
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 20
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VIII

Warszawa–Opole 2015

TAMARA POCHWAŁA*
BRONISŁAW PSIUK**

Tworzywa ceramiczne z węgliku krzemu otrzymywane metodą *gelcasting*

Słowa kluczowe: *gelcasting*, tworzywa ceramiczne, węglik krzemu, monoakrylan glicerolu, inicjator polimeryzacji.

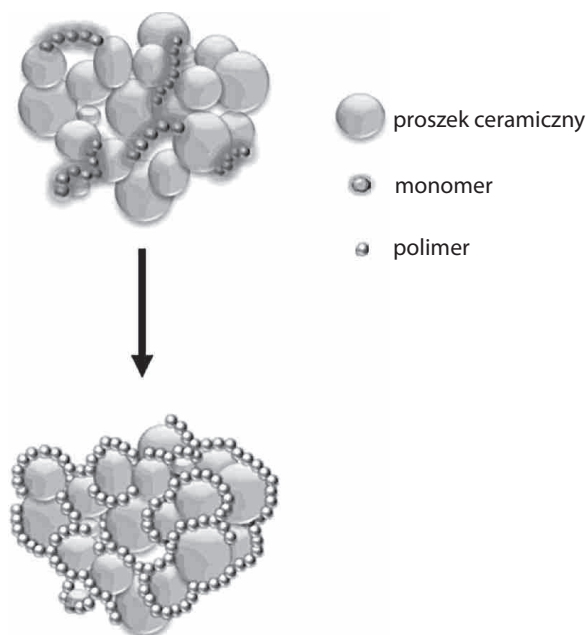
W artykule przedstawiono wyniki badań otrzymywania ceramiki z węgliku krzemu metodą *gelcasting*. Dobrano korzystny udział inicjatora żelowania poprzez określenie czasu wiązania mas lejnych, zawierających monomer organiczny – monoakrylan glicerolu. Badano wpływ składu fazy stałej na właściwości otrzymanych odlewów po suszeniu i wypaleniu: gęstość pozorną, porowatość otwartą i wytrzymałość na ściskanie. Oznaczono również skład fazowy wybranych materiałów po wypaleniu. Najlepsze właściwości uzyskano dla materiału zawierającego w swym składzie 26% mas. krzemu krystalicznego i 8% mas. tlenku glinu. Materiał ten, po wypaleniu, charakteryzował się najniższą porowatością otwartą (22,4%), najwyższą gęstością pozorną (2,45 g/cm³) oraz wytrzymałością na ściskanie (136 MPa). Ze względu na wymagania stawiane tego rodzaju materiałom w ich zastosowaniach, istnieje konieczność dalszego podwyższenia właściwości wytrzymałościowych i obniżenia porowatości otwartej materiałów po wypaleniu poprzez zwiększenie udziału fazy stałej oraz optymalizację jej składu ziarnowego i surowcowego.

1. Wprowadzenie

Doniesienia literaturowe dotyczące technologii ceramiki wskazują, że metody wykorzystywane w otrzymywaniu zaawansowanych tworzyw ceramicznych opierają się między innymi na zjawiskach zachodzących w układach koloidalnych [1]. Jedną z nich jest metoda *gelcasting*. Polega ona na przeprowadzeniu wewnątrz ceramicznej masy lejnej kontrolowanej reakcji polimeryzacji monomeru organicznego, w wyniku której powstaje makromolekularne usieciowanie łączące cząstki proszku ceramicznego [2] (ryc. 1).

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, t.pochwala@icimb.pl

** Dr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, b.psiuk@icimb.pl



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Idea procesu *gelcasting*

Porównując dotychczas stosowane metody formowania ceramiki z gęstw, można stwierdzić, że metoda *gelcasting* przewyższa pewne wady i niedostatki, którymi odznacza się formowanie z mas lejnych z wykorzystaniem porowatych form gipsowych (*slipcasting*) oraz formowanie wtryskowe (*injection moulding*). Metoda *gelcasting* jest szczególnie efektywna do wytwarzania elementów ceramicznych o skomplikowanych kształtach, nie wymaga stosowania specjalnych form i charakteryzuje się dość krótkim czasem wiązania gęstwy. Wyroby ceramiczne na bazie węgliku krzemu formowane tą metodą mogą znaleźć zastosowanie jako m.in.: wirniki turbin dla potrzeb przemysłu lotniczego i samochodowego, wymienniki ciepła. Prowadzone są również prace nad wykorzystaniem metody *gelcasting* do produkcji płytek półprzewodzących z węgliku krzemu o skomplikowanym kształcie [3].

Ważną rolę w metodzie *gelcasting* odgrywa dobór odpowiednich monomerów organicznych. Z uwagi na zadowalające parametry wytrzymałościowe tworzyw, stosunkowo długo i powszechnie stosowanym monomerem był akryloamid. Jednakże ze względu na jego toksyczność obecnie prowadzone są liczne prace badawcze nad syntezą nowych niskotoksycznych monomerów z grupy akrylanów i ich pochodnych [4].

Na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej opracowano i zsyntezowano nowy monomer organiczny – monoakrylan glicerolu, który charakteryzuje się niskim stopniem toksyczności, jest rozpuszczalny w wodzie i może być stosowany bez dodatku czynnika sieciującego [5].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań otrzymywania wyrobów z węgliku krzemu z zastosowaniem metody *gelcasting*, z wykorzystaniem nowo opracowanego monomeru – monoakrylanu glicerolu. Otrzymane tą metodą wyroby po wypaleniu powinny charakteryzować się dobrymi właściwościami – wysoką wytrzymałością na ściskanie, gęstością pozorną i stosunkowo niską porowatością otwartą. Wyroby z węgliku krzemu o zadowalających wyżej wymienionych właściwościach mogą znaleźć zastosowanie jako tzw. ogniotrwała ceramika pomocnicza, która w postaci elementów cienkościennych (płyt, osłon, wsporników) wykorzystywana jest np. podczas wypalania ceramiki szlachetnej.

2. Metodyka badań

Do otrzymywania wyrobów metodą *gelcasting* przygotowano mieszaninę składającą się z następujących proszków ceramicznych:

- węgiel krzemu SiC firmy ESK-SiC GmbH o czystości > 98% i uziarnieniu: 0,1–0,2 mm; 0,1–0,3 mm; 0,2–0,5 mm i < 130 μm . Proporcje ziarnowe zostały dobrane na podstawie wewnętrznej praktyki technologicznej,
- krzem krystaliczny Si firmy Libra o czystości 98% i uziarnieniu < 63 μm ,
- tlenek żelaza Fe_2O_3 firmy Standard o czystości 97,5% i uziarnieniu < 45 μm ,
- tlenek glinu Al_2O_3 firmy Martinswerk o czystości 99,8% i uziarnieniu $d_{50} = 0,5\text{--}0,8 \mu\text{m}$.

W tabeli 1 przedstawiono skład mieszaniny proszków ceramicznych w masie lejnjej, dla której optymalizowano udział inicjatora żelowania.

T a b e l a 1
Skład mieszaniny proszków ceramicznych w masie lejnjej

| Składniki | Zawartość w % mas. |
|-------------------------|--------------------|
| SiC | 88 |
| Si | 10 |
| Fe_2O_3 | 1 |
| Al_2O_3 | 1 |

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

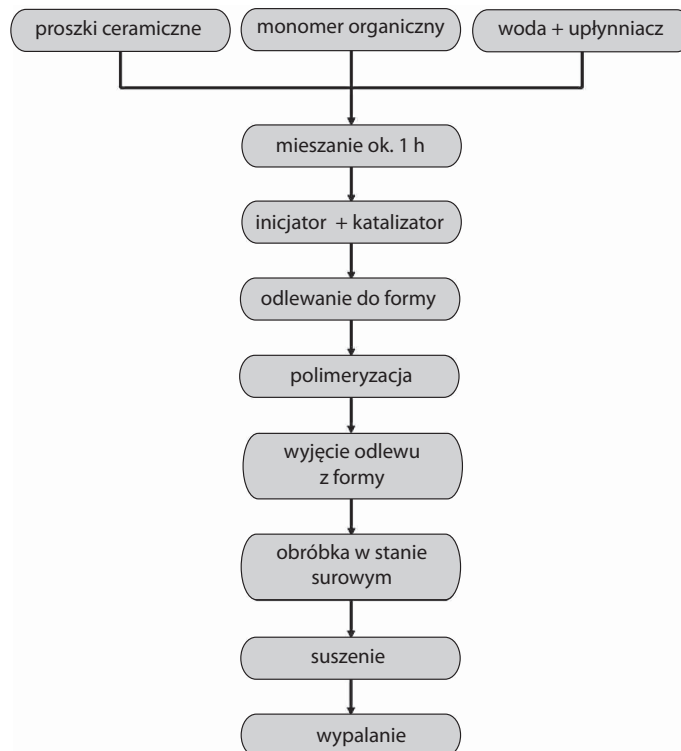
Jako inicjator reakcji polimeryzacji monomeru organicznego zastosowano nadsiarczan amonu (Lachner) o czystości 98%. Aktywatorem rozkładu inicjatora była czterometylenodwuamina (TEMED, Fluka) o czystości 98%. W roli upłynniacza wykorzystano produkt firmy Zschimmer & Schwarz – aminoalkohol o nazwie handlowej Dolapix A88.

Określono wpływ udziału inicjatora na czas żelowania masy lejnjej poprzez pomiar lepkości dynamicznej za pomocą wiskozymetru rotacyjnego – Rheotest 2

oraz poprzez pomiar temperatury przy użyciu miernika temperatury – Elmetron PT-411. Wpływ dodatku inicjatora badano dla masy zawierającej 82% mas. fazy stałej i 3% mas. monoakrylanu glicerolu w stosunku do fazy stałej. W trakcie badań przygotowano masy, w których stężenie inicjatora wynosiło 2,4%; 3,2% oraz 4,8% mas. w stosunku do monomeru organicznego, natomiast udział dodawanego katalizatora był niezmienny i wynosił dla każdej z mas 0,5% mas. w stosunku do masy monomeru.

Formowanie próbek metodą *gelcasting* odbywało się w metalowych formach o wymiarach $25 \times 25 \times 150$ mm. Po wyjęciu próbek z formy, wycinano z nich sześciiany o krawędzi 25 mm. Otrzymane w ten sposób próbki suszono w $70^{\circ}\text{C}/1$ godz., następnie w $110^{\circ}\text{C}/2$ godz. Próbki po suszeniu wypalano dwuetapowo w $450^{\circ}\text{C}/3$ godz. w atmosferze utleniającej w celu usunięcia składników organicznych, a następnie w atmosferze azotu w $1400^{\circ}\text{C}/6$ godz. w piecu SecoWarwick (przepływ azotu 40l/1 godz). Schemat procesu przedstawiono na rycinie 2.

Oznaczono właściwości otrzymanych materiałów po suszeniu i wypaleniu. Badano gęstość pozorną i porowatość otwartą zgodnie z normą PN-EN 993-1:1998 oraz wytrzymałość na ściskanie według PN-EN 993-5:2001. Uzyskane wyniki stanowiły średnią z trzech pomiarów. Oznaczono również jakościowy i ilościowy skład fazowy materiału po wypaleniu metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD (dyfraktometr rentgenowski X'Change, firmy Philips).

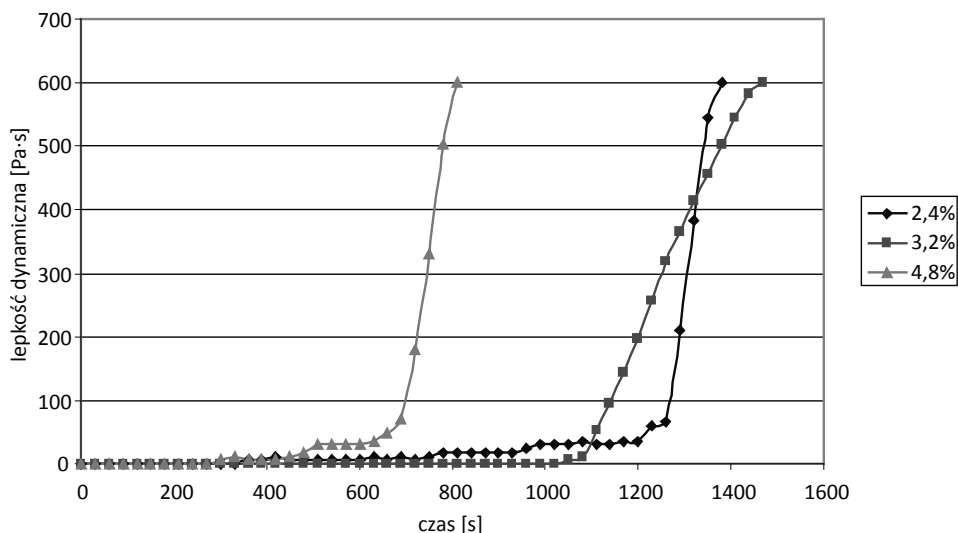


Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Schemat procesu otrzymywania tworzyw ceramicznych z węglika krzemu metodą *gelcasting*

3. Wyniki badań i ich dyskusja

Proces polimeryzacji monomeru organicznego w ceramicznej masie lejnnej rozpoczyna się pod wpływem dodanego do masy inicjatora. Miarą korzystnego udziału inicjatora jest czas, po którym obserwowany jest gwałtowny wzrost lepkości masy. Udział dodanego inicjatora pozwala na kontrolę procesu i zapewnia właściwy przebieg formowania [5]. Wpływ dodatku inicjatora na lepkość ceramicznych mas lejnych z węgla krzemu przedstawiono na rycinie 3.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

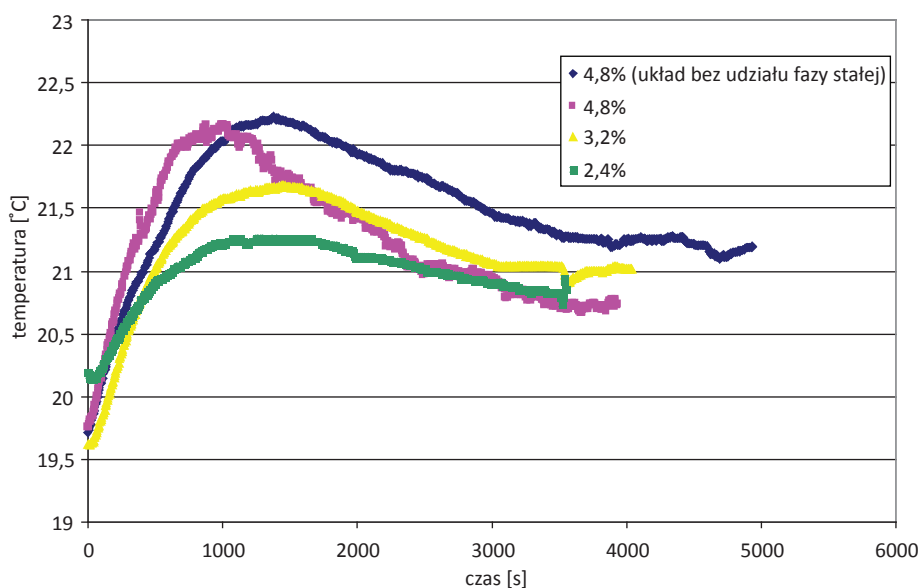
Ryc. 3. Wpływ dodatku inicjatora na zmianę lepkości ceramicznej masy lejnnej zawierającej 82% mas. fazy stałej z dodatkiem 3% mas. monoakrylanu glicerolu (w stosunku do fazy stałej)

Jak wynika z danych przedstawionych na rycinie 3, poprzez zmianę udziału inicjatora w masie lejnnej można sterować czasem, po którym zaczyna się obserwować gwałtowny wzrost lepkości ceramicznej masy z węgla krzemu. Gwałtowny wzrost lepkości świadczy o początku procesu polimeryzacji. Analizując krzywe na rycinie 3 zauważono, że w miarę wzrostu zawartości inicjatora żelowania proces polimeryzacji przebiegał szybciej.

Uwzględniając parametry technologiczne procesu założono, że korzystny czas, w jakim powinna zostać zainicjowana reakcja, wynosi od 20 do 30 min. W przypadku masy lejnnej z węgla krzemu zawierającej 3% mas. monoakrylanu glicerolu w stosunku do fazy stałej korzystny udział inicjatora – nadsiarczanu amonu – winien zatem wynosić 2,4% mas. w stosunku do masy monomeru organicznego.

Żelowanie jest procesem egzotermicznym, w którym wydzielanie się ciepła w układzie jest wynikiem zachodzącego procesu polimeryzacji. W czasie poli-

meryzacji nie tylko zmienia się lepkość masy ceramicznej, ale również wzrasta jej temperatura [6]. Na rycinie 4 przedstawiono wyniki pomiarów zmian temperatury w funkcji czasu dla badanych wielkości dodatku inicjatora żelowania.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Wpływ dodatku inicjatora na przebieg zmian temperatury ceramicznej masy lejnnej zawierającej 82% mas. fazy stałej z dodatkiem 3% mas. monoakrylanu glicerolu (w stosunku do fazy stałej)

Analizując krzywe przedstawione na rycinie 4 stwierdzono, że zwiększenie udziału inicjatora w masie wpływa na wzrost temperatury i czas inicjacji polimeryzacji. Krzywe dla mas zawierających większy udział inicjatora są bardziej strome, a wzrost temperatury gwałtowniejszy. Wykonano również pomiar dla czystego układu żelującego bez udziału fazy stałej. Układ ten zawierał 4,8% mas. inicjatora w stosunku do masy monoakrylanu glicerolu. Porównano dwie krzywe uśrednione z trzech pomiarów dla układu niezawierającego fazy stałej i dla układu z fazą stałą o takim samym udziale inicjatora żelowania (4,8% mas.). Nie zauważono znaczącej różnicy we wzroście temperatury obu układów, natomiast zaobserwowano różnice w czasie polimeryzacji. Temperatura w masie z udziałem węgla krzemowego obniża się szybciej niż w masie bez jego udziału, przy tym samym udziale inicjatora wynoszącym 4,8% mas. Poprzez zmianę udziału inicjatora, można w łatwy sposób kontrolować przebieg procesu polimeryzacji masy ceramicznej. O początku procesu polimeryzacji świadczy gwałtowny wzrost lepkości masy oraz wzrost jej temperatury. Czas żelowania (początek polimeryzacji) jest w badanym zakresie proporcjonalny do udziału inicjatora, ponieważ wraz ze wzrostem zawartości inicjatora w masie obniża się jej czas żelowania.

W tabeli 2 zestawiono wybrane składy zawiesin, z których przygotowano próbki do badań oraz właściwości materiałów po suszeniu i wypaleniu. Składy róż-

nią się udziałem masowym krzemu krystalicznego, tlenków żelaza i glinu oraz uziarnieniem węgla krzemu, które dobrano na podstawie wewnętrznej praktyki technologicznej. Stwierdzono przyrost gęstości pozornej i porowatości otwartej próbek po wypaleniu w porównaniu do uzyskanych wartości po suszeniu. Spośród otrzymanych materiałów najlepsze właściwości zaobserwowano dla próby nr 5. Materiał ten charakteryzował się najniższą porowatością otwartą (22,4%), najwyższą gęstością pozorną (2,45 g/cm³) oraz wytrzymałością na ściskanie (136 MPa).

Tabela 2

*Skład mieszaniny proszków ceramicznych w masie leejnej
oraz właściwości materiałów po suszeniu i wypaleniu*

| Składniki [% mas.] | Numer próby | | | | |
|--------------------------------------|-------------|------|------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| SiC | 88 | 82 | 79 | 76 | 65 |
| Si | 10 | 15 | 15 | 20 | 26 |
| Fe ₂ O ₃ | 1 | 1,5 | 1 | 2 | 1 |
| Al ₂ O ₃ | 1 | 1,5 | 1 | 2 | 8 |
| Udział wody [% mas.] | 18,4 | 15,5 | 15,0 | 15,5 | 14,9 |
| Właściwości po suszeniu | | | | | |
| Gęstość pozorna [g/cm ³] | 2,09 | 2,14 | 2,15 | 2,16 | 2,17 |
| Porowatość otwarta [%] | 16,0 | 19,2 | 17,7 | 16,8 | 15,8 |
| Właściwości po wypaleniu | | | | | |
| Gęstość pozorna [g/cm ³] | 2,29 | 2,30 | 2,43 | 2,36 | 2,45 |
| Porowatość otwarta [%] | 28,2 | 23,4 | 23,1 | 23,5 | 22,4 |
| Wytrzymałość na ściskanie [MPa] | 62,4 | 64,2 | 79,0 | 75,4 | 136,0 |

Źródło: Opracowanie własne.

W tabeli 3 przedstawiono skład fazowy wybranych materiałów po wypaleniu.

Tabela 3

Skład fazowy wybranych materiałów po wypaleniu

| Skład fazowy [%] | Numer próby | | | |
|-----------------------------------|-------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 4 | 5 |
| SiC (6H) | 68,0 | 56,7 | 49,5 | 53,7 |
| SiC (15R) | 2,0 | 1,5 | – | – |
| SiC (4H) | 3,7 | 6,7 | 4,9 | 4,2 |
| α-Si ₃ N ₄ | 23,4 | 33,0 | 41,8 | 33,6 |
| β-Si ₃ N ₄ | 1,5 | 1,5 | 2,2 | 2,6 |
| Si ₂ N ₂ O | 1,3 | 0,7 | 1,6 | 0,8 |
| Al ₂ O ₃ | – | – | – | 4,1 |
| Si ₃ AlON ₇ | – | – | – | 1,1 |

Źródło: Opracowanie własne.

Jako pożądane właściwości, którymi powinien charakteryzować się materiał ceramiczny otrzymywany metodą *gelcasting*, przyjęto możliwie wysoką gęstość pozorną, niską porowatość otwartą i wysoką wytrzymałość na ściskanie. Spośród badanych prób najlepiej odpowiada tym wymogom próba z masy nr 5, ponieważ zawiera ona najwięcej krzemu krystalicznego i tlenku glinu.

Jak wykazały przeprowadzone badania, ważnym czynnikiem decydującym o właściwościach materiałów po wypaleniu jest skład mieszaniny surowców wejściowych. Największe znaczenie odgrywa ilość wprowadzonego krzemu krystalicznego oraz obecność tlenku glinu.

4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono wyniki pomiaru czasu inicjacji wiązania masy lejącej, wykorzystując egzotermiczny charakter reakcji polimeryzacji oraz obserwując zmiany lepkości dynamicznej w czasie. Czas inicjacji reakcji zależał od udziału wprowadzonego inicjatora żelowania (nadsiarczanu amonu). W miarę zwiększania udziału inicjatora stwierdzono stopniowo malejący czas żelowania. Korzystny czas żelowania (ok. 20 min) materiałów z węgliku krzemu na bazie monoakrylanu glicerolu osiągnięto przy udziale 2,4% mas. inicjatora w stosunku do masy monomeru organicznego.

Wykazano, że ważnym czynnikiem decydującym o właściwościach materiałów z węgliku krzemu, otrzymywanych metodą *gelcasting*, jest skład ich mieszaniny surowców wejściowych, głównie udział wprowadzonego krzemu krystalicznego oraz tlenku glinu. Najlepsze właściwości uzyskano dla materiału zawierającego w swym składzie 26% mas. krzemu krystalicznego i 8% mas. tlenku glinu. Wprowadzenie w skład zawiesin krzemu krystalicznego i tlenku glinu pozwoliło na otrzymanie materiału z osnową azotkową lub tlenoazotkową.

Wzrost zawartości krzemu w składzie mieszaniny wpływa na zwiększenie udziału faz α - Si_3N_4 (struktura trygonalna) i β - Si_3N_4 (struktura heksagonalna). Typ odmiany Si_3N_4 w otrzymanych materiałach nie powinien mieć jednak wpływu na właściwości materiałów z węgliku krzemu po wypaleniu ze względu na zbliżone właściwości obu tych faz [7].

Przeprowadzone eksperymenty umożliwiły wskazanie kierunków dalszych badań, mających na celu przede wszystkim podwyższenie właściwości wytrzymałościowych i obniżenie porowatości otwartej materiałów po wypaleniu. Prawdopodobnie cel ten można osiągnąć zwiększając udział fazy stałej w masie lejącej przez dobór odpowiednich upłynniaczy oraz optymalizację składu ziarnowego i surowcowego fazy stałej.

Otrzymane wyniki badań należy poszerzyć o badania mikrostruktury, które dają możliwość określenia, w jaki sposób spoiwo utworzone w wyniku polimeryza-

cji monomeru organicznego rozmieszczone jest względem ziaren proszku ceramicznego (SiC , Al_2O_3). Wiedza ta pozwoli na określenie wpływu tego czynnika na główne właściwości fizyczne formowanych wyrobów, do których zaliczyć można między innymi jednorodność oraz wytrzymałość mechaniczną. Powyższe zadania stanowią będą kolejny etap prac nad otrzymywaniem tworzyw ceramicznych z węgla krzemu metodą *gelcasting**.

Literatura

Szafran M., *Nowe trendy w formowaniu ceramicznych maslejnyc*, „Ceramika/Ceramics” 2003, Vol. 80, s. 63–78.

Pęczek S., Florjańczyk Z., *Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowanie*, t. 2, wyd. 2 popr., Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002.

Szafran M., Bednarek P., Jach D., *Formowanie tworzyw ceramicznych metodą gelcasting*, „Materiały Ceramiczne” 2007, nr 1, s. 17–25.

Szafran M., Szudarska A., Bednarek P., *New low toxic water-soluble monomers for gelcasting of ceramic powders*, „Advances in Science and Technology” 2010, Vol. 62, s. 163–168.

Bednarek P., Jach D., Szafran M., Mizerski T., *Monomery akrylanowi w formowaniu tworzyw ceramicznych metodą gelcasting*, „Ceramika/Ceramics” 2008, Vol. 103, nr 2, s. 845–852.

Tallin C., Moreno R., Nieto M., Jach D., Rokicki G., Szafran M., *Gelcasting Performance of Alumina Aqueous Suspensions with Glycerol Monoacrylate: A New Low-Toxicity Acrylic Monomer*, „Journal of the American Ceramic Society” 2007, Vol. 90, s. 1386–1393.

Minkayev R., *Zależność własności strukturalnych wybranych azotków pierwiastków grup III i IV od temperatury i ciśnienia*, Warszawa 2007, praca doktorska.

TAMARA POCHWAŁA
BRONISŁAW PSIUK

SILICON CARBIDE CERAMICS OBTAINED BY GELCASTING METHOD

Keywords: gelcasting, ceramic materials, silicon carbide, glycerol monoacrylate, initiator of polymerization.

Investigation results on the preparation of silicon carbide ceramics by the gelcasting method were presented. The optimum amount of the initiator of polymerization was determined basing on the characteristic of the gelcasting process (specifying of setting time) of the ceramic slurries containing

* Składamy serdeczne podziękowania Panu prof. dr. hab. inż. Mikołajowi Szafranowi (Zakład Technologii Nieorganicznej i Ceramiki Politechniki Warszawskiej) za współpracę oraz udostępnienie monomeru organicznego – monoakrylanu glicerolu, niezbędnego do realizacji prac finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (praca nr 2N005S11 i praca nr 2N021S12).

monomer – glycerol monoacrylate. The influence of the solid phase composition on the properties of castings after drying and firing: bulk density, open porosity and cold crushing strength was determined as well as the phase composition of selected materials after firing. The best properties were obtained for material containing of 26% wt. crystalline silicon and 8% wt. aluminium oxide. This material after firing was characterized by the lowest open porosity (22.4%), the highest bulk density (2.45 g/cm^3) and cold crushing strength (136 MPa). The obtained results showed however the need to further increase of the strength properties and to decrease of the open porosity materials after firing which is considered to be possible by increasing the solid phase amount in the slurry and optimizing of the grain size distribution and raw materials.