

SAT-CR-P-2-CT(R)-11

SYNTHESIS OF HIGHLY POROUS DIELECTRIC MULLITE CERAMICS WITH WOOD SAWDUST AS PORE- FORMER

Assistant Fila Yovkova, PhD

Prof. Irena Markovska, PhD

Department of Silicate Tehnology

Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria

e-mail: fila_03@abv.bg, imarkovska@btu.bg

Prof. Magdalena Mitkova, PhD

Department of Organic Chemistry

Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria

e-mail: mmitkova@btu.bg

Dimitar Georgiev, PhD student

Department of Silicate Tehnology

Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria

e-mail: postadg@abv.bg

Assos. Prof. Dimitar Rusev, PhD

Department Electronic and Electrotechnic

Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria

e-mail: drr.rusev@gmail.com

Assoc. prof. Yancho Hristov, PhD

Department of Materials Science

Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria

e-mail: janchrist@abv.bg

Abstract: Mullite ceramics with high porosity and dielectric properties are synthesized. For this purpose, two widespread wastes are used: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from the petrochemical industry and wood sawdust from the woodworking industry. 3% TiO_2 is added to the corundum powder in order to obtain a solid solution and to reduce the synthesis temperature. X-ray diffraction analysis showed that the predominant phase in all compositions is mullite. Corundum and cristobalite are occurred as secondary phases. Porous materials with open porosity of the order of 68% were obtained. The ceramics could find application in the capacitor production.

Keywords: mullite ceramics, waste alumina, porous materials

ВЪВЕДЕНИЕ

В съвременната наука се отделя голямо внимание на изследване на възможностите за замяна на чистите материали с отпадъчни с оглед постигане на икономически и екологичен ефект (Serra, M. & al., 2016). Един от начините за получаване на керамични диелектрици с желаната порестост е прилагане метода на изгарящите добавки. Като изгарящи добавки могат да се използват отпадъчни дървесни стърготини, оризови люспи, кафе и др. (Youtouie, M. & al., 2017; Han, W & al., 2013; M. Sutcu & al., 2010)

Използването на дървесна стърготина има своите предимства в икономическо отношение, в повечето случаи тя е с по-ниска себестойност в сравнение с други изгарящи добавки. Голяма част от нея се получава от дървесни отпадъци, които са непригодни за използване за други цели. Например трици, талаш, кори от дървета и други.

Порестата мулитова керамика се използва като изолационен диелектричен материал за разнообразни цели, включително като диелектрик в кондензаторни елементи и др. Порестите мулитови материали могат да бъдат изготвени по различни начини от различни източници на алуминиев и силициев оксид (Ruíz-Conde & al., 2009).

Целта на настоящата работа е синтезиране на мулитова диелектрична керамика с висока порестост, с оглед приложението ѝ за кондензаторни елементи.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Материали

За синтезирането на порестите керамични материали, като изходни суровини са използвани гранули от чист и отпадъчен γ - Al_2O_3 (технологичен отпадък от нефтохимическата промишленост), $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , а в качеството на порообразувател се използват дървесни стърготини.

Изходните дървесни стърготини са получени от преработка на иглолистни дървета.

Характеристика на отпадъчния γ - Al_2O_3

Гама алуминиевият оксид (γ - Al_2O_3) във вид на гранули се използва като адсорбент, марка F-200 за сушене на газове в отделни производства на фирма "ЛукОйл- Нефтохим"- Бургас. Поради това той е онечистен с различни по вид и количество примеси. F-200 е гладкосферичен активиран алуминиев оксид, произведен от фирма ALCOA - САЩ, с размери от 2 до 8 мм. Тъй като той е гама форма на алуминиевия оксид, се характеризира с високоразвита повърхност.

Според данните от сертификата за продукта, основните характеристики на адсорбента са дадени в Таблица 1.

Таблица 1 Състав на адсорбент F-200, мас. %

Състав	Количество
Al_2O_3	93,1
SiO_2	0,02
Fe_2O_3	0,02
Na_2O	0,30
Загуби при запалване	6,65

МЕТОДИ

Изходните материали и синтезираната керамика са изследвани главно чрез методите на ИЧ- спектроскопия, ДТА, РСА, оптична микроскопия.

FT-IR - спектрите са направени с Tensor 27 Fourier инфрачервен спектрофотометър FTIR (Bruker, Германия) в интервала $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ при разделителна способност 1 cm^{-1} . Измерванията са проведени при стайна температура, като образеца (0,3 mg) се таблетира с KBr (100 mg) при налягане 2-4 atm.

ДТА. Термичните анализи бяха извършени на апарат за комплексен термичен анализ (STA 449 F3 Jupiter), NETZSCH - Германия, при нагряване до 1000°C със скорост на повишаване на температурата $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

РСА. Пробите са заснети при стайна температура на прахов рентгенов дифрактометър D2 Phaser - Bruker AXS, с използване на Ni-филтрувано Cu рентгеново лъчение, при условия 30 kV и 10 mA, в интервала $4-70^\circ 2\theta$ и стъпка $0.05^\circ 2\theta$ за време 1 s/на стъпка.

Измерванията на междуплоскостните разстояния и интензитетите на дифракционните максимуми са направени със софтуерния пакет PowderCell v. 2.4.

Извършен е фазов анализ с използване на еталонната картотека PDF (Powder Diffraction File, ICDD) за еднозначно установяване на присъстващите фази.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Двата праха от Al_2O_3 са получени като първоначално чистите и отпадъчни гранули се промиват с вода, за отстраняване на онечистванията и грубите механични примеси. Промиването се извършва с течаща вода върху метално сито, след което гранулите се изсушават при 120°C за 3 часа. Смилането на материала се осъществява чрез мокро мелене в планетарна мелница тип Retsch с корундови млевни тела, в продължение на 5 часа при съотношение материал : вода : млевни тела = 1:1:2. Смленият алуминиев оксид се суши при 120°C в продължение на 5 часа.

Състави на шихтите

За провеждане на изследването са подготвени редица шихти и са синтезирани серии от образци при различни режими и при различни комбинации на изходните компоненти, включително и при различно съдържание на порообразуващите добавки. В Таблица 2 са представени част от съставите.

Таблица 2. Състави на изходните шихти с порообразувател дървесни стърготини

№ of the sample	Състав на шихтата, мас. %				
	Al_2O_3 -pure	Al_2O_3 -waste	SiO_2	TiO_2	Дървесни стърготини
МК1	70	-	30	3	10
МК2	70	-	30	3	20
МК3	-	70	30	3	10
МК4	-	70	30	3	20

Формуване и изпичане на образците

Изходните суровини, описани в таблица 2 се претеглят, смесват се и се хомогенизират. За пластифициране на шихтата се прибавя 4 %-ен воден разтвор на ПВА и се формуват полусухо с помощта на ръчна хидравлична преса.

Образците се сушат в сушилни при следния режим: 80°C - 1h, 120°C - 1h, 180°C - 1h, като високотемпературното изпичане е при температура 1350°C . Целта е да се получи високопорест материал с добри механични характеристики при сравнително ниска температура на синтез. Изпичането се извършва при следния режим, като се правят няколко задръжки, за да не се напукат изделията при изгаряне на ПВА и порообразуващите добавки: при 200°C - задръжка 30 min, при 300°C - задръжка 30 min, при 400°C - задръжка 30min, при 500°C - задръжка 30 min, при 700°C - задръжка 30 min, при 900°C - задръжка 30 min, при 1350°C - задръжка 60 min.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Изследвания върху изходните суровини

С помощта на пресяваща машина се пресяват по 100,00g от всяка суровина, като времето на пресяване е 15 минути, след което фракциите върху отделните сита се претеглят и определят в % спрямо първоначалното количество. Резултатите от анализа са представени в Таблица 3.

Таблица 3. Фракционен анализ на изходните суровини, mass%

Вид Суровина	Сито с размер на светлия отвор, mm					
	> 0,315	0,315- 0,20	0,20-0,125	0,125 - 0,08	0,08 – 0,063	<0,063
Al ₂ O ₃ - чист	26,48	28,70	39,09	5,73	0	0
Al ₂ O ₃ - отпадъчен	49,12	25,55	23,45	1,88	0	0
SiO ₂	22,34	26,45	27,32	23,89	0	0
TiO ₂	0	0	16,28	10,18	0	3,54

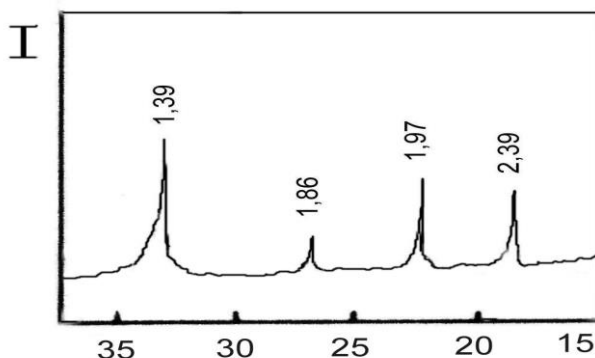
От данните в Таблица 3 се вижда, че в основните суровини преобладават фракциите с размери между 125 и 315 μm .

В качеството на порообразуващи добавки са използвани дървесни стърготини (с размер на частиците < 0,2 μm).

Експериментите показват, че колкото по-малки са размерите на частиците на суровините, толкова по-фина и равномерно разпределена порестост се получава в изпечената керамика.

РСА на изходния γ -Al₂O₃

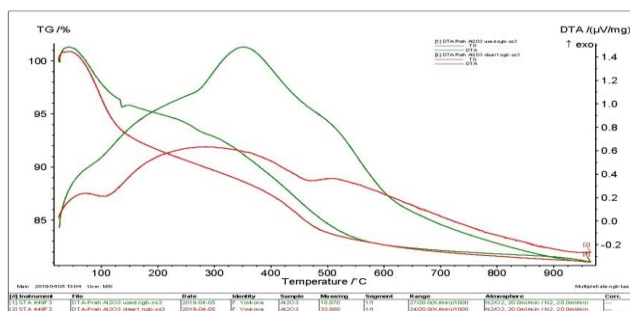
Проведени са рентгеноструктурни изследвания на изходния γ - Al₂O₃ (фиг.1) На дифрактограмите на фиг. 1 се виждат характерните пикове и междуплоскостни разстояния на γ -Al₂O₃ ($d_{\text{станд.}}$ = 1,396Å; 1,862Å; 1,975Å и 2,39Å).



Фиг. 1 Дифрактограма на изходен γ -Al₂O₃

ДТА на изходния γ - Al₂O₃

Извършен е диференциално- термичен анализ на изходният Al₂O₃ - чист и отпадъчен, за да се видят процесите, които настъпват в тях при нагряване. Резултатите от термичния анализ са показани на Фигура 2.

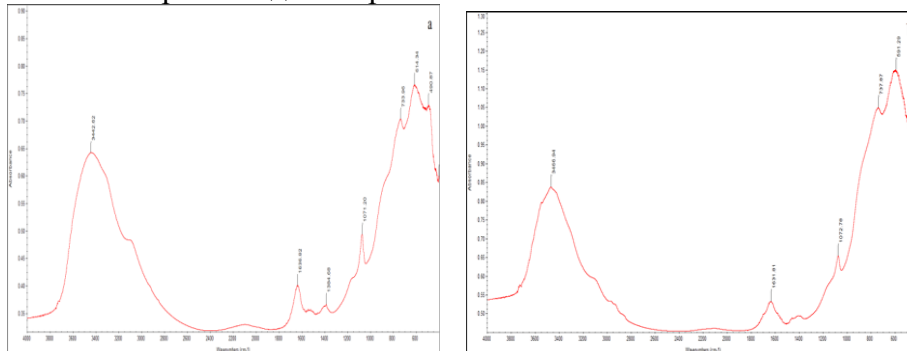


Фиг. 2 ДТА на чист и отпадъчен γ - Al₂O₃

На фиг. 2 и при двата оксида се появат ендо- и екзо-ефекти. Ендоефектите се дължат основно на отделяне на физически свързаната и кристализационна вода, а екзоефектите по всяка вероятност са свързани с преструктуриране на решетката.

ИЧС на изходния γ - Al_2O_3

Извършена е ИЧ- спектроскопия на двата изходни праха от Al_2O_3 . На фиг. 3 (a, b) са представени FT-IR - спектрите на двата праха.



Фиг. 3 а, b ИЧ спектри на изходен прах от Al_2O_3 а) чист; b) отпадъчен

Спектрите на двата оксида са сходни. Ивиците появяващи се при 3442 cm^{-1} (Фиг. 3 а) и 3466 cm^{-1} (Фиг. 3 b) отговарят на деформационните колебания при поглъщането на хидроксилните групи. Всъщност това е честотата на валентните симетрични и асиметрични трептения на връзката О - Н в молекулата на водата.

На спектрите се забелязват интензивни ивици на поглъщане в честотния интервал от около 490 cm^{-1} до 737 cm^{-1} . Наблюдават се изразени сигнали при $490, 614, 733\text{ cm}^{-1}$ (Фиг. 3 а) и при $591, 737\text{ cm}^{-1}$ (Фиг. 3 b), съответстващи на валентни трептения на Al - О химични връзки в Al_2O_3 .

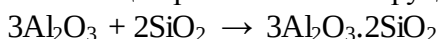
Ивиците появяващи се при около 1631 и 1636 cm^{-1} (Фиг. 3 а и b) са в резултат от една страна на деформационните трептения на водните молекули ($\delta\text{-H}_2\text{O}$), а от друга страна са свързани с наличието на C=C връзки в органичната компонента от онечистванията в отпадъчния оксид. Наличието на органика се потвърждава и от ДТА.

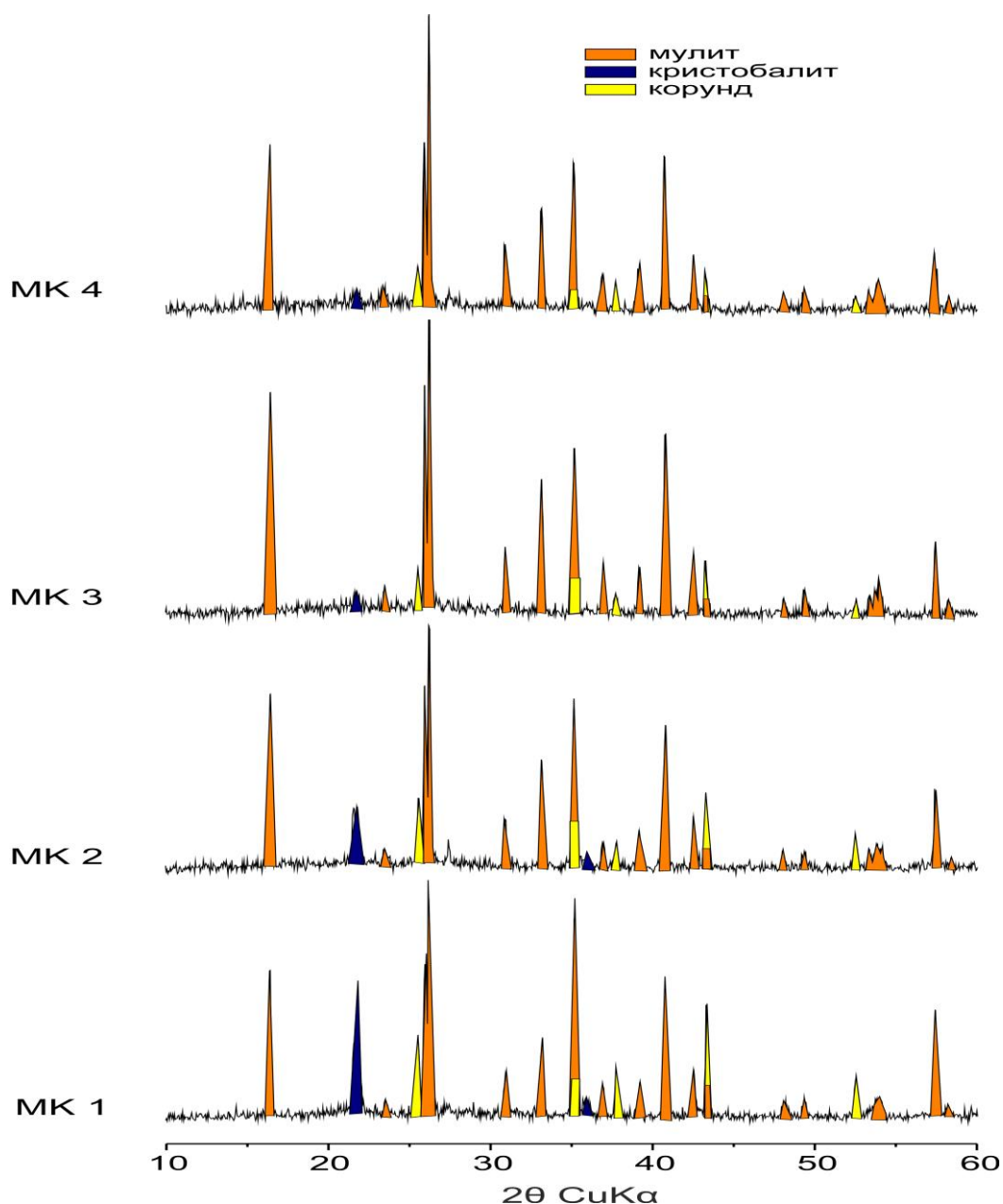
Изследвания върху свойствата на получената керамика

Рентгенофазов анализ на получената керамика

В четирите проби се установяват дифракционни максимуми на три фази в различни количествени отношения - мулит ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, $x \approx 0.4$), кристобалит (SiO_2) и корунд (Al_2O_3). Използваните еталони от картотеката PDF ICDD са: за мулит - Powder Diffraction File #15-1776; за кристобалит - Powder Diffraction File #39-1425; за корунд - Powder Diffraction File #46-1212.

От фиг. 4 става ясно, че основната фаза в синтезираната керамика е мулит. Появяват се още кристобалит и корунд. Мулитът се образува по реакцията:



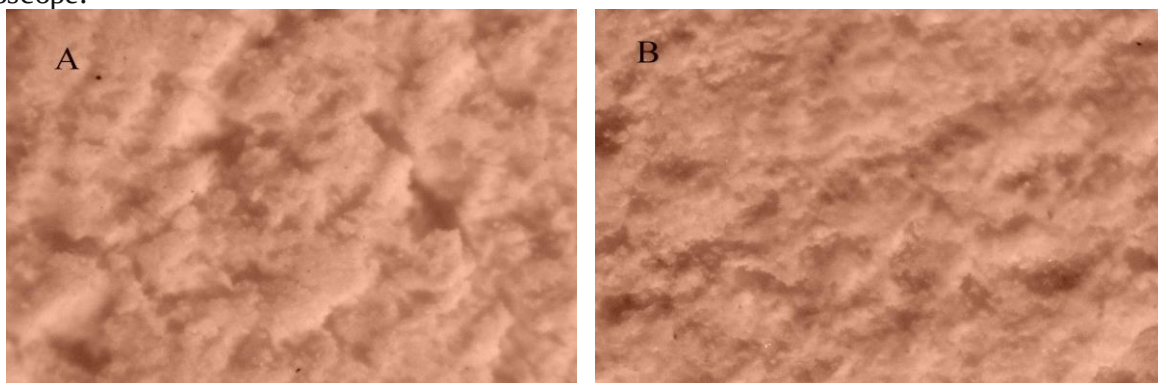


Фиг. 4 Прахови дифрактограми на проби МК1 ÷ МК 4

Високотемпературната полиморфна модификация на кварца, която се появява е α -кристобалит. Продължителното нагряване при температури след 870°C на SiO_2 с голяма чистота не води до образуване на α -тридимит и областта на съществуване на кварца се разширява до 1200°C . При тази температура той се превръща в α -кристобалит. Оказва се, че при взаимодействието между Al_2O_3 и SiO_2 за образуването на мулит, количествата на двата оксида не се изразходват напълно. Остатъкът от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ необратимо се превръща в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Точната температура на този преход трудно може да се определи, тъй като тя е функция от термичното минало на Al_2O_3 до момента на прехода, от съдържанието на примеси и др. В нашият случай приемаме, че този процес протича в температурния интервал $1250\text{-}1350^{\circ}\text{C}$. Понижаването на температурата на синтез на керамиката се дължи на въведената в изходната шихта добавка от TiO_2 (3mass%). По голямо количество на добавката би довело до влошаване свойствата на керамиката - по-конкретно до влошаване на нейните физико - механични показатели.

Изследване на повърхността на керамиката

На фиг. 5 са представени фотографии на повърхността на образците синтезирани с добавяне на 20% порообразувател дървесни стърготини, към изходен чист и отпадъчен корундов прах. Микроскопските изследвания на повърхността на керамичните образци от фиг. 5 са извършени със светлинен микроскоп Celestron 5 MP LCD Deluxe Digital Microscope.



Фиг. 5 Снимка на повърхността на керамичните образци с 20% стърготини - а) МК 2 и б) МК4

Снимките показват, че повърхността на керамиката от отпадъчен оксид (МК4) е по-грапава и по-нехомогенна.

Определяне на основни физикохимични свойства

Определени са по-важните физикохимични показатели на образците, като: водопоглъщаемост (ВП), привидна плътност ($\rho_{пр}$) и привидна (открита) порестост ($\Pi_{пр}$). Резултатите са представени в Таблица 4.

Таблица 4. Основни физикохимични свойства на образците

№ на пробата	ВП, %	$\rho_{пр}$, g/cm ³	$\Pi_{пр}$, %
МК1	68,39	0,96	65,65
МК2	75,40	0,90	67,86
МК3	62,11	1,02	63,35
МК4	67,41	1,0	67,41

Както се вижда от таблица 4 съставите МК2 са с най - висока открита порестост - респ. 67.86 %. При нашите изследвания получаваме сравнително висока открита порестост, с достатъчно добри физикомеханични свойства, благодарение на изгарящата добавка, която въвеждаме. При изгаряне на дървесината се отделят въглеродни оксиди, които водят до получаване на необходимата порестост.

ИЗВОДИ

Синтезирана е високопореста диелектрична керамика чрез използване на два широко разпространени отпадъка - γ - Al_2O_3 от нефтохимическата промишленост и дървесни стърготини от дървообработвателната промишленост.

Като порообразувател са използвани 10 и 20 % дървесни стърготини.

Към изходните шихти е добавен 3% TiO_2 .

РФА показва, че при всички състави преобладаващата фаза е мулит - $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$, $x \approx 0.4$.

Като вторични фази се появяват корунд и кристобалит.

Мулитовата керамика, синтезирана на база чист и отпадъчен γ - Al_2O_3 , с 20 % дървесни стърготини е с най- висок процент открита порестост, респ. 67.86 % и 67. 41% и би могла да намери приложение при производството на кондензорни елементи.

Благодарност

Тази работа е финансово подкрепена от МОН чрез финансиране по линия на Национална научна програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита (ЕПЛИОС)” и Национална научна програма „Млади учени и постдокторанти“, и двете одобрени с решение на МС # 577 / 17.08.2018"

REFERENCES

- Serra, M., Conconi, M., Gauna M., Suárez G., Aglietti E. & Rendtorff N., (2016), Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure, *J. Asian Ceram. Soc.*, 1, 61-67.
- Youmoue, M., Tene Fongang R. T., Sofack J. C., Kamseu E., ChinjeMelo U., Tonle I. K., Leonelli C. & Rossignol S., (2017), Design of ceramic filters using Clay/Sawdust composites: Effect of pore network on the hydraulic permeability, *Ceram. Intern.*, 43, 4496-4507.
- Han,W., Yue Q., Wu S., Zhao Y., Gao B., Li Q. & Wang Y., (2013)Application and advantages of novel clay ceramic particles (CCPs) in an up-flow anaerobic bio-filter (UAF) for wastewater treatment, *Bioresource Techn.* 137, 171-178.
- Sutcu, M. & Akkurt S., (2010), Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 8, 1785-1793.
- Ruíz-Conde, A., Pascual Cosp J., Garzón Garzón E., Morales L., Raigón Pichardo M. & Sánchez-Soto P.J., (2009), *Proc. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy*, Madrid, Spain, November 12-13, 04-15.