

DETERMINING THE DIFFUSION COEFFICIENT OF THE LIQUID IN THE POURING OF CERAMIC SLIPS

MIROSLAV KOVÁČ, JIŘÍ HAVRDA

Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6

Received 27. 5. 1991

Using the diffusion pair method, the value of the diffusion coefficient of the liquid was determined in the suspension-body system, composed of fine-grained alumina. The diffusion coefficient was found to be independent of the concentration of the liquid, and its value was $2.45 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

INTRODUCTION

Study of the transfer of the liquid through a ceramic mix has allowed the effect of the concentration gradient, temperature and pressure on the transfer of liquid during various technological operations to be expressed, and mathematical models for control and optimizing, e.g. moisture homogenizing in a mix, convective and resistance drying of green ware, to be created [1]. Similarly to the operations mentioned, in applying the theory of diffusion to a quantitative description of the formation and solidification of a green body in the formation by slip casting into a porous mould, it is necessary to know the coefficient of diffusion of the liquid through the suspension and the body, and possibly through the porous mould. In analyzing the process, e.g. to assess whether the transfer of the liquid is affected by the pressure gradient or the temperature gradient, it is useful to describe first the concentration diffusion and to determine the corresponding diffusion coefficient. With respect to determining the diffusion coefficient it is best to choose conditions under which $\text{grad } T$ and $\text{grad } p$ are zero and thus to simplify the description of the liquid transfer to the solution of concentration diffusion.

The diffusion coefficient can be found by the diffusion pair method [2]. Its application, including the working out of the experimental arrangement for measuring the diffusion coefficient of the liquid during the body formation and solidification, is the subject of the present study.

THEORETICAL PRINCIPLES OF THE METHOD

On the assumption that both the suspension and the body can be regarded as a binary mixture of incompressible components, i.e. a mixture of the ceramic material and the liquid or electrolyte (i.e. a liquid with deflocculator), then the following mass balance holds under isothermal conditions [3, 4]:

$$\delta_t C + \text{div } \mathbf{h} = 0, \quad (1)$$

where δ_t is differentiation in terms of time, C is the concentration of the liquid by volume ($C = V_l/V_s$, where V_l is the volume of the liquid and V_s is the

volume of the mix). \mathbf{h} is the volume diffusion flow for which it holds that

$$\mathbf{h} = -D \text{grad } C, \quad (2)$$

where D is the diffusion coefficient.

If the diffusion is unidirectional and the diffusion coefficient D is independent of the concentration, the above balance (1) acquires the form

$$\delta_t C - D \delta_{xx} C = 0, \quad (3)$$

where δ_{xx} is the second-order differentiation with respect to coordinate x . The solving of balance (3) for initial and boundary conditions, denoting the experimental arrangement of the diffusion pair method,

$$t = 0 \quad C = C_1 \quad x \in (0; \infty) \quad (4)$$

$$t > 0 \quad C = C_s \quad x = 0$$

$$C = C_1 \quad x \rightarrow \infty \quad (5)$$

yields the following equation for calculating D in the form [5]

$$(C - C_s)(C_0 - C_s)^{-1} = \text{erfc} \left[x \left(2\sqrt{Dt} \right)^{-1} \right], \quad (6)$$

where x is the coordinate in the direction of diffusion, C_s is the concentration at the boundary of the diffusion pair, and C_0 is the initial concentration in the part of the diffusion pair with the higher concentration, and C_1 in the other part of the pair (Fig. 1).

When knowing the experimentally determined concentration profile, one can use equation (6) to calculate the value of D over the concentration interval of

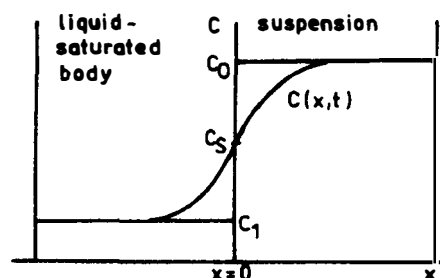


Fig. 1. The diffusion pair.

C_0 and C_s . The concentration dependence of D can then be established for various values of C_0 and C_s .

EXPERIMENTAL

The diffusion coefficient was measured for an aqueous suspension of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with a particle size over the range $(0.1 \mu\text{m}; 0.4 \mu\text{m})$. The electrolyte employed allowed a suspension containing solids over the range $C_0 \in (0.43 \text{ m}^3\text{m}^{-3}; 0.66 \text{ m}^3\text{m}^{-3})$ to be prepared. The green body prepared thereof met the requirements of a binary mixture over the concentration range $C_1 \in (0.33 \text{ m}^3\text{m}^{-3}; 0.42 \text{ m}^3\text{m}^{-3})$. The general diffusion pair method was modified for the determination of the diffusion coefficient according to Figs. 2 and 3. At time $t = 0$, one part of the diffusion pair consists of a liquid-saturated body with homogeneous concentration C_1 and the other part of a suspension with concentration C_0 (cf. Fig. 3). A homogeneous distribution of the liquid in the body was ensured by homogenizing the liquid in the body for 24 hours in a medium of 100% relative humidity.

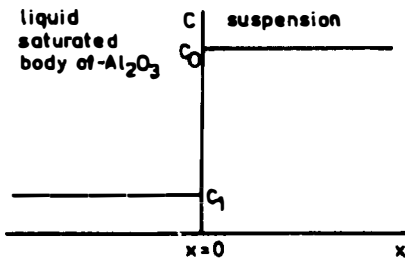


Fig. 2. Illustration of the initial conditions.

On choosing suitably C_0 and C_1 , a green body is formed at the diffusion pair boundary, whose thickness increases in the direction towards the suspension; concentration C_k is on the surface of the forming body [6]. The concentration profile $C = C(x, t)$ is determined by cutting up the body at time t . The diffusion coefficient is then calculated from the profile obtained by means of equation (6).

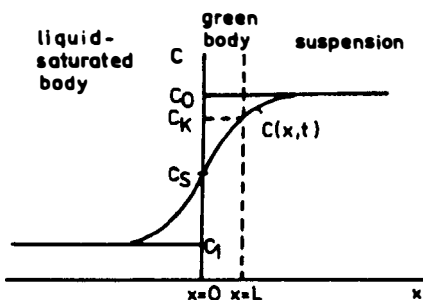


Fig. 3. A diffusion pair for determining the diffusion coefficient of the liquid phase.

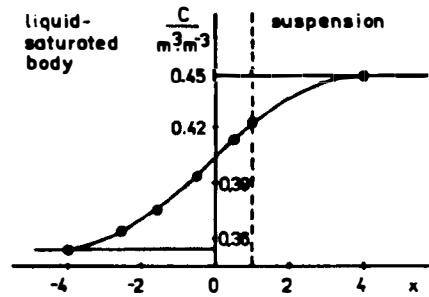


Fig. 4. Concentration profile of the liquid in a diffusion pair after $t = 240 \text{ s}$.

A typical concentration profile measured in the diffusion pair after $t = 240 \text{ s}$ is shown in Fig. 4 for $C_1 = 0.355 \text{ m}^3\text{m}^{-3}$ and $C_0 = 0.43 \text{ m}^3\text{m}^{-3}$.

Concentration profiles similar in character were also obtained from various other initial concentrations. The values of diffusion coefficients for the diffusion pairs measured are listed in Table I.

Table I

Values of diffusion coefficients obtained by the diffusion pair method

t [s]	C_0 [m^3m^{-3}]	C_1 [m^3m^{-3}]	D [m^2s^{-1}]	\bar{D} [m^2s^{-1}]
300	0.44	0.360	2.5×10^{-8}	2.45×10^{-8}
240	0.45	0.355	2.4×10^{-8}	
900	0.46	0.345	2.4×10^{-8}	
900	0.47	0.335	2.5×10^{-8}	

CONCLUSION

The following conclusions can be formulated on the basis of the results of the experimental measurements:

1. The experimental arrangement of the diffusion pair method allowed the diffusion coefficient of the liquid in an aqueous suspension and a green body of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ to be reliably determined.
2. Over the interval $C \in (0.33 \text{ m}^3\text{m}^{-3}; 0.66 \text{ m}^3\text{m}^{-3})$, the diffusion coefficient did not depend on concentration, and its value was $D = 2.45 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

References

[1] Havrda J., Gregorová E., Ujiri F.: *Ceramics-Silikáty* 34, 111 (1990).
 [2] Havrda J., Ujiri F.: *Silikáty* 25, 193 (1981).

- [3] Samohýl I.: *Rational Thermodynamics of Chemically Reacting Mixtures* (in Czech), Academia, Prague 1982.
- [4] Hrma P.: *Chemické listy* 69, 1229 (1975).
- [5] Crank J.: *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford 1964.
- [6] Kováč M., Havrda J.: *Ceramics-Silikáty* (1992), in press.

STANOVENÍ DIFÚZNÍHO KOEFICIENTU KAPALINY PŘI LITÍ KERAMIKY

MIROSLAV KOVÁČ, JIŘÍ HAVRDA

Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha,
Technická 5, 166 28 Praha 6

V práci byla pro stanovení difúzního koeficientu kapaliny stěpem upravena obecná metoda difúzního páru.

Pro vodnou suspenzi jemnozrného oxidu hlinitého bylo zjištěno, že difúzní koeficient nezávisí na obsahu elektrolytu a jeho hodnota je při teplotě 293 K $D = 2.45 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Obr. 1. Difúzní pár.

Obr. 2. Znázornění počáteční podmínky.

Obr. 3. Difúzní pár pro stanovení difúzního koeficientu kapalně fáze.

Obr. 4. Koncentrační profil kapaliny v difúzním páru po $t = 240 \text{ s}$.

Recenze knih

CHEMISTRY OF ELECTRONIC CERAMIC MATERIALS (Proceedings of the International Conference on the Chemistry of Electronic Ceramic Materials, August 17.-22. 1990, held at Jackson, Wyoming).

Chemie keramických materiálů pro elektroniku (Sborník mezinárodní konference o chemii keramických materiálů pro elektroniku, která se konala 17.-22. srpna 1990 v Jackson ve státě Wyoming). Editoři: Peter K. Davies, Robert S. Roth, asistentka editorů: Mary A. Clevinger. Vydal Technomic Publishing Company Inc. 851 New Holland Avenue, Box 3535, Chancaster, Pennsylvania 17604, USA; Technomic Publishing AG, Missionsstrasse 44, CH-4055 Basel, Switzerland, formát A4, 521 stran.

Cílem konference bylo sledovat vývoj v rychle se měnícím interdisciplinárním odvětví a vytvořit most mezi čistou chemií anorganických látek a mezi fyzikálními a elektrickými vlastnostmi keramiky. Jednání se zúčastnilo 78 odborníků z univerzit, laboratoří i průmyslu. Asi jedna třetina jich přijela z 10 zemí světa. Na úspěšné konferenci bylo představeno 18 vyžádaných přednášek, 10 ústních sdělení a 37 posterových sdělení. Všechny tyto práce jsou uvedeny ve sborníku ve velmi dobrém uspořádání a s vysokou vypovídací účinností. Za přednáškami a ústními sděleními je uveden velmi přehledný záznam diskuse, která dále osvětluje některé detaily přednesené práce.

Sborník je rozdělen do 7 tématických celků. První je věnován dielektrickým materiálům. Ve vyžádaných přednáškách bylo pojednáno o chemických reakcích, které řídí mikrostrukturu a vlastnosti ferroelektrické keramiky, zejména BaTiO_3 , dále o chemii a vlastnostech teplotně kompenzovaných mikrovlákných dielektrik pro vlnový pás 0,4–30 GHz. Jsou to hlavně $(\text{ZrSn})(\text{TiSn})\text{O}_4$, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, BaTi_4O_9 , BaLmTiO_n ($\text{Lm} = \text{Nd}, \text{Sm}$), a pe-

rovskity $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{MeO}_9$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}$). Další tři vyžádané přednášky byly zaměřeny na studium nelinearity v elektronice, konkrétně u laditelných převodníků, strukturní a elektronické vlastnosti perovskitů a ferroelektrické a feroelastické doménové struktury v piezokeramice typu $\text{Ba}_2\text{NaNb}_2\text{O}_{15}$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 + 6 \text{ mol. \% NbO}_3$.

Předmětem dalších kratších prací jsou kationtová substituce v BaTiO_3 keramice pro vícevrstvé laminované kondenzátory, slinování BaTiO_3 s 0,5–3 hm. % LiF při 850°C do relativní hustoty $\rho > 98\%$, prostorová analýza ferroelektrika $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ neutronovou práškovou difrakcí, mechanismus vzniku perovskitové keramiky $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ pro (MLC) mnohovrstvé kondenzátory, příprava submikronových prášků perovskitů a pyrochlorových struktur tzv. reaktivní kalcinací.

Druhá část: Nízkoteplotní syntézy a charakterizace obsahuje: Přípravu prášků a tenkých vrstev supravodičů $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ hydrolyzou roztoků alkoxidů $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)\text{-Cu}_2(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ s $\text{Ba}(\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ a $\text{Y}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, přednášku o molekulární chemii a syntézách prekurzorů keramických materiálů pro elektroniku, dále o nové cestě získávání katalytických a luminescenčních materiálů iontovou výměnou vrstevnaté $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a o přípravě směsných a metastabilních oxidů např. nízkoteplotní syntézou, o polymerních syntézách perovskitových prášků a filmů a elektrodepozici nanomodulovaných tenkých vrstev, použití multinukleární NMR v pevné fázi k výzkumu solí Ti a Zr a keramických prekurzorů.

Třetí část: Syntézy v pevném stavu a charakterizace sdružuje práce věnované vlastnostem směsných oxidů uranu, strukturu, elektrickým a magnetickým vlastnostem $\text{Nd}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), syntéze $\text{La}_{1-x}\text{SrTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,05$) tavením SrTiO_3 a LaTiO_3

pod argonem, sledovány byly dále reakce BaO_{2-x} s Au a Ag, vlastnosti krystalů oxidů přechodných kovů pěstované z borité taveniny, kinetika a mechanismus krystalizace cordieritu ze spinelu a koloidního SiO_2 v přítomnosti 2% at. Bi_2O_3 .

Čtvrtá část: Krystalová chemie pojednává o perovskitu s obsahem Fe^{4+} , Ni^{3+} a Cu^{2+} , substituci Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} za Li^+ a Fe^{3+} za Li^+ a W^{6+} za Nb^{5+} v LiNbO_3 , o nitrídech a hydridech alkalických zemin, difúzi kyslíku v tetragonálním polykrystalickém ZrO_2 dopovaném Y_2O_3 při 600 - 800°C, což souvisí se superplasticitou, o kyslíkové nestechiometrii La_2CuO_4 a Nd_2CuO_4 , o vlastnostech Ruddlesden-Popperových fází $\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$ (při $n = 1$, např. La_2CuO_4).

Nejrozsáhlejší kapitolou je část 5. Supravodiče. Obsahuje celkem 15 prací. Vyžádané přednášky jsou zaměřeny na mikrostrukturu a krystalovou chemii vysokoteplotních supravodičů. Dále jsou zde práce věnované pohybu či aktivitě kyslíku s ohledem na vlastnosti a fázovou stabilitu sloučenin nebo jejich defekty, změřen byl difúzní koeficient kyslíku v polykrystalickém $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ při pokojové teplotě $D = 4 \pm 2.10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, zkoumány byly fázové separace v $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$), nové sloučeniny se strukturou NaCuO_2 s prvky vzácných zemin, provedena byla termodynamická a kalorimetrická měření v soustavě Y-Ba-Cu-O, syntéza supravodičů bez Ba o složení $(\text{Eu,Ce})_4(\text{Eu,Sr})_4\text{Cu}_{6-x}\text{M}_x\text{O}_7$ (M: Fe, Co, Al). Dále jsou zde příspěvky o možnostech substituce Co(Fe) v $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, o elektrokrystalizaci vysoce krystalických vrstev ze soustavy Ba-K-Bi-O, o strukturální hustotě

perovskitu s deficitem kyslíku a o nových perovskitech $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ připravených naopak při vysokém tlaku kyslíku.

Šestá část je kapitola: Chemie povrchu. Studována je povrchová energetická bariéra tvořená adsorpcí kyslíku v pórovitém ZnO. Zjistilo se, že přidavkem CaO do pórovitého ZnO se zvýší chemisorpce kyslíku. Dále jsou předmětem zájmu povrchové elektrické vlastnosti BaTiO_3 při stoupající teplotě a možnosti vzniku nestechiometrie na površích monokrystalů ZnO a TiO_2 při jejich čištění při 600-700°C (2h) a vysokém vakuu. K tomu byla využita skanovací tunelová mikroskopie.

Poslední sedmá část sborníku: Teorie a modelování shrnuje 3 vyžádané přednášky a 3 sdělení. Ty první pojednávají o faktorech určujících permitivitu oxidů a fluoridů, vnitřní napjatosti v materiálech příbuzných perovskitu a empirických metodách v chemii oxidových krystalů. Sdělení byla věnována počítačovým simulacím elektronické keramiky, substituci Cu dopantu v $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a molekulárnímu pohybu Sr^{2+} a směsných $\text{Na}^+ + \text{Ba}^{2+}$ a $\text{Na}^+ + \text{Sr}^{2+}$ iontů v β -alumině při teplotách 400°C a $\text{Na}^+ + \text{Ba}^{2+}$ při 927°C.

Sborník obsahuje také rejstřík autorů a účastníků konference.

Sborník dokumentuje široký záběr současného vývoje keramiky pro elektroniku, přináší řadu nových poznatků, seznamuje s novými postupy a metodami a v mnoha směrech také třídí a sumarizuje dosavadní poznatky. Je možné jej doporučit všem, kteří se zabývají moderní keramikou pro elektroniku.

V. Hanykýř