

Diss. ETH Nr. 13404

Quellfähige Polymerbinder in Aluminiumoxid – Suspensionen

Abhandlung zur Erlangung des Titels
DOKTORIN DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

Vorgelegt von
DANIELA HESSELBARTH
Ing. Slowakische Technische Universität
Geboren am 23. Februar 1969
in Bratislava (Slowakische Republik)

ANGENOMMEN AUF ANTRAG VON
Prof. Dr. L.J. Gauckler, Referent
Dr. T. Graule, Koreferent

ZÜRICH 1999

Zusammenfassung

Für die Herstellung hochfester, komplex geformter Keramikbauteile wurde in den letzten Jahren ein neues Formgebungsverfahren entwickelt, das *Direct Coagulation Casting, DCC*. Dabei werden hochfeststoffhaltige, wässrige Pulversuspensionen durch eine enzymatisch kontrollierte Reaktion destabilisiert und verfestigt. Die Koagulation kann entweder durch eine Verschiebung des pH-Wertes der Suspension (ΔpH) oder durch eine Erhöhung der Ionenstärke (ΔI) in der Suspension durchgeführt werden.

Die mechanischen Eigenschaften koagulierter Teilchensysteme sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Dabei wurde Aluminiumoxid in Wasser in Verbindung mit dem Enzym-Substrat-System Harnstoff-Urease verwendet. Es wurde gefunden, dass die mechanischen Eigenschaften der viskoelastischen Formkörper massgeblich durch die Reaktionsführung bestimmt werden.

Im ersten Teil der Arbeit wurde das Fließverhalten der Suspensionen vor und während der Koagulation rheologisch untersucht. Weiterhin wurde die Festigkeit der nassen Grünkörper in Abhängigkeit von der verwendeten Koagulationsmethode (ΔpH oder ΔI), des Feststoffgehaltes, der Konzentrationen von Harnstoff und Urease sowie der Koagulationsdauer untersucht. Im Falle der ΔpH -Koagulation erreichen die Grünkörper eine Druckfestigkeit von etwa 10 kPa, während die Grünkörper nach der ΔI -Koagulation eine Endfestigkeit von 100 kPa aufweisen.

Dabei wurde festgestellt, dass die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Feststoffgehalt nicht stetig ist. Bei einem Feststoffgehalt von etwa 55 vol % befindet sich eine Unstetigkeit. Die Teilchen in der stabilisierten Suspension weisen oberhalb dieses Feststoffgehaltes eine geordnete Struktur auf. Diese Struktur beeinflusst auch die mechanischen Eigenschaften der koagulierten Teilchensysteme. Bei der schnell verlaufenden ΔpH -Koagulation wird die Struktur „eingefroren“ und tritt somit im koagulierten Körper auf. Während der langsam ablaufenden ΔI -Koagulation kann die Struktur durch Umordnungsprozesse grösstenteils verloren gehen oder macht sich erst bei sehr hohem Feststoffgehalt bemerkbar.

Im zweiten Teil der Arbeit wird gezeigt, wie die mechanischen Eigenschaften der durch ΔpH destabilisierten Al_2O_3 -Suspensionen durch zusätzliche, in die Suspension eingebrachte schwellfähige Polymere (*Alkali Soluble Swellable Thickeners, AST*) beeinflusst werden können. Während der Koagulation schwellen diese Polymere und verfestigen so die nassen Keramikformkörper. Die Druckfestigkeit erhöht sich auf bis zu 150 kPa, also um das 15 fache im Vergleich zu Suspensionen ohne Polymere. Die Abhängigkeit der Grünfestigkeit von den verschiedenen Parametern der Destabilisierung und die Wirkung der Polymere wurden konsistent mit dem Modell der *Force chains*, Ketten kraftübertragender Teilchen im Gefüge granularer Körper, erklärt.

In dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften destabilisierter, viskoelastischer Festkörper sowohl vom Feststoffgehalt und von der Reaktionsführung als auch von der Teilchenstruktur der stabilisierten Suspension bestimmt werden. Die in der Suspension ablaufende Enzymreaktion erlaubt dabei die Ausbildung des Gefüges während des flüssig–fest–Überganges ohne äussere Störungen. In technologischer Hinsicht erlauben die gezeigten Möglichkeiten die Erhöhung der Festigkeit nasser keramischer Grünkörper durch unterschiedliche Reaktionsführung und durch schwellfähige Polymere. Dies eröffnet für keramische Formgebungsmethoden, wie das *DCC*-Verfahren, eine erheblich grössere Prozesssicherheit und Anwendungsbreite.

Summary

In recent years, a new ceramic forming method, named *Direct Coagulation Casting (DCC)*, was developed. It is based on the enzymatically controlled destabilization of high solids loading particles suspensions. The coagulation can be performed either by pH shift (ΔpH), or by increasing the ionic strength in the suspension (ΔI).

The aim of this work is to characterize the mechanical properties of coagulated particle systems. In this work, aqueous Al_2O_3 suspensions are used as a model system together with the substrate–enzyme system urea–urease for the coagulation reactions. In the first part of the study, the viscosity of the suspensions was investigated before and during the coagulation. The yield strength of the coagulated particle system was investigated in dependence of the reaction pathway, the solid content of the suspension, and the coagulation kinetics. For ΔpH –coagulation, the yield strength reaches values of about 10 kPa, whereas ΔI –coagulated systems show yielding at about 100 kPa.

The mechanical properties of the suspensions were found to vary in a discontinuous manner with the solid content. The functional dependence shows a discontinuity at a solid content of the suspension of about 55 vol %. At this point, the structure of the particles in the suspension changes from being random to some degree of order. This change in structure has a significant influence on the mechanical properties of the coagulated state as well. During the fast ΔpH –coagulation, the structure of the stabilized suspension is „frozen“ and, in consequence, is still present in the coagulated body. During the slow ΔI –coagulation, the particle structure may rearrange. This rearrangement is also responsible for the higher yield strength.

In the second part of the work it is shown how the addition of small amounts of swellable polymers can influence the mechanical properties of ΔpH –coagulated particle systems. These polymers swell during the coagulation and strengthen the coagulated particle network. The wet green strength reaches 150 kPa, which is about 15 times higher than the yield strength without the use of these polymers. The strengthening effect could be attributed to the swelling of the polymers. The dependence of the yield strength on several parameters of the destabilization as well as the influence of the swellable polymers were explained consistently with the model of the so–called *force chains*, chains of force transmitting particles, which are responsible for load transport in granular media.

In this work, it was shown for the first time, how the mechanical properties of destabilized colloidal particle systems depend on solids content and destabilization pathway. The enzyme catalyzed reactions investigated in this study allow the development of the microstructure during the liquid–solid transition to occur without disturbance. On the other hand, new possibilities were opened up to influence the yield strength of coagulated ceramic green bodies by the addition of swellable polymers. This gives a higher process security and a larger application range to new ceramic forming techniques such as the DCC method.