
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 1

ISSN 1899-3230

Rok I

Warszawa–Opole 2008

ARTUR OZIĘBŁO*
CECYLIA DZIUBAK**
ANDRZEJ ŁOSIEWICZ***

Otrzymywanie kształtek korundowych o zmiennej porowatości

Artykuł opisuje wyniki prac związanych z otrzymywaniem kształtek korundowych o zmieniającym się udziale porowatości w zakresie 0–30%. Były to wstępne próby opracowania sposobu formowania materiału z gradientem porowatości. Do wytworzenia założonej mikrostruktury wybrano metodę termicznego usuwania wypełniacza porotwórczego, którym była skrobia kukurydziana. Znaczna część artykułu poświęcona jest aspektom technologicznym procesu formowania kształtki, z uwzględnieniem wytwarzania granulatu prasowalniczego będącego mieszaniną tlenku glinu i skrobi metodą suszenia rozpyłowego. Następnie zamieszczono wyniki opisu mikrostruktury oraz porowatości otrzymanego materiału. W metodyce badawczej uwzględniono jakościowy i ilościowy opis mikrostruktury z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej oraz analizy obrazu. Pomiarów gęstości i porowatości poszczególnych warstw materiału wykonano z użyciem piknometrii gazowej.

1. Wprowadzenie

Porowate materiały ceramiczne, w których podstruktura porów została celowo ukształtowana tak, by mogły one spełniać różnorodne funkcje użytkowe, są przedmiotem zainteresowania wielu zaawansowanych dziedzin techniki. Materiały takie mogą być stosowane zarówno do celów izolacyjnych jako konwertery gazów spalinowych, jak i w mikroreaktorach, wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych, oraz jako części składowe membran, filtrów i sit molekularnych [1].

Coraz wyższe wymagania wobec materiałów porowatych stymulują poszukiwania technologii pozwalających na konstruowanie i wytwarzanie bardziej zaawansowanych wyrobów. Jednym z ważnych kierunków rozwoju technologii jest otrzymywanie materiałów z gradientem porowatości, co umożliwia kształtowanie zmiennych właściwości w obrębie pojedynczego wyrobu [2].

* Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

** Dr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

*** Dr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie materiału korundowego, cechującego się gradientem udziału porowatości o charakterze warstwowym oraz określenie jego mikrostruktury.

2. Opis eksperymentu

2.1. Sposób wykonania próbek

Próbki badawcze materiału ze skokową zmianą udziału objętościowego porów na wybranym kierunku, zmieniającego się w zakresie od około 0 do 30% objętościowych, wykonano metodą polegającą na wprowadzeniu do tworzywa ceramicznego wypełniacza organicznego (środka porotwórczego), który w procesie spiekania jest usuwany, pozostawiając pory w materiale. Proces wytwórczy przebiegał etapowo:

- metodą suszenia rozpyłowego wytworzono granulaty różniące się zawartością środka porotwórczego;
- formowanie następowało przez prasowanie jednoosiowe (30 MPa) warstwowo zasypanych granulatów;
- spiekanie wstępne (pozbycie się wypełniacza) i zasadnicze.

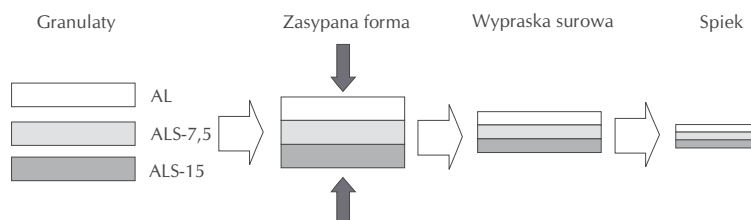
Kolejne etapy otrzymywania próbek zostały szczegółowo opisane w dalszej części artykułu i schematycznie przedstawione na ryc. 1.

Z kolejno prasowanych warstw granulatu korundowego, różniącego się zawartością wypełniacza, wykonano porowatą kształtkę ceramiczną z gradientem porowatości. Założono wytworzenie materiału porowatego składającego się z trzech warstw podanych w tab. 1.

T a b e l a 1

Opis warstw użytych do produkcji materiału gradientowego

Lp.	Symbol granulatu	Zawartość Al_2O_3 [% wag.]	Zawartość skrobi	
			[% wag.]	[% obj.]
1	AL	100	0	0
2	ALS-7,5	92,5	7,5	16
3	ALS-15	85	15	31

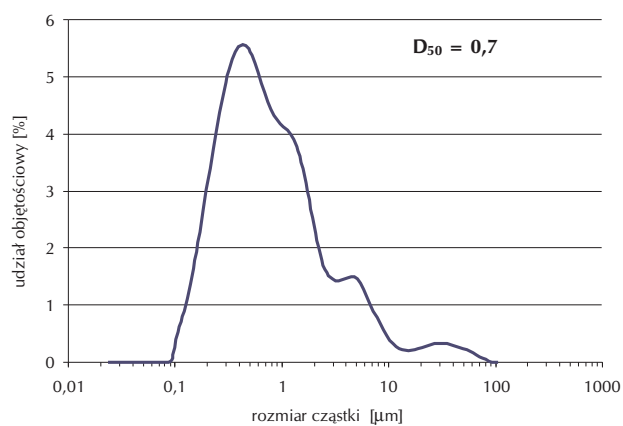


Ryc. 1. Kolejne etapy formowania kształtki korundowej z oznaczeniem warstw granulatu różniących się zawartością wypełniacza: AL = 0; ALS-7,5 = 7,5; ALS-15 = 15 [% wag.]

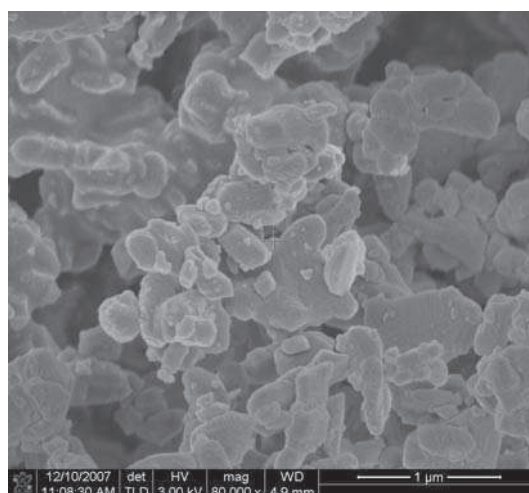
2.2. Użyte materiały

Podstawowym składnikiem tworzywa ceramicznego był tlenek glinu Al_2O_3 (o symbolu NO 713-10 firmy Nabaltec). Wypełniacz organiczny stanowiła skrobia kukurydziana. Tlenek glinu charakteryzował się: zawartością Al_2O_3 99,7%, rozwinięciem powierzchni $S_{\text{BET}} = 7,9 \text{ m}^2/\text{g}$; średnią wielkość cząstek $D_{50} = 0,7 \text{ }\mu\text{m}$ oraz gęstością po spieczeniu równą $3,95 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Rozkład wielkości cząstek tlenku mierzony metodą laserową zamieszczono na ryc. 2. Rycina 3 przedstawia morfologię proszku, zarejestrowaną w trakcie obserwacji z użyciem mikroskopii elektronowej (SEM).

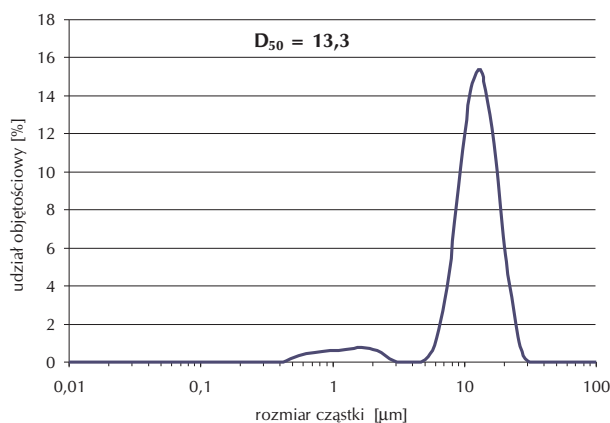


Ryc. 2. Rozkład wielkości cząstek tlenku glinu (NO 713-10) zmierzony metodą laserową

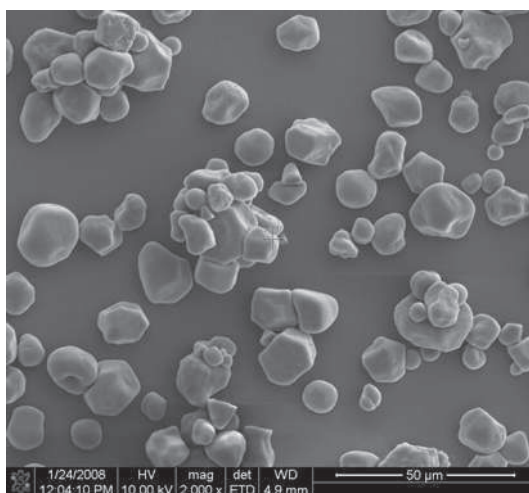


Ryc. 3. Tlenek glinu NO 713-10, obraz SEM – detekcja elektronów wtórnych

Skrobia kukurydziana charakteryzowała się średnią wielkością cząstek $D_{50} = 13 \mu\text{m}$ oraz ciężarem właściwym równym $2,3 \text{ g/cm}^3$, jak również bardzo wąskim rozkładem cząstek ($5\text{--}30 \mu\text{m}$) i ich sferycznym kształtem o bardzo małym rozwinięciu powierzchni. Rozkład wielkości cząstek mierzony metodą laserową oraz morfologię cząstek przedstawiają odpowiednio ryc. 4 i 5.



Ryc. 4. Rozkład wielkości cząstek skrobi



Ryc. 5. Skrobia kukurydziana, obraz SEM
– detekcja elektronów wtórnych

2.3. Wytworzenie granulatu prasowalniczego

W procesie wytwórczym granulatu środkami wiążącymi były roztwory wodne układu poli (oksyetylenoglikolu)-poli(alkohol winylowego) oraz środki powierzchniowo czynne, zmieniające właściwości reologiczne zawiesiny. Były to: Poli-

kol 1500 – poli(oksyetylenoglikol) pełniący rolę środka poślizgowego, Poli(alkohol winylowy) JP-05, pełniący rolę spoiwa oraz Dispex A40, będący upłynniaczem.

Po wstępnych próbach otrzymywania granulatu metodą ręczną, kolejną partię granulatu wytworzono metodą suszenia rozpyłowego. W tym celu sporządzono dwie zawiesiny wodne tlenku glinu. Pierwsza, oznaczona symbolem ALS-15, zawierała 15% wagowych skrobi, druga, oznaczona symbolem AL, nie zawierała skrobi.

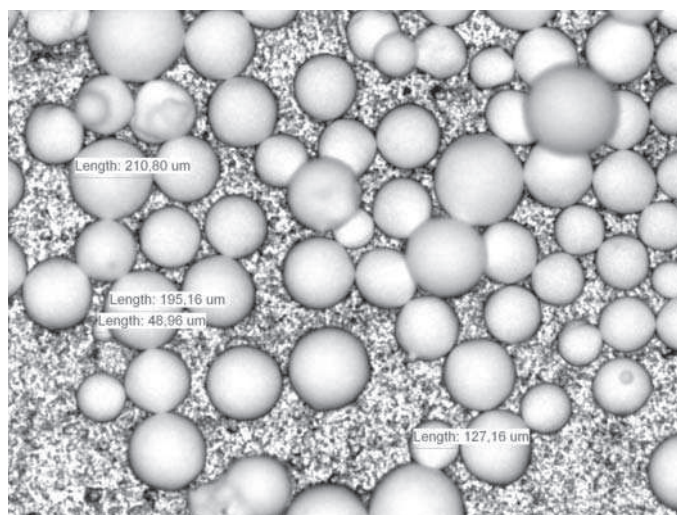
Sporządzone zawiesiny homogenizowano w mieszadłe wolnoobrotowym przez 48 h, po czym poddano je procesowi granulacji w suszarni rozpyłowej DORST D20.

Proces suszenia rozpyłowego prowadzono przy następujących parametrach pracy suszarni:

- średnica dyszy rozpylającej – 0,8 mm,
- ciśnienie pompowanej zawiesiny – 6–7 atm,
- temperatura w suszarni: 500–120°C dla zawiesiny AL i 320–120°C dla zawiesiny ALS-15.

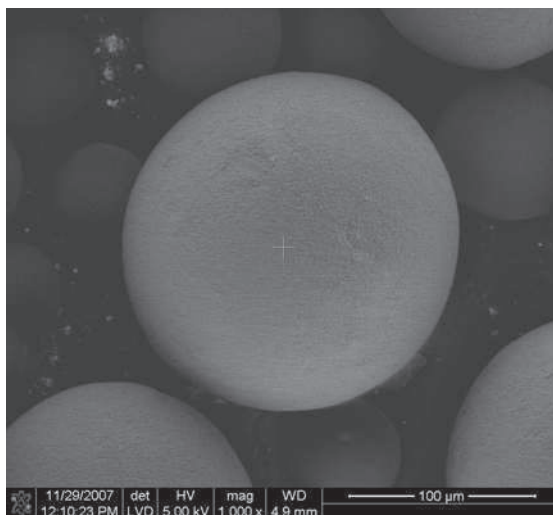
Granulat tlenku glinu zawierający 7,5% wag. skrobi (ALS-7,5) otrzymano przez wymieszanie granulatów AL i ALS-15 w proporcjach (wag.) 50/50. Na rycinach 6–8 zamieszczono obrazy mikroskopowe granulatów AL i ALS-15.

Z obserwacji mikroskopowych wynika, że granulat jest prawidłowy i został wytworzony zgodnie z założeniami. Granule są niemal idealnie sferyczne, odseparowane, bez tendencji do tworzenia aglomeratów. Przełomy granulatów wyka-

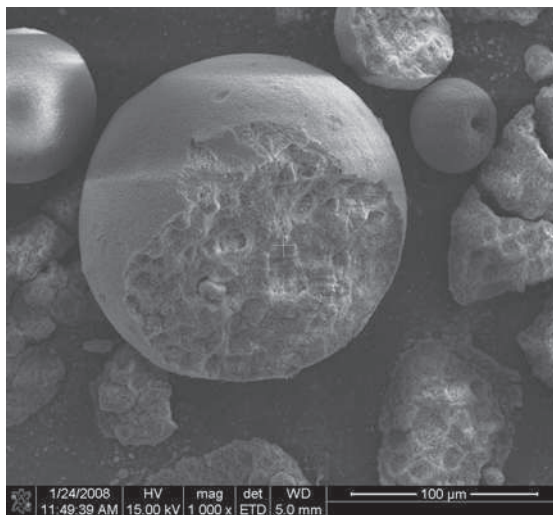


Ryc. 6. Granulat tlenku glinu (AL), obraz z mikroskopu świetlnego – obserwacja w świetle odbitym

zują zwartą budowę, bez tendencji do tworzenia wad typu „wydmuszka”. W granulatach zawierających skrobię zarówno w zawiesinie, jak i w trakcie suszenia rozpyłowego nie doszło do degradacji cząstek.



Ryc. 7. Tlenek glinu (AL), obraz SEM
– detekcja elektronów wtórnych



Ryc. 8. Tlenku glinu z dodatkiem skrobi (ALS-15),
granulat prawidłowy, obraz SEM
– detekcja elektronów wtórnych

Na rycinie 8 można wyróżnić ziarna skrobi i ziarna tlenku glinu. Ilość cząstek skrobi na jedną granulę wynosi szacunkowo od kilkudziesięciu do kilkuset.

2.4. Formowanie kształtki

Aby przeprowadzić zaplanowane badania, przygotowano dwa rodzaje próbek: docelowe (gradientowe) i pomocnicze (jednorodne). Próbki gradientowe o średnicy 22 mm i wysokości 6÷7 mm formowano metodą jednoczesnego sprasowania trzech warstw granulatów, różniących się zawartością wypełniacza (0; 7,5; 15% wag.), służyły głównie do oceny obszarów przejściowych i badań mikrostrukturalnych. Próbki jednorodne o średnicy 22 mm i wysokości ok. 4 mm, wyprasowane z poszczególnych granulatów, użyte zostały do badań właściwości fizycznych poszczególnych warstw materiału gradientowego. Wypraski zagęszczano jednoosiowo przy ciśnieniu 30 MPa według schematu (ryc. 1).

2.5. Spiekanie

Proces spiekania prowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie usunięto wypełniacze organiczne. Ze względu na łatwopalność skrobi wypełniacze usuwano w warunkach deficytu tlenowego przy bardzo powolnym wzroście temperatury. Prędkość grzania w tym procesie wynosiła około 20K/h. Po dwugodzinnym przetrzymaniu izotermicznym w maksymalnej temperaturze (900°C) próbki były studzone z prędkością 40K/h.

Proces spiekania zasadniczego (drugi etap) prowadzono w temperaturze typowej dla tworzywa korundowego, tj. 1600°C. Prędkość grzania wynosiła 100K/min. Przetrzymanie izotermiczne w maksymalnej temperaturze trwało 0,5 h, a studzenie próbki przebiegało z prędkością 150K/min.

3. Metodyka badawcza

W celu scharakteryzowania otrzymanego materiału porowatego przeprowadzono badania stopnia jego zagęszczenia, obserwacje mikrostruktury oraz analizę ilości i wielkości porów.

Stopień zagęszczenia oceniano na podstawie oznaczeń gęstości pozornej, porowatości całkowitej i porowatości otwartej wykonanych metodą piknometryczną z użyciem analizatora MultiPicnometer firmy Quantachrome. Badania prowadzono na próbkach jednorodnych, odpowiadających warstwom materiału gradientowego.

Mikrostrukturę oceniano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy FEI model Nova NanoSEM200. Obserwacje prowadzono na przekrojach poprzecznych próbek gradientowych. Przed przystąpieniem do obserwacji próbki inkludowano w żywicy termoutwardzalnej, a następnie szlifowano i polerowano polikrystalicznym ścierniwem diamentowym o gradacji od 16 do 1 μm .

Ilościowa ocena mikrostruktury polegała na określeniu rozkładu, wielkości, ilości i kształtu porów w poszczególnych partiach materiału. Analizę przeprowadzono na podstawie obrazów zarejestrowanych w trakcie obserwacji przez mikroskop elektronowy SEM, z użyciem programu do analizy mikrostruktury MicroMeter. Z uwagi na ograniczenia programu oraz szeroki zakres (około 15 mm) gradientu niemożliwe było zarejestrowanie obrazu o odpowiedniej rozdzielczości, obejmującego cały zakres gradientu [3]. Dlatego analizę wykonano na reprezentatywnych obszarach poszczególnych warstw materiału.

4. Wyniki badań

4.1. Pomiary piknometryczne

Gęstość pozorna oraz porowatość całkowita, oznaczona dla próbek jednorodnych, posłużyła do pośredniego określenia rozkładu zagęszczenia w próbkach gradientowych. I tak: próbka wykonana z tlenku glinu (AL) cechowała się porowatością całkowitą wynoszącą 1,9% i była to wyłącznie porowatość zamknięta. Próbka zawierająca 5% wag. skrobi (ALS-7,5) posiadała porowatość całkowitą 11,2%, w skład której wchodziła porowatość otwarta równa 0,4%. Analogicznie w próbce ALS-15, gdzie dodatek 15% wag. skrobi skutkowało porowatością całkowitą 28,2%, przy porowatości otwartej – 7% (tab. 2).

Wynika stąd, że w próbce gradientowej uzyskano wielkości porowatości zmieniające się skokowo z wysokością próbki w zakresie 1,9–28,2% porowatości całkowitej.

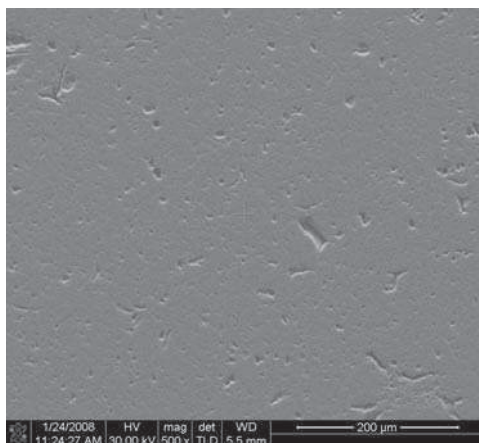
T a b e l a 2

Wyniki pomiaru gęstości pozornej, porowatości otwartej i całkowitej próbek jednorodnych

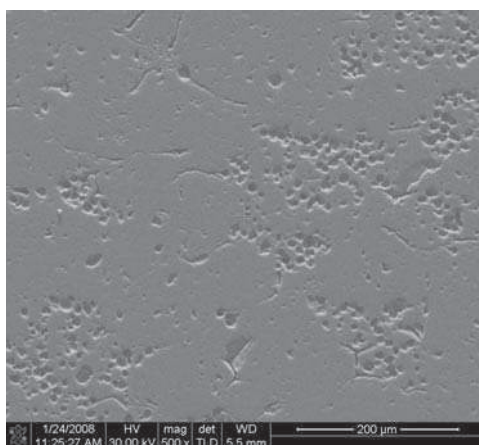
Symbol próbki	Gęstość pozorna [g/cm ³]	Porowatość całkowita [%]	Porowatość otwarta [%]
AL	3,95	1,9	0,0
ALS-7,5	3,46	11,2	0,4
ALS-15	2,86	28,2	7,0

4.2. Jakościowa analiza mikrostruktury

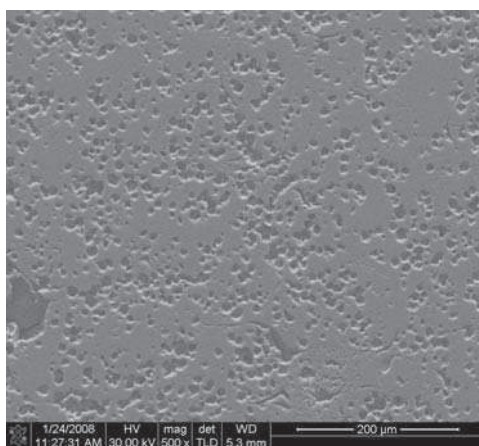
Analizę mikrostruktury prowadzono na przekroju próbki prostopadłym do spodziewanego gradientu porowatości. Na kolejnych rycinach (9–11) widoczne są reprezentatywne obszary odpowiadające warstwom materiału gradientowego.



Ryc. 9. Powierzchnia warstwy AL ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,7\%$), obraz SEM – detekcja elektronów wstecznie rozproszonych



Ryc. 10. Powierzchnia warstwy ALS-7,5 (7,5% skrobii), obraz SEM – detekcja elektronów wstecznie rozproszonych



Ryc. 11. Powierzchnia warstwy ALS-15 (15% skrobii), obraz SEM – detekcja elektronów wstecznie rozproszonych

Mikrostruktura warstwy AL ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,7\%$) charakteryzuje się niewielką porowatością o charakterze zamkniętym. W niektórych obszarach (dobrze widocznych na ryc. 9) wyraźnie widać zarysy granul niezagęszczonych dostatecznie w procesie formowania. Jest to z pewnością wynik zbyt niskich ciśnień prasowania (30 MPa, zalecane ciśnienie – 100 MPa), wynikających z ograniczeń aparaturowych. W miejscach tych występuje wspomniana porowatość około 2%. Poza tym, próbkę można uznać za spieczoną prawidłowo, co potwierdzają badania gęstości pozornej. Widoczne na ryc. 9 drobne nieciągłości mikrostruktury spowodowane są przez wrywanie w trakcie polerowania słabo spieczonych wierzchołków ziarn.

W przypadku warstwy ALS-7,5 (powstałej w wyniku wymieszania granulatu AL i ALS-15) widoczne są obszary odpowiadające niespieczonym granulom. Wyraźnie widoczna jest sferyczna porowatość, układająca się w klastry (ryc. 10). Skupiska te prawdopodobnie odpowiadają przestrzennemu rozmieszczeniu granul zawierających 31% objętości skrobi (ALS-15).

Warstwa z granulatu ALS-15 (ryc. 11) cechuje się równomiernym rozmieszczeniem sferycznych porów. Na obrazach SEM widać wyraźnie zarysy pierwotnych granul, niezagęszczonych dostatecznie, tworzących w efekcie porowatość przypominającą mikropełknięcia.

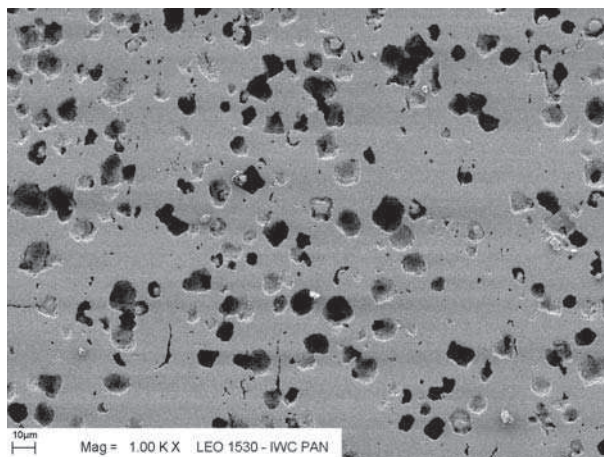
W podsumowaniu należy stwierdzić, że otrzymana kształtka jest wytworzona prawidłowo i nie posiada widocznych wad mikrostruktury.

4.3. Analiza ilościowa mikrostruktury

4.3.1. Przygotowanie materiału do analizy

Do ilościowej analizy mikrostruktury próbek gradientowych wykorzystano oprogramowanie MicroMeter, które do wykonania analizy wymaga zaimportowania obrazu binarnego mikrostruktury z wyekstrahowanymi elementami, przewidzianymi w formie czarnych obiektów na białym tle. Analizę porowatości przedstawiono na przykładzie warstwy ALS-15. Na rycinie 12 zamieszczono przykładowy obraz (SEM) mikrostruktury warstwy ALS-15.

Obraz ten wydrukowano na papierze, a następnie, przykładając doń przezroczystą folię, odrysowano pory foliopisem z uwzględnieniem skali. Tak otrzymany obraz zeskanowano i zaimportowano do programu MicroMeter. Następnie poddano go kolejnym przekształceniom graficznym, chcąc uzyskać obraz binarny oraz pozbyć się wpływu grubości pisaka oraz niedoskonałości odrysowania typu: niezamknięte obwiednie, gałęzie itp. Po takich przekształceniach, jak: ścięwanie, zamykanie, obcinanie gałęzi i w końcu wypełnienie czarnym kolorem obszarów odpowiadających porom, uzyskano obraz zamieszczony na ryc. 13.



Ryc. 12. Reprezentatywny obraz mikrostruktury warstwy ALS-15



Ryc. 13. Wyekstrahowane elementy mikrostruktury przygotowane do analizy ilościowej

Przez zaznaczenie na obrazie dwóch punktów oddalonych od siebie o znaną odległość wprowadzono skalę. Z każdej z badanych warstw do analizy wybrano kilka obrazów mikrostruktury, tak by analizę wykonać na podstawie co najmniej 500 elementów (porów)

4.3.2. Wyniki ilościowej analizy porowatości

Analizie ilościowej poddano pory powstałe po usunięciu materiału porotwórczego. Badano zatem warstwy ALS-7,5 i ALS-15. W wyniku analizy określono: średnicę ekwiwalentną dla płaskiego przekroju – d_2 , minimalną i maksymalną cięciwę, odpowiednio – d_{\min} d_{\max} , współczynnik wydłużenia cząstki $\alpha = d_{\max}/d_2$, udział objętościowy porów – V_v , ilość porów na jednostkę powierzchni i objęto-

ści, odpowiednio – N_A i N_V , na jednostkę objętości [4]. Wyniki zamieszczono w tabeli 3.

T a b e l a 3

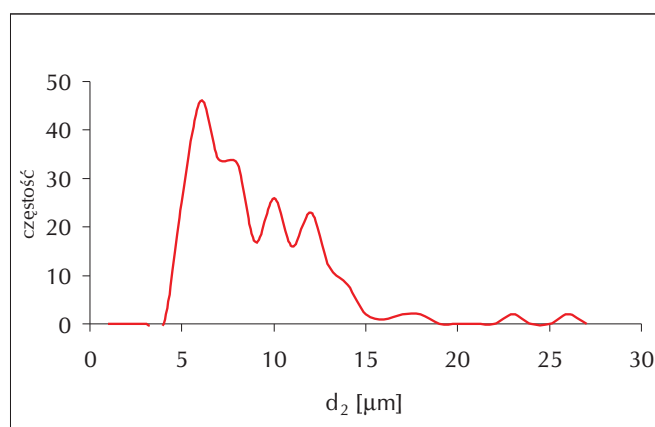
Wyniki ilościowej analizy porowatości w warstwach ALS-7,5 i ALS-15

Parametr	d_2	d_{min}	d_{max}	α	V_V	N_V
Jednostka	[μm]	[μm]	[μm]	-	-	[1/ mm^3]
Warstwa ALS-7,5						
E (x)	7,47	6,68	9,46	1,27	0,07	183 000
CV	0,46	0,48	0,52	0,52	-	-
Warstwa ALS-15						
E(x)	8,52	7,59	10,56	1,24	0,15	228 000
CV	0,32	0,34	0,37	0,37	-	-

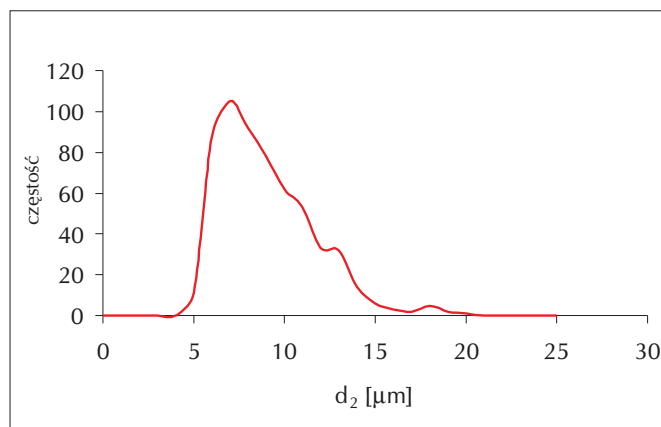
E(x) – wartość średnia, CV – współczynnik zmienności ($CV = E(x)/SD(x)$, gdzie $SD(x)$ – odchylenie standardowe).

Wyniki analizy ilościowej wykazały, że w przypadku obu badanych warstw materiału średnia średnica ekwiwalentna (d_2) porów wynosiła około $8\mu\text{m}$. Ilościowy udział objętościowy (V_V) porów o charakterze sferycznym wynosił 7% w przypadku warstwy ALS-7,5 i 15% w przypadku warstwy ALS-15. Liczność porów w warstwie ALS-7,5 i ALS-15 w przeliczeniu na milimetr objętości (N_V) wynosiła odpowiednio 183 000 i około 228 000.

W przypadku obu warstw kształt porów określony współczynnikiem α wynosił około 1,25 i wskazywał na bliski im sferyczny charakter. Rozkłady wielkości porów zamieszczono na ryc. 14 i 15. Współczynniki zmienności w przypadku każdego z wyznaczonych parametrów są niższe w przypadku warstwy ALS-15, co jednoznacznie wskazuje na większą jednorodność porowatości w tej warstwie.



Ryc. 14. Rozkład wielkości porów w warstwie ALS-7,5



Ryc. 15. Rozkład wielkości porów w warstwie ALS-15

Określone w wyniku analizy rozkłady wielkości porów przyjmują charakter jednomodalny w przypadku warstwy ALS-15 oraz wielomodalny w warstwie ALS-7,5.

5. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu wytworzono porowaty materiał gradientowy (zmiana udziału porowatości z wysokością próbki) o charakterze warstwowym, zmieniającym się w zakresie 1,9–28,2% porowatości całkowitej, przy jednoczesnej zmianie porowatości otwartej, oscylującej w przedziale 0,0–7% w tym samym kierunku gradientu.

Użycie w procesie prasowania granulatów, zawierających 16 i 31% objętości środka porotwórczego w postaci skrobi kukurydzianej (warstwy ALS-7,5 i ALS-15), skutkuje powstaniem w spieczonym tworzywie porowatości o charakterze dyspersyjnym i wartościach odpowiednio – 11,7 i 28,2%.

Proces wytwórczy kształtek porowatych został znacząco ulepszony poprzez zastosowanie technologii suszenia rozpyłowego granulatu korundowego, zawierającego skrobię.

Ilościowa analiza porowatości warstw zawierających skrobię wykazała, że średnia wielkość uzyskanych porów w spieczonym materiale (około 8 μm) jest porównywalna ze średnią wielkością ziarn użytego środka porotwórczego (około 13 μm), z uwzględnieniem skurczliwości osnowy korundowej.

Mieszanie granulatów (bez skrobi i ze skrobią) daje finalnie materiał z klastrowym rozmieszczeniem porowatości.

Otrzymane wyniki dają podstawę do podjęcia tematu związanego z opracowaniem metody formowania materiałów porowatych na bazie korundu z kontrolo-

waną porowatością. Dalsze prace będą zmierzały w kierunku rozszerzenia gradientu udziału objętościowego porowatości oraz zwiększenia ilości warstw tworzących gradient, w związku z czym nastąpi zmiana charakteru gradientu w kierunku „płynnej” zmiany porowatości.

Literatura

- [1] Lukin E. S., Kuteinikova A. L., Popova N. A., *Porous permeable ceramics from aluminum oxide*, „Steklo Keram” 2003, No 3, s. 17–18.
- [2] Ruysa A. J., Popova E. B., Suna D., Russell J. J., Murray C. C. J., *Functionally graded electrical/thermal ceramic systems*, „Journal of the European Ceramic Society” 2001, No 21, s. 2025–2029.
- [3] Wejrzanowski T., *Special Computer program for image analysis*, „MicroMeter” 2001.
- [4] Wojnar L., Kurzydłowski K. J., Szala J., *Praktyka analizy obrazu*, PTS, Kraków 2002.

ARTUR OZIEBŁO
CECYLIA DZIUBAK
ANDRZEJ ŁOSIEWICZ

FABRICATION OF ALUMINA BODY WITH VARIABLE POROSITY

The paper describes trials of fabrication of alumina samples with the porosity content varied from 0 to 30% by volume. These were preliminary trials of elaborating materials with a porosity gradient. To obtain a desired microstructure a thermal method of removal of the porous agent was used. As the porous agent a corn starch was used. For examining the technological aspect of molding a specially granulation process was studied. The granulate consisted of alumina and starch was made by spray drying. Microstructure and porosity was quantified using scanning electron microscopy and image analysis. Density and porosity of each layer of material was measured by gas picnometry method.