

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238558**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416473**

(22) Data zgłoszenia: **11.03.2016**

(51) Int. Cl.

C04B 35/634 (2006.01)

C04B 35/00 (2006.01)

B28B 1/26 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania tworzyw ceramicznych metodą odlewania żelowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.09.2017 BUP 20/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

06.09.2021 WUP 23/21

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**EMILIA PIETRZAK, Bedlno, PL
PAULINA WIECIŃSKA, Warszawa, PL
MIKOŁAJ SZAFRAN, Piaseczno, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Piotr Godlewski

PL 238558 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem zgłoszenia patentowego jest sposób otrzymywania tworzyw ceramicznych metodą odlewania żelowego (ang. *gelcasting*), pozwalający na wyeliminowanie negatywnego efektu inhibicji tlenowej i rozwarstwiania się wyrobów w stanie surowym.

Metoda odlewania żelowego (*gelcasting*) służy do otrzymywania materiałów ceramicznych o skomplikowanym kształcie, wysokiej jednorodności zagęszczenia, bez stosowania kosztownej aparatury ciśnieniowej. Metoda ta polega na przeprowadzeniu procesu polimeryzacji *in situ* w ceramicznej masie lejnej, w wyniku czego powstaje sieć polimerowa konsolidująca cząstki proszku ceramicznego. W procesie tym przygotowuje się masę lejną 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. Dyspersję miesza się na przykład w planetarnym młynie kulowym. Po procesie homogenizacji mieszaninę odgazowuje się i dodaje środek inicjujący powstawanie wolnych rodników. Tak przygotowaną zawiesinę wlewa się do wcześniej przygotowanych form, gdzie zachodzi proces polimeryzacji. 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, 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].

Przez ostatnie 25 lat metoda *gelcasting* uległa licznym modyfikacjom poprzez m.in. ciągłe doskonalenie składu masy lejnej. Przede wszystkim, ze względu na liczne korzyści związane z użyciem wody jako rozpuszczalnika, zaczęto poszukiwać monomerów wodorozpuszczalnych. Pierwszym szeroko przebadanym i stosowanym przedstawicielem tej grupy monomerów był akryloamid, dzięki któremu możliwe było otrzymanie wyrobów o bardzo dobrych właściwościach w stanie surowym. Niestety, jest on związkiem toksycznym oraz prawdopodobnie kancerogennym, ponadto rozkłada się podczas wysokotemperaturowego usuwania substancji organicznych z uformowanych wyrobów pod postacią m.in. szkodliwych dla atmosfery tlenków azotu. Z tego powodu aspekty ekologiczne motywowały naukowców do dalszych poszukiwań innych monomerów wodorozpuszczalnych, jak również niskotoksycznych. Z tej grupy związków najpowszechniej stosowane są 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] oraz metakrylan 2-hydroksyetylu [Kai Cai, Yong Huang, Jinlong Yang, *Alumina gelcasting by using HEMA system*, Journal of the European Ceramic Society 25, 2005 1089–1093] zawierające grupę hydroksylową w swoich cząsteczkach.

Niestety, dotychczas komercyjnie dostępne monomery nie spełniają wszystkich technologicznych oczekiwań. Główną wadą metody *gelcasting* jest szkodliwy wpływ zjawiska tzw. inhibicji tlenowej na jakość tworzyw ceramicznych, przede wszystkim na powstawanie rozwarstwień w materiale, co uniemożliwia jego dalsze wykorzystanie. Problem inhibicji tlenowej dotyczy każdej polimeryzacji rodnikowej, która jest prowadzona w atmosferze bogatej w tlen, czyli przede wszystkim w atmosferze powietrza [Ha J., *Effect of atmosphere type on gelcasting behavior of Al₂O₃ and evaluation of green strength*, Ceramic International, 26, 2000, 251–254]. W zastosowaniach przemysłowych prowadzenie procesu *gelcasting* w atmosferze gazu innego niż powietrze byłoby kosztowne oraz technologicznie problematyczne. Z tego względu, niezwykle ważne jest poszukiwanie monomerów, których żelowanie odbywałoby się w temperaturze pokojowej oraz w atmosferze powietrza, a negatywny efekt inhibicji tlenowej byłby znacząco zredukowany.

Zjawisko inhibicji polega na reakcji wytworzonego rodnika z tlenem i powstanie rodnika nadtlenkowego, który stopuje proces żelowania ceramicznej masy lejnej. Efektem tego jest powstawanie tzw. „skórki” (niespolimeryzowana wierzchnia część materiału), co powoduje „łuszczenie” się kształtki, liczne spękania i wady powierzchniowe. Przyczynia się to do spadku jakości otrzymanych materiałów, szczególnie wytrzymałości mechanicznej, co często skutkuje brakiem możliwości dalszego wykorzystania kształtki. Wiele jest doniesień literaturowych omawiających problem inhibicji tlenowej w czystej polimeryzacji rodnikowej [Odian G., *Principles of polymerization*. IV ed. John Wiley & Sons, Inc., 2004], [Andrzejewska E., *Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers*. Progress in Polymer Science. 2001 5, 26(4), 605–65]. Natomiast brak jest doniesień literaturowych opisujących problem inhibicji

w metodzie formowania tworzyw ceramicznych. Brak jest również rozwiązań, które pozwoliłyby na formowanie tworzyw ceramicznych w taki sposób, aby w temperaturze pokojowej i w atmosferze powietrza otrzymywać wysokiej jakości kształtki w stanie surowym, bez wad powierzchniowych wynikających z negatywnego działania inhibicji tlenowej.

Sposób według wynalazku rozwiązuje wyżej opisany problem.

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

Jako proszek ceramiczny stosuje się Al_2O_3 lub ZrO_2 lub ZnO lub SiC lub Si_3N_4 , korzystnie o średniej wielkości cząstek poniżej 1 μm .

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 ZnO spieka się w temperaturze 600–1100°C, tworzywa ceramiczne z SiC spieka się w temperaturze 2100–2200°C, a tworzywa ceramiczne z Si_3N_4 spieka się pod ciśnieniem 20–50 MPa w temperaturze 1650–1750°C.

Korzystnym upłynniaczem jest związek na bazie kwasu akrylowego lub akrylanu etylu lub związek na bazie soli amonowej poli(kwasu akrylowego) lub kwas cytrynowy. Jako aktywator polimeryzacji rodnikowej korzystnie stosuje się kwas L-askorbinowy lub N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę. Jako inicjator polimeryzacji rodnikowej korzystnie stosuje się nadsiarczan amonu.

Odpowietrzanie masy lejnej ma na celu usunięcie pęcherzyków powietrza, które mogłyby powodować powstanie dużych porów w kształtkach w stanie surowym oraz po spiekaniu.

Produkt po spiekaniu charakteryzuje się jednorodną, pozbawioną wad powierzchnią, bez rozwarstwień, złuszczeń, spękań, oraz wysokim stopniem zagęszczenia, a co za tym idzie wysoką jednorodnością materiału po spiekaniu. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono niemalże całkowitą eliminację inhibicji tlenowej, i w rezultacie otrzymano jednolite, homogeniczne kształtki, podczas procesu formowania w atmosferze powietrza. Efekt ten został osiągnięty dzięki zastosowaniu jako monomeru akrylanu 2-karboksyetylu, dotychczas niestosowanego w szeroko rozumianej technologii ceramiki.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d 1

Do otrzymania masy lejnej jako proszek ceramiczny zastosowano Al_2O_3 o symbolu A16SG (Almatis) o gęstości 3,9 g/cm³. Przygotowano zawiesinę zawierającą 39,00 g Al_2O_3 , co stanowiło 50%_{obj} ceramicznej masy lejnej, 9,18 g wody (rozpuszczalnik), 1,37 g 40% wodnego roztworu SYNTRAN 8250 (upłynniacz), 1,56 g akrylanu 2-karboksyetylu (monomer) oraz 0,0156 g kwasu L-askorbinowego (aktywator). Masę lejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300 obr/min przez 30 min. Następnie całość odpowietrzono przy użyciu urządzenia do automatycznego odpowietrzania i mieszania przez 3 min z szybkością 1500 obr/min oraz przez 1 min z szybkością 2000 obr/min. Do odpowietrzonej masy lejnej dodano 125 μl 10% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu (inicjator) i mieszano przez 40 sekund z szybkością 600 obr/min. Przygotowaną zawiesinę wlewo do form z tworzywa sztucznego 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 1600°C/1h.

Uzyskane kształtki w stanie surowym charakteryzowały się wysoką jednorodnością, brakiem spękań, rozwarstwień, wad powierzchniowych, brakiem tzw. „skórki”, gęstością względną 59,75%, oraz wytrzymałością na rozrywanie 3,77 MPa.

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

P r z y k ł a d 2

Do otrzymania masy lejnej jako proszek ceramiczny zastosowano ZrO_2 o symbolu TZ-3YS-E (TOSOH Corporation) o gęstości 6,0 g/cm³. Przygotowano zawiesinę zawierającą 54,0 g ZrO_2 , co stanowiło 45%_{obj} ceramicznej masy lejnej, 9,87 g wody (rozpuszczalnik), 1,89 g 40% wodnego roztworu SYNTRAN 8250 (upłynniacz), 2,16 g akrylanu 2-karboksyetylu (monomer) oraz 0,0216 g kwasu L-askorbinowego (aktywator). Masę lejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300

obr/min przez 30 min. Następnie całość odpowietrzono przy użyciu urządzenia do automatycznego odpowietrzania i mieszania przez 3 min. z szybkością 1500 obr/min oraz przez 1 min. z szybkością 2000 obr/min. Do odpowietrzonej masy leejnej dodano 173 μ l 10% wodnego roztworu nadsiarczuanu amonu (inicjator) i mieszano przez 40 sekund z szybkością 600 obr/min. Przygotowaną zawiesinę wiano do form z tworzywa sztucznego i odstawiono do żelowania. 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”, gęstością względną 51,40%, oraz wytrzymałością na rozrywanie 1,98 MPa.

Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się wysoką jednorodnością, gładką powierzchnią, brakiem spękań, wad powierzchniowych, gęstością względną 99,85%.

Przykład 3

Do otrzymania masy leejnej jako proszek ceramiczny zastosowano 28,35g SiC o gęstości 3,15 g/cm³. Przygotowano zawiesinę zawierającą 28,35 g SiC co stanowiło 45%_{obj} ceramicznej masy leejnej, 10,40 g wody (rozpuszczalnik), 1,00 g 40% wodnego roztworu SYNTRAN 8250 (upłynniacz), 1,13 g akrylanu 2-karboksyetylu (monomer) oraz 0,0134 g kwasu L-askorbinowego (aktywator). Masę leejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300 obr/min przez 30 min. Następnie całość odpowietrzono przy użyciu urządzenia do automatycznego odpowietrzania i mieszania przez 3 min. z szybkością 1500 obr/min oraz przez 1 min. z szybkością 2000 obr/min. Do odpowietrzonej masy leejnej dodano 91 μ l 10% wodnego roztworu nadsiarczuanu amonu (inicjator) i mieszano przez 40 sekund z szybkością 600 obr/min. Przygotowaną zawiesinę wiano do form z tworzywa sztucznego i odstawiono do żelowania. Polimeryzacja zachodziła w temperaturze pokojowej (25°C). Po procesie żelowania kształtki wyjęto z form i wysuszono w temperaturze pokojowej i poddano podstawowym badaniom w stanie surowym. 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, brakiem tzw. „skórki”, gęstością względną 52,00%, oraz wytrzymałością na rozrywanie 3,90 MPa.

Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się wysoką jednorodnością, gładką powierzchnią, brakiem spękań, wad powierzchniowych, gęstością względną 98,90%.

Przykład 4

Do otrzymania masy leejnej jako proszek ceramiczny zastosowano Si₃N₄ o gęstości 3,30 g/cm³. Przygotowano zawiesinę zawierającą 33,00 g Si₃N₄ co stanowiło 50%_{obj} ceramicznej masy leejnej, 9,31 g wody (rozpuszczalnik), 1,16 g 40% wodnego roztworu SYNTRAN 8250 (upłynniacz), 1,32 g akrylanu 2-karboksyetylu (monomer) oraz 0,0132 g kwasu L-askorbinowego (aktywator). Masę leejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300 obr/min przez 30 min. Następnie całość odpowietrzono przy użyciu urządzenia do automatycznego odpowietrzania i mieszania przez 3 min. z szybkością 1500 obr/min oraz przez 1 min. z szybkością 2000 obr/min. Do odpowietrzonej masy leejnej dodano 106 μ l 10% wodnego roztworu nadsiarczuanu amonu (inicjator) i mieszano przez 40 sekund z szybkością 600 obr/min. Przygotowaną zawiesinę wiano do form z tworzywa sztucznego i odstawiono do żelowania. 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 1720°C/1h pod ciśnieniem 25 MPa.

Uzyskane kształtki w stanie surowym charakteryzowały się wysoką jednorodnością, brakiem spękań, rozwarstwień, wad powierzchniowych, brakiem tzw. „skórki”, gęstością względną 51,00%, oraz wytrzymałością na rozrywanie 4,20 MPa.

Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się wysoką jednorodnością, gładką powierzchnią, brakiem spękań, wad powierzchniowych, gęstością względną 99,00%.

Przykład 5 porównawczy

Do otrzymania masy leejnej jako proszek ceramiczny zastosowano Al₂O₃ o symbolu A16SG (Almatis). Przygotowano zawiesinę zawierającą 39,00 g Al₂O₃ co stanowiło 50%_{obj} ceramicznej masy leejnej, 9,18 g wody (rozpuszczalnik), 1,37 g 40% wodnego roztworu SYNTRAN 8250 (upłynniacz), 1,56 g akrylanu 2-hydroksyetylu (monomer) oraz 0,0156 g kwasu L-askorbinowego (aktywator). Masę leejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300 obr/min przez 30 min. Następnie całość odpowietrzono przy użyciu urządzenia do automatycznego odpowietrzania i mieszania przez 3 min. z szybkością 1500 obr/min oraz przez 1 min. z szybkością 2000 obr/min. Do odpowietrzonej masy leejnej

dodano 125 μl 10% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu (inicjator) i mieszano przez 40 sekund z szybkością 600 obr/min. Przygotowaną zawiesinę wiano do form z tworzywa sztucznego i ostawiono do żelowania. 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 łuszczącą skórką, spękaną i niejednorodną powierzchnią, gęstością względną 56,34%, oraz wytrzymałością na rozrywanie 1,64 MPa.

Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się gęstością względną 94,96%. Wady widoczne w kształtkach surowych były obecne także w kształtkach po spiekaniu.

P r z y k ł a d 6 porównawczy.

Do otrzymania masy lejnej jako proszek ceramiczny zastosowano ZrO_2 o symbolu TZ-3YS-E (TOSOH Corporation) o gęstości 6,0 g/cm³. Przygotowano zawiesinę zawierającą 54,0 g ZrO_2 , co stanowiło 45%_{obj} ceramicznej masy lejnej, 11 g wody (rozpuszczalnik), 0,162 g wodorocytrynianu diamonu (upłynniacz), 2,16 g akrylanu 2-hydroksyetylu (monomer) oraz 0,0216 g kwasu L-askorbinowego (aktywator). Masę lejną mieszano w planetarnym młynie kulowym z szybkością 300 obr/min przez 30 min. Następnie całość odpowietrzono przy użyciu urządzenia do automatycznego odpowietrzania i mieszania przez 3 min. z szybkością 1500 obr/min oraz przez 1 min. z szybkością 2000 obr/min. Do odpowietrzonej masy lejnej dodano 173 μl 10% wodnego roztworu nadsiarczanu amonu (inicjator) i mieszano przez 40 sekund z szybkością 600 obr/min. Przygotowaną zawiesinę wiano do form z tworzywa sztucznego i odstawiono do żelowania. 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 defektami na powierzchni i spękaniami, gęstością względną 50,32%, oraz wytrzymałością na rozrywanie 1,56 MPa. Uzyskane kształtki po spiekaniu charakteryzowały się gęstością względną 97,03%. Wady widoczne w kształtkach surowych były obecne także w kształtkach po spiekaniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania tworzyw ceramicznych metodą odlewania żelowego, w którym proszek ceramiczny miesza się z wodą, monomerem, środkiem dyspergującym, aktywatorem polimeryzacji rodnikowej, masę odpowietrza się, dodaje się inicjator polimeryzacji rodnikowej, otrzymaną masę wylewa się do formy, pozostawia się do żelowania, suszy się i spieka się kształtki, **znamienny tym**, że jako monomer organiczny stosuje się akrylan 2-karboksyetylu w ilości 3–8%_{wag} proszek ceramiczny stosuje się w ilości 35–55%_{obj}, wodę w ilości 45–65%_{obj}, środek dyspergujący w ilości 0,2–2%_{wag}, aktywator polimeryzacji rodnikowej w ilości 0,2–2%_{wag}, a inicjator polimeryzacji rodnikowej w ilości 0,2–5%_{wag}.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako proszek ceramiczny stosuje się Al_2O_3 lub ZrO_2 lub ZnO lub SiC lub Si_3N_4 .
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się proszek ceramiczny o średniej wielkości cząstek poniżej 1 μm .
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako upłynniacz stosuje się związek na bazie kwasu akrylowego lub akrylanu etylu lub związek na bazie soli amonowej poli(kwasu akrylowego) lub kwas cytrynowy.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aktywator polimeryzacji rodnikowej stosuje się kwas L-askorbinowy lub N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inicjator polimeryzacji rodnikowej stosuje się nadsiarczan amonu.