



Doctoral Thesis

Zusammenhang von Struktur und Wirkung von Carbonsäuren als Verflüssiger für wässrige α -Aluminiumoxidsuspensionen

Author(s):

Hidber, Pirmin Clemens

Publication Date:

1993

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000940329> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH Nr.

**Zusammenhang von Struktur und Wirkung von Carbonsäuren
als Verflüssiger für wässrige α -Aluminiumoxidsuspensionen**

ABHANDLUNG

ZUR ERLANGUNG DES TITELS

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

VORGELEGT VON

Pirmin Clemens Hidber

Dipl. Chemiker ETH

geboren am 9. Mai 1965

von Mels SG

ANGENOMMEN AUF ANTRAG VON:

Prof. Dr. L.J. Gauckler, Referent

Prof. Dr. U.W. Suter, Korreferent

Prof. Dr. H. Hofmann, Korreferent

ZÜRICH 1993

SUMMARY

The present study concentrates on the interaction of carboxylic acids as dispersants and poly(vinyl alcohol) as a binder with the α -alumina powder surface in aqueous medium.

The wet milling of α -Al₂O₃ not only leads to deagglomeration and particle comminution, but also to the formation of Al(OH)₃. The Al(OH)₃ concentration in the suspensions increases linearly with the milling time. If the Al(OH)₃ is not separated from the suspension before the processing to compacts, the multistage transformation of Al(OH)₃ to α -Al₂O₃ during the heating up results in the formation of large pores and - even more important - interrupted particle-particle contacts. This damage of the micro-structure reduces the shrinkage rate, leads to a bimodal shrinkage rate distribution and to a reduced final density. The removal of the Al(OH)₃ from the suspension by an acid washing step results in a monomodal sintering rate distribution and a completely dense, homogenous and fine microstructure at sintering temperatures of only 1400°C / 2h.

Citric acid can be used as a dispersant for aqueous α -Al₂O₃ powder suspensions over a wide pH range. By variation of the citric acid concentration, the IEP of alumina suspensions can be adjusted at any pH between 9 and 3. The adsorbed citric acid molecules not only influence the surface charge of the α -Al₂O₃ particles, but also form a steric hindrance, which prevents the complete contact between of the particles. Adding of 0,2mg citric acid per m²(α -Al₂O₃) citric acid leads to a minimal viscosity for a 70wt% alumina suspension. Higher additions result in a slight increase of the viscosity; but at the same time, the pH range for relativeley low suspension viscosity is strongly widened.

The adsorption of citric acid can be described by a "two-surface" Langmuir isotherm. The experimentally determined minimal space required by a citric acid molecule is 0,8 nm², which is about 15% less compared with the estimated cross-section of 0,9 nm² for an adsorbed citric acid molecule. At maximum surface coverage, it seems, that not all carboxylic groups of a citric acid molecule bind to the surface; this hypothesis is supported by "in situ" ATR-FTIR examination of the surface complexes. The IR-spectrum of the surface complex clearly shows a direct interaction of the carboxylic groups with the α -Al₂O₃-surface. According to the results available, the formation of one (or two) chelate rings by binding of the hydroxylic- and one (or two) carboxylic groups to a surface aluminum atom is very likely.

The adsorption of citric acid on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is not influenced by the presence of a binder (PVA).

The dispersing effect of low molecular weight dispersants is determined by their adsorption ability and more over by the number of groups, which can dissociate and act as charge carriers. The adsorption maximum of a dispersant on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is in a pH range, which corresponds to the pK_S -value of the functional group of the dispersant. By combination of functional groups with different pK_S -values in the same molecule, a good adsorption ability can be reached over the whole pH-range. For the adsorption, the ability to form one or more chelate rings at the surface is also important. If the structure of the dispersant allows that the dissociated (negative) groups can turn away from the surface, the adsorption ability is further improved, mainly in the basic pH range.

At constant adsorption ability, the surface charge change per adsorbed molecule increases with the number of charge-carriers; therefore, a large number of such charge-carriers is of advantage.

In the pH range 4,5 to 9, the maximal adsorption density of PVA on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is about $0,1\text{mg}/\text{m}^2$. By reducing the surface charge of the alumina, the adsorbed amount of PVA can be increased. An increase of the electrolyte concentration (KNO_3) as well as the addition of citric acid leads to a remarkable reduction of the polymer adsorption. The hydrodynamic layer thickness of the polymer layer on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is proportional to the adsorbed volume; at a PVA concentration of 2,5 wt%, it is about 12 nm.

A technique developed in this study allows the quantitative determination of the PVA distribution in dried, centrifugally cast green bodies. During the constant rate period of the drying process, only the polymer dissolved in water migrates to the surface, but not the polymer which is adsorbed at the surface.

By addition of citric acid, the segregation of PVA during the drying process is considerably increased.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von Carbonsäuren als Verflüssiger und Poly(vinylalkohol) als Binder mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver in wässrigem Medium untersucht.

Neben dem Aufbrechen von Agglomeraten und einer Partikelzerkleinerung führt das Nassmahlen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auch zu der Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dabei nimmt die

$\text{Al}(\text{OH})_3$ -Konzentration in der Suspension linear mit der Mahlzeit zu. Wenn dieses $\text{Al}(\text{OH})_3$ vor der Formgebung nicht abgetrennt wird, hinterlässt die mehrstufige Umwandlung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beim Aufheizen von Formkörpern grosse Poren im Gefüge und, was noch wichtiger ist, gestörte Teilchen-Teilchenkontakte. Diese Gefügeschädigung führt zu einer verminderten Sinterrate, bimodalen Sinterratenverteilung und schliesslich zu einer reduzierten Sinterdichte. Die Abtrennung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ nach dem Mahlprozess mittels einer Säurewäsche des Pulvers ermöglicht die Herstellung vollständig dichter Aluminiumoxidkörper mit einem feinen, homogenen Gefüge bei einer Sintertemperatur von nur 1400 °C.

Zitronensäure ist für wässrige $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulversuspensionen ein in einem sehr weiten pH-Bereich einsetzbarer Verflüssiger. Durch Variation des Zitronensäuregehalts lässt sich der IEP einer Aluminiumoxidsuspension wahlweise im pH Bereich 9 bis 3 einstellen. Dabei beeinflussen die adsorbierten Zitronensäuremoleküle nicht nur die Oberflächenladung der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Teilchen, sondern stellen auch eine sterische Barriere dar, die eine vollständige Annäherung der Teilchen verhindert.

Bei einer Zitronensäurezugabe von 0,2 mg/m² $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist die Viskosität einer 70gew.% Aluminiumoxidsuspension minimal. Eine höhere Zugabe führt zu einem leichten Ansteigen der Viskosität, gleichzeitig aber wird der pH-Bereich geringer Suspensionsviskosität stark ausgeweitet.

Die Adsorption der Zitronensäure lässt sich mit einer "two surface" Langmuir-Isotherme beschreiben. Der experimentell ermittelte minimal erforderliche Platzbedarf eines Zitronensäuremoleküls beträgt 0,80nm², was rund 15% weniger als der mit 0,90 nm² geschätzte theoretische Adsorptionsquerschnitt des Zitronensäuremoleküls ist. Es scheint, dass bei maximaler Oberflächenbelegung nicht alle Carboxylgruppen an die Oberfläche binden. Diese Vermutung wird durch "in situ" ATR-FTIR-Untersuchungen des Zitronensäure-Aluminiumoxid - Oberflächenkomplexes bestätigt. Die IR-Spektren des Oberflächenkomplexes zeigen eine direkte Wechselwirkung der Carboxylgruppen mit der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche. Aufgrund der vorliegenden Resultate wird die Bildung eines oder zweier Chelatringe über die Hydroxyl- und Carboxylgruppe(n) als sehr wahrscheinlich angesehen. Die Adsorption von Zitronensäure an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird durch die Anwesenheit eines Binders (PVA) nicht beeinflusst.

Die Wirkung eines niedermolekularen Verflüssigers wird neben dem Adsorptionsvermögen vor allem durch die Anzahl dissoziationsfähiger Gruppen bestimmt. Das Adsorptionsmaximum eines Verflüssigers auf Aluminiumoxid liegt im pH-Bereich, der dem pK_S-Wert seiner dissoziationsfähigen Gruppen entspricht.

Durch Kombination von funktionellen Gruppen mit unterschiedlichen pK_s -Werten in demselben Molekül lässt sich ein im gesamten pH-Bereich gutes Adsorptionsvermögen erreichen.

Ebenso wichtig für das Adsorptionsvermögen ist die Fähigkeit, bei der Adsorption an der Oberfläche einen oder mehrere Chelatringe auszubilden. Erlaubt die Struktur des Verflüssigers zudem, bereits dissoziierte (negative) Gruppen von der Oberfläche abzdrehen, wird das Adsorptionsvermögen vor allem im basischen pH-Bereich deutlich verbessert. Bei gleichbleibendem Adsorptionsvermögen steigt die Ladungsänderung pro adsorbiertem Molekül mit der Anzahl dissoziationsfähiger Gruppen ("Ladungsträger") an; daher ist eine grosse Anzahl solcher "Ladungsträger" von Vorteil.

Die maximale Adsorptionsdichte von PVA auf α - Al_2O_3 beträgt im Bereich 4,5 bis 9 rund $0,1\text{mg}/\text{m}^2$. Dabei nimmt die adsorbierte Menge mit abnehmender Oberflächenladung des Aluminiumoxides zu. Eine Erhöhung des Elektrolytgehaltes (KNO_3) wie auch der Zusatz von Zitronensäure führen demgegenüber zu einer erheblichen Verminderung der adsorbierten Polymermenge. Die hydrodynamische Dicke der Polymer-schicht auf dem Aluminiumoxid ist proportional der adsorbierten Menge; bei einer PVA-Konzentration von 2,5gew.% beträgt sie rund 12nm.

Eine in dieser Arbeit entwickelte Technik ermöglicht es, die Verteilung des PVA in zentrifugengegossenen Grünkörpern nach dem Trocknen quantitativ zu bestimmen. Von der Oberflächensegregation während der "constant rate period" beim Trocknungsschritt ist nur die in Wasser gelöste, aber nicht das auf der Oberfläche festadsorbierte Polymer betroffen. Wird die Adsorptionsdichte des PVA durch Zusatz von Zitronensäure vermindert, so ist eine verstärkte Wanderung des Binders während der Trocknung in Richtung der Trocknungsfront festzustellen.