragilă Good behaviour, detachment with difficulty from the mould, fragile.	7
S7	Peretele se formează în 5 min. / The wall forms in 5 minutes.	7
S8	Se formează greu peretele, în aprox. 35 min. The wall forms with difficulty, in approximately 35 minutes.	7

Suspensiile S3, S5, S8, cu viscozitatea mică, la viteza de forfecare de 0,387 s^{-1} , prezintă dificultăți la turnare. Tendința de aglomerare a determinat creșterea timpului de formare a peretelui. Valorile de pH ale acestor suspensii sunt între 7,40 ÷ 7,65.

4. Concluzii

Pe baza informațiilor obținute în această lucrare se pot formula următoarele concluzii:

- Se pot obține suspensii apoase din alumina-zircon, cu bune proprietăți reologice, folosind ca aditivi CMC, GA și APV.
- Creșterea timpului de măcinare determină o scădere a diametrului mediu al particulelor.
- Cantitatea minimă de apă necesară obținerii suspensiilor cu 0,30 % aditivi este de 23,06

determines the particle agglomeration, and thus the increase of viscosity. The increase of the additive amount at 0.38% can lead to a stabilization of drainage type for the suspension S8. The S8 suspension presents a lower viscosity than suspensions S5 and S6.

The flow behaviour of the prepared suspensions is presented in Table 4. From Table 4 one can see that the best flow behaviour is presented by suspension S2, grinded 5 hours, with 23.66 % water, with an average particle diameter of 1.39 μm , viscosity of 4852 mPa.s at the shear speed of 0.387 s^{-1} .

Suspensions S3, S5, S8, with low viscosity, at shear speed of 0.387 s^{-1} , present difficulties casting. The agglomeration tendency determined the increase of the time of wall formation.

% pentru cele măcinate 3 ore și 7 ore, de 23,66 %, pentru cele măcinate 5 ore și de 24,81 % pentru cele măcinate 9 ore. Creșterea cantității de apă, pentru suspensiile cu 0,30 % aditivi, măcinate 7 ore, de la 23,06 % la 24,81 % determină o viscozitate minimă și o stabilitate mai bună suspensiei măcinate.

- Din suspensiile cu viscozitățile cele mai mici (S3, S5, S8) se formează pereți ceramici de aproximativ 2 mm în 35 minute, dificil de desprins de pe formele din ipsos, relativ fragile.
- Creșterea cantității de aditivi, pentru suspensiile măcinate 7 ore, cu 24,81 % apă, mărește viscozitatea suspensiilor și apoi o scade.
- Suspensiile prezintă pH bazic.
- Suspensia măcinată 5 ore, cu 23,66 % apă și 0,30 % aditivi, deși are o viscozitate destul de mare (4852 mPa.s) se comportă cel mai bine la fasonare prin turnare în forme din ipsos.

REFERENCES

1. F.Temoche, L.B.Garrido and E.F.Aglietti, Processing of mullite-zirconia grains for slip cast ceramics, *Ceramics International*, 2005, **31** (7), 917.
2. I.Teoreanu and A.Volceanov, Surface forces and interface processes, Printech Publishing House, Bucharest, Romania, 2000 (in Romanian).
3. I.A.Aksay, F.F.Lange and B.I.Davis, Uniformity of Al₂O₃ – ZrO₂ Composites by Colloidal Filtration, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1983, **66** (10), C190.
4. C.D.Nenițescu, General Chemistry, Didactical and Pedagogical Publishing House, Bucharest, Romania, 1985 (in Romanian).
5. P.P.Budnikov and co., Himiceskaia tehnologia keramiki i ogneuporī, Iz. Lit. Postroitelstvo, Moscow, 1972 (in Russian).
6. E.Linden, R.Carlsson, M.Persson and L.Bergstrom, Surface Modification of Ceramic Powders, *Euro-Ceramics*, 1991, **II** (1), 283.
7. M.Spătaru, M.Muntean and O.Dumitrescu, The Influence of Grinding Time upon Ceramic Shaping, *Romanian Journal of Materials*, 2006, **36** (1), 13.
8. M.Spătaru and M.Muntean, Additives influence upon microstructure of ceramic products from Al₂O₃-ZrSiO₄, *Romanian Journal of Materials*, 2007, **37** (3), 198.
9. M.Spătaru, Some aspects concerning influence of grinding time upon alumina-zircon aqueous suspensions, *Romanian Journal of Materials*, 2008, **38** (1), 38.

The pH values of these suspensions are between 7.40 ÷ 7.65.

4. Conclusions

On the basis of the information resulted from this study we can formulate the following conclusions:

- Aqueous alumina-zircon suspensions can be prepared, with good rheological properties, using additives like CMC, GA and APV.
- Increasing the grinding time determines a decrease of the average particle diameter.
- The minimum amount of water necessary for preparation of suspensions with 0.30 % additives is of 23.06 % for the ones grinded for 3 and 7 hours, of 23.66 % for the ones grinded for 5 hours and of 24.81 % for the ones grinded for 9 hours. Increasing the amount of water, for the suspensions with 0.30 % additives, grinded for 7 hours, from 23.06 % to 24.81 % determines a minimal viscosity and a better stability of the grinded suspension.
- From the suspensions with the lowest viscosity (S3, S5, S8) walls of approximately 2 mm thick are formed in 35 minutes, difficult to detach from the plaster moulds, relatively fragile.
- Increasing the amount of additives, for the suspensions grinded for 7 hours, with 24.81 % water, increases the suspension viscosity and then decreases it.
- The suspensions present a basic pH.
- The suspension grinded for 5 hours, with 23.66 % water and 0.30 % additives, although with a rather high viscosity (4852 mPa.s), exhibits the best behaviour at flow-casting into plaster moulds.
