

Sposób otrzymywania tworzyw ceramicznych metodą odlewania żelowego

Przedmiotem zgłoszenia patentowego jest sposób otrzymywania tworzyw ceramicznych metodą odlewania żelowego (ang. *gelcasting*), pozwalający na zwiększenie stężenia fazy stałej w zawieszynie ceramicznej, a co za tym idzie poprawę właściwości tworzyw w stanie surowym i po spiekaniu, oraz dodatkowo zminimalizowanie negatywnego efektu inhibicji tlenowej i rozwarstwiania się wyrobów ceramicznych w stanie surowym.

Stężenie fazy stałej w ceramicznej masie leejnej jest o tyle istotne, że wpływa ono na stopień i jednorodność zagęszczenia materiału w stanie surowym, a co za tym idzie na jakość finalnego materiału po obróbce wysokotemperaturowej. Z tego względu coraz więcej uwagi poświęca się metodom formowania proszków ceramicznych opartym na układach koloidalnych, w których jednym z etapów jest przygotowanie stabilnej ceramicznej masy leejnej. Jedną z takich metod jest odlewanie żelowe (ang. *gelcasting*), które służy do otrzymywania materiałów ceramicznych o skomplikowanym kształcie i wysokiej jednorodności zagęszczenia bez stosowania kosztownej aparatury ciśnieniowej. Głównym założeniem metody jest przeprowadzenie wewnątrz ceramicznej masy leejnej kontrolowanej reakcji polimeryzacji monomeru organicznego, stanowiącego niewielki udział procentowy w stosunku do ilości proszku ceramicznego, w wyniku czego powstaje związek wielocząsteczkowy o strukturze liniowej lub usieciowanej. Powstała sieć polimerowa konsoliduje cząstki proszku ceramicznego, co pozwala na uzyskanie odlewu odwzorowującego skomplikowany kształt formy. W procesie tym przygotowuje się masę leejną składającą się z fazy dyspergującej, którą stanowi rozpuszczalnik organiczny lub nieorganiczny wraz z monomerem i upłynniaczem oraz fazy rozproszonej – proszku ceramicznego [Szafran M., Bednarek P., Jach D., *Formowanie tworzyw ceramicznych metodą „gelcasting”*, Materiały Ceramiczne, 1 (2007) 17-25]. Ze względów technologicznych pożądane jest stosowanie jako rozpuszczalnika wody, gdyż pozwala to na zmniejszenie kosztów i eliminuje konieczność pracy z toksycznymi rozpuszczalnikami. Zawieszinę miesza się na przykład w planetarnym młynie kulowym. Po procesie homogenizacji mieszaninę odgazowuje się i dodaje środka inicjującego powstawanie wolnych rodników. Tak przygotowaną masę wlewa się do wcześniej przygotowanych form, gdzie zachodzi proces polimeryzacji. Po zżelowaniu i wysuszeniu kształtek poddaje się je procesowi spiekania w odpowiednio dobranych warunkach. Główną zaletą metody *gelcasting* jest możliwość

otrzymywania jednorodnych kształtek o skomplikowanej geometrii przy niewielkim nakładzie finansowym. W procesie tym można wytwarzać takie elementy jak: wirniki turbin, łopatki turbin, tygle, płytki półprzewodzące, części samochodów [Omatete O.O., Janney M.A., Nunn S.D., *Gelcasting: from laboratory development toward industrial production*, Journal of the European Ceramic Society, 17 (1997) 407-413].

W literaturze można znaleźć przykłady zastosowania metody gelcasting (odlewanie żelowe) dla różnych proszków ceramicznych. Jednak w większości prac stężenie fazy stałej w otrzymywanych masach lejnych nie było wystarczająco wysokie. Przykładowo dla kompozytów ZTA (tlenek glinu wzmacniany tlenkiem cyrkonu ang. *zirconia toughened alumina*) stężenie mieszaniny proszków w zawiesinie nie przekracza 50%_{obj} (czyli około 80 cz. wag.). [Zhang C., Yang J., Qiu T., Guo J., *Preparation of ZTA ceramic by aqueous gelcasting with a low-toxic monomer DMAA*, Ceramics International 38 (2012) 3063–3068], dla nanometrycznego tlenku cyrkonu stężenie mieszaniny proszków w zawiesinie nie przekracza 45%_{obj} (czyli około 83 cz. wag.). [Liu G., Attallah M.M., Jiang Y., Button T.W., *Rheological characterization and shape control in gel-casting of nano-sized zirconia powders*, Ceramics International 40 (2014) 14405–14412], natomiast dla węgliku krzemu stężenie nie przekracza 40%_{obj} (czyli około 68 cz. wag.). [Pochwała T., Psiuk B., *Tworzywa ceramiczne z węgliku krzemu otrzymywane metodą gelcasting*, Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych 20 (2015) 58–67]. W literaturze naukowej dotyczącej materiałów ceramicznych często stosuje się „procent objętościowy” (%_{obj}) przy opisie stężenia fazy stałej w zawiesinach, ponieważ proszki ceramiczne znacznie różnią się gęstością. Przykładowo, gęstość ZrO₂ wynosi 5,8-6,0 g/cm³, a gęstość SiC 3,2 g/cm³. Zatem 80 cz. wag. ZrO₂ zajmowałoby 40%_{obj} zawiesiny, a 80 cz. wag. SiC 56%_{obj} zawiesiny. W celu zwiększenia stężenia proszków w zawiesinach dąży się do udoskonalenia składu masy lejnej poprzez stosowanie nowych, dotychczas nie stosowanych dodatków organicznych, takich jak monomery organiczne, upłynniacze itp.

Pierwszym szeroko przebadanym i stosowanym monomerem był akryloamid. Niestety mimo wielu zalet jest on związkiem toksycznym oraz prawdopodobnie kancerogennym. Dodatkowo, rozkłada się podczas procesów wysokotemperaturowych do szkodliwych dla atmosfery tlenków azotu. Z tego powodu wielu badaczy zrezygnowało ze stosowania tego monomeru i prowadziło badania nad poszukiwaniem nowych, lepszych wodorozpuszczalnych monomerów, które dodatkowo byłyby niskotoksyczne. Z tej grupy związków najpowszechniej stosowany jest akrylan 2-hydroksyetylu [Ma L.G., Huang Y., Yang J.L., Le H.R., Sun Y., *Control of the inner stresses in ceramic green bodies formed by gelcasting*,

Ceramic International, 32 (2006) 93-98], który niestety jest podatny na negatywny wpływ inhibicji tlenowej podczas procesu polimeryzacji. Innym przykładem akrylanu stosowanego w metodzie odlewania żelowego, jest akrylan 2-karboksyetylu, który pozwala zminimalizować negatywny wpływ inhibicji tlenowej, natomiast umożliwia otrzymanie masy lejnnej z Al_2O_3 o mikrometrycznej wielkości cząstek o stężeniu fazy stałej nie większej niż 55%_{obj} (czyli około 82,7 cz. wag.). [Pietrzak E., Wiecinska P., Szafran M., *2-carboxyethyl acrylate as a new monomer preventing negative effect of oxygen inhibition in gelcasting of alumina*, Ceramic International 42 (2016) 13682–13688]. W literaturze można znaleźć również przykłady zastosowania 3-O-akryloilo-D-glukopiranozy i 3-O-akryloilo-D-fruktofuranazy, które oprócz tego, że stanowią rolę monomerów, posiadają również właściwości upłynniające dla wybranych nanoproszków ceramicznych. W przypadku tych związków stężenie fazy stałej dla mikro- Al_2O_3 nie przekraczało 50-55%_{obj} (czyli około 79,8-82,7 cz. wag.). [Wiecińska P., Szafran M., Sakka Y., Mizerski T., *Gelcasting of alumina with a new monomer synthesized from glucose*, Journal of the European Ceramic Society, 30 (2010) 1795-1801; PL 213 043 B1]. Kolejnym przykładem monomeru jest monoakrylan glicerolu, który w swojej budowie posiada dwie grupy wodorotlenowe, co miało pozytywny wpływ na właściwości kształtek w stanie surowym (zwiększenie gęstości i wytrzymałości mechanicznej wyrobów) [PL 210 130 B1]. Stosując monoakrylan glicerolu można uzyskać maksymalne stężenie Al_2O_3 o mikrometrycznej wielkości cząstek wynoszące 70-85 cz. wag.

Sposób wytwarzania tworzyw ceramicznych na drodze polimeryzacji *in situ* w masie ceramicznej polega na zmieszaniu proszku ceramicznego z wodnym roztworem monomeru organicznego, upłynniaczem, aktywatorem, odpowietrzeniu masy, dodaniu inicjatora, uformowaniu masy, suszeniu i wypaleniu kształtek po wyjęciu z formy. Sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako organiczny monomer sieciujący stosuje się akrylan digliceryny w ilości 3-7 cz. wag. w stosunku do ilości proszku ceramicznego, proszek ceramiczny stosuje się w ilości 40-65%_{obj}, upłynniacz stosuje się w ilości 0,2 - 3 cz. wag., aktywator stosuje się w ilości 0,2 – 2,5 cz. wag., inicjator stosuje się w ilości 0,2 – 3 cz. wag., a reakcję polimeryzacji w ceramicznej masie lejnnej prowadzi się w temperaturze od 20 do 35°C.

Jako proszek ceramiczny stosuje się Al_2O_3 lub ZrO_2 lub SiC lub TiO_2 lub mieszaninę proszków $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ tworzącą po spiekaniu kompozyt tlenku glinu wzmacniany tlenkiem cyrkonu (kompozyt ZTA). Korzystnie stosuje się proszek ceramiczny o średniej wielkości cząstek poniżej 1 μm .

Jako upłynniacz korzystnie stosuje się wodorocytrynian diamonu (DAC) lub kwas cytrynowy (CA). Można także stosować upłynniacze na bazie kwasu akrylowego lub akrylanu etylu lub soli amonowej poli(kwasu akrylowego) lub anionowego estru kwasu karboksylowego. Przykładami są związki o nazwach handlowych Syntran, Aron A-6114, Dispex A-40, Byk-LP C 22116.

Rolę aktywatora polimeryzacji rodnikowej korzystnie pełni kwas L-askorbinowy lub N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina (TEMED). Jako inicjator polimeryzacji rodnikowej korzystnie stosuje się nadsiarczan amonu (APS).

Wyroby w stanie surowym spieka się w temperaturze charakterystycznej dla danego proszku ceramicznego. Kompozyty ZTA ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) spieka się w temperaturze 1400°C-1600°C, tworzywa ceramiczne z Al_2O_3 spieka się w temperaturze 1350°C-1600°C, tworzywa ceramiczne z ZrO_2 spieka się w temperaturze 1450°C-1600°C, tworzywa ceramiczne z SiC spieka się w temperaturze 2100-2200°C a tworzywa ceramiczne z TiO_2 spieka się w temperaturze 900-1200°C.

W celu dokładnego wymieszania wszystkich składników zawiesiny ceramiczną masę lejną miesza się w planetarnym młynie kulowym. Po procesie mieszania masa jest poddana odpowietrzeniu, w celu usunięcia pęcherzyków powietrza, które mogłyby powodować powstanie dużych porów w kształtkach w stanie surowym oraz po spiekaniu, co mogłoby obniżyć jakość otrzymanych próbek. Do tak przygotowanej masy lejnnej jest dodawany inicjator polimeryzacji rodnikowej i masa jest ponownie mieszana w celu homogenizacji. Po wymieszaniu masy z inicjatorem, zawiesina jest odlana do form z tworzywa sztucznego, będącej negatywnym kształtu wyrobu. Po zżelowaniu i wysuszeniu kształtek, są one usuwane z form i poddawane ewentualnej obróbce mechanicznej. Kolejnym etapem jest wypalenie dodatków organicznych i spiekanie materiału. Produkt po spiekaniu charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną, jednorodną powierzchnią oraz wysokim stopniem zagęszczenia.

W sposobie według wynalazku zastosowano niskotoksyczny, nowo zsyntezowany monomer organiczny, który nie był dotychczas stosowany w szeroko rozumianej technologii ceramiki. Akrylan digliceryny w swojej budowie posiada trzy grupy wodorotlenowe tworzące wiązania wodorowe pomiędzy grupami OH polimeru. Fakt ten umożliwia otrzymanie usieciowanego polimeru, co powoduje silniejsze związanie proszku ceramicznego z polimerem bez stosowania dodatkowych środków sieciujących. Zastosowany monomer posiada również właściwości upłynniające, co powoduje możliwość uzyskania większego

stężenia proszku ceramicznego w masie lejnej. Zatem użyty w wynalazku akrylan digliceryny jest związkiem wielofunkcyjnym, gdyż pełni on potrójną funkcję w zawiesinach ceramicznych: upłynniającą, żelującą i sieciującą, przy czym maksymalne stężenie fazy stałej w zawiesinach jest wyższe niż w przypadku dotychczas poznanych monomerów organicznych. Ma to przełożenie na wyższy stopień zagęszczenia wyrobów w stanie surowym i po spiekaniu, ograniczenie negatywnego wpływu tzw. inhibicji tlenowej podczas formowania, wyższą wytrzymałość mechaniczną wyrobów w stanie surowym oraz zminimalizowanie wad w finalnych spiekach ceramicznych.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład 1.

Do otrzymania masy lejnej jako proszek ceramiczny zastosowano Al_2O_3 o symbolu TM-DAR (Taimei Chemicals, Japonia) o gęstości $3,98\text{g}/\text{cm}^3$ oraz ZrO_2 o symbolu TZ-PX-245 (TOSOH Corporation) o gęstości $5,86\text{g}/\text{cm}^3$. Przygotowano zawiesinę zawierającą 54,18g mieszaniny proszków Al_2O_3 i ZrO_2 (w stosunku 90%_{obj}:10%_{obj} co stanowiło 65%_{obj} fazy stałej w ceramicznej masie lejnej, równe 88,6 cz. wag.), 5,08g wody (rozpuszczalnik), 0,1625g wodorocytrynianu diamonu (upłynniacz), 4,09g 53% wodnego roztworu akrylanu digliceryny (monomer) oraz 260 μl 10% wodnego roztworu N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy (aktywator). Masę lejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300 obr/min przez 60 min. Następnie całość odpowietrzono przy użyciu urządzenia do automatycznego odpowietrzania i mieszania zawiesin przez 2 min. z szybkością 1500 obr/min. Do odpowietrzonej masy lejnej dodano 174 μl 10% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu (inicjator) i mieszano przez 30 sekund z szybkością 500 obr/min. Przygotowaną zawiesinę wlało do form z PVC i odstawiono do zżelowania. Polimeryzacja zachodziła w temperaturze pokojowej (25°C). Po procesie żelowania kształtki wyjęto z form i wysuszono w temperaturze pokojowej. Kolejnym etapem był proces spiekania kształtek w temperaturze 1550°C/1h.

Uzyskane kształtki w stanie surowym charakteryzowały się wysoką jednorodnością, brakiem spękań, rozwarstwień, wad powierzchniowych oraz gęstością względną 64,00%.

Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się wysoką jednorodnością, gładką powierzchnią, brakiem spękań, wad powierzchniowych, gęstością względną 99,70%.

Przykład 2.

Do otrzymania masy lejnej jako proszek ceramiczny zastosowano Al_2O_3 symbolu TM-DAR (Taimei Chemicals, Japonia) o gęstości $3,98\text{g}/\text{cm}^3$. Przygotowano zawiesinę zawierającą 51,74g Al_2O_3 co stanowiło 65%_{obj} (równe 88,1 cz. wag.) ceramicznej masy lejnej, 5,17g wody

(rozpuszczalnik), 0,1552g wodorocytrynianu diamonu (upłynniacz), 3,90g 53% wodnego roztworu akrylanu digliceryny (monomer) oraz 248 μ l 10% wodnego roztworu N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy (aktywator). Masę lejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300 obr/min przez 60 min. Następnie całość odpowietrzono przy użyciu urządzenia do automatycznego odpowietrzania i mieszania zawiesin przez 2 min z szybkością 1500 obr/min. Do odpowietrzonej masy lejnej dodano 166 μ l 10% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu (inicjator) i mieszano przez 30 sekund z szybkością 500 obr/min. Przygotowaną zawiesinę wiano do form z PVC i odstawiono do zżelowania. Polimeryzacja zachodziła w temperaturze pokojowej (25°C). Po procesie żelowania kształtki wyjęto z form i wysuszono w temperaturze pokojowej. Kolejnym etapem był proces spiekania kształtek w temperaturze 1500°C/1h.

Uzyskane kształtki w stanie surowym charakteryzowały się wysoką jednorodnością, brakiem spękań, rozwarstwień, wad powierzchniowych, brakiem tzw. „skórki”, wynikającej z występowania negatywnego zjawiska tzw. inhibicji tlenowej oraz gęstością względną 60,00%.

Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się wysoką jednorodnością, gładką powierzchnią, brakiem spękań, wad powierzchniowych, gęstością względną 99,50 %.

Przykład 3.

Do otrzymania masy lejnej jako proszek ceramiczny zastosowano ZrO₂ o symbolu TZ-PX-245 (TOSOH Corporation, Japonia) o gęstości 5,86g/cm³. Przygotowano zawiesinę zawierającą 62,12g ZrO₂ co stanowiło 53%_{obj} (równe 86,9 cz. wag.). ceramicznej masy lejnej, 7,20g wody (rozpuszczalnik), 0,1864g wodorocytrynianu diamonu (upłynniacz), 4,69g 53% wodnego roztworu akrylanu digliceryny (monomer) oraz 298 μ l 10% wodnego roztworu N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy (aktywator). Masę lejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300 obr/min przez 60 min. Następnie całość odpowietrzono przy użyciu urządzenia do automatycznego odpowietrzania i mieszania zawiesin przez 2 min z szybkością 1500 obr/min. Do odpowietrzonej masy lejnej dodano 198 μ l 10% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu (inicjator) i mieszano przez 30 sekund z szybkością 500 obr/min. Przygotowaną zawiesinę wiano do form z PVC i odstawiono do zżelowania. Polimeryzacja zachodziła w temperaturze pokojowej (25°C). Po procesie żelowania kształtki wyjęto z form i wysuszono w temperaturze pokojowej. Kolejnym etapem był proces spiekania kształtek w temperaturze 1450°C/2h.

Uzyskane kształtki w stanie surowym charakteryzowały się wysoką jednorodnością, brakiem spękań, rozwarstwień, wad powierzchniowych, brakiem tzw. „skórki”, wynikającej z występowania negatywnego zjawiska tzw. inhibicji tlenowej oraz gęstością względną 59,00%.

Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się wysoką jednorodnością, gładką powierzchnią, brakiem spękań, wad powierzchniowych oraz gęstością względną 99,30%.

Przykład 4.

Do otrzymania masy lejnej jako proszek ceramiczny zastosowano SiC o gęstości $3,2\text{g/cm}^3$. Przygotowano zawiesinę zawierającą 27,52g SiC co stanowiło 43%_{obj} (równe 70,7 cz. wag.). ceramicznej masy lejnej, 10,01g wody (rozpuszczalnik), 0,69g 40% wodnego roztworu BYK-LP C 22116 (upłynniacz), 2,08g 53% wodnego roztworu akrylanu digliceryny (monomer) oraz 88 μl 10% wodnego roztworu N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy (aktywator). Masę lejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300 obr/min przez 60 min. Następnie całość odpowietrzono przy użyciu urządzenia do automatycznego odpowietrzania i mieszania zawiesin przez 2 min z szybkością 1500 obr/min. Do odpowietrzonej masy lejnej dodano 132 μl 10% wodnego roztworu nadsiarczamu amonu (inicjator) i mieszano przez 30 sekund z szybkością 500 obr/min. Przygotowaną zawiesinę wiano do form z PVC i odstawiono do zżelowania. Polimeryzacja zachodziła w temperaturze pokojowej (25°C). Po procesie żelowania kształtki wyjęto z form i wysuszono w temperaturze pokojowej. Kolejnym etapem był proces spiekania kształtek w temperaturze 2200°C/2h.

Uzyskane kształtki w stanie surowym charakteryzowały się wysoką jednorodnością, brakiem spękań, rozwarstwień, wad powierzchniowych, gęstością względną 52,00%.

Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się wysoką jednorodnością, gładką powierzchnią, brakiem spękań, wad powierzchniowych, gęstością względną 97,90%.

Przykład porównawczy 1.

Do otrzymania masy lejnej jako proszek ceramiczny zastosowano Al_2O_3 symbolu TM-DAR (Taimei Chemicals, Japonia) o gęstości $3,98\text{g/cm}^3$. Przygotowano zawiesinę zawierającą 51,74g Al_2O_3 co stanowiło 65%_{obj} (równe 88,1 cz. wag.). ceramicznej masy lejnej, 7g wody (rozpuszczalnik), 0,1552g wodorocytrynianu diamonu (upłynniacz), 2,07g akrylanu 2-hydroksyetylu (monomer) oraz 248 μl 10% wodnego roztworu N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy (aktywator). Masę lejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300 obr/min przez 60 min. Masa przy takim stężeniu proszku, z użyciem akrylanu 2-hydroksyetylu nie była płynna, co uniemożliwiło odlanie kształtek ceramicznych.

Przykład porównawczy 2.

Do otrzymania masy leejnej jako proszek ceramiczny zastosowano Al_2O_3 symbolu TM DAR (Taimei Chemicals, Japonia) o gęstości $3,98\text{g/cm}^3$. Przygotowano zawiesinę zawierającą $39,80\text{g Al}_2\text{O}_3$ co stanowiło $50\%_{\text{obj}}$ (równe $79,9$ cz. wag.) ceramicznej masy leejnej, $10,0\text{g}$ wody (rozpuszczalnik), $0,1194\text{g}$ wodorocytrynianu diamonu (upłynniacz), $1,59\text{g}$ akrylanu 2-hydroksyetylu (monomer) oraz $191\mu\text{l}$ 10% wodnego roztworu N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy (aktywator). Masę leejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300 obr/min przez 60 min. Następnie całość odpowietrzono przy użyciu urządzenia do automatycznego odpowietrzania i mieszania zawiesin przez 2 min z szybkością 1500 obr/min. Do odpowietrzonej masy leejnej dodano $127\mu\text{l}$ 10% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu (inicjator) i mieszano przez 30 sekund z szybkością 500 obr/min. Przygotowaną zawiesinę wiano do form z PVC i ostawiono do zżelowania. Polimeryzacja zachodziła w temperaturze pokojowej (25°C). Po procesie żelowania kształtki wyjęto z form i wysuszono w temperaturze pokojowej. Kolejnym etapem był proces spiekania kształtek w temperaturze $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Uzyskane kształtki w stanie surowym charakteryzowały się spękaną i niejednorodną powierzchnią, pojawieniem się tzw. „skórki”, wynikającej z występowania negatywnego zjawiska tzw. inhibicji tlenowej oraz gęstością względną $56,00\%$.

Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się gęstością względną $97,50\%$. Wady widoczne w kształtkach surowych były obecne także w kształtkach po spiekaniu.