

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **221462**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **399316**

(22) Data zgłoszenia: **25.05.2012**

(51) Int.Cl.

C04B 35/632 (2006.01)

C04B 35/00 (2006.01)

B28B 1/26 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania elementów ceramicznych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.12.2013 BUP 25/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.04.2016 WUP 04/16

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PAULINA WIECIŃSKA, Warszawa, PL
MIKOŁAJ SZAFRAN, Piaseczno, PL
THOMAS GRAULE, Schaffhausen, CH**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Grażyna Padée

PL 221462 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób formowania elementów ceramicznych z takich proszków jak: tlenek glinu, tlenek cyrkonu, tlenek cynku, mullit, węgiel krzemu, azotek krzemu metodami opartymi na układach koloidalnych o niskiej toksyczności.

Wśród metod formowania elementów ceramicznych opartych na układach koloidalnych w literaturze naukowej i patentowej można wyróżnić m.in. procesy odlewania żelowego (ang. gelcasting) oraz żelowego odlewania folii (ang. gel-tape casting). Pierwsze opublikowane prace nad wykorzystaniem metody odlewania żelowego w formowaniu proszków ceramicznych pojawiły się w 1990 roku (Janney M.A., *Patent USA* 4 894 194, 1990, Young A.C., Omatete O.O., Janney M.A., Menchhofer P.A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74; 612–618; 1991). W ciągu kolejnych lat metoda ta była intensywnie rozwijana, co doprowadziło m.in. do opracowania nowego sposobu odlewania cienkich folii ceramicznych, z wykorzystaniem procesu żelowania charakterystycznego dla wspomnianej metody gelcasting (Santacruz I., Gutierrez C.A., Nieto M.I., Rodrigo M., *Mat. Res. Bull.*, 37; 671–682; 2002). Ważną rolę w formowaniu elementów ceramicznych o skomplikowanej geometrii metodą odlewania żelowego oraz cienkich folii metodą żelowego odlewania folii pełni dobór odpowiedniego monomeru, który będzie rozpuszczalny w wodzie i, w wyniku przeprowadzonej *in situ* reakcji polimeryzacji, utworzy makromolekularne usieciowanie łączące cząstki ceramiczne w skonsolidowany wyrób. W literaturze naukowej przedstawione są rozwiązania, w którym jako monomery organiczne stosuje się m.in.: akryloamid, metakryloamid, akrylan 2-hydroksyetylu (Hu Y., Wang Z. Lu J., *J. Non-Cryst. Sol.* 354; 1285–1289; 2008, Ortega F.S., Sepulveda P., Pandolfelli Y.C., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22; 1395; 2002, Ma L.G., Huang Y., Yang J.L., Le H.R., Sun Y., *Ceram. Int.*, 32; 93–98; 2006). Powyższe związki wymagają stosowania dodatkowo zewnętrznego środka sieciującego. Usieciowana forma polimeru wpływa na ogół na wzrost wytrzymałości mechanicznej materiałów ceramicznych formowanych metodą odlewania żelowego. Jako środki sieciujące powszechnie stosuje się N,N'-metylenobisakryloamid lub diakrylan glikolu poli(oksyetylenowego).

Aby reakcja polimeryzacji zaszła w prawidłowy sposób, konieczne jest zastosowanie inicjatora oraz aktywatora polimeryzacji. Najczęściej stosowanym układem inicjującym reakcję polimeryzacji, rozpuszczalnym w wodzie jest N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina (aktywator) i nadsiarcczan amonu (inicjator), co przedstawione jest w wielu publikacjach (m.in. Ganesh I., Olhero S.M., Torres P.M.C., Alves F.J., Ferreira J.M.F., *J. Eur. Ceram. Soc.* 29; 1393–1401; 2009 oraz Xiang J., Xie Z., Huang Y., *Ceram. Int.* 28; 17–22; 2002). Zastosowanie N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy wiąże się z pewnymi zagrożeniami, wynikającymi z faktu, że jest to związek wysoce łatwopalny, o nieprzyjemnym zapachu, działa szkodliwie przez drogi oddechowe i powoduje poparzenia. Ponadto, z technologicznego punktu widzenia, N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina ma niekorzystny wpływ na stabilność niektórych ceramicznych mas lejnych. Wynika to z zasadowego pH aminy, wpływającego na obniżenie potencjału zeta zawiesiny, a więc jej koagulację. Dodatek nawet 1% wag N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy do mas lejnych wybranych proszków ceramicznych sprawia, że dobrze upłynniona zawiesina staje się pastą, której nie można już odlać do form.

Problem ten został rozwiązany dzięki zastosowaniu nowego aktywatora polimeryzacji, którym jest kwas L-askorbinowy.

Sposób wytwarzania elementów ceramicznych polegający na zmieszaniu proszku ceramicznego w ilości 70–85 cz. wag. i wody w ilości 15–30 cz. wag, wraz z następującymi składnikami masy lejnej w ilościach odnoszących się do masy proszku ceramicznego, monomerem organicznym w ilości 0,5–10 cz. wag., upłynniaczem w ilości 0,10–1,0 cz. wag., inicjatorem w ilości 0,5–7,0 cz. wag. i aktywatorem w ilości 0,01–0,1 cz. wag. oraz ewentualnie środkami powierzchniowo czynnymi w ilości 0,01–0,1 cz. wag., a następnie wylaniu odpowiedniej, jednorodnej masy ceramicznej do formy lub na gładkie podłoże, spolimeryzowaniu, a po wyjęciu kształtki z formy lub zdjęciu folii z podłoża wysuszeniu, wypaleniu i spiekaniu, według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako aktywator stosuje się kwas L-askorbinowy.

Jako proszek ceramiczny korzystnie stosuje się Al_2O_3 i/lub ZrO_2 i/lub SiC i/lub Si_3N_4 i/lub mullit i/lub ZnO. Jako monomer można stosować akrylany, takie jak akryloamid, metakryloamid, akrylan 2-hydroksyetylu, ale najkorzystniej stosuje się 3-O-akryloilo-D-glukozę lub akryloilowe pochodne sacharydów. Jako upłynniacz korzystnie stosuje się mieszaninę kwasu cytrynowego i wodorocytrynianu diamonu lub cytrynianu triamonu lub poliakrylan amonu lub poli(metakrylan sodu) lub sól amonową poli(kwasu metakrylowego). Jako inicjator najkorzystniej stosuje się nadsiarcczan amonu.

Najkorzystniej elementy ceramiczne wytwarza się stosując jako monomer 3-O-akryloilo-D-glukozę lub akryloilowe pochodne sacharydów, a jako inicjator nadsiarczan amonu.

Elementy ceramiczne z Al_2O_3 spieka się w temperaturze 1300–1700°C, elementy ceramiczne z ZrO_2 spieka się w temperaturze 1400–1600°C, elementy ceramiczne z SiC spieka się w temperaturze 2100–2200°C, elementy ceramiczne z mullitu spieka się w temperaturze 1300–1600°C, a elementy ceramiczne z Si_3N_4 spieka się pod ciśnieniem 20–50 MPa w temperaturze 1650–1750°C.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie surowego, a następnie spieczonego elementu ceramicznego o skomplikowanej geometrii lub cienkiej folii ceramicznej z wykorzystaniem kwasu L-askorbinowego jako rozpuszczalnego w wodzie i nietoksycznego aktywatora. Aktywator ma korzystny wpływ na stabilność ceramicznych mas lejnych. W przypadku proszków ceramicznych, dla których wartość pH punktu izoelektrycznego jest w przedziale $\text{pH} > 5$ (np. Al_2O_3 , ZrO_2 , mullit) dodatek kwasu L-askorbinowego powoduje obniżenie pH zawiesiny, a tym samym przejście w stronę wyższych wartości potencjału zeta, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia stabilności zawiesiny. W korzystnej wersji wynalazku jako monomer organiczny stosuje się 3-O-akryloilo-D-glukozę oraz akryloilowe pochodne cukrów, czyli związki otrzymane na bazie sacharydów, a więc substancji nietoksycznych i niezawierających atomów azotu w cząsteczce (Bednarek P., Szafran M., Sakka Y., Mizerski T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30; 1795–1801; 2010). Monomery te dodatkowo nie wymagają stosowania zewnętrznego środka sieciującego, co zmniejsza ilość substancji stosowanych podczas formowania. Jest to o tyle istotne, gdyż im mniej jest dodatków organicznych, tym proces technologiczny jest tańszy, a podczas procesu wypalania wydziela się mniej gazów. Zastosowanie według wynalazku kwasu L-askorbinowego, który jest pochodną glukozy, monomerów organicznych na bazie sacharydów pozwala na wyeliminowanie ze składu zawiesin ceramicznych toksycznych i niebezpiecznych substancji.

W najkorzystniejszej wersji wynalazku zarówno monomer organiczny, upłynniacz, aktywator i inicjator polimeryzacji są związkami niskotoksycznymi.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d 1.

W formowaniu proszków ceramicznych z Al_2O_3 metodą odlewania żelowego zastosowano jako aktywator kwas L-askorbinowy oraz monomer 3-O-akryloilo-D-glukozę. Sporządzono ceramiczną masę lejną zawierającą 100,0 g Al_2O_3 o średniej wielkości ziarna 0,21 μm , łącznie 17,5 g wody, 6,0 g wodnego 50% roztworu 3-O-akryloilo-D-glukozy, 0,14 g wodorocytrynianu diamonu, 0,10 g kwasu cytrynowego oraz 0,03 g kwasu L-askorbinowego. Masę mieszano w młynie kulowym przez 1,5 godziny, a następnie odpowietrzano ją pod obniżonym ciśnieniem 10 hPa przez 15 min. Uzyskana masa lejna charakteryzowała się niską lepkością, wynoszącą 520 mPas przy szybkości ścinania wynoszącej 100 s^{-1} .

Następnie do odpowietrzonej masy lejnej dodano 0,7 g 1% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu i mieszano przez kolejne 5 min. Otrzymaną zawiesinę wiano do form z PVC. Proces polimeryzacji *in situ* przebiegał w temperaturze 25°C przez 12 godzin. Otrzymane kształtki suszono przez 24 h w temperaturze 50°C, a następnie poddano procesowi wypalania polimerowego spoiwa i spiekania w temperaturze 1400°C/2h.

Uzyskane kształtki w stanie surowym charakteryzowały się gęstością względną 56,0%.

Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się gęstością względną 98,7%.

P r z y k ł a d 2.

W formowaniu proszków ceramicznych z ZrO_2 metodą żelowego odlewania folii zastosowano jako aktywator kwas L-askorbinowy oraz monomer 3-O-akryloilo-D-glukozę. Sporządzono ceramiczną masę lejną zawierającą 100,0 g ZrO_2 o średniej wielkości ziarna 0,17 μm , łącznie 18,0 g wody, 10,0 g wodnego 50% roztworu 3-O-akryloilo-D-glukozy, 0,30 g wodorocytrynianu diamonu oraz 0,03 g kwasu L-askorbinowego. Masę mieszano w młynie kulowym przez 1,5 godziny, a następnie odpowietrzano ją pod obniżonym ciśnieniem 10 hPa przez 15 min. Uzyskana masa lejna charakteryzowała się niską lepkością, wynoszącą 176 mPas przy szybkości ścinania wynoszącej 100 s^{-1} .

Następnie do odpowietrzonej masy lejnej dodano 1,0 g 10% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu i mieszano przez kolejne 5 min. Z otrzymanej zawiesiny odlano dwie folie o grubości 508 μm i 1270 μm . Proces polimeryzacji *in situ* przebiegał w temperaturze 25°C przez 12 godzin. Otrzymane folie poddano procesowi wypalania polimerowego spoiwa i spiekania w temperaturze 1500°C/1h.

Uzyskane folie w stanie surowym charakteryzowały się gęstością względną 54,3%.

Uzyskane folie po spiekaniu charakteryzowały się gęstością względną 98,3%.

Przykład 3.

W formowaniu proszków ceramicznych z SiC metodą odlewania żelowego zastosowano jako aktywator kwas L-askorbinowy oraz monomer 3-O-akryloilo-D-glukozę.

Sporządzono ceramiczną masę lejną zawierającą 100,0 g SiC o średniej wielkości ziarna 0,9 μm , łącznie 31,5 g wody, 5,0 g 3-O-akryloilo-D-glukozy, 0,2 g poli(akrylanu amonu) oraz 0,03 g kwasu L-askorbinowego. Masę mieszano w młynie kulowym przez 1,5 godziny, a następnie odpowietrzano ją pod obniżonym ciśnieniem 10 hPa przez 15 min. Do odpowietrzonej masy lejnej dodano 2,0 g 10% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu i mieszano przez kolejne 5 min. Otrzymaną zawiesinę wlało do form z PVC. Proces polimeryzacji *in situ* przebiegał w temperaturze 25°C przez 12 godzin. Otrzymane kształtki suszono przez 24 h w temperaturze 60°C, a następnie poddano procesowi wypalania polimerowego spoiwa i spiekania w temperaturze 2200°C/2h.

Uzyskane kształtki w stanie surowym charakteryzowały się gęstością względną 56,1%.

Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się gęstością względną 97,0%.

Przykład 4.

W formowaniu proszków ceramicznych z Al_2O_3 metodą żelowego odlewania folii zastosowano jako aktywator kwas L-askorbinowy oraz monomer 1-O-akryloilo-D-fruktozę. Sporządzono ceramiczną masę lejną zawierającą 100,0 g Al_2O_3 o średniej wielkości ziarna 0,5 μm , łącznie 18,0 g wody, 6,0 g 1-O-akryloilo-D-fruktozy w postaci 50% wodnego roztworu, 0,14 g wodorocytrynianu diamonu, 0,10 g kwasu cytrynowego oraz 0,03 g kwasu L-askorbinowego. Masę mieszano w młynie kulowym przez 1,5 godziny, a następnie odpowietrzano ją pod obniżonym ciśnieniem 10 hPa przez 15 min. Uzyskana masa lejna charakteryzowała się niską lepkością, wynoszącą 352 mPas przy szybkości ścinania wynoszącej 100 s^{-1} .

Następnie do odpowietrzonej masy lejnej dodano 0,8 g 10% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu i mieszano przez kolejne 5 min. Z otrzymanej zawiesiny odlano dwie folie o grubości 508 μm i 762 μm . Proces polimeryzacji *in situ* przebiegał w temperaturze 25°C przez 12 godzin. Otrzymane folie poddano procesowi wypalania polimerowego spoiwa i spiekania w temperaturze 1550°C/1h.

Uzyskane folie w stanie surowym charakteryzowały się gęstością względną 55,2%.

Uzyskane folie po spiekaniu charakteryzowały się gęstością względną 98,5%.

Przykład 5. porównawczy.

W formowaniu proszków ceramicznych z Al_2O_3 zastosowano jako aktywator N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę oraz monomer 3-O-akryloilo-D-glukozę. Sporządzono ceramiczną masę lejną zawierającą 100,0 g Al_2O_3 o średniej wielkości ziarna 0,21 μm , łącznie 42,0 g wody, 5,0 g 3-O-akryloilo-D-glukozy w postaci 50% wodnego roztworu oraz 0,03 g N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy. Masę mieszano w młynie kulowym przez 1,5 godziny. Nie udało się uzyskać masy lejnej o niskiej lepkości, lecz masę o konsystencji pasty.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elementów ceramicznych polegający na zmieszaniu proszku ceramicznego w ilości 70–85 cz. wag. i wody w ilości 15–30 cz. wag. wraz z następującymi składnikami masy lejnej w ilościach odnoszących się do masy proszku ceramicznego: monomerem organicznym w ilości 0,5–10 cz. wag., upłynniaczem w ilości 0,10–1,0 cz. wag., inicjatorem w ilości 0,5–7,0 cz. wag. i aktywatorem w ilości 0,01–0,1 cz. wag. oraz ewentualnie środkami powierzchniowo czynnymi w ilości 0,01–0,1 cz. wag., a następnie wylaniu odpowietrzonej, jednorodnej masy ceramicznej do formy lub na gładkie podłoże, spolimeryzowaniu, a po wyjęciu kształtki z formy lub zdjęciu folii z podłoża wysuszeniu, wypaleniu i spiekaniu, **znamienny tym**, że jako aktywator stosuje się kwas L-askorbinowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako proszek ceramiczny stosuje się Al_2O_3 i/lub ZrO_2 i/lub SiC i/lub Si_3N_4 i/lub mullit i/lub ZnO.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomer stosuje się 3-O-akryloilo-D-glukozę lub akryloilowe pochodne sacharydów.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako upłynniacz stosuje się mieszaninę kwasu cytrynowego i wodorocytrynianu diamonu lub cytrynianu triamonu lub poliakrylan amonu lub poli(metakrylan sodu) lub sól amonową poli(kwasu metakrylowego).

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się nadsiarczan amonu.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kształtki z Al_2O_3 spieka się w temperaturze 1300–1700°C.

7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kształtki z ZrO_2 spieka się w temperaturze 1400–1600°C.

8. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kształtki z SiC spieka się w temperaturze 2100–2200°C.

9. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kształtki z mullitu spieka się w temperaturze 1300–1600°C.

10. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kształtki z Si_3N_4 spieka się pod ciśnieniem 20–50 MPa w temperaturze 1650–1750°C.

