

### Streszczenie rozprawy doktorskiej

Kompozyty ceramiczne otrzymywane metodą odlewania żelowego z wykorzystaniem monomerów organicznych rozpuszczalnych w wodzie

## STRESZCZENIE

Postęp technologiczny w zakresie wytwarzania materiałów powoduje, że poszukiwanie nowych, innowacyjnych rozwiązań w tej dziedzinie jest elementem absolutnie niezbędnym. Zaawansowane materiały stanowią obecnie jeden z zasadniczych kierunków rozwoju współczesnej techniki. W ostatnich dziesięcioleciach ceramika zastąpiła metale w wielu zastosowaniach. Materiały ceramiczne cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich unikalne właściwości, takie jak wysoka twardość, wysoka wytrzymałość mechaniczna, odporność chemiczna i odporność na zużycie ściernie, właściwości dielektryczne, itp. Materiały te, pomimo wyjątkowych właściwości, mają w pewnym stopniu ograniczone zastosowanie ze względu na ich główną wadę jaką jest kruchość. Problem ten można częściowo rozwiązać, tworząc kompozyty, na przykład  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  o wyższej odporności na kruche pękanie niż ceramika monolityczna z tlenku glinu.

Kompozyty ZTA (ang. *Zirconia Toughened Alumina*) charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do tlenku glinu i niższą ceną w porównaniu do tlenku cyrkonu. Dodatek tlenku cyrkonu do osnowy tlenku glinu znacznie poprawia odporność na kruche pękanie. Bardzo istotnym etapem produkcyjnym materiałów ceramicznych jest proces formowania. Dużym zainteresowaniem cieszą się procesy oparte na układach koloidalnych, ze względu na możliwość otrzymania równomiernego zagęszczenia materiału. Głównym i zarazem najważniejszym zadaniem w metodach formowania opartych na układach koloidalnych jest przygotowanie zawiesiny o niskiej lepkości, ale możliwie jak największym stężeniu fazy stałej. Szczególnie trudnym jest otrzymanie stabilnej ceramicznej masy lejącej, która zawiera cząstki różniące się gęstością i wielkością. W takich przypadkach bardzo skuteczna okazuje się być metoda odlewania żelowego (ang. *gelcasting*). Polega ona na przeprowadzeniu procesu polimeryzacji *in situ* w masie lejącej, w wyniku której z obecnego w

zawiesinie monomeru powstaje związek wielkocząsteczkowy o strukturze liniowej lub usieciowanej, który immobilizuje cząstki proszku ceramicznego.

Głównym zagadnieniem w metodzie odlewania żelowego jest odpowiedni dobór dodatków organicznych. Mają one kluczowy wpływ na właściwości ceramicznych mas lejnych, a co za tym idzie właściwości kształtek w stanie surowym i po spiekaniu. Bazową część fazy organicznej w masie lejnej stanowi monomer, którego dobór jest niezwykle istotny. Musi on być rozpuszczalny w wodzie oraz niskotoksyczny. Badania wykazały również, że korzystnie jest jeśli monomer zawiera w swojej budowie kilka grup hydroksylowych zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych, co pozwala na wyeliminowanie konieczności stosowania zewnętrznych środków sieciujących.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu nowych, rozpuszczalnych w wodzie monomerów organicznych na wybrane właściwości zawiesin ceramicznych, kształtek w stanie surowym i kompozytów ZTA (ang. *Zirconia Toughened Alumina*). Szczególny nacisk położono na badania nad syntezą monomeru, zawierającego w swojej budowie trzy grupy hydroksylowe przy użyciu niskotoksycznych substratów, takich jak solketal. W tym celu zaprojektowano strukturę monomeru akrylanu digliceryny (DGA), który występuje w formie ośmiu izomerów (regioizomerów i enancjomerów) i otrzymano go w trój etapowej syntezie. Opracowana metoda syntezy tego typu związków jest szczególnie atrakcyjna ze względu na brak konieczności stosowania bardzo toksycznego i drogiego chlorku akryloilu bądź metakryloilu, co znacząco poprawia jej opłacalność i bezpieczeństwo.

W kolejnym etapie badań określono właściwości badanych monomerów (lepkość, temperaturę zeszklenia oraz kąt zwilżania podłoży ceramicznych). Analizowanymi monomerami były: zsyntezowany akrylan digliceryny, komercyjnie dostępny, lecz niestosowany dotychczas w metodzie odlewania żelowego akrylan 2-karboksyetylu i monomer porównawczy akrylan 2-hydroksyetylu. Następnie zbadano wpływ rozpuszczalnych w wodzie monomerów organicznych na właściwości zawiesin, kształtek w stanie surowym i spieków kompozytowych  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .

W kolejnym etapie pracy skupiono się na analizie właściwości elektrokinetycznych wodnych zawiesin proszków ceramicznych, w celu określenia ich stabilności. Badania wykazały, iż wszystkie zawiesiny na bazie proszków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (150 nm) i  $\text{ZrO}_2$  (40 nm) z dodatkiem akrylanu digliceryny, akrylanu 2-karboksyetylu i akrylanu 2-hydroksyetylu charakteryzują się dobrą stabilnością (wartość bezwzględna potencjału zeta  $>|20|$  mV).

Następnie, przygotowano masy lejne na bazie czystego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZrO}_2$  oraz mieszaniny proszków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z 5%<sub>obj.</sub>, 10%<sub>obj.</sub>, 15%<sub>obj.</sub> i 20%<sub>obj.</sub>  $\text{ZrO}_2$  i określono wpływ monomerów

organicznych na właściwości reologiczne ceramicznych mas lejnych. Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że zawiesiny z dodatkiem akrylanu digliceryny i akrylanu 2-karboksyetylu charakteryzują się silnym efektem rozrzedzania ścinaniem, co okazało się mieć kluczowy wpływ na ograniczenie negatywnego wpływu inhibicji tlenowej. Wysoka lepkość początkowa skutecznie ogranicza dyfuzję tlenu w głąb masy lejnej. Dzięki temu masa lejna polimeryzuje równomiernie w całej objętości kształtki. Dodatkowo, należy podkreślić, iż monomer akrylan digliceryny umożliwił otrzymanie zawiesiny o stężeniu 60%<sub>obj.</sub> z użyciem nanoproszków, co nie było dotąd spotykane w literaturze naukowej przedmiotu. Przeprowadzone badania reologiczne wykazały również, że zsyntezowany akrylan digliceryny może pełnić nie tylko rolę monomeru organicznego, zdolnego do polimeryzacji *in situ*, ale także rolę związku upłynniającego masy lejnej z tlenku glinu. Co więcej, obserwuje się wyraźny efekt synergii podczas zastosowania obu dodatków organicznych tj. monomeru akrylanu digliceryny i związku upłynniającego wodorocytrynianu diamonu, co objawia się spadkiem lepkości zawiesiny w porównaniu do wartości lepkości mas z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i akrylanem digliceryny (bez związku upłynniającego) oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i wodorocytrynianem diamonu (bez monomeru).

Na podstawie badań wpływu nowych monomerów na właściwości kształtek w stanie surowym stwierdzono, że monomery akrylan digliceryny i akrylan 2-karboksyetylu umożliwiają otrzymanie materiałów o wysokim zagęszczeniu w stanie surowym wynoszącym przykładowo 63,1% dla próbek z akrylanem digliceryny z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 20%<sub>obj.</sub> ZrO<sub>2</sub>. Przeprowadzono również analizę termiczną sprzężoną ze spektrometrią mas próbek polimerów na podstawie której stwierdzono, iż produktami rozkładu termicznego analizowanych spoiw jest głównie para wodna oraz dwutlenek węgla. Nie obserwuje się obecności szkodliwych tlenków azotu, co jest bardzo korzystne z ekologicznego punktu widzenia.

Ostatnim etapem pracy były badania nad właściwościami kształtek po procesie spiekania (1550°C/1h). Otrzymane kompozyty, w których na etapie formowania zastosowano monomer akrylan gliceryny i akrylan 2-karboksyetylu odznaczały się wysoką gęstością wynoszącą ponad 99% gęstości teoretycznej. Największą wytrzymałość mechaniczną na zginanie (887±51 MPa) wykazywał kompozyt 20ZTA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 20%<sub>obj.</sub> ZrO<sub>2</sub>) przy otrzymywaniu którego zastosowano akrylan digliceryny. W przypadku badań twardości wyższe wartości odnotowano dla kompozytów niż materiałów monolitycznych. Najwyższą twardością (około 19 GPa dla obciążenia 10 kG) charakteryzowały się kompozyty 5ZTA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5%<sub>obj.</sub> ZrO<sub>2</sub>) zawierające na etapie formowania monomer akrylan digliceryny. Najwyższe wartości odporności na kruche pękanie K<sub>IC</sub> obserwuje się dla wszystkich kształtek

otrzymanych z udziałem nowego monomeru akrylanu digliceryny. Na podstawie analizy mikrostruktury spieczonych próbek kompozytowych zaobserwowano, że ziarna  $ZrO_2$  są jednorodnie rozmieszczone w osnowie  $Al_2O_3$ .

Podsumowując, otrzymane materiały kompozytowe z układu  $Al_2O_3/ZrO_2$  formowane z udziałem badanych monomerów odznaczały się dobrymi właściwościami zarówno w stanie surowym, jak i po procesie spiekania, co pozwoliło stwierdzić, że zastosowane nowe akrylany mogą stać się alternatywną grupą związków dla powszechnie wykorzystywanych monomerów, między innymi dla akryloamidu czy akrylanu 2-hydroksyetylu.

**Słowa kluczowe:** synteza; akrylany; kompozyty  $Al_2O_3-ZrO_2$ ; odlewanie żelowe