www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 63, 2, (2011), 273-277

Projektowanie kompozytów Al_2O_3–Ni z wykorzystaniem pomiaru właściwości elektrokinetycznych

Magdalena Gizowska[1], Mikołaj Szafran[1], Katarzyna Konopka[2]

[1]Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
[2]Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa
e-mail: mgizowska@ch.pw.edu.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad projektowaniem kompozytów ceramika-metal o osnowie ceramicznej, formowanych metodą odlewania z mas lejnych z wykorzystaniem w szczególności badań elektrokinetycznych zastosowanych proszków. W doświadczeniach stosowano następujące proszki: tlenek glinu (TM-DAR, firmy Tamei, Japonia) o średniej wielkości cząstek D_{50} = 0,21 μm, S_{BET} = 14,5 m^2/g i gęstości d = 3,8 g/cm^3 oraz proszek niklu (Sigma-Aldrich) o średniej wielkości cząstek D_{50} = 2,17 μm, S_{BET} = 2,1 m^2/g i gęstości d = 8,9 g/cm^3. Wyznaczono krzywe zależności potencjału dzeta i rozkładu wielkości cząstek od pH zawiesiny dla poszczególnych proszków i ich mieszanin w wodzie oraz w wodzie z dodatkiem substancji upłynniających w masie lejnej. Proszki wykorzystane w badaniach charakteryzują się dużą różnicą ich właściwości elektrokinetycznych, przez co w ich mieszaninie może dochodzić do efektu heteroflokulacji związanego z elektrostatycznym przyciąganiem się cząstek różnego rodzaju. Sprzyja to równomiernemu rozmieszczeniu cząstek metalicznych w kompozycie ceramika-metal.

Słowa kluczowe: kompozyty ceramika-metal, tlenek glinu, nikiel, potencjał dzeta, odlewanie z mas lejnych

DESIGN OF Al_2O_3–Ni COMPOSITES USING ELECTROKINETIC PROPERTY MEASUREMENTS

The main advantage of ceramic-metal composites is an increase of fracture toughness of a brittle ceramic matrix. In the paper, the results concerning characterization of electrokinetic behaviour of ceramic and metallic particles used for fabrication of the ceramic matrix ceramic-metal composite via slip casting method are presented. The following materials were used: alumina powder (TM-DAR, Tamei Japan) of average particle size D_{50} = 0.21 μm, specific surface area of S_{BET} = 14.5 m^2/g and density of d = 3,8 g/cm^3, and nickel powder (Sigma-Aldrich) of average particle size D_{50} = 2.17 μm, specific surface area of S_{BET} = 2.1 m^2/g and density d = 8.9 g/cm^3. Zeta potential as a function of pH was measured for suspensions of pure powders and powder mixtures in both water and water solutions containing deflocculants used for the slurry preparation. Together with zeta potential, particle size distributions were determined for the investigated suspensions of the powders and their mixtures. The studied ceramic and metallic powders show great differences in the electrokinetic behaviour, which can cause the heteroflocculation effect occurring in the suspension. Furthermore, from the rheological examination of the slurries with the different nickel powder content (0-5 vol.%), an influence of the nickel particles presence on slurry properties can be observed. With increase of the nickel powder concentration, the viscosity of slurry increased, and the rheopexy behaviour appeared.

Keywords: Ceramic-metal composite, Alumina, Nickel, Zeta potential, Slip casting

1. Wprowadzenie

Już na początku ubiegłego wieku zauważono, że obecność cząstek metalu w osnowie ceramicznej powoduje wzrost odporności na kruche pękanie – a więc też niezawodności – materiałów ceramicznych przy zachowanej odporności na wysoką temperaturę.

W celu otrzymania kompozytów ceramika-metal o osnowie ceramicznej stosuje się zarówno metody formowania z mas sypkich tj. prasowanie osiowe, prasowanie na gorąco, prasowanie izostatyczne [1, 2], jak i metody wykorzystujące masy lejne [3-12].

W metodzie formowania tworzyw ceramicznych poprzez odlewanie z mas lejnych (ang. *slip casting*) zawiesina cząstek stałych w medium ciekłym po wlaniu do porowatej formy (zazwyczaj gipsowej, choć stosowane są także formy z tworzyw sztucznych) ulega filtracji. Siły ssania kapilarnego powodują odprowadzenie cieczy z masy lejnej, w wyniku czego cząstki fazy stałej osadzają się na powierzchni formy odwzorowując jej kształt, co pozwala na formowanie wyrobów o skomplikowanym kształcie [13, 14].

W zawiesinie cząstek w cieczy, jako w układzie heterofazowym, występuje szereg zjawisk związanych z obecnością licznych granic międzyfazowych. Zjawiska zachodzące na granicy faz ciało stałe-ciecz w zawiesinie [13, 14] decydują więc o makroskopowych, jak i mikroskopowych właściwościach takich zawiesin. W środowisku wodnym powierzchnia fazy stałej wykazuje pewien ładunek wynikający m.in. z adsorpcji jonów na powierzchni, czy przechodzenia jonów z fazy stałej do cieczy. W wyniku występowania ładunku wokół cząstki, gromadzą się wokół niej przeciwnie naładowane jony hydratowane tworzące warstwę sztywno związaną, tzw. zewnętrzną warstwę Sterna, równoważące ładunek powierzchni cząstki. Wraz z oddalaniem się od po-

wierzchni cząstki, jony te wiązane są coraz słabiej. Odległość, gdzie ruch jonów względem powierzchni cząstki jest swobodny nazywana jest płaszczyzną ścinania, a różnica jej potencjału z potencjałem wnętrza roztworu to tzw. potencjał ζ (dzeta). Wielkość tego parametru mówi o sile odpychania się cząstek względem siebie, a więc o stabilności zawiesiny - im wyższy potencjał dzeta, tym mniejsze jest prawdopodobieństwo aglomeracji cząstek, a zawiesina jest bardziej stabilna. Kiedy ładunki na granicy faz równoważą się, a potencjał dzeta wynosi zero (tzw. punkt zerowego ładunku –ang. *point of zero charge* - pzc), zawiesina charakteryzuje się brakiem stabilności – koaguluje. Potencjał elektrokinetyczny zależy od rodzaju jonów występujących w roztworze, pH i środowiska (rozpuszczalnika) [13, 14].

Formowanie mieszaniny proszków (np. ceramicznego i metalicznego) jest szczególnym przypadkiem mas lejnych, ponieważ przy jej projektowaniu należy uwzględnić nie tylko siły wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząstkami jednego rodzaju (cząstki ceramiczne lub metaliczne), ale pod uwagę należy brać również oddziaływania pomiędzy cząstkami różnego typu. W przypadku dużej rozbieżności we właściwościach elektrokinetycznych poszczególnych rodzajów cząstek w zawiesinie (w przypadku, kiedy pH punktu zerowego ładunku są od siebie odległe), pomiędzy cząstkami może dojść do przyciągania i aglomeracji, czyli tzw. efektu heteroflokulacji [5, 6, 15]. Zjawisko to może być pożądane w przypadku formowania z mas lejnych z mieszaniny proszków, których gęstości znacznie się różnią od siebie, ponieważ powstanie luźnych aglomeratów będących wynikiem wystąpienia efektu heteroflokulacji utrudnia segregację cięższego materiału poprzez sedymentację, czego przykładem są kompozyty Al_2O_3-Ni formowane z mas lejnych [6]. Ponadto, efekt heteroflokulacji w masie lejnej powoduje podwyższenie progu perkolacji fazy rozproszonej [5].

Jedną z metod umożliwiających zbadanie, czy w zawiesinie mieszaniny proszków występują oddziaływania między cząstkami, jest pomiar potencjału dzeta mieszaniny [15]. W latach 60' XX wieku Parks [16, 17] opracował model przewidywania wartości pH_{pzc} zawiesin mieszanin fizycznych różnych proszków na podstawie pomiaru pzc mieszaniny Al_2O_3 i SiO_2. Według tego modelu, punkt zerowego ładunku (pzc) jest funkcją stosunku ilości danej fazy w zawiesinie. Jednak Tschapek i Pyman [18] wykazali, że model ten jest słuszny jedynie dla mieszanin, w których cząstki nie oddziałują na siebie. Konsztowicz [15, 19] wykazał, że w przypadku zawiesin Al_2O_3 i ZrO_2 w szerokim zakresie stosunku ilości danych cząstek charakterystyka potencjału dzeta w zależności od środowiska jest praktycznie niezmienna, ze względu na duże różnice właściwości elektrokinetycznych materiałów i występowania efektu heteroflokulacji.

W niniejszej pracy podjęto próbę zbadania i opisania zjawisk elektrokinetycznych występujących w układzie tlenek glinu i nikiel. Przeprowadzono pomiary potencjału dzeta i zbadano rozkład wielkości cząstek w zależności od pH elektrolitu dla czystych proszków oraz ich mieszanin zarówno w wodzie, jak i w roztworze upłynniaczy stosowanych w masie lejnej.

Ponadto przeprowadzono badania lepkości dynamicznej i aprężeń ścinających przy zmiennej szybkości ścinania mas lejnych o różnych zawartościach proszku niklu.

2. Część doświadczalna

W przeprowadzonych badaniach stosowano następujące proszki: tlenek glinu (TM-DAR, firmy Tamei, Japonia) o średniej wielkości cząstek D_{50} = 0,21 μm, S_{BET} = 14,5 m^2/g i gęstości d = 3,8 g/cm^3 oraz proszek niklu (Sigma-Aldrich) o średniej wielkości cząstek D_{50} = 2,17 μm, S_{BET} = 2,1 m^2/g i gęstości d = 8,9 g/cm^3.

Przygotowano masy lejne o stężeniu fazy stałej 50% obj. o różnej zawartości proszku niklu (0, 0,5, 3 i 5% obj. w stosunku do objętości mieszaniny proszków). W roli upłynniaczy stosowano kompozycję następujących substancji: cytrynian diamonu (cz.d.a, Aldrich) i kwas cytrynowy (cz.d.a, POCH Gliwice,) w stosunku 3:1. W skład mas lejnych wchodziło także spoiwo akrylowe w postaci wodnej emulsji – Duramax™ B-1000 (firmy Rohm and Haas) oraz środki powierzchniowoczynne. Składniki mieszano w młynie planetarnym przez 80 min. przy 250 obr/min. Następnie masy lejne były odpowietrzane przy obniżonym ciśnieniu wynoszącym 10 hPa przez 15 min. Dla tak otrzymanych mas lejnych wykonano badania właściwości reologicznych przy pomocy wiskozymetru obrotowego (Brookfield DV II Pro). Pomiar lepkości był prowadzony przy zmiennej szybkości obrotów. Szybkość obrotów zwiększana była stopniowo do 100 obr/min., a następnie była zmniejszana.

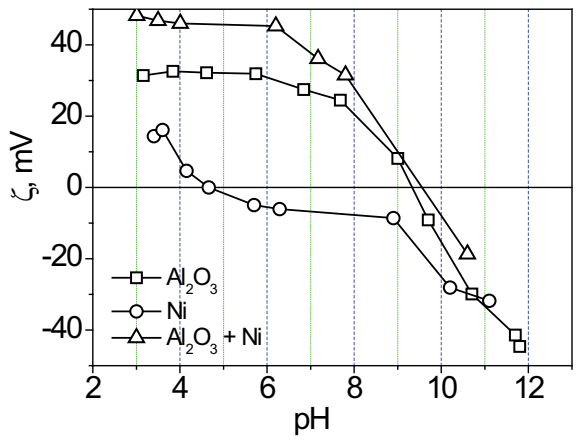
Badania potencjału dzeta i wielkości cząstek przeprowadzono przy pomocy analizatora wielkości cząstek i potencjału dzeta (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments). W celu wykonania pomiaru przygotowano zawiesiny o niskim stężeniu proszków, które przed badaniem poddawane były deaglomeracji przy użyciu dezintegratora ultradźwiękowego (BioLogics, Inc., Ultrasonic 3000) przez ok. 10 min. Pomiary prowadzono w roztworze 10^{-3} M NaCl. Wyznaczono wartość potencjału w zależności od pH roztworu. W celu zmiany odczynu zawiesiny dodawany był odpowiednio HCl lub NaOH (0,2 M).

W przypadku badania zawiesin proszków ceramicznych ilość pomiarów jednostkowych została ustalona automatycznie (do 100 pomiarów). Natomiast przy pomiarze dotyczącym zawiesin zawierających cząstki metalu zmniejszono ilość zliczeń do 10, ponieważ podczas dłużej prowadzonego pomiaru cząstki metalu, w wyniku procesu sedymentacji, przestawały być po pewnym czasie wykrywane przez wiązkę lasera, co odczytywane jest przez aparaturę jako zmniejszająca się liczba zliczeń i prowadziło do większych błędów. W przypadku obu procedur odchylenie standardowe potencjału dzeta wynosiło ok. 6 mV.

3. Wyniki i ich dyskusja

Na Rys. 1 przedstawiono wykresy zależności potencjału dzeta w funkcji pH proszków tlenku glinu, niklu oraz ich mieszaniny w wodzie. Punkt zerowego ładunku dla tlenku glinu i niklu występuje odpowiednio przy pH 9,3 i 4,7. Oznacza to, że w przedziale pH 4,7-9,3 ładunki powierzchni proszku tlenku glinu i niklu w wodzie są sobie przeciwne (Rys. 1).

W celu sprawdzenia, czy efekt ten zachodzi w przypadku mieszaniny proszków tlenku glinu i niklu przygotowano rozcieńczoną zawiesinę mieszaniny tych proszków, przy czym stosunek ilości proszków był tak dobrany, aby w przypad-



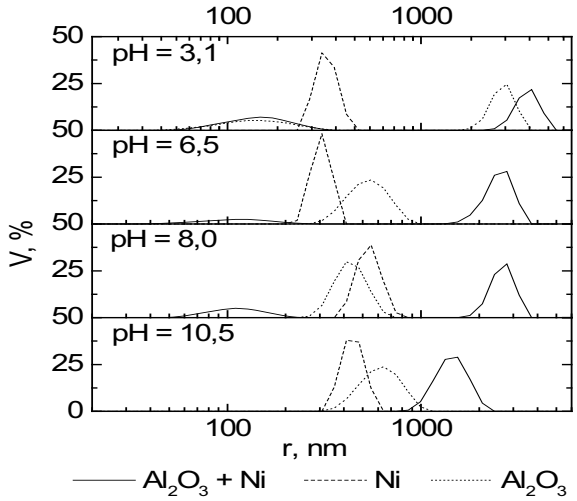
Rys. 1. Potencjał dzeta w funkcji pH proszku Al_2O_3, Ni i ich mieszaniny.
Fig. 1. Zeta potential as a function of pH of Al_2O_3, Ni powders and their mixture.

ku, gdy dojdzie do przyciągania elektrostatycznego proszków w zawiesinie, cząstki tlenku glinu tworzyły monowarstwę na powierzchni cząstek niklu (przy założeniu kulistości cząstek). Stężenie proszku niklu w zawiesinie stanowiło 22% obj. w stosunku do całkowitej objętości obu proszków.

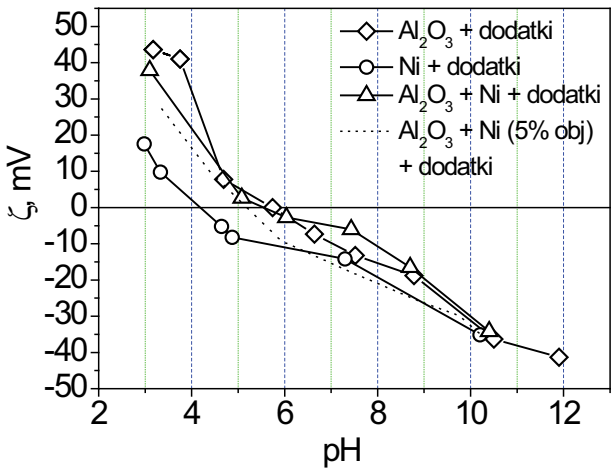
Charakter krzywej zależności potencjału dzeta w funkcji pH mieszaniny proszków nie jest wartością średnią krzywych odpowiadających poszczególnym materiałom, a charakterem odwzorowuje krzywą potencjału tlenku glinu. Ponadto potencjał mierzony znacznie przewyższa wartości osiągnięte przy pomiarze tlenku glinu bez dodatków. Punkt zerowego ładunku występuje przy pH = 9,6.

Na Rys. 2 przedstawiono krzywe rozkładu wielkości cząstek stosowanego proszku tlenku glinu, niklu oraz badanej mieszaniny przy różnych wartościach pH. Zmiana pH środowiska nie wpływa znacznie na procesy aglomeracji proszku niklu. W całym badanych zakresie średnia średnica cząstek utrzymuje się w zakresie 600-1000 nm (300 < r < 500 nm, Rys. 2).

Pomiędzy cząstkami tlenku glinu w środowisku wodnym występują stosunkowo duże siły przyciągania, czego wyrazem jest wysoka stała Hamakera. Dlatego stosowany pro-



Rys. 2. Rozkład wielkości aglomeratów w zawiesinie proszku Al_2O_3, Ni i ich mieszaniny przy różnych wartościach pH.
Fig. 2. Particle (agglomerate) size distribution of Al_2O_3, Ni and powder mixture suspensions at various pH value.



Rys. 3. Potencjał dzeta w funkcji pH proszku tlenku Al_2O_3, Ni i ich mieszaniny wraz z substancjami upłynniającymi.
Fig. 3. Zeta potential as a function of pH of Al_2O_3, Ni powders and their mixture in the presence of deflocculants.

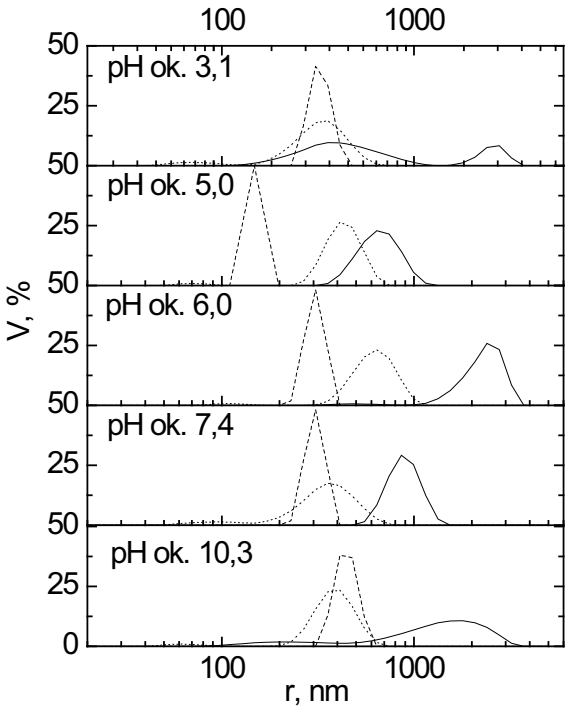
szek tlenku glinu, o średniej średnicy cząstek 210 nm, jest skłonny do tworzenia w wodzie aglomeratów, a rejestrowana wielkość cząstek przez aparaturę waha się w szerokim zakresie (Rys. 2).

W przypadku pomiaru przeprowadzonego na zawiesinie mieszaniny proszków przy pH = 3,1, przy którym oba proszki wykazują dodatnią wartość potencjału dzeta, krzywa pokrywa się z krzywą rozkładu wielkości cząstek dla tlenku glinu. Przy pH 6,5 i 8,0, a więc tam, gdzie tlenek glinu wykazuje dodatnią, a nikiel – ujemną wartość potencjału dzeta w zawiesinie dominują duże aglomeraty o d > 4 μm, które mogą być aglomeratami cząstek Al_2O_3 i Ni powstałymi w wyniku przyciągania się elektrostatycznego cząstek o przeciwnie naładowanej podwójnej warstwie elektrycznej (efektu heteroflokulacji). Ponadto po przekroczeniu pH_{pzc} Al_2O_3, przy pH = 10,5 w zawiesinie nadal dominują aglomeraty jednak o nieco mniejszej średnicy (d_{av} = 3 μm, r_{av} = 1,5 μm, Rys. 2).

Na Rys. 3 przedstawiono krzywe potencjału dzeta w funkcji pH dla zawiesin proszku tlenku glinu, niklu i ich mieszaniny w obecności środków upłynniających. Pod wpływem dodanych substancji upłynniających, wartości pH punktu zerowego ładunku zarówno proszku ceramicznego, jak i metalicznego są przesunięte w stronę odczynu kwaśnego i wynoszą odpowiednio: 5,75 i 4,20. O ile w przypadku proszku niklu wpływ upłynniaczy ma nikły wpływ na zmianę jego punktu zerowego ładunku, o tyle obniżenie pH punktu izoelektrycznego tlenku glinu jest znaczne i wynika ze specyficznej adsorpcji kwasu cytrynowego na powierzchni cząstek [20].

Krzywa potencjału dzeta mieszaniny proszków (22% obj. Ni) jest bardzo zbliżona do krzywej wyznaczonej dla tlenku glinu badanego w tych samych warunkach, a pH_{pzc} wynosi 5,5. Wartym podkreślenia wydaje się fakt, że krzywa potencjału dzeta zmierzona dla zawiesiny o dużo mniejszej zawartości proszku niklu (5% obj.) ma bardzo podobny charakter (Rys. 3).

Na Rys. 4 przedstawiono rozkład wielkości cząstek proszku tlenku glinu oraz mieszaniny tlenku glinu i niklu (22% obj.) przy różnym pH. Ze względu na nikły wpływ środków upłynniających na proszek niklu, na wykresie rozkładu wielkości cząstek (Rys. 4) przedstawiono wyniki pomiarów dla zawiesiny proszku niklu w 10^{-3} M NaCl elektrolicie (tak jak na Rys. 2).



Rys. 4: Rozkład wielkości aglomeratów w zawiesinie proszku Al_2O_3, Ni i ich mieszaniny z dodatkiem środków upłynniających przy różnych wartościach pH.
Fig. 4: Particle (agglomerate) size distribution of Al_2O_3, and Ni powder mixture suspension in the presence of deflocculants at various pH values.

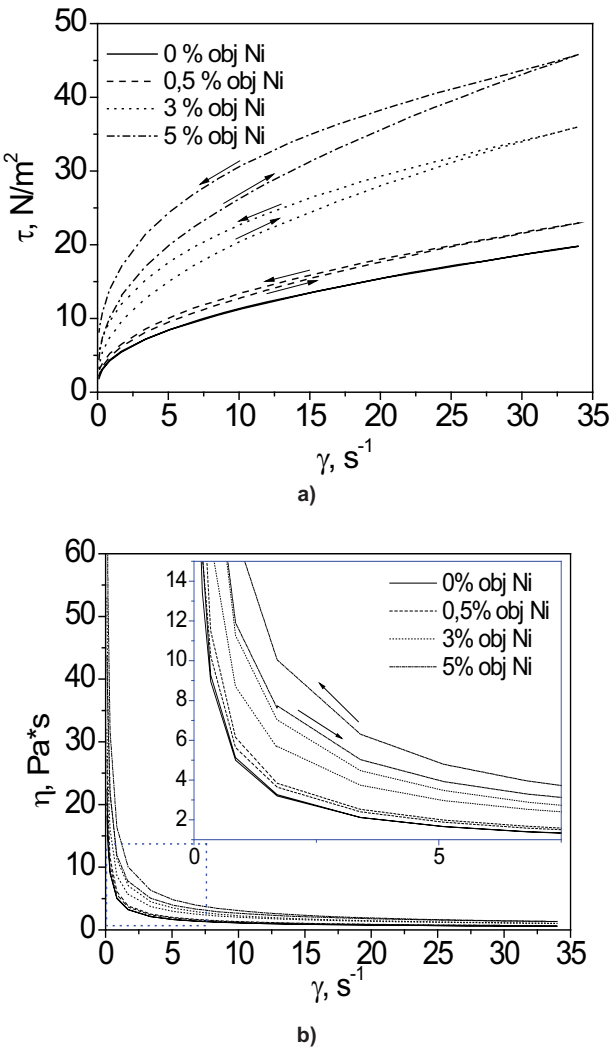
Proszek tlenku glinu pod wpływem zaadsorbowanych na powierzchni cząsteczek upłynniaczy wykazuje mniejszą skłonność do aglomeracji (Rys. 4). W przypadku mieszaniny tlenku glinu i niklu z dodatkiem upłynniaczy pomiary rozkładu wielkości cząstek ujawniły obecność aglomeratów, których rozmiary przekraczają te wyznaczone dla proszków tlenku glinu i niklu. Jednak są one dużo mniejsze od aglomeratów obecnych w mieszaninie proszków bez dodatku upłynniaczy (Rys. 2). Ponadto największe aglomeraty zostały wykryte w środowisku silnie zasadowym (pH = 10,3, Rys. 4), gdzie zarówno tlenek glinu jak i proszek niklu mają ujemy znak potencjału dzeta.

Otrzymane masy lejne miały pH = 7. Wraz ze wzrastającą zawartością proszku niklu masy lejne wykazywały większą lepkość, a także wykazywały silniejszy charakter antytiksotropowy, przejawiający się zwiększającą się powierzchnią pod pętlą histerezy krzywej płynięcia (Rys. 5).

Antytiksotropia wskazuje na obecność pewnych struktur w masie lejnej, które są trwałe przy niezbyt gwałtownych siłach ścinających, co może być wynikiem występowania oddziaływań między cząstkami różnego rodzaju.

4. Wnioski

W środowisku wodnym Al_2O_3 i Ni wykazują zerowy ładunek przy pH odpowiednio 9,3 i 4,7, natomiast mieszanina proszków charakterem przypomina krzywą odpowiadającą Al_2O_3, przy czym pH_{pzc} = 9,6, a potencjały dzeta przy niskich pH znacznie przewyższają potencjały charakteryzujące tlenek glinu. Porównanie rozkładu wielkości cząstek przy różnym pH zawiesin tlenku glinu, niklu i ich mieszaniny ujawnia, że zwłaszcza w przedziale pH zawierającym się pomię-



Rys. 5. Zależność naprężenia ścinającego (a) i lepkości (b) od szybkości ścinania przy wzrastającej szybkości obrotów (→) oraz przy malejącej szybkości obrotów (←) mas lejnych o różnym stężeniu proszku niklu.
Fig. 5. Shear stress (a) and viscosity (b) as a function of increasing (→) and decreasing (←) shear rate of slurries and nickel powder content.

dzy pzc wyznaczonym dla Al_2O_3 i Ni, w zawiesinie tworzą się aglomeraty, którymi mogą być aglomeraty Al_2O_3 i Ni powstałe w wyniku elektrostatycznego przyciągania się cząstek o przeciwnym znaku podwójnej warstwy elektrycznej. W obecności kompozycji środków upłynniających (cytrynian diamonu i kwas cytrynowy) Al_2O_3 i Ni wykazują zerowy ładunek przy pH odpowiednio 5,75 i 4,2, natomiast ich mieszanina przy pH 5,6. Podobnie jak w poprzednim przypadku mieszaniny proszków, krzywa potencjału dzeta odwzorowuje krzywą uzyskaną dla tlenku glinu, zarówno dla mieszaniny zawierającej 22 jak i 5 % obj. Ni, co może wskazywać na występowanie oddziaływań między cząstkami proszków ceramicznego i metalicznego mimo, że właściwości elektrokinetyczne tlenku glinu w tych warunkach są zbliżone do właściwości proszku niklu - upłynniacze zmniejszają potencjał cząstek tlenku glinu a pzc jest przesunięty w stronę niskich wartości pH. Badania rozkładu wielkości cząstek w zawiesinie mieszaniny proszków ujawnia występowanie aglomeratów. Jednak są one mniejsze niż w zawiesinie nie zawierającej upłynniaczy. Aglomeraty występują prawie w całym badanym zakresie pH (5-10,5). Prawdopodobnie oddziały-

wania te są dużo mniejsze, co prowadzi do zmniejszenia trwałości aglomeratów.

Badania reologiczne mas lejnych o stężeniu 50% obj. o stężeniu proszku niklu 0-5 % obj. wykazały, że masy lejne zawierające cząstki niklu są rozrzedzane ścinaniem i wykazują pewną zależność właściwości od czasu.

Podziękowania

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy zostały częściowo uzyskane w ramach projektu KomCerMet (nr umowy POIG.01.03.01-14-013/08-00) finansowanego przez Unię Europejską - Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka 2007-2013 oraz częściowo sfinansowane przez MNiSzW poprzez grant No N N209 023839.

Literatura

[1] Aldridge M., Yeomans J.A.: „The Thermal Shock Behaviour of Ductile Particle Toughened Alumina Composites. J. Eur. Ceram. Soc., 19, (1998), 1769-1775.
[2] Konopka K., Oziębło A.: „Microstructure and the fracture toughness of the Al_2O_3-Fe composites", Mat. Char., 46, (2001), 125-129.
[3] Szafran M., Konopka K., Bobryk E., Kurzydłowski K. J.: „Ceramic matrix composite with gradient concentration of metal particles", J. Eur. Ceram. Soc., 27, (2007), 651-654
[4] Szafran M., Konopka K., Bobryk E., Wasilewski Ł., Konopka K.: „Kompozyty ceramika-metal otrzymywane z wykorzystaniem ceramicznych mas lejnych", Kompozyty 1, (2008), 53-58.
[5] Moya J. S., Lopez-Esteban S., Pecharroman C.: „The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites", Prog. Mat. Sci., 52, (2007), 1017-1090.
[6] Gizowska M., Szafran M., Wasilewski Ł., Konopka K.: „Gęstość i moduł Younga kompozytów otrzymanych metodą odlewania z mas lejnych", Kompozyty 4, (2009), 390-395.
[7] Szafran M., Konopka K., Bobryk E.: „Wytwarzanie kompozytów gradientowych Al_2O_3-Fe metodą odlewania z mas lejnych", Kompozyty 1, (2006), 55-61.
[8] Oziębło A., Konopka K., Bobryk E., Szafran M., Kurzydłowski K.J.: „Al_2O_3-Fe Functionally Graded Materials Fabricated Under Magnetic Field", Solid State Phenom., 101-102, (2005), 143-146.
[9] Szafran M., Bobryk E., Konopka K.: „Projektowanie kompozytów ceramika-metal z gradientem stężenia cząstek metalu", Kompozyty 3, (2005), 10-15.
[10] López S., Bartolome J.F., Pecharroman C., Moya J.S.: „Zirconia/stainless-steel continuous functionally graded material", J. Eur. Ceram. Soc., 22, (2002), 2799-2804.
[11] Tomsia A.P., Saiz E., Ishibashi H., Diaz M., Requena J., Moya J.S.: „Powder Processing of Mullite/Mo Functionally Graded Materials", J. Eur. Ceram. Soc., 18, (1998), 1365-1371.
[12] Hernandez N., Sanchez-Herencia A.J., Moreno R.: „Forming of nickel compacts by a colloidal filtration route", Acta Mater., 53, (2005), 919-925.
[13] Pampuch R., Haberko K., Kordek M.: Nauka o procesach ceramicznych, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, (1992).
[14] Kucharska L.: Reologiczne i fizykochemiczne podstawy procesów ceramicznych, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, (1976).
[15] Konsztowicz K.J.: „Wpływ heteroflokulacji zawiesin koloidalnych Al_2O_3-ZrO_2 na mikrostruktury i właściwości mechaniczne ich kompozytów", Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków, (2004).
[16] Parks G.A.: „The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems", Chem. Rev., 65, (1965), 177-195.
[17] Parks G.A.: „Equilibrium Concepts in Natural Water Systems", Adv. Chem Ser., 67, (1967), 121.
[18] De Faria L.A., Trasatti S.: „Physical versus chemical mixtures of oxides: the point of zero charge of Ni-Co mixed oxides", J. Electroanal. Chem., 554- 555, (2003), 355- 359.
[19] Goski D., Kwak C.T., Konsztowicz J.K.: „Electrokinetic Behaviour of Zirconia-Alumina Colloidal Suspensions in Water and in Electrolyte", Ceram. Eng. Sci. Proc., 12, (1991), 2075-2083.
[20] Hidber P.C., Graule T.J., Gauckler L.J.: „Citric acid: A dispersant for aqueous alumina suspensions", J. Am. Ceram. Soc., 79, (1996), 1857-1867.

♦

Otrzymano 30 sierpnia 2010; zaakceptowano 25 października 2010