

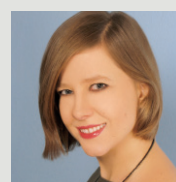
Otrzymywanie ceramiki funkcjonalnej z wykorzystaniem reakcji polimeryzacji rodnikowej

DR INŻ. PAULINA WIECIŃSKA, MGR INŻ. MARIOLA BACHONKO, INŻ. OKSANA RYŻYK
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY, KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

W otrzymywaniu tworzyw ceramicznych o założonych właściwościach znaczącą rolę odgrywają procesy formowania, pozwalające na przejście od proszku ceramicznego do wyrobu o określonej geometrii i mikrostrukturze [1, 2]. Formowanie proszków ceramicznych stawia dzisiejszej nauce i technice wysokie wymagania, między innymi: możliwość wytwarzania elementów o skomplikowanej geometrii, szybki czas formowania, zminimalizowanie lub wyeliminowanie obróbki końcowej drogami narzędziami (głównie diamentowymi), czy też stosowanie przyjaznych środowisku związków wspomagających proces formowania. Wymagania te spełniają metody formowania oparte na układach koloidalnych, m.in. metoda odlewania żelowego, w której konsolidacja ceramicznej masy leejnej następuje w wyniku reakcji polimeryzacji, zachodzącej w masie odlanej do form.

Metoda odlewania żelowego służy do otrzymywania tworzyw ceramicznych o skomplikowanej geometrii, bez konieczności stosowania kosztownej aparatury pracującej pod zwiększonym ciśnieniem, jak na przykład w metodzie wtrysku [3, 4]. Wykorzystując reakcję polimeryzacji wewnątrz ceramicznej masy leejnej, można otrzymać

dr inż. Paulina Wiecińska



Od 2010 roku jest adiunktem na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, w Katedrze Technologii Chemicznej. Doświadczenie naukowe zdobyła m.in. podczas kilkumiesięcznych staży zagranicznych, w Instytucie EMPA w Szwajcarii oraz NIMS w Japonii. Obecnie zajmuje się badaniami nad innowacyjnymi deflokulantami na bazie pochodnych sacharydów w formowaniu nanoproszków ceramicznych oraz nad otrzymywaniem materiałów wielowarstwowych i kompozytowych z wykorzystaniem reakcji polimeryzacji rodnikowej. Zajmowała się m.in. syntezą monomerów organicznych na bazie glukozy, badaniami nad projektowaniem i otrzymywaniem ceramiki gęstej i porowatej oraz modyfikacją właściwości reologicznych koloidalnych zawiesin ceramicznych.
e-mail: pwiecinska@ch.pw.edu.pl

STRESZCZENIE

Materiały ceramiczne stanowią obecnie zróżnicowaną grupę materiałów mających coraz szersze zastosowanie, od tworzyw dla przemysłu elektronicznego i motoryzacyjnego, przez narzędzia skrawające, elementy ściernie, elementy ogniotrwałe o podwyższonej jakości, aż po materiały wykorzystywane w przemyśle jądrowym i w medycynie. Do wytworzenia powyżej wymienionych elementów konieczne jest zastosowanie surowców ceramicznych o odpowiednich właściwościach, a niezwykle ważnym etapem produkcyjnym jest uformowanie danego surowca, czyli nadanie mu postaci jak najbardziej zbliżonej do kształtu finalnego produktu. W technologii ceramiki znanych jest wiele metod formowania proszków ceramicznych, ale ich pewne niedoskonałości, takie jak wysoka energochłonność, możliwość wytwarzania elementów tylko o prostej geometrii, długi czas formowania itp. sprawiają, iż ciągle prowadzone są prace badawcze nad poszukiwaniem nowych i udoskonalaniem istniejących metod formowania materiałów. Do najnowszych sposobów wytwarzania elementów ceramicznych należy metoda odlewania żelowego, zwana dość powszechnie z języka angielskiego *gelcasting*, która łączy tradycyjny sposób formowania z ceramicznych mas leejnych i chemię polimerów. W artykule przedstawiono możliwości wykorzystania reakcji polimeryzacji rodnikowej w otrzymywaniu ceramiki technicznej z zakresu ceramiki gęstej i porowatej. Stosując różnorodne dodatki organiczne do koloidalnych zawiesin proszków ceramicznych, w wyniku procesów formowania i spiekania, otrzymano materiał kompozytowy ZTA o wysokim stopniu zagęszczenia, ceramikę porowatą z Al_2O_3 oraz folie z ZrO_2 , wysoce elastyczne w stanie surowym.

SUMMARY

Preparation of functional ceramics with the use of radical polymerization

Advanced ceramic materials currently represent a diverse group of materials which are becoming more widely used as the basis for electronic and automotive industry, cutting tools, abrasive elements, refractory elements of high quality, materials used in nuclear industry and medicine. In order to manufacture the above mentioned items, it is necessary to use ceramic raw materials of suitable properties, nevertheless the important stage of the production is the formation of the material, that is giving the shape of the final product. There are many moulding methods used in ceramic technology but the limitations such as high energy-consumption, the possibility to obtain only simple geometries, long moulding time, etc. cause that the search for new moulding methods and improvement of already existing is far from being completed. One of the intensively studied forming methods is *gelcasting* which connects the traditional moulding from ceramic slips with polymer chemistry. The article presents the possibilities to use the reaction of radical polymerization in fabrication of both dense and porous functional ceramics. Through applying various organic additives to the colloidal ceramic suspensions it was possible to obtain ZTA composite of high density, porous Al_2O_3 ceramics and highly elastic ZrO_2 tapes.

SŁOWA KLUCZOWE

odlewanie żelowe, ceramika porowata, kompozyty, polimeryzacja, folie ceramiczne

KEYWORDS

gelcasting, porous ceramics, composites, polymerization, ceramic tapes

elastyczne folie ceramiczne, a spiekając surowe kształtki – także ceramikę gęstą, materiały porowate oraz układy wielowarstwowe. W literaturze naukowej coraz częściej pojawiają się publikacje na temat możliwości łączenia procesu odlewania żelowego z innymi technikami formowania, na przykład w otrzymywaniu cienkich folii ceramicznych (ang. *gel-tape casting*) [5, 6], odlewaniu elektroforetycznym (ang. *gel electrophoresis*) [7], utwardzaniu cienkich warstw ceramicznych (ang. *photo-gelcasting*) [8], w otrzymywaniu ceramiki porowatej przez żelowanie spienionej zawiesiny (ang. *gelcasting of foams*) [9, 10], itp.

Badania nad formowaniem proszków ceramicznych metodą odlewania żelowego prowadzone są przy użyciu szerokiej gamy rozpuszczalnych w wodzie związków żelujących, takich jak monomery organiczne na bazie akrylanów (akryloamid, akrylan 2-hydroksyetylu [11, 12]), polisacharydy i ich pochodne (agaroz, acetyloceluloza [13, 14]) oraz białka (albuminy [15]). Różnorodność wymienionych systemów żelujących pokazuje, jak elastyczny w kwestii doboru spoiw organicznych jest proces odlewania żelowego. Parametrami decydującymi o zastosowaniu danego związku są przede wszystkim właściwości mechaniczne polimerów. Związki wielkocząsteczkowe, jako ciała o charakterze lepkosprężystym – w zależności od warunków zewnętrznych – mogą zachowywać się jak ciała plastyczne, elastyczne, twarde lub kruche, co w istotny sposób wpływa na właściwości otrzymanych elementów ceramicznych w stanie surowych oraz na stopień zagęszczenia spieków. Kolejnym ważnym kryterium doboru kompozycji żelujących jest ich niski stopień toksyczności – jak na przykład w przypadku polisacharydów – oraz dobra rozpuszczalność w wodzie, m.in. dla akrylanu 2-hydroksyetylu. Jednakże argumenty ekonomiczne, takie jak możliwość prowadzenia procesu w temperaturze pokojowej (co wyklucza wykorzystanie na przykład żelatyny) lub zredukowanie ilości dodatków organicznych do niezbędnego minimum (niemożliwe w przypadku stosowania monomerów z dodatkiem środków sieciujących) sprawiają, że nadal poszukiwane są nowe związki mogące spełniać wszystkie wymienione powyżej kryteria.

W Katedrze Technologii Chemicznej, we współpracy z Katedrą Chemii i Technologii Polimerów oraz Zakładem Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, od wielu lat prowadzone są badania nad projektowaniem, syntezą i zastosowaniem w technologii ceramiki nowych, wodorozpuszczalnych monomerów organicznych, o niskim stopniu toksyczności, głównie na bazie sacharydów. Dotychczas opracowano i z sukcesem zastosowano między innymi takie związki jak: monoakrylan glicerolu [16, 17], 3-O-akryloilo-D-glukozę [18, 19], 1-O-akryloilo-D-fruktozę [20] czy 6-O-akryloilo-D-galaktozę [21]. Dodatkowo prowadzone są prace nad modyfikacją metody odlewania żelowego w celu otrzymywania różnorodnych tworzyw ceramicznych, między innymi ceramiki porowatej, materiałów wielowarstwowych czy też elastycznych folii ceramicznych w stanie surowym. W niniejszym artykule przedstawiono możliwości wykorzystania reakcji polimeryzacji rodnikowej w otrzymywaniu trzech rodzajów tworzyw ceramicznych, przy użyciu różnych dodatków organicznych, różnych proszków ceramicznych oraz odpowiedniego prowadzenia procesu formowania.

MATERIAŁY STOSOWANE W BADANIACH

Odlewanie żelowe

Metodę odlewania żelowego wykorzystano do otrzymania kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (ZTA), w którym tlenek cyrkonu stanowił 20%_{wag} (14,3%_{obj}) fazy stałej. Do badań wykorzystano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o symbolu TM-DAR firmy Taimei Chemicals (Japonia), o średniej wielkości cząstek 116 nm, gęstości 3,98 g/cm³ i powierzchni właściwej zmierzonej

metodą BET 13,0 m²/g. Drugim proszkiem był częściowo stabilizowany $\text{ZrO}_2 + 3\%_{\text{mol}} \text{Y}_2\text{O}_3$ o symbolu TZ-3YS-E firmy Tosoh Corporation (Japonia), o średniej wielkości cząstek 90 nm, gęstości 5,93 g/cm³ i powierzchni właściwej zmierzonej metodą BET 7,0 m²/g; surowiec w postaci granulatu. Monomerem organicznym, który poddawano procesowi polimeryzacji w ceramicznej masie lejnnej, celem utworzenia sieci łączącej cząstki ceramiczne, był akrylan 2-hydroksyetylu (HEA) firmy Sigma-Aldrich (96%). Środkiem dyspergującym cząstki proszku ceramicznego była mieszanina wodorocytrynianu diamonu (DAC) firmy POCH (cz.d.a) oraz kwasu cytrynowego (CA) firmy Sigma-Aldrich ($\geq 99,5\%$). Rolę aktywatora reakcji polimeryzacji monomeru organicznego pełniła N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina (TEMED) w postaci 10% roztworu wodnego firmy Sigma-Aldrich (99%). Środkiem, który razem z aktywatorem tworzył układ redox inicjujący wolne rodniki, był nadsiarczan amonu (APS) w postaci 10% roztworu wodnego firmy Sigma-Aldrich (98%). Rozpuszczalnikiem była woda dejonizowana, oczyszczona systemem MilliQ.

Żelowanie spienionej zawiesiny

Metodę żelowania spienionej zawiesiny wykorzystano do otrzymania ceramiki porowatej z tlenku glinu. Do badań wykorzystano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o symbolu TM-DAR (jak w przypadku otrzymywania kompozytów ZTA) oraz te same dodatki, tj. akrylan 2-hydroksyetylu, wodorocytrynian diamonu, N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę, nadsiarczan amonu. Dodatkowo – w roli związku powierzchniowo czynnego stabilizującego wytworzoną pianę – zastosowano eter glikolu polietylenowego i trimetylononanu o nazwie handlowej Tergitol TMN 10 (TRG), firmy Sigma-Aldrich (90% składników aktywnych).

Żelowe odlewanie folii

Metodę żelowego odlewania folii wykorzystano do otrzymania elastycznych folii ceramicznych o grubości 2 mm. W badaniach zastosowano całkowicie stabilizowany $\text{ZrO}_2 + 8\%_{\text{mol}} \text{Y}_2\text{O}_3$ o symbolu TZ-8YS firmy Tosoh Corporation (Japonia), o średniej wielkości cząstek 100 nm, gęstości 6,0 g/cm³ i powierzchni właściwej zmierzonej metodą BET 6,4 m²/g; proszek w postaci granulatu. Do przygotowania ceramicznych mas lejnnych zastosowano te same dodatki, co w przypadku odlewania żelowego, czyli: akrylan 2-hydroksyetylu, wodorocytrynian diamonu, N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę, nadsiarczan amonu oraz wodę dejonizowaną. Dodatkowo – w celu poprawienia elastyczności formowanych folii – zastosowano glicerynę (GL) firmy POCH (cz.d.a) jako zewnętrzny plastyfikator.

W tabeli 1. przedstawiono skład ceramicznych mas lejnnych, wykorzystanych w badaniach. Wyszczególniono w niej stężenia wagowe proszków ceramicznych w wodzie, warto jednak podkreślić,

Tabela 1. Skład ceramicznych mas lejnnych stosowanych w badaniach

| | Odlewanie żelowe | | Żelowanie spienionej zawiesiny | | Żelowe odlewanie folii | |
|--------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------------|------------------|
| | składnik | % _{wag} | składnik | % _{wag} | składnik | % _{wag} |
| Proszek ceramiczny | ZTA | 83 | Al_2O_3 | 83 | ZrO_2 | 76 |
| Monomer organiczny | HEA | 4 | HEA | 5 | HEA | 7 |
| Upłynnierz | DAC | 0,3 | DAC/CA | 0,3/0,1 | DAC | 0,3 |
| Plastyfikator zewnętrzny | - | - | - | - | GL | 4,7 |
| Surfaktant | - | - | TRG | 0,4 | - | - |
| Aktywator polimeryzacji | TEMED | 0,5 | TEMED | 1,5 | TEMED | 0,5 |
| Inicjator polimeryzacji | APS | 0,5 | APS | 0,7 | APS | 1,0 |

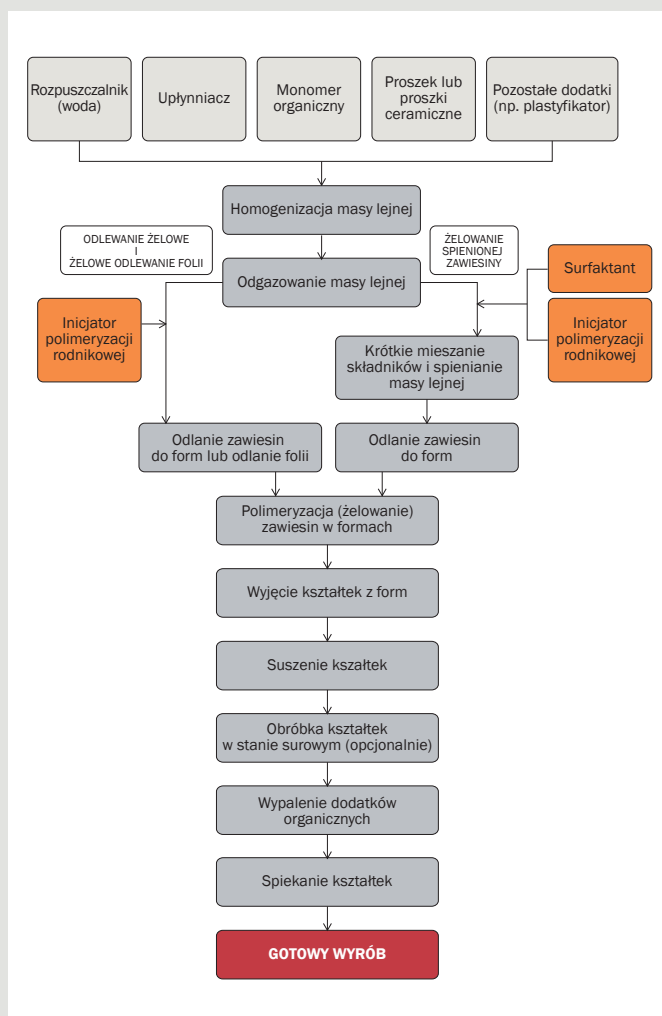
iz stężenia objętościowe proszków (biorąc pod uwagę gęstości materiałów) były wysokie, i wynosiły 53% i 55% odpowiednio dla ZTA oraz Al_2O_3 . W przypadku masy leejnej na bazie ZrO_2 stężenie fazy stałej było niższe i wynosiło 35%_{obj}, co było podyktowane możliwością uzyskania wysoce elastycznych folii ceramicznych. Ilości monomeru organicznego, związków upłynniających, plastyfikatora oraz surfaktanta podano w stosunku do zawartości proszku ceramicznego, natomiast ilości aktywatora i inicjatora polimeryzacji – w stosunku do zawartości monomeru. Skład ceramicznych mas leejnych dobrany był eksperymentalnie, jako wynik pomiarów reologicznych oraz potencjału zeta zawiesin ceramicznych o różnej zawartości poszczególnych dodatków i różnym stężeniu fazy stałej. Celem tych badań było uzyskanie stabilnych zawiesin o wysokim stężeniu fazy stałej i niskiej lepkości, pozwalającej na odlanie zawiesin do form oraz otrzymanie żelowanych kształtek po ok. 10-20 minutach od momentu dodania inicjatora polimeryzacji rodnikowej.

Metodyka badawcza

Pierwszym etapem otrzymywania tworzyw ceramicznych było przygotowanie mas leejnych o składzie przedstawionym w tabeli 1. Schemat przygotowania zawiesin w przypadku materiałów kompozytowych i folii był inny niż w otrzymywaniu ceramiki porowatej. Masy leejne do otrzymania ceramiki cyrkonowej oraz ceramiki korundowej wzmocnionej tlenkiem cyrkonu (ZTA) przygotowano w następujący sposób: do pojemnika z ceramiki cyrkonowej, wyposażonego w 6 mielników, wprowadzano składniki w następującej kolejności: woda, upłynniacz, monomer organiczny, plastyfikator (tylko w przypadku odlewania folii), aktywator polimeryzacji oraz proszki ceramiczne. Następnie tak przygotowaną masę mieszano przez 90 minut z prędkością 300 obr./min w odśrodkowym młynie kulowym (Retsch PM 100), po czym odpowietrzano ją przez 8 minut w urządzeniu do automatycznego mieszania i odpowietrzania zawiesin ARE-250 firmy Thinky Corporation. Następnie dodawano do masy inicjatora polimeryzacji i ponownie mieszano oraz odpowietrzano układ przez 1 minutę, w celu jednorodnego rozprowadzenia związku w masie. Ceramiczne masy leejne zawierające mieszaninę proszków Al_2O_3 i ZrO_2 odlewano do cylindrycznych form z PVC. Masy z ZrO_2 odlewano na folię hydrofobizowaną umieszczoną w formie teflonowej o wymiarach 5 × 10 cm i wysokości 2 cm.

W przypadku mas na bazie Al_2O_3 pierwszym etapem do otrzymywania ceramiki porowatej była homogenizacja zawiesin w odśrodkowym młynie kulowym, analogicznie do zawiesin na bazie Al_2O_3 i ZrO_2 . Do tak przygotowanej zawiesiny dodawano związek powierzchniowo czynny, który rozprowadzano w masie za pomocą mieszadła mechanicznego. W celu uniknięcia negatywnego wpływu inhibicji tlenowej na proces żelowania zawiesiny, przygotowaną masę leejną poddawano odpowietrzaniu w urządzeniu ARE-250 przez 8 minut, a następnie dodawano inicjator polimeryzacji i ponownie mieszano masę przez 1 minutę. Kolejnym krokiem było wprowadzanie azotu, który powodował spienianie zawiesiny. Gdy makroskopowo rozpoczął się proces żelowania, odlewano zawiesinę do form. Schemat przedstawiający przyjętą metodykę prac przedstawiono na rysunku 1.

Pomiary lepkości w funkcji szybkości ścinania otrzymanych mas leejnych wykonano na reometrze Kinexus Pro firmy Malvern Instruments w geometrii płytka-płytko, przy szerokości szczeliny 0,3 mm. Pomiary przeprowadzono w zakresie 0,1-50 s⁻¹ przy wzrastającej i malejącej szybkości ścinania. W celu określenia odpowiednich szybkości wzrostu temperatury podczas procesu spiekania surowych kształtek ceramicznych, przeprowadzono analizę termogravimetryczną na termowadze Netzsch STA 449C, sprzężonej z spektrometrem mas Netzsch QMS 403C. Pomiary odbyły się w mieszaninie powietrza syntetycznego (60 ml/min) oraz argonu (10 ml/min)

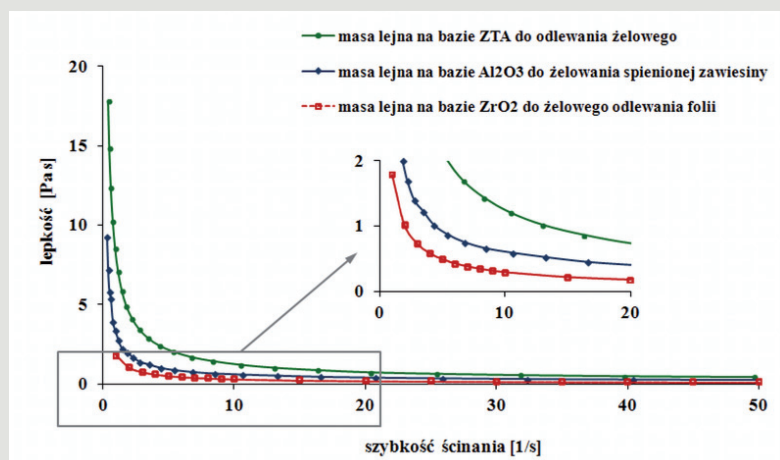


Rys. 1. Schemat obrazujący przyjętą metodykę prac w badaniach nad otrzymywaniem kształtek ceramicznych metodami: odlewania żelowego, żelowego odlewania folii oraz żelowania spienionej zawiesiny.

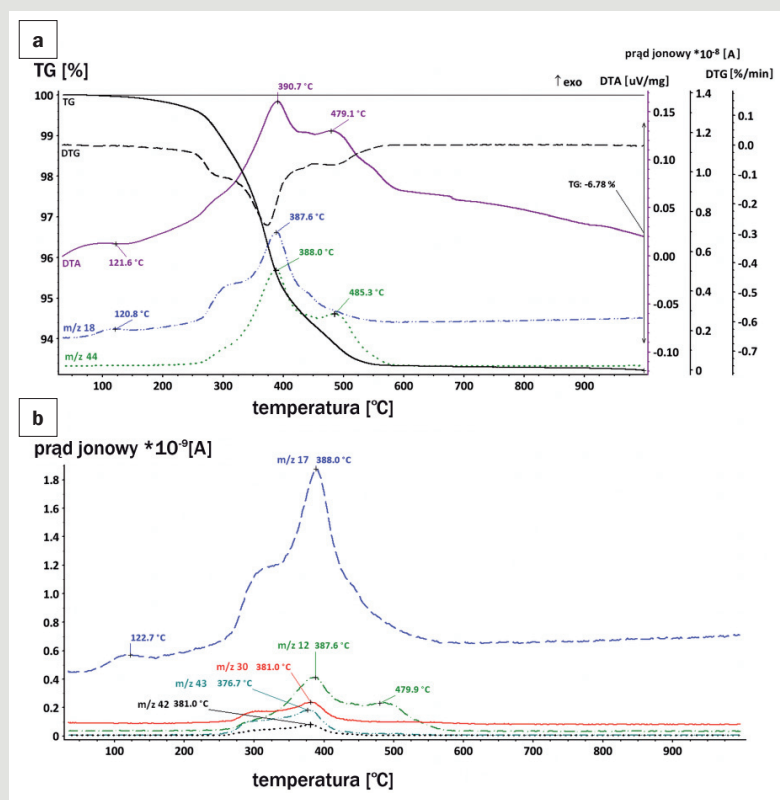
jako gazu ochronnego. Stosowanie nieutleniającego gazu ochronnego wynika z konstrukcji aparatury pomiarowej. Próbkę do badania przygotowano rozdrabniając kształtkę w stanie surowym. Pomiar prowadzono z szybkością 5°C/min do temperatury 1000°C. W czasie pomiaru spektrometr masowy rejestrował wartości stosunku masy do ładunku (m/z) zjonizowanych cząsteczek. Pomiary pozwoliły na określenie temperatury końca rozkładu dodatków organicznych, stosowanych w formowaniu kształtek oraz to, jakiego typu gazy są wydzielane podczas rozkładu termicznego organiki. Gęstości spieków oznaczono metodą hydrostatyczną, natomiast mikrostrukturę kształtek analizowano na skaningowym mikroskopie elektronowym Zeiss Gemini Ultra Plus oraz Hitachi SU 70.

Wyniki badań i ich dyskusja

Na rysunku 2. przedstawiono krzywe lepkości ceramicznych mas leejnych zastosowanych w badaniach. Wszystkie analizowane masy były cieczami rozrzedzonymi ścinaniem i nie posiadały właściwości tiksotropowych. Najniższą lepkością charakteryzowała się masa na bazie ZrO_2 , do żelowego odlewania folii. Wynika to z faktu, iż w przypadku masy z ZrO_2 stężenie fazy stałej było najniższe i wynosiło 76%_{wag} (35%_{obj}). Niższa zawartość proszku w masie leejnej pozwoliła na uzyskanie elastycznych folii ceramicznych, co szerzej omówiono w kolejnym rozdziale. Najwyższą lepkością charakteryzowała się masa na bazie mieszaniny proszków Al_2O_3 i ZrO_2 , z której



Rys. 2. Krzywe lepkości ceramicznych mas lejnych stosowanych w badaniach.



Rys. 3. a) Analiza termogravimetryczna sprzężona z spektrometrią mas surowej kształtki z Al_2O_3 , otrzymanej metodą żelowania spienionej zawiesiny, przebieg wybranych sygnałów m/z o małej intensywności. b) przebieg wybranych sygnałów m/z o małej intensywności.

po spiekaniu otrzymano tworzywo kompozytowe ZTA. W tym przypadku nieznaczny wzrost lepkości – w porównaniu do masy zawierającej jedynie proszek tlenku glinu – był spowodowany obecnością ZrO_2 o większej gęstości. Warto podkreślić, iż wpływ na wzrost lepkości zawiesin ceramicznych miały jedynie rodzaj i stężenie proszków ceramicznych, natomiast dodatki organiczne takie jak gliceryna, Tergitol i akrylan 2 hydroksyetylu – nie powodowały wzrostu lepkości. Powyższą obserwację potwierdzono dodatkowymi pomiarami lepkości dwóch grup zawiesin, z których jedna grupa zawierała jedynie związek upłynniający i proszek ceramiczny, a druga dodatkowo monomer organiczny i/lub plastyfikator i/lub surfaktant. Zatem dodatki organiczne stosowane w formowaniu ceramiki metodami wykorzystującymi reakcję polimeryzacji rodnikowej, nie

powinny mieć negatywnego wpływu na właściwości reologiczne ceramicznych mas lejnych, a jedynie wpływać na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę tworzyw ceramicznych.

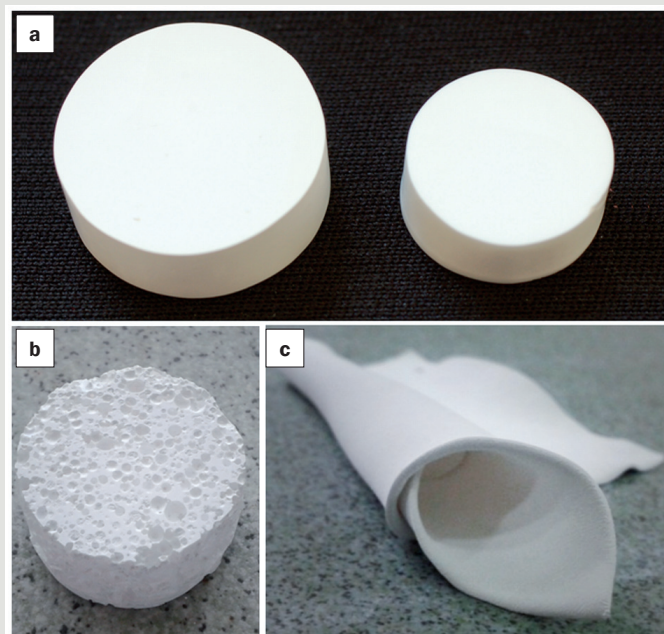
Na rysunku 3. przedstawiono krzywe DTA/TG/MS surowej kształtki z Al_2O_3 otrzymanej metodą żelowania spienionej zawiesiny oraz przebieg wybranych sygnałów m/z, zarejestrowanych przez spektrometr masy sprzężony z termowagą. Na podstawie przebiegu krzywych TG i DTA można stwierdzić, że rozkład termiczny dodatków organicznych trwa do temperatury ok. 580°C . Całkowity ubytek masy wyniósł 6,78%, co odpowiada zawartości substancji organicznych w próbce i wilgoci. Spektrometr masowy wykrył następujące wartości mas m/z: 12, 17, 18, 42, 43, 30, 46. Wartości m/z 17 i 18 odpowiadają H_2O , wartości 12 i 44 są charakterystyczne dla CO_2 , natomiast masy 30 i 46 można przypisać NO_2 . Korzystnie jest, aby podczas analizy gazów uwalnianych z próbki, wnioskować o obecności danego gazu na podstawie przynajmniej dwóch mas zarejestrowanych przez spektrometr, ponieważ często dana wartość m/z jest charakterystyczna dla kilku substancji, co szerzej opisano we wcześniejszych pracach [22, 23]. Przykładowo: wartość m/z 44 jest charakterystyczna zarówno dla N_2O , jak i CO_2 , a wartość m/z 30 odpowiada NO_2 i NO , a zatem obecność w widmie sygnałów 12 i 37 pozwala stwierdzić, iż z analizowanej próbki wydzielają się CO_2 i NO_2 .

Sygnały m/z 42 i 43 pochodzą od rozkładu termicznego surfaktanta – czyli eteru glikolu polietylenowego i trimetylononanu – co potwierdzono, wykonując analizę termogravimetryczną sprzężoną z MS czystego Tergitolu. Niewielki pik endotermiczny na krzywej DTA w temperaturze 122°C , wraz z wzrostem intensywności sygnałów dla m/z 17 i 18 pozwala stwierdzić, iż pierwszym etapem rozkładu jest dehydroksylacja. Następnie – w przedziale temperaturowym $377\text{--}391^\circ\text{C}$ – obserwowany jest znaczny wzrost intensywności wszystkich sygnałów m/z oraz pierwsze maksimum na krzywej DTA, czyli główny etap rozkładu termicznego dodatków organicznych. W zakresie temperatur $479\text{--}485^\circ\text{C}$ widoczne jest drugie maksimum na krzywej DTA oraz pik na krzywych m/z 12 i 44, charakterystycznych dla CO_2 , co świadczy o utlenieniu krótkołańcuchowych produktów rozpadu organiki do m.in. dwutlenku węgla. Obecność NO_2 wśród produktów rozkładu wynika z obecności atomów azotu w cząsteczkach TEMEDu i DAC. Na podstawie wyników analizy termicznej dla każdej grupy próbek, określono odpowiedni program grzania pieca podczas procesu spiekania tak, aby do temperatury końca rozkładu organiki szybkość wzrostu temperatury wynosiła $1^\circ\text{C}/\text{min}$, a następnie do temperatury spiekania – $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Porowate kształtki z Al_2O_3 TM-DAR spiekano w temperaturze $1450^\circ\text{C}/1\text{h}$, folie z ZrO_2 TZ-8YS w $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$, a próbki kompozytowe Al_2O_3 TMDAR/ ZrO_2 TZ-3YS-E w $1550^\circ\text{C}/1\text{h}$. Powyższe temperatury spiekania dobrano na podstawie pomiarów gęstości i analizy mikrostruktury kształtek spiekanych w temperaturach 1450°C , 1500°C i 1550°C .

W tabeli 2. przedstawiono wartości gęstości względnej oraz porowatości otwartej, otrzymanych w badaniach próbek. Kształtki kompozytowe formowane metodą odlewania żelowego, charakteryzowały się wysoką gęstością wynoszącą 99% gęstości względnej, co znalazło potwierdzenie także w obrazie mikrostruktury z SEM, przedstawionym na rysunku 5a.

Tabela 2. Wartości gęstości względnej (d_r) i porowatości otwartej (P_o) kształtek po spiekaniu

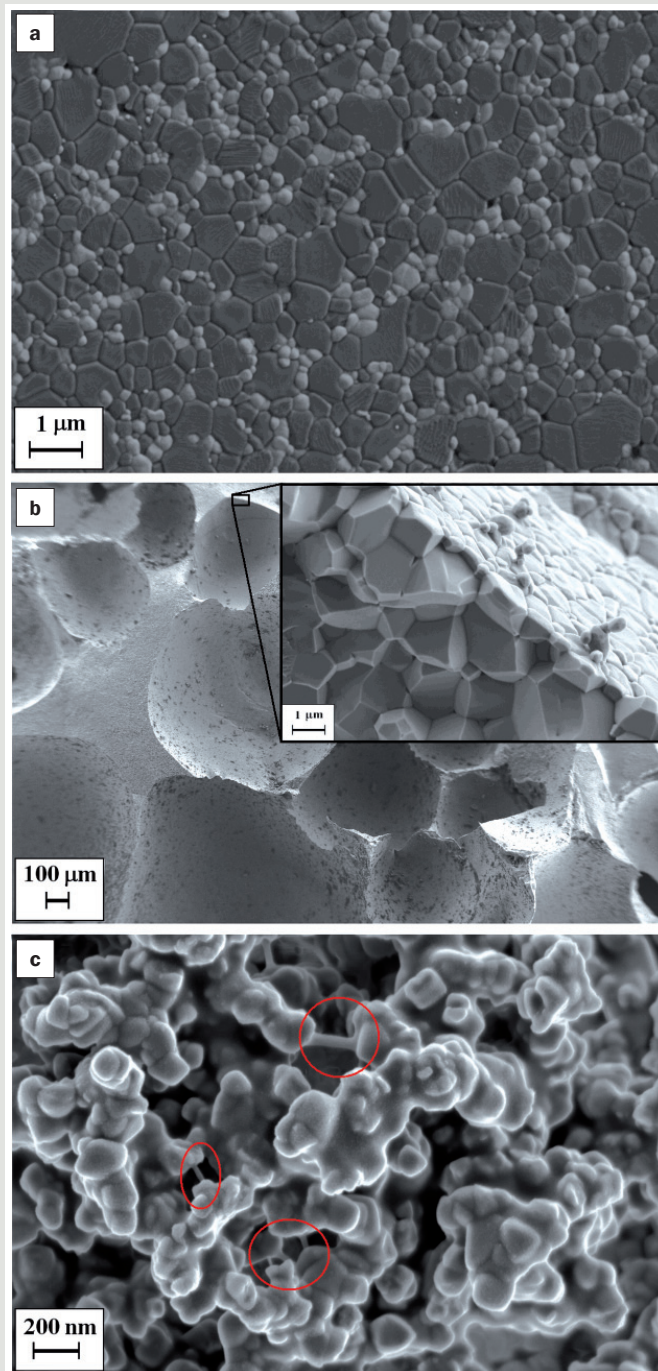
| | d_r [%] | P_o [%] |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| Odewanie żelowe | 99,1 | 0 |
| Żelowanie spienionej zawiesiny | 43,5 | 53,1 |
| Żelowe odlewanie folii | 94,5 | 0 |



Rys. 4. Zdjęcia otrzymanych kształtek:

- a) kształtki kompozytowe z ZTA,
 b) kształtka porowata z Al_2O_3 ,
 c) folia w stanie surowym z ZrO_2 .

W przypadku kształtek porowatych formowanych metodą żelowania spienionej zawiesiny, gęstość względna wyniosła 44%, a porowatość otwarta 53%, przy czym wielkość porów mieściła się w zakresie $120\ \mu m - 1\ mm$, co określono za pomocą porozymetrii rtęciowej i analizy mikrostruktury w skaningowym mikroskopie elektronowym. Pozwala to stwierdzić, że wykorzystując reakcję polimeryzacji do utrwalenia spienionej struktury ceramicznej masy lejącej, można uzyskać materiał porowaty, jednakże korzystne byłoby uzyskanie wyższego stopnia porowatości. Należy podkreślić, że są to nowe badania, które pozwalają na wytyczenie dalszych kierunków prac, umożliwiających otrzymywanie ceramiki porowatej o coraz lepszych parametrach użytkowych. Pierwsze prace pokazały, że reakcja polimeryzacji rodnikowej w pewnym stopniu może powodować koalescencję i zapadanie się wytworzonej piany. Można jednak przypuszczać, że zmiana ilości i/lub rodzaju czynnika inicjującego powstawanie wolnych rodników, mogłaby przyczynić się do zmniejszenia stopnia koalescencji. Dodatkowo badania nad doбором monomeru organicznego tak, aby charakteryzował się on możliwie najmniejszym skurczem polimeryzacyjnym, również może przyczynić się do zwiększenia stopnia porowatości materiału. Korzystnym wynikiem prac jest fakt, iż spienianie zawiesiny ceramicznej przy użyciu azotu eliminuje problem tzw. inhibicji tlenowej, która jest główną przyczyną powstawania wad w tworzywach formowanych metodą odlewania żelowego. Ponadto uzyskano kształtki charakteryzujące się wysokim stopniem zagęszczenia ścian pomiędzy porami, co jest dużym wyzwaniem w przypadku wytwarzania ceramiki porowatej. Na rysunku 5b przedstawiono mikrostrukturę kształtki porowatej, uzyskaną



Rys. 5. Zdjęcia z skaningowego mikroskopu elektronowego:

- a) kształtka kompozytowa z ZTA,
 b) kształtka porowata z Al_2O_3 ,
 c) surowa folia z Al_2O_3 z widocznym spoiwem polimerowym.

z elektronowego mikroskopu skaningowego, uwzględniając obszar między porami, natomiast rysunek 4b przedstawia zdjęcie analizowanej kształtki. W literaturze przedmiotu istnieją badania, w których stosowano metodę żelowania spienionej zawiesiny do otrzymywania ceramiki porowatej, ale w miejscu reakcji polimeryzacji rodnikowej stosowano fizyczny proces żelowania polisacharydów lub białek podczas schładzania ogrzanej uprzednio do ok. $60-80^\circ C$ zawiesiny ceramicznej. Przykładowo, Potoczek i in. (2008) zastosowali agarozę jako czynnik żelujący, uzyskując ceramikę z Al_2O_3 o porowatości w zakresie 86-90% [24] oraz biomateriał ceramiczny o porowatości 90% na bazie hydroksyapatytu i fosforanów wapnia [25]. Zatem

proces żelowania spienionej zawiesiny można stosować w różnych konfiguracjach, a kontynuacja badań nad wykorzystaniem reakcji polimeryzacji rodnikowej w otrzymywaniu ceramiki porowatej może być niezwykle przydatna w przypadku, gdy istotne jest prowadzenie procesu formowania w temperaturze pokojowej.

Celem prac nad doбором składu mas lejnych do formowania metodą żelowego odlewania folii, było otrzymanie elastycznych kształtek o grubości 1-2 mm, czyli w wyższym przedziale grubości niż w przypadku klasycznej metody formowania cienkich folii ceramicznych (ang. *tape casting*). Miało to na celu uzyskanie kształtek o dużej powierzchni, ale i znacznej grubości w zakresie kilku milimetrów, co jest niezwykle trudne lub wręcz niemożliwe do uzyskania metodą odlewania folii i metodą prasowania.

Na rysunku 4c przedstawiono wysoce elastyczną próbkę z ZrO_2 otrzymaną metodą żelowego odlewania folii. Elastyczne kształtki poddano następnie procesowi wypalenia dodatków organicznych oraz spiekania, uzyskując materiał o gęstości ok. 94% gęstości teoretycznej. Stopień zagęszczenia spieków zależy między innymi od ilości dodatków organicznych w ceramicznej masie lejnej wg ogólnej zasady, że im mniej substancji organicznych, tym możliwie większa gęstość po spiekaniu. Jednakże w celu otrzymania wysoce elastycznych folii ceramicznych niezbędne jest zastosowanie przynajmniej 10%_{wag} dodatków organicznych (np. monomeru organicznego i plastyfikatora – gliceryny). Niestety, znacznie trudniej jest wówczas uzyskać wysokie zagęszczenie spieku, co związane jest z powstawaniem porów w miejscu rozkładu termicznego dodatków organicznych. Niemniej jednak uzyskany materiał charakteryzuje się brakiem porowatości otwartej, a jedynie kilkuprocentową porowatością zamkniętą, wynikającą z występowania większej ilości spoiwa w danym fragmencie kształtki. Sposób rozłożenia spoiwa w surowej folii widoczny jest na zdjęciu ze skaningowego mikroskopu elektronowego (rysunek 5c). Spoiwo tworzy zarówno mostki polimerowe pomiędzy cząstkami proszku ceramicznego (co zaznaczono kolorem czerwonym), jak i obszary, w których cząstki są otoczone ciekłym medium organicznym (gliceryną).

Wnioski

Formowanie z zawiesin koloidalnych z wykorzystaniem reakcji polimeryzacji rodnikowej pozwala na otrzymywanie różnorodnych tworzyw ceramicznych z zakresu ceramiki gęstej i porowatej. Przy zastosowaniu klasycznej metody odlewania żelowego i spiekania otrzymano kształtki kompozytowe ZTA o wysokim stopniu zagęszczenia. Dodatek gliceryny do ceramicznej masy lejnej jako plastyfikatora zewnętrznego, pozwolił na uformowanie wysoce elastycznych próbek z tlenku cyrkonu o grubości 2 cm i powierzchni 50 cm². Natomiast spienianie zawiesiny ceramicznej z użyciem azotu oraz stabilizacja uzyskanej piany odpowiednio dobranym związkiem powierzchniowo czynnym, pozwoliły na otrzymanie ceramiki porowatej z tlenku glinu o porowatości 53%. Powyższe wyniki badań pokazują, że przez modyfikację metody odlewania żelowego i dobór odpowiednich dodatków organicznych, można bezcisnieniowo formować różne elementy ceramiczne o założonych właściwościach.

LITERATURA

- [1] Lewis J. A. (2000), *Colloidal processing of ceramics*, „J. Am. Ceram. Soc.”, 83 [10], 2341-2359
- [2] Gizowska M., Osuchowski M., Witostawska I., Marciniak-Maliszewska B., Konopka G., Witek A., Perkowski K. (2014), *Tygle wysokotemperaturowe stosowane w procesie otrzymywania przezroczystych materiałów ceramicznych*, „Szkło i Ceramika”, nr 4, 12-15
- [3] Omate O. O., Janney M. A., Nunn S. D. (1997), *Gelcasting: from laboratory development toward industrial production*, „J. Eur. Ceram. Soc.”, 17, 407-413
- [4] Szafran M., Bednarek P., Jach D. (2007), *Formowanie tworzyw ceramicznych metodą „gelcasting”*, „Materiały Ceramiczne”, 1, 17-25
- [5] Wiecinska P., Graule T., Bachonko M. (2015), *Organic additives in gel-tape casting of ceramic powders - novel approach to the problem of elasticity and cracking of thin tapes*, „J. Eur. Ceram. Soc.”, 35, 3949-3957
- [6] Xie T., Jiang S., Fan M. (2009), *Improvement on the mechanical properties of zinc oxide green sheets by aqueous acrylamide gel tape casting*, „Ceram. Int.”, 35, 2645-2649
- [7] Ferrari B., de Francisco I. M., Moreno R. (2005), *Ni-YSZ self-supported films by gel electrophoresis*, „Ceram. Int.”, 31, 863-868
- [8] Falkowski P., Grzelak A. (2013), *Effect of solvents on curing process of photopolymerizable ceramic suspensions*, „Arch. Metall. Mater.”, 58, 1411-1414
- [9] Sepulveda P., Binner J. G. P. (1999), *Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers*, „J. Eur. Ceram. Soc.”, 19, 2059-2066
- [10] Sharifi L., Ghanbarnezhad S., Ghofrani S., Mirhosseini S. H. (2014), *High porous alumina bodies: production and properties via gelcasting technique*, „Int. J. Adv. Sci. Technol.”, 65, 59-70
- [11] Dhara S., Kamboj R. K., Pradhan M. (2002), *Shape forming of ceramics via gelcasting of aqueous particulate slurries*, „Bull. Mater. Sci.”, 25 [6], 565-568
- [12] Ma L. G., Huang Y., Yang J. L., Le H. R., Sun Y. (2006), *Control of the inner stresses in ceramic green bodies formed by gelcasting*, „Ceram. Int.”, 32, 93-98
- [13] Santacruz I., Nieto M. I., Moreno R. (2005), *Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gelcasting using concentrated agarose solutions*, „Ceram. Int.”, 31, 439-445
- [14] Mueller A., Yu F., Willert-Porada M. (2006), *Cellulose acetate based gelcasting process for Gd-containing ceramic bodies*, „J. Eur. Ceram. Soc.”, 26, 2743-2751
- [15] Lyckfeldt O., Brandt J., Lesca S. (2000), *Protein forming - a novel shaping technique for ceramics*, „J. Eur. Ceram. Soc.”, 20, 2551-2559
- [16] Tallon C., Jach D., Moreno R., Nieto M. I., Rokicki G., Szafran M. (2007), *Gelcasting performance of alumina aqueous suspensions with glycerol monoacrylate: a new low toxicity acrylic monomer*, „J. Am. Ceram. Soc.”, 90 [5], 1386-1393
- [17] Idzkowska A., Wiecinska P., Szafran M. (2014), *Acryloyl derivative of glycerol in fabrication of zirconia ceramics by polymerization in situ*, „Ceram. Int.”, 40 [8], 13289-13298
- [18] Bednarek P., Szafran M., Sakka Y., Mizerski T. (2010), *Gelcasting of alumina with a new monomer synthesized from glucose*, „J. Eur. Ceram. Soc.”, 30, 1795-1801
- [19] Wiecinska P., Mizerski T., Szafran M. (2014), *Monoacryloyl esters of carbohydrates: synthesis, polymerization and application in ceramic technology*, „Carbohydr. Polym.”, 111, 610-618
- [20] Szafran M., Wiecinska P., Szudarska A., Mizerski T. (2013), *New multifunctional compounds in gelcasting process - introduction to their synthesis and application*, „J. Aust. Ceram. Soc.”, 49 [1], 1-6
- [21] Szudarska A., Mizerski T., Sakka Y., Suzuki T. S., Szafran M. (2014), *Fabrication of textured alumina by magnetic alignment via gelcasting based on low-toxic system*, „J. Eur. Ceram. Soc.”, 34 [15], 3841-3848
- [22] Bednarek P., Szafran M. (2012), *Thermal decomposition of monosaccharides derivatives applied in ceramic gelcasting process investigated by the coupled DTA/TG/MS analysis*, „J. Therm. Anal. Calorim.”, 109, 773-782
- [23] Wiecinska P. (2015), *Thermal degradation of organic additives used in colloidal shaping of ceramics investigated by the coupled DTA/TG/MS analysis*, „J. Therm. Anal. Calorim.”, DOI 10.1007/s10973-015-5075-1
- [24] Potoczek M. (2008), *Gelcasting of alumina foams using agarose solutions*, „Ceram. Int.”, 34, 661-667
- [25] Potoczek M., Zima A., Paszkiewicz Z., Ślósarczyk A. (2009), *Manufacturing of highly porous calcium phosphate bioceramics via gelcasting using agarose*, „Ceram. Int.”, 35, 2249-2254