

Raport final pe anul 2009

Proiect Nr. 749/19.01.2009

TEMA: STUDII ȘI CERCETĂRI EXPLORATORII PRIVIND OBȚINEREA MATERIALELOR CU GRADIENT STRUCTURAL PRIN SEDIMENTAREA CONTROLATĂ A PULBERILOR METALICE ȘI CERAMICE

Etapă intermediară (15.09.2009)

- 1. Analiza bibliografică cu privire la perspective și la obținerea materialelor cu gradient structural.**

Activități:

- 1.1. Descrierea și clasificarea materialelor cu gradient funcțional
- 1.2. Proprietățile specifice ale materialelor cu gradient structural
- 1.3. Metode și procedee tehnologice de obținere a materialelor cu gradient structural.

Etapă finală (15.09.2009)

- 2. Studiul sedimentării pulberilor metalice și ceramice. Sedimentarea controlată.**

Activități:

- 2.1. Sedimentarea gravitațională a pulberilor – încercări experimentale.
- 2.2. Determinarea factorilor de influență la sedimentarea gravitațională.
- 2.3. Încercări experimentale – sedimentarea centrifugală.
- 2.4. Determinarea factorilor de influență la sedimentarea centrifugală.

Director proiect,

Prof.dr.ing. Ioan Vida-Simiti

1. Analiza bibliografica cu privire la perspectivele si la obtinerea materialelor cu gradient structural.

Tema de cercetare isi propune stabilirea unor conditii optime de sedimentare a pulberilor si de sinterizare in vederea obtinerii materialelor cu structura poroasa graduala. Cercetarile vor deschide calea proiectarii unor noi generatii de materiale cu structura graduala, mai ieftine, dar cu proprietati echivalente sau superioare celor obtinute la ora actuala, pentru aplicatii in domeniul micro si ultrafiltrarii. Datorita avantajelor si caracteristicilor specifice pe care le confera, materialele cu gradient functional (anizotropie a structurii si proprietatilor) prezinta un interes crescand in tehnica moderna, avand o aplicabilitate larga in diferite ramuri ale industriei, medicina, chimie, etc. Pana in prezent, printr-o mare varietate de procedee sunt obtinute diverse materiale cu gradient functional, rezistente la soc termic (bariere termice) rezistente la oxidare, la coroziune-eroziune, la uzura (pentru aplicatii tribotehnice sau scule), materiale permeabile (filtre, membrane cu aplicatii in industrie, agricultura, medicina), biomateriale s.a. Obtinerea de nanostructuri graduale implica in primul rand cercetari exploratorii teoretice si practice datorita comportarii diferite a acestor structuri in acest domeniu fata de aceleasi tipuri de structuri in domeniul micrometric. Se deschid astfel noi directii in **nanotehnologie**.

In cadrul acestei faze s-au studiat peste 200 carti si articole de specialitate cu privire la perspectivele si obtinerea materialelor cu gradient structural. S-a insistat mai mult pe categoria materialelor cu gradient structural permeabile obtinute prin sedimentare gravitacionala si centrifugala.

1.1. Descrierea si clasificarea materialelor cu gradient structural

Materialele cu gradient structural sunt structuri constituite din mai multe straturi cu porozitate si marime a porilor, diferite de regula, in ordine crescatoare a valorilor acestora pe grosime. Structura poroasa graduala este caracterizata de modificarea pe grosime a parametrilor structurali (porozitatea, dimensiunea porilor, suprafata specifica a porilor) si a proprietatilor fizico-mecanice. Aceasta structura isi pune amprenta asupra functionalitatii in sensul posibilitatii imbunatatirii proprietatilor filtrante (capacitatea de retinere a impuritatilor, finetea de filtrare, potentialul capilar si permeabilitatea) si a materialelor care prin functionare necesita un gradient al proprietatilor fizico-mecanice (de exemplu structurile osoase in organisme). Cercetarile experimentale asupra structurilor poroase graduale arata ca permeabilitatea, capacitatea de retinere a impuritatilor, suprafata specifica si potentialul capilar sunt substantial imbunatatite in comparatie cu structura poroasa uniforma monostrat. In literatura de specialitate exista unele referiri sporadice in legatura cu cercetari privind obtinerea structurilor poroase graduale prin sedimentarea pulberilor.

Structura poroasa multistat poate fi optimizata in sensul obtinerii caracteristicilor functionale filtrante dorite, prin combinarea valorilor grosimilor straturilor, a marimii, distributiei granulometrice si formei particulelor pulberii precum si prin alegerea corespunzatoare a parametrilor tehnologici: procedeu de fabricare, presiune de compactizare, regim de sinterizare. Prin procedeele metalurgiei pulberilor pot fi procesate urmatoarele tipuri de materiale cu structura graduala: *materiale cu gradient de porozitate si de marime a porilor; gradient de compozitie chimica in materialele monofazice; gradient de microstructura (cantitatea fazelor si marimii de graunilor cristalini) in materiale bi sau multifazice.*

1.2. Proprietati specifice ale materialelor poroase cu gradient structural studiate:

- Parametrii structurali ai membranelor sinterizate: *porozitatea; dimensiunea porilor; distributia si dimensiunea medie a porilor*
- *Caracteristicile functionale ale membranelor sinterizate:* permeabilitatea; capacitatea si finetea de filtrare; suprafata specifica

1.3. Metode si procedee tehnologice de obtinere a materialelor cu gradient structural

1.3.1. Depunerea în straturi succesive : presărarea în straturi succesive; laminarea pulberii în foi subțiri; pulverizarea pulberii umede; turnarea barbotinelor.

1.3.2. Depunerea cu modificare continuă a gradientului; formarea centrifugală; depunerea în câmp electric (depunerea prin electroforeză); sedimentarea gravitațională; sedimentarea centrifugală.

În cadrul studiilor și cercetărilor din prezenta fază s-a insistat mai mult pe metode și procedee tehnologice de obținere a materialelor cu gradient structural prin depunere cu modificare continuă a gradientului, metodele: sedimentare gravitațională și sedimentarea centrifugală.

Considerând particulele care se sedimentează de forma sferică monodispersă (având o împachetare densă), după sinterizare porii rezultați au mărimea teoretică dată de relația:

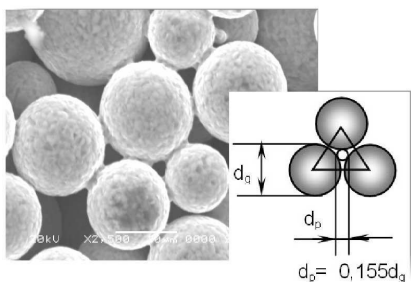


Fig. 1.1. Modelul de formare a porilor prin sinterizarea pulberilor.

$$d_p = 0,155 \cdot d_g \quad (1.1)$$

unde d_p - este diametrul porilor dintre particule; d_g - diametrul particulelor pulberii. Mărimea teoretică a porilor conform relației de mai sus este:

- sedimentarea gravitațională*: considerând $d_g = 10\mu\text{m}$, rezulta $d_p = 1,55\mu\text{m} = 1550\text{nm}$;
- sedimentarea centrifugală*: considerând $d_g = 0,1\mu\text{m}$, rezulta $d_p = 0,0155\mu\text{m} \sim 15,5\text{nm}$ (**domeniul nanometric** → **nanestructuri poroase** → **nanotehnologii**).

Din aceste calcule teoretice pentru particule sferice, rezulta că se pot obține **structuri poroase micro și nanometrice** prin aceste metode de sedimentare. Considerentele exprimate anterior reflectă **complexitatea problematicii abordate**. Aceasta necesită **fundamentarea teoretică și practică a fenomenelor și proceselor care concurează la obținerea structurilor graduale obținute prin sedimentare**.

2. Studiul sedimentării pulberilor metalice și ceramice. Sedimentarea controlată

Cu toate că legile sedimentării sunt arhicunoscute aplicarea lor în practică este dificilă datorită multitudinii de factori implicați în aceste procese. Din aceste considerente sunt necesare studii și cercetări asupra sedimentării fiecărui tip de material care va fi folosit la realizarea structurilor graduale prin sedimentare. Realizarea structurilor graduale prin sedimentare gravitațională și sedimentare centrifugală implică controlul și optimizarea proceselor de sedimentare. *Sedimentarea controlată a pulberilor din suspensie presupune*: sedimentarea pulberilor de diferite fracții granulometrice și forme în concordanță cu legea lui Stokes; controlul mediului de sedimentare prin: temperatura, curenți de convecție în lichid, pH, agenți defloculanți, vâscozitate etc.; controlul modului de introducere a pulberii în mediul de sedimentare; controlul procesului de sedimentare; controlul stratului depus prin sedimentare.

2.1. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND SEDIMENTAREA GRAVITAȚIONALĂ A PULBERILOR

2.1.1. Materiale și metode utilizate

- **Materiale utilizate.** În cercetările experimentale privind sedimentarea pulberilor s-au folosit următoarele sorturi de pulberi: pulbere de cupru sferică, pulbere de nichel de formă neregulată și pulbere de alumina de formă neregulată.

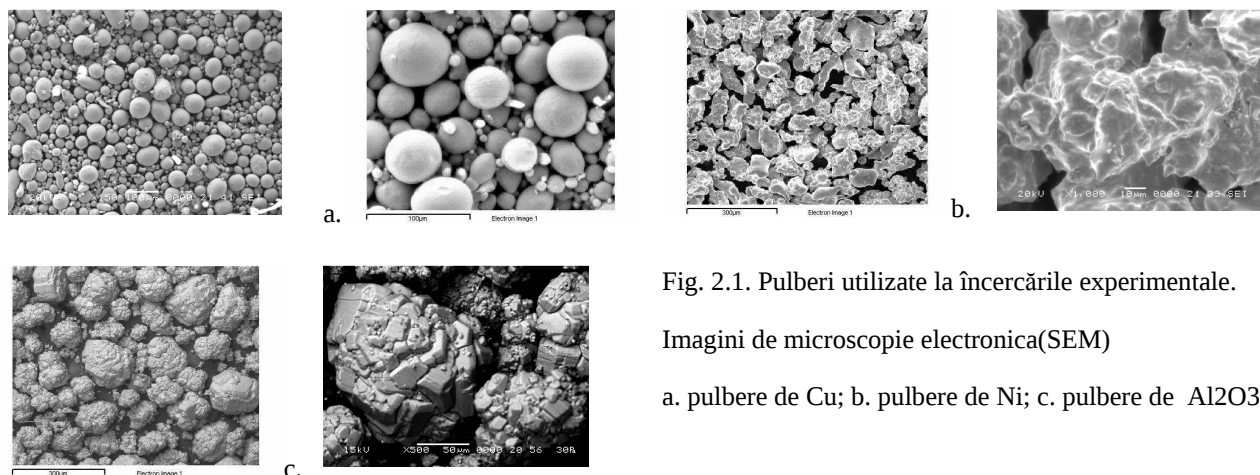


Fig. 2.1. Pulberi utilizate la încercările experimentale.

Imagini de microscopie electronica(SEM)

a. pulbere de Cu; b. pulbere de Ni; c. pulbere de Al_2O_3 .

În imaginile de microscopie electronică (SEM) din figura 2.1. se pot identifica formele și starea suprafeței particulelor de pulbere utilizate la încercările experimentale de sedimentare gravitațională. Clasele granulometrice ale pulberilor de Cu, Ni și Al_2O_3 folosite pentru încercările experimentale de sedimentare gravitațională sunt prezentate în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Pulberi utilizate la încercările experimentale

Pulbere	Simbol	Clasa granulometrică	Forma
Cu	Cu40	-40 μm	Sferică
	Cu7190	71-90 μm	
	Cu90100	90-100 μm	
Ni	Ni40	-40 μm	Neregulată
	Ni7190	71-90 μm	
	Ni90100	90-100 μm	
Al_2O_3	AlO5671	56-71 μm	
	AlO7190	71-90 μm	
	AlO90100	90-100 μm	

• Metodele folosite la determinările experimentale

a. Metoda turbidimetrică (fotosedimentarea). Prin măsurarea turbidității suspensiilor

diluate se poate evalua dimensiunea particulelor prin combinarea legii lui Lambert-Beer cu legea sedimentării după Stokes. Dacă I_0 este intensitatea fasciculului incident pe cuva de masurare și I este intensitatea fasciculului de lumina emergent care iese din cuva, se pot defini relațiile:

Transmitanța: $T = I/I_0$ sau $T = 100 \cdot I/I_0$ [%];

Absorbanța: $A = -\ln(T)$

Legea Lambert-Beer ($\ln(I_0/I) = S \cdot c \cdot l$), stabilește legătura între aceste mărimi, concentrația particulelor care sedimentează din unitatea de volum și aria particulelor proiectate pe fanta de măsurare. (unde: c – concentrația particulelor din unitatea de volum; S – aria proiectată a particulelor pe fanta de măsură; l – lungimea străbatută de lumina prin cuva de masura).

Din legea lui Stokes: ($v_d = \frac{H}{t} = \frac{d^2 \cdot (\rho_p - \rho_l) \cdot g}{18\eta}$), se determină diametrul particulelor în

funcție de timpul de sedimentare. (unde: t – timpul în care particulele parcurg distanța H (între linia de start și fanta de măsură); v_d – viteza particulelor care ajung la fanta de măsurare)

Experimentările de sedimentare s-au efectuat cu o instalație de sedimentare realizată în laborator (fig.2.2.). Aceasta este prevăzută cu o coloană de sedimentare din sticlă cu baza pătrată având înălțimea de 500 mm și laturile de 50 mm, sistemul optic și de achiziție a datelor de măsură. Ca mediu de sedimentare s-a folosit apă distilată. Cantitățile de pulbere utilizate pentru fiecare încercare experimentală au fost de circa 2g pentru pulberi metalice și 1g pentru cele ceramice. Cantitatea de agent dispersant a variat de la circa 0,5g la 1g în funcție de experimentele efectuate.

b. Analiza de particule cu laser (Granulometrie LASER). O metodă modernă pentru determinarea granulatiei pulberilor este analiza prin difracția unui fascicul LASER pe particulele de pulbere. Pentru analiza pulberilor micronice, se face analiza franjelor de interferență pe fasciculul transmis prin probă.

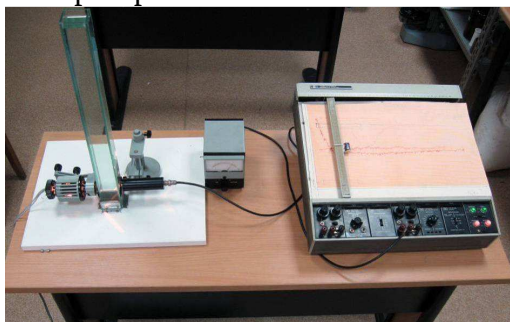


Fig. 2.2. Vederea partii principale a instalatiei de fotosedimentare



Fig. 2.3. Analizor de particule cu laser.

Pentru analiza pulberilor submicronice analiza franjelor de interferență se face perpendicular pe fasciculul LASER, pe radiația reflectată.

• **Determinări experimentale**

Din multiplele analize ale dimensiunii particulelor (efectuate de diferiti cercetatori, pe baza literaturii de specialitate si experientei proprii), la o evaluare critică, s-a observat că distribuția particulelor poate fi reprodusă în funcție de mărime cu o abatere de 2-3%. Între instrumentele de analiză se observă frecvent o diferență de cel puțin 10% a dimensiunii medii a particulei, dar la o serie de instrumente de analiză, ce măsoară pe principii diferite, rezultatele pot diferi cu 30% până la 50%. Toate metodele de determinare a mărimii și distribuției particulelor folosesc diametrul echivalent. Diametrul echivalent (diametrul sferic echivalent) –este definit ca diametrul unei sfere care are aceeași proprietăți fizice ca și particula măsurată. Se definesc astfel: d_{St} - diametrul unei sfere care se deplasează cu aceeași viteză în regim laminar ca și particula măsurată (diametrul Stokes prin sedimentare; $d_{St} = \sqrt{d_v^3 / d_d}$; d_A – diametrul unei sfere care are același diametru ca mărimea ochiului sitei (diametru echivalent prin sitare); d_L - diametrul particulei este echivalent cu diametrul unei sfere care produce același efect de difracție (diametru echivalent prin difracție laser).

S-au efectuat studii de sedimentare gravitațională (s-a determinat d_{St}) pe diferite tipuri de pulberi studiind factorii de influență: forma, densitatea, mărimea particulelor. S-au trasat curbele de distribuție granulometrică pentru pulbere de Cu40 (fig. 2.1, 2.4), pentru pulbere de Ni40 și pentru pulbere de AlO5671 de formă neregulată (fig. 2.1, 2.5), atât pe instalatia de sedimentare realizata în cadrul cercetărilor cât și pe un analizor de particule cu laser **Fritsch - Analysette 22** (s-a determinat d_L). În figura 2.4. se compara distribuția granulometrică a dimensiunii particulelor prin turbidimetrie (cu montajul realizat în cadrul cercetărilor figura 2.2) și măsurătorile realizate pe un analizor de particule cu laser Fritsch - Analysette 22, pentru pulberea Cu40. Se poate observa o concordanță relativ bună între valorile date de cele două măsurători prin metode diferite. În cadrul încercărilor de sedimentare a pulberilor ceramice cercetările au fost orientate spre sedimentarea aluminei datorită utilizării într-un domeniu larg a acesteia în cercetările viitoare. În cazul particulelor de formă neregulată abaterile între valorile dimensiunii particulelor date de cele două măsurători sunt mai accentuate (fig. 2.5). Aceste abateri sunt cauzate în principal de forma diferită și de rugozitatea particulelor.

Pot fi comparate metodele : sitare, sedimentare, analiza granulometrică laser etc., numai în condiții ideale (pentru particule sferice)

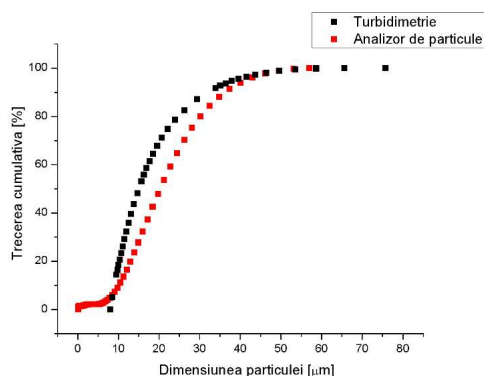


Fig. 2.4. Distributia granulometrica a pulberii Cu40, determinata prin fotosedimentare si analiza laser

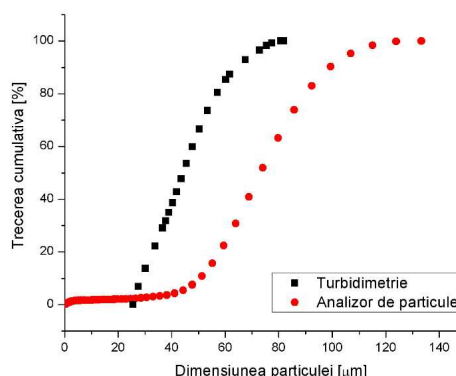


Fig. 2.5. Distributia granulometrica a pulberii AlO5671, determinata prin fotosedimentare si analiza laser.

2.2. FACTORI DE INFLUENȚĂ AI PROCESULUI DE SEDIMENTARE GRAVITAȚIONALĂ.

Scopul cercetărilor experimentale a fost punerea în evidență a unor factori care influențează procesul de sedimentare gravitațională, pentru a avea un control mai riguros asupra obținerii structurilor poroase cu porozitate graduală obținute prin metoda sedimentării gravitaționale a pulberilor din suspensie.

• *Concentrația de agent defloculant*

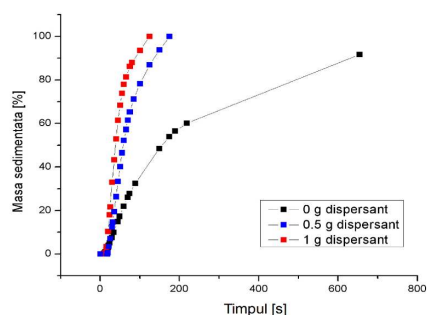


Fig. 2.6. Curbe de sedimentare pentru pulbere de AlO90100.

În figura 2.6. se poate observa efectul agentului defloculant (Axion), asupra vitezei de sedimentare a pulberii de alumina. Cu cât cantitatea de agent defloculant crește cu atât pulberea este mai bine dispersată și nu formează aglomerate asemănătoare unor „fulgi” ce sedimentează semnificativ mai încet decât pulberea dispersată. Acest fenomen se poate explica prin creșterea în dimensiune a particulelor prin aglomerare, ele formează o structură „spongioasă” având densitate mai mică.

Forța arhimedică și forța de rezistență vâscoasă au efecte mai pronunțate asupra particulei, astfel, aceste particule sedimentează cu viteză mai mică. Un alt fenomen observat în cazul adăugării unei cantități insuficiente de agent defloculant este flotația. Unele aglomerate încorporează bule de aer care în timpul sedimentării, datorită interacțiunii cu alte particule sedimentate se dezintegrează, iar o parte a acestora se lipesc de bule de aer și urcă la suprafața mediului de sedimentare. În urma experimentelor s-a ajuns la concluzia că, 1 g de agent de defloculare (0.125% în mediul de sedimentare) este cantitatea necesară pentru dispersarea masei de pulbere utilizată în majoritatea cazurilor.

• *Dimensiunea particulelor de pulbere*

Dimensiunea particulelor de pulbere influențează direct viteza de sedimentare a particulelor din suspensie, conform legii lui Stokes, viteza este proporțională cu pătratul diametrului particulei. Influența acestui factor a fost studiată folosindu-se pulberi de Cu, Ni, Al₂O₃ cu fracții granulometrice între 40 μ m și 100 μ m. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.7.

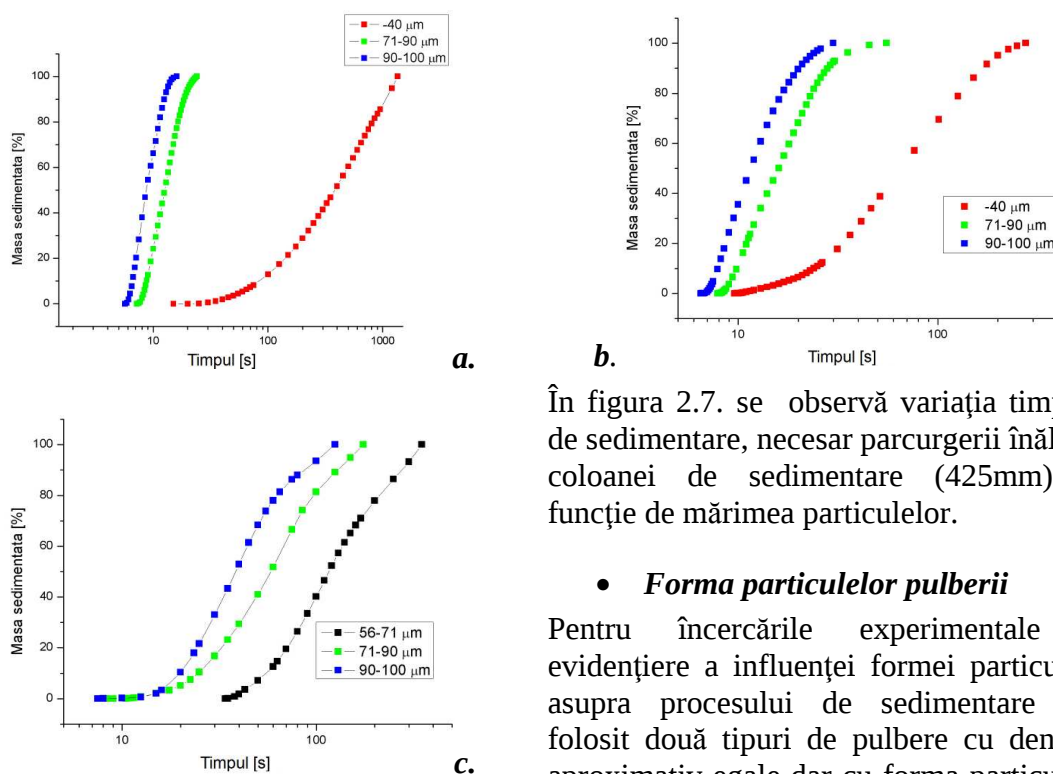


Fig. 2.7. Curbe de sedimentare. a. pulbere de Cu, b. pulbere de Ni, c. Pulbere Al_2O_3 .

În figura 2.7. se observă variația timpului de sedimentare, necesar parcurgerii înălțimii coloanei de sedimentare (425mm), în funcție de mărimea particulelor.

• **Forma particulelor pulberii**

Pentru încercările experimentale de evidențiere a influenței formei particulelor asupra procesului de sedimentare s-au folosit două tipuri de pulbere cu densități aproximativ egale dar cu forma particulelor de pulbere diferită și anume: particule sferice și particule de formă neregulată (Cu și Ni).

În graficele din figura 2.8, se evidențiază influența formei particulelor asupra vitezei de sedimentare a particulelor. Se observa o diferență de viteză la sedimentare între particulele sferice și cele neregulate la fiecare fracție granulometrică comparată. Particulele sferice au viteză de sedimentare mai mare în comparație cu cele de forma neregulată deoarece în jurul particulelor de pulbere sferice în timpul sedimentării apar linii de curenți laminari. Rezistența vâscoasă în jurul particulei de forma neregulată este mai mare decât în jurul particulelor sferice, liniile de curent se distorsionează ceea ce duce la curgere turbulentă. Se poate observa de asemenea o diferență mai mare între vitezele de sedimentare în cazul particulelor mai mici, respectiv la fracția $-40\mu\text{m}$ unde viteza de sedimentare a particulelor de formă sferică este de cinci ori mai mare decât la cele de formă neregulată. La fracțiile $71-90\mu\text{m}$ și $90-100\mu\text{m}$ viteza de sedimentare a particulelor de formă sferică este de două ori mai mare decât la particulele de formă neregulată.

• **Densitatea materialului pulberii**

Natura materialului pulberii influențează viteza de sedimentare atât prin densitatea și implicit masa particulelor cât și prin structura pulberii. Pentru a pune în evidență această influență s-a comparat o pulbere ceramică (Al_2O_3) cu o pulbere metalică (Ni), ambele de formă neregulată. Rezultatele obținute sunt date în figura 2.9. Putem observa influența naturii materialului de baza din graficele din figura 2.9 unde sunt comparate aceleași fracții de pulbere, dar materiale de natură diferită. Pulberea de Al_2O_3 de formă neregulată și densitate mai mică ($3,9\text{g/cm}^3$) are o viteză de sedimentare mult mai mică în comparație cu Ni care are densitate de două ori mai mare ($8,99\text{g/cm}^3$).

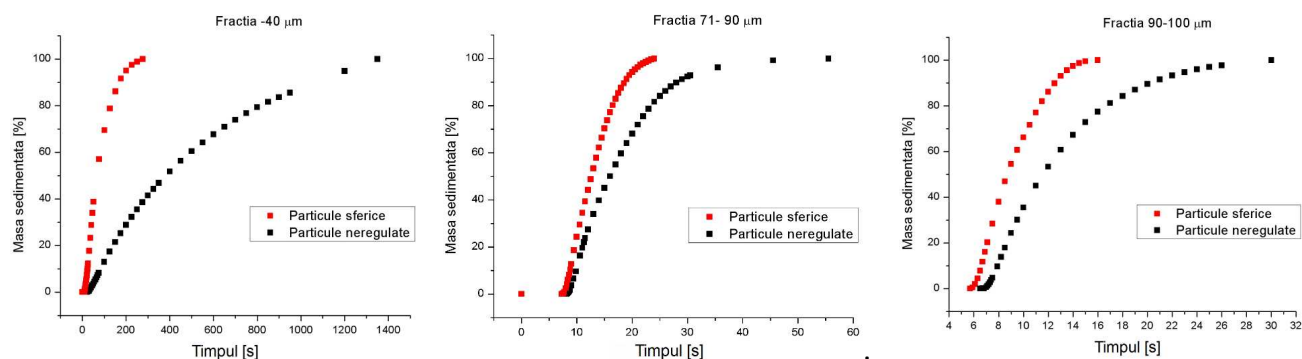


Fig. 2.8. Curbe de sedimentare; a. Pulbere Cu40 și Ni40; b. Pulbere Cu7190 și Ni7190; c. Cu90100 și Ni90100

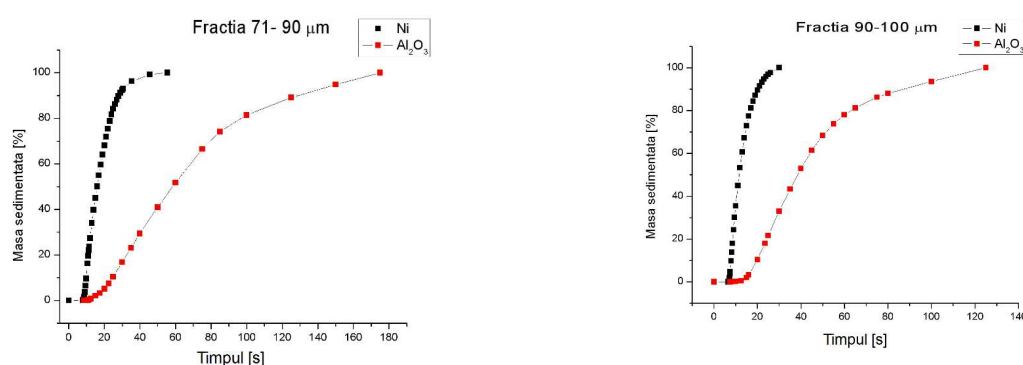


Fig. 2.9. Curba de sedimentare.

a. Pulbere Ni7190 și AlO7190; b. Pulbere Ni90100 și AlO90100

2.3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND SEDIMENTAREA CENTRIFUGALĂ A PULBERILOR

Metodele de sedimentare bazate pe accelerația gravitațională sunt limitate la particulele cu diametru de circa 1μ sau mai mari. Această limită poate fi coborâtă, dacă în locul accelerației gravitaționale se face uz de accelerația mișcării centrifuge. În modul acesta, chiar dacă se folosesc centrifuge obișnuite de laborator, se pot coborî limitele particulelor până la diametrul de 0.05μ . Metoda de sedimentare centrifugală a suspensiilor asigură reducerea cu (1-2) ordine de mărime a dimensiunii particulelor sedimentabile (sub circa $0,100\mu = 100\text{ nm}$).

2.3.1. Materiale și metode utilizate

Pentru încercările experimentale de determinare a factorilor de influență la sedimentarea centrifugală s-a folosit pulbere de NiO $< 1\mu$. S-au preparat suspensii cu concentrație de 2,8% pulbere și 0,2% - 0,4% agent defloculant: S1 - 2,8% pulbere de NiO, 0,2% agent defloculant, 97% apă; S2 - 2,8% pulbere de NiO, 0,4% agent defloculant, 96,8% apă. Pentru fiecare încercare de centrifugare s-a folosit 7ml de suspensie, folosind pentru cercetarile preliminare o centrifuga de laborator tip Janetzki T24 (fig. 2.10) cu turație variabilă între 0-16000 rpm. În figura 2.11. se reprezintă forțele care acționează asupra particulei aflată în suspensie, particularizata pentru capul de centrifugare folosit la studiul sedimentării centrifugale. Din relațiile de calcul pentru viteza de sedimentare în câmp gravitațional v_g (legea lui Stokes) și acțiunea forței centrifuge (fig.2.11),



Fig. 2.10. Centrifugă de laborator Janetzki T24

rezulta viteza de sedimentare in camp de forte centrifugal: $v = v_g \frac{\omega^2 \cdot r}{g} = v_g \cdot Z$. Câmpul de forțe

dintr-o centrifugă care acționează asupra unei particule este caracterizat prin raportul adimensional Z egal cu raportul accelerațiilor. Se observa din graficul din figura 2.12, valorile foarte mari ale acestui factor, valori care explica posibilitatea sedimentării prin centrifugare a unor particule extrem de mici. Pentru măsurarea turbidității suspensiei după centrifugare s-a folosit aceeași instalație de fotosedimentare ca și în cazul sedimentării gravitaționale. Principiul de măsurare este diferit față de cel cu linie de start folosit la sedimentarea gravitațională prin faptul că la sedimentarea centrifugală se măsoară turbiditatea (transmitanța, absorbanta) unei suspensii omogene.

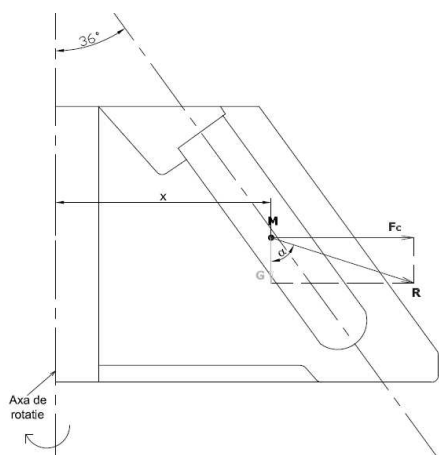


Fig. 2.11. Forțele care acționează asupra particulei în timpul centrifugării.

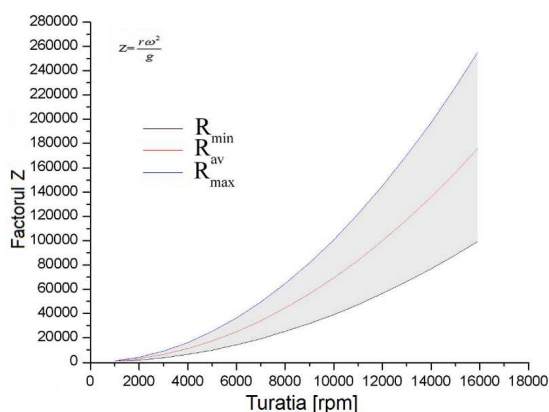


Fig. 2.12. Variația factorului Z în funcție de turație și rază pentru centrifuga folosită la experimentari.

2.4. FACTORI DE INFLUENȚĂ AI PROCESULUI DE SEDIMENTAREA CENTRIFUGALĂ

Factorii de influență ai procesului de sedimentare centrifugală au fost puși în evidență prin centrifugarea unor suspensii cu particule $<1\mu\text{m}$ de pulbere la diferiți parametri, măsurarea și compararea valorilor turbidității suspensiei după fiecare centrifugare. Menționăm că în cursul determinărilor practice turbiditatea a fost măsurată în unități arbitrare (valoarea de 30 unități arbitrare corespunde la o transmitanță de 100% (soluție limpede)).

• *Determinarea concentrației optime de agent defloculant în suspensie.*

S-au făcut studii asupra influenței concentrației de agent defloculant în suspensia supusă centrifugării la diferiți parametri.

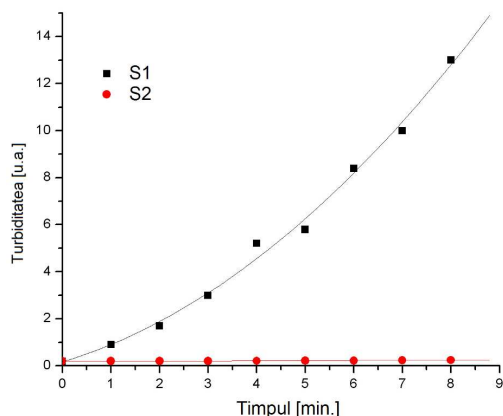


Fig. 2.13. Influența agentului defloculant asupra turbidității soluțiilor S1 și S2 (turația 1000 rpm)

La concentrația de 0,2% agent defloculant a avut loc creșterea în dimensiune a particulelor de pulbere prin flocularea acestora. Acest fenomen este rezultatul defloculării insuficiente a suspensiei datorită cantității insuficiente de agent defloculant. La o concentrație mai mare de agent defloculant (0,4%) suspensia S2, s-a obținut o suspensie stabilă unde turația de 1000rpm a avut influență minoră asupra particulelor defloculate din suspensie. Compararea rezultatelor celor două experimente arată importanța și rolul agentului defloculant. În primul caz s-a obținut o suspensie de pulberi aglomerate (floculate) unde turația de 1000rpm a fost suficientă pentru a sedimenta particulele din suspensie (fig. 2.13).

- **Timpul de centrifugare.** S-au făcut încercări de sedimentare centrifugală prin creșterea turației la 5000rpm, pentru suspensia S2, variind timpul de centrifugare.

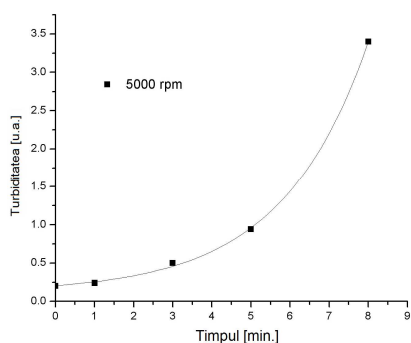


Fig. 2.14. Influența timpului de centrifugare asupra turbidității. (suspensia S2; turația de centrifugare 5000 rpm)

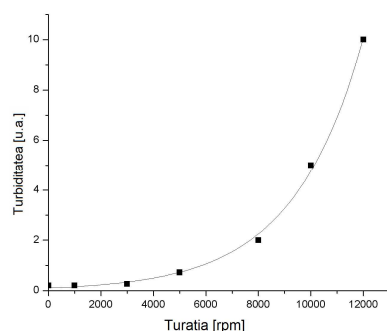


Fig. 2.15. Influența turației de centrifugare asupra turbidității. (suspensia S2; timpul de centrifugare 3 minute)

Se poate observa variația valorilor turbidității în aceleași condiții experimentale la turație constantă și timp variabil. Se observă că după circa 8 minute particulele în suspensie au sedimentat, soluția devenind limpede (fig. 2.14).

- **Turația de centrifugare.** Folosind aceleași suspensie ca la experimentele anterioare (suspensia S2) s-au făcut încercări de sedimentare centrifugală la turații diferite, timpul a fost menținut constant, 3 minute pentru fiecare determinare.

În figura 2.15 se poate observa variația valorilor turbidității în funcție de turație. Se poate observa că turația de asemenea are o influență majoră asupra procesului de sedimentare centrifugală a particulelor din suspensie. În figura 2.26 se poate observa o creștere mai pronunțată a valorii turbidității la depășirea turației de 8000 rpm. Această creștere a eficienței poate fi atinsă nu numai prin creșterea turației ci și prin creșterea timpului de centrifugare a suspensiei. Acest lucru se evidențiază în figura 2.14 unde se poate observa o creștere a eficienței centrifugării după 4-5 minute de centrifugare, chiar dacă turația este mai mică.

CONCLUZII

În cadrul acestei faze s-au studiat peste 200 carti și articole de specialitate cu privire la perspectivele și obținerea materialelor cu gradient structural. S-a insistat mai mult pe categoria materialelor cu gradient structural permeabile obținute prin sedimentare gravitațională și centrifugală.

Proprietățile specifice ale materialelor poroase cu gradient structural studiate în cadrul etapei: parametrii structurali ai membranelor sinterizate: *porozitatea; dimensiunea porilor; distribuția și dimensiunea medie a porilor; caracteristicile funcționale ale membranelor sinterizate: permeabilitatea; capacitatea și finețea de filtrare; suprafața specifică*

În cadrul studiilor și cercetărilor din prezenta fază s-a insistat mai mult pe metode și procedee tehnologice de obținere a materialelor cu gradient structural prin depunere cu modificare continuă a gradientului, metodele: sedimentare gravitațională și sedimentarea centrifugală. Scopul cercetărilor experimentale a fost punerea în evidență a unor factori care influențează procesul de sedimentare, pentru a avea un control mai riguros asupra obținerii structurilor poroase cu porozitate graduală obținute prin metoda sedimentării pulberilor din suspensie.

Cu toate că legile sedimentării sunt arhicunoscute aplicarea lor în practică este dificilă datorită multitudinii de factori implicați în aceste procese. Din aceste considerente sunt necesare studii și cercetări asupra sedimentării fiecărui tip de material care va fi folosit la realizarea structurilor graduale prin sedimentare. Realizarea structurilor graduale prin sedimentare

gravitațională și sedimentare centrifugală implică controlul și optimizarea proceselor de sedimentare.

În cercetările experimentale privind sedimentarea pulberilor s-au folosit următoarele sorturi de pulberi: pulbere de cupru sferică, pulbere de nichel de formă neregulată și pulbere de alumina de formă neregulată. Experimentările de sedimentare s-au efectuat cu o instalație de sedimentare realizată în laborator. Aceasta este prevăzută cu o coloană de sedimentare, sistemul optic și de achiziție a datelor de măsură.

În urma experimentelor s-a ajuns la concluzia că, 1 g de agent de defloculare (0.125% în mediul de sedimentare) este cantitatea necesară pentru dispersarea masei de pulbere utilizată în majoritatea cazurilor. Dimensiunea particulelor de pulbere influențează direct viteza de sedimentare a particulelor din suspensie, conform legii lui Stokes, viteza este proporțională cu pătratul diametrului particulei. Influența acestui factor a fost studiată folosindu-se pulberi de Cu, Ni, Al₂O₃ cu fracții granulometrice între 40 μm și 100 μm. Se observă o diferență de viteză la sedimentare între particulele sferice și cele neregulate la fiecare fracție granulometrică comparată. Particulele sferice au viteză de sedimentare mai mare în comparație cu cele de formă neregulată deoarece în jurul particulelor de pulbere sferice în timpul sedimentării apar linii de curenți de laminari. Rezistența vâscoasă în jurul particulei de formă neregulată este mai mare decât în jurul particulelor sferice, liniile de curent se distorsionează ceea ce duce la curgere turbulentă. Natura materialului pulberii influențează viteza de sedimentare atât prin densitatea și implicit masa particulelor cât și prin structura pulberii.

Metodele de sedimentare bazate pe accelerația gravitațională sunt limitate la particulele cu diametru de circa 1 μm sau mai mari. Această limită poate fi coborâtă, dacă în locul accelerației gravitaționale se face uz de accelerația mișcării centrifuge. Câmpul de forțe dintr-o centrifugă care acționează asupra unei particule este caracterizat prin raportul adimensional Z egal cu raportul accelerațiilor. Valorile foarte mari ale acestui factor, valori care explică posibilitatea sedimentării prin centrifugare a unor particule extrem de mici. Pentru măsurarea turbidității suspensiei după centrifugare s-a folosit aceeași instalație de fotosedimentare ca și în cazul sedimentării gravitaționale. Principiul de măsurare este diferit față de cel cu linie de start folosit la sedimentarea gravitațională prin faptul că la sedimentarea centrifugală se măsoară turbiditatea (transmitanța, absorbanta) unei suspensii omogene. Factorii de influență ai procesului de sedimentare centrifugală au fost puși în evidență prin centrifugarea unor suspensii cu particule <1 μm de pulbere la diferiți parametri, măsurarea și compararea valorilor turbidității suspensiei după fiecare centrifugare. La o concentrație mai mare de agent defloculant (0,4%), s-a obținut o suspensie stabilă unde turația de 1000 rpm a avut influență minoră asupra particulelor defloculate din suspensie. Se poate observa că turația de asemenea are o influență majoră asupra procesului de sedimentare centrifugală a particulelor din suspensie. S-a observat o creștere mai pronunțată a eficienței centrifugării (în cazul pulberii de NiO <1 μm) atât prin creșterea turației la valori peste 8000 rpm, dar și prin creșterea timpului de centrifugare peste 4-5 minute dar la turații mai mici de centrifugare.

Bibliografie

- [1] I. Vida-Simiti, Procedee fizico-mecanice de separare a poluanților, U.T.PRES, Cluj-Napoca, 2007,
- [2] B. Kieback, A. Neubrand, H. Riedel - Processing techniques for functionally graded materials – 2003 Materials Science and Engineering A, Vol. 362, p. 81-106

- [3] Aniko Toth, "Mase oxidice cu aplicații în procese de separare. Membrane ceramice microfiltrante" Universitatea Babes-Bolyai Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie si Ininerie Chimica. Cluj Napoca, 2002, teza de doctorat
- [4] I. V. Simiti, I. Magyarosy, Materiale poroase permeabile sinterizate, Ed OIDICM, Bucuresti, 1992.
- [5] G. L. Messing, C. J. Markhoff, L. S. Coy, „The American Ceramic Society - Bull. 61”, p. 857-860, 1982.
- [6] B. P. Demidovich, I. A. Maru, "Computational Mathematics", cap. 15, p. 574-648, Mir Publisher, Moskow, 1973.
- [7] I. Vida-Simiti, N. Jumate, N. Sechel, Structure of Sintered Materials with Gradual Porosity Obtained by Powders Sedimentation, Proceedings Int. Powder Metallurgy Congress EUROPM 2007, vol.2, p. 391-396.
- [8] M. Takemura, T. Hyakubu, A. Yoshitake, M. Tamura, in: J.B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z.A. Munir (Eds.), Ceram. Trans. 34, Functionally Gradient Materials, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993, pp. 271–278.
- [9] M Joensson., U. Birth, B. Kieback, Centrifugal powder forming (CPF) -Possibilities and limits of a special powder forming process, Proc. 1998 PM World Congress, Functionally graded material, Vol. 1, 1998, p. 375-380.
- [10] Put, J. Vleugels, O. Van der Biest, Microstructural engineering of functionally graded materials by electrophoretic deposition, Proc.Int. Conf. Adv. Mater. Proces. Tech. (AMPT'2001), Vol 3, 2001, p. 70-78.
- [11] W. J. Tseng, C. H. Wu, "Sedimentation, Rheology and Particle-Packing Structure of Aqueous Al₂O₃ suspension", Ceramics Int., 29, 2003, p. 821-828.
- [12] R.W. Baker, Membrane Technology and Applications, John Wiley&Sons Ltd., 2nd ed., 2006, 538 p.
- [13] S. Vercauteren, K. Keizer, E.F. Vansant, J. Luyten, R. Leysen, Porous Ceramic Membranes: Preparation, Transport Properties and Applications, J. Porous Mater., 5, 1998, p. 241-258.
- [14] J. A. Suarez, J. M. Veza, Dead-end Microfiltration as Advanced Treatment for Wastewater, Desalination, 2000,127, p. 47-58.
- [15] Ș. Domșa, Materiale ingineresti speciale avansate, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 2002, p 130-148.
- [16] M. Bram, H.P. Buchkremer, D. Stover, Development of Porous Composite Membranes for Microfiltration Devices, Proc. of Euro PM2004, 2004, p.183-188.
- [17] J. Ma, L.C. Lim, Effect of Particle Size Distribution on Sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts, J. European Ceramic Society, 22, 2002, p. 2197-2208.
- [18] N. Lakshminarayanaiah, Transport Phenomena in Membranes, Academic Press, New York, 1969
- [19] D. Gopalani, S. Kumar, A. S. Jodha, R. Sing, Journal of Membrane Science, Vol. 178, p. 93-98, 2000.
- [20] D. M. Wang, F. C. Lin, J. C. Chiong, J. Y. Lai, Journal of Membrane Science, Vol 141, p. 1-12, 1998
- [21] I. Mândru, D. M. Ceacăreanu, Chimia coloizilor și suprefețelor, Ed. Tehnică, București, p. 40, 1976.
- [22] R. G. Holdich, J. S. Boston, Filtration and Separation, may/june, p. 184-187, 1990.
- [23] R. W. Rice, Journal of American Ceramic Society, Vol. 76, NR. 7, p. 1801-1808, 1993.
- [24] E. Collins, Flow of Fluids Through Porous Materials, Ed. Chapman and Hall, London, 1961
- [25] Y. S. Lin, J. Meijerink, H. W. Brinkman, K. J. de Vries, A. J. Burgaaf, Key Eng. Materials, Vols. 61&62, p. 465-468, 1991.
- [26] J. Bossert, R. Nitsche, G. Ondraed, Science of Sintering, Vol. 23, Nr. 3. p. 135-141, 1991.
- [27] J. Zhao, M. P. Harmen, Journal of American Ceramic Society, Vol. 71, Nr. 2, p. 113-120, 1988.
- [28] E. Chifu, Chimie Coloidală, Ed. Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1969.

- [29] S. I. Gregg, K. S. W. Sing, Absorbtion, Surface Area and Porosity, Vol. I. Ac. Press, London, New York, 1967.
- [30] A. Gill, M. A. Vincent, L. M. Gaudici, Microporous and Mesoporous Materials, 2000 Vol. 34, p. 115-125,.
- [31] M. Zaharescu, et all. Rev Roumain de Chimie, 35, p. 909-914, 1990.
- [32] G. K. Chaah, S. Jaenicke, T. H. Xu, Microporous and Mesoporous Material, Vol. 37(3), p.345-353, 2000.
- [33] M. Eswaramourthy, R. Sen, C. N. R. Rao, Chemical Physics Letter, Vol. 304(3-4), p. 207-210, 1999
- [34] A. Dbrovsky, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 93, p. 135-224, 2001
- [35] K. Darcovich, F.N. Toll, A. Meurk, Sintering on the Porous Characteristics of Functionally Gradient Ceramic Membrane Structures, J. Porous Mater., Kluwer Academic Publishers, 2001, 8, p. 201-210.,
- [36] W. Schatt, K.-P. Wieters (Eds.), Powder Metallurgy—Processing and Materials, EPMA, Shrewsbury, UK, 1997, p. 492.
- [37] Wilhelm A. Meulenberg, Josef Mertens, Martin Bram, Hans-Peter Buchkremer, Detlef Stöover - Graded porous TiO₂ membranes for microfiltration. P. 450-453
- [38] M. Joensson, P. Neumann, Properties of popous parts with layer and gradient structure produced by centrifugal powder metallurgy, Proc. 1994 PM World Congressess, Porous Materials, 1994,p. 605-608.
- [39] W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, Colloidal Dispersions, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1989.
- [40] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, Principles of Colloidal and Surface Chemistry, third ed., Dekker, New York, 1997.
- [41] J.K.G. Dhont, An Introduction to Dynamics of Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [42] A.Trokhymchuk, D. Henderson, A. Nikolov, D.T. Wasan, Langmuir 17 (2001) 4940.
- [43] Jan S. Vesaratchanon, Alex Nikolov, Darsh T. Wasan “Sedimentation of concentrated mono-disperse colloidal suspensions: Role of collective particle interaction forces” 2007 p. 4-9
- [44] Vida-Simiti, Sintered Permeable Materials, Ed. Science House Book, Cluj-Napoca, 1998.
- [45] I. Vida Simiti Bazele separarii poluantilor –Aplicatii practice, UT Pres 2004 p: 9-60
- [46] L.C. Lim, P.M. Wong, M. Jan, Microstructural Evolution During Sintering of Near-Monosized Agglomerate-free submicron Alumina Powder Compacts, Acta Mater., 2000, 48, p. 2263-2275.
- [47] K.S. Chou, K.B. Kao, C.D. Huang, C.Y. Chen, Coating and Characterization of Titania Membrane on Porous Ceramic Supports, J. of Porous Materials, Kluwer Academic Publishers, 1999, 6, p. 217-225.
- [48] Hongbin Zhao, Anwu Li, Jinghu Gu, Guoxing Xiong “A novel reparation method for porous noble metal/ceramic catalytic membranes” Journal Of Materials Science 34 (1999) P. 2987 – 2996.
- [49] Huiyuan Gao · Yongdan Li · Jerry Y.S. Lin · Baoquan Zhang “Characterization of zirconia modified porous stainless steel supports for Pd membranes” J Porous Mater (2006) p.1-8
- [50] J.K. Gupta, S. Basu “Simultaneous aggregation and sedimentation of silica particles in the presence of surfactants” Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 255 (2005) 139–143
- [51] <http://www.water.siemens.com/>
- [52] <http://www.shell.com/>
- [53] Chane-Yuan Yang, Yulong Ding, Dave York, Walter Broeckx “Numerical simulation of sedimentation of microparticles using the discrete particle method” China Particuology; 2008 p. 1-12
- [54] Volum 7 - ASM Handbook “Powder Metal Technologies and Applications” ASM International, 1998, 562-563 p.

- [55] F. O. Arouca, C. G. Azevedo, M. H. A. Oliveira, J. J. R. Damasceno. "Analysis of the Behavior of Solid-liquid Systems Based on the Shape, Size Distribution and Density of the Solid Particles" Materials Science Forum Vols. 530-531 2006, *p.35-40 p.*