

Katarzyna Konopka<sup>1\*</sup>, Przemysław Kubiak<sup>2</sup>, Ewa Bobryk<sup>3</sup>, Mikołaj Szafran<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

<sup>2,4</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

\* Corresponding author. E-mail: kako@inmat.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 18.01.2010

## WPLYW DODATKÓW SPOIW CERAMICZNYCH NA PROCES SPIEKANIA KRZEMIONKI BIOGENICZNEJ

Skąła osadowa o nazwie ziemia okrzemkowa jest efektem nagromadzenia przez tysiące lat panczyków (szkieletów) okrzemek, określanych też nazwą z języka angielskiego diatomity. Diatomity to jednokomórkowe algi obecne w różnym środowisku wodnym o specyficznej strukturze ścian komórkowych, zbudowanych z bezpostaciowej krzemionki ( $\text{SiO}_2$ ) i wyróżniające się różnymi elementami szkieletów, jak wyrostki, żebrzenia i nanorozmiarowe pory. Ziemia okrzemkowa jest również łatwo dostępnym i tanim surowcem, wykorzystywanym jako materiał w budownictwie, na elementy o zwiększonej odporności ściernej, a także jako materiały adsorpcyjne. Jest to także bardzo dobre źródło biogenicznej krzemionki, która może być traktowana jako surowiec wyjściowy do wytwarzania litych materiałów. W szczególności istotne jest opracowanie metod ich konsolidacji oraz dobór parametrów technologicznych procesu spiekania, aby możliwe było zachowanie naturalnie istniejących w panczykach okrzemek porów.

Artykuł przedstawia wyniki eksperymentów konsolidacji diatomitów, a w szczególności analizowano wpływ dodatku spoiw ceramicznych na przebieg procesu spiekania z możliwością zachowania naturalnie występujących w panczykach diatomitów porów. Na podstawie przedstawionych badań można stwierdzić, że zastosowanie spoiw ceramicznych do krzemionki biogenicznej pozwala na uzyskanie spieków już w temperaturze spiekania  $900^\circ\text{C}$ . Mikrostruktury uzyskanych spieków potwierdzają zajście procesu spiekania, polegającego na konsolidacji panczyków diatomitu i częściowego pozamykania naturalnie istniejących w diatomitach porów. Jest to istotne z punktu widzenia technologicznego, ponieważ pozwala na prowadzenie spiekania w stosunkowo niskiej temperaturze, taniej, pochodzenia biogenicznej krzemionki w postaci ziemi okrzemkowej z jednoczesnym możliwym zachowaniem części naturalnie występujących porów w panczykach diatomitów.

Słowa kluczowe: krzemionka biogeniczna, spieki, nanoporowość

### INFLUENCE OF CERAMIC BONDS ON SINTERING PROCESS OF BIOGENIC SILICA

Diatomaceous earth is the sedimentary rock formed by sedimentation of diatoms frustules through thousands of years. Diatoms are unicellular eukaryotic algae, which can be found in almost all aqueous and humid environments. They have unique morphology of skeletons with the pattern such as pores, ridges, areoles and other forms, and their cell walls are made of silica (hydrated silicon dioxide). Because of this specific morphology, diatoms are considered in nanotechnology. On the other hand, the wide application of the diatomaceous earth as building and abrasive materials, fillers and materials used for filtration or insulation results from the fact that this sedimentary rock is available in nature in large quantities and at a low cost. This rock is also easy to possess source of biogenic silica. Because of that diatoms have to be processed and sintered.

The paper presents results of diatoms consolidation experiments. Especially the attention was made of influence the ceramic bonds on sintering process, degree of consolidation and preservation of the nanopores that naturally exist in diatoms. The bulk materials obtained by pressing and sintering were examined by scanning electron microscopy (SEM), the porosity and strength were estimated. Results showed that ceramic bonds help in sintering diatoms, sintered samples obtained at  $900^\circ\text{C}$ . Some naturally existed pores in diatom's frustules were not closed. The results are important for the application of cheap biogenic silica.

Keywords: biogenic silica, sintered material, nanoporosity

### WPROWADZENIE

Skąła osadowa o nazwie ziemia okrzemkowa jest efektem nagromadzenia przez tysiące lat panczyków (szkieletów) okrzemek, określanych też nazwą z języka angielskiego diatomity. Diatomity są jednokomórkowymi algami obecnymi w różnym środowisku wodnym o specy-

ficznej strukturze ścian komórkowych, zbudowanych z bezpostaciowej krzemionki ( $\text{SiO}_2$ ) [1]. W trakcie procesu wygrzewania krzemionka amorficzna przechodzi w postać krystaliczną. Panczyki diatomitów mają charakterystyczną dla danego gatunku morfologię z różno-

rodnymi elementami, jak żebrowania, wyrostki oraz nanorozmiarowe pory, co w szczególności powoduje, że jest ona w centrum zainteresowania nanotechnologii [2, 3]. Ziemia krzemkowa jest również łatwo dostępnym i tanim surowcem, wykorzystywanym jako materiał w budownictwie, na elementy o zwiększonej odporności ściernej, a także jako materiały adsorpcyjne [4]. Jest to również bardzo dobre źródło biogenicznej krzemionki, która może być traktowana jako surowiec wyjściowy do wytwarzania litych materiałów. W szczególności istotne jest opracowanie takich metod ich konsolidacji oraz dobór parametrów technologicznych procesu spiekania, aby możliwe było zachowanie naturalnie istniejących w pancerzykach okrzemek porów. W tym zakresie mieszczą się prezentowane w tym artykule wyniki badań własnych.

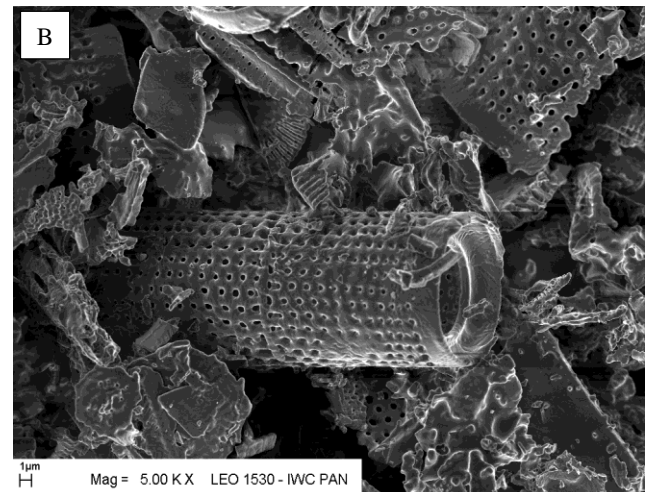
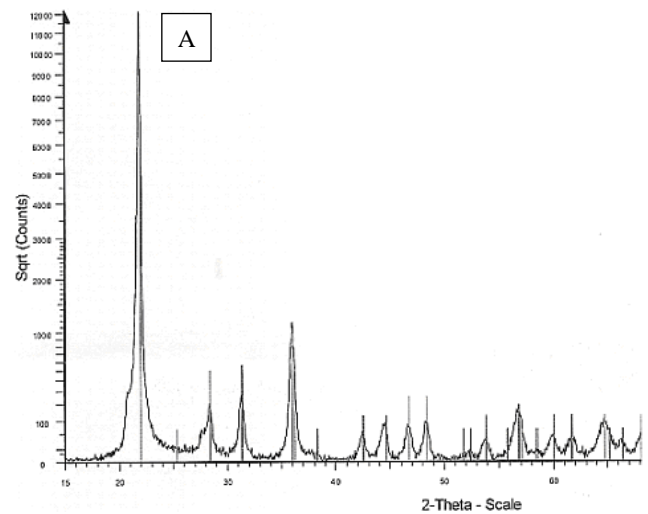
## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA, WYNIKI BADAŃ

Badania przeprowadzono na krzemionce biogenicznej Kieselguhr (Fluka Sigma-Aldrich) o zawartości ok. 98% SiO<sub>2</sub>. Gęstość krzemionki (wysuszonej w  $T = 105^{\circ}\text{C}$ ) zmierzona w piknometrze helowym Accu Pyc II 1340 wynosiła  $2,341 \text{ g/cm}^3 \pm 0,0035 \text{ g/cm}^3$ . Wykorzystując właściwości izotermy BET, zmierzono powierzchnię właściwą okrzemek krystalicznych:  $S_{BET} = 1,1547 \text{ m}^2/\text{g}$ , a następnie, znając wartość tego parametru, obliczono średnicę ziaren proszku:  $d_{BET} = 2,22 \mu\text{m}$ . Badania składu fazowego wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim Philips PW 1830 X-ray. Wyraźne i ostre piki na obrazie dyfraktograficznym (rys. 1A), otrzymane podczas analizy rentgenowskiej, są dowodem na to, że stosowana krzemionka ma strukturę krystaliczną, a położenie tych pików wskazuje, że jest to krystobalit. Postać wyjściową ziaren diatomitu przedstawiono na rysunku 1B. Widoczne są wyraźne, zachowane w całości szkielety diatomitów, przeważającą formą morfologiczną były rurki. Zarówno badania morfologii wyjściowego diatomitu, jak i struktury spieków wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) Carl-Zeiss-LEO1530.

Celem badań było zoptymalizowanie składu, metody formowania i temperatury spiekania materiałów ceramicznych zawierających diatomity tak, aby uzyskane z nich kształtki wykazywały pożądane i zakładane właściwości dla litego materiału, tj. odpowiednie zagęszczenie nadające wysoką wytrzymałość mechaniczną przy jednocześnie zachowanej nanoporowatości pochodzącej z naturalnie obecnych w diatomitach porów.

W technologii ceramiki stosuje się wiele metod formowania: prasowanie, formowanie plastyczne, odlewanie z gęstw wodnych i niewodnych, formowanie termoplastyczne, formowanie wtryskiem, a także inne. Wybór metody formowania jest uwarunkowany kształtem, wielkością oraz żądaną dokładnością wymiarową formowanego wyrobu. Stosowaną metodą do formowania kształtek z okrzemek było prasowanie jednostronne jedno-

osiowe w formie stalowej z wcześniej przygotowanych granulatów.



Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski zastosowanego do badań diatomitu (A) oraz zdjęcie diatomitu, SEM (B)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of diatom (A) and image of diatomit powder, SEM (B)

Metoda, choć jest prosta, posiada jednak wady, takie jak nierównomierne zagęszczenie kształtek czy też brak możliwości uzyskania wyrobów o skomplikowanych kształtach. Polega ona na sprasowaniu proszku ceramicznego w matrycy pod określonym ciśnieniem. Efektem tego procesu są uformowane wypraski o wysokim stopniu zagęszczenia i odpowiedniej wytrzymałości w stanie surowym oraz o stosunkowo dużej dokładności założonych wymiarów i ostrości krawędzi. Dużą zaletą jest mała wilgotność otrzymanych próbek, co pozwala często wyeliminować procesy suszenia. Drugim etapem zapewniającym uzyskanie ostatecznego wyrobu po procesie prasowania jest proces spiekania. Wcześniejsze badania własne [5] wykazały, że krzemionka biogeniczna trudno ulega spiekaniu (powyżej  $1300^{\circ}\text{C}$ ) przy jednoczesnym zaniku porów o wymiarach nano. Dlatego też w celu obniżenia temperatury spiekania zastosowano spoiwa ceramiczne scharakteryzowane poniżej.

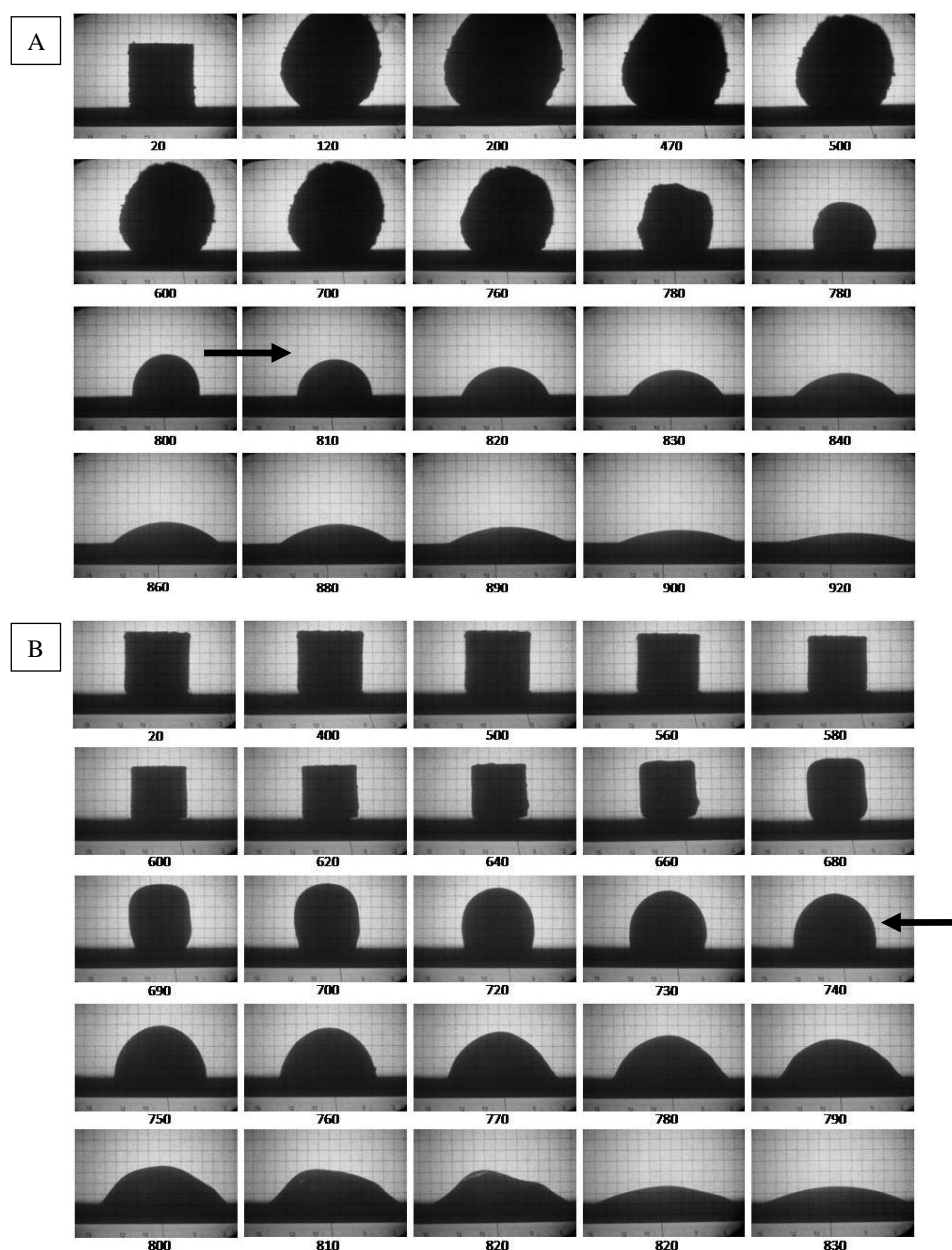
Zastosowano następujące spoiwa ceramiczne:

- szkło wodne sodowe R-150 (ZN-02/Z.Ch. „Rudniki”), stężenie używanego w badaniach roztworu szkła wodnego sodowego wynosiła 40,3%;
- spoiwo szklane z kriolitem; skład: stłuczka szklana (Huta Szkła Okiennego „Szczakowa”), kriolit  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (Kopalnie i Zakłady Przetwórcze Siarki w Tarnobrzegu) oraz kwas borowy  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Fabryka Odczynników Chemicznych w Gliwicach);
- bentonit (Zakłady Górniczo-Metalowe ZĘBIEC S.A. w Zębcu); gęstość używanego w badaniach bentonitu zmierzona w piknometrze helowym wynosiła  $2,387 \text{ g/cm}^3 \pm 0,0016 \text{ g/cm}^3$ .

Dodanie do krzemionki biogenicznej spoiwa ceramicznego ma za zadanie ułatwienie procesu spiekania. Faza ciekła utworzona w trakcie spiekania ze spoiwem

zwilża ziarna krzemionki, ułatwiając w ten sposób proces spiekania. Badania zwilżalności wykonane na mikroskopie grzewczym (w przypadku spoiw: wysuszonego szkła wodnego sodowego i szkła z kriolitem do temperatury  $830^\circ\text{C}$ ) na podłożu krzemionki biogenicznej przedstawiono na rysunku 2.

Dla pierwszego ze spoiw, tj. szkła wodnego, obserwacje zmian w trakcie nagrzewania kształtki szkła wodnego wykazały, że tzw. punkt półkuli identyfikowany z topliwością spoiwa [6] pojawia się w temperaturze  $810^\circ\text{C}$  (na rysunku 2A zdjęcie zaznaczone strzałką). Natomiast dla szkła z kriolitem punkt półkuli pojawia się w niższej temperaturze -  $740^\circ\text{C}$  (na rysunku 2B zdjęcie zaznaczone strzałką). Po przekroczeniu temperatury, w której pojawił się punkt półkuli wraz ze wzrostem temperatury w obu przypadkach, dochodzi do rozplýwa-



Rys. 2. Obrazy z mikroskopu grzewczego: A) szkła wodnego sodowego z powierzchnią płytki spieczonej krzemionki, B) szkła z kriolitem z powierzchnią płytki spieczonej krzemionki

Fig. 2. Images from the heating microscope: A) water-glass solution with the surface of sintered silica plate, B) glass with cryolite with the surface of sintered silica plate

nia spoiw. Jest to istotne ze względu na dobór temperatury spiekania. Na podstawie obserwacji przeprowadzonych w mikroskopie grzewczym do dalszych badań wybrano temperaturę 900°C.

Do wykonania litych materiałów przygotowano trzy zestawy granulatów (oznaczone I, II, III). Diatomit wymieszano ze spoiwem w ilości 5÷10% wag. w stosunku do fazy stałej (tab. 1).

TABELA 1. Rodzaj spoiwa w sporządzonych granulatach  
TABLE 1. Type of binder used in prepared granulates

Nr granulatu	Spoivo	% wag.
I	– roztwór szkła wodnego sodowego	10
II	– roztwór szkła wodnego sodowego	5
	– bentonit	5
III	– spoiwo szklane z kriolitem	5
	– roztwór szkła wodnego sodowego	5

Z tak sporządzonych granulatów przygotowano kształtki cylindryczne o średnicy 10 mm i wysokości ok. 5 mm. Kształtki prasowano jednostronnie na prasie hydraulicznej w formie stalowej pod ciśnieniem 10 MPa. Następnie spiekano je w temperaturze 900°C przez jedną godzinę w piecu Carbolite CWF1300. Spiekanie prowadzono według następującego programu: od temperatury 25 do 150°C wzrost 1°C/min, od 150 do 600°C wzrost 3°C/min, od 600 do 900°C wzrost 5°C/min, przetrzymanie w 900°C - 1 godzina, studzenie z szybkością 5°C/min.

Dla spieczonych kształtek zbadano gęstość pozorną i porowatość otwartą (metodą hydrostatyczną), skurczliwość liniową i objętościową, a także oznaczono wytrzymałość mechaniczną na rozciąganie metodą „testu brazylijskiego”. Wyniki przedstawiono w tabelach 2 i 3 oraz na rysunku 3. Obrazy mikrostruktury spieków zaprezentowano na rysunku 4.

TABELA 2. Wartości średniej gęstości pozornej ( $d_v$ ) i względnej ( $d_{wzg.}$ ) kształtek z krzemionki biogenicznej przed spiekaniem i po spiekaniu w 900°C

TABLE 2. The average values of apparent density ( $d_v$ ) and relative density ( $d_{wzg.}$ ) of the samples before sintering and after sintering at 900°C

Nr granulatu	przed spiekaniem		po spiekaniu	
	$d_v$ , g/cm <sup>3</sup>	$d_{wzg.}$ , %	$d_v$ , g/cm <sup>3</sup>	$d_{wzg.}$ , %
I	1,04	44,23	1,08	46,27
II	1,10	47,19	1,16	49,71
III	1,03	44,11	1,05	44,70

TABELA 3. Charakterystyka spieczonych kształtek w  $T = 900^\circ\text{C}$  ( $S_l$  - skurczliwość liniowa,  $S_v$  - objętościowa,  $N$  - nasiąkliwość wodna i  $P_o$  - porowatość otwarta)

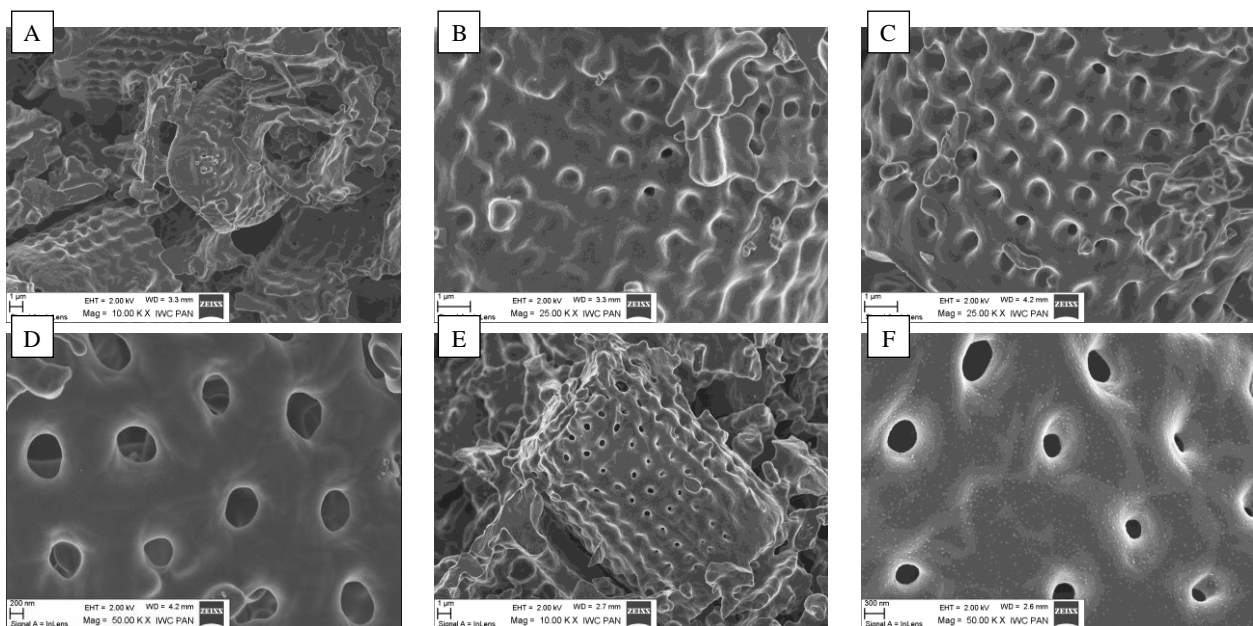
TABLE 3. Characteristics of samples after sintering at 900°C ( $S_l$  - linear contractility,  $S_v$  - volume,  $N$  - water absorption and porosity  $P_o$ )

Nr granulatu	$S_l$ , %	$S_v$ , %	$N$ , %	$P_o$ , %
I	-0,4	1,6	64,9	59,9
II	-1,2	-2,2	61,0	57,5
III	1,4	3,4	54,8	56,1



Rys. 3. Wytrzymałość na rozciąganie wyznaczoną metodą „testu brazylijskiego” spieczonych kształtek w 900°C (granulaty I, II, III)

Fig. 3. Tensile strength estimated from the „brazilian test” for samples sintering at = 900°C (granules I, II, III)



Rys. 4. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego spieków: spiek wykonany z granulatu I (A, B); spiek wykonany z granulatu II (C, D); spiek wykonany z granulatu III (E, F)

Fig. 4. SEM images of sintered samples: made of granulate I (A, B); made of granulate II (C, D); made of granulate III (E, F)

W mikrostrukturach spieków ujawniają się pancerzyki diatomitów, widoczne są zarówno całe diatomity z zachowanymi kształtami (rys. 4E), jak i tylko ich fragmenty (rys. 4A). Widoczne są także fragmenty pancerzyków okrzemek zarówno z pozamykanymi porami (rys. 4B, C), jak i porami, które nie uległy zamknięciu w procesie spiekania (rys. 4C, E).

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania potwierdziły, że okrzemki są materiałem trudnym do formowania, co jest wynikiem ich specyficznej morfologii. Dla zastosowanych spoiw ceramicznych oraz ciśnienia prasowania surowe kształtki były zwarte, bez widocznych spękań, co oznacza dobrze dobraną metodę konsolidacji granulatów po-przez ich prasowanie jednostronne w formie stalowej.

Proces spiekania w temperaturze 900°C zapewnił spieczenie granulatów. Należy jednak zauważyć, że dla każdego z zastosowanych spoiw spieki charakteryzowały się wysoką porowatością otwartą (około 60%) oraz nasiąkliwością (55÷65%). Najlepszymi właściwościami mechanicznymi charakteryzowały się spieki wykonane z I granulatu, tj. z dodatkiem roztworu szkła wodnego sodowego.

Na podstawie przedstawionych badań można stwierdzić, że zastosowanie spoiw ceramicznych w procesie spiekania krzemionki biogenicznej pozwala na uzyskanie spieków o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie już po spiekaniu w temperaturze 900°C. Mikrostruktury uzyskanych spieków potwierdzają zajście procesu spiekania, połączenia pancerzyków diatomitu oraz tylko częś-

ciowego pozamykania naturalnie istniejących w diatomitach porów. Jest to istotne z punktu widzenia technologicznego, ponieważ pozwala na prowadzenie spiekania w stosunkowo niskiej temperaturze, taniej, biogenicznej krzemionki z jednoczesnym możliwym zachowaniem części naturalnie występujących porów w pancerzykach diatomitów.

## Podziękowania

*Praca naukowa finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy nr N N 507 438834.*

## LITERATURA

- [1] Round F.E., Mann D.G., *The Diatoms Biology and Morphology of the Genera*, Cambridge University Press, 1990.
- [2] Gordon R., Losic D., Tiffany M.A. i in., *The glass menagerie: diatoms for novel applications in nanotechnology*, *Trends in Biotechnology* 2008, 27, 2, 116-127.
- [3] Drum R.W., Gordon R., *Star Trek replicators and diatom nanotechnology*, *Trends in Biotechnology* 2003, 21, 8, 235-328.
- [4] Stroermer E.F., Smol J.P., *The Diatoms: Applications for the Environmental and Earth Sciences*, Cambridge University Press 2001.
- [5] Konopka K., Szafran M., Bobryk E., Danelska A., *Investigation of compaction of diatoms by die pressing and slip casting method*, *Proceedings of I Symposium „Functional and Structural Ceramics and Ceramic matrix composites (CCMC)”*, EMRS, Warszawa, Poland, 15-19 września 2008, 311-318.
- [6] Szafran M., *Makroskopowe i mikroskopowe aspekty projektowania ceramicznych tworzyw porowatych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.