https://doi.org/10.62753/ctp.2003.22.8.8

Anita Tomaszewska-Grzęda[1], Mikołaj Szafran[2]
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

KOMPOZYTY CERAMICZNE TYPU Al_2O_3-ZrO_2 OTRZYMYWANE METODĄ *DIRECT COAGULATION CASTING*

Proces Direct Coagulation Casting (DCC) jest nową i bardzo interesującą metodą formowania kształtek z ceramicznych mas lejnych o dużym stężeniu fazy stałej. Polega on na zatężaniu masy lejnej poprzez wewnętrzną powolną zmianę pH wokół każdej cząstki proszku ceramicznego, co powoduje zmiany budowy podwójnej warstwy elektrycznej wokół proszku zawieszonego w masie. W efekcie prowadzi to do redukcji sił elektrostatycznego odpychania podwójnych warstw elektrycznych na korzyść sił przyciągania van der Waalsa.

Rola enzymów w procesie DCC polega na rozkładzie odpowiednio dobranej substancji, w wyniku czego następuje powolne wydzielanie w całej objętości cząsteczek zmieniających pH lub też na syntezie soli modyfikujących podwójną warstwę elektryczną.

W pracy przedstawiono wyniki zastosowania układu ureaza-mocznik i jego wpływu na właściwości ceramicznych mas lejnych, kształtek surowych, jak i po spiekaniu z tlenku glinu oraz kompozytów Al_2O_3-$nZrO_2$. Na rysunkach 1-3 przedstawiono wyniki badania mas lejnych otrzymanych metodą DCC z Al_2O_3 oraz Al_2O_3-$nZrO_2$. W tabelach 1 i 2 podano wyniki badań kształtek surowych i spiekanych, natomiast ich obraz otrzymany przy użyciu mikroskopu skaningowego przedstawiają rysunki 4-9.

Uzyskane wyniki badań wskazują na duże prawdopodobieństwo otrzymania w przyszłości kompozytów Al_2O_3-$nZrO_2$ o dobrych parametrach wytrzymałościowych, wynikających z ich wysokiego stopnia zagęszczenia, pod warunkiem, że zostanie opracowana metoda deaglomeracji n-ZrO_2 w wyżej przedstawionym procesie.

Słowa kluczowe: kompozyty ceramiczne, tlenek glinu, enzymy, nanoproszek dwutlenku cyrkonu

CERAMIC COMPOSITES OF THE Al_2O_3-ZrO_2 TYPE OBTAINED BY THE *DIRECT COAGULATION CASTING* METHOD

The Direct Coagulation Casting (DCC) is a new and very interesting method of molding samples from ceramic casting slips of high concentration of the solid phase. It consists in concentrating the casting slip *via* internal slow change of pH round each ceramic powder particle, which causes changes in the structure of the double electric layer around the powder suspended in the slip. This results in a reduction of the electrostatic repulsion forces of double electric layers in favor of the Van der Waals attraction forces.

The role of enzymes in the DCC process consists in the decomposition of an appropriately selected substance which results in slow liberation over the whole volume of molecules changing the pH or also in the synthesis of salts modifying the double electric layer.

The results of using the urease-urea system and the properties of ceramic casting slips, green samples and after sintering with aluminum oxide and Al_2O_3-$nZrO_2$ composites are presented in the paper.

In Figures 1-3 are presented the results of studies of casting slips obtained by the DCC method with Al_2O_3 and Al_2O_3-$nZrO_2$. In Tables 1 and 2 are presented the results of studies of green and sintered samples, whereas their picture obtained by means of a scanning microscope are presented in Figures 4-9.

The obtained results of studies show a considerable probability of obtaining in the future of Al_2O_3-$nZrO_2$ composites of good strength parameters resulting from their high degree of thickening, providing that a deglomeration method of $nZrO_2$ in the above presented process will be elaborated.

Key words: ceramic composites, aluminum oxide, enzymes, zirconium dioxide nanopowder

WPROWADZENIE

Direct Coagulation Casting jest to zaproponowana przez L. Gaucklera z Federalnego Instytutu Technologicznego Szwajcarii [1] nazwa procesu otrzymywania kształtek ceramicznych z mas lejnych, w których nowym składnikiem są układy enzymatyczne.

Koagulacja ceramicznej masy lejnej następuje pod wpływem działania enzymu na odpowiednio dobraną substancję chemiczną, zwaną dalej substratem. W trakcie rozkładu substratu pojawiają się w roztworze nowe jony lub związki chemiczne, które mają decydujący wpływ na zmianę pH zawiesiny lub zmianę wartości siły jonowej, co powoduje zmiany budowy podwójnej warstwy elektrycznej istniejącej wokół każdej cząstki proszku ceramicznego. Efektem tego jest redukcja sił elektrostatycznego odpychania podwójnych warstw elektrycznych i wzrost sił przyciągania van der Waalsa.

[1] mgr inż., [2] dr hab. inż.

Proces formowania kształtek przez kontrolowaną koagulację z mas lejnych prowadzony jest w środowisku wodnym, wymaga małych ilości dodatków substancji organicznych, nieprzekraczających 1% wag. w stosunku do fazy stałej, gdzie np. w metodzie tape casting procent wagowy dodatków organicznych wynosi czasami ponad 10, a co za tym idzie - mamy do czynienia z bardzo dużą oszczędnością surowców, zmniejszeniem emisji toksycznych gazów w trakcie wypalania oraz większą jednorodnością otrzymywanych materiałów.

Wzrost jednorodności kształtek ceramicznych otrzymywanych na drodze kontrolowanej koagulacji enzymatycznej tak w stanie surowym, jak i po wypaleniu ma zasadniczy wpływ na ich zastosowanie. Proces ten może być także z powodzeniem stosowany do otrzymywania wyrobów o bardzo skomplikowanym kształcie, gdyż w trakcie odlewania masa ceramiczna ma dość niską lepkość, a jej koagulacja zachodzi w formie po zakończeniu tego procesu, zgodnie z zadanym „trybem" koagulacji. Ze względu na to, że metoda ta pozwala na zastosowanie mas o dość wysokim stężeniu fazy stałej, a proces formowania zależy tu nie od szybkości odprowadzania rozpuszczalnika z zawiesiny, ale od szybkości reakcji enzymatycznej powodującej koagulację masy, dlatego formy odlewnicze nie muszą być wykonywane z gipsu, ale z takich materiałów, jak: metal, guma, krzem czy materiały termoplastyczne.

Proces ten nie wymaga również ani zastosowania wysokich ciśnień w trakcie formowania wyrobu, ani podwyższania temperatury, gdyż optymalna aktywność enzymów (białek) osiągana jest w temperaturze 25°C (a już temperatura 40°C często powoduje tzw. denaturyzację białek, czyli deaktywację enzymu).

Do wody zawierającej dodatek upłynniaczy i enzym (lub substrat) dodawany jest porcjami proszek ceramiczny, po czym następuje proces mieszania. Otrzymana zawiesina ma wysoką zawartość fazy stałej, niską lepkość i wysoką stabilność (wykazuje małą sedymentację w czasie). Następnie po dodaniu substratu (lub enzymu) zawiesina poddawana jest krótkiemu intensywnemu mieszaniu w celu dokładnego rozprowadzenia dodatku w masie. Czas ten odpowiada tzw. czasowi jałowemu aktywności enzymu, podczas którego może nastąpić chwilowy wzrost, a następnie spadek lepkości masy. Następnie masa poddawana jest odgazowaniu, filtracji i odlewaniu. Ceramiczna masa lejna koaguluje w formie w czasie od 5 min do 2 h od momentu dodania do niej ostatniego składnika (enzymu bądź substratu w zależności od sposobu prowadzenia procesu). Po 12÷36 h następuje wyjęcie surowej kształtki z formy, suszenie i spiekanie w temperaturze zależnej od rodzaju zastosowanego proszku.

Z literatury znane są przykłady zastosowania różnych reakcji enzymatycznych w ceramicznych masach lejnych [2]. Stosowane w nich były następujące składniki mas lejnych: proszki ceramiczne - Al_2O_3, Si_3N_4, ZnO, SiC, ZrO_2 oraz $BaTiO_3$, upłynniacze - HCl, kwas cytrynowy i cytrynian diamonu, enzymy: ureaza, lipazy, proteazy, acetyloesterazy, substraty: mocznik, glicerol diacetylowy, heksametylenotatraamina i inne. Stosowano również układ reagujący: bakterie kwasu mlekowego-glukoza [3]. W każdej z tych reakcji zachodzi reakcja enzym-substrat, która powoduje zmianę siły jonowej, pH zawiesiny, a co za tym idzie zmianę grubości podwójnej warstwy elektrycznej wokół każdej cząstki proszku ceramicznego. Zacytowane przykłady związków chemicznych przydatnych i reagujących w metodzie kontrolowanej koagulacji zawiesin pozwalają sądzić, iż można przeprowadzić destabilizację prawie wszystkich zawiesin ceramicznych z dowolnym doborem tak czasu jałowego, jak i czasu koagulacji zawiesiny, otrzymując jako produkt finalny kształtki surowe i spiekane o wysokiej gęstości i jednorodności zagęszczenia.

Zespół Ceramiki Specjalnej Zakładu Technologii Nieorganicznej i Ceramiki Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej zajmuje się od kilku lat zastosowaniem układów enzymatycznych w ceramicznych masach lejnych, w których fazę stałą stanowi tlenek glinu. Wyniki badań były już wielokrotnie publikowane na konferencjach i w czasopismach krajowych i zagranicznych [4-7] - a oprócz wpływu wybranych substratów i enzymów na właściwości ceramicznych mas lejnych, kształtek surowych i spiekanych prowadzone są badania nad zastosowaniem flokulantów polimerowych, powodujących polimeryzację enzymatyczną zawiesin ceramicznych.

Kolejnym etapem badań jest wprowadzenie do masy nowego proszku, który poprawiłby wytrzymałość i odporność na pękanie kształtek. Zdecydowano, że najciekawsze efekty można by uzyskać, wprowadzając do stabilnych mas z Al_2O_3 nanoproszek stabilizowanego tlenku cyrkonu. W artykule przedstawiono wyniki badań, mających na celu otrzymanie kompozytów Al_2O_3-nZrO_2, oraz wyniki badań mas lejnych, kształtek surowych i spiekanych metodą Direct Coagulation Casting.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Proszkami ceramicznymi stosowanymi do otrzymywania mas lejnych były: tlenek glinu (A16SG firmy ALCOA o średniej wielkości ziarna 0,5 μm i powierzchni właściwej mierzonej metodą BET 8,28 m^2/g i gęstości 3,968 g/cm^3) oraz nanoproszek tlenku cyrkonu (I. E. „CEREL" Boguchwała, gdzie n-ZrO_2 z domieszką) HfO_2 stanowią 97% mol, a pozostałe 3% mol stanowi stabilizujący Y_2O_3, średnia wielkość ziarna wynosi około 15 nm, powierzchnia właściwa mierzona metodą BET - 60 m^2/g, a gęstość 5,76 ±0,03 g/cm^3).

Jako upłynniacz mas lejnych stosowano cytrynian diamonu (DAC) cz.d.a. firmy POCH Gliwice oraz kwas cytrynowy (POCH Gliwice).

Ceramiczną masę lejną otrzymywano z dodatkiem wody destylowanej jako rozpuszczalnika.

Jako biokatalizator reakcji rozkładu używana była ureaza (29U/mg firmy Fluka Bio-Chemica) Substancją ulegającą rozkładowi pod wpływem ureazy był mocznik (firmy Sigma o czystości minimum 99,5%).

Celem badań było określenie wpływu dodatku nanoproszku tlenku cyrkonu na właściwości mas lejnych, kształtek surowych i spiekanych z Al_2O_3 otrzymywanych metodą Direct Coagulation Casting przy zastosowaniu układu enzymatycznego układu ureaza-mocznik. Do badań użyto ceramicznych mas lejnych o stężeniu objętościowym fazy stałej 49,8, 54,3 i 57,6%, w której n-ZrO_2 stanowił 0, 5 i 10% objętościowych.

Ceramiczne masy lejne przygotowywano w następujący sposób: tlenek cyrkonu, wodę, enzym oraz upłynniacze (DAC i kwas cytrynowy) odważano i mieszano przez około 15 minut w młynku kulowych, po tym czasie dodawano tlenku glinu i mieszano 45 min w młynku kulowym, a następnie dodawany był substrat (mocznik). Po około 15 minutach mieszania masa poddawana była badaniu lepkości na wiskozymetrze DV-I+ firmy Brookfield przy stałej szybkości ścinania 0,3 obr/min. Masy lejne odlewane były do form PCV i suszone przez 24 h w temperaturze pokojowej. Po wyjęciu z form surowe kształtki dosuszano w suszarce w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Po oznaczeniu ich gęstości pozornej w stanie surowym oraz wytrzymałości na rozrywanie wypalano je temperaturze 1550°C/1 h, przy szybkości ogrzewania 3°C/min do 500°C i 5°C/min powyżej tej temperatury. Studzono je z szybkością 5°C/min.

Po procesie spiekania oznaczono ich gęstość pozorną, nasiąkliwość wodną, porowatość otwartą oraz wytrzymałość na zginanie.

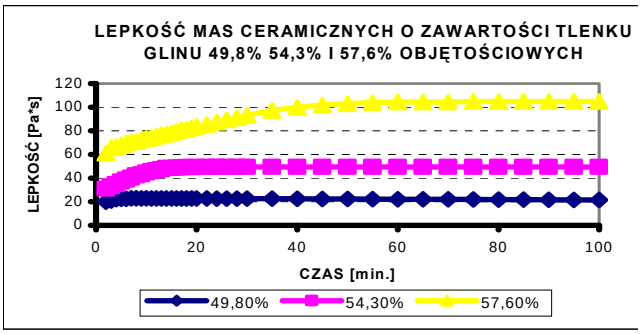
Przeprowadzono również badania skaningowe kształtek surowych i spiekanych przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego LEO 1530.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na rysunku 1 przedstawiono zmianę lepkości mas lejnych o zawartości tlenku glinu 49,8, 54,3 i 57,6% obj. otrzymanych metodą Direct Coagulation Casting z dodatkiem ureazy i mocznika.

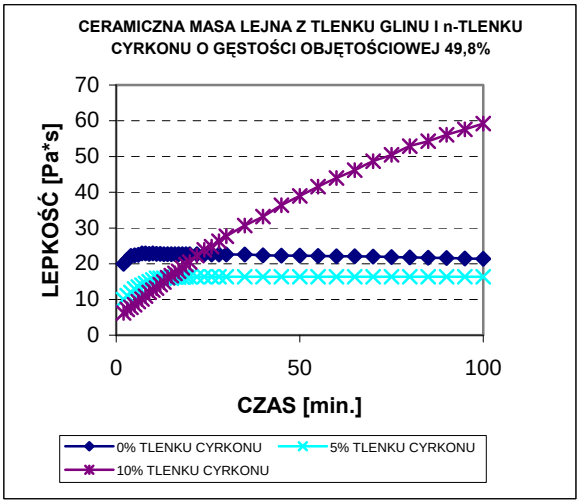
Na rysunku 2 pokazano zmianę lepkości mas lejnych o zawartości fazy stałej 49,8% objętościowych otrzymanych metodą Direct Coagulation Casting z dodatkiem ureazy i mocznika oraz dodatkiem n-ZrO_2 wynoszącym 0, 5 i 10% obj.

Na rysunku 3 przedstawiono zmianę lepkości mas lejnych o zawartości fazy stałej 54,3% obj. otrzymanych metodą Direct Coagulation Casting z dodatkiem ureazy i mocznika oraz n-ZrO_2 wynoszącym 0, 5 i 10% obj.



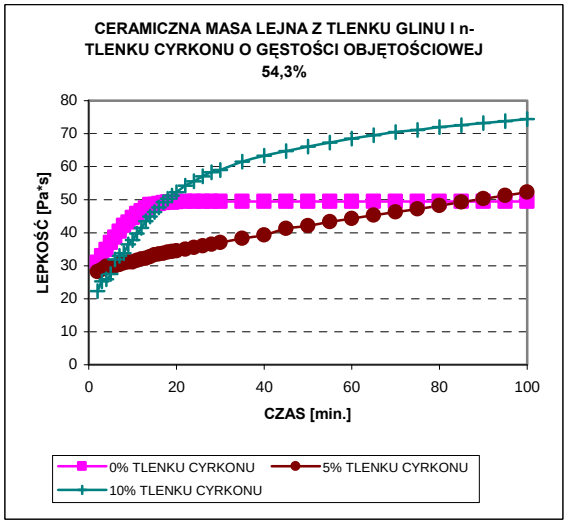
Rys. 1. Zależność lepkości mas lejnych z Al_2O_3 od czasu przy szybkości ścinania 0,3 obr/min

Fig. 1. Dependence of casting slips from Al_2O_3 on time at the spindle shear rate of 0.3 rpm



Rys. 2. Zależność lepkości mas lejnych z Al_2O_3 z dodatkiem n-ZrO_2 od czasu przy szybkości ścinania 0,3 obr/min

Fig. 2. Dependence of casting slips from Al_2O_3 with a n-ZrO_2 additive on time at the spindle shear rate of 0.3 rpm



Rys. 3. Zależność lepkości mas lejnych z Al_2O_3 z dodatkiem n-ZrO_2 od czasu przy szybkości ścinania 0,3 obr/min

Fig. 3. Dependence of casting slips from Al_2O_3 with a n-ZrO_2 additive on time at the spindle shear rate of 0.3 rpm

Analizując zmianę lepkości mas (rys. rys. 1-3) poddanych badaniom, można łatwo zauważyć, że koagulacja mas bez dodatku tlenku cyrkonu oraz z dodatkiem 5% obj. ma przebieg dość spokojny i po pierwszym okresie dość szybkiego wzrostu lepkości masy nieprzekraczającym 20 min następuje jej pozorna stabilizacja. Pozorna, gdyż badanie zmiany lepkości tych mas przerwano po 3 godzinach. Najprawdopodobniej funkcję koagulacji masy przez enzym przejmuje już wtedy proces schnięcia - odparowywania wody z kształtki. Inna natomiast jest sytuacja przy otrzymywaniu kształtek z dodatkiem 10% obj. n-ZrO_2, w których obserwujemy ciągły i znaczny wzrost lepkości masy, świadczący swą intensywnością o niewątpliwej koagulacji enzymatycznej ceramicznej masy lejnej.

W tabeli 1 przedstawiono składy badanych mas lejnych z Al_2O_3 bez i z dodatkiem n-ZrO_2 oraz parametry otrzymanych z nich kształtek surowych, zaś w tabeli 2 składy badanych mas lejnych z Al_2O_3 bez i z dodatkiem nanoproszku tlenku cyrkonu oraz parametry otrzymanych z nich kształtek spiekanych.

TABELA 1. **Masy otrzymane z Al_2O_3 z dodatkiem ureazy, mocznika oraz DAC i kwasu cytrynowego oraz n-ZrO_2**

TABLE 1. **Slips obtained from Al_2O_3 with the addition of urease, urea as well as DAC, citric acid and n-ZrO_2**

Stężenie fazy stałej % obj.	Al_2O_3 % obj.	ZrO_2 % obj.	$d_{wzgl.}$ g/cm^3	$\sigma_{roz.rywanie}$ MPa
49,8	100	-	62,0	0,64
	95	5	58,8	0,69
	90	10	58,2	0,60
54,3	100	-	64,5	0,80
	95	5	65,0	0,65
	90	10	62,0	0,58
57,6	100	-	65,8	1,00
	95	5	60,5	1,18

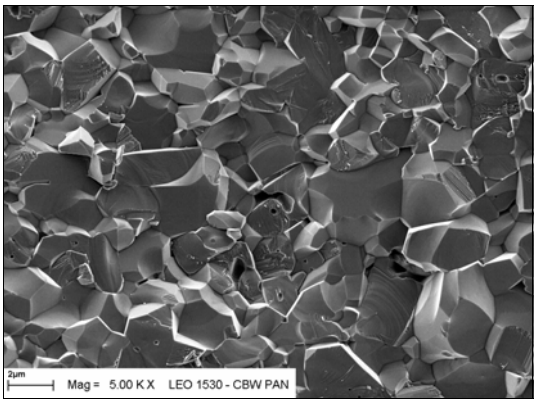
TABELA 2. **Masy otrzymane z Al_2O_3 z dodatkiem ureazy, mocznika oraz DAC i kwasu cytrynowego oraz n-ZrO_2**

TABLE 2. **Slips obtained from Al_2O_3 with the addition of urease, urea as well as DAC, citric acid and n-ZrO_2**

Stężenie fazy stałej % obj.	Al_2O_3 % obj.	ZrO_2 % obj.	$d_{wzgl.}$ g/cm^3	$\sigma_{zginanie}$ MPa
49,8	100	-	94,0	-
	95	5	92,4	-
	90	10	90,6	405
54,3	100	-	96,0	509
	95	5	93,9	476
	90	10	91,1	406
57,6	100	-	95,8	-
	95	5	91,2	-

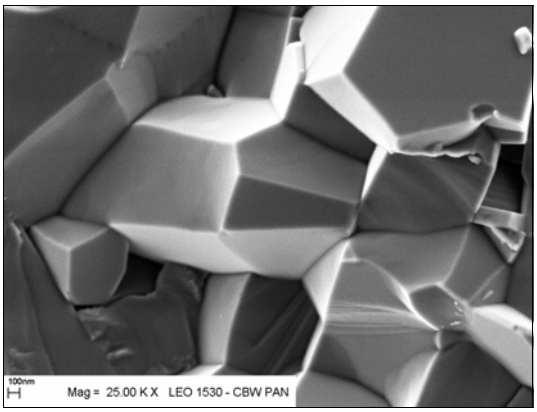
Analiza wyników badań kształtek surowych i spiekanych dostarczyła zgoła odmiennych wniosków od założonych. Znając już z wcześniejszych badań parametry kształtek surowych i spiekanych otrzymywanych z czystego tlenku glinu, spodziewano się uzyskać nie tylko odpowiednie masy lejne, ale i co najmniej równie interesujące wyniki badań z dodatkiem n-ZrO_2. Spadek gęstości względnej tak w stanie surowym, jak po spiekaniu był w pierwszym momencie zaskakujący. Wszelkie wątpliwości wyjaśniła analiza wnętrza próbki z użyciem mikroskopu skaningowego.

Rysunki 4 i 5 przedstawiają strukturę kształtki wypalonej, otrzymanej z masy lejnej o zawartości fazy stałej 54,3% obj. z czystego tlenku glinu. Można zaobserwować, że kształtka jest jednorodna, praktycznie pozbawiona większych defektów strukturalnych, o równych gęsto upakowanych ziarnach.



Rys. 4. Obraz kształtki spiekanej otrzymanej z Al_2O_3 metodą DCC, SEM

Fig. 4. Structure of the sintered green sample obtained from Al_2O_3 by the DCC method, SEM

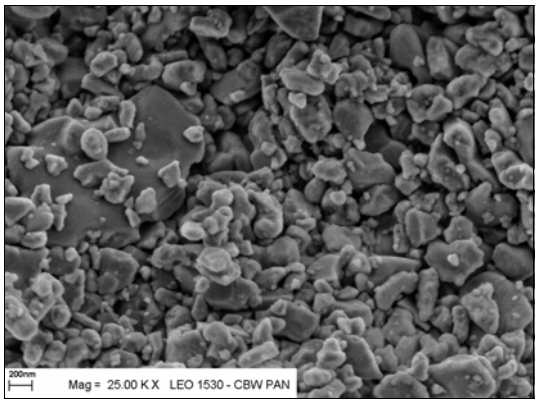


Rys. 5. Obraz kształtki spiekanej otrzymanej z Al_2O_3 metodą DCC, SEM

Fig. 5. Structure of the sintered sample obtained from Al_2O_3 by the DCC method, SEM

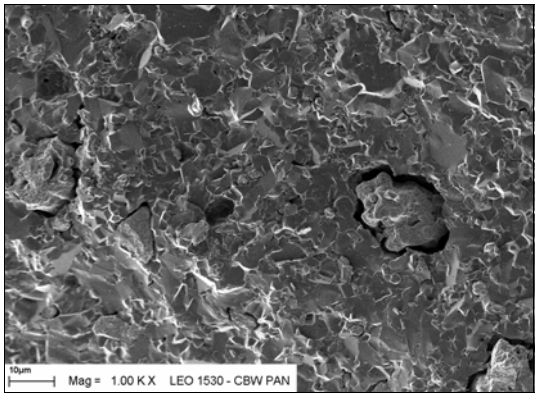
Pozornie równie jednorodnie wygląda kształtka surowa otrzymana z masy o zawartości fazy stałej 54,3% obj., gdzie tlenek glinu stanowił 95% obj., a n-ZrO_2 pozostałe 5% obj. (rys. 6).

Jednak kolejne obrazy z mikroskopu skaningowego, przedstawiające już kształtkę spiekaną, odkrywają wady kształtki - przyczyny jej malejącej gęstości i dość niskiej wytrzymałości po spiekaniu. Na rysunku 7 można zaobserwować dość duży obiekt wyraźnie odizolowany od reszty osnowy.



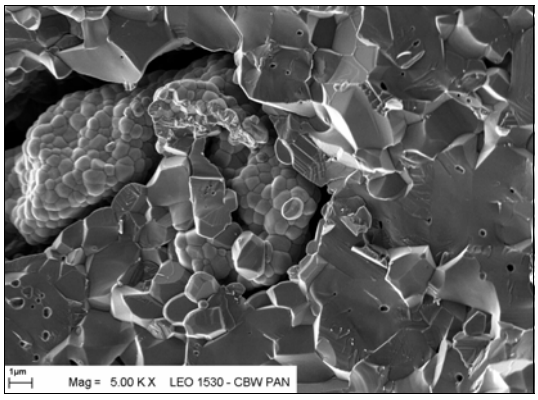
Rys. 6. Obraz kształtki surowej otrzymanej z Al_2O_3 z dodatkiem 5% obj. n-ZrO_2 metodą DCC, SEM

Fig. 6. Structure of the green sample obtained from Al_2O_3 with the addition of 5 vol. % of n-ZrO_2 by the DCC method, SEM



Rys. 7. Obraz kształtki spiekanej otrzymanej z Al_2O_3 z dodatkiem 5% obj. n-ZrO_2 metodą DCC, SEM

Fig. 7. Structure of the sintered sample obtained from Al_2O_3 with the addition of 5 vol. % of n-ZrO_2 by the DCC method, SEM

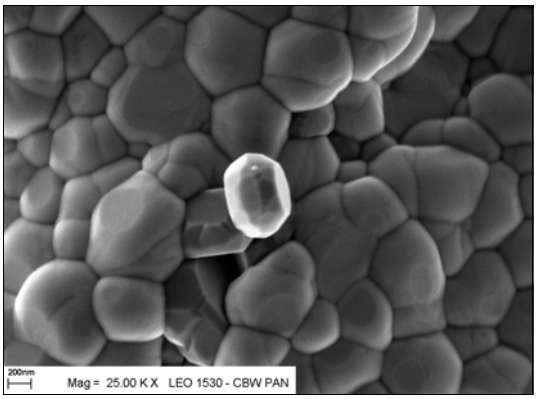


Rys. 8. Obraz kształtki spiekanej z widocznym aglomeratem n-ZrO_2

Fig. 8. Structure of the sintered sample with the visible

Powiększenie kolejnego obiektu na rysunku 8 ukazuje, jak bardzo jest on odizolowany od osnowy, a na rysunku 9 widzimy już tylko strukturę tego obiektu.

Na pytanie, czym jest ten „obiekt" poza oczywistym przypuszczeniem, że jest to aglomerat n-ZrO_2, dała odpowiedź mikroanaliza skaningowa, która w 100% potwierdziła przypuszczenia. Aglomerat składa się w 100% z n-ZrO_2 i nie ma w nim śladu Al_2O_3. Podobną zależność wykazała mikroanaliza reszty obszaru, w którym nie zaobserwowano obecności ziaren tlenku cyrkonu.



Rys. 9. Obraz aglomeratu n-ZrO_2

Fig. 9. Structure of the n-ZrO_2 agglomerate n-ZrO_2 agglomerate

PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono wyniki badań wstępnych dotyczących otrzymywania kompozytów Al_2O_3-nZrO_2. Badania te wskazują na możliwość uzyskania takich kompozytów, jednak jest to problem bardzo złożony, gdyż najważniejszym jego procesem jest dokładne wymieszanie proszków, a co za tym idzie rozbicie aglomeratów n-ZrO_2. Jeżeli zostanie pokonana bariera sił przyciągania ziaren n-ZrO_2, a co za tym idzie rozbicie aglomeratów, istnieje duże prawdopodobieństwo otrzymania kompozytu o bardzo wysokich parametrach technologicznych, tzn. materiału o wysokiej jednorodności zagęszczania i wysokiej gęstości tak w stanie surowym, jak i po spiekaniu oraz wysokiej wytrzymałości po wypalaniu.

Praca finansowana z grantu KBN nr 4T08E05722.

LITERATURA

[1] Beylier E., Pober R.L., Cima M.J., Centrifugal casting of ceramic components, (w:) Ceramic Tranactiona, Ceramic Powder Science III, American Ceramic Society, Westerville 1990, 529-536.

[2] Graule T.J., Baader F.H., Gauckler L.J., Shaping of ceramic green compacts direct from suspensions by enzyme catalyzed reactions, cfi/ Ber. DKG 1994, 71(6), 317-323.

[3] Graule T.J., Baader F.H., Gauckler L.J., Ceramic: charting the future, (w:) P. Vincenzini (ed.), Techna Srl. 1995, 1609-16.

[4] Szafran M., Tomaszewska-Grzęda A., Pogorzelec K., Aplication of enzymes in the processing of ceramic powders, VII International Symposium Faculty of Chemistry Warsaw University of Technology 2001.

[5] Tomaszewska-Grzęda A., Szafran M., Zastosowanie enzymów w procesie formowania Al_2O_3, Konf. Międzynar. pod auspicjami E-MRS Ceramika funkcjonalna - nowe materiały i metody badań", Konstancin-Jeziorna 21-22 czerwca 2001. (komunikat).

[6] Szafran M., Pogorzelec K., Tomaszewska-Grzęda A., Zastosowanie lipazy w procesie formowania proszków Al_2O_3, Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN, Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny 2001, 65, 35-41.

[7] Tomaszewska-Grzęda A., Szafran M., Pogorzelec K., Zastosowanie ureazy w procesie formowania proszków Al_2O_3, Międzynarod. Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN, Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny 2001, 65, 43-51.

Recenzent
Stanisław Błażewicz