

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244170 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439164**

(22) Data zgłoszenia: **2021.10.08**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.04.11 BUP 15/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.11 WUP 50/2023**

(51) MKP:

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/632 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

B28B 1/26 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JOANNA TAŃSKA, Olsztyn, PL

PAULINA WIECIŃSKA, Warszawa, PL

MARCIN POTERAŁA, Warszawa, PL

OLGA KAMIŃSKA, Żyrardów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania materiałów ceramicznych przy zastosowaniu metody odlewania żelowego

PL 244170 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiałów ceramicznych przy zastosowaniu metody odlewania żelowego, a w szczególności sposób wytwarzania materiałów ceramicznych zarówno o prostej jak i złożonej geometrii metodą odlewania żelowego z wykorzystaniem pochodnej gliceryny.

Metoda odlewania żelowego („gelcasting”) jest metodą formowania z mas lejnych tak, aby otrzymane zawiesiny charakteryzowały się dobrymi właściwościami reologicznymi. Stosowany w dalszej części opisu wynalazku termin **odlewanie żelowe** odnosi się do sposobu formowania materiałów ceramicznych na drodze polimeryzacji rodnikowej monomeru organicznego wewnątrz (*in situ*) ceramicznej masy lejnej. W wyniku tej reakcji, pomiędzy cząstkami ceramicznymi tworzy się makromolekularna sieć polimerowa, dzięki czemu otrzymuje się skonsolidowane wyroby, możliwie o skomplikowanej geometrii, których wytrzymałość w stanie surowym jest na tyle wysoka, by można je było poddać obróbce jeszcze przed procesem spiekania bez ryzyka ich pękania.

Metoda odlewania żelowego nie wymaga stosowania kosztownej aparatury, jak ma to miejsce na przykład w metodzie formowania wtryskowego [L. Montanaro, B. Coppola, P. Palmero, J. M. Tulliani, "A review on aqueous gelcasting: A versatile and low-toxic technique to shape ceramics", *Ceramics International*, 45, (7), 2019, 9653–9673]. Kluczowym etapem metody jest odpowiednie przygotowanie ceramicznej masy lejnej. W tym celu do rozpuszczalnika, którym ze względów ekologicznych i ekonomicznych najczęściej jest woda, dodawany jest związek upłynniający, monomer organiczny, aktywator i proszek ceramiczny. Otrzymana zawiesina poddawana jest dokładnemu wymieszaniu, a następnie odgazowaniu, po czym dodawany jest do niej inicjator polimeryzacji. Następnie przed wylaniem do form, masę poddaje się ponownemu odgazowaniu w celu usunięcia znajdujących się w niej pęcherzyków powietrza. Działanie to ma na celu ograniczenie zachodzenia procesu inhibicji tlenowej, który polega na reakcji tlenu obecnego m.in. w ceramicznej masie lejnej i w powietrzu z wolnymi rodnikami powstałymi podczas inicjacji i propagacji łańcucha polimeru. W wyniku inhibicji tlenowej, w objętości próbki, tworzą się niezżelowane obszary, co prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych powstałych wyrobów oraz ich pękania.

Zatem istotne jest, aby koloidalna zawiesina proszku ceramicznego charakteryzowała się odpowiednio niską lepkością tak, aby dokładnie wypełniła formy, do których jest wlewana. Dąży się jednak do zachowania jak największego stężenia fazy stałej, które pozwala na uzyskanie wyrobów charakteryzujących się wysokim stopniem zagęszczenia oraz dobrymi parametrami wytrzymałościowymi w stanie surowym i po spiekanu. Masa lejna powinna być także stabilna w czasie, a co za tym idzie, również jednorodna. Cząstki ceramiczne nie mogą zatem ulegać koagulacji ani sedymentacji, lecz powinny być one równomiernie zdyspergowane w całej objętości zawiesiny [J. A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 2004, 2341–2359]. W tym celu stosuje się różnego rodzaju związki upłynniające. Pozostałe składniki ceramicznej masy lejnej, czyli monomer, aktywator i inicjator polimeryzacji, również wpływają na jej lepkość, stabilność i jednorodność, zatem ich rodzaj i stężenie muszą być odpowiednio dobrane [P. Wicinska, T. Graule, M. Szafran, "L-Ascorbic acid as a new activator in fabrication of ceramics by techniques using *in situ* polymerization", *Journal of the European Ceramic Society*, 34, (6), 2014, 1581–1589].

W stanie techniki znane są sposoby wytwarzania materiałów ceramicznych przy użyciu metody odlewania żelowego z zastosowaniem różnych monomerów organicznych.

Pierwszym, powszechnie stosowanym w metodzie odlewania żelowego monomerem organicznym rozpuszczalnym w układach wodnych był amid kwasu akrylowego, czyli akryloamid. Pozwolił on na otrzymanie wyrobów o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych [M. A. Janney, O. O. Omateye, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogle, G. Westmoreland, "Development of low-toxicity gelcasting systems", *Journal of the American Ceramic Society*, 81, (3), 1998, 581–591], jednak z uwagi na silną toksyczność (działanie rakotwórcze i neurotoksyczne) obecnie przestał być stosowany [J. Yang, J. Yu, Y. Huang, "Recent developments in gelcasting of ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 31, (14), 2011, 2569–2591]. Akryloamid próbowano zastąpić metakryloamidem, jednak monomer ten znacząco pogorszył właściwości mechaniczne wyrobów w stanie surowym. Ponadto, oba monomery posiadają atomy azotu w swoich cząsteczkach, co generuje problem powstawania szkodliwych dla atmosfery tlenków azotu podczas prowadzenia procesów wysokotemperaturowych.

Dalsze badania nad monomerami organicznymi w metodzie odlewania żelowego skupiły się na poszukiwaniu związków wolnych od azotu, natomiast posiadających w swojej strukturze grupę hydroksylową. Przykładami takich substancji są akrylan 2-hydroksyetylu oraz metakrylan 2-hydroksyetylu, czyli

monomery wodorozpuszczalne i niskotoksyczne. W przypadku tych monomerów obserwuje się jednak znaczne zdefektowanie powierzchni otrzymanych próbek w wyniku zachodzenia zjawiska inhibicji tlenowej.

Innym przykładem monomeru, również z grupy akrylanów, jest monoakrylan gliceryny. Jest to związek chemiczny posiadający dwie grupy hydroksylowe w strukturze, które ułatwiają sieciowanie poprzez tworzenie silnych wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami polimerowymi [C. Tallón, R. Moreno, M. I. Nieto, D. Jach, G. Rokicki, M. Szafran, "Gelcasting performance of alumina aqueous suspensions with glycerol monoacrylate: A new low-toxicity acrylic monomer", *Journal of the American Ceramic Society*, 90, (5), 2007, 1386–1393; patent Pat.210130].

Jak wynika z danych literaturowych, kształtki otrzymane przy użyciu monoakrylanu gliceryny charakteryzują się większym zagęszczeniem oraz kilkukrotnie wyższymi wartościami parametrów wytrzymałościowych, niż kształtki otrzymane przy użyciu na przykład akrylanu 2-hydroksyetylu [M. Szafran, P. Bednarek, D. Jach, "Formowanie tworzyw ceramicznych metodą gelcasting", *Materiały Ceramiczne*, 9, 2007, 17–25]. Nie ma także konieczności stosowania dodatkowych środków sieciujących.

W ostatnich latach prowadzono badania nad akrylanem digliceryny, czyli monomerem zawierającym w swojej strukturze trzy grupy wodorotlenowe. Monomer ten, dzięki swoim upłynniającym właściwościom, pozwolił na otrzymanie mas lejnych o wyższym niż dotychczas stężeniu fazy stałej, a co za tym idzie, wyroby uzyskane z jego wykorzystaniem wykazały jeszcze wyższe zagęszczenie [E. Pietrzak, P. Wicinska, M. Poterala, M. Szafran, "Diglyceryl acrylate as alternative additive dedicated to colloidal shaping of oxide materials – Synthesis, characterization and application in manufacturing of ZTA composites by gelcasting", *Journal of the European Ceramic Society*, 39, (12), 2019, 3421–3432].

W zgłoszeniu patentowym US5028362A ujawniono sposób formowania proszków ceramicznych obejmujący tworzenie zawiesiny zawierającej proszek ceramiczny, związek dyspergujący (tzw. upłynniacz) i roztwór monomeru, który zawiera co najmniej jeden monomer jednofunkcyjny (akryloamid) i co najmniej jeden monomer dwufunkcyjny (*N,N'*-metylenobisakryloamid), inicjator wolnorodnikowy i rozpuszczalnik, którym była woda.

W sposobie tym zawiesinę przenosi się do formy, a formę ogrzewa się w celu spolimeryzowania i usieciowania monomeru oraz utworzenia mocnej matrycy żelowej. Stały produkt usuwa się z formy i ogrzewa, aby najpierw usunąć rozpuszczalnik, a następnie polimer, po czym produkt można spiekać.

W patencie PL213043B1 ujawniono sposób wytwarzania elementów ceramicznych polegający na zmieszaniu proszku ceramicznego w ilości 70–85 cz. wag. z wodnym roztworem monomeru organicznego w ilości 0,5–10 cz. wag. i wody w ilości 10–30 cz. wag., z dodatkiem upłynniacza w ilości 0,10–1,0 cz. wag., inicjatora w ilości 0,5–7 cz. wag. i aktywatora w ilości 0,01–0,1 cz. wag. oraz ewentualnie środków powierzchniowo czynnych w ilości 0,01–0,1 cz. wag., a następnie wylaniu odpowietrzonej, jednorodnej masy ceramicznej do formy, spolimeryzowaniu, a po wyjęciu z formy wysuszeniu, wypaleniu i spiekaniu. W ujawnionym sposobie stosowanym monomerem organicznym jest 3-akryloilo-D-glukopiranoza lub 3-akryloilo-D-fruktofuranoza.

W patencie PL234779B1 ujawniono sposób wytwarzania tworzyw ceramicznych na drodze polimeryzacji *in situ* w masie ceramicznej, polegający na zmieszaniu proszku ceramicznego w ilości 40–65%_{obj.} z wodnym roztworem monomeru organicznego w ilości 3–7 cz. wag., upłynniaczem w ilości 0,2–3 cz. wag., aktywatorem polimeryzacji rodnikowej w ilości 0,2–2,5 cz. wag., odpowietrzeniu masy, dodaniu inicjatora w ilości 0,2–3 cz. wag., uformowaniu masy, suszeniu i spiekaniu kształtek. Reakcję polimeryzacji w ceramicznej masie lejnej prowadzi się w temperaturze od 20 do 35°C. W ujawnionym sposobie stosowanym organicznym monomerem sieciującym jest akrylan digliceryny.

W zgłoszeniu patentowym PL416473A1 ujawniono sposób otrzymywania tworzyw ceramicznych metodą odlewania żelowego, w którym proszek ceramiczny w ilości 35–55%_{obj.} miesza się z wodą w ilości 45–65%_{obj.}, monomerem w ilości 3–8%_{wag.}, środkiem dyspergującym w ilości 0,2–2%_{wag.}, aktywatorem polimeryzacji rodnikowej w ilości 0,2–2%_{wag.}, masę odpowietrza się, dodaje się inicjator polimeryzacji rodnikowej w ilości 0,2–5%_{wag.}, otrzymaną masę wylewa się do formy, pozostawia się do zżelowania, suszy się i spieka się kształtki. Sposób charakteryzuje się tym, że jako monomer organiczny stosuje się akrylan 2-karboksyetylu.

Patent PL216914B1 ujawnia sposób formowania wyrobów ceramicznych metodą odlewania żelowego polegającą na tym, że proszek ceramiczny w ilości 30–50 cz. obj. miesza się z wodnym roztworem monomeru organicznego, upłynniaczem, środkiem sieciującym i wodą, a następnie tak wytworzoną

masę lejną, do której dodaje się inicjator i aktywator, wylewa się do formy, w której następuje konsolidacja, a po wyjęciu z formy suszy się, wypala się dodatki organiczne i spieka. Jako monomer organiczny, upłynniacz i środek sieciujący stosuje się 3-akryloilo-D-glukozę.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobu ceramicznego metodą odlewania żelowego polegający na zmieszaniu proszku ceramicznego z wodnym roztworem monomeru organicznego, który stanowi pochodna gliceryny, upłynniaczem, aktywatorem polimeryzacji rodnikowej, odpowietrzeniu masy, dodaniu inicjatora, uformowaniu masy, suszeniu i spiekaniu wyrobu ceramicznego charakteryzujący się tym, że jako monomer organiczny stosuje się akrylan trigliceryny.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku przygotowuje się zawiesinę składającą się z:

10–35 cz. wag. wody;

2–10 cz. wag. monomeru organicznego, który stanowi akrylan trigliceryny

0,2–3,0 cz. wag. związku upłynniającego oraz

0,2–2,5 cz. wag. aktywatora polimeryzacji rodnikowej, następnie

dodaje się 65–90 cz. wag. proszku ceramicznego, po czym zawiesinę homogenizuje się i odpowietrza, następnie

dodaje się 0,2–3,0 cz. wag. inicjatora polimeryzacji rodnikowej i całość ponownie miesza się i odpowietrza, następnie masę wylewa się do form i poddaje żelowaniu, po czym surowy wyrób ceramiczny wyjmuje się z form, suszy i spieka.

W sposobie według wynalazku jako związek upłynniający stosuje się wodorocytrynian diamonu lub kwas cytrynowy lub związek na bazie kwasu akrylowego (dostępny pod nazwą handlową SYNTRAN) lub związek na bazie akrylanu etylu lub związek na bazie soli amonowej poli(kwasu akrylowego) (dostępny pod nazwą Dispex® A-40 oraz Aron A-6114) lub związek na bazie anionowego estru kwasu karboksylowego (dostępny pod nazwą handlową BYK-LP C 22116).

W sposobie według wynalazku jako aktywator polimeryzacji rodnikowej stosuje się *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminę lub kwas L-askorbinowy.

W sposobie według wynalazku jako proszek ceramiczny stosuje się związek wybrany z grupy obejmującej SiC, ZnO, Al₂O₃, ZrO₃ lub mieszaninę proszków Al₂O₃/ZrO₂ tworzącą po spiekaniu kompozyt ZTA lub ATZ. Korzystnie stosuje się proszek ceramiczny o wielkości cząstek w zakresie 40–150 nm.

W sposobie według wynalazku, w zależności od związku stosowanego jako proszek ceramiczny prowadzi się spiekanie surowego wyrobu ceramicznego w różnych zakresach temperatur. Dla wyrobu zawierający jako proszek ceramiczny Al₂O₃ spiekanie prowadzi się w temperaturze 1350°C–1600°C; wyrób zawierający jako proszek ceramiczny ZrO₂ spieka się w temperaturze 1350°C–1600°C; wyrób zawierający jako proszek ceramiczny ZnO spieka się w temperaturze 800–1100°C; wyrób zawierający jako proszek ceramiczny SiC spieka się w temperaturze 2100–2200°C. Z kolei w przypadku wyrobu zawierającego jako proszek ceramiczny mieszaninę Al₂O₃/ZrO₂ spiekanie prowadzi się w temperaturze 1350°C–1600°C.

W sposobie według wynalazku jako inicjator polimeryzacji rodnikowej stosuje się nadsiarczan amonu.

W sposobie według wynalazku homogenizację masy prowadzi się w młynie planetarnym z prędkością obrotową w zakresie 200–400 obr/min w czasie 30–120 minut, a następnie odpowietrza się w wysokoobrotowym homogenizatorze z prędkością obrotową w zakresie 500–2200 obr/min w czasie 1–15 minut.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku akrylanu trigliceryny jako monomeru organicznego pozwala na otrzymanie wysoce jednorodnych ceramicznych mas lejnych o niskiej lepkości, które są w stanie precyzyjnie wypełnić formy, nawet takie o złożonej geometrii. Związek ten nie był dotychczas stosowany w technologii otrzymywania materiałów ceramicznych. Ponadto, akrylan trigliceryny, dzięki temu, że w swojej budowie posiada cztery grupy hydroksylowe, cechuje się bardzo dobrymi właściwościami upłynniającymi i pozwala na uzyskanie zawiesin o niższych lepkościach w porównaniu do zawiesin na bazie dotychczas stosowanych monomerów organicznych, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego stężenia fazy stałej. Ponadto, po procesie polimeryzacji tworzy więcej wiązań wodorowych z grupami wodorotlenowymi polimeru, co przekłada się na bardzo dobre parametry wytrzymałościowe wyrobów w stanie surowym.

Jak wykazano w przykładach wykonania, zastosowanie w sposobie według wynalazku akrylanu trigliceryny jako monomeru organicznego w procesie formowania materiałów ceramicznych metodą odlewania żelowego przyniosło znaczącą poprawę właściwości mas lejnych to jest kilkukrotne obniżenie

lepkości i granicy płynięcia, w porównaniu do mas, gdzie zastosowano jako monomer organiczny akrylan digliceryny, a w porównaniu do innych monomerów nawet 10-krotne obniżenie tych parametrów. Uzyskanie tych efektów było zaskoczeniem dla Twórców wynalazku i nie było możliwe do przewidzenia dla znawców dziedziny.

Niższa lepkość zawiesin o wysokim stężeniu fazy stałej pozwala na precyzyjne wypełnienie form, zwłaszcza form o złożonej geometrii. Natomiast, wysokie stężenie proszku ceramicznego w zawieszynie przekłada się na wysoki stopień zagęszczenia wyrobu finalnego po przeprowadzonym procesie spiekania (blisko 100% gęstości teoretycznej przy spiekaniu swobodnym, czyli bezciśnieniowym), co korzystnie wpływa na jego właściwości mechaniczne i można to zaobserwować na zdjęciach ze skaningowego mikroskopu elektronowego wykonanych na próbkach otrzymanych z zastosowaniem akrylanu trigliceryny.

Dodatkowo, podczas prac badawczych nie zaobserwowano zachodzenia zjawiska inhibicji tlenkowej w przypadku mas przygotowanych z użyciem akrylanu trigliceryny, w przeciwieństwie do mas otrzymanych z komercyjnie dostępnych monomerów. Dzięki temu, kształtki uzyskane przy użyciu nowego monomeru według wynalazku nie posiadały defektów i spękań, a ich mikrostruktura charakteryzowała się wysoką jednorodnością.

Rozwiązanie według wynalazku można zastosować do wytwarzania materiałów ceramicznych o skomplikowanych kształtach, gdzie istotne jest otrzymanie wyrobu o wysokim stopniu zagęszczenia i jednorodnej mikrostrukturze. Ponadto, dzięki zastosowaniu akrylan trigliceryny jako monomeru organicznego w sposobie według wynalazku, możliwe jest uzyskanie w masie lejnnej wysokiego udziału fazy stałej przy zastosowaniu drobnoziarnistych proszków ceramicznych, w tym nanoproszków.

Sposób według wynalazku ma zastosowanie do wytwarzania wyrobu ceramicznego o złożonej geometrii bez defektów powierzchniowych i spękań, jak również wyrób ceramiczny cechuje się dużą wytrzymałością mechaniczną.

Proponowany sposób nie wymaga kosztownej aparatury oraz respektuje zasady tzw. „zielonej chemii”. Akrylan trigliceryny jest substancją rozpuszczalną w wodzie, dzięki czemu podczas przygotowywania mas lejnych, nie ma konieczności stosowania szkodliwych dla środowiska rozpuszczalników organicznych.

Rozwiązanie według wynalazku zilustrowano na rysunkach, na których:

Fig. 1 przedstawia mikrostrukturę badanej próbki po spiekaniu z Al_2O_3 otrzymanej według procedury opisanej w Przykładzie 1;

Fig. 2 przedstawia mikrostrukturę badanej próbki po spiekaniu z ZrO_2 otrzymanej według procedury opisanej w Przykładzie 3.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład 1

Przygotowano ceramiczną masę lejną, w której zastosowanym monomerem był akrylan trigliceryny wprowadzany do zawiesiny w postaci 50% roztworu wodnego w ilości 1,40 g. Proszkiem ceramicznym był Al_2O_3 o symbolu TM-DAR (Taimei Chemicals, Japonia), gęstości $3,98 \text{ g/cm}^3$ i średniej wielkości cząstek wynoszącej 150 nm, w ilości 17,51 g (co stanowiło 55%_{obj.} fazy stałej, równe 82,95 cz. wag.). Rolę rozpuszczalnika pełniła woda w ilości 2,90 g, zaś związkiem upłynniającym był wodorocytrynian diamonu w ilości 0,05 g. Jako aktywator zastosowano 0,07 g 10% wodnego roztworu *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy.

Otrzymaną ceramiczną masę lejną poddano godzinnemu mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM200 z szybkością 300 obr/min. Następnie, zawiesinę mieszano i odpowietrzano w wysokoobrotowym homogenizatorze Thinky ARE-250 w celu pozbycia się pęcherzyków powietrza. Masy mieszano przez 2 minuty z szybkością 800 obr/min, a następnie odgazowano przez 2 minuty z szybkością 1800 obr/min. Opisany cykl wykonano dwukrotnie. Zawiesinę umieszczono w lodówce w temperaturze 5°C i chłodzono przez 15 minut, po czym dodano do niej 0,11 g 5% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu jako inicjatora polimeryzacji, po czym masę lejną mieszano przez 30 sekund z szybkością 800 obr/min i odgazowano przez 30 sekund z szybkością 1800 obr/min, a następnie wylano do form w kształcie pierścieni o średnicy 20 mm, wykonanych z poli(chloru winylu). Procesy żelowania oraz suszenia prowadzono przez 2 doby w temperaturze 20°C. W kolejnym etapie kształtki poddano procesowi spiekania w temperaturze 1550°C.

Masa lejna, z której odlano kształtki, charakteryzowała się lepkością wynoszącą ok. 5 Pa·s przy szybkości ścinania 1 s^{-1} ; ok. 0,5 Pa·s przy szybkości ścinania 50 s^{-1} oraz granicą płynięcia wynoszącą ok. 2,5 Pa. Niska lepkość ceramicznej masy lejnnej pozwoliła na dokładne wypełnienie form.

Uzyskano jednorodne kształtki, które w stanie surowym charakteryzowały się gęstością względną równą 63,8%. Na powierzchni próbek nie zaobserwowano defektów.

Kształtki po spiekaniu również charakteryzowały się wysoką jednorodnością i brakiem defektów powierzchniowych, a ich gęstość względna była równa 99,8%. Mikrostrukturę próbki po spiekaniu przedstawiono na Rys. 1.

Przykład 2

Przygotowano ceramiczną masę lejną, w której zastosowanym monomerem był akrylan trigliceryny wprowadzany do zawiesiny w postaci 50% roztworu wodnego w ilości 1,53 g. Proszkiem ceramicznym był Al_2O_3 o symbolu TM-DAR (Taimei Chemicals, Japonia), gęstości $3,98 \text{ g/cm}^3$ i średniej wielkości cząstek wynoszącej 150 nm, w ilości 19,10 g (co stanowiło 60%_{obj.} fazy stałej, równe 85,65 cz. wag.). Rolę rozpuszczalnika pełniła woda w ilości 2,44 g, zaś związkami upłynniającymi były wodorocytrynian diamonu w ilości 0,06 g. Jako aktywator zastosowano 0,08 g 10% wodnego roztworu *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy.

Otrzymaną ceramiczną masę lejną poddano godzinnemu mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM200 z szybkością 300 obr/min. Następnie, zawiesinę mieszano i odpowietrzano w wysokoobrotowym homogenizatorze Thinky ARE-250 w celu pozbycia się pęcherzyków powietrza. Masy mieszano przez 2 minuty z szybkością 800 obr/min, a następnie odgazowano przez 2 minuty z szybkością 1800 obr/min. Opisany cykl wykonano dwukrotnie. Zawiesinę umieszczono w lodówce w temperaturze 5°C i chłodzono przez 15 minut, po czym dodano do niej 0,12 g 5% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu jako inicjatora polimeryzacji. Masę lejną mieszano przez 30 sekund z szybkością 800 obr/min i odgazowano przez 30 sekund z szybkością 1800 obr/min, a następnie wylano do form w kształcie pierścieni o średnicy 20 mm, wykonanych z poli(chlorku winylu). Procesy żelowania oraz suszenia prowadzono przez 2 doby w temperaturze 20°C. W kolejnym etapie kształtki poddano procesowi spiekania w temperaturze 1550°C.

Masa lejna, z której odlano kształtki, charakteryzowała się lepkością wynoszącą ok. 11 Pa·s przy szybkości ścinania 1 s^{-1} ; ok. 1 Pa·s przy szybkości ścinania 50 s^{-1} oraz granicą płynięcia wynoszącą ok. 6,7 Pa. Niska lepkość ceramicznej masy lejnej pozwoliła na dokładne wypełnienie form.

Uzyskano jednorodne kształtki, które w stanie surowym charakteryzowały się gęstością względną równą 66,2%. Na powierzchni próbek nie zaobserwowano defektów.

Kształtki po spiekaniu również charakteryzowały się wysoką jednorodnością i brakiem defektów powierzchniowych, a ich gęstość względna była równa 99,6%.

Przykład 3

Przygotowano ceramiczną masę lejną, w której zastosowanym monomerem był akrylan trigliceryny wprowadzany do zawiesiny w postaci 50% roztworu wodnego w ilości 2,14 g. Proszkiem ceramicznym był ZrO_2 o symbolu TZ-PX-245 (TOSOH Corporation, Japonia), gęstości $6,08 \text{ g/cm}^3$ i średniej wielkości cząstek wynoszącej 40 nm, w ilości 26,75 g (co stanowiło 55%_{obj.} fazy stałej, równe 88,14 cz. wag.). Rolę rozpuszczalnika pełniła woda w ilości 2,53 g, zaś związkami upłynniającymi były wodorocytrynian diamonu w ilości 0,08 g. Jako aktywator zastosowano 0,11 g 10% wodnego roztworu *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy.

Otrzymaną ceramiczną masę lejną poddano godzinnemu mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM200 z szybkością 300 obr/min. Następnie, zawiesinę mieszano i odpowietrzano w wysokoobrotowym homogenizatorze Thinky ARE-250 w celu pozbycia się pęcherzyków powietrza. Masy mieszano przez 2 minuty z szybkością 800 obr/min, a następnie odgazowano przez 2 minuty z szybkością 1800 obr/min. Opisany cykl wykonano dwukrotnie. Zawiesinę umieszczono w lodówce w temperaturze 5°C i chłodzono przez 15 minut, po czym dodano do niej 0,17 g 5% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu jako inicjatora polimeryzacji. Masę lejną mieszano przez 30 sekund z szybkością 800 obr/min i odgazowano przez 30 sekund z szybkością 1800 obr/min, a następnie wylano do form w kształcie pierścieni o średnicy 20 mm, wykonanych z poli(chlorku winylu). Procesy żelowania oraz suszenia prowadzono przez 2 doby w temperaturze 20°C. W kolejnym etapie kształtki poddano procesowi spiekania w temperaturze 1550°C.

Masa lejna, z której odlano kształtki, charakteryzowała się lepkością wynoszącą ok. 30 Pa·s przy szybkości ścinania 1 s^{-1} ; ok. 1,6 Pa·s przy szybkości ścinania 50 s^{-1} oraz granicą płynięcia wynoszącą ok. 21,9 Pa. Niska lepkość ceramicznej masy lejnej pozwoliła na dokładne wypełnienie form.

Uzyskano jednorodne kształtki, które w stanie surowym charakteryzowały się gęstością względną równą 64,2%. Na powierzchni próbek nie zaobserwowano defektów.

Kształtki po spiekaniu również charakteryzowały się wysoką jednorodnością i brakiem defektów powierzchniowych, a ich gęstość względna była równa 99,5%. Mikrostrukturę próbki po spiekaniu przedstawiono na Rys. 2.

Przykład porównawczy 1

Przygotowano ceramiczną masę lejną, w której zastosowanym monomerem był akrylan digliceryny wprowadzany do zawiesiny w postaci 45% roztworu wodnego w ilości 1,70 g. Proszkiem ceramicznym był Al_2O_3 o symbolu TM-DAR (Taimei Chemicals, Japonia), gęstości $3,98 \text{ g/cm}^3$ i średniej wielkości cząstek wynoszącej 150 nm, w ilości 17,51 g (co stanowiło 55%_{obj.} fazy stałej, równe 82,95 cz. wag.). Rolę rozpuszczalnika pełniła woda w ilości 2,74 g, zaś związkami upłynniającymi były wodorocytrynian diamonu w ilości 0,05 g. Jako aktywator zastosowano 0,07 g 10% wodnego roztworu *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy.

Otrzymano ceramiczną masę lejną poddano godzinnemu mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM200 z szybkością 300 obr/min. Następnie, zawiesinę mieszano i odpowietrzano w wysokoobrotowym homogenizatorze Thinky ARE-250 w celu pozbycia się pęcherzyków powietrza. Masy mieszano przez 2 minuty z szybkością 800 obr/min, a następnie odgazowano przez 2 minuty z szybkością 1800 obr/min. Opisany cykl wykonano dwukrotnie. Zawiesinę umieszczono w lodówce w temperaturze 5°C i chłodzono przez 15 minut, po czym dodano do niej 0,11 g 5% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu jako inicjatora polimeryzacji. Masę lejną mieszano przez 30 sekund z szybkością 800 obr/min i odgazowano przez 30 sekund z szybkością 1800 obr/min, a następnie wylano do form w kształcie pierścieni o średnicy 20 mm, wykonanych z poli(chlorku winylu). Procesy żelowania oraz suszenia prowadzono przez 2 doby w temperaturze 20°C. W kolejnym etapie kształtki poddano procesowi spiekania w temperaturze 1550°C.

Masa lejna, z której odlano kształtki, charakteryzowała się lepkością wynoszącą ok. 22 Pa·s przy szybkości ścinania 1 s^{-1} (zatem ponad 4-krotnie wyższą niż dla analogicznej masy zawierającej monomer akrylan trigliceryny, opisanej w Przykładzie 1.) oraz granicą płynięcia wynoszącą ok. 11,5 Pa (zatem prawie 5-krotnie wyższą niż dla analogicznej masy zawierającej monomer akrylan trigliceryny, opisanej w Przykładzie 1.).

Odlano kształtki, które w stanie surowym charakteryzowały się gęstością względną równą 59,7%. Na powierzchni próbek nie zaobserwowano defektów.

Kształtki po spiekaniu charakteryzowały się gęstością względną równą 99,6%.

Przykład porównawczy 2

Przygotowano ceramiczną masę lejną, w której zastosowanym monomerem był akrylan 2-hydroksyetylu w ilości 0,70 g. Proszkiem ceramicznym był Al_2O_3 o symbolu TM-DAR (Taimei Chemicals, Japonia), gęstości $3,98 \text{ g/cm}^3$ i średniej wielkości cząstek wynoszącej 150 nm, w ilości 17,51 g (co stanowiło 55%_{obj.} fazy stałej, równe 82,95 cz. wag.). Rolę rozpuszczalnika pełniła woda w ilości 3,60 g, zaś związkami upłynniającymi były wodorocytrynian diamonu w ilości 0,05 g. Jako aktywator zastosowano 0,07 g 10% wodnego roztworu *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy.

Otrzymano ceramiczną masę lejną poddano godzinnemu mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM200 z szybkością 300 obr/min. Następnie, zawiesinę mieszano i odpowietrzano w wysokoobrotowym homogenizatorze Thinky ARE-250 w celu pozbycia się pęcherzyków powietrza. Masy mieszano przez 2 minuty z szybkością 800 obr/min, a następnie odgazowano przez 2 minuty z szybkością 1800 obr/min. Opisany cykl wykonano dwukrotnie. Zawiesinę umieszczono w lodówce w temperaturze 5°C i chłodzono przez 15 minut, po czym dodano do niej 0,11 g 5% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu jako inicjatora polimeryzacji. Masę lejną mieszano przez 30 sekund z szybkością 800 obr/min i odgazowano przez 30 sekund z szybkością 1800 obr/min, a następnie wylano do form w kształcie pierścieni o średnicy 20 mm, wykonanych z poli(chlorku winylu). Procesy żelowania oraz suszenia prowadzono przez 2 doby w temperaturze 20°C. W kolejnym etapie kształtki poddano procesowi spiekania w temperaturze 1550°C.

Masa lejna, z której odlano kształtki, charakteryzowała się lepkością wynoszącą ok. 25 Pa·s przy szybkości ścinania 1 s^{-1} (zatem 5-krotnie wyższą niż dla analogicznej masy zawierającej monomer akrylan trigliceryny, opisanej w Przykładzie 1.) oraz granicą płynięcia wynoszącą ok. 15,2 Pa (zatem 6-krotnie wyższą niż dla analogicznej masy zawierającej monomer akrylan trigliceryny, opisanej w Przykładzie 1.).

Odlano kształtki, które w stanie surowym charakteryzowały się gęstością względną równą 64,5%. Na powierzchni próbek zaobserwowano defekty, powstałe w wyniku inhibicji tlenowej.

Kształtki pękły w trakcie procesu spiekania.

Przykład porównawczy 3

Przygotowano ceramiczną masę lejną, w której zastosowanym monomerem był akrylan digliceryny wprowadzany do zawiesiny w postaci 45% roztworu wodnego w ilości 1,70 g. Proszkiem ceramicznym był Al_2O_3 o symbolu TM-DAR (Taimei Chemicals, Japonia), gęstości $3,98 \text{ g/cm}^3$ i średniej wielkości cząstek wynoszącej 150 nm, w ilości 19,10 g (co stanowiło 60%_{obj.} fazy stałej, równe 85,65 cz. wag.). Rolę rozpuszczalnika pełniła woda w ilości 2,27 g, zaś związkami upłynniającymi były wodorocytrynian diamonu w ilości 0,06 g. Jako aktywator zastosowano 0,08 g 10% wodnego roztworu *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy.

Otrzymano ceramiczną masę lejną poddano godzinnemu mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM200 z szybkością 300 obr/min. Następnie, zawiesinę mieszano i odpowietrzano w wysokoobrotowym homogenizatorze Thinky ARE-250 w celu pozbycia się pęcherzyków powietrza. Masy mieszano przez 2 minuty z szybkością 800 obr/min, a następnie odgazowano przez 2 minuty z szybkością 1800 obr/min. Opisany cykl wykonano dwukrotnie. Zawiesinę umieszczono w lodówce w temperaturze 5°C i chłodzono przez 15 minut, po czym dodano do niej 0,12 g 5% wodnego roztworu nadsiarczuanu amonu jako inicjatora polimeryzacji. Masę lejną mieszano przez 30 sekund z szybkością 800 obr/min i odgazowano przez 30 sekund z szybkością 1800 obr/min, a następnie wylano do form w kształcie pierścieni o średnicy 20 mm, wykonanych z poli(chlorku winylu). Procesy żelowania oraz suszenia prowadzono przez 2 doby w temperaturze 20°C. W kolejnym etapie kształtki poddano procesowi spiekania w temperaturze 1550°C.

Masa lejna charakteryzowała się wysoką lepkością wynoszącą ok. 38 Pa·s przy szybkości ścinania 1 s^{-1} , (zatem ponad 3-krotnie wyższą niż dla analogicznej masy zawierającej monomer akrylan trigliceryny, opisanej w Przykładzie 2.) oraz granicą płynięcia wynoszącą ok. 28,1 Pa (zatem 4-krotnie wyższą niż dla analogicznej masy zawierającej monomer akrylan trigliceryny, opisanej w Przykładzie 2.).

Odlano kształtki, które w stanie surowym charakteryzowały się gęstością względną równą 59,9%. Na powierzchni próbek nie zaobserwowano defektów.

Kształtki po spiekaniu charakteryzowały się gęstością względną równą 99,4%.

Przykład porównawczy 4

Przygotowano ceramiczną masę lejną, w której zastosowanym monomerem był akrylan 2-hydroksyetylu w ilości 0,76 g. Proszkiem ceramicznym był Al_2O_3 o symbolu TM-DAR (Taimei Chemicals, Japonia), gęstości $3,98 \text{ g/cm}^3$ i średniej wielkości cząstek wynoszącej 150 nm, w ilości 19,10 g (co stanowiło 60%_{obj.} fazy stałej, równe 85,65 cz. wag.). Rolę rozpuszczalnika pełniła woda w ilości 3,20 g, zaś związkami upłynniającymi były wodorocytrynian diamonu w ilości 0,06 g. Jako aktywator zastosowano 0,08 g 10% wodnego roztworu *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy.

Otrzymano ceramiczną masę lejną poddano godzinnemu mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM200 z szybkością 300 obr/min.

Masa lejna charakteryzowała się zbyt wysoką lepkością wynoszącą ok. 105 Pa·s przy szybkości ścinania 1 s^{-1} (zatem prawie 10-krotnie wyższą niż dla analogicznej masy zawierającej monomer akrylan trigliceryny, opisanej w Przykładzie 2.), uniemożliwiająca przeprowadzenie dalszych procesów mieszania, odgazowania i odlewania kształtek.

Przykład porównawczy 5

Przygotowano ceramiczną masę lejną, w której zastosowanym monomerem był akrylan digliceryny wprowadzany do zawiesiny w postaci 45% roztworu wodnego w ilości 2,38 g. Proszkiem ceramicznym był ZrO_2 o symbolu TZ-PX-245 (TOSOH Corporation, Japonia) o gęstości $6,08 \text{ g/cm}^3$ i średniej wielkości cząstek wynoszącej 40 nm, w ilości 26,75 g (co stanowiło 55%_{obj.} fazy stałej, równe 88,14 cz. wag.). Rolę rozpuszczalnika pełniła woda w ilości 2,29 g, zaś związkami upłynniającymi były wodorocytrynian diamonu w ilości 0,08 g. Jako aktywator zastosowano 0,11 g 10% wodnego roztworu *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy.

Otrzymano ceramiczną masę lejną poddano godzinnemu mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM200 z szybkością 300 obr/min. Następnie, zawiesinę mieszano i odpowietrzano w wysokoobrotowym homogenizatorze Thinky ARE-250 w celu pozbycia się pęcherzyków powietrza. Masy mieszano przez 2 minuty z szybkością 800 obr/min, a następnie odgazowano przez 2 minuty z szybkością 1800 obr/min. Opisany cykl wykonano dwukrotnie. Zawiesinę umieszczono w lodówce w temperaturze 5°C i chłodzono przez 15 minut, po czym dodano do niej 0,17 g 5% wodnego roztworu nadsiarczuanu amonu jako inicjatora polimeryzacji. Masę lejną mieszano przez 30 sekund z szybkością 800 obr/min i odgazowano przez 30 sekund z szybkością 1800 obr/min, a następnie wylano do form w kształcie pierścieni o średnicy 20 mm, wykonanych z poli(chlorku winylu). Procesy żelowania oraz

suszenia prowadzono przez 2 doby w temperaturze 20°C. W kolejnym etapie kształtki poddano procesowi spiekania w temperaturze 1550°C.

Masa lejna, z której odlano kształtki, charakteryzowała się lepkością wynoszącą ok. 50 Pa·s przy szybkości ścinania 1 s⁻¹ (zatem o ok. 67% więcej niż dla analogicznej masy zawierającej monomer akrylan trigliceryny, opisanej w Przykładzie 3.) oraz granicą płynięcia wynoszącą ok. 37,6 Pa (zatem o ok. 70% więcej niż dla analogicznej masy zawierającej monomer akrylan trigliceryny, opisanej w Przykładzie 3.).

Odlano kształtki, które w stanie surowym charakteryzowały się gęstością względną równą 63,2%. Na powierzchni próbek nie zaobserwowano defektów.

Kształtki po spiekaniu charakteryzowały gęstością względną równą 99,7%.

Przykład porównawczy 6

Przygotowano ceramiczną masę lejną, w której zastosowanym monomerem był akrylan 2-hydroksyetylu w ilości 1,07 g. Proszkiem ceramicznym był ZrO₂ o symbolu TZ-PX-245 (TOSOH Corporation, Japonia), gęstości 6,08 g/cm³ i średniej wielkości cząstek wynoszącej 40 nm, w ilości 26,75 g (co stanowiło 55%_{obj.} fazy 5 stałej, równe 88,14 cz. wag.). Rolę rozpuszczalnika pełniła woda w ilości 3,60 g, zaś związkiem upłynniającym był wodorocytrynian diamonu w ilości 0,08 g. Jako aktywator zastosowano 0,11 g 10% wodnego roztworu *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy.

Otrzymano ceramiczną masę lejną poddano godzinnemu mieszaniu w planetarnym młyńcu kulkowym Retsch PM200 z szybkością 300 obr/min.

Masa lejna charakteryzowała się zbyt wysoką lepkością wynoszącą ok. 158 Pa·s przy szybkości ścinania 1 s⁻¹ (zatem ponad 5-krotnie wyższą niż dla analogicznej masy zawierającej monomer akrylan trigliceryny, opisanej w Przykładzie 3.) uniemożliwiająca przeprowadzenie dalszych procesów mieszania, odgazowania i odlewania kształtek.

Na podstawie przykładów wykonania i zdjęć wykonanych w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) wyznaczono średnią wielkość ziaren, która wyniosła 2,9 μm dla próbki z Al₂O₃ oraz 0,5 μm dla próbki z ZrO₂. Próbkę charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi w stanie surowym i po spiekaniu. Nie zaobserwowano występowania defektów i spękań w ich strukturze, co znacząco zmniejsza udział wadliwej partii wyrobów w cyklu produkcyjnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wyrobu ceramicznego metodą odlewania żelowego polegający na zmieszaniu proszku ceramicznego z wodnym roztworem monomeru organicznego, który stanowi pochodną gliceryny, upłynniaczem, aktywatorem polimeryzacji rodnikowej, odpowietrzeniu masy, dodaniu inicjatora, uformowaniu masy, suszeniu i spiekaniu wyrobu ceramicznego, **znamienny tym**, że przygotowuje się zawiesinę składającą się z
10–35 cz. wag. wody;
2–10 cz. wag. monomeru organicznego, który stanowi akrylan trigliceryny
0,2–3,0 cz. wag. związku upłynniającego oraz
0,2–2,5 cz. wag. aktywatora polimeryzacji rodnikowej, następnie
dodaje się 65–90 cz. wag. proszku ceramicznego, po czym zawiesinę
homogenizuje się i odpowietrza, następnie
dodaje się 0,2–3,0 cz. wag. inicjatora polimeryzacji rodnikowej i całość ponownie miesza się i odpowietrza, następnie masę wylewa się do form i poddaje żelowaniu, po czym surowy wyrób ceramiczny wyjmuje się z form, suszy i spieka.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek upłynniający stosuje się wodorocytrynian diamonu lub kwas cytrynowy lub związek na bazie kwasu akrylowego lub akrylanu etylu lub soli amonowej poli(kwasu akrylowego) lub anionowego estru kwasu karboksylowego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aktywator polimeryzacji rodnikowej stosuje się *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminę lub kwas L-askorbinowy.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako proszek ceramiczny stosuje się związek wybrany z grupy obejmującej SiC, ZnO, Al₂O₃, ZrO₂ lub mieszaninę proszków Al₂O₃/ZrO₂ tworzącą po spiekaniu kompozyt ZTA lub ATZ.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się proszek ceramiczny o wielkości cząstek w zakresie 40–700 nm.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inicjator polimeryzacji rodnikowej stosuje się nadsiarczan amonu.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że homogenizację masy prowadzi się w młynie planetarnym z prędkością obrotową w zakresie 200–400 obr/min w czasie 30–120 minut, a następnie odpowietrza się w wysokoobrotowym homogenizatorze z prędkością obrotową w zakresie 500–2200 obr/min w czasie 1–15 minut.
8. Sposób według zastrz. 4 lub 5, **znamienny tym**, że wyrób zawierający jako proszek ceramiczny Al_2O_3 spieka się w temperaturze 1350°C–1600°C.
9. Sposób według zastrz. 4 lub 5, **znamienny tym**, że wyrób zawierający jako proszek ceramiczny ZrO_2 spieka się w temperaturze 1350°C–1600°C.
10. Sposób według zastrz. 4 lub 5, **znamienny tym**, że wyrób zawierający jako proszek ceramiczny ZnO spieka się w temperaturze 800–1100°C.
11. Sposób według zastrz. 4 lub 5, **znamienny tym**, że wyrób zawierający jako proszek ceramiczny SiC spieka się w temperaturze 2100–2200°C.
12. Sposób według zastrz. 4 lub 5, **znamienny tym**, że wyrób zawierający jako proszek ceramiczny mieszaninę $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ spieka się w temperaturze 1350°C–1600°C.

Rysunki

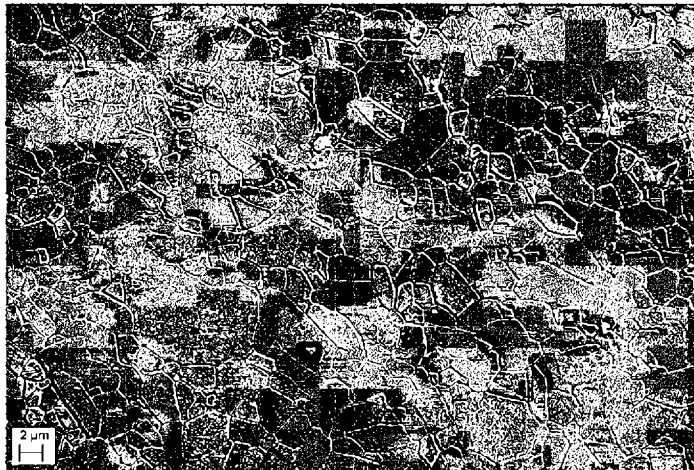


Fig. 1

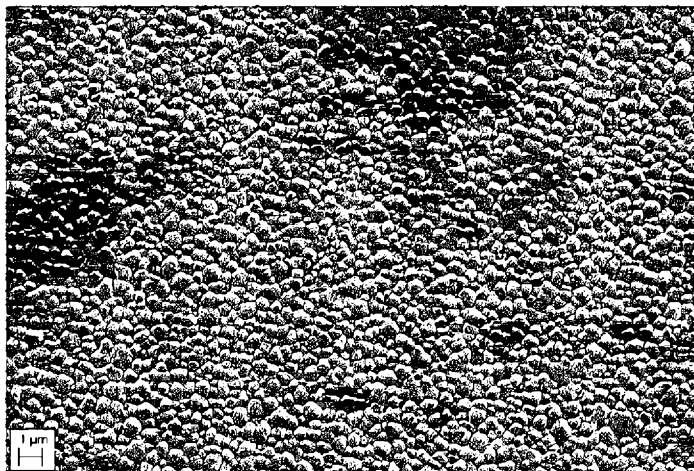


Fig. 2