## POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA INŻYNIERIA CHEMICZNA DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

# Rozprawa doktorska

mgr inż. Michał Andrzej Kukielski

### Wpływ funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości dyspersji ceramicznych i otrzymywanych z nich kompozytów ceramika – grafen

**Promotor** dr hab. inż. Paulina Wiecińska, profesor uczelni

> **Promotor pomocniczy** dr inż. Anna Więcław-Midor

WARSZAWA 2023

Badania były finansowane ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach Programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB), Priorytetowy Obszar Badawczy "Technologie Materiałowe", nr umowy: 1820/3/Z01/POB5/2021





Chciałbym serdecznie podziękować mojej Promotor pani **dr hab. inż. Paulinie Wiecińskiej, profesor uczelni** za ogromną cierpliwość, okazane wsparcie, motywację do kontynuowania badań oraz liczne dyskusje, które pozwoliły mi jasno i precyzyjnie formułować moje myśli naukowe.

Chciałbym również wyrazić wdzięczność dla pani dr inż. Anny Więcław-Midor za cierpliwość i mnóstwo cennych wskazówek przekazanych mi podczas pracy nad niniejszą rozprawą.

Chciałbym również podziękować panu **prof. dr. hab. inż. Mikołajowi Szafranowi** za zaszczepienie we mnie zainteresowania tematyką ceramiki zaawansowanej oraz niegasnący optymizm i ciągłe wsparcie okazywane swoim uczniom.

Pragnę jeszcze osobno wyrazić wdzięczność panu **dr. inż. Piotrowi Wiecińskiemu** za ogromne okazane wsparcie, a w szczególności za pomoc w przeprowadzeniu obserwacji przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej na potrzeby niniejszej rozprawy.

Dziękuję serdecznie **dr. inż. Arturowi Kasprzakowi** za pomoc w opracowaniu metody funkcjonalizacji tlenku grafenu i analizie wykorzystanych w niniejszej pracy tlenków grafenu.

Chciałbym też podziękować **dr inż. Justynie Zygmuntowicz** i jej **Współpracownikom** z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej za udostępnienie aparatury pozwalającej na charakterystykę otrzymanych w ramach niniejszej pracy kompozytów.

Podziękowania kieruję również do **dr. inż. Mihaila Grigoroscuta** z Institut National de Cercetare – Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (Rumunia) za przeprowadzenie procesu spiekania wspomaganego polem elektrycznym.

Chciałbym również podziękować **Pracownikom** i **Doktorantom** z Katedry Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego PW za wspaniałą atmosferę i przychylne nastawienie.

Dziękuję również serdecznie **Rodzinie** i **Przyjaciołom**, a w szczególności **Żonie** i **Rodzicom** za całe okazane wsparcie i cierpliwość.

Michał Kukielski

#### Streszczenie

W technologii wytwarzania materiałów ceramicznych i kompozytowych coraz większy nacisk kładzie się na wykorzystanie tzw. koloidalnych metod formowania (ang. *colloidal processing*). Techniki te pozwalają lepiej kontrolować rozmieszczenie fazy wzmacniającej w osnowie w porównaniu do metod prasowania. Wykorzystanie koloidalnych metod formowania w przypadku otrzymywania kompozytów ceramika – grafen może dodatkowo pozwolić na uniknięcie etapu suszenia tlenku grafenu, będącego jednym z głównych czynników odpowiedzialnych za jego aglomerację. Wodne układy koloidalne ceramika – tlenek grafenu charakteryzują się wysokimi lepkościami i dużą tendencją do aglomeracji (w szczególności dla wysokich udziałów tlenku grafenu). Problemy te utrudniają przygotowanie zawiesin o wysokiej zawartości dobrze zdyspergowanego tlenku grafenu. Formowanie kompozytów z udziałem grafenu z układów wodnych nie jest dobrze opisane w literaturze naukowej przedmiotu. Z tego względu szczególne znaczenie ma opracowanie rozwiązań, które pozwoliłyby na formowanie kompozytów ceramika – grafen przez odlewanie.

Celem niniejszej rozprawy było opracowanie metody chemicznej funkcjonalizacji tlenku grafenu pozwalającej na zwiększenie stopnia dyspersji tlenku grafenu w wielofazowych układach koloidalnych wykorzystywanych w formowaniu kompozytów ceramika – grafen oraz określenie oddziaływań między tlenkiem grafenu (GO) i funkcjonalizowanym tlenkiem grafenu (f-GO), a pozostałymi składnikami układów. Dodatkowym celem aplikacyjnym było otrzymanie kształtek kompozytowych ceramika – grafen metodami odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i odlewania folii oraz, w dalszej kolejności, spiekania swobodnego w atmosferze nieutleniającej.

W badaniach wykorzystano zawiesinę tlenku grafenu o stężeniu 4,5 g/dm<sup>3</sup> jako jeden ze składników zawiesin i prekursor grafenu w otrzymywanych kompozytach. Tlenek grafenu poddano chemicznej funkcjonalizacji, która polegała na przyłączeniu glukozaminy do grup karboksylowych znajdujących się na powierzchni tlenku grafenu w wyniku substytucji nukleofilowej. Analiza widm FT-IR i Ramana oraz analiza elementarna potwierdziły efektywną funkcjonalizację tlenku grafenu. Dodatkowo, wyniki badań rozkładu wielkości cząstek i właściwości reologicznych zawiesin niefunkcjonalizowanego (GO) i funkcjonalizowanego (f-GO) tlenku grafenu wykazały, że zawiesiny f-GO są znacznie mniej zaglomerowane.

W badaniach zastosowano również dwa proszki ceramiczne: ZrO<sub>2</sub> o symbolu TZ-PX-245 i średniej wielkości cząstek 40 nm i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o symbolu TM-DAR i średniej wielkości cząstek 120 nm. Oba proszki wykorzystane były jako jeden ze składników przygotowanych zawiesin ceramicznych. W badaniach zastosowano szereg związków upłynniających: wodorocytrynian diamonu, polietylenoiminę, Duramax D-3005, kwas glukuronowy i kwas laktobionowy. Dla użytych proszków ceramicznych i tlenków grafenu określono zależność potencjału dzeta od pH. W przypadku proszków ceramicznych zależność tę wyznaczono również z dodatkiem każdego z wymienionych związków upłynniających. Na podstawie uzyskanych wyników przewidziano, dla których układów będzie występowała heterokoagulacja.

W kolejnym etapie badań charakterystyce pod względem właściwości reologicznych poddano zawiesiny stosowane podczas odlewania z gęstwy. Na tym etapie badań wykazano, że heterokoagulacja układów proszek ceramiczny – tlenek grafenu jest zjawiskiem niekorzystnym, w szczególności dla zawiesin o wysokiej zawartości tlenku grafenu, gdzie dochodzi do unieruchomienia cząstek ceramicznych przez płatki tlenku grafenu. Wykazano również, że spośród przebadanych związków upłynniających najlepsze właściwości wykazują zawiesiny z dodatkiem wodorocytrynianu diamonu, czyli anionowego upłynniacza elektrostatycznego. Wszystkie badane zawiesiny były rozrzedzane ścinaniem lub tiksotropowe, przy czym właściwości tiksotropowe widoczne były głównie dla zawiesin, dla których występowała heterokoagulacja.

Następnie zbadano wpływ dodatku spoiwa (Sinapol SP-650) i monomeru (akrylanu 2-hydroksyetylu) na właściwości zawiesin stosowanych w metodach formowania przez odlewanie folii (*tape casting*) i odlewanie żelowe (*gelcasting*). Wyniki wykazują, że częściowa adsorpcja tych związków na powierzchni tlenku grafenu i ich interakcje z innymi składnikami dyspersji skutkują wzrostem lepkości zawiesin. Dodatkowo, określony został czas jałowy polimeryzacji dla zawiesin wykorzystywanych do odlewania żelowego.

Otrzymane materiały w stanie surowym zostały scharakteryzowane pod względem gęstości i mikrostruktury. Wyroby o osnowie z tlenku cyrkonu wykazywały duży wpływ rodzaju tlenku grafenu, a te o osnowie z tlenku glinu duży wpływ udziału tlenku grafenu na gęstość względną. Sugeruje to występowanie innych mechanizmów tworzenia struktury w przypadku obu materiałów osnowy. Badania mikrostruktury pozwoliły określić, że tlenek grafenu występuje miejscowo w próbkach w formie kilkuwarstwowych płatków.

Ponadto, przeprowadzono analizę termiczną tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu. Na jej podstawie potwierdzono, że w temperaturze 220°C zachodzi redukcja termiczna tlenku grafenu, polegająca na termicznym rozkładzie tlenowych grup funkcyjnych

znajdujących się na jego powierzchni, zaś w przedziale 450-550°C w powietrzu rozpoczyna się proces rozkładu zredukowanego tlenku grafenu (r-GO) do produktów gazowych.

Ostatnim etapem badań była charakterystyka spieczonych materiałów pod względem: gęstości, mikrostruktury, składu fazowego, twardości, odporności na kruche pękanie i przewodności elektrycznej. Otrzymane kompozyty posiadały twardość zbliżoną do materiałów referencyjnych i zwiększoną odporność na kruche pękanie (maksymalnie o 76%). Kompozyty te nie wykazywały jednak przewodności elektrycznej najprawdopodobniej ze względu na zbyt niski udział r-GO w otrzymanych tworzywach. W celu zwiększenia zawartości r-GO w kompozytach konieczne byłoby zwiększenie udziału tlenku grafenu w zawiesinach. Nie było to jednak możliwe na etapie realizacji badań do niniejszej rozprawy, z dwóch powodów. Pierwszym z nich jest konieczność stosowania silnie rozcieńczonej zawiesiny GO w procesie jego chemicznej funkcjonalizacji. Drugim jest zachowanie udziału proszku ceramicznego w zawiesinach wynoszącego minimum 25‰<sub>obj</sub>, aby odlane kształtki kompozytowe nie uległy deformacji. Wobec tego otwiera się nowy wątek badawczy – w jaki sposób spełnić powyższe wykluczające się warunki.

Wynikiem przeprowadzonych badań było opracowanie metody funkcjonalizacji tlenku grafenu pozwalającej na zmniejszenie stopnia aglomeracji tlenku grafenu w wodzie, przy jednoczesnym zachowaniu korzystnych właściwości reologicznych zawiesin ceramicznych z udziałem GO. Zgodnie ze stanem wiedzy Autora był to pierwszy przykład wykorzystania tego typu funkcjonalizacji tlenku grafenu w celu poprawy właściwości reologicznych zawiesin stosowanych w formowaniu kompozytów ceramika – grafen przez odlewanie. W przyszłości to podejście może pozwolić na poprawę właściwości kompozytów ceramika – grafen i umożliwić im znalezienie szerszego zastosowania. Ponadto, praca pozwala na lepsze zrozumienie oddziaływań pomiędzy tlenkiem grafenu, a pozostałymi składnikami zawiesin wykorzystywanymi w koloidalnych metodach formowania materiałów.

**Słowa kluczowe:** dyspersje ceramiczne, kompozyty ceramika – grafen, tlenek grafenu, funkcjonalizacja, właściwości reologiczne, formowanie przez odlewanie

#### Abstract

In the technology of ceramic and composite materials an increasing emphasis is put on the use of colloidal processing. These techniques allow for better control over the distribution of the reinforcing phase in the matrix compared to die pressing methods. The application of colloidal processing in the case of ceramic – graphene composites may additionally allow to avoid the drying stage of graphene oxide which is one of the main factors responsible for its agglomeration. Aqueous ceramic – graphene oxide colloidal systems are characterized by high viscosity and a tendency to agglomerate (especially for high graphene oxide content). These problems make it difficult to prepare the suspensions with a high content of well dispersed graphene oxide. The application of aqueous colloidal processing methods in fabrication of ceramic – graphene composites is not well described in the scientific literature. For this reason, it is especially important to elaborate solutions which would allow shaping of ceramic – graphene materials through colloidal methods.

The aim of the research was to develop a chemical functionalization of graphene oxide aimed at the improvement of its dispersion degree in multiphase colloidal systems used in shaping of ceramic – graphene composites as well as determination of interactions between graphene oxide (GO) and functionalized graphene oxide (f-GO) with other components of the suspensions. The additional application goal of the research was to obtain ceramic – graphene samples by slip casting, gelcasting and tape casting methods and pressureless sintering in a nonoxidizing atmosphere.

In the research a suspension of graphene oxide with a concentration of 4.5 g/dm<sup>3</sup> was used as one of the suspensions' components and precursor of graphene in the obtained composites. Graphene oxide was subjected to the chemical functionalization process. The procedure was to add glucosamine to the carboxyl groups present on the surface of the graphene oxide through the nucleophilic substitution reaction. Analysis of FT-IR and Raman spectra and elemental analysis confirmed that the proposed functionalization was effective. Additionally, the results of particle size distribution and rheological properties of non-functionalized (GO) and functionalized (f-GO) graphene oxide proved that suspensions of f-GO are much less agglomerated.

In the research two ceramic powders were used:  $ZrO_2$  (TZ-PX-245) of a mean particle size of 40 nm and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TM-DAR) of a mean particle size of 120 nm. Both of them were used as one of the suspensions' components. A number of dispersing agents were used in the research: diammonium hydrocitrate, polyethyleneimine, Duramax D-3005, glucuronic acid and lactobionic acid. The zeta potential in function of pH for ceramic powders and graphene oxides was determined. In the case of ceramic powders, this relationship was determined for samples with the addition of the abovementioned dispersing agents. Based on the obtained results, it was determined whether heterocoagulation will occur.

In the next stage of the research the rheological properties were examined for suspensions used in slip casting. At this point, it was proven that in the case of ceramic – graphene oxide systems heterocoagulation is an unfavourable effect, especially for suspensions with a high content of graphene oxide, where ceramic particles are immobilized by graphene oxide flakes. It was also proved that suspensions with diammonium hydrocitrate – an anionic electrostatic dispersing agent exhibited the best properties. All of the suspensions exhibited shear thinning or thixotropic properties, the thixotropy was observed mainly for systems for which heterocoagulation occurred.

Then, the influence of the binder (Sinapol SP-650) and the monomer (2-hydroxyethyl acrylate) on the properties of the suspensions used in tape casting and gelcasting was determined. The results showed that partial adsorption of these particles on the surface of graphene oxide and their interactions with other components in the dispersions result in an increase in the viscosity of the suspensions. Additionally, polymerization idle time of the slurries used in gelcasting of ceramic – graphene composites was determined.

The obtained materials in a green state had been characterized in terms of their density and microstructure. In the case of zirconia materials the type of graphene oxide had a large influence on the relative density, while in the case of alumina composites, the same could be said about graphene oxide's content. This may indicate that different mechanisms of structure formation occurred for both powders. Microstructure analysis revealed that graphene oxide existed locally in the samples in the form of few-layer flakes.

Furthermore, thermal analysis of GO and f-GO was performed. On the basis of the obtained results it was determined that thermal reduction of graphene oxide occurs at 220°C and decomposition of r-GO to gaseous products starts in the temperature range of 450-550°C.

The last stage of the research was characterization of the sintered composite bodies in terms of their: density, microstructure, phase composition, hardness, fracture toughness and electric conductivity. The obtained composites exhibited hardness comparable to the reference materials (without graphene reinforcement) and increased fracture toughness (by a maximum of 76%). The composites did not exhibit electric conductivity most probably due to low content of r-GO hindering reaching the percolation threshold. In order to increase r-GO content in the composites it would be necessary to increase graphene oxide content in the suspensions.

However, it was impossible at this stage of research, due to two reasons. Firstly, it was necessary to use highly diluted suspensions of GO for the chemical functionalization process. Secondly, it was necessary to maintain ceramic powder content at a minimum of 25  $_{vol.}$ %, in order to avoid sample deformation. This opens up a new direction for research – how to fulfil those two mutually exclusive conditions.

To sum up, the performed research resulted in the elaboration of graphene oxide functionalization reaction which allowed to decrease the agglomeration of its platelets in water, while at the same time maintaining beneficial rheological properties of ceramic suspensions with GO. According to Author's best knowledge, the results presented in this dissertation are the first example of the use of this type of functionalized graphene oxide to improve rheological properties of suspensions used in shaping of ceramic – graphene composites. In the future, this approach may enable the improvement in the properties of ceramic – graphene composites and allow them to find broader applications. Furthermore, this work allows for better understanding of the interactions occurring in the suspensions used in colloidal processing of materials.

**Keywords:** ceramic dispersions, ceramic – graphene composites, graphene oxide, functionalization, rheological properties, colloidal processing

## Spis treści

Streszczenie	7
Abstract 1	0
1. Wprowadzenie 1	7
2. Część literaturowa 1	9
2.1 Grafen i jego pochodne1	9
2.2 Ceramiczne materiały kompozytowe2	21
2.2.1 Właściwości i zastosowania ceramicznych materiałów kompozytowych	21
2.2.2 Metody formowania kompozytów przez prasowanie2	24
2.2.3 Metody otrzymywania kompozytów przez infiltrację2	25
2.2.4 Metody formowania kompozytów przez odlewanie	26
2.2.4.1 Odlewanie z gęstwy	27
2.2.4.2 Odlewanie żelowe	28
2.2.4.3 Odlewanie folii i odlewanie żelowe folii	30
2.2.4.4 Inne metody formowania przez odlewanie	32
2.3 Kompozyty ceramika – grafen	32
2.3.1 Teoretyczne właściwości i zastosowania	32
2.3.2 Obecnie stosowane rozwiązania i ich ograniczenia	33
2.3.2.1 Aglomeracja grafenu	35
2.3.2.2 Inhibicja procesu spiekania	36
2.3.3 Potencjalne metody rozwiązania problemów związanych z otrzymywaniem	
kompozytów ceramika – grafen	37
2.4 Wieloskładnikowe układy koloidalne4	10
2.5 Dodatki do mas lejnych w układach ceramika – grafen4	14
2.5.1 Dodatki upłynniające <sup>2</sup>	14
2.5.2 Monomery	18
2.5.3 Inicjatory i aktywatory reakcji polimeryzacji <sup>2</sup>	19

2.5.4 Spoiwa	50
2.6 Funkcjonalizacja jako metoda poprawy właściwości ceramicznych układów koloidalnych	51
2.6.1 Funkcjonalizacja powierzchni proszku (struktury core-shell)	
2.6.2 Funkcjonalizacja dodatków organicznych	52
2.7 Funkcjonalizacja grafenu i tlenku grafenu	53
2.7.1 Reakcje addycji	55
2.7.2 Reakcje kondensacji	55
2.7.3 Reakcje substytucji elektrofilowej	56
2.7.4 Reakcje substytucji nukleofilowej	57
2.7.5 Oddziaływania niekowalencyjne	58
2.8 Redukcja tlenku grafenu	61
2.8.1 Redukcja metodami chemicznymi	61
2.8.2 Termiczna redukcja tlenku grafenu	62
2.9 Podsumowanie części literaturowej	62
3. Teza i cel pracy	65
4. Część doświadczalna	66
4.1 Materiały stosowane w badaniach	66
4.1.1 Proszki ceramiczne	66
4.1.2 Tlenek grafenu	70
4.1.3 Substancje upłynniające	71
4.1.4 Pozostałe dodatki do mas lejnych	72
4.1.5 Odczynniki wykorzystane przy funkcjonalizacji tlenku grafenu	73
4.2 Metodyka badań	74
4.2.1 Charakterystyka tlenku grafenu	76
4.2.2 Badania potencjału dzeta składników zawiesin	77
4.2.3 Badania rozkładu wielkości cząstek składników zawiesin	77

4.2.4 Badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego proszkó	W
i spieczonych materiałów	77
4.2.5 Przygotowanie zawiesin ceramicznych	79
4.2.6 Badania właściwości reologicznych	81
4.2.6.1 Wyznaczanie krzywej płynięcia i lepkości dynamicznej	83
4.2.6.2 Badania właściwości lepkosprężystych	83
4.2.6.3 Wyznaczanie czasu jałowego polimeryzacji	
4.2.7 Formowanie kształtek ceramicznych	84
4.2.7.1 Formowanie metodą odlewania z gęstwy	
4.2.7.2 Formowanie metodą odlewania żelowego	
4.2.7.3 Formowanie metodą odlewania folii	
4.2.8 Charakterystyka próbek w stanie surowym	85
4.2.8.1 Wyznaczenie gęstości próbek	85
4.2.8.2 Analiza mikrostruktury	
4.2.8.3 Analiza termograwimetryczna zintegrowana ze spektrometrią mas	86
4.2.9 Spiekanie uzyskanych kształtek ceramicznych	88
4.2.10 Charakterystyka otrzymanych spieków	89
4.2.10.1 Wyznaczenie twardości Vickersa i odporności na kruche pękanie	89
4.2.10.2 Wyznaczanie przewodności otrzymanych kompozytów	
4.3 Wyniki i dyskusja	
4.3.1 Funkcjonalizacja tlenku grafenu	
4.3.2 Charakterystyka tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu	
4.3.3 Analiza stabilności zawiesin	
4.3.4 Wpływ funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości reologiczne jeg	<i>g</i> O
zawiesin	106
4.3.5 Badania właściwości reologicznych zawiesin stosowanych w odlewani	iu
z gęstwy	109

4.3.5.1 Wpływ dodatku tlenku grafenu na właściwości reologiczne zawiesin na bazie tlenku cyrkonu
4.3.5.2 Wpływ doboru związku upłynniającego na właściwości reologiczne zawiesin na bazie tlenku cyrkonu
4.3.5.3 Właściwości reologiczne zawiesin tlenku glinu z tlenkiem grafenu 127
4.3.6 Wpływ dodatków wykorzystywanych w odlewaniu żelowym i odlewaniu folii na właściwości reologiczne dyspersji ceramicznych z dodatkiem tlenku grafenu
4.3.6.1 Wpływ dodatku spoiwa na właściwości reologiczne zawiesin stosowanych w odlewaniu folii ( <i>tape casting</i> )
4.3.6.2 Wpływ dodatku monomeru na właściwości reologiczne152
4.3.6.3 Wpływ tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu na czas jałowy polimeryzacji w zawiesinach stosowanych w odlewaniu żelowym ( <i>gelcasting</i> )
4.3.7 Charakterystyka próbek w stanie surowym163
4.3.7.1 Wyniki badań gęstości164
4.3.7.2 Analiza mikrostruktury uzyskanych kształtek w stanie surowym168
4.3.8 Analiza termiczna
4.3.9 Charakterystyka próbek po spiekaniu180
4.3.9.1 Wyniki badań gęstości
4.3.9.2 Analiza mikrostruktury
4.3.9.3 Analiza składu fazowego metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego
4.3.9.4 Wyniki badań twardości197
4.3.9.5 Wyniki badań odporności na kruche pękanie $K_{IC}$
4.3.9.6 Wyniki badań przewodności 209
5. Podsumowanie
6. Wnioski
Bibliografia

#### 1. Wprowadzenie

W dobie rozwoju współczesnego przemysłu wymagania dotyczące parametrów użytkowych wykorzystywanych materiałów stale rosną. Coraz ważniejsze staje się także opracowanie metod formowania pozwalających na uzyskanie wysokiej precyzji odwzorowania kształtu. Prowadzi to do rozwoju badań w obszarze technologii materiałowych, które mają na celu otrzymanie materiałów o lepszych właściwościach użytkowych (takich jak wytrzymałość mechaniczna, odporności na działanie wysokich temperatur, odporności korozyjnej, odpowiednie właściwości optyczne i elektryczne). Ważne jest, aby stosowane rozwiązania pozwalały najbardziej ograniczyć proces końcowej obróbki i co za tym idzie koszty produkcji. Jedną z grup materiałów cieszących się w ostatnim czasie zainteresowaniem są kompozyty ceramika – grafen. Jest to spowodowane możliwością połączenia właściwości ceramicznej osnowy, takich jak duża twardość, odporność chemiczna i termiczna z właściwościami zapewnianymi przez udział grafenu, czyli poprawę odporności na kruche pękanie oraz przewodności cieplnej i elektrycznej.

Większość badań literaturowych dotyczących otrzymywania kompozytów ceramika – grafen bazuje na metodach formowania materiałów ceramicznych przez prasowanie. W tych pracach pierwszym etapem jest przygotowanie granulatów ceramika – grafen lub ceramika – tlenek grafenu. Otrzymane granulaty są następnie prasowane i poddawane procesowi spiekania, najczęściej z wykorzystaniem technik wspomagających zagęszczanie, takich jak spiekanie wspomagane polem elektrycznym (ang. *Field Assisted Sintering Technique*, FAST) lub prasowanie izostatyczne na gorąco (ang. *Hot Isostatic Pressing*, HIP). Ta metoda posiada jednak szereg wad, które znacznie ograniczają osiągane parametry użytkowe oraz podnoszą koszty otrzymywania materiałów. Doniesienia naukowe wymieniają jako główne problemy pogorszenie jakości grafenu podczas granulacji (fragmentacja i aglomeracja), inhibicja procesu spiekania przez płatki grafenowe oraz ograniczenia dotyczące kształtu produktu i skali produkcji wynikające z wykorzystywanych metod spiekania.

Jednym z możliwych rozwiązań tych problemów jest wykorzystanie technik formowania z mas lejnych do otrzymywania kompozytów ceramika – grafen. Techniki te charakteryzują się możliwością uzyskania dobrego odwzorowania nawet skomplikowanego kształtu. Ponadto, w przypadku formowania z mas lejnych możliwa jest lepsza kontrola nad mikrostrukturą otrzymywanych materiałów w porównaniu do metod formowania z mas sypkich. Niestety, obecnie brak jest doniesień literaturowych opisujących wykorzystanie

technik formowania kompozytów ceramika – grafen metodami przez odlewanie pomijających etap przygotowania granulatów ceramika – grafen. Dużym ograniczeniem rozwoju tego podejścia do formowania kompozytów ceramika – grafen jest konieczność dogłębnego zrozumienia oddziaływań pomiędzy poszczególnymi składnikami dyspersji. Dopiero wówczas możliwe jest otrzymywanie zawiesin o właściwościach reologicznych umożliwiających efektywne formowanie materiałów kompozytowych ceramika – grafen.

Mając na uwadze opisane powyżej problemy z formowaniem kompozytów ceramika – grafen, postanowiono przeprowadzić badania w celu dokładnego poznania oddziaływań występujących w układach koloidalnych oraz wpływu zastosowania wybranych metod formowania z mas lejnych na właściwości otrzymywanych materiałów. Dodatkowym, innowacyjnym aspektem przeprowadzonych i opisanych w poniższej rozprawie doktorskiej badań było opracowanie metody funkcjonalizacji tlenku grafenu polegającej na wprowadzeniu grup glukozaminy na powierzchnię tlenku grafenu, co według założeń pozwoli na poprawę właściwości reologicznych otrzymywanych zawiesin oraz stopnia dyspersji grafenu w kompozycie. Opracowana w ramach pracy metoda funkcjonalizacji została po raz pierwszy opisana i przeprowadzona przez Autora. Ponadto, zgodnie ze stanem wiedzy Autora, funkcjonalizacja tlenku grafenu do poprawy jednorodności jego rozkładu w kompozytach ceramika – grafen nie była dotychczas opisana w literaturze naukowej podmiotu. Istnieją natomiast liczne doniesienia o innych metodach funkcjonalizacji grafenu i tlenku grafenu zastosowanych w celu poprawienia jednorodności jego rozmieszczenia w kompozytach polimer – grafen.

#### 2. Część literaturowa

#### 2.1 Grafen i jego pochodne

Grafen jest materiałem, który zdobył duże zainteresowanie ze względu na swoje właściwości użytkowe i duży potencjał aplikacyjny. Materiał ten złożony jest z pojedynczej, płaskiej warstwy atomów węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> ułożonych w strukturę plastra miodu. Przykładową strukturę grafenu przedstawiono na **Rysunku 1**. Taka struktura pozwala na utworzenie warstwy zdelokalizowanych elektronów nad i pod powierzchnią grafenu poprzez sprzężenie wiązań podwójnych węgiel-węgiel występujących w przypadku atomów węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup>. Istnienie materiału o takiej strukturze zostało opisane teoretycznie już w 1947 roku przez Philipa Russela Wallace'a [1], jednak faktycznie materiał ten został otrzymany i scharakteryzowany dopiero w roku 2004 niezależnie przez dwa zespoły z Georgii i Manchesteru [2,3], za co w roku 2010 Andriej Gejm i Konstantin Nowosiołow otrzymali nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.



Rysunek 1. Przykładowa struktura grafenu [4].

Utworzenie struktury opisanej powyżej skutkuje otrzymaniem materiału o niezwykłych właściwościach, takich jak wysoka mobilność ładunków elektrycznych  $(250000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ , przewodność cieplna (5000 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) i sztywność (1 TPa) [5–8]. Przy obecnym stanie techniki możliwe jest uzyskanie grafenu w większych ilościach, co jest warunkiem koniecznym do jego zastosowania w przemyśle. Należy jednak zaznaczyć, że żadna z dostępnych obecnie metod nie pozwala na otrzymanie grafenu "idealnego" tj. wolnego od defektów i o dużej powierzchni pojedynczego płatka. Techniki te można podzielić, tak jak wszystkie metody wytwarzania nanomateriałów, na metody *top-down* i *bottom-up*. Do tych pierwszych można zaliczyć takie techniki jak mechaniczne oddzielenie warstw grafitu, czy chemiczną eksfoliację grafenu do tlenku grafenu połączoną z redukcją powstającego tlenku. Natomiast do metod *bottom-up* można zaliczyć fizyczne i chemiczne osadzanie z fazy

gazowej (ang. *Physical Vapor Deposition*, PVD i *Chemical Vapor Deposition*, CVD). W metodach tych gazowy prekursor, będący źródłem węgla, na skutek oddziaływań fizycznych lub reakcji chemicznej osadza się na docelowej powierzchni z wytworzeniem oczekiwanej struktury.

Metoda mechanicznej eksfoliacji skutkuje powstaniem kilkuwarstwowych agregatów warstw grafenu oraz nielicznych płytek jednowarstwowego grafenu. W przypadku pozostałych wymienionych metod w strukturze grafenu występują defekty w postaci atomów węgla związanych z innymi heteroatomami lub o hybrydyzacji sp<sup>3</sup>, które związane są z niepełną przemianą wykorzystywanych substratów w prowadzonych reakcjach chemicznych [4]. Tego typu defekty pogarszają właściwości otrzymywanego materiału, ponieważ przerywają układ sprzężonych wiązań węgiel-węgiel. Jednak właściwości tych materiałów są wciąż na tyle dobre, aby znaleźć zastosowanie w przemyśle. Grafen znalazł zastosowanie między innymi w magazynowaniu energii, w elementach urządzeń elektronicznych (np. superkondensatorów) i w elementach membran filtrujących. Może on również pełnić funkcję zbrojenia kompozytu, co może wpływać na poprawę właściwości mechanicznych, ale również takich parametrów jak przewodność cieplna i elektryczna [9–14].

Należy zaznaczyć, iż poza grafenem często wykorzystuje się także jego pochodne, czyli tlenek grafenu oraz zredukowany tlenek grafenu. Duże zainteresowanie tymi pochodnymi grafenu, mimo ich gorszych właściwości w stosunku do grafenu, wynika z możliwości ich łatwego otrzymywania na dużą skalę. Tlenek grafenu uzyskuje się bowiem metodą opracowaną w 1958 roku przez Hummersa i Offemana, polegającą na chemicznym utlenieniu powszechnie dostępnego grafitu [15]. W ten sposób, w wyniku szeregu reakcji następujących wewnątrz zawiesiny, otrzymywany jest produkt w postaci pojedynczych płytek o stosunku molowym węgla do tlenu w przedziale od 1,3:1 do 2,3:1 (w zależności od wykorzystanej metody). Wiązania podwójne pojedynczej warstwy grafitu uległy utlenieniu tworząc na powierzchni szereg tlenowo-weglowych grup funkcyjnych, takich jak epoksydowe, hydroksylowe, czy karboksylowe [4]. Taki produkt, którego strukturę przedstawiono na Rysunku 2 nie posiada już sieci nieprzerwanych, sprzężonych wiązań podwójnych, zatem nie charakteryzuje się już tak dobrymi parametrami przewodności elektrycznej i termicznej co grafen. Jest to jednak cały czas materiał charakteryzujący się wyjątkową wytrzymałością mechaniczną. Należy również dodać, iż w przeciwieństwie do grafenu, który jest całkowicie niepolarny, wiązania tlen-węgiel są wiązaniami polarnymi. Skutkuje to znacznie większą dyspergowalnością takiego materiału w rozpuszczalnikach polarnych, takich jak woda, co podwyższa bezpieczeństwo i znacznie obniża koszty pracy z tym materiałem w porównaniu z grafenem.



Rysunek 2. Przykładowa struktura tlenku grafenu [4].

Mimo wielu zalet, wykorzystanie tlenku grafenu zamiast grafenu wiąże się z utratą najcenniejszych z perspektywy aplikacji właściwości – przewodności termicznej i elektrycznej. Aby temu przeciwdziałać opracowano metody chemicznej i termicznej redukcji tlenku grafenu [16–18]. Zostały one opisane w **Rozdziale 2.8**. W zależności od zastosowanej techniki, wybranego reduktora i parametrów procesu redukcji otrzymywany materiał może charakteryzować się różnym stosunkiem węgla do tlenu od 4,5:1 nawet do 30:1. Posiada on w swojej strukturze znacząco więcej atomów węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup>, a zatem charakteryzuje się wyższą przewodnością termiczną i elektryczną niż tlenek grafenu. W ten sposób możliwe jest osiągnięcie parametrów zbliżonych do tych opisanych dla grafenu, zachowując korzyści wynikające z pracy w środowisku wodnym.

#### 2.2 Ceramiczne materiały kompozytowe

# 2.2.1 Właściwości i zastosowania ceramicznych materiałów kompozytowych

Analizując literaturę przedmiotu można stwierdzić, że w zależności od wykorzystywanego źródła istnieje wiele różnych i niejednoznacznych definicji kompozytu. Fakt ten wyjaśniać należy wielką różnorodnością materiałów uznawanych za materiały kompozytowe, gdyż to właśnie ona sprawia, że całą tę grupę niewiarygodnie trudno jest uwzględnić w ramach jednej definicji.

Do najważniejszych definicji kompozytu należy zaliczyć tę przedstawioną w Encyklopedii Powszechnej PWN, która mówi, że kompozyt to: *materiał utworzony z co najmniej 2 komponentów (faz) o różnych właściwościach w taki sposób, że ma właściwości lepsze i/lub właściwości nowe (dodatkowe) w stosunku do komponentów wziętych osobno lub wynikających z prostego sumowania ich właściwości [19].* 

Kolejną popularną definicją kompozytu jest definicja IUPAC, która określa kompozyt jako wieloskładnikowy materiał złożony z kilku różnych (niegazowych) faz, w którym przynajmniej jedna faza jest fazą ciągłą [20].

Swoją definicję kompozytu przedstawili również w 1967 roku Broutman i Krock. Zgodnie z nią kompozyt:

- jest materiałem wytworzonym przez człowieka;
- składa się z co najmniej dwóch różnych materiałów z wyraźnie zaznaczonymi granicami między nimi;
- składniki kompozytu tworzą go przez udział w całej objętości;
- posiada właściwości różne od jego składników [21].

W związku z tak dużą różnorodnością materiałów kompozytowych wykształciło się kilka sposobów podziału materiałów kompozytowych na mniejsze, bardziej specyficzne podgrupy. Wśród nich, dwa najważniejsze kryteria podziału to: podział ze względu na kształt zbrojenia – w tym podziale wyróżniamy kompozyty ziarnowe, włókniste i strukturalne oraz podział ze względu na materiał osnowy, gdzie trzy główne grupy to kompozyty o osnowie ceramicznej, metalowej i polimerowej [22,23]. Schematyczne przedstawienie tych klasyfikacji znajduje się na **Rysunku 3.** Na **Rysunku 4** zobrazowano natomiast przykładowe kształty zbrojeń w kompozytach.



Rysunek 3. Klasyfikacja materiałów kompozytowych.



**Rysunek 4.** Przykłady różnego typu zbrojenia w materiałach kompozytowych: a) cząstki dyspersyjne, b) płatki, c) włókna nieciągłe, d) włókna ciągłe w postaci tkaniny, e) szkielet, f) laminat warstwowy [22].

Niniejsza praca skupia się na kompozytach o osnowie ceramicznej. Są to materiały, które cechują się zwykle wysoką twardością i wytrzymałością na ściskanie, jak również dobrą odpornością termiczną i chemiczną. Dodatkowo, w zależności od dobranego zbrojenia, możliwe jest nadanie otrzymywanym materiałom innych właściwości, nie będących charakterystycznymi dla materiału osnowy [23–25]. Jednym z możliwych sposobów wykorzystania tego faktu jest uzyskiwanie materiałów ceramicznych posiadających dodatkowe właściwości funkcjonalne, takie jak na przykład przewodność termiczna lub elektryczna [24-26]. W takim przypadku kluczowe jest utworzenie wewnątrz elementu ścieżek przewodzenia z materiału o przewodności wyższej niż materiał osnowy. Obecność wspomnianych ścieżek skutkuje skokowym wzrostem przewodności w porównaniu z materiałem o zbliżonym składzie, w którym nie utworzyły się ścieżki przewodzenia. Zawartość materiału zbrojenia w kompozycie, przy której obserwowany jest skok przewodności, nazywany jest progiem perkolacji (ang. *percolation treshold*). Należy zaznaczyć, iż jest on zależny nie tylko od wykorzystanych materiałów, ale również od stopnia dyspersji zbrojenia wewnątrz osnowy czy mikrostruktury zbrojenia i osnowy [27–29].

Inną, często opisywaną w literaturze, funkcją zbrojenia w przypadku kompozytów o osnowie ceramicznej jest poprawa właściwości mechanicznych, w szczególności tych, które są zwykle uznawane za wady materiałów ceramicznych, takich jak na przykład odporność na kruche pękanie. W przypadku poprawy tego parametru nie ma jednego mechanizmu

wyjaśniającego obserwowane polepszenie właściwości mechanicznych, gdyż mechanizm zatrzymywania propagacji pęknięć zmienia się w zależności od charakteru i morfologii faz i granic międzyfazowych materiału. Do najważniejszych mechanizmów można zaliczyć uginanie kierunku pęknięcia, zatrzymanie pęknięcia, mostkowanie pęknięcia i rozgałęzianie pęknięcia [30–33].

Szeroki zakres możliwych do uzyskania właściwości ceramicznych materiałów kompozytowych pozwolił im znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Tego typu materiały stosowane są jako elementy skrawające, hamulce, elementy do odprowadzania bądź izolacji ciepła oraz elementy elektroniki zaawansowanej [24,26,34–39]. Należy podkreślić, że na właściwości materiałów wpływ ma nie tylko skład, ale również mikrostruktura, co obrazuje schemat zależności pomiędzy składem, strukturą i właściwościami przedstawiony na **Rysunku 5** [40].



Rysunek 5. Zależności pomiędzy składem, strukturą i właściwościami materiałów ceramicznych [40].

#### 2.2.2 Metody formowania kompozytów przez prasowanie

Jedną z najbardziej popularnych technik otrzymywania kompozytów o osnowie ceramicznej jest wykorzystanie metod formowania z mas sypkich analogicznych do metod formowania niekompozytowych materiałów ceramicznych. Metody te polegają na przygotowaniu mieszanin proszków lub granulatów, zawierających między innymi komponenty kompozytu w odpowiednich proporcjach, a następnie poddanie ich prasowaniu i spiekaniu [23,41,42].

Te techniki posiadają szereg zalet z perspektywy aplikacyjnej, głównie są nimi prostota wykonania i przeniesienia na większą skalę. Zarówno metoda prasowania jednoosiowego, jak i prasowania izostatycznego są powszechnie stosowanymi przemysłowo

metodami formowania materiałów ceramicznych i kompozytowych o osnowie ceramicznej. Posiadają one jednak również szereg ograniczeń. Pierwszym i najważniejszym jest limitacja odnośnie do charakteru wykorzystywanego zbrojenia. Z uwagi na konieczność spiekania materiału niemożliwe jest otrzymanie tą metodą kompozytów ceramika – polimer, gdyż polimery ulegają pirolizie w temperaturach niższych niż temperatura spiekania ceramiki. To ogranicza metody prasowania do otrzymywania kompozytów ceramika – ceramika i ceramika – metal. Jednak również w przypadku tych materiałów istnieją pewne ograniczenia w związku z procesem spiekania. Należy bowiem pamiętać, iż przy nieprawidłowym doborze materiału zbrojenia i osnowy w wysokich temperaturach może dochodzić do reakcji międzyfazowych, w wyniku których mogą tworzyć się spinele lub inne niezamierzone fazy ceramiczne. Dodatkowo, w przypadku kompozytów ceramika – metal konieczne jest stosowanie atmosfery ochronnej lub redukcyjnej podczas spiekania, w celu uniknięcia utlenienia fazy metalicznej do tlenku metalu.

Ponadto, metody te skutkują wytworzeniem gradientu zagęszczenia materiału wewnątrz otrzymywanych wyrobów. Może to prowadzić do nierównego skurczu podczas spiekania, a co za tymi idzie powstawania naprężeń wewnątrz materiału. W skutek opisanych zjawisk w materiale mogą pojawiać się niepożądane defekty, co może prowadzić nawet do zniszczenia uformowanego produktu podczas spiekania.

#### 2.2.3 Metody otrzymywania kompozytów przez infiltrację

Kolejną grupą metod otrzymywania kompozytów ceramika – grafen są metody, w których faza zbrojenia zostaje wprowadzona do porowatej ceramicznej preformy. Ceramiczna preforma jest to uformowany, porowaty wyrób ceramiczny przeznaczony do wypełnienia innym materiałem w celu otrzymania wyrobu końcowego – kompozytu o osnowie ceramicznej. W zależności od docelowego materiału wzmacniającego materiałem infiltrującym może być stopiony metal, prekursor fazy metalicznej bądź ceramicznej lub monomer organiczny. W przypadku prekursorów i monomerów, w celu otrzymania docelowego materiału zbrojenia, po infiltracji poddaje się go dodatkowym procesom, takim jak redukcja, piroliza czy polimeryzacja [43–45].

Do zalet tej metody należy zaliczyć możliwość wpływu na strukturę otrzymywanego kompozytu poprzez kontrolowanie morfologii porowatości preformy. Dodatkowo, w zależności od dobranego medium infiltrującego, możliwe jest uzyskanie szerokiego wachlarza zbrojenia w osnowie zarówno jeśli chodzi o materiał zbrojenia, jak i o jego morfologię.

Należy również wspomnieć o ograniczeniach związanych z tego typu metodami. Po pierwsze, w zależności od materiału zbrojenia zamknięcie porowatości po wprowadzeniu zbrojenia do preformy może być niemożliwe, w szczególności dla zbrojenia polimerowego. Ponadto, dużym ograniczeniem dotyczącym wielkości porów jest zwilżalność osnowy przez medium infiltrujące oraz jego lepkość. W przypadku zbyt małych porów infiltracja może nie zachodzić lub zachodzić niecałkowicie, pozostawiając niezapełnione obszary wewnątrz otrzymywanego materiału. Warto również zaznaczyć, iż wszelkie obszary wewnątrz preformy, w których będzie występowała jedynie porowatość zamknięta bądź na skutek niejednorodnego rozkładu porowatości będą pozbawione porów, nie zostaną wzmocnione materiałem zbrojenia.

#### 2.2.4 Metody formowania kompozytów przez odlewanie

Metody otrzymywania kompozytów o osnowie ceramicznej przez odlewanie to grupa technik ciesząca się dużą popularnością ze względu na swoje zalety. Metody z tej grupy polegają na otrzymaniu koloidalnych układów zawierających składniki fazy wzmacniającej i osnowy. Układy te są następnie konsolidowane w sposób zależny od wykorzystywanej metody. Uformowane masy są następnie poddawane suszeniu pozostawiając wstępnie uformowany produkt, który następnie poddawany jest spiekaniu w celu uzyskania końcowego produktu [40,46–48].

Metody formowania z mas lejnych posiadają szereg zalet, a jedną z najważniejszych z nich jest możliwość uzyskania wyrobów nawet o skomplikowanym kształcie przy dobrym stopniu odwzorowania formy. Pozwala to ograniczyć koszty związane z obróbką mechaniczną produktów końcowych, co zwykle wiąże się z wykorzystaniem drogich narzędzi i materiałów skrawających. Dodatkowo, ta grupa metod pozwala na lepszą kontrolę nad rozmieszczeniem składników w objętości materiału w porównaniu z metodami formowania z mas sypkich (**Rozdział 2.2.2**). Większy jest także wpływ na mikrostrukturę poprzez, między innymi, możliwość zmiany potencjału dzeta, a tym samym stabilności składników układu koloidalnego.

Do wad tego typu rozwiązań należy zaliczyć konieczność usunięcia sporych ilości fazy dyspergującej oraz wszelkiego rodzaju substancji pomocniczych wykorzystywanych podczas formowania. Wiąże się to z wprowadzeniem dwóch procesów – suszenia i rozkładu termicznego dodatków organicznych. Procesy te wymagają dużego nakładu czasu i energii, a zatem również kosztów. Ponadto, wielkość wytwarzanych elementów jest ograniczona. Dzieje się tak, ponieważ suszenie dużych elementów wiąże się z wysokim ryzykiem uszkodzeń produktów w wyniku naprężeń związanych z nierównomiernym usuwaniem wilgoci z wewnętrznej i zewnętrznej części elementu. Dodatkowo, należy zaznaczyć, iż tak jak

w przypadku prasowania, ta grupa metod nie umożliwia formowania kompozytów ceramika – polimer ze względu na konieczność konsolidacji (spiekania) fazy ceramicznej po formowaniu. Poniżej opisane zostały najważniejsze metody formowania przez odlewanie kompozytów o osnowie ceramicznej.

#### 2.2.4.1 Odlewanie z gęstwy

Odlewanie z gęstwy (ang. *slip casting*) jest to jedna z najstarszych i najprostszych metod formowania wyrobów ceramicznych z mas lejnych. Polega ona na otrzymaniu zawiesiny proszku ceramicznego w medium dyspergującym (zwykle wodzie), która następnie odlewana jest do porowatej formy (zwykle gipsowej) będącej negatywem otrzymywanego kształtu. Medium ciekłe jest następnie usuwane z masy lejnej, zaczynając od obszarów graniczących z formą dzięki działaniu sił kapilarnych powodujących transport medium dyspergującego do porów formy, co zobrazowano na **Rysunku 6**. W ten sposób otrzymywana jest cienka warstwa skonsolidowanego materiału przy powierzchni formy (tzw. czerep), który pozostaje w formie podczas wylewania reszty masy lejnej z formy. Uzyskany czerep jest następnie suszony i wyjmowany z formy, po czym podlega spiekaniu w celu uzyskania litego materiału ceramicznego.



**Rysunek 6.** Schemat procesu konsolidacji masy przy powierzchni formy w metodzie odlewania z gęstwy.

Metoda odlewania z gęstwy pozwala uzyskiwać cienkościenne wyroby ceramiczne lub kompozytowe o dobrym odwzorowaniu nawet skomplikowanych kształtów. Dodatkowo, metoda ta nie wymaga wykorzystania dużej ilości dodatków organicznych, gdyż w większości przypadków wykorzystywany jest tylko związek upłynniający i (w zależności od wymaganego stopnia obróbki w stanie surowym) spoiwo. Mała ilość składników w zawiesinach oznacza mniej czynników wpływających na właściwości reologiczne w porównaniu do innych metod formowania przez odlewanie. Prowadzi to do znacznego uproszczenia optymalizacji właściwości masy lejnej w przypadku zmiany składu otrzymywanego kompozytu. Ponadto, mała ilość dodatków organicznych znacznie upraszcza proces ich usuwania, jednocześnie ograniczając emisję do atmosfery szkodliwych gazów wytwarzanych podczas wypalania związków organicznych.

Metoda odlewania z gęstwy ograniczona jest jednak głównie do otrzymywania wyrobów cienkościennych i małych elementów pełnych. Jest to związane z faktem, że konsolidujący przy powierzchni formy czerep stanowi barierę między medium dyspergującym, a porowatą formą, co skutkuje obniżeniem szybkości tworzenia czerepu, aż do zatrzymania tego procesu [49].

#### 2.2.4.2 Odlewanie żelowe

Kolejną techniką z grupy metod odlewania z mas lejnych jest odlewanie żelowe (ang. *gelcasting*). Polega ona na dodaniu do układu koloidalnego niewielkiej ilości monomeru (około 3-4%<sub>wag.</sub>), który następnie w wyniku dodatku inicjatora polimeryzuje *in situ* po odlaniu do formy, tworząc trójwymiarową sieć utrzymującą cząstki proszku [50,51]. Schemat tego procesu przedstawiony jest poniżej na **Rysunku 7.** 



Rysunek 7. Schemat procesu odlewania żelowego.

Metoda odlewania żelowego pozwala na uzyskanie wyrobów o zdecydowanie wyższej wytrzymałości mechanicznej w stanie surowym w porównaniu do innych metod formowania. Wyroby otrzymywane tą metodą nie mają specyficznych ograniczeń co do wielkości oraz charakteryzują się wysoką jednorodnością w całej objętości przy jednoczesnym zachowaniu bardzo dobrego odwzorowania kształtu. Należy również zaznaczyć, iż w przypadku tej metody czas formowania jest relatywnie krótki (około 60 minut) w porównaniu, na przykład do metody odlewania z gęstwy (1-10 godzin), a niewielka ilość wykorzystanego monomeru nie powoduje poważnego wydłużenia czasu termicznego usuwania spoiwa.

Do wad omawianej metody należy zaliczyć możliwość powstawania defektów wewnątrz wyrobu podczas suszenia, w szczególności dla większych elementów, gdzie różnice w skurczu wywołane nierównomiernym suszeniem wewnętrznej i zewnętrznej części elementu skutkują powstawaniem naprężeń wewnątrz materiału. Dodatkowym problemem metody odlewania żelowego jest to, iż większość obecnie stosowanych w odlewaniu żelowym układów polimeryzuje według mechanizmu polimeryzacji rodnikowej. Ten rodzaj polimeryzacji wymaga korzystania z często toksycznych związków (jak na przykład akryloamid), które mogą zawierać heteroatomy, takie jak azot i fosfor, które podczas wypalania uwalniają się do atmosfery w postaci tlenków bądź zostają w produkcie wpływając na jego właściwości. Obecnie możliwe jest ograniczenie stosowania toksycznych i szkodliwych dla środowiska związków dzięki wykorzystaniu specjalnie opracowanych, mniej toksycznych monomerów. Jako przykład można podać badania przeprowadzone przez Kokabiego i współpracowników, którzy w swojej pracy opisali wykorzystanie pochodnych kwasu akrylowego jako alternatywy dla akryloamidu [52]. Wykorzystanie metody polimeryzacji rodnikowej wiąże się również z występowaniem niekorzystnego efektu inhibicji tlenowej. Wolne rodniki będące odpowiedzialne za inicjację i propagację reakcji polimeryzacji wiążą się z tlenem dyfundującym z atmosfery tworząc bardziej stabilne i znacznie mniej reaktywne rodniki nadtlenkowe. W ten sposób zatrzymywana jest reakcja polimeryzacji w szczególności w rejonie mającym kontakt z powietrzem, czyli przy powierzchni wyrobu. W wyniku zahamowania reakcji w tym obszarze wytwarza się warstwa źle skonsolidowanego materiału, który cechuje się gorszymi właściwościami mechanicznymi, co często skutkuje rozwarstwieniem zewnętrznej części wyrobu.

Alternatywnym podejściem do odlewania żelowego jest wykorzystanie związków żelujących pod wpływem temperatury, takich jak agaroza czy β-1,3-glukan. W tym podejściu związek żelujący ulega żelowaniu po ogrzaniu lub ochłodzeniu do określonej temperatury (w zależności od wybranego związku). W takiej sytuacji układ koloidalny z dodatkiem środka

żelującego odlewa się do formy, a następnie ogrzewa lub chłodzi do temperatury żelowania. Zaletą tego podejścia jest możliwość wykorzystania nieszkodliwych dla środowiska monomerów pochodzenia naturalnego i brak konieczności wykorzystania inicjatora i aktywatora polimeryzacji. Dodatkowo, metoda ta pozwala na uzyskanie zarówno materiałów o dużej porowatości jak i materiałów gęstych. Potoczek w swojej pracy wykorzystał układy koloidalne z dodatkiem 0,5-1,0% wagowych agarozy w stosunku do masy proszku ceramicznego do otrzymania ceramiki porowatej z tlenku glinu o porowatości rzędu 86-90% [53]. Natomiast Xiu i współpracownicy wykorzystali układy z dodatkiem 0,625-0,75% wagowych β-1,3-glukanu w stosunku do masy proszku ceramicznego do otrzymania wyrobów z tlenku glinu o gęstości względnej powyżej 98% [54]. Wadą tego podejścia jest konieczność ogrzewania lub chłodzenia zawiesin wykorzystywanych w tej metodzie, co jest skomplikowane w szczególności w przypadku dużych wyrobów.

#### 2.2.4.3 Odlewanie folii i odlewanie żelowe folii

Odlewanie folii i odlewanie żelowe folii (ang. tape casting i gel-tape casting) to techniki, które wykorzystywane są do otrzymywania cienkich folii z materiału ceramicznego lub kompozytowego. W tych metodach przygotowana masa lejna rozprowadzana jest na powierzchni podłoża z folii o właściwościach hydrofilowych lub hydrofobowych (w zależności, czy ciecz dyspergująca jest odpowiednio hydrofobowa lub hydrofilowa) za pomocą specjalnego ostrza kalibrującego (ang. doctor blade). Otrzymana folia o jednorodnej grubości jest następnie poddawana suszeniu, bądź polimeryzacji in situ i suszeniu odpowiednio dla odlewania i odlewania żelowego folii [55,56]. Schemat metody przedstawiony jest na Rysunku 8. Warty wspomnienia jest fakt, iż po odlaniu pojedynczej folii możliwe jest osadzenie na jej powierzchni kolejnych warstw materiału o takim samym bądź innym składzie; w ten sposób można otrzymywać kompozyty o budowie warstwowej i gradientowej [57-59]. Liu i współpracownicy otrzymali tą metodą gradientowe katody z tlenku lantanowo-strontowo-kobaltowo-żelazowego do wykorzystania w stałotlenkowych ogniwach paliwowych [57].



Rysunek 8. Schematyczne przedstawienie procesu odlewania folii.

Do zalet tych metod zalicza się możliwość otrzymania bardzo cienkich (od 1 do 3000 µm) i jednorodnych folii z proszków ceramicznych. Pozwala to na miniaturyzację elementów, co jest bardzo pożądane zwłaszcza w przypadku zastosowań specjalnych, jak na przykład w urządzeniach elektronicznych [56]. Ważny jest też fakt, że proces ten jest łatwy do prowadzenia w trybie ciągłym, co upraszcza produkcję na dużą skalę.

Do problemów tej grupy metod należy zaliczyć mały wybór wodorozpuszczalnych spoiw i dodatków organicznych. Wymusza to konieczność pracy z organicznymi fazami dyspergującymi, które zwykle są palne i lotne, co skutkuje zmniejszeniem bezpieczeństwa procesu. Ponadto, podczas procesu suszenia szkodliwe rozpuszczalniki mogą dostawać się do atmosfery, co stanowi poważne zagrożenie ekologiczne, jak również skutkuje zwiększeniem kosztów samego procesu w związku z koniecznością instalacji systemów pozwalających na odzysk odparowanych rozpuszczalników. Dodatkowo, w przypadku otrzymywania kompozytów laminarnych tą metodą poważnym problemem jest adhezja poszczególnych warstw do siebie i różnice w ich skurczu podczas suszenia i spiekania. Niepoprawny dobór parametrów procesu i składu poszczególnych warstw może skutkować delaminacją otrzymywanego kompozytu lub zaginaniem folii podczas suszenia i spiekania. Należy również zaznaczyć, iż w przypadku otrzymywania cienkich taśm metodą żelowego odlewania folii jeszcze poważniejszy jest problem inhibicji tlenowej omawiany dla odlewania żelowego (**Rozdział 2.2.4.2**). Ze względu na małą grubość warstwy materiału, tlen może dyfundować przez całą objętość masy, aż do podłoża.

#### 2.2.4.4 Inne metody formowania przez odlewanie

Poza opisanymi powyżej, najważniejszymi metodami formowania materiałów ceramicznych z mas lejnych, istnieje jeszcze szereg innych, dostępnych metod wykorzystujących zawiesiny. Dobór odpowiedniej metody formowania zależy głównie od oczekiwanego kształtu wyrobu oraz wymogów odnośnie do morfologii i składu fazowego materiału. Do tych metod formowania można m. in. zaliczyć wtrysk z układów wodnych (ang. *aqueous injection moulding*). Metoda ta została wykorzystana między innymi przez Huanga i współpracowników, którzy z wykorzystaniem tej metody otrzymali kompozyty Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> o wyjątkowej powtarzalności (moduł Weibulla=24) [60]. Inna metoda, odlewanie odśrodkowe (ang. *centrifugal casting*), znajduje zastosowanie przy formowaniu ceramicznych wyrobów o cylindrycznym kształcie. Zygmuntowicz i współpracownicy opisali wykorzystanie odlewania odśrodkowego do otrzymania cylindrycznych wyrobów kompozytowych tlenek glinu – tlenek cyrkonu z gradientem stężenia poszczególnych faz [61]. Do tej grupy metod można zaliczyć również odlewanie sublimacyjne (ang. *freeze casting*). Metoda ta pozwala na utworzenie ceramicznych, porowatych rusztowań, które mogą być wykorzystane między innymi w medycynie, magazynowaniu energii i zastosowaniach strukturalnych [62].

#### 2.3 Kompozyty ceramika – grafen

#### 2.3.1 Teoretyczne właściwości i zastosowania

Jedną z grup materiałów o ceramicznej osnowie cieszących się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem są kompozyty ceramika – grafen. Jak było wspomniane w **Rozdziale 2.2** kompozyty o osnowie ceramicznej charakteryzują się dobrą wytrzymałością mechaniczną, jak również odpornością na czynniki chemiczne i termiczne. Niestety, większość materiałów ceramicznych cechuje się niską przewodnością elektryczną i cieplną, co ogranicza zakres potencjalnych zastosowań. Właśnie dlatego dodatek grafenu, czyli materiału cechującego się bardzo dużą przewodnością elektryczną i cieplną, przy zachowaniu wysokiej wytrzymałości mechanicznej, wydaje się być tak obiecujący. Dodatek grafenu powinien zwiększyć odporność na kruche pękanie otrzymywanych materiałów, a po przekroczeniu progu perkolacji pozwolić na uzyskanie materiałów cieszących się jednocześnie dobrą przewodnością elektryczną i termiczną charakterystyczną dla grafenu.

Otrzymanie materiałów o takich właściwościach pozwoliłoby na bardzo szerokie zastosowanie kompozytów ceramika – grafen. Należy zaznaczyć, że technologia otrzymywania tych materiałów nie została jeszcze zoptymalizowana, a parametry osiągane przez te materiały

są znacznie niższe niż te postulowane teoretycznie. Mimo tego faktu, doniesienia literaturowe opisują sposoby zastosowania kompozytów ceramika – grafen w wielu branżach przemysłu, zaczynając od elektroniki poprzez materiały do odprowadzania ciepła, sensory, materiały konstrukcyjne, katalizatory, a nawet złoża paliwowe w energetyce jądrowej [13,63].

#### 2.3.2 Obecnie stosowane rozwiązania i ich ograniczenia

Obecnie kompozyty ceramika – grafen otrzymuje się głównie metodami formowania z mas sypkich, opisanymi w **Rozdziale 2.2.2**. W przypadku tych metod przygotowywany jest granulat z proszku ceramicznego i płatków grafenu, który następnie poddawany jest prasowaniu i konsolidacji poprzez spiekanie, najczęściej w ramach procesu wysokotemperaturowego prasowania izostatycznego bądź spiekania wspomaganego polem elektrycznym [32,41,64–67]. Należy zaznaczyć, iż w większości prac jako zbrojenie nie jest wykorzystywany czysty grafen, a raczej kilkuwarstwowy grafit bądź tlenek grafenu, który następnie w ramach procesu spiekania ulega termicznej redukcji do redukowanego tlenku grafenu. Taki wybór wpływa niekorzystnie na właściwości otrzymywanych kompozytów w porównaniu ze zbrojeniem z czystego grafenu. Jest on jednak bardzo zasadny z perspektywy ekonomicznej, gdyż otrzymanie grafenu kilkuwarstwowego lub tlenku grafenu jest o wiele tańsze i łatwiejsze, zwłaszcza na skalę przemysłową.

Zgodnie z oczekiwaniami, dodatek grafenu do materiałów ceramicznych pozwolił uzyskać materiały wykazujące zwiększoną przewodność cieplną i elektryczną, co na przykładzie kompozytów tlenek cyrkonu – grafen obrazuje **Rysunek 9** [41]. Jak można zaobserwować, dodatek grafenu skutkuje wzrostem zarówno przewodności termicznej, jak i elektrycznej. Dodatkowo, obserwowany jest znaczący, skokowy wzrost przewodności dla zawartości grafenu 2,5%<sub>obj</sub>, co spowodowane jest osiągnięciem progu perkolacji. Podobne wartości udziału grafenu powodujące przekroczenie progu perkolacji w zakresie 2,5-3%<sub>obj</sub>. otrzymywane są także w innych pracach opisujących zarówno kompozyty o osnowie z tlenku cyrkonu jak i tlenku glinu [65,67,68].



**Rysunek 9.** Zależność przewodności elektrycznej i cieplnej od udziału zbrojenia w kompozytach tlenek cyrkonu – grafen [41].

Dodatek grafenu wpływa też pozytywnie na poprawę właściwości mechanicznych materiału, a w szczególności odporności na kruche pękanie. Jak przedstawiono na przykładzie kompozytów o osnowie z Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (**Rysunek 10**), dodatek grafenu skutkuje o wiele większą poprawą właściwości mechanicznych niż w przypadku kompozytu z taką samą objętością nanorurek węglowych [64,69]. Lepsze właściwości kompozytów ceramika – grafen w porównaniu do kompozytów ceramika – nanorurki węglowe przypisywane są między innymi do lepszego stopnia dyspersji zbrojenia w osnowie ceramicznej w przypadku kompozytów z dodatkiem grafenu. Ponadto, dla dodatku grafenu występują większe opory związane z tarciem podczas zatrzymywania pęknięć w mechanizmach, które zakładają ruch zbrojenia i materiału osnowy względem siebie, takich jak mostkowanie i "wyciąganie" zbrojenia w porównaniu do kompozytów z dodatkiem nanorurek węglowych.

Należy jednak pamiętać, że mimo zauważalnej poprawy właściwości w stosunku do jednofazowych materiałów ceramicznych uzyskiwane parametry dla kompozytów ceramika – grafen nie są tak wyjątkowe jak wynikało z teoretycznych przewidywań. Doprowadziło to nawet do dyskusji dotyczących zasadności wykorzystania kompozytów ceramika – grafen, gdyż właściwości, które uzyskiwane są dla tych kompozytów można

otrzymać też w przypadku kompozytów ceramika – metal lub ceramika – ceramika [70]. Aby odpowiedzieć na te wątpliwości należy przyjrzeć się przyczynom odpowiedzialnym za taki stan rzeczy, czyli obecnie stosowanym metodom wytwarzania kompozytów ceramika – grafen.



Rysunek 10. Porównanie właściwości kompozytów Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – grafen i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – nanorurki węglowe [69].

#### 2.3.2.1 Aglomeracja grafenu

Jednym z głównych problemów w otrzymywaniu materiałów zawierających grafen jest aglomeracja płatków grafenowych [71–76]. Problem ten ma dwie zasadnicze przyczyny. Pierwszą z nich jest trudność z otrzymywaniem czystego, jednowarstwowego grafenu na większą skalę, co wymusza stosowanie kilkuwarstwowego grafenu. Drugim źródłem aglomeratów grafenu w zawiesinie jest aglomeracja in situ. Problem ten objawia się szczególnie w przypadku otrzymywania układów o wysokiej zawartości tlenku grafenu, gdyż w takich układach odległości między poszczególnymi płytkami grafenu są mniejsze, co zwiększa ryzyko występowania niepożądanych interakcji między płytkami grafenowymi. Obecnie prowadzone są badania mające na celu modelowanie zachowania grafenu i jego pochodnych w układach wodnych, a tym samym określenie odległości między cząstkami grafenu, która pozwoli zawiesinom na zachowanie stabilności. Z uwagi na skomplikowaną budowę, wykorzystanie modelu atomowego jest poza zakresem możliwości dostępnych komputerów, a w przypadku wykorzystania modelu wielkoziarnowego (ang. coarse grained model) nie zostały jeszcze opracowane wystarczająco dokładne modele, aby realistycznie zasymulować zachowanie takich układów [77]. Warto zaznaczyć, że większość powszechnie stosowanych metod deaglomeracji, takich jak sonikacja czy mielenie, wiąże się z ryzykiem fragmentacji płatków grafenu, co również może wpłynać na pogorszenie właściwości otrzymywanych kompozytów.

Aglomeracja grafenu następuje poprzez nachodzenie na siebie orbitali p<sub>z</sub> dwóch sąsiednich warstw grafenu powodując tworzenie wiązań. Utworzenie wiązań tego typu uniemożliwia powstawanie układu sprzężonych wiązań sp<sup>2</sup>, odpowiedzialnych za wyjątkowe właściwości grafenu. W związku z tym, im więcej warstw grafenu posiada grafen kilkuwarstwowy, tym jego właściwości są mniej zbliżone do tych charakterystycznych dla grafenu jednowarstwowego, a bardziej do grafitu. Podsumowując, aglomeracja grafenu skutkuje zmniejszeniem ilości cząstek grafenu wewnątrz kompozytu, przy takiej samej zawartości masowej zbrojenia w materiale. Dodatkowo, właściwości materiału zbrojenia również ulegają pogorszeniu. Kumulacja tych dwóch efektów skutkuje znaczącym pogorszeniem właściwości materiału kompozytowego, co czyni zjawisko aglomeracji jednym z ważniejszych zagadnień podczas projektowania nowych procesów otrzymywania kompozytów o zbrojeniu grafenowym.

Możliwe sposoby przeciwdziałania efektom aglomeracji należy podzielić ze względu na przyczynę występowania tego zjawiska. Pierwsza grupa tj. problemy związane z gorszą jakością materiału wyjściowego mogą być rozwiązane jedynie poprzez dalszy rozwój technik otrzymywania lub deaglomeracji grafenu i jego pochodnych. Dużo większe możliwości istnieją w odniesieniu do ograniczenia aglomeracji powstającej podczas procesu formowania. Tego typu aglomeracja może być zniwelowana poprzez wykorzystanie technik pozwalających na stosowanie zawiesin grafenu o niższym stężeniu, sterowanie potencjałem dzeta składników układu koloidalnego, czy wreszcie modyfikację powierzchni grafenu lub jego pochodnej.

#### 2.3.2.2 Inhibicja procesu spiekania

Często spotykanym i opisywanym przy wykorzystywanych obecnie metodach wytwarzania kompozytów ceramika – grafen problemem jest inhibicja procesu spiekania przez płatki grafenu znajdujące się w przestrzeniach między cząstkami ceramicznymi [66]. Płatki węglowe uniemożliwiają transport masy między ziarnami ceramicznymi, co skutkuje obniżeniem stopnia zagęszczenia kompozytu ceramika – grafen w porównaniu do jednofazowego materiału ceramicznego spiekanego w takich samych warunkach. Naturalnie efekt ten jest wyraźniejszy dla układów o wyższej zawartości grafenu, gdyż w takiej sytuacji szansa ułożenia grafenu między ziarnami ceramicznymi rośnie.

Obniżenie stopnia zagęszczenia materiału skutkuje występowaniem porów wewnątrz jego struktury. Tego typu defekty poważnie wpływają na właściwości otrzymywanego wyrobu. Mogą one skutkować obniżeniem właściwości mechanicznych, takich jak twardość, czy wytrzymałość na zginanie. Co warto jednak zaznaczyć, niektóre właściwości mogą również
ulec poprawie. Przykładem takiego efektu może być rozpraszanie pęknięć na porach, co skutkuje poprawą odporności na kruche pękanie materiału. Występowanie porów wewnątrz kompozytu skutkuje dodatkowo wprowadzeniem w objętości materiału obszarów zwiększonego zdefektowania, zwykle przy jego powierzchni. Defekty te mogą być odpowiedzialne za transport ładunków elektrycznych, tym samym wpływając na przewodność elektryczną otrzymanego materiału [78-81]. Mimo faktu, iż wpływ porowatości na właściwości materiału nie musi być negatywny, to kontrola nad powstającą w wyniku inhibicji spiekania porowatością nie jest przy obecnym stanie technologii możliwa. Może to skutkować nieprzewidzianymi zmianami właściwości lub różnicami we właściwościach wewnątrz materiału. Z uwagi na ten fakt należy uznać efekt inhibicji spiekania za szkodliwy z perspektywy aplikacyjnej. Obecnie ten problem jest najczęściej rozwiązywany przez zastosowanie technik spiekania wspomagających konsolidację materiału poprzez działanie ciśnienia czy pola elektrycznego, takich jak spiekanie wspomagane polem elektrycznym (SPS, FAST) czy wysokotemperaturowe prasowanie izostatyczne (HIP) [30,41,82,83]. Techniki te nie pozwalają jednak na konsolidację wyrobów w trybie ciągłym, co jest niekorzystne z perspektywy produkcji na wielką skalę. Alternatywną możliwością jest opracowanie technik przygotowania kompozytów pozwalających na lepszą kontrolę nad rozmieszczeniem grafenu wewnątrz materiału, co może pozwolić na osiągnięcie oczekiwanych właściwości przy niższych zawartościach grafenu, nieskutkujących występowaniem efektu inhibicji procesu spiekania.

# 2.3.3 Potencjalne metody rozwiązania problemów związanych z otrzymywaniem kompozytów ceramika – grafen

Jak opisano w **Rozdziałach 2.3.1 i 2.3.2**, obecne metody otrzymywania kompozytów ceramika – grafen wiążą się z szeregiem ograniczeń, negatywnie wpływających na właściwości materiałów z udziałem grafenu. Podejściem pozwalającym na ograniczenie kluczowych problemów pojawiających się w przy otrzymywaniu kompozytów ceramika – grafen jest zastosowanie takich technik formowania, które umożliwią poprawę stopnia dyspersji grafenu wewnątrz kompozytu. Metody koloidalne pozwalają uzyskać lepszy stopień dyspersji płatków grafenowych w osnowie ceramicznej niż procesy formowania przez prasowanie. Stabilność koloidalnych układów ceramika – grafen została dobrze zbadana i opisana w literaturze, jednak tylko na potrzeby przygotowania granulatów, czyli dla układów o niskim stężeniu fazy stałej i bez dodatków wykorzystywanych w metodach formowania przez odlewanie. Małe zainteresowanie układami o wysokiej zawartości fazy stałej wynika z faktu, że dodatek grafenu

bądź jego prekursorów do zawiesiny skutkuje znaczącym wzrostem lepkości, co utrudnia otrzymanie elementów o dobrym odwzorowaniu kształtów i pozbawionych defektów z takich zawiesin. Właśnie dlatego jedyne opisane w literaturze badania mające na celu otrzymanie kompozytów ceramika – grafen dotyczą metody odlewania folii (*tape casting*), w której niska lepkość zawiesin nie jest konieczna do otrzymania dobrej jakości wyrobów [84–86]. Tego typu podejście zastosował Rincón i współpracownicy, którzy wykorzystali metodę odlewania folii do otrzymania elastycznych folii kompozytowych w układach tlenek glinu – tlenek cyrkonu – tlenek grafenu o zawartości tlenku grafenu 2% objętościowych.

Wykorzystanie metod formowania kompozytów z układów koloidalnych powinno, tak jak wspomniano wcześniej, pozwolić na uzyskanie wyższego stopnia dyspersji grafenu w osnowie. Dodatkowo, jest to metoda o mniejszej ilości etapów niż stosowane obecnie formowanie przez prasowanie. Schematycznie obie metody przedstawiono na **Rysunku 11**. Mniejsza ilość etapów procesu oznacza krótszą linię produkcyjną konieczną do przygotowania wyrobu, co łączy się zwykle z obniżeniem kosztów produkcji. Co równie ważne, wykorzystanie technik formowania z układów koloidalnych pozwala na pominięcie etapu granulacji. W ramach granulacji dochodzi do zerwania połączeń pomiędzy płatkami grafenu powstałych podczas konsolidacji z układów koloidalnych. Dodatkowo, proces ten może skutkować fragmentacją płytek grafenowych. Oba te procesy skutkują podwyższeniem progu perkolacji otrzymywanych materiałów, a co za tym idzie, wpływają negatywnie na właściwości otrzymanych materiałów.

Aby efektywnie zastosować układy koloidalne w formowaniu kompozytów ceramika – grafen należy rozwiązać pewne problemy. Największa trudność wynika z faktu, iż aby uzyskać wysoką gęstość po spiekaniu konieczne jest wykorzystanie zawiesin o wysokim udziale fazy stałej (≥25%<sub>obj.</sub>). Uzyskanie wysokiego udziału fazy stałej przy zachowaniu stosunku grafenu do ceramiki pozwalającego na przekroczenie progu perkolacji, skutkuje otrzymaniem zawiesin o wysokiej zawartości grafenu. Takie zawiesiny charakteryzują się wysoką lepkością w wyniku oddziaływań poszczególnych płytek grafenu ze sobą. Ponadto, wysoki udział grafenu może prowadzić do aglomeracji grafenu, a co za tym idzie pogorszenia właściwości otrzymanych kompozytów [87]. Możliwym rozwiązaniem może być kontrola nad potencjałem dzeta i oddziaływaniami między poszczególnymi składnikami układów koloidalnych lub modyfikacja grafenu lub tlenku grafenu. Oba te rozwiązania zostaną omówione szczegółowo w kolejnych rozdziałach.





#### 2.4 Wieloskładnikowe układy koloidalne

W celu efektywnego projektowania układów koloidalnych do wykorzystania w formowaniu kompozytów ceramika – grafen konieczne jest dobre zrozumienie oddziaływań, które mogą występować wewnątrz takich układów. Jedną z podstawowych teorii opisujących oddziaływania wewnątrz układów koloidalnych jest teoria Derjaguina-Landaua-Verveya-Overbeeka (teoria DLVO) [89]. Teoria ta zakłada, że na cząstki znajdujące się w zawiesinie działają dwa rodzaje oddziaływań:

- odpychające oddziaływania elektrostatyczne,
- przyciągające oddziaływania van der Waalsa.

Zgodnie z tą teorią, wypadkowa tych sił tworzy dwa minima – minimum pierwotne znajdujące się przy powierzchni proszku oraz minimum wtórne znajdujące się w większej odległości od powierzchni (**Rysunek 12**). Cząstki znajdujące się w odległości większej niż maksimum dążą do pozostania od siebie w odległości odpowiadającej minimum wtórnemu. Natomiast cząstki, które będą oddalone od siebie mniej niż odległość maksimum oddziaływania wypadkowego dążą do minimum pierwotnego i aglomerują.



**Rysunek 12.** Przykład rozkładu sił działających na cząstki (a) i energii potencjalnej (b) w układzie koloidalnym zgodnie z teorią DLVO [89].

Oddziaływania elektrostatyczne to oddziaływania, które są związane z ładunkiem elektrycznym na powierzchni cząstek w układzie koloidalnym. Mają one szczególnie duże znaczenie w układach, w których może dojść do częściowej dysocjacji warstwy

powierzchniowej cząstek. Wówczas, na powierzchni cząstek może dochodzić do wytworzenia niezrównoważonego ładunku elektrycznego. Na **Schemacie 1** przedstawiono możliwe reakcje częściowej dysocjacji tlenków w zależności od ich charakteru. Jak wynika ze **Schematu 1**, wytworzony na powierzchni ładunek może być dodatni lub ujemny w zależności od pH medium dyspergującego oraz właściwości kwasowo-zasadowych materiału zdyspergowanego.

a) tlenki kwasowe:  

$$A_x O_y + 2H_2 O = A_x O_y OH^- + H_3 O^+$$
  
b) tlenki amfoteryczne:  
 $A_x O_y + H_3 O^+ = A_x O_{y-1} OH^+ + H_2 O$   
 $A_x O_y + OH^- = A_x O_y OH^- + H_2 O$   
c) tlenki zasadowe:  
 $A_x O_y + H_2 O = A_x O_{y-1} OH^+ + OH^-$ 

Schemat 1. Schemat częściowej hydrolizy tlenków w środowisku wodnym.

Wytworzony ładunek skutkuje utworzeniem podwójnej warstwy elektrycznej dookoła obdarzonych ładunkiem cząstek, jak zobrazowano na **Rysunku 13** [90]. Pierwsza z tych warstw, nazywana warstwą Sterna, złożona jest z silnie związanych za pomocą sił elektrostatycznych jonów o znaku ładunku przeciwnym do ładunku znajdującego się na powierzchni cząstki. Druga warstwa złożona jest głównie z jonów o ładunku przeciwnym do jonów znajdujących się w warstwie Sterna, które są przyciągane przez ładunki jonów z warstwy Sterna oraz odpychane przez ładunek znajdujący się na powierzchni cząstki. W warstwie tej znajdują się też jony o takim samym ładunku jak w warstwie Sterna przyciąganych przez ładunek cząstki i odpychanych przez warstwę Sterna. W wyniku powstawania podwójnej warstwy elektrycznej część medium dyspergującego zostaje trwale związana z powierzchnią cząstki. Granica między warstwą związaną z cząstką, a wolnym medium dyspergującym nazywana jest płaszczyzną poślizgu. Ładunek powierzchniowy cząstki wraz z otaczającą go warstwą jonów generuje potencjał elektryczny o sile malejącej wraz z oddalaniem od powierzchni cząstki. Potencjał ten nazywany jest potencjałem dzeta i jest on uznawany za niebezpośredni sposób określania grubości podwójnej warstwy elektrycznej.



**Rysunek 13.** Schemat tworzenia podwójnej warstwy elektrycznej i zależności między grubością warstwy, a potencjałem dzeta na przykładzie cząstki o ujemnym ładunku powierzchniowym [90].

Tworzenie się podwójnej warstwy elektrycznej uznawane jest za efekt stabilizujący dla cząstek w zawiesinie, gdyż warstwa ta nie pozwala na zbliżanie się cząstek do siebie, co mogłoby skutkować aglomeracją cząstek i ich sedymentacją w postaci aglomeratów. Przyjmuje się, że w ogólnym przypadku układ jest stabilny, gdy wartość bezwzględna potencjału dzeta jest wyższa niż 30 mV, jednak w zależności od stabilizowanego układu wartość, dla której zawiesina uznawana jest za stabilną może być wyższa bądź niższa niż 30 mV (przedział 20-40 mV) [91–94]. Należy jednak zaznaczyć, iż tworzenie podwójnej warstwy elektrycznej może mieć też negatywny wpływ na właściwości reologiczne ceramicznych mas lejnych. Zwłaszcza w przypadku zawiesin nanocząstek, gdzie duże rozwinięcie powierzchni prowadzi do związania większej ilości fazy dyspergującej. Sprawia to, że w przestrzeniach międzycząstkowych pozostaje mniej wolnej fazy ciekłej. Skutkuje to zwiększeniem oporów poślizgu podczas ruchu cząstek, a co za tym idzie zwiększeniem lepkości otrzymywanych zawiesin.

Efekt stabilizujący układ koloidalny uzyskiwany jest zawsze dla zawiesin jednoskładnikowych, jednak w przypadku układów wieloskładnikowych sytuacja jest bardziej skomplikowana [47,95–97]. Dla różnych proszków, zależność potencjału dzeta od pH kształtuje sie inaczej, co skutkuje powstaniem obszarów, w których ładunki na powierzchni różnych rodzajów cząstek są jedno- lub różnoimienne. W sytuacji, w której ładunki są jednoimienne zachowanie systemu jest zbliżone do tego opisanego dla układu jednoskładnikowego. Dla układów kilkuskładnikowych dochodzi do heteroagregacji lub heterokoagulacji cząstek na powierzchni drobin o przeciwnym ładunku, jak zobrazowano na Rysunku 14. Efekt agregacji cząstek w przypadku jednego rodzaju drobin skutkuje przyspieszeniem sedymentacji fazy zdyspergowanej w zawiesinie. Wynika to z faktu, że siły ciążenia, odpowiedzialne za sedymentację, rosną proporcjonalnie do objętości cząstki, a zatem wraz z sześcianem promienia cząstki, podczas gdy siły związane z ruchami Browna, odpowiedzialne za utrzymanie cząstek w zawiesinie, rosną proporcjonalnie do powierzchni cząstek, a zatem wraz z kwadratem promienia. Sytuacja wygląda jednak inaczej w momencie gdy rozpatrywane są układy, w których występują różne rodzaje cząstek. Należy wtedy rozpatrzyć wpływ gęstości na siły ciążenia działające na cząstki. W takim przypadku efekt heterokoagulacji może skutkować spowolnieniem sedymentacji cząstek o wyższej gęstości i doprowadzić do utworzenia układu koloidalnego o bardziej równomiernym i stabilnym w czasie rozkładzie cząstek zawiesiny [98]. Dodatkowo, wystąpienie efektu heterokoagulacji może pozwolić na projektowanie rozkładu poszczególnych cząstek wewnątrz zawiesiny, a co za tym idzie mikrostruktury i właściwości otrzymywanego z ich udziałem materiału [96,97].

Poza siłami elektrostatycznymi, zgodnie z teorią DLVO, na cząstki działają siły Van der Waalsa. Są to siły zaliczane do oddziaływań słabych, które powstają na skutek oddziaływań pomiędzy dipolem stałym, a indukowanym. W układach rzeczywistych występuje jednak znacznie więcej różnych oddziaływań nieelektrostatycznych, takich jak: oddziaływania  $\pi$ - $\pi$ , oddziaływania hydrofobowe, czy tworzenie wiązań wodorowych. Dodatkowe rodzaje oddziaływań i ich wpływ na teorię DLVO jest ciągle przedmiotem badań naukowców zajmujących się stabilnością układów koloidalnych.



**Rysunek 14.** Schemat przedstawiający możliwe interakcje cząstek w układzie koloidalnym zawierającym dwa rodzaje cząstek stałych w zależności od pH [47,99].

## 2.5 Dodatki do mas lejnych w układach ceramika – grafen

Jednym z najważniejszych etapów procesu formowania przez odlewanie jest przygotowanie masy lejnej o parametrach spełniających wymogi wybranej metody formowania. W celu otrzymania odpowiednich układów koloidalnych konieczne jest zastosowanie dodatków pozwalających na uzyskanie stabilnych, dobrze zdyspergowanych zawiesin. Warunki prowadzenia procesu przygotowania mas lejnych, jak również stosowane dodatki, muszą być dobierane indywidualnie dla każdego surowca i zoptymalizowane na drodze licznych eksperymentów. Dodatki wykorzystywane przy formowaniu przez odlewanie można zaklasyfikować do kilku grup ze względu na funkcję, którą pełnią w zawiesinie. Do najważniejszych grup należą: upłynniacze, monomery, inicjatory, aktywatory oraz spoiwa [48]. Role poszczególnych grup związków w masach lejnych zostaną opisane w dalszej części niniejszej rozprawy.

#### 2.5.1 Dodatki upłynniające

Jedną z ważniejszych i liczniejszych grup dodatków do mas lejnych wykorzystywanych przy formowaniu materiałów ceramicznych są związki upłynniające,

zwane też upłynniaczami lub dyspergentami (ang. *dispersing agent, deflocculant*). Są one odpowiedzialne za poprawę stabilności cząstek w zawiesinie i jednocześnie umożliwiają modyfikację właściwości reologicznych układu. Związki upłynniające dzielone są na różne typy, ze względu na mechanizm stabilizacji cząstek w zawiesinie występujący przy użyciu danego rodzaju dyspergenta. Trzy główne mechanizmy stabilizacji, które można wyróżnić to:

- stabilizacja steryczna jest to mechanizm, w którym do zawiesiny wprowadzane są makrocząsteczki (oligomery lub polimery), które adsorbują się na powierzchni cząstek w zawiesinie i stanowią fizyczną barierę dla zbliżania się cząstek na odległość, która skutkowałaby ich połączeniem,
- stabilizacja elektrostatyczna zachodzi poprzez zastosowanie związków, których adsorpcja na powierzchni cząstki koloidalnej skutkuje wytworzeniem ładunków elektrycznych na ich powierzchni, a co za tym idzie sił odpychania elektrostatycznego,
- stabilizacja elektrosteryczna jest to mechanizm łączący działanie obu omówionych poprzednio mechanizmów, wprowadzane tutaj związki to makrocząsteczki obdarzone ładunkiem elektrycznym, które w przypadku adsorpcji na powierzchni cząstek koloidu stanowią zarówno fizyczną barierę, jak i źródło powierzchniowego ładunku elektrycznego [48,100,101].

Mając na uwadze fakt, iż dodatki organiczne muszą zostać usunięte z uformowanego prefabrykatu przed spiekaniem pożądane jest, aby możliwie najmniejszy dodatek związku upłynniającego pozwalał na uzyskanie mas o oczekiwanych właściwościach reologicznych. Dyspergent pozwala na otrzymanie zawiesin o wyższym udziale fazy stałej, a co za tym idzie do uformowania takiej samej ilości proszku wykorzystuje się mniej cieczy dyspergującej. Dzięki temu dodatek niewielkich ilości upłynniacza, poniżej 5‰wag. w stosunku do fazy stałej, wpływa korzystnie na aspekty ekonomiczne i ekologiczne procesu wytwarzania materiału ceramicznego. Związek dyspergujący musi spełniać kilka warunków, aby można go było wykorzystać w przemyśle, mianowicie musi być: niedrogi, nietoksyczny (lub niskotoksyczny), dobrze rozpuszczalny w cieczy dyspergującej oraz powinien rozkładać się termicznie na proste, niskotoksyczne i lotne związki.

Odpowiedni dobór związku upłynniającego ma szczególne znaczenie w przypadku proszków o nanometrowej wielkości cząstek. Z uwagi na wysokorozwiniętą powierzchnię takich cząstek, ich energia powierzchniowa jest również wysoka, co skutkuje zwiększeniem tendencji nanocząstek do agregacji i aglomeracji [102].

45

W związku z tym, że znanych jest wiele związków upłynniających posiadających różnorodne grupy funkcyjne i wykorzystujących różne mechanizmy upłynniania, dobór odpowiedniego środka upłynniającego nie jest prosty. Dostępne publikacje naukowe pozwalają na wytypowanie upłynniacza ze względu na wpływ, jaki wywiera on na właściwości reologiczne zawiesin ceramicznych. Ważnym czynnikiem przy wyborze związku upłynniającego jest też charakter cieczy dyspergującej, a zatem czy jest ona polarna czy niepolarna oraz rodzaj proszku wykorzystywanego do przygotowania dyspersji.

Jedną z grup związków, która zgodnie z doniesieniami literaturowymi wykazuje duży potencjał w upłynnianiu, w szczególności nanoproszków w środowisku wodnym, są sacharydy, w tym kwasy cukrowe [103-106]. Wiecińska, Falkowski i współpracownicy porównali efektywność szeregu cukrów jako upłynniaczy dla nanoproszku tlenku glinu. Opisane zostały: cukry proste (D-glukoza i D-fruktoza) oraz ich metylowane pochodne (3-O-metylo-D-glukoza, 1-O-metylo-D-fruktoza i 3-O-metylo-D-fruktoza), dwucukry (sacharoza, turanoza i maltoza) galakturonowy i kwas laktobionowy). Na podstawie i kwasy cukrowe (kwas przeprowadzonych badań stwierdzono, że duży wpływ na właściwości upłynniające tych związków ma ich struktura 3D i ułożenie grup hydroksylowych w cząsteczce. Dotychczasowe badania na ten temat wykazują, iż grupy hydroksylowe obecne w tych związkach pozwalają na adsorpcję na powierzchni cząstek ceramicznych i stanowią steryczną barierę dla zbliżania innych cząstek, co przedstawiono na Rysunku 15. Jednocześnie, związki te zaburzają proces tworzenia podwójnej warstwy elektrycznej i dzięki temu ograniczają ilość wody związanej z proszkiem. Efekt ten jest korzystny zwłaszcza w przypadku nanoproszków, gdzie, ze względu na duże rozwinięcie powierzchni, szczególne znaczenie ma ograniczenie ilości cieczy dyspergującej związanej z powierzchnią fazy stałej w podwójnej warstwie elektrycznej.



**Rysunek 15.** Schemat mechanizmu upłynniania proszków ceramicznych przez sacharydy i ich pochodne [103].

Warto wspomnieć, iż często producenci związków upłynniających nie podają dokładnych składów oferowanych substancji. W takich sytuacjach informacje ograniczają się zwykle do występujących w danym związku grup charakterystycznych, takich jak grupy karboksylowe lub hydroksylowe. Taka informacja w większości przypadków jest wystarczająca w celu wytypowania związku upłynniającego, adekwatnego do przygotowywanego układu. Przykładowe, dostępne handlowo upłynniacze zestawione zostały w **Tabeli 1**.

nazwa handlowa związku upłynniającego	informacja o składzie podana przez producenta	przykłady zastosowania
Triton X	O O G	tusz z dodatkiem nano-CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [107]
Gallol-PEG		upłynnianie zawiesin ZrO <sub>2</sub> [108]
Darvan C	sól amonowa poli(kwasu metakrylowego)	odlewanie z gęstwy, odlewanie folii [109]
Duramax D-3005	sól amonowa poli(kwasu akrylowego)	odlewanie z gęstwy [110]
Dolapix CE64	poli(metakrylan sodu)	druk 3D [111]
DAC	wodorocytrynian diamonu	druk 3D i odlewanie żelowe [112,113]
SYNTRAN	polikarboksylany	odlewanie żelowe [114]
KD1, KD2	upłynniacze kationowe	stereolitografia [115]

Tabela 1. Przykłady związków chemicznych wykorzystywanych jako upłynniacze w technologii ceramiki

#### 2.5.2 Monomery

Wśród metod formowania przez odlewanie występują metody, które wymagają przeprowadzenia polimeryzacji in situ (w masie), takie jak odlewanie żelowe, czy odlewanie żelowe folii. W przypadku tych technik niezbędne jest przygotowanie układów koloidalnych zawierających organiczny monomer, który podczas formowania masy ceramicznej ulegał będzie polimeryzacji. W wyniku polimeryzacji tworzy się sieć, która unieruchamia cząstki ceramiczne i pozwala na uzyskanie dobrej wytrzymałości uformowanego wyrobu przed spiekaniem. Rodzaj i zawartość użytego monomeru ma znaczący wpływ na właściwości otrzymywanego materiału zarówno przed jak i po spiekaniu. Właściwości mechaniczne wyrobu w stanie surowym zależą w głównej mierze od właściwości tworzącego się polimeru. Te z kolei zależą od: długości powstających łańcuchów (masy cząsteczkowej), budowy chemicznej makrocząsteczek, oddziaływań międzycząsteczkowych, budowy fizycznej (stopnia rozgałęzienia i usieciowania), morfologii i udziału fazy krystalicznej, orientacji makrocząsteczek i wad strukturalnych [116].

Podobnie jak w przypadku środków upłynniających, monomery, aby mogły być użyte w procesie formowania muszą spełniać kilka warunków:

- być rozpuszczalne w medium dyspergującym,
- zapewniać po procesie polimeryzacji odpowiednio wysoką wytrzymałość mechaniczną w stanie surowym,
- zapewniać dobre wypełnienie formy,
- wykazywać jak najmniejszy skurcz polimeryzacyjny,
- być nietoksyczne/niskotoksyczne,
- polimeryzować do związków rozkładających się termicznie na proste i niskotoksyczne produkty gazowe.

Znalezienie monomeru, który będzie spełniał wszystkie powyższe kryteria jest dużym wyzwaniem w szczególności dla układów wodnych, gdyż zdecydowana większość monomerów jest dobrze rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych. W związku z tym cały czas trwają badania nad opracowywaniem nowych monomerów, które będą jednocześnie rozpuszczalne w wodzie i spełniały inne warunki opisane powyżej [50,117–120]. Szafran i współpracownicy opisali wykorzystanie monoakrylanu glicerolu jako monomeru do wykorzystania w odlewaniu żelowym tlenku glinu z układów wodnych [118,121]. Innymi monomerami spełniającym wymogi niskiej toksyczności i możliwości pracy w układach wodnych jest akrylan 2-hydroksyetylu i 3-O-akrylo-<sub>D</sub>-glukoza. Wykorzystanie tych monomerów zaprezentowała Bednarek i współpracownicy, którzy wykorzystali je do otrzymania metodą odlewania żelowego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z zawiesin o udziale fazy stałej do 55%<sub>obj.</sub> [117].

#### 2.5.3 Inicjatory i aktywatory reakcji polimeryzacji

W celu przeprowadzenia reakcji polimeryzacji w masie lejnej poza samym monomerem zawiesina musi zawierać również związki odpowiedzialne za rozpoczęcie reakcji polimeryzacji, czyli inicjatory. W technologii ceramiki najczęściej stosowane są monomery wykorzystujące rodnikowy mechanizm polimeryzacji. W związku z tym, inicjatory są to takie związki, które w wyniku reakcji redoks lub pod wpływem dostarczenia odpowiedniej ilości energii w postaci temperatury bądź światła (fotoinicjatory), ulegają rozpadowi z wytworzeniem wolnych rodników. Wytworzone wolne rodniki reagują dalej z monomerami, które następnie reagują z kolejnymi cząsteczkami monomeru tworząc coraz dłuższe łańcuchy polimerowe.

Należy zaznaczyć, iż ze względu na stabilność w czasie przechowywania, zwykle jako inicjatory wykorzystuje się związki o temperaturze rozkładu znacznie powyżej temperatury pokojowej, aby rozkład nie następował samoistnie. W celu przeprowadzenia reakcji polimeryzacji w temperaturze pokojowej należy sparować inicjator z odpowiednim aktywatorem, czyli związkiem, który obniża energię aktywacji rozkładu inicjatora na rodniki. W ten sposób możliwe jest przeprowadzenie reakcji polimeryzacji w temperaturze niższej niż nominalna temperatura rozpadu inicjatora.

Dobór ilości i rodzaju inicjatora i aktywatora ma kluczowe znaczenie dla długości czasu jałowego (ang. *idle time*), czyli czasu od dodania inicjatora i aktywatora do układu, a obserwowalnym makroskopowo wzrostem lepkości wynikającym z zachodzącej reakcji polimeryzacji. Potwierdzają to wyniki przedstawione przez Kokabiego i współpracowników [52]. W swoich badaniach wykazują oni, że zarówno w przypadku akryloamidu jak i kwasu akrylowego największy wpływ na czas jałowy procesu żelowania układów koloidalnych z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ma właśnie zawartość inicjatora. Długość czasu jałowego jest kluczowym parametrem z perspektywy technologicznej. Zbyt krótki czas jałowy może skutkować żelowaniem masy przed odlaniem do formy, a co za tym idzie zatkaniem lub uszkodzeniem dysz doprowadzających masę do form oraz stratami związanymi z zżelowaną i niewykorzystaną masą. Zbyt długi czas żelowania skutkuje niepotrzebnym wydłużeniem procesu, co również nie jest korzystne z perspektywy ekonomicznej. Z tego względu najkorzystniej jest gdy czas jałowy zawiera się w przedziale od 4 minut do 1 godziny [122,123].

#### 2.5.4 Spoiwa

W przypadku metod niewykorzystujących polimeryzacji *in situ* wytrzymałość mechaniczna materiałów przed spiekaniem jest zwykle stosunkowo niska, co skutkuje utrudnieniem przeprowadzenia obróbki mechanicznej otrzymywanych materiałów na tym etapie. W związku z tym do układów koloidalnych dodawane są często spoiwa, czyli łańcuchy oligomerów bądź polimerów, które adsorbują się na powierzchni cząstek i immobilizują poszczególne cząstki, tym samym zwiększając wytrzymałość mechaniczną wyrobu w stanie surowym [124].

Tego typu dodatki, aby mogły zostać zastosowane w formowaniu materiałów ceramicznych, muszą spełniać wymogi podobne do tych stawianych monomerom. Muszą zatem:

- nadawać oczekiwane właściwości mechaniczne przy niskim udziale spoiwa (poniżej 10%<sub>wag.</sub> w stosunku do fazy stałej),
- być nietoksyczne/niskotoksyczne,
- adsorbować się na powierzchni zdyspergowanych cząstek,
- rozkładać się do prostych i niskotoksycznych produktów gazowych.

Tego typu dodatki są przydatne zwłaszcza w przypadku odlewania folii, gdzie w związku z mała grubością otrzymywanych wyrobów, siły konieczne do krytycznego uszkodzenia otrzymywanego wyrobu są wyjątkowo niskie. Dodatkowo, produktem końcowym tej metody formowania może być kompozyt polimer – ceramika otrzymywany metodą odlewania folii, gdzie wykorzystane spoiwo stanowi osnowę [125,126]. Przykładem takiego podejścia może być praca Bulejak i współpracowników, którzy otrzymali tą metodą szereg kompozytów polimer – tytanian barowo-strontowy (BST) do wykorzystania jako element anten wysokoczęstotliwościowych (subterahercowych) [125].

# 2.6 Funkcjonalizacja jako metoda poprawy właściwości ceramicznych układów koloidalnych

Jedną z powszechnie stosowanych metod dostosowania właściwości układów koloidalnych do wymagań stawianym im w docelowych zastosowaniach jest funkcjonalizacja bądź modyfikacja powierzchni materiałów. Funkcjonalizacja jest to proces przemian chemicznych prowadzony na niewielkiej części wyjściowego substratu. W wyniku takiego procesu zachowana zostaje pierwotna struktura, a materiał nabiera nowych właściwości. Proces modyfikacji jest to szereg przemian chemicznych, w wyniku których struktura substratu ulega znacznej zmianie [127]. Niemniej jednak, granica pomiędzy funkcjonalizacją, a modyfikacją wydaje się być płynna, a możliwy wpływ obu procedur na właściwości poddawanych im indywiduów są zbliżone. Dlatego w niniejszym rozdziale określenia te będą traktowane zamiennie. Dzięki tym procesom możliwa jest kontrola nad właściwościami i interakcjami zmodyfikowanych indywiduów z innymi elementami układu. Umożliwia to wpływanie na kluczowe, w przypadku niektórych metod formowania, parametry, takie jak: potencjał dzeta, współczynnik załamania światła, powinowactwo do danego typu mediów dyspergujących, czy zdolność do tworzenia wiązań wodorowych, nie zmieniając jednocześnie objętościowych właściwości materiału.

#### 2.6.1 Funkcjonalizacja powierzchni proszku (struktury core-shell)

Pierwszym elementem układu, który może ulec tego typu modyfikacji jest proszek ceramiczny. Proces taki zachodzi na przykład poprzez naniesienie cienkiej warstwy innej substancji na powierzchnię ziaren modyfikowanego proszku. W ten sposób powstają materiały o strukturze rdzeń-powłoka (ang. *core-shell*). Tego typu materiały znajdują szerokie zastosowanie ze względu na możliwość zmiany właściwości optycznych, magnetycznych,

elektrycznych, chemicznych, stabilności termicznej, aktywności katalitycznej i dyspergowalności [128–130]. Park i współpracownicy opisali metodę nanoszenia warstwy poli(metakrylanu metylu) na powierzchnię tlenku tytanu w celu polepszenia jego stabilności w medium dielektrycznym do zastosowania w elektroforetycznych wyświetlaczach typu mikrokapsułowego [129]. Z kolei Siddiquey i współpracownicy nanosili warstwę tlenku krzemu na powierzchnię tlenku cyrkonu w celu poprawy dyspergowalności i siły wiązania z żywicami [130]. W przypadku formowania przez odlewanie największe znaczenie ma możliwość wpływu na dyspergowalność i właściwości chemiczne. Dla metod wykorzystujących fotopolimeryzację równie istotnym parametrem są właściwości optyczne.

Ważny z perspektywy aplikacyjnej jest też fakt, że w przypadku układów rdzeń-powłoka, które mają na celu poprawę właściwości układów koloidalnych, obecność powłoki może skutkować pogorszeniem właściwości otrzymywanych wyrobów po konsolidacji. W zależności od wybranego materiału powłoki może nie być możliwości, aby usunąć go z powierzchni po uformowaniu wyrobu. Usunięcie warstwy powłoki jest możliwe tylko w sytuacji gdy powierzchnia modyfikowana była z wykorzystaniem związków, które ulegają rozkładowi termicznemu, takich jak na przykład związki organiczne. W przeciwnym razie należy uwzględnić fakt, iż powłoka wpłynie na właściwości końcowe przygotowanego wyrobu.

#### 2.6.2 Funkcjonalizacja dodatków organicznych

Poza samymi proszkami ceramicznymi w układach koloidalnych możliwa jest też modyfikacja bądź funkcjonalizacja innych składników zawiesiny lub zbrojenia. Tego typu proces może polegać na chemicznej modyfikacji wykorzystywanych dodatków w taki sposób, aby zwiększyć ich rozpuszczalność w cieczy dyspergującej lub uzyskać dodatkową funkcjonalność wykorzystywanych dodatków. Rodzaj modyfikacji spełniający oba te kryteria opisali między innymi Szafran i współpracownicy [105]. W swojej pracy w wyniku modyfikacji chemicznej przyłączyli monomery akrylowe do sacharydów. Tak otrzymane związki mogą jednocześnie pełnić rolę upłynniacza poprzez obecność grup hydroksylowych i monomeru poprzez ugrupowania akryloilowe.

Innym surowcem, na temat którego można znaleźć wiele doniesień literaturowych odnośnie do modyfikacji w celu wykorzystania w metodach formowania przez odlewanie są nanorurki węglowe [95,97,131,132]. Materiały te wykazują duży potencjał jako wzmocnienie w kompozytach ceramicznych ze względu na możliwość poprawy właściwości mechanicznych, jak również inne właściwości funkcjonalne [133–135]. Nanorurki węglowe

52

mają jednak dużą tendencję do agregacji i aglomeracji w zawiesinach. W celu umożliwienia pracy z tym materiałem w układach koloidalnych został opracowany szereg metod opartych zarówno na modyfikacji kowalencyjnej, jak i niekowalencyjnej pozwalających na modyfikację nanorurek w taki sposób, aby zwiększyć ich powinowactwo do cieczy dyspergującej. Wpływ funkcjonalizacji nanorurek węglowych na dyspergowalność w fazie ciekłej został przedstawiony na **Rysunku 16** na przykładzie dyspersji niezmodyfikowanych nanorurek węglowych w bezwodnym acetonie (**Rysunek 16a**) i zmodyfikowanych nanorurek węglowych poprzez sulfonitrowanie (**Rysunek 16b**).



**Rysunek 16.** Zachowanie nanorurek węglowych w bezwodnym acetonie przed (a) i po (b) modyfikacji przez sulfonitrowanie [97].

## 2.7 Funkcjonalizacja grafenu i tlenku grafenu

Z uwagi na zbliżony charakter chemiczny grafenu do nanorurek węglowych podobna modyfikacja powierzchni do tej opisanej w **Rozdziale 2.6.2** powinna być też możliwa w przypadku grafenu. Zgodnie ze stanem wiedzy Autora, badania nad wykorzystaniem funkcjonalizacji grafenu lub jego pochodnych w celu zwiększenia stopnia ich dyspersji w układach koloidalnych wykorzystywanych do formowania proszków ceramicznych zostały po raz pierwszy opisane przez Autora [136]. Podobne badania, dotyczące zwiększenia stopnia i jakości dyspersji grafenu i jego pochodnych w medium dyspergującym są jednak dobrze opisane w przypadku otrzymywania kompozytów polimer – grafen [76,137,138]. Stankovich i współpracownicy w swojej pracy wykazują, że tlenek grafenu funkcjonalizowany izocyjanianami wykazuje zwiększoną stabilność w polarnych aprotonowych rozpuszczalnikach [139]. Metody funkcjonalizacji grafenu i jego pochodnych zostały sklasyfikowane ze względu na rodzaj oddziaływań występujących pomiędzy czynnikiem modyfikowanym i modyfikującym. Podział rozróżnia funkcjonalizację kowalencyjną i niekowalencyjną. Dodatkowo, metody funkcjonalizacji kowalencyjnej zostały dalej podzielone ze względu na mechanizm reakcji odpowiedzialny za wytworzenie wiązania kowalencyjnego między materiałem grafenowym, a czynnikiem funkcjonalizującym, na funkcjonalizację poprzez addycję, kondensację, substytucję elektrofilową i substytucję nukleofilową. Schemat klasyfikacji metod funkcjonalizacji przedstawiony jest na **Rysunku 17**.



Rysunek 17. Schemat klasyfikacji metod funkcjonalizacji grafenu i tlenku grafenu.

Dobór metody funkcjonalizacji zależy od wielu czynników, z których do najważniejszych można zaliczyć:

- rodzaj materiału modyfikowanego (grafen czy jego pochodna),
- docelowe grupy funkcyjne wprowadzane do grafenu,
- oczekiwana trwałość funkcjonalizacji,
- możliwość przeprowadzenia reakcji w cieczy dyspergującej, wykorzystywanej w docelowym zastosowaniu funkcjonalizowanego grafenu.

Ostatni z tych czynników jest szczególnie ważny w przypadku formowania materiałów kompozytowych. Nie spełnienie tego warunku spowoduje, że grafen będzie wymagał suszenia i redyspersji w docelowej cieczy dyspergującej. Tego typu proces jest niekorzystny, gdyż może on negatywnie wpłynąć na stopień aglomeracji grafenu, a co za tym idzie pogorszyć jego właściwości.

#### 2.7.1 Reakcje addycji

Do funkcjonalizacji poprzez reakcje addycji zaliczane są wszystkie reakcje, w których inny związek chemiczny przyłączany jest do powierzchni grafenu w całości. Jest to dość szeroka grupa reakcji, która w zależności od dokładnego mechanizmu może zostać wykorzystana do modyfikacji zarówno grafenu jak i jego pochodnych [140]. Również warunki prowadzenia procesu zależą od dokładnego mechanizmu reakcji, jednak Zhong i współpracownicy udowodnili, iż funkcjonalizacja grafenu tą metodą jest możliwa do przeprowadzenia nawet w łagodnych warunkach [141]. W tym celu wykorzystali oni reakcję cykloaddycji arynów zgodnie ze schematem przedstawionym na **Rysunku 18**. Należy zaznaczyć, iż doniesienia naukowe opisują wiele przykładów wykorzystania reakcji addycji w celu poprawy dyspergowalności grafenu w mediach takich jak tetrahydrofuran, aceton, czy toluen [142,143]. Hsiao i współpracownicy przyłączyli do powierzchni grafenu cząsteczki poli(oksyalkilo)aminy o różnej długości łańcucha polimerowego wykorzystując bezwodnik maleinowy jako czynnik sprzęgający. Reakcja przebiegała w temperaturze pokojowej w tetrahydrofuranie [143].



Rysunek 18. Schemat reakcji cykloaddycji arynów do grafenu [141].

#### 2.7.2 Reakcje kondensacji

Drugim rodzajem reakcji wykorzystywanych w funkcjonalizacji grafenu są reakcje kondensacji. Ten typ reakcji występuje w sytuacji, gdy dwie cząsteczki reagując ze sobą tworzą nową cząsteczkę oraz małą cząsteczkę produktu ubocznego (najczęściej wodę). Reakcje te w przypadku struktur grafenowych przebiegają zwykle między grupami karboksylowymi lub hydroksylowymi występującymi na powierzchni tlenku grafenu lub zredukowanego tlenku grafenu, a związkami takimi jak izocyjaniany, diizocyjaniany i aminy. W ten sposób związek

modyfikujący wiąże się z powierzchnią grafenu poprzez wiązania estrowe bądź amidowe. Należy zaznaczyć, że wiązania estrowe i amidowe mogą ulegać hydrolizie w środowisku wodnym zgodnie z reakcjami przedstawionymi na **Schemacie 2**. Jak można zauważyć, w środowisku wodnym możliwa jest hydroliza estrów i amidów do kwasu karboksylowego i odpowiednio alkoholu lub aminy. Znaczy to, iż w przypadku wykorzystania związków utworzonych tą metodą w układach wodnych kluczowe znaczenie ma kontrola pH zawiesin w celu uniknięcia ich hydrolizy.

a) 
$$R_1COOH + R_2OH = R_1COOR_2 + H_2O$$
  
b)  $R_1COOH + R_2NH_2 = R_1CONHR_2 + H_2O$ 

Schemat 2. Schemat przebiegu reakcji tworzenia estrów (a) i amidów (b).

Ciekawy z perspektywy zastosowania tej metody funkcjonalizacji do odlewania materiałów kompozytowych jest fakt, iż w literaturze można znaleźć doniesienia dotyczące przyłączenia do grafenu związków wykorzystywanych powszechnie w technologii ceramiki. Zhuang i współpracownicy opisali możliwość przyłączenia do powierzchni grafenu poli(glikolu propylenowego) wykorzystywanego w technologii ceramiki jako spoiwo [144,145]. Innym przykładem może być opracowana przez Worsley i współpracowników metoda funkcjonalizacji z wykorzystaniem tetrametyloetyloaminy, czyli związku wykorzystywanego jako aktywator polimeryzacji w procesach odlewania żelowego. Funkcjonalizacja ta miała na celu zwiększenie stopnia dyspersji grafenu w tetrahydrofuranie [113,146,147].

#### 2.7.3 Reakcje substytucji elektrofilowej

Kolejnym typem reakcji wykorzystywanym przy funkcjonalizacji grafenu jest substytucja elektrofilowa. Ten typ reakcji zachodzi poprzez wymianę wodoru związanego z grafenem z bardziej elektrofilowym związkiem. Należy zaznaczyć, iż tego typu reakcja jest możliwa tylko w przypadku atomów węgla spolaryzowanych ujemnie, a więc związanych tylko z atomami węgla i wodoru, bez wiązań z innymi heteroatomami. Z tego względu reakcje tego typu mogą zachodzić dla grafenu, a nie jego pochodnych. Dużą zaletą tego podejścia do funkcjonalizacji grafenu jest jego selektywność. Ze względu na fakt, iż w idealnym grafenie atomy węgla związane z wodorem występują tylko przy krawędzi płatka grafenu, funkcjonalizacja zachodzi tylko przy krawędzi i nie skutkuje naruszeniem sieci sprzężonych wiązań podwójnych w otrzymywanym materiale. Mimo zachowania dużej części struktury, dobór odpowiedniej grupy funkcjonalizującej pozwala na poprawę dyspergowalności w docelowym medium ciekłym [140,148].

#### 2.7.4 Reakcje substytucji nukleofilowej

Mechanizmem funkcjonalizacji, który wydaje się być bardzo obiecujący w perspektywie wykorzystania otrzymanego materiału w formowaniu kompozytów o osnowie ceramicznej jest substytucja nukleofilowa [140,149]. Ten mechanizm reakcji przewiduje wymianę heteroatomu związanego z atomem węgla o polaryzacji dodatniej z cząsteczką przyłączanego związku. W przeciwieństwie do substytucji elektrofilowej, ten typ reakcji zachodzi głównie dla pochodnych grafenu, które są bardziej pożądanym materiałem początkowym do przygotowania kompozytów ceramika – grafen z powodów wyjaśnionych we wcześniejszej części pracy. Dodatkowo, tego typu mechanizm pozwala na prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach zarówno w polarnych jak i niepolarnych rozpuszczalnikach, w tym również w wodzie [140,150]. Tworzące się wiązania są trwałe i nie ulegają hydrolizie. Na Rysunku 19 przedstawiony został schemat przykładowego procesu otrzymywania funkcjonalizowanego grafenu z wykorzystaniem substytucji nukleofilowej. Grafit jest w pierwszym etapie poddawany utlenieniu do tlenku grafenu. Następnie, do tlenku grafenu przyłączane są grupy funkcyjne zgodnie z mechanizmem substytucji nukleofilowej. W trzecim, ostatnim etapie funkcjonalizowany tlenek grafenu poddawany jest redukcji chemicznej w celu usunięcia ugrupowań tlenowych pozostałych na powierzchni po funkcjonalizacji. W ten sposób uzyskiwany jest materiał o zwiększonej dyspergowalności w wybranym medium organicznym lub wodzie przy zachowaniu właściwości jak najbardziej zbliżonych do tych oczekiwanych od czystego grafenu.



**Rysunek 19.** Schemat otrzymywania funkcjonalizowanego tlenku grafenu z wykorzystaniem substytucji nukleofilowej [140].

## 2.7.5 Oddziaływania niekowalencyjne

Drugim rodzajem oddziaływań, dzięki którym możliwa jest funkcjonalizacja grafenu, to oddziaływania niekowalencyjne. Ten typ modyfikacji jest powszechnie stosowany w funkcjonalizacji innych materiałów złożonych z atomów węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup>, takich jak nanorurki węglowe. Do najważniejszych oddziaływań wykorzystywanych w tej metodzie można zaliczyć oddziaływania  $\pi$ - $\pi$ , oddziaływania elektrostatyczne, siły Van der Waalsa i oddziaływania hydrofobowe. Przykład procesu przygotowania związku funkcjonalizującego i funkcjonalizacji grafenu z wykorzystaniem oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  przedstawiony jest na **Rysunku 20**.

Do zalet tego podejścia można zaliczyć dużą dowolność pod względem doboru środowiska i charakteru funkcjonalizacji oraz brak konieczności prowadzenia reakcji chemicznych, które mogłyby wymagać podwyższonej temperatury. Tego typu oddziaływania są zwykle słabsze niż oddziaływania kowalencyjne i w mniejszym stopniu wpływają one na właściwości materiału, gdyż nie zaburzają struktury, tak jak tworzone w przypadku modyfikacji kowalencyjnej wiązania chemiczne. Dzięki temu, że siła oddziaływań jest mniejsza, możliwe jest stosunkowo łatwe odwrócenie procesu funkcjonalizacji w celu otrzymania czystego grafenu. Takie zachowanie może mieć jednak negatywny wpływ zwłaszcza w przypadku wykorzystania funkcjonalizowanego grafenu w bardziej skomplikowanych układach (takich jak te wykorzystywane przy formowaniu przez odlewanie), gdyż należy uwzględnić jaki wpływ na stabilność funkcjonalizacji będą miały dodatkowe składniki zawiesiny.



**Rysunek 20.** Proces przygotowania związku funkcjonalizującego i niekowalencyjnej funkcjonalizacji grafenu.

#### 2.8 Redukcja tlenku grafenu

Mając na uwadze, iż najłatwiej dostępną na dużą skalę pochodną grafenu jest tlenek grafenu bardzo ważnym etapem procesu otrzymywania kompozytów ceramika – grafen jest redukcja tlenku grafenu. Proces ten pozwala na usunięcie grup tlenowych znajdujących się na powierzchni tlenku grafenu i odtworzenie struktury sprzężonych wiązań podwójnych nadających grafenowi jego właściwości. Dobór odpowiedniej metody i warunków prowadzenia tego procesu jest niezwykle ważny, gdyż od niego zależy ostateczny stosunek tlenu do węgla w otrzymywanym, zredukowanym tlenku grafenu, a zatem jego jakość. Wpływa to bezpośrednio na właściwości uzyskanego zbrojenia i całego wyrobu.

Metody redukcji tlenku grafenu można podzielić ze względu na czynnik redukujący na redukcję chemiczną i termiczną. Poza tymi metodami istnieją jeszcze metody łączące działanie obu tych czynników.

#### 2.8.1 Redukcja metodami chemicznymi

Redukcja za pomocą czynników chemicznych uznawana jest za wysoko wydajną metodę, która pozwala na uzyskanie redukowanego tlenku grafenu o dobrej jakości. Wykorzystanie tej metody jest szczególnie korzystne w przypadku gdy docelowym produktem jest zawiesina redukowanego tlenku grafenu. Można ją prowadzić w docelowym medium dyspergującym, przez co nie ma potrzeby redyspersji fazy stałej po zakończeniu redukcji.

Pierwsze doniesienia dotyczące chemicznej redukcji tlenku grafenu pochodzą z 1934 roku. Czynnikiem redukującym wykorzystanym do redukcji tlenku grafenu w tych badaniach był siarkowodór (H<sub>2</sub>S) [18]. Od tego czasu zaproponowanych zostało wiele reduktorów zdolnych do redukcji tlenku grafenu. Pośród licznych, dostępnych reduktorów największą popularnością cieszy się hydrazyna (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) [151]. Swoją popularność zawdzięcza ona dużemu poziomowi podobieństwa otrzymywanego produktu do czystego grafenu zarówno pod względem struktury, jak i właściwości. Hydrazyna jest jednak związkiem toksycznym dla środowiska. Z tego względu, wprowadzenie podejścia "zielonej redukcji" zmusiło naukowców do opracowania alternatywnych czynników redukujących. Wśród proponowanych "zielonych" alternatyw można wyróżnić takie związki jak: kwas askorbinowy, cytrynian sodu, sacharydy, aminokwasy, jak również wykorzystanie ekstraktów roślin lub mikroorganizmów [18].

#### 2.8.2 Termiczna redukcja tlenku grafenu

Termiczna redukcja tlenku grafenu jest procesem najczęściej wykorzystywanym w technologii otrzymywania kompozytów ceramika – grafen. Dzieje się tak ze względu na fakt, że materiał grafenowy niezależnie od obranej ścieżki redukcji musi zostać poddany obróbce termicznej podczas procesu spiekania. Pozwala to zaprojektować proces redukcji w taki sposób, aby zintegrować proces redukcji tlenku grafenu i spiekania. Ta metoda redukcji jest też czystsza i nie wymaga wprowadzania dodatkowego etapu oczyszczania w celu usunięcia reagentów reakcji redukcji.

Sengupta i współpracownicy wykazują, że optymalną temperaturą redukcji tlenku grafenu z perspektywy powierzchni właściwej i jakości otrzymanego materiału jest temperatura 350°C [16]. Z kolei Acik i współpracownicy postulują, iż optymalna temperatura redukcji zależna jest od dokładnego składu tlenku grafenu i rodzaju ugrupowań, poprzez które tlen związany jest z powierzchnią grafenu [17]. W swojej pracy ww. Autorzy przyporządkowują obserwowane etapy redukcji tlenku grafenu do grup funkcyjnych, które w danych temperaturach odłączają się od powierzchni grafenu. Należy jednak zaznaczyć, iż dokładne określenie składu powierzchni tlenku grafenu jest trudne ze względu na występującą na niej dużą ilość różnorodnych ugrupowań, które generują często nakładające się na siebie sygnały podczas badań metodami dedykowanymi do analizy tego typu materiałów. Z tego względu dobór odpowiednich warunków do redukcji tlenku grafenu następuje w wyniku badań empirycznych.

## 2.9 Podsumowanie części literaturowej

Obecnie obserwowany jest dynamiczny rozwój nowych technologii, często dążący do otrzymywania tworzyw kompozytowych o właściwościach przekraczających to co jest możliwe do uzyskania w przypadku materiałów monolitycznych (ceramicznych, metalowych czy polimerowych). Zgodnie z definicją, kompozyty charakteryzują się właściwościami lepszymi i/lub nowymi (dodatkowymi) w stosunku do komponentów wziętych osobno lub wynikających z prostego sumowania ich właściwości. Jedną z potencjalnych faz wzmacniających, budzącą w ostatnich latach duże zainteresowanie, jest grafen i jego pochodne. Wykorzystanie grafenu w kompozycie pozwala na poprawę zarówno właściwości mechanicznych jak i przewodności elektrycznej i termicznej otrzymywanego materiału. Tego typu poprawa właściwości mogłaby pozwolić na znaczne poszerzenie listy potencjalnych zastosowań materiałów ceramicznych. Z tego względu badania nad otrzymywaniem

i właściwościami kompozytów ceramika – grafen cieszyły się w ostatnim czasie dużym zainteresowaniem, w szczególności pod kątem odporności na kruche pękanie i przewodności, które zwykle są ograniczeniami w stosowaniu monolitycznych materiałów ceramicznych.

Niestety, dotychczasowe badania wykazują, że właściwości otrzymywanych materiałów ceramika - grafen, o ile okazują się lepsze niż dla referencyjnych materiałów monolitycznych, to nadal są o wiele gorsze od tych przewidywanych teoretycznie. Wyjaśnienia takiego stanu rzeczy można szukać w samym procesie wytwarzania tego typu kompozytów. Z uwagi na ograniczoną skalę produkcji zastosowanie czystego, jednowarstwowego grafenu do produkcji kompozytów ceramika - grafen jest nieekonomiczne. Z tego względu wykorzystuje się otrzymane chemicznie pochodne grafenu, takie jak tlenek grafenu czy redukowany tlenek grafenu, występujące w postaci kilkuwarstwowych płatków. Dodatkowo, wykorzystywana obecnie metoda formowania kompozytów z mas sypkich może skutkować jeszcze większą aglomeracją grafenu (lub jego pochodnej), jak również zmniejszaniem wielkości pojedynczego płatka grafenu zwłaszcza na etapie granulacji. Ostatnim problemem pojawiającym się podczas tego procesu jest porowatość występująca w wytwarzanych materiałach na skutek inhibicji spiekania w związku z występowaniem międzyziarnowych płatków grafenu. Wśród stosowanych obecnie rozwiązań tego problemu można wymienić wykorzystanie metod ciśnieniem lub spiekania wspomaganych polem elektrycznym, takich jak wysokotemperaturowe spiekanie izostatyczne (HIP), czy spiekanie wspomagane polem elektrycznym (SPS, FAST). Wykorzystanie tych metod utrudnia jednak otrzymanie kompozytów ceramika - grafen na dużą skalę, gdyż w przeciwieństwie do spiekania swobodnego nie ma możliwości prowadzenia procesu w trybie ciągłym. Sposobem na poprawę jakości grafenu lub jego pochodnej w materiałach kompozytowych może być zastosowanie metod formowania przez odlewanie. Metody te pozwalają na uzyskanie bardziej jednorodnego rozmieszczenia grafenu w osnowie w porównaniu do technik otrzymywania przez prasowanie. Ponadto, pozwalają one pominąć proces granulacji, odpowiedzialny w dużej mierze za pogorszenie jakości grafenu lub jego pochodnej w produkcie końcowym.

W celu efektywnego zastosowania metod formowania przez odlewanie w otrzymywaniu kompozytów ceramika – grafen, konieczne jest rozwiązanie szeregu problemów. Do najważniejszych z nich należy zaliczyć wysoką lepkość zawiesin ceramicznych o wysokim udziale fazy stałej z dodatkiem grafenu lub jego pochodnych i możliwą aglomerację płatków grafenowych. Rozwiązaniem tego problemu może być wykorzystanie funkcjonalizacji powierzchni grafenu. Doniesienia literaturowe wykazują, iż tego typu modyfikacje przyniosły już pozytywne efekty, na przykład w przypadku modyfikacji struktur monomerów

63

wykorzystywanych w odlewaniu żelowym. Zastosowanie odpowiedniej funkcjonalizacji grafenu może pozwolić nie tylko na poprawę dyspergowalności grafenu w wodzie, ale również na kontrolę nad oddziaływaniami pomiędzy proszkiem ceramicznym, a grafenem i co za tym idzie mikrostrukturą otrzymywanego materiału.

Czynnikiem niezwykle ważnym z perspektywy jakości otrzymywanego materiału jest proces redukcji tlenku grafenu do redukowanego tlenku grafenu. Obecnie istnieją dwa główne podejścia do procesu redukcji – redukcja chemiczna i termiczna tlenku grafenu. W przypadku procesu wytwarzania kompozytów ceramika – grafen zwykle wykorzystywana jest redukcja termiczna. Dzieje się tak ze względu na fakt, że to podejście nie wymaga wprowadzenia do materiału dodatkowych zanieczyszczeń w postaci czynnika redukującego. Ponadto, połączenie spiekania z procesem termicznej redukcji tlenku grafenu pozwala na obniżenie kosztów związanych z energią konieczną do dostarczenia w celu przeprowadzenia niniejszej redukcji.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego jasno wynika, że w literaturze naukowej przedmiotu brakuje opisu wykorzystania funkcjonalizacji tlenku grafenu w celu otrzymania kompozytów ceramika – grafen metodami koloidalnymi. Dokonany przegląd pokazuje też, że zastosowanie koloidalnych metod formowania może pozwolić w znaczący sposób poprawić równomierność rozkładu grafenu w materiale osnowy. Jest to szczególnie obiecująca metoda w połączeniu z funkcjonalizacją tlenku grafenu, która może pozwolić na powstrzymanie jego aglomeracji.

## 3. Teza i cel pracy

Na podstawie przeprowadzonej analizy doniesień literaturowych w pracy postawiono poniższą tezę. Chemiczna funkcjonalizacja tlenku grafenu, wprowadzająca ugrupowania polihydroksylowe, może przyczynić się do uzyskania większego stopnia dyspersji płatków grafenowych w wodnych zawiesinach ceramicznych. Tym samym korzystnej zmianie ulegnie mikrostruktura kompozytów ceramika-grafen formowanych z układów koloidalnych oraz wybrane właściwości materiałów po procesie spiekania.

W związku z przedstawioną tezą w badaniach postawiono następujący cel: opracowanie metody chemicznej funkcjonalizacji tlenku grafenu pozwalającej na zwiększenie stopnia dyspersji tlenku grafenu w wielofazowych układach koloidalnych wykorzystywanych w formowaniu kompozytów ceramika-grafen.

Szczegółowym celem badań było określenie oddziaływań między tlenkiem grafenu (GO) i funkcjonalizowanym tlenkiem grafenu (f-GO), a pozostałymi składnikami układów.

Aplikacyjnym celem badań było otrzymanie kształtek kompozytowych ceramika – grafen metodami odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i odlewania folii oraz w dalszej kolejności spiekania swobodnego w atmosferze nieutleniającej.

## 4. Część doświadczalna

## 4.1 Materiały stosowane w badaniach

#### 4.1.1 Proszki ceramiczne

W ramach badań opisywanych w niniejszej pracy doktorskiej wykorzystywane były dwa różne proszki ceramiczne. Były to:

- tlenek cyrkonu(IV) (ZrO<sub>2</sub>) o symbolu TZ-PX-245, stabilizowany tlenkiem itru w ilości 5,4%<sub>wag.</sub> (6,5%<sub>obj.</sub>), firmy TOSOH Co., Japonia,
- tlenek glinu (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o symbolu TM-DAR firmy Taimei Chemicals Co., Japonia.

Badane proszki ceramiczne zostały scharakteryzowane pod względem podstawowych właściwości. Określone zostały takie parametry jak: gęstość rzeczywista, średnia wielkość cząstek, powierzchnia właściwa, morfologia oraz skład fazowy. Gęstość rzeczywista została wyznaczona metodą piknometrii helowej na urządzeniu Accu Pyc II 1340 firmy Micromeritics. Wyznaczenie powierzchni właściwej metodą BET w temperaturze ciekłego azotu dla badanych proszków wykonano z wykorzystaniem urządzenia ASAP2020 firmy Micromeritics. Średnia wielkość cząstek została wyznaczona metodą statycznego rozpraszania światła (SLS) na urządzeniu Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950. Morfologia proszków tlenku glinu i tlenku cyrkonu została określona na podstawie zdjęć wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) Hitachi SU8000. Zdjęcia z SEM i rozkład wielkości cząstek przedstawione są na **Rysunku 21**. Skład fazowy został określony na podstawie badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Wyniki tych pomiarów przedstawione są na **Rysunku 22**.



**Rysunek 21.** Zdjęcia SEM proszku tlenku cyrkonu (a, c) i tlenku glinu (b, d) oraz rozkład wielkości cząstek tlenku cyrkonu (e) i tlenku glinu (f).

Na uzyskanych obrazach z SEM (**Rysunek 21a i 21b**) można zaobserwować, iż proszek ZrO<sub>2</sub> występuje w formie sferycznych granul o wielkości około 25 µm, zaś proszek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w postaci aglomeratów o wielkości około 7 µm. Z kolei na podstawie zdjęć przedstawionych na **Rysunku 21c i 21d** można określić średnią wielkość pojedynczych cząstek wynoszącą około 90 i 145 nm odpowiednio dla tlenku cyrkonu i glinu. Rzeczywista wielkość cząstek proszków określona na podstawie obrazów z mikroskopu SEM jest w przypadku obu proszków większa lecz zbliżona do tych podawanych przez producenta. Na podstawie badań rozkładu wielkości cząstek można stwierdzić, że w przypadku tlenku cyrkonu występuje dwumodalny rozkład wielkości cząstek, a dla cząstek tlenku glinu obserwowany jest rozkład jednomodalny. Należy zaznaczyć, że pomiary te wykonywane są dla wodnych zawiesin badanych proszków, które poddawane były działaniu ultradźwięków przez 10 minut w celu ich skutecznego rozproszenia w wodzie. Zmierzone wielkości cząstek są mniejsze niż te zaobserwowane na zdjęciach z SEM, co można tłumaczyć częściowym rozbiciem granul i aglomeratów w wyniku działania ultradźwięków. W przypadku tlenku cyrkonu występowanie dwumodalnego rozkładu wielkości cząstek może wynikać z niecałkowitego rozbicia granul. Z tego względu średnia wielkość cząstek w części populacji o mniejszej wielkości wynosi około 170 nm, co może być wielkością agregatów tlenku cyrkonu. Druga część populacji o średniej wielkości około 10 µm odpowiadać może częściowo rozbitym granulom. W przypadku tlenku glinu średnia wielkość cząstek to 1,47 µm, co oznacza, że aglomeraty zostały całkowicie rozbite do mniejszych agregatów, a nie do pojedynczych cząstek proszku. Wyniki badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (Rysunek 22) wykazują, że w przypadku proszku tlenku cyrkonu występuje zarówno faza tetragonalna, jak i jednoskośna, natomiast w przypadku tlenku glinu obserwowana jest jedynie faza heksagonalna.

Na podstawie wyników pomiarów gęstości piknometrycznej i powierzchni wyznaczonej metodą izotermy BET obliczono średnią wielkość cząstek. W tym celu wykorzystano wzór z **Równania 1** 

$$d = \frac{6000}{d_{rz} \cdot S_{BET}}$$

(Równanie 1)

gdzie:

d – wielkość cząstek [nm], d<sub>rz</sub> – gęstość rzeczywista proszku [g/cm<sup>3</sup>],

 $S_{BET}$  – powierzchnia właściwa proszku [m<sup>2</sup>/g].

Charakterystyka badanych proszków została przedstawiona w **Tabeli 2**. Wielkość cząstek obliczona z wykorzystaniem pomiarów powierzchni właściwej metodą izotermy BET jest zbieżna z wartościami podanymi przez producenta i oszacowanymi na podstawie obrazów SEM.



**Rysunek 22.** Widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla: proszku tlenku cyrkonu TZ-PX-245 (a) i proszku tlenku glinu TM-DAR (b).

parametr	$ZrO_2$	$Al_2O_3$
czystość [%]	>99	99,99
gęstość rzeczywista (wyznaczona metodą piknometryczną) [g/cm <sup>3</sup> ]	6,1158 ± 0,0194	$3,9320 \pm 0,0075$
powierzchnia właściwa (wyznaczona metodą BET) [m²/g]	13,6	12,5
średnia wielkość cząstek (dane producenta) [nm]	40	120
średnia wielkość cząstek (wyznaczona z pomiaru powierzchni właściwej BET) [nm]	72	122
średnia wielkość cząstek (wyznaczona metodą SLS) [nm]	170	1470

Tabela 2. Charakterystyka proszków wykorzystywanych w badaniach.

#### 4.1.2 Tlenek grafenu

W badaniach wykorzystane zostały dwie zawiesiny tlenku grafenu. Były to:

- wodna zawiesina tlenku grafenu (GO) o stężeniu 4,5 g/dm<sup>3</sup>, wyprodukowanego w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Mikroelektroniki i Fotoniki, Polska;
- wodna zawiesina tlenku grafenu funkcjonalizowanego glukozaminą (f-GO) o stężeniu 4,5 g/dm<sup>3</sup>, synteza własna została opisana w Rozdziale 4.3.1.

Wybór funkcjonalizowanego tlenku grafenu podyktowany był wynikami badań prowadzonych na potrzeby innych zastosowań tlenku grafenu. Wykazują one, że odpowiednia funkcjonalizacja tlenku grafenu pozwala na zwiększenie stopnia dyspersji tlenku grafenu w medium dyspergującym [76]. Glukozamina jako grupa funkcjonalizująca została wybrana ze względu na możliwość wprowadzenia dodatkowych grup hydroksylowych, ułatwiających dyspersję tlenku grafenu w wodzie. Badania wykazują także, że sacharydy i ich pochodne mogą służyć jako upłynniacze proszków ceramicznych, co daje szansę, że ich wykorzystanie pozwoli na obniżenie lepkości zawiesin w układach proszek ceramiczny – tlenek grafenu. Należy zaznaczyć, iż zgodnie ze stanem wiedzy Autora wykorzystanie funkcjonalizacji tlenku grafenu przy formowaniu metodami koloidalnymi kompozytów ceramika – grafen nie zostało dotychczas opisane w literaturze naukowej przedmiotu. Analiza składu wykorzystywanych tlenków grafenu została przedstawiona w **Rozdziale 4.3.2**.

Wyniki badań rozkładu wielkości cząstek przedstawione są na **Rysunku 23**. Można zaobserwować, że w przypadku tlenku grafenu występują trzy wyraźnie rozdzielone populacje

cząstek. Populacja o średniej wielkości cząstek około 517 μm przedstawia zaglomerowane płatki tlenku grafenu. Należy również zaznaczyć, iż kształt rozkładu wielkości cząstek w tej populacji wskazuje na fakt, że w jej skład wchodzą najprawdopodobniej również cząstki o wielkości powyżej 1000 μm, które nie zostały zmierzone ze względu na ograniczenia urządzenia. Populacja o średniej wielkości cząstek około 11 μm przedstawia cząstki niezaglomerowane. Trzecia populacja o średniej wielkości cząstek około 0,17 μm może być wynikiem częściowej fragmentacji płytek tlenku grafenu podczas jego syntezy. W przypadku funkcjonalizowanego tlenku grafenu obserwowana jest już tylko jedna populacja o średniej wielkości cząstek około 57 μm. Świadczy to o tym, że zastosowana funkcjonalizacja tlenku grafenu pozwala ograniczyć aglomerację płytek tlenku grafenu. Brak populacji o mniejszej wielkości cząstek może wynikać z oddzielenia cząstek o małej wielkości razem z supernatantem w trakcie procesu przemywania produktu po procesie funkcjonalizacji. Należy jednak pamiętać, iż algorytm mierzenia wielkości cząstek zakłada kulistość cząstek w zawiesinie, zatem otrzymane wyniki są pewnym przybliżeniem faktycznej wielkości cząstek.



Rysunek 23. Rozkład wielkości cząstek dla GO (a) i f-GO (b).

## 4.1.3 Substancje upłynniające

W ramach prowadzonych badań wykorzystano szereg upłynniaczy. Wykaz wszystkich substancji upłynniających został przedstawiony w **Tabeli 3**. Do badań wybrane zostały upłynniacze o różnych mechanizmach upłynniania w celu określenia jaki wpływ na właściwości reologiczne zawiesin ceramika – tlenek grafenu ma rodzaj mechanizmu upłynniania. Pozwoliło to na dobór odpowiedniego deflokulanta, a co za tym idzie mechanizmu upłynniania do tego typu zawiesin.

Tabela 3. Ba	idane s	ubstanc	je upł	ynniaj	ące.
--------------	---------	---------	--------	--------	------

nazwa	mechanizm upłynniania	producent
wodorocytrynian diamonu	elektrostatyczny	Sigma Aldrich
polietylenoimina	elektosteryczny, kationowy	Sigma Aldrich
Duramax D-3005		
(sól amonowa poli(kwasu	elektrosteryczny, anionowy	DOW Chemicals
akrylowego))		
	zaburzanie struktury warstw	
kwas laktobionowy	wody wokół proszku	Sigma Aldrich
	ceramicznego [103,152]	
	zaburzanie struktury warstw	
kwas glukuronowy	wody wokół proszku	Sigma Aldrich
	ceramicznego [103,152]	

Wybór tych konkretnych związków upłynniających podyktowany był faktem, iż wszystkie te upłynniacze pozwalają na uzyskanie zawiesin tlenku glinu i tlenku cyrkonu o niskiej lepkości przy zachowaniu wysokiego stężenia fazy stałej powyżej 50%<sub>obj.</sub> [61,103,110,152].

### 4.1.4 Pozostałe dodatki do mas lejnych

W zależności od użytej metody formowania, poza upłynniaczami konieczny jest dodatek substancji pomocniczych do mas ceramicznych. W przypadku metody odlewania żelowego do zawiesiny należy dodać monomer, inicjator i aktywator, natomiast w przypadku odlewania folii konieczne jest dodanie spoiwa. Wykaz dodatków użytych w ramach prowadzonych badań przedstawiony jest w **Tabeli 4**.
nazwa	funkcja	producent	
akrylan 2-hydroksyetylu (HEA)	monomer	Sigma Aldrich	
nadsiarczan amonu (APS)	inicjator	Sigma Aldrich	
	polimeryzacji		
N,N,N`,N`-tetrametyloetylenodiamina	aktywator	Sigma Aldrich	
(TEMED)	polimeryzacji	Signa / Harlen	
amoniak (roztwór 25%)	czynnik	POCH (obecnie	
	zmieniający pH	Avantor)	
Sinapol SPC-650	spoiwo	Acrypol Kimya	

Tabela 4. Wykaz dodatków do mas lejnych wykorzystanych w badaniach.

W badaniach wykorzystywane były odczynniki popularnie stosowane w technologii ceramiki. Przy wyborze duże znaczenie miała również zdolność danej substancji do pracy w wysokim pH, gdyż badania wykazały, iż w przypadku niektórych układów konieczne jest utrzymanie wysokiego pH w celu uniknięcia heterokoagulacji układu. Wybór amoniaku jako substancji odpowiedzialnej za kontrolę pH podyktowany był faktem, iż w przeciwieństwie do wodorotlenków metali, podczas procesu wypalania usuwany jest on z układu i nie wpływa na właściwości otrzymanych materiałów. Ponadto, kationy amoniowe są obecne w najczęściej wykorzystywanym w ramach badań upłynniaczu DAC, co zmniejsza ilość różnego typu składników w układzie. Inicjator i aktywator zostały dobrane w taki sposób, aby tworzący się układ redoks skutkował wytworzeniem się wolnych rodników, które będą mogły reagować z monomerem rozpoczynając proces jego polimeryzacji.

## 4.1.5 Odczynniki wykorzystane przy funkcjonalizacji tlenku grafenu

W celu przeprowadzenia reakcji funkcjonalizacji tlenku grafenu wykorzystane zostały następujące odczynniki:

- 1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropylo)-karbodiimid (EDCI), czystość ≥ 98%, firmy Novabiochem,
- N-hydroksysukcynoimid (NHS), czystość  $\geq$  99%, firmy Sigma Aldrich,
- chlorowodorek glukozaminy, czystość  $\geq$  99%, firmy Sigma Aldrich,
- trietyloamina (TEA), czystość  $\geq$  99%, firmy Sigma Aldrich.

Dokładny opis syntezy funkcjonalizowanego tlenku grafenu jest zawarty w **Rozdziale 4.3.1**.

## 4.2 Metodyka badań

Niniejszy rozdział przedstawia opis metodyki badawczej stosowanej podczas prowadzonych prac doświadczalnych. W zależności od stosowanej metody formowania metodyka badawcza ulegała drobnym zmianom wynikającym ze swojej specyfiki. Niezależnie od stosowanej metody formowania można wyróżnić następujące etapy badań:

- funkcjonalizacja tlenku grafenu,
- charakterystyka materiałów stosowanych w badaniach,
- przygotowanie wodnych dyspersji w układzie proszek ceramiczny tlenek grafenu i ich charakterystyka obejmująca: właściwości reologiczne i potencjał dzeta,
- formowanie próbek ceramicznych z wykorzystaniem odpowiedniej metody formowania z mas lejnych (odlewanie z gęstwy (*slip casting*), odlewanie żelowe (*gelcasting*), odlewanie folii (*tape casting*)),
- charakterystyka kompozytów w stanie surowym (gęstość, analiza mikrostruktury, analiza termiczna),
- spiekanie otrzymanych próbek kompozytowych,
- charakterystyka przygotowanych kompozytów po spiekaniu (gęstość, analiza mikrostruktury, analiza widm XRD, twardość, odporność na kruche pękanie, przewodność).

Schemat przedstawiający przyjętą metodykę badań przedstawiono na Rysunku 24.



Rysunek 24. Schemat przyjętej w pracy metodyki badawczej.

## 4.2.1 Charakterystyka tlenku grafenu

W celu przeprowadzenia analizy jaki wpływ na właściwości zawiesin ceramika - tlenek grafenu i finalnego kompozytu ma struktura tlenku grafenu, konieczne jest jak najlepsze jej zdefiniowanie. W celu przeprowadzenia analizy struktury wykorzystywanych tlenków grafenu, zarówno zawiesinę tlenku grafenu, jak i funkcjonalizowanego tlenku grafenu wysuszono w temperaturze 50°C do stałej masy. Następnie w celu określenia grup funkcyjnych występujących w wykorzystywanych tlenkach grafenu wykonane zostały obserwacje widma spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera na spektrometrze Thermo Nicolet Avatar 370. Próbki do tego badania wprowadzane były jako sprasowane pastylki zmieszane z bromkiem potasu. Badanie to polegało na naświetleniu próbki materiału promieniowaniem podczerwonym o liczbie falowej w zakresie od 600 do 2000 cm<sup>-1</sup> i obserwacji jaka część widma zostanie zaabsorbowana przez badany materiał. Ze względu na fakt, iż promieniowanie z tego zakresu ma częstotliwość zbliżoną do częstotliwości drgań wiązań występujących w cząsteczkach, następuje selektywna absorbcja promieniowania o częstotliwościach zbliżonych do częstotliwości drgań wiązań występujących w badanym związku. Obserwacja obszarów, w których następuje absorbcja promieniowania pozwala zatem określić jakie wiązania występują w badanym związku. Wiedza o wiązaniach występujących w badanych związkach pozwala natomiast wnioskować o występujących w nich grupach funkcyjnych.

Dodatkowo, w celu zbadania hybrydyzacji atomów węgla w badanych materiałach, wykonano widma spektroskopii Ramana na urządzeniu Bruker IFS66 wyposażonym w moduł do spektroskopii Ramana FRA 106 FT z laserem o długości fali 1064 nm. W tym rodzaju badania cząsteczki są wzbudzane do drgań za pomocą monochromatycznego promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni, a następnie zbierane są sygnały rozpraszane przez badaną substancję. Sygnał odbierany na detektorze wynika z emisji fotonów przez cząsteczki w związku z przejściem z wyższych stanów wzbudzenia drgań wewnątrzcząsteczkowych do niższych. Jako, że rodzaje drgań, które mogą wystąpić na danym atomie w cząsteczce wynikają z hybrydyzacji tego atomu, to dzięki obserwacji położenia i intensywności zbieranych sygnałów możliwa jest ocena udziału atomów o różnej hybrydyzacji w badanej substancji. Oba materiały zostały również poddane analizie składu pierwiastkowego na urządzeniu CHNS Elementar Vario EL III w celu potwierdzenia skuteczności przeprowadzonej funkcjonalizacji.

## 4.2.2 Badania potencjału dzeta składników zawiesin

W celu określenia interakcji zachodzących pomiędzy poszczególnymi składnikami przygotowanych zawiesin przeprowadzono badania zależności potencjału dzeta proszków ceramicznych i płatków tlenku grafenu, zarówno bez dodatków, jak i z dodatkiem upłynniaczy. Przygotowano rozcieńczone wodne zawiesiny zawierające proszki ceramiczne i tlenki grafenu bez i z dodatkiem wybranych substancji upłynniających przy zachowaniu takiego samego stosunku tych substancji jak w wykorzystywanych w badaniach masach lejnych. W przypadku gdy w badaniach stosowane były różne zawartości tej samej substancji, potencjał dzeta mierzony był dla układów o najwyższym udziale dodatku w stosunku do masy proszku. Potencjał dzeta zmierzono na urządzeniu ZetaSizer Nano ZS (Malvern Panalytical). Pomiary wykonano w zakresie pH 2-11 z krokiem około 1,5 wykorzystując roztwory wodorotlenku sodu i kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,1 i 0,01 mol/dm<sup>3</sup> w celu otrzymania odpowiednich wartości pH.

## 4.2.3 Badania rozkładu wielkości cząstek składników zawiesin

W celu zbadania wielkości cząstek składników zawiesin przeprowadzono badania statycznego rozpraszania światła (ang. *static light scattering*, SLS). Badanie to bazuje na fakcie, że im mniejsza cząstka, tym większy kąt, pod którym rozpraszane jest światło, natomiast natężenie światła rozproszonego jest proporcjonalne do populacji cząstek rozpraszających światło pod danym kątem. Zatem zmierzenie intensywności światła rozproszonego pod różnymi kątami przez zawiesinę badanego materiału pozwala, po skorzystaniu z odpowiednich operacji matematycznych, określić stężenia cząstek o różnych rozmiarach w badanej próbce.

W celu przeprowadzenia badań przygotowano rozcieńczone zawiesiny (~1 g suchego surowca na 250 g wody) badanych proszków ceramicznych i tlenków grafenu. W celu dobrego zdyspergowania i ograniczenia aglomeracji cząstek przed pomiarem zawiesiny poddano działaniu ultradźwięków na płuczce ultradźwiękowej przez 10 minut. Pomiary wykonano w urządzeniu Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950. Wyniki przedstawiono jako procentowy udział cząstek o danej wielkości w objętości badanego układu.

## 4.2.4 Badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego proszków i spieczonych materiałów

W celu potwierdzenia składu fazowego proszków ceramicznych oraz wybranych kompozytów zastosowano badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Metoda

ta wykorzystuje prawo Bragga, które mówi o tym, że gdy na kryształ pada promieniowanie rentgenowskie, to na każdym atomie w krysztale będzie zachodziła dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, jak przedstawiono na **Rysunku 25** [153,154]. W takiej sytuacji, przy określonych odległościach międzypłaszczyznowych w krysztale i długości fali przy specyficznych kątach ugięcia, będzie występowało zjawisko interferencji konstruktywnej. W związku z tym dla kryształów maksima promieniowania ugiętego występować będą tylko dla konkretnych kątów padania promieniowania rentgenowskiego. Zgodnie z prawem Bragga kąty padania, dla których występują maksima promieniowania są określone następującym równaniem:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

#### (Równanie 2)

gdzie:

n – rząd ugięcia,

 $\lambda$  – długość fali promieniowania ( $\lambda$ <2d) [m],

d – odległość międzypłaszczyznowa [m],

 $\theta$  – kąt odbłysku (kąt pomiędzy wiązką promieni padających, a płaszczyzną kryształu) [°].

Biorąc pod uwagę fakt, iż odległości między płaszczyznami w krysztale są charakterystyczne dla danego kryształu, to posiadając odpowiednie bazy danych kątów odbłysku, możliwe jest określenie składu i struktury krystalicznej materiału na podstawie zmierzonych kątów załamania promieniowania.



Rysunek 25. Schemat załamania promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach kryształu.

Do badań wykorzystano urządzenie Rigaku MiniFlex II o promieniowaniu CuK $\alpha$ o długości fali  $\lambda$ =1,54178 Å. Parametry zapisu dla wykonanych pomiarów były następujące: napięcie 30 kV, natężenie prądu 15 mA, zakres kątowy 20 od 20° do 100°, przy kroku D20 0,01° i czasie zliczania 1 s. Dla spieków zakres kątowy 20 rozszerzony był do przedziału od 10° do 100°. Zabieg ten miał na celu obserwację możliwych sygnałów od pochodnych grafenu [155]. W celu interpretacji wyników do analizy jakościowej dyfraktogramów wykorzystano bazę wzorców rentgenowskich ICDD PDF-4+ 2020 i program MDI Jade 7 (Materials Data Inc.). Badania zostały wykonane przy współpracy dr inż. Justyny Zygmuntowicz i mgr inż. Pauliny Piotrkiewicz z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

## 4.2.5 Przygotowanie zawiesin ceramicznych

W ramach prowadzonych badań przygotowano szereg dyspersji wodnych w układach proszek ceramiczny – tlenek grafenu. Składnikami wykorzystywanych mas lejnych były: proszek ceramiczny, woda, zawiesina tlenku grafenu, upłynniacz i dodatki odpowiednie dla docelowej metody formowania (monomer, inicjator i aktywator w przypadku odlewania żelowego oraz spoiwo w przypadku odlewania folii).

Wykorzystano dwa proszki ceramiczne:

- tlenek glinu TM-DAR, w dalszej części pracy oznaczony symbolem A,
- tlenek cyrkonu TZ-PX-245, w dalszej części pracy oznaczony symbolem Z.

W oznaczeniach mas lejnych symbole te były poprzedzone liczbą odpowiadającą procentowemu udziałowi objętościowemu proszku ceramicznego w masie.

Rolę fazy ciągłej pełniły wodne zawiesiny tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu. Zawiesiny o odpowiednich stężeniach tlenku grafenu były przygotowane poprzez odwirowanie w wirówce Eppendorf Centrifuge 5810 przez 75 minut przy szybkości 1100 rpm i redyspersję fazy stałej w odpowiedniej ilości wody. Przygotowano 4 różne zawiesiny służące jako faza ciągła:

- 0,7GO zawiesina tlenku grafenu o stężeniu 5,2 g/dm<sup>3</sup> (co odpowiada 0,7% objętości otrzymanego kompozytu, po uwzględnieniu udziału proszku ceramicznego),
- 2GO zawiesina tlenku grafenu o stężeniu 15 g/dm<sup>3</sup> (co odpowiada 2% objętości otrzymanego kompozytu, po uwzględnieniu udziału proszku ceramicznego),
- 0,7fGO zawiesina funkcjonalizowanego tlenku grafenu o stężeniu 5,2 g/dm<sup>3</sup> (co odpowiada 0,7% objętości otrzymanego kompozytu, po uwzględnieniu udziału proszku ceramicznego),
- 2fGO zawiesina funkcjonalizowanego tlenku grafenu o stężeniu 15 g/dm<sup>3</sup> (co odpowiada 2% objętości otrzymanego kompozytu, po uwzględnieniu udziału proszku ceramicznego).

Ze względu na duże ryzyko aglomeracji oraz lepkość (odpowiednio 22 i 91 Pa·s dla tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu przy szybkości ścinania 1 s<sup>-1</sup>) zadecydowano, że wykorzystanie zawiesin o wyższym stężeniu tlenku grafenu niż 15 g/dm<sup>3</sup> będzie niekorzystne z perspektywy właściwości uzyskanych materiałów i dokładności wykonanych odlewów. Z tego względu maksymalny możliwy do uzyskania stosunek tlenku grafenu do proszku ceramicznego był zależny od objętości fazy ceramicznej w zawiesinie, tak jak przedstawiono na **Rysunku 26**. Warto zaznaczyć, iż w masach lejnych wykorzystywanych w koloidalnych metodach formowania kluczowe jest zachowanie możliwie wysokiej zawartości fazy stałej, gdyż wpływa ona na skurcz podczas suszenia oraz zagęszczenie otrzymywanych materiałów po spiekaniu. Biorąc pod uwagę zachowanie jak najwyższej zawartości fazy stałej, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego stężenia grafenu w kompozycie, wybrano 25% obj. jako udział fazy stałej w masach lejnych do otrzymania kompozytów z udziałem grafenu. Wyższy udział proszku ceramicznego implikowałby zmniejszenie zawartości grafenu w otrzymywanych kompozytach (do 0,7% obj. przy 50% objętościowym udziale proszku ceramicznego w zawiesinie). W związku z przyjętym objętościowym udziałem proszku ceramicznego, stężenia wykorzystanych w badaniach zawiesin tlenku grafenu pozwalają otrzymać kompozyty o zawartości grafenu 0,7 i 2%<sub>obi.</sub> w przeliczeniu na objętość proszku ceramicznego, odpowiednio dla zawiesin opisanych symbolem 0,7 i 2.



**Rysunek 26.** Maksymalny udział grafenu w kompozytach otrzymanych metodami koloidalnymi z zawiesin tlenku grafenu o stężeniu 15 g/dm<sup>3</sup> w funkcji udziału proszku ceramicznego w zawiesinie.

W badaniach sprawdzony został szereg związków upłynniających. Wykorzystane upłynniacze wraz z zawartością w stosunku do proszku ceramicznego przedstawione zostały poniżej:

- **0,3DC** wodorocytrynian diamonu, 0,3%<sub>wag.</sub>,
- **3PI** polietylenoimina, 3%<sub>wag.</sub>,
- **1,5DU** Duramax D-3005, 1,5%<sub>wag.</sub>,
- **3DU** Duramax D-3005, 3%<sub>wag.</sub>,
- **3KL** kwas laktobionowy, 3%<sub>wag.</sub>,
- 5KL kwas laktobionowy, 5% wag.,
- **3KG** kwas glukuronowy, 3%<sub>wag.</sub>,
- **5KG** kwas glukuronowy, 5%<sub>wag.</sub>.

Zawartości poszczególnych upłynniaczy w masach były podyktowane ilościami wykorzystywanymi w badaniach opisanych w literaturze [61,103,105,120,152,156]. Ponadto, dla zawiesin opartych na tlenku glinu wykonane zostały dodatkowe masy lejne, dla których pH zostało ustalone na poziomie 10,5 za pomocą wodnego roztworu amoniaku w celu uniknięcia zjawiska heteroflokulacji. Masy wykonane z dodatkiem amoniaku oznaczone są symbolem **NH**.

Masy przygotowane były przez dodanie do pojemnika młynka wykonanego ze spieku korundowego odpowiedniej zawiesiny tlenku grafenu, wybranego upłynniacza, proszku ceramicznego i korundowych mielników. W przypadku zawiesin do zastosowania w odlewaniu folii do pojemnika młynka wprowadzane było dodatkowo spoiwo w ilości odpowiednio 5%wag. lub 10%wag. w stosunku do masy proszku. Zawiesiny te zostały oznaczone odpowiednio symbolem 5SP i 10SP. Następnie, przygotowane dyspersje zostały poddane mieszaniu w młynie planetarno-kulowym Retch PM100 przez 30 min (300 rpm). W przypadku mas do zastosowania w odlewaniu żelowym po mieszaniu do pojemnika wprowadzono akrylan 2-hydroksyetylu w ilości 4%wag. w stosunku do masy użytego proszku i mieszano ponownie przez 15 minut (300 rpm) (zawiesiny oznaczone symbolem 4HA). Dyspersje następnie poddano procesowi odpowietrzania w urządzeniu Thinky ARE-250 w podwójnym cyklu mieszania przez 2 minuty (800 rpm) i odpowietrzania przez 2 minuty (1800 rpm).

### 4.2.6 Badania właściwości reologicznych

Badania właściwości reologicznych przygotowanych zawiesin przeprowadzono na reometrze Kinexus Pro firmy Malvern Panalytical w układzie płytka-płytka (**Rysunek 27**).

Pomiary były prowadzone przy szerokości szczeliny 1 mm, jednak z uwagi na duże różnice w lepkościach, pomiary dla części najlepiej upłynnionych mas opartych na tlenku glinu prowadzono przy szerokości szczeliny pomiarowej 0,5 mm. Należy zaznaczyć, iż taki układ pomiarowy jest dostosowany do pomiarów dla płynów o wysokiej lepkości. Z tego względu dla dyspersji o niskiej lepkości, należy spodziewać się występowania artefaktów wynikających z niedopasowania układu pomiarowego do badanego płynu. Zmiana układu pomiarowego (na przykład na układ współosiowych cylindrów) dla takich zawiesin nie pozwalałaby jednak na porównanie uzyskanych wyników z tymi otrzymanymi w układach płytka-płytka.



Rysunek 27. Schemat układu wykorzystanego podczas pomiarów właściwości reologicznych.

W celu uzyskania pełnej charakterystyki właściwości reologicznych uwzględniającej zarówno lepkość dynamiczną, jak i moduły sprężystości G' (zwany również modułem zachowawczym) i lepkości G'' (zwany również modułem stratności) badanego płynu wykonano pomiary lepkości w funkcji szybkości ścinania, jak również pomiary oscylacyjne. Ponadto, dla mas przygotowanych do odlewania żelowego przeprowadzono badania mające na celu wyznaczenie czasu jałowego polimeryzacji. Przed rozpoczęciem pomiarów (z wyłączeniem pomiaru czasu jałowego) próbka umieszczona w urządzeniu była poddawana procesowi przedścinania, polegającemu na poddaniu próbki ścinaniu przez 120 s z szybkością ścinania 0,1 s<sup>-1</sup>, po którym następował 5 minutowy okres relaksacji. Taka procedura pozwala zminimalizować ewentualne błędy pomiarowe wynikające z różnic czasowych pomiędzy umieszczeniem próbki w urządzeniu, a rozpoczęciem pomiaru oraz związane z zapowietrzeniem płynu podczas jego aplikacji na dolnej geometrii pomiarowej [157,158].

### 4.2.6.1 Wyznaczanie krzywej płynięcia i lepkości dynamicznej

Badania reologiczne pozwalające wyznaczyć krzywe płynięcia przygotowanych mas lejnych prowadzono ze wzrastającą, a następnie malejącą logarytmicznie szybkością ścinania w przedziale od 10<sup>-2</sup> do 10<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> i od 10<sup>2</sup> do 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Ze względu na dużą niepewność pomiarową zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania krzywe zostały przedstawione i omówione wyłącznie dla szybkości ścinania powyżej 10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Pomiary prowadzono w temperaturze 25°C.

#### 4.2.6.2 Badania właściwości lepkosprężystych

Badania właściwości lepkosprężystych składały się z dwóch pomiarów. W pierwszym pomiarze wyznaczany był zakres liniowy lepkosprężystości (ang. *linear viscoelastic region*, LVER) badanego płynu. W tym celu przeprowadzany był pomiar właściwości lepkosprężystych płynu przy stałej częstotliwości równej 1 Hz w funkcji zmiennego odkształcenia amplitudowego w przedziale od 0,1 do 100%.

Drugim etapem był pomiar zależności pomiędzy częstotliwością oscylacji, a właściwościami lepkosprężystymi. W tym celu na próbkę działano oscylacjami o częstotliwości z zakresu od 10 do 0,1 Hz przy stałej wartości odkształcenia zawierającej się w zakresie LVER, wyznaczonym w pierwszym pomiarze. Wszystkie pomiary oscylacyjne odbywały się w temperaturze 25°C.

## 4.2.6.3 Wyznaczanie czasu jałowego polimeryzacji

Na podstawie pomiarów reologicznych wyznaczony został również czas jałowy polimeryzacji, czyli czas od rozpoczęcia reakcji polimeryzacji do momentu pojawienia się obserwowalnych makroskopowo efektów (takich jak wzrost lepkości dynamicznej płynu). W tym celu do masy lejnej do odlewania żelowego dodano aktywator i inicjator polimeryzacji zgodnie z procedurą opisaną w **Rozdziale 4.2.7.2**. Po dodaniu inicjatora i aktywatora polimeryzacji badaną masę wprowadzano do urządzenia pomiarowego i prowadzono pomiar lepkości przy szybkości ścinania 1 s<sup>-1</sup> w funkcji czasu. Warto zaznaczyć, iż w celu precyzyjnego określania czasu jałowego do czasu pomiaru rejestrowanego przez reometr dodawany był czas zmierzony za pomocą stopera od momentu dodania inicjatora do masy lejnej do rozpoczęcia pomiaru. Na podstawie wyznaczonych krzywych określony został czas, po którym rozpoczynał się pierwszy znaczący skok lepkości.

## 4.2.7 Formowanie kształtek ceramicznych

W prowadzonych badaniach w celu określenia możliwości otrzymania kompozytów ceramika – grafen metodami koloidalnymi przygotowano kształtki z wykorzystaniem trzech różnych metod formowania.

#### 4.2.7.1 Formowanie metodą odlewania z gęstwy

Pierwszą z wykorzystanych metod było odlewanie z gęstwy. W tej metodzie do cylindrycznej formy o gipsowym dnie i ściankach z poli(chlorku winylu) (PCW) o średnicy 2 cm i wysokości około 1 cm wylewano masę lejną przygotowaną zgodnie z procedurą opisaną w **Rozdziale 4.2.5** do wysokości około 0,7 cm. Następnie próbki były suszone pod przykryciem w nieklimatyzowanym pomieszczeniu laboratoryjnym (temperatura około 20-25°C) przez 48 godzin. Wysuszone próbki szlifowano na papierze ściernym w celu uzyskania równej, gładkiej powierzchni.

#### 4.2.7.2 Formowanie metodą odlewania żelowego

W przypadku wykorzystania metody odlewania żelowego masę lejną z dodatkiem monomeru chłodzono do temperatury 4°C, a następnie wprowadzono kolejno N,N,N`,N`-tetrametyloetylenodiaminę (TEMED) i nadsiarczan diamonu (APS). Dodatek inicjatora i aktywatora w zawiesinach oznaczony był odpowiednio symbolami "i" i "a" poprzedzonymi liczbą oznaczającą masowy udział procentowy w dyspersji w stosunku do masy monomeru. Po dodaniu każdego z tych związków zawiesinę mieszano i odpowietrzano na urządzeniu Thinky ARE-250 w programie: mieszanie 30 s, 800 rpm i odpowietrzanie 30 s, 1800 rpm. Następnie, przygotowaną masę odlewano do wysokości około 0,7 cm do cylindrycznej formy o szklanym dnie i ściankach z PCW o średnicy 2 cm i wysokości około 1 cm. Próbki były suszone pod przykryciem w nieklimatyzowanym pomieszczeniu laboratoryjnym (temperatura około 20-25°C) przez 48 godzin. Wysuszone próbki szlifowano na papierze ściernym w celu uzyskania równej, gładkiej powierzchni.

#### 4.2.7.3 Formowanie metodą odlewania folii

W tej metodzie masa lejna z dodatkiem spoiwa wylewana była na folię poliestrową o powierzchni hydrofobizowanej silikonem umieszczoną w urządzeniu MSK-AFA-III firmy MTI Corporation. Następnie, ostrze kalibrujące było przesuwane nad powierzchnią folii przy szerokości szczeliny 1 mm w celu rozprowadzenia wylanej zawiesiny na powierzchni folii nośnej. Po rozprowadzeniu masy na powierzchni folii hydrofobizowanej otrzymane folie kompozytowe były suszone pod przykryciem w nieklimatyzowanym pomieszczeniu

laboratoryjnym (temperatura około 20-25°C) przez 48 godzin. Po wysuszeniu z folii wycinano cylindryczne kształtki o średnicy 2 cm.

## 4.2.8 Charakterystyka próbek w stanie surowym

Właściwości prefabrykatów przed spiekaniem mają ogromny wpływ na właściwości materiałów po spiekaniu. Wyznaczenie tych parametrów pozwala określić jakie czynniki mają wpływ na właściwości otrzymywanych kompozytów, co może pozwolić na optymalizację właściwości materiałów po spiekaniu. Dla próbek w stanie surowym wykonano badania gęstości, analizę mikrostruktury i analizę termograwimetryczną.

#### 4.2.8.1 Wyznaczenie gęstości próbek

Gęstość względna kompozytów w stanie surowym jest kluczowym parametrem mówiącym o stopniu upakowania cząstek proszku po procesie formowania. Parametr ten ma kluczowe znaczenie dla stopnia zagęszczenia i zdefektowania materiałów po procesie spiekania. Gęstość względną próbek wyznaczono ze wzoru:

$$d_w = \frac{d_v}{d_r} \cdot 100\%$$

(Równanie 3)

gdzie:

dw – gęstość względna [%],

d<sub>v</sub> – gęstość pozorna [g/cm<sup>3</sup>],

dr – gęstość rzeczywista proszków ceramicznych [g/cm<sup>3</sup>].

Gęstość rzeczywistą wyznaczono za pomocą piknometru helowego, natomiast gęstość pozorną wyznaczono z wykorzystaniem metody hydrostatycznej. Próbki zważono, a następnie zanurzono w kerozynie i pozostawiono w eksykatorze połączonym z membranową pompą próżniową pod obniżonym ciśnieniem 0,1 bar (10 kPa) przez godzinę w celu usunięcia powietrza z porów otwartych. Następnie, zważono próbki w kerozynie i na powietrzu nasączone kerozyną. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono gęstość pozorną korzystając ze wzoru:

$$d_{v} = \frac{m_{s}}{m_{k} - m_{wk}} \cdot \rho_{k}$$

(Równanie 4)

gdzie:

 $d_v$  – gęstość pozorna [g/cm<sup>3</sup>],

m<sub>s</sub> – masa suchej kształtki [g],
m<sub>k</sub> – masa kształtki nasączonej kerozyną [g],
m<sub>wk</sub> – masa kształtki w kerozynie [g],
ρ<sub>k</sub> – gęstość kerozyny [g/cm<sup>3</sup>].

Gęstość względna wyznaczona została również dla spieków. Jest to kluczowy parametr mówiący o zagęszczeniu materiałów ceramicznych. Proces przebiegał analogicznie do tego opisanego dla próbek w stanie surowym, z tą różnicą, że spieki zanurzane były w wodzie.

#### 4.2.8.2 Analiza mikrostruktury

Mikrostruktura kształtek ceramicznych została określona na podstawie wykonanych obserwacji mikroskopowych. Badania przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego ThermoFisher Helios 5 PFIB. W celu obserwacji płatków tlenku grafenu/redukowanego tlenku grafenu analizy były prowadzone dla przełomów bez napylania warstwy przewodzącej. Wiąże się to z możliwością wystąpienia pewnych artefaktów na obrazach, jednak szlifowanie próbek może prowadzić do wyrwania powierzchniowych płytek tlenku grafenu, a napylanie warstwy przewodzącej może je zamaskować. Pomiary te pozwalają na ocenę jednorodności formowanych kształtek. Dodatkowo, w przypadku próbek wykonanych metodami odlewania żelowego (*gelcasting*) i odlewania folii (*tape casting*) możliwa jest obserwacja rozkładu łańcuchów polimerowych między ziarnami proszków ceramicznych i płatkami tlenku grafenu. Analiza mikrostruktury została również przeprowadzona dla spieków. Pozwala ona określić stopień rozrostu ziaren w wyniku procesu spiekania, porowatości i zagęszczenia materiałów ceramicznych oraz potwierdzić obecność i stopień aglomeracji płatków grafenowych.

#### 4.2.8.3 Analiza termograwimetryczna zintegrowana ze spektrometrią mas

Spiekanie jest jednym z ważniejszych etapów w technologii ceramiki. Dobór odpowiednich warunków ma kluczowe znaczenie dla zagęszczenia i rozrostu ziaren w spiekanym materiale. Dobór odpowiednich warunków spiekania jest szczególnie ważny w przypadku układów, w których może występować rozkład termiczny niektórych składników takich jak tlenek grafenu. Pomocna przy optymalizacji parametrów spiekania jest analiza termiczna.

Na wykresach otrzymywanych w wyniku analizy termicznej mogą występować różne krzywe przekazujące informacje o procesach zachodzących podczas ogrzewania próbki. Są to między innymi:

- krzywa DTA (ang. *diffrential thermal analysis*), jest ona odwzorowaniem procesów endo- i egzotermicznych zachodzących podczas ogrzewania badanej próbki, powstaje ona na skutek porównania różnic temperatury obserwowanych pomiędzy próbką, a wzorcem,
- krzywa TG (ang. *thermogravimetric*), obrazuje ona zmiany masy próbki w funkcji zmiany temperatury, w przypadku materiałów kompozytowych ceramika – tlenek grafenu straty masy mogą wynikać z dehydratacji lub dehydroksylacji, spalania i utleniania związków organicznych zawartych w próbce, redukcji termicznej tlenku grafenu i spalania tlenku grafenu,
- krzywa DTG (ang. *derivative thermogravimetric*), jest to pochodna krzywej TG, pozwala na precyzyjne określenie początku, końca i maksimum każdej przemiany/reakcji związanej ze zmianą masy [159,160].

Integracja aparatury do analizy termicznej z detektorem spektrometrii mas pozwala określić typ związków uwalnianych do atmosfery w wyniku zachodzących procesów. Informacja ta pozwala na potwierdzenie trafności przypisania procesów do odpowiednich pików na krzywych DTA i TG. Dodatkowo, jest to ważna informacja z ekologicznego punktu widzenia, gdyż pozwala wykluczyć stosowanie dodatków do mas lejnych, które podczas spiekania rozkładają się do toksycznych związków uwalnianych do atmosfery.

Analizę termograwimetryczną wykonano za pomocą urządzenia STA 449C firmy Netzsch sprzężonego ze spektrometrem mas QMS 403C firmy Netzsch. Spektrometr mas rejestrował wartości stosunku masy do ładunku (m/z) zjonizowanych cząsteczek w przedziale 10-300 oraz ich intensywność w trakcie trwania pomiarów. Pomiary prowadzone były w przepływie (60 ml/min) mieszaniny azotu i tlenu w stosunku objętościowym 79:21 oraz przepływie (10 ml/min) argonu. W piecu umieszczony był tygiel z substancją wzorcową, którą stanowił wyprażony w temperaturze 1500°C Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz tygiel pomiarowy z badaną substancją, odważony z dokładnością do 0,0001 g. Podczas pomiaru próbki były ogrzewane do temperatury 1100°C z szybkością 5°C/min. Dla wybranej próbki kompozytowej przeprowadzono również pomiar w mieszaninie azotu i tlenu do temperatury 600°C z godzinnym przetrzymaniem w temperaturze 300°C. Wszystkie pomiary poprzedzone były godziną stabilizacji w temperaturze 35°C.

## 4.2.9 Spiekanie uzyskanych kształtek ceramicznych

Proces spiekania kształtek ceramicznych prowadzony był w dwóch etapach. Pierwszym z nich było usuwanie związków organicznych. Proces ten był prowadzony w taki sam sposób dla wszystkich kształtek, w piecu firmy Carbolite. Program ogrzewania wyglądał następująco:

- $25 300^{\circ}C \rightarrow 3^{\circ}C/min$ ,
- $300^{\circ}C \rightarrow 180 \text{ min},$
- $300 70^{\circ}C \rightarrow 7^{\circ}C/min.$

Drugi etap prowadzony był w piecu rurowym firmy Carbolite w przepływie mieszaniny gazów argon i wodór o stosunku molowym 4:1 dla próbek kompozytowych i w piecu tradycyjnym w atmosferze powietrza dla próbek referencyjnych, bez dodatku tlenku grafenu. Ten etap miał na celu uzyskanie zagęszczonego spieku oraz jednoczesną redukcję tlenku grafenu do grafenu. Przepływ gazu był ustawiony na 100 Nl/h, a program spiekania wyglądał następująco:

- 25 1450°C (ZrO<sub>2</sub>)/25 1600°C (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $\rightarrow$  5°C/min,
- $1450^{\circ}C (ZrO_2)/1600^{\circ}C (Al_2O_3) \rightarrow 60 \text{ min},$
- 1450 (ZrO<sub>2</sub>)/1600 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 70°C  $\rightarrow$  7°C/min.

Jak zaznaczono w programie spiekania przedstawionym powyżej, w związku z różnymi temperaturami spiekania tlenku glinu i tlenku cyrkonu kształtki na bazie tych dwóch proszków ceramicznych spiekane były oddzielnie w innych temperaturach.

W przypadku próbek o osnowie z tlenku cyrkonu otrzymanych metodą odlewania z gęstwy o wybranych składach przy współpracy z dr. inż. Mihaim Grigoroscuta z Institut National de Cercetare – Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (Narodowego Instytutu Fizyki Materiałowej) w Rumunii zastosowano inną technikę spiekania – spiekanie wspomagane polem elektycznym (FAST). Pozwala to skrócić czas, w którym na próbki działa temperatura mogąca skutkować deterioracją szkieletu grafenowego na skutek rozkładu termicznego wiązań w grafenie, a tym samym doprowadzić do uzyskania wyższej jakości zbrojenia grafenowego w materiale. Program spiekania zastosowany przy spiekaniu tych próbek był następujący:

- $25 800^{\circ}C \rightarrow 100^{\circ}C/min (10 \text{ MPa}),$
- 800 1200°C  $\rightarrow$  100°C/min (65 MPa),
- $1200^{\circ}C \rightarrow 5 \min (65 \text{ MPa}),$
- $1200 70^{\circ}C \rightarrow 12,5^{\circ}C/min.$

## 4.2.10 Charakterystyka otrzymanych spieków

Dla otrzymanych spieków przeprowadzono charakterystykę podstawowych właściwości. Określono gęstość względną, porowatość, twardość, odporność na kruche pękanie i przewodność elektryczną.

#### 4.2.10.1 Wyznaczenie twardości Vickersa i odporności na kruche pękanie

Twardość jest wielkością wyrażającą opór stawiany przez materiał podczas odkształcenia plastycznego spowodowanego wciskaniem wgłębnika o określonym kształcie. Metoda Vickersa pomiaru twardości polega na powolnym wciskaniu w materiał z określoną stałą lub stopniowo rosnącą siłą diamentowego wgłębnika o kształcie ostrosłupa czworobocznego o kącie wierzchołkowym równym 136°  $\pm$  0,5° [161,162]. Schemat układu pomiarowego przedstawiony jest na **Rysunku 28**.

Odciski do pomiarów twardości Vickersa wykonano z wykorzystaniem twardościomierza HVS - 30T firmy Huatec Group Corporation. Przed badaniami twardości Vickersa kształtki wyszlifowano na szlifierko-polerce Metaserv 250 (Buehler) z wykorzystaniem zawiesin diamentowych o różnej wielkości ziarna. Dla wybranej próbki z serii wykonano 12 odcisków przy sile nacisku 2,5 kG (24,5 N). Siła nacisku była utrzymywana przez 10 sekund. Dobór siły został przeprowadzony empirycznie i była to największa siła, dla której uzyskiwano wyraźne odciski bez wyrywania ziaren sąsiadujących z odciskiem. Taki dobór siły pozwala na otrzymanie możliwie największych odcisków, dzięki temu ograniczany jest wpływ błędu związanego z pomiarem długości przekątnych odcisku i odchodzacych od niego pęknięć. Następnie, dokonano obserwacji i pomiaru długości przekątnych otrzymanych odcisków z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego Nikon ECLIPSE LV1SON. Twardość obliczono ze wzoru:

$$H_v = \frac{1,8544 \cdot F}{d^2}$$

(Równanie 5)

gdzie:

H<sub>v</sub> – twardość Vickersa [GPa],

F – siła nacisku [N],

d – średnia arytmetyczna długości przekątnych odcisku d1 i d2 [mm].



Rysunek 28. Schemat układu pomiarowego do badań twardości.

Odporność na kruche pękanie jest niezwykle istotnym parametrem określającym jakość wyrobów ceramicznych. Zgodnie z obowiązującymi normami wartości K<sub>IC</sub> (krytyczny współczynnik intensywności naprężeń) wyznacza się poprzez określenie odporności na zginanie trójpunktowe próbki z naciętym karbem o odpowiedniej geometrii.

Ze względu na czasochłonność przygotowania większej liczby próbek potrzebnych do takiego badania często wyznacza się współczynnik K<sub>IC</sub> na podstawie pomiarów długości pęknięć powstających w narożach odcisków Vickersa. Można wyróżnić dwa rodzaje pęknięć: środkowe i Palmquista, które zostały przedstawione schematycznie na **Rysunku 29**.



**Rysunek 29.** Schemat przebiegu pęknięć środkowych i Palmquista. Symbole na Rysunku zostały wyjaśnione w **Tabeli 5**.

W literaturze dostępnych jest wiele wzorów pozwalających na określenie współczynnika K<sub>IC</sub>. Dobór wzoru powinien być dostosowany do rodzaju pęknięć w materiale. W niniejszej pracy obliczenia wykonano stosując kilka wzorów wykorzystanych zarówno w przypadku pęknięć Palmquista, jak i środkowych, a także wzory, które można stosować w przypadku obu rodzajów pęknięć. Wykaz stosowanych wzorów przedstawiony jest w **Tabeli 5**.

Należy zaznaczyć, iż metoda wyznaczania K<sub>IC</sub> na podstawie długości pęknięć powstających w narożach odcisku Vickersa obarczona jest dużym błędem. Wynika to z faktu, iż pomiary długości pęknięcia wykonywane są manualnie, co może prowadzić do nieprecyzyjnego wyznaczenia długości przekątnych odcisków i spękań oraz skrócenia mierzonej drogi przebiegu pęknięcia na skutek założenia prostej ścieżki przebiegu pęknięcia. W związku z tym uzyskane wartości są tylko szacunkowe i mogą służyć jedynie do analizy porównawczej wyników otrzymanych taką samą metodą.

numer wzoru	twórcy	wzór	typ pęknięć
1.	Niihara	$K_{IC} = 0,067 \cdot \left(\frac{E}{H_{\nu}}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \cdot H_{\nu} \cdot a^{0,5}$	środkowe
2.	Anstis	$K_{IC} = 0,016 \cdot \frac{F}{c^{1,5}} \cdot \left(\frac{E}{H_{\nu}}\right)^{0,5}$	środkowe
3.	Evans i	$K_{IC} = 0.0752 \cdot \frac{F}{1}$	środkowe
	Charles	<i>C</i> <sup>1,5</sup>	
4.	Lankford	$K_{IC} = 0.0782 \cdot \left(\frac{E}{H_{\nu}}\right)^{0.4} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1.56} \cdot H_{\nu} \cdot a^{0.5}$	wszystkie
5.	Palmquist	$K_{IC} = 0,018 \cdot H_{v}^{0,6} \cdot E^{0,4} \cdot a \cdot l^{-0,5}$	Palmquista

Tabela 5. Wykaz wzorów wykorzystanych w badaniach do wyznaczenia współczynnika K<sub>IC</sub>

K<sub>IC</sub> – krytyczny współczynnik intensywności naprężeń [MPa·m<sup>-0,5</sup>],

F – siła nacisku [N],

H<sub>v</sub> – twardość Vickersa [GPa],

E – moduł Younga [MPa],

c – długość pęknięcia centralnego [m],

a – długość przekątnej odcisku Vickersa [m],

1 – długość pęknięcia Palmquista [m].

#### 4.2.10.2 Wyznaczanie przewodności otrzymanych kompozytów

Przewodność jest jedną z ważniejszych właściwości kompozytów ceramika – grafen z perspektywy aplikacyjnej. Próbki przed pomiarem były szlifowane na wodnych zawiesinach na bazie węgliku krzemu o różnych wielkościach ziarna w celu uzyskania gładkich i równoległych powierzchni podstaw próbki. Pomiary prowadzono z dodatkową węglową warstwą przewodzącą naniesioną na powierzchnię podstaw próbki. Pomiary oporu elektrycznego przeprowadzono metodą sondy dwupunktowej z użyciem multimetru cyfrowego Keithley 6221/2182A, przy współpracy z mgr inż. Kamilem Dydkiem z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Przewodność elektryczną wyznaczono z następującej zależności:

$$\sigma = \frac{h}{R \cdot S}$$

(Równanie 6)

gdzie:

- $\sigma-przewodność \ elektryczna \ [S/m],$
- h grubość próbki [m],
- R-mierzona rezystancja [ $\Omega$ ],
- $S-powierzchnia kontaktu z elektrodami [m^2].$

## 4.3 Wyniki i dyskusja

## 4.3.1 Funkcjonalizacja tlenku grafenu

W celu zbadania wpływu funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości reologiczne zawiesin koloidalnych w układach ceramika - tlenek grafenu niezbędne było otrzymanie sfunkcjonalizowanego tlenku grafenu. Jako czynnik funkcjonalizujący wybrano glukozaminę. Wybór ten był podyktowany faktem, iż przyłączenie tego typu grup może jednocześnie podnosić stopień dyspersji tlenku grafenu w wodzie oraz przeciwdziałać aglomeracji tlenku grafenu, jak wyjaśniono w Rozdziale 4.1.2. Schemat reakcji funkcjonalizacji przedstawiony jest na Rysunku 30. Przeprowadzona reakcja może być zaliczona do reakcji amidacji mediowanych karboimidem (1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropylo)-karbodiimid, EDCI). Jest to reakcja zaliczana do grupy reakcji substytucji nukleofilowej. W jej wyniku następuje przyłączenie cząsteczki glukozaminy do grupy karboksylowej znajdującej się na powierzchni tlenku grafenu. W pierwszym etapie grupy karboksylowe na powierzchni tlenku grafenu są aktywowane dzięki dodatkowi EDCI i N-hydroksysukcynoimidu (NHS). W drugim etapie reakcji dodatek chlorowodorku glukozaminy i trietyloaminy (TEA) skutkuje amidacją aktywowanych uprzednio grup karboksylowych. Dodatek trietyloaminy jest kluczowy dla przebiegu reakcji gdyż dzięki niemu nieaktywna sól amonowa przechodzi w glukozaminę, która jest wysoce nukleofilową pierwszorzędową aminą. Warunki syntezy zostały opracowane przez dr. inż. Artura Kasprzaka z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej.



Rysunek 30. Schemat reakcji funkcjonalizacji tlenku grafenu.

W celu przeprowadzenia reakcji do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml wprowadzono 89 g zawiesiny tlenku grafenu o stężeniu 0,45 g/dm<sup>3</sup> (400 mg suchego tlenku

grafenu) i rozcieńczono wodą do objętości 200 ml. Następnie, mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków w płuczce ultradźwiękowej przez 10 minut. W kolejnym etapie dodano EDCI w ilości 3,3 mmol i NHS w ilości 8,8 mmol. Mieszaninę następnie mieszano przez 30 minut na mieszadle magnetycznym w temperaturze 20°C. Po wymieszaniu do mieszaniny dodano 3,3 mmol chlorowodorku glukozaminy i 6,6 mmol trietyloaminy i mieszano z szybkością 1200 rpm przez 24 godziny. Otrzymaną zawiesinę odwirowano na wirówce MPW-260R (5000 rpm, 40 min). Uzyskany materiał przemyto kilkukrotnie wodą destylowaną w celu usunięcia reagentów (supernatant był oddzielany od stałego tlenku grafenu przez wirowanie). Produkt był następnie redyspergowany w wodzie do stężenia 4,5 g/dm<sup>3</sup> i przechowywany w ciemnym pojemniku.

# 4.3.2 Charakterystyka tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu

Tlenki grafenu wykorzystane w badaniach zostały poddane szeregowi testów mających na celu określenie ich składu chemicznego oraz potwierdzenie efektywności opracowanej metody funkcjonalizacji tlenku grafenu. Metodykę badawczą opisano w **Rozdziale 4.2.1**.

Skład atomowy tlenków grafenu został przedstawiony w **Tabeli 6**. Na podstawie otrzymanych danych, przy założeniu, że poza badanymi atomami w próbce znajdują się tylko atomy tlenu, można określić stosunek węgla do tlenu w obu materiałach, który wynosi 0,94 i 1,55 odpowiednio dla GO i f-GO. Obecność azotu w składzie atomowym funkcjonalizowanego tlenku grafenu wskazuje na skuteczne wprowadzenie ugrupowań glukozaminowych do tlenku grafenu.

pierwiastek	zawartość molowa w GO [%]	zawartość molowa w f-GO [%]	
С	47,22	54,37	
Ν	0	6,27	
Н	2,35	4,26	

Tabela 6. Wyniki analizy elementarnej dla tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu.

Rysunku 31 przedstawione zostały widma FT-IR Na tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu. Należy zaznaczyć, iż W przypadku funkcjonalizowanego tlenku grafenu obserwowane jest pasmo przy liczbie falowej 1580 cm<sup>-1</sup>, natomiast zanika pasmo obserwowane dla długości fali 1730 cm<sup>-1</sup> odpowiadające za drgania rozciągające wiązania podwójnego C=O. Taka zmiana jest charakterystyczna dla przekształcenia grup karboksylowych w grupy amidowe. Ponadto, w widmie f-GO występują nowe pasma absorbcji, nieobserwowane w przypadku GO dla liczb falowych w przedziale 1120-1020 cm<sup>-1</sup>. Pasma te mogą być przypisane do występujących w strukturze ugrupowań cukrowych. Otrzymane wyniki są spójne z wynikami analizy elementarnej i potwierdzają przyłączenie glukozaminy do powierzchni tlenku grafenu.



Rysunek 31. Widma FT-IR tlenku grafenu (GO) i funkcjonalizowanego tlenku grafenu (f-GO).

**Rysunek 32** przedstawia widma Ramana wykorzystanych w badaniach tlenków grafenu. W obu przypadkach można zaobserwować dwa pasma. Pierwsze, obserwowane przy przesunięciu Ramana około 1600 cm<sup>-1</sup>, jest związane z występowaniem atomów węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup>. Drugie, widoczne przy przesunięciu około 1345 cm<sup>-1</sup>, związane jest z występowaniem atomów węgla o hybrydyzacji sp<sup>3</sup>. Obserwowane zwiększenie intensywności pasma przy przesunięciu 1345 cm<sup>-1</sup>, połączone ze zmniejszeniem intensywności pasma przy 1600 cm<sup>-1</sup> w przypadku f-GO wynika z faktu, iż wprowadzenie cząsteczki glukozaminy do struktury tlenku grafenu wiąże się z wprowadzeniem do materiału dodatkowych atomów węgla o hybrydyzacji sp<sup>3</sup>. Taki wynik jest spójny z wynikami badań FT-IR i analizy elementarnej i potwierdza skuteczność przeprowadzonej funkcjonalizacji.



**Rysunek 32.** Widma spektroskopii Ramana dla tlenku grafenu (GO) i funkcjonalizowanego tlenku grafenu (f-GO).

## 4.3.3 Analiza stabilności zawiesin

Stabilność zawiesin jest kluczowym parametrem przy doborze składu zawiesin ceramicznych. Jednym z mierzonych parametrów, które pozwalają na określenie stabilności zawiesin jest potencjał dzeta. W przypadku zawiesin ceramicznych przyjmuje się powszechnie, że zawiesina jest stabilna gdy wartość bezwzględna potencjału dzeta >20 mV. Zmierzenie wartości potencjału dzeta składników zawiesiny w funkcji pH pozwala na określenie punktu izoelektrycznego (ang. *isoelectric point*, IEP), czyli wartości pH, przy której potencjał dzeta jest równy zero oraz obszarów stabilności, dla których wartość bezwzględna potencjału dzeta przekracza 20 mV. Zbadanie zależności potencjału dzeta od pH jest szczególnie ważne w przypadku koloidalnych układów wieloskładnikowych, gdyż poza określeniem stabilności pozwala to także przewidzieć wzajemne oddziaływania poszczególnych składników zawiesiny ze sobą. Możliwe jest zatem określenie czy wewnątrz zawiesin kilkuskładnikowych następować będzie heterokoagulacja cząstek. Efekt ten pojawia się w sytuacji gdy na

powierzchniach cząstek występują różnoimienne ładunki elektryczne, co jest równoznaczne z posiadaniem wartości potencjału dzeta o przeciwnych znakach. Warto zaznaczyć, że na przebieg zależności potencjału dzeta od pH wpływa również dodatek innych substancji w zawiesinie, zatem konieczne jest uwzględnienie ich obecności przy określaniu zachowania składników masy lejnej oraz optymalizacji jej składu.

W celu określenia stabilności układów koloidalnych przeprowadzono badania potencjału dzeta w funkcji pH dla stosowanych w pracy proszków ceramicznych oraz tlenków grafenu zarówno czystych, jak i z dodatkiem substancji upłynniających. Rozcieńczone zawiesiny tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu zostały oznaczone symbolami GO<sub>(aq.)</sub> i fGO<sub>(aq.)</sub>. Wykaz wykorzystanych zawiesin tlenku cyrkonu i tlenku glinu został przedstawiony odpowiednio w **Tabelach 7 i 8**.

**Tabela 7.** Wykaz zawiesin tlenku cyrkonu (1 g proszku na 250 g wody) wykorzystanych podczas badań stabilności zawiesin.

symbol zawiesiny	tlenek grafenu (2% <sub>obj.</sub> *)	upłynniacz	% <sub>wag.</sub> upłynniacza*	
Z	-	-	-	
Z  0,3DC	-	wodorocytrynian diamonu	0,3	
Z  3DU	-	Duramax D-3005	3	
Z  3PI	-	polietylenoimina	3	
Z  5KL	-	kwas laktobionowy	5	
Z  5KG	-	kwas glukuronowy	5	
Z  2GO	tlenek grafenu	-	-	
Z  2fGO	funkcjonalizowany tlenek grafenu	-	-	
Z  2GO  0,3DC	tlenek grafenu	wodorocytrynian diamonu	0,3	
Z  2fGO  0,3DC	funkcjonalizowany tlenek grafenu	wodorocytrynian diamonu	0,3	

\*w stosunku do masy proszku ceramicznego

symbol zawiesiny	tlenek grafenu (2% <sub>obj.</sub> *)	upłynniacz	% <sub>wag.</sub> upłynniacza*	
А	-	-	-	
A  0,3DC	-	wodorocytrynian diamonu	0,3	
A  3DU	-	Duramax D-3005	3	
A  3PI	-	polietylenoimina	3	
A  5KL	-	kwas laktobionowy	5	
A  5KG	-	kwas glukuronowy	5	
A  2GO	tlenek grafenu	-	-	
A  2fGO	funkcjonalizowany tlenek grafenu	-	-	
A  2GO  0,3DC	tlenek grafenu	wodorocytrynian diamonu	0,3	
A  2fGO  0,3DC	funkcjonalizowany tlenek grafenu	wodorocytrynian diamonu	0,3	

**Tabela 8.** Wykaz zawiesin tlenku glinu (1 g proszku na 250 g wody) wykorzystanych podczas badań stabilności zawiesin.

\*w stosunku do masy proszku ceramicznego

Wyniki pomiarów dla tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu przedstawione są na **Rysunku 33**. Można zaobserwować, iż w przypadku zarówno GO, jak i f-GO, niezależnie od wykorzystanego związku upłynniającego, w całym badanym zakresie pH dyspersje wykazują wartość potencjału dzeta mniejszą niż -20 mV. Taki przebieg zależności potencjału dzeta od pH można wyjaśnić obecnością na powierzchni tlenku grafenu ugrupowań, które w środowisku wodnym mogą dysocjować z odłączeniem jonu oksoniowego, takich jak na przykład grupy karboksylowe. W wyniku takiego procesu na powierzchni cząstek pozostaje niezbilansowany ładunek elektryczny, który jest odpowiedzialny za obserwowane ujemne wartości potencjału dzeta. Na tej podstawie można zakładać, iż zawiesiny te powinny być stabilne w badanym zakresie pH. Należy jednak pamiętać, że wspomniana wcześniej wartość potencjału dzeta, dla której zawiesiny uznawane są za stabilne nie jest wartością absolutną. Faktyczna stabilność zawiesin zależy od wielu parametrów i w przypadku materiału o wysokim stosunku powierzchni do objętości, a zatem również wysokiej energii powierzchniowej, takich jak tlenek grafenu, aglomeracja jest cały czas możliwa.



**Rysunek 33.** Zależność potencjału dzeta od pH dla tlenku grafenu (a) i funkcjonalizowanego tlenku grafenu (b).

Wyniki pomiarów dla tlenku cyrkonu przedstawione zostały na Rysunku 34. Można zaobserwować, że dla czystego tlenku cyrkonu, bez dodatku upłynniacza, punkt izoelektryczny znajduje się przy pH około 7,9. Taka wartość potencjału dzeta jest wyższa niż ta podawana w doniesieniach literaturowych, co może wynikać z obecności dodatków wykorzystywanych przez producenta podczas przygotowania granulatu [163]. W związku z tym zawiesina powinna być niestabilna w zakresie pH od 6 do 9. Sytuacja zmienia się jednak w przypadku wykorzystania substancji upłynniających. Zarówno dodatek wodorocytrynianu diamonu, jak i Duramax'u D-3005, w ilości odpowiednio 0,3 i 3%wag. w stosunku do masy proszku, skutkuje przesunięciem punktu izoelektrycznego w kierunku niższych wartości pH odpowiednio do około 3,3 i 2,3. Występowanie takiego efektu świadczy o tym, iż na powierzchni proszku następuje adsorpcja ujemnie naładowanych jonów wchodzących w skład tych upłynniaczy. Umożliwia to wytworzenie stabilnych zawiesin w obojętnym bądź zasadowym pH. W połączeniu z faktem, że zawiesiny tlenku grafenu posiadają ujemny potencjał dzeta w całym mierzonym zakresie pH wskazuje to, że dla zawiesin przygotowanych z dodatkiem tych upłynniaczy dla pH powyżej punktu izoelektrycznego nie powinno występować zjawisko heterokoagulacji.

Dla zawiesiny z dodatkiem polietylenoiminy (PI) można zaobserwować efekt przesunięcia punktu izoelektrycznego w kierunku wyższych wartości pH. Wynika to z faktu, że dodatek upłynniacza kationowego, jakim jest PI, w ilości 3%<sub>wag.</sub> w stosunku do masy proszku, skutkuje adsorpcją dodatnio naładowanych drobin na powierzchni proszku. W tej sytuacji należy zauważyć, że o ile zawiesiny tlenku cyrkonu powinny być stabilne w pH poniżej

100

9,5, to w przypadku zawiesin z dodatkiem tlenku grafenu powinna następować heterokoagulacja składników zawiesiny.

Analizując zawiesiny z dodatkiem kwasów cukrowych w ilości 5‰<sub>wag.</sub> w stosunku do masy proszku należy zauważyć, iż dodatek kwasu glukuronowego powoduje przesunięcie punktu izoelektrycznego w stronę niższych wartości do pH~4,4. Kwas laktobionowy natomiast nie wpłynął w znaczący sposób na położenie punktu izoelektrycznego zawiesiny z tlenku cyrkonu. Może to wynikać z faktu, iż kwas glukuronowy jako pochodna monosacharydu, posiada mniej rozbudowaną strukturę i niższą masę cząsteczkową niż kwas laktobionowy (pochodna disacharydu). Znaczy to, że taki sam dodatek wagowy kwasu laktobionowego wprowadza do układu mniej grup karboksylowych, które w środowisku wodnym dysocjują z wytworzeniem ujemnie naładowanych reszt kwasowych. Ponadto, bardziej zabudowana struktura kwasu laktobionowego może zasłaniać znajdującą się w strukturze grupę karboksylową.

Wyniki pomiarów potencjału dzeta w funkcji pH dla wykorzystanego w badaniach proszku tlenku glinu przedstawiono na Rysunku 35. Czysty proszek tlenku glinu, czyli bez dodatku związku upłynniającego, posiada punkt izoelektryczny przy pH około 9, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [163]. Jak można zauważyć, tak jak w przypadku tlenku cyrkonu dodatek DC w ilości 0,3%wag. i DU w ilości 3%wag. w stosunku do masy proszku skutkuje przesunięciem punktu izoelektrycznego w kierunku niższych wartości pH. Dla proszku tlenku glinu z dodatkiem DC punkt izoelektryczny jest obserwowany przy pH około 5,7, w przypadku DU punkt izoelektryczny znajduje się przy wartości pH~3,1. Widać zatem, że te związki upłynniające zachowują tendencję do obniżania pH punktu izoelektrycznego obserwowaną dla zawiesin opartych na tlenku cyrkonu. Ze względu na fakt, że dla proszku tlenku glinu punkt izoelektryczny znajduje się przy wyższych wartościach pH, w przypadku tlenku glinu z dodatkiem DC położenie punktu izoelektrycznego pozwala założyć, że zawiesiny będą stabilne dopiero w zasadowym pH > 9. Należy zauważyć, iż dodatek pozostałych związków upłynniających nie skutkował przesunięciem punktu izoelektrycznego. W przypadku PI może to wynikać z niewystarczającej mocy zasadowej, skutkującej odwróceniem reakcji hydrolizy w tak wysokim pH. Efektem tego jest wyrównanie niezbilansowanego ładunku elektrycznego kationów PI. Z tego powodu adsorpcja cząsteczek polietylenoiminy na powierzchni proszku nie wpływa na wartość ładunku powierzchniowego. W przypadku kwasów cukrowych brak zmian w wartości pH punktu izoelektrycznego może być tłumaczona analogicznie do wyjaśnienia przedstawionego dla układu Z 5KL.



**Rysunek 34.** Potencjał dzeta w funkcji pH zawiesin tlenku cyrkonu bez substancji stabilizujących (a) oraz z dodatkiem: 0,3%<sub>wag.</sub> wodorocytrynianu diamonu (b), 3%<sub>wag.</sub> upłynniacza Duramax D-3005 (c), 3%<sub>wag.</sub> polietylenoiminy (d), 5%<sub>wag.</sub> kwasu glukuronowego (e), 5%<sub>wag.</sub> kwasu laktobionowego (f) (w stosunku do masy proszku ceramicznego).



**Rysunek 35.** Potencjał dzeta w funkcji pH zawiesin tlenku glinu bez substancji stabilizujących (a) oraz z dodatkiem:  $0,3\%_{wag.}$  wodorocytrynianu diamonu (b),  $3\%_{wag.}$  upłynniacza Duramax D-3005 (c),  $3\%_{wag.}$  polietylenoiminy (d),  $5\%_{wag.}$  kwasu glukuronowego (e),  $5\%_{wag.}$  kwasu laktobionowego (f) (w stosunku do masy proszku ceramicznego).

Wykonane zostały również badania stabilności zawiesin proszków ceramicznych z dodatkiem tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu. Badania te zostały przeprowadzone dla czystych proszków oraz proszków z dodatkiem najczęściej używanego

w badaniach upłynniacza – wodorocytrynianu diamonu. Wyniki wykonanych pomiarów dla układów bazujących na tlenku cyrkonu i tlenku glinu przedstawione zostały odpowiednio na **Rysunku 36 i 37**. Można zaobserwować, że w przypadku wszystkich zawiesin z dodatkiem GO lub f-GO przebieg krzywych jest podobny do tych obserwowanych dla analogicznych zawiesin bez dodatku tlenku grafenu. We wszystkich przypadkach obserwowane jest jedynie nieznaczne (o maksymalnie 0,5) przesunięcie pH punktu izoelektrycznego zawiesin w kierunku niższych wartości pH. Oznacza to, iż w związku ze zdecydowaną przewagą udziału proszku ceramicznego w zawiesinie jego ładunek powierzchniowy stanowi znaczną większość ładunku w dyspersji. Otrzymane zależności nie pozwalają zatem na jednoznaczne określenie, czy zjawisko heterokoagulacji występuje.



**Rysunek 36.** Potencjał dzeta w funkcji pH zawiesin tlenku cyrkonu z dodatkiem  $2\%_{obj.}$  (w stosunku do objętości proszku ceramicznego) tlenku grafenu (a, c) i funkcjonalizowanego tlenku grafenu (b, d) bez dodatku upłynniacza (a, b) i z dodatkiem  $0,3\%_{wag.}$  wodorocytrynianu diamonu (c, d) (w stosunku do masy proszku ceramicznego).

Wartości pH punktów izoelektrycznych zawiesin proszków ceramicznych zostały zestawione w **Tabeli 9**. Wyniki te świadczą, iż odpowiedni dobór upłynniacza pozwala kontrolować w szerokim zakresie przebieg krzywych zależności potencjału dzeta od pH. W połączeniu z faktem, iż tlenki grafenu pozostają naładowane ujemnie w całym zakresie pH dobór odpowiedniego upłynniacza pozwala na kontrolę nad charakterem oddziaływań elektrostatycznych zachodzących pomiędzy tymi proszkami. Właściwy dobór rodzaju oddziaływań ma zaś olbrzymie znaczenie dla właściwości zawiesin i otrzymywanych z nich kompozytów. Występowanie efektu heteroagregacji może skutkować uzyskaniem bardziej jednorodnego rozmieszczenia cząstek fazy wzmacniającej w kompozycie ale również zwiększać lepkość zawiesin. Ocena jaki rodzaj oddziaływań jest najkorzystniejszy w przypadku zawiesin proszek ceramiczny – tlenek grafenu została przeprowadzona w **Rozdziale 4.3.4**, na podstawie właściwości reologicznych zawiesin otrzymanych w obu przypadkach.



**Rysunek 37.** Potencjał dzeta w funkcji pH zawiesin tlenku glinu z dodatkiem tlenku grafenu (a, c) i funkcjonalizowanego tlenku grafenu (b, d) bez dodatku upłynniacza (a, b) i z dodatkiem wodorocytrynianu diamonu jako upłynniacza (c, d).

	-	0,3DC	3DU	3PI	5KG	5KL
Z	7,9	3,3	2,3	9,7	4,4	7,3
Α	9,0	5,7	3,1	9,4	8,4	8,3

**Tabela 9.** Położenie punktów izoelektrycznych zawiesin proszków ceramicznych w zależności od wykorzystanego upłynniacza.

# 4.3.4 Wpływ funkcjonalizacji tlenku grafenu na właściwości reologiczne jego zawiesin.

Zawiesiny tlenku grafenu (GO) i funkcjonalizowanego tlenku grafenu (f-GO) stanowią jeden z podstawowych składników układów wykorzystywanych w niniejszych badaniach i z tego względu ich właściwości reologiczne mają znaczący wpływ na proces formowania. Na Rysunku 38 przedstawione zostały krzywe płynięcia zawiesin GO i f-GO o stężeniu tlenku grafenu 1,5% wag., oznaczone odpowiednio GO(aq) i fGO(aq). Stężenie to odpowiada 2%<sub>obi</sub>, tlenku grafenu w stosunku do objętości proszku ceramicznego w dyspersjach ceramika – grafen. Można zauważyć, iż dla całego mierzonego zakresu szybkości ścinania obie zawiesiny wykazują podobny przebieg krzywych płynięcia. W obu przypadkach zawiesiny wykazują nieznacznie tiksotropowy charakter. Wartości naprężenia ścinającego obserwowane dla zawiesiny funkcjonalizowanego tlenku grafenu są jednak znacznie wyższe od tych obserwowanych dla zawiesiny niefunkcjonalizowanego tlenku grafenu (około 4 razy wyższe przy szybkości ścinania 1 s<sup>-1</sup> (odpowiednio 22 i 91 Pa·s dla GO<sub>(aq)</sub> i fGO<sub>(aq)</sub>)). Znacznie wyższą lepkość zawiesiny fGO<sub>(aq)</sub> (Rysunek 43) można tłumaczyć faktem, że płatki f-GO są mniej zaglomerowane niż płatki GO, co potwierdzają badania rozkładu wielkości cząstek przedstawione w Rozdziale 4.1.1. Ze względu na niższy stopień aglomeracji płatków funkcjonalizowanego tlenku grafenu w zawiesinie fGO(aq) będzie występowało więcej swobodnych cząstek niż w zawiesinie GO<sub>(aq)</sub> o takim samym udziale tlenku grafenu, a zatem zmniejszają się średnie odległości pomiędzy cząstkami w zawiesinie. Dodatkowo, w związku z występowaniem ułożonych prostopadle do powierzchni tlenku grafenu grup glukozaminowych, zwiększa się obszar interakcji pojedynczego płatka tlenku grafenu ze sobą i z innymi składnikami zawiesiny. Efekty te przedstawiono schematycznie na Rysunku 39 dla zawiesiny wykorzystywanej w formowaniu kompozytów ceramika - grafen. W związku z omówionymi efektami rosna siły oddziaływań pomiędzy czastkami i prawdopodobieństwo wystąpienia zderzeń, co skutkuje zwiększeniem lepkości otrzymywanych zawiesin.



**Rysunek 38.** Krzywe płynięcia wodnych zawiesin tlenku grafenu (GO) i funkcjonalizowanego tlenku grafenu (f-GO) o stężeniu 1,5%<sub>wag.</sub>.



**Rysunek 39.** Schemat oddziaływań GO (a) i f-GO (b) w zawiesinach wykorzystywanych w formowaniu kompozytów ceramika – grafen.

Dla przygotowanych zawiesin przeprowadzono skany amplitudowe i częstotliwościowe, które przedstawiono na **Rysunku 40**. Odkształcenia, dla których wykonano testy amplitudowe zestawiono w **Tabeli 10**. Na podstawie skanów amplitudowych określone zostały obszary liniowej lepkosprężystości (LVER) badanych układów:

- od 0,01 do 0,06% dla zawiesiny GO<sub>(aq)</sub> przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 40%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,01 do 0,16% dla zawiesiny fGO<sub>(aq)</sub> przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 15%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G".

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż w przypadku układu opartego na funkcjonalizowanym tlenku grafenu zakres liniowej lepkosprężystości jest szerszy. Może to świadczyć o większej trwałości wewnętrznej struktury, a co za tym idzie większej sile wzajemnych oddziaływań składników zawiesiny. Potwierdza to zatem wnioski wysunięte na podstawie krzywych płynięcia. Większy zakres dominacji modułu zachowawczego może wynikać z faktu, że w przypadku bardziej zaglomerowanych, a co za tym idzie większych cząstek, ich orientacja zgodnie z kierunkiem siły wymaga przyłożenia większej siły niż w przypadku cząstek f-GO.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że zarówno moduł zachowawczy G', jak i stratności G" jest wyższy dla zawiesiny fGO<sub>(aq)</sub>. Przy częstotliwości 1 Hz moduły te są odpowiednio około 6 i 9 razy wyższe dla zawiesiny fGO<sub>(aq)</sub> w porównaniu z zawiesiną GO<sub>(aq)</sub>. Świadczy to o tym, że oddziaływania w dyspersji fGO<sub>(aq)</sub> są zdecydowanie silniejsze. Można również zaobserwować, że zależności pomiędzy wartościami modułu zachowawczego i modułu stratności, a częstotliwością kształtują się podobnie dla obydwu układów. W obu przypadkach moduł stratności pozostaje na podobnym poziomie w całym mierzonym zakresie częstotliwości (odpowiednio 90 i 500 Pa dla zawiesiny GO<sub>(aq)</sub> i fGO<sub>(aq)</sub>). Moduł zachowawczy natomiast rośnie dla wyższych wartości częstotliwości (powyżej 2,5 Hz), a zatem wraz z rosnącą szybkością ścinania. Takie zachowanie może być tłumaczone poprzez zwiększone prawdopodobieństwo wystąpienia zderzeń między cząstkami zawiesiny.


**Rysunek 40.** Skany amplitudowe (a, b) i częstotliwościowe (c, d) wodnych zawiesin tlenku grafenu  $(GO_{(aq)})$  (a, c) i funkcjonalizowanego tlenku grafenu (f- $GO_{(aq)}$ ) (b, d).

Tabela 10.	Wartości	odkształcenia,	dla któr	ych w	ykonano	skany	częstotliwościowe.
						~	E C

próbka	wartość odkształcenia [%]
GO(aq)	0,5
fGO <sub>(aq)</sub>	0,5

# 4.3.5 Badania właściwości reologicznych zawiesin stosowanych w odlewaniu z gęstwy

Jednymi z ważniejszych parametrów w kontekście wykorzystania zawiesin w procesie formowania z układów koloidalnych są ich właściwości reologiczne. Właściwości te odpowiadają za zachowanie płynów podczas wlewania do form. Z tego względu to właśnie od tych parametrów zależy dokładność wypełnienia form przez masę ceramiczną, a co za tym idzie jakość odwzorowania kształtu wykonanego odlewu oraz jego kompletność (np. brak pęcherzyków powietrza wewnątrz półfabrykatu). Do najważniejszych parametrów reologicznych zaliczane są: zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (tzw. krzywa płynięcia), która określa jak duże siły są potrzebne, aby wprawić płyn w ruch o określonej szybkości oraz właściwości lepkosprężyste płynu, opisujące w jaki sposób rozpraszane są siły działające na dany płyn. W niniejszym rozdziale opisane zostaną właściwości reologiczne płynów wykorzystywanych przy formowaniu materiałów ceramika – grafen metodą odlewania z gęstwy.

W tym etapie badań postanowiono określić wpływ dodatku tlenku grafenu na właściwości reologiczne zawiesin wykorzystywanych do formowania materiałów ceramicznych. W tym celu przygotowano zawiesiny tlenku cyrkonu i tlenku glinu upłynnione za pomocą 0,3‰wag. DC oraz analogiczne zawiesiny z dodatkiem 0,7 i 2‰obj. GO i f-GO w stosunku do proszku ceramicznego. W przypadku zawiesin tlenku glinu z dodatkiem 2%<sub>obi.</sub> GO lub f-GO zaobserwowano silną heterokoagulację składników masy, co widoczne jest na **Rysunku 41a**. Heterokoagulacja może być wynikiem tego, że w pH zawiesiny potencjał dzeta proszku ceramicznego powinien być bliski zera, a zatem cząstki proszku ceramicznego i tlenku grafenu nie są obdarzone jednoimiennymi ładunkami. W związku z tym nie występują siły odpychania elektrostatycznego, które mogłyby niwelować oddziaływania przyciągające występujące w tym układzie. Fakt, że taki silny efekt jest obserwowany jedynie w przypadku zawiesin o większej zawartości tlenku grafenu można wyjaśnić tym, że w przypadku zawiesin o mniejszej zawartości tlenku grafenu jego udział objętościowy jest niewystarczający aby spowodować połączenie mniejszych heteroaglomeratów i wytworzyć widoczny tzw. gołym okiem efekt makroskopowy. Z tego względu w przypadku tlenku glinu zdecydowano się na przygotowanie analogicznych zawiesin o pH=10,5 (dodatek wodnego roztworu amoniaku). Dzięki temu przeciwdziałano heterokoagulacji, czego efekty są przedstawione na Rysunku 41b. Symbole wykorzystanych w tej części badań zawiesin tlenku cyrkonu i glinu z ich składami przedstawione są odpowiednio w Tabeli 11 i 12.

Hq	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
udział upłynniacza** [‰ <sup>wag.</sup> ]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	З	1,5	З	З	З	5	5
wykorzystany związek upłynniający	wodorocytrynian diamonu	wodorocytrynian diamonu	wodorocytrynian diamonu	wodorocytrynian diamonu	wodorocytrynian diamonu	polietylenoimina	Duramax D-3005	Duramax D-3005	kwas laktobionowy	kwas glukuronowy	kwas laktobionowy	kwas glukuronowy
udział tlenku grafenu* [‰ <sub>obj.</sub> ]	I	0,7	0,7	2	2	2	2	2	2	2	2	2
wykorzystany tlenek grafenu	I	tlenek grafenu	funkcjonalizowany tlenek grafenu	tlenek grafenu	funkcjonalizowany tlenek grafenu	funkcjonalizowany tlenek grafenu	funkcjonalizowany tlenek grafenu	funkcjonalizowany tlenek grafenu	funkcjonalizowany tlenek grafenu	funkcjonalizowany tlenek grafenu	funkcjonalizowany tlenek grafenu	funkcjonalizowany tlenek grafenu
udział proszku ceramicznego [% <sub>obj.</sub> ]	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
symbol zawiesiny	25Z  0,3DC	25Z  0,7GO  0,3DC	25Z  0,7fGO  0,3DC	25Z  2GO  0,3DC	25Z  2fGO  0,3DC	25Z  2fGO  3PI	25Z  2fGO  1,5DU	25Z  2fGO  3DU	25Z  2fGO  3KL	25Z  2fGO  3KG	25Z  2fGO  5KL	25Z  2fGO  5KG

Tabela 11. Składy zawiesin tlenku cyrkonu wykorzystane w odlewaniu z gęstwy (slip casting).

\* w stosunku do objętości proszku \*\* w stosunku do masy proszku

tsting).
(slip co
gęstwy
lewaniu z
ane w od
ykorzyst
ı glinu w
ı tlenku
zawiesin
. Składy
12
Tabela

symbol zawiesiny	udział proszku ceramicznego [‰ <sub>obj</sub> ]	wykorzystany tlenek grafenu	udział tlenku grafenu* [‰ <sub>obj.</sub> ]	wykorzystany związek upłynniający	udział upłynniacza** [% <sup>wag.</sup> ]	Hq
25A  0,3DC	25	1	I	wodorocytrynian diamonu	0,3	6,0
25A  0,7GO  0,3DC	25	tlenek grafenu	0,7	wodorocytrynian diamonu	0,3	6,0
25A  0,7fGO  0,3DC	25	funkcjonalizowany tlenek grafenu	0,7	wodorocytrynian diamonu	0,3	6,0
25A  2GO  0,3DC	25	tlenek grafenu	2	wodorocytrynian diamonu	0,3	6,0
25A  2fGO  0,3DC	25	funkcjonalizowany tlenek grafenu	2	wodorocytrynian diamonu	0,3	6,0
25A  0,3DC  NH	25	ı	2	wodorocytrynian diamonu	0,3	10,5
25A  0,7GO  0,3DC  NH	25	tlenek grafenu	0,7	wodorocytrynian diamonu	0,3	10,5
25A  0,7fGO  0,3DC  NH	25	funkcjonalizowany tlenek grafenu	0,7	wodorocytrynian diamonu	0,3	10,5
25A  2GO  0,3DC  NH	25	tlenek grafenu	2	wodorocytrynian diamonu	0,3	10,5
25A  2fGO  0,3DC  NH	25	funkcjonalizowany tlenek grafenu	2	wodorocytrynian diamonu	0,3	10,5
25A  2fGO  1,5DU	25	funkcjonalizowany tlenek grafenu	2	Duramax D-3005	1,5	6,0

\* w stosunku do objętości proszku \*\* w stosunku do masy proszku



**Rysunek 41.** Masa 25A| 2fGO| 0,3DC (a) i 25A| 2fGO| 0,3DC| NH (b) po wymieszaniu w młynie planetarno-kulowym.

### 4.3.5.1 Wpływ dodatku tlenku grafenu na właściwości reologiczne zawiesin na bazie tlenku cyrkonu

Krzywe płynięcia układów opartych na tlenku cyrkonu przedstawiono na Rysunku 42. Należy zaznaczyć, iż w związku z niską lepkością układu bez dodatku tlenku grafenu pomiar w układzie płytka-płytka może prowadzić do powstawania artefaktów, w szczególności przy niskich szybkościach ścinania. W przypadku wykonanego pomiaru takie artefakty obserwowane są dla szybkości ścinania poniżej 1 s<sup>-1</sup>. Z tego względu, pomimo przedstawienia zależności dla całego zakresu pomiarowego, w przypadku zawiesiny 25Z|0,3DC analizie zostanie poddany jedynie fragment krzywej powyżej 1 s<sup>-1</sup>. Można zaobserwować, że dodatek zarówno GO, jak i f-GO skutkuje zwiększeniem wartości naprężenia działającego na zawiesiny podczas ścinania. Otrzymane wyniki wskazują jednak, że funkcjonalizacja tlenku grafenu nie wpływa w znaczący sposób na przebieg krzywych płynięcia i wszystkie zawiesiny są płynami rozrzedzanymi ścinaniem. Zarówno w przypadku dodatku 0,7, jak i 2%<sub>obj.</sub> tlenku grafenu przebieg krzywych z dodatkiem f-GO nie różni się zauważalnie od tego dla mas z dodatkiem GO. Dodatkowo, dla zawiesin 25Z| 0,3DC i 25Z| 0,7GO| 0,3DC zaobserwować można obszary, w których wykazują one właściwości tiksotropowe. Układ 25Z 0,3DC wykazuje właściwości tiksotropowe w całym mierzonym zakresie, a dla zawiesiny 25Z| 0,7GO| 0,3DC można zaobserwować właściwości tiksotropowe w zakresie od 0,1 do 1,8 s<sup>-1</sup>. W przypadku zawiesiny 25Z 0,7GO 0,3DC występowanie tego obszaru może być związane z orientacją tlenku grafenu wzdłuż kierunku ścinania dopiero przy

113

wyższych szybkościach. Sprawia to, że do momentu osiągnięcia szybkości ścinania pozwalającej na orientację tlenku grafenu obserwowane wartości naprężenia ścinającego są wyższe w związku z większą szansą zderzenia pomiędzy płatkami tlenku grafenu w układzie.



Rysunek 42. Krzywe płynięcia w układach 25Z i 0,3DC z dodatkiem i bez dodatku GO/f-GO.

Na **Rysunku 43** zestawione zostały lepkości przygotowanych zawiesin przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> wyznaczone podczas procesu zwiększania szybkości ścinania. W przypadku dodatku tlenku grafenu w ilości 0,7%<sub>obj.</sub> lepkość zawiesiny dla szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> rośnie 13,3 (GO) i 14,5 (f-GO) -krotnie względem zawiesiny odniesienia. Masa zawierająca f-GO wykazuje zatem lepkość wyższą o 9% w porównaniu z zawiesiną z GO. W przypadku zawiesin z 2%<sub>obj.</sub> tlenku grafenu lepkość przy tej szybkości ścinania rośnie 365 i 487-krotnie względem zawiesiny referencyjnej dla dodatku odpowiednio GO i f-GO. Dla tych układów większą lepkość wykazuje zawiesina z dodatkiem f-GO, której lepkość jest o około 33% wyższa niż tej z dodatkiem GO. Należy zauważyć, że o ile zawiesiny z dodatkiem f-GO wykazują zauważalnie wyższą lepkość niż te z GO, jest to różnica zdecydowanie mniejsza niż w przypadku zawiesin bez dodatku proszku ceramicznego, gdzie różnica w lepkości przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> sięgała 270%. Biorąc pod uwagę, że lepkość zawiesin GO<sub>(aq)</sub> i 25Z| 2GO| 0,3DC są porównywalne (wynoszą odpowiednio 3,06 i 3,15 Pa·s) można wnioskować, iż lepkość w układach opartych o niefunkcjonalizowany tlenek grafenu jest efektem zjawisk zachodzących między cząstkami tlenku grafenu. Wprowadzenie tlenku cyrkonu nie powoduje znaczącej zmiany lepkości układu. Inaczej sprawa ma się dla funkcjonalizowanego tlenku grafenu. W tym przypadku zawiesina zawierająca tlenek cyrkonu i związek upłynniający charakteryzuje się znacznie niższą lepkością niż zawiesina czystego f-GO. Może to świadczyć o adsorpcji cząstek tlenku cyrkonu na powierzchni f-GO za pośrednictwem grup glukozowych znajdujących się przy powierzchni f-GO. To, z kolei, może skutkować ograniczeniem oddziaływania wspomnianych grup między sobą i w efekcie zmniejszeniem lepkości otrzymanych zawiesin.



**Rysunek 43.** Wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> wybranych zawiesin na bazie tlenku cyrkonu i referencyjnych zawiesin GO<sub>(aq)</sub> i fGO<sub>(aq)</sub>.

Dla dyspersji 25Z| 0,3DC; 25Z| 2GO| 0,3DC i 25Z| 2fGO| 0,3DC przeprowadzone zostały skany amplitudowe w celu określenia obszarów liniowej lepkosprężystości. Skany amplitudowe i częstotliwościowe dla tych zawiesin zostały przedstawione na **Rysunku 44**. Wartości odkształcenia z zakresu LVER, dla których przeprowadzono skany częstotliwościowe przedstawione zostały w **Tabeli 13**. Zakresy przedstawiały się następująco:

 od 0,01 do 0,8% dla zawiesiny 25Z| 0,3DC przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 1,26%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",

- od 0,01 do 0,8% dla zawiesiny 25Z| 2GO| 0,3DC przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 25%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,01 do 0,6% dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 32%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G".

Można zaobserwować, że we wszystkich trzech przypadkach zakres liniowości właściwości lepkosprężystych jest podobny. Warto zauważyć, że w przypadku zawiesin 25Z 2GO 0,3DC i 25Z 2fGO 0,3DC zakres ten jest zdecydowanie większy niż w przypadku zawiesin tlenku grafenu (Rozdział 4.3.4). Może to świadczyć o tym, że zakres liniowej lepkosprężystości związany z oddziaływaniami cząstek tlenku cyrkonu jest większy i maskuje węższy obszar LVER tlenku grafenu. Powyższe wyjaśnienie uzasadnia też fakt, że dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC zakres LVER kończy się przy niższej wartości odkształcenia. Postulowane na podstawie krzywych płynięcia zawiesin oddziaływania tlenek cyrkonu – funkcjonalizowany tlenek grafenu mogą skutkować zmniejszeniem ilości oddziaływań pomiędzy cząstkami ZrO2 i tym samym zwężeniem zakresu LVER. Zdecydowanie wyższe wartości odkształcenia, dla których zaczyna dominować moduł stratności, wynikają z większego prawdopodobieństwa zderzeń pomiędzy dużymi płytkami tlenku grafenu. Na podstawie wykonanych pomiarów skany częstotliwościowe dla wszystkich trzech zawiesin wykonano przy odkształceniu równym 0,5%.

Tabela	13.	Wartości	odkształcenia,	dla k	ctórych	przeprowadzono	skany	częstotliwościowe	zawiesin
tlenku c	yrko	onu upłyni	nionych wodoro	cytry	nianem	diamonu z i bez o	dodatkı	u 2‰ <sub>obj.</sub> GO/f-GO.	

próbka	wartość odkształcenia [%]
25Z  0,3DC	0,5
25Z  2GO  0,3DC	0,5
25Z  2fGO  0,3DC	0,5



**Rysunek 44.** Skany amplitudowe (a, c, e) i częstotliwościowe (b, d, f) zawiesin 25Z|0,3DC (a, b), 25Z|2GO|0,3DC (c, d) i 25Z|2fGO|0,3DC (e, f).

Dla wszystkich trzech zawiesin obserwowana jest znaczna dominacja właściwości sprężystych nad lepkimi w całym zakresie częstotliwości. W przypadku zawiesiny 25Z| 0,3DC obserwowany jest wzrost obu modułów wraz ze wzrostem wartości częstotliwości. Dla masy 25Z| 2GO| 0,3DC widoczny jest przebieg zbliżony do tego dla zawiesiny GO<sub>(aq)</sub>. Tak jak w przypadku zawiesiny GO<sub>(aq)</sub> zawiesina 25Z| 2GO| 0,3DC wykazuje wzrost modułu sprężystości wraz z rosnącą częstotliwością. Ponadto, w przeciwieństwie do zawiesiny tlenku grafenu, obserwowany jest również nieznaczny wzrost wartości modułu lepkości. Może być to

związane z wpływem obecności cząstek ceramicznych, gdyż zawiesina bez dodatku tlenku grafenu również wykazuje wzrost modułu lepkości wraz z rosnącą częstotliwością. Powyższe zależności przedstawiają się podobnie dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC, czyli z dodatkiem funkcjonalizowanego tlenku grafenu. W tym przypadku jednak wzrost wartości modułów sprężystości i lepkości jest zdecydowanie wyższy niż dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3 DC. Może to być tłumaczone poprzez silniejsze oddziaływania proszek ceramiczny – funkcjonalizowany tlenek grafenu skutkujące większym wpływem obu faz na właściwości reologiczne otrzymywanych układów koloidalnych. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dodatek tlenku grafenu skutkuje znacznym zwiększeniem siły oddziaływań wewnątrz płynów. Dodatek tlenku grafenu zwiększa wartość modułu zachowawczego i stratności odpowiednio 4200 i 680-krotnie (przy częstotliwości 1 Hz). W przypadku funkcjonalizowanego tlenku grafenu zmiany te są jeszcze większe. Moduły G' i G" wzrastają odpowiednio 6700 i 1500-krotnie (1 Hz). Taki wzrost właściwości lepkosprężystych jest spowodowany silnymi oddziaływaniami tlenku grafenu. Potwierdzają to wyniki uzyskane dla zawiesin bez dodatku proszku ceramicznego, dla których otrzymane wartości modułów zachowawczego i stratności są jeszcze wyższe. Zestawienie wartości modułu zachowawczego i stratności dla omawianych zawiesin przy częstotliwości 1 Hz przedstawiono na Rysunku 45. Dla zawiesiny 25Z 2GO 0,3DC wartości modułu sprężystości i lepkości przy częstotliwości 1 Hz są odpowiednio 3 i 2 razy niższe niż dla zawiesiny GO<sub>(aq)</sub>. W przypadku zawiesiny 25Z 2GO 0,3DC spadek wartości modułów sprężystości i lepkości jest jeszcze wyraźniejszy. Wartości te zmniejszają się odpowiednio 11 i 8 razy w porównaniu do zawiesiny fGO<sub>(aq)</sub>. Świadczy to o tym, że tlenek grafenu wchodzi w interakcje z tlenkiem cyrkonu, co skutkuje zmniejszeniem ilości oddziaływań płatków tlenku grafenu ze sobą. Ze względu na fakt, że spadek siły oddziaływań jest zdecydowanie większy w przypadku zawiesin bazujących na funkcjonalizowanym tlenku grafenu można wnioskować, że tworzy on mocniejsze oddziaływania z proszkiem ceramicznym niż niefunkcjonalizowany tlenek grafenu.



**Rysunek 45.** Wartości modułu zachowawczego (G') i stratności (G'') przy częstotliwości 1 Hz układów z tlenkiem cyrkonu i wodorocytrynianem diamonu.

## 4.3.5.2 Wpływ doboru związku upłynniającego na właściwości reologiczne zawiesin na bazie tlenku cyrkonu

Dobór związku upłynniającego jest kluczowym procesem z perspektywy właściwości reologicznych otrzymywanych zawiesin. Jak przedstawiono w **Rozdziale 4.3.3** wraz ze zmianą związku upłynniającego przesuwa się położenie punktu izoelektrycznego, a zatem zmienia się wartość ładunku powierzchniowego cząstek zawiesiny i występujące w zawiesinie oddziaływania. Ma to znaczący wpływ na wartość lepkości i inne właściwości reologiczne zawiesin.

W związku z tym, w ramach niniejszej pracy przebadany został szereg związków upłynniających w dyspersjach zawierających 25%<sub>obj.</sub> tlenku cyrkonu i 2%<sub>obj.</sub> f-GO w stosunku do objętości proszku ceramicznego. Krzywe płynięcia dla przebadanych układów przedstawione są na **Rysunku 46**, zaś na **Rysunku 47** przedstawiono wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup>. Należy zaznaczyć, że w przypadku zawiesin 25Z| 2fGO| **3PI**; 25Z| 2fGO| **3KG**; 25Z| 2fGO| **5KG**; 25Z| 2fGO| **3KL** i 25Z| 2fGO| **5KL** wystąpiła koagulacja mas po mieszaniu. W związku z tym należy mieć na uwadze, że pomiary przeprowadzone dla wymienionych zawiesin są obarczone dużym błędem. Koagulację zawiesin można wyjaśnić na podstawie wyników badań potencjału dzeta tlenku cyrkonu z dodatkiem polietylenoiminy, kwasu laktobionowego i kwasu glukuronowego. Łatwo zauważyć, że są to układy, które w pH

przygotowanych zawiesin charakteryzują się dodatnim lub bliskim zeru ładunkiem elektrycznym. Dla tych układów istnieje zatem możliwość heterokoagulacji pomiędzy ujemnie naładowanym f-GO i naładowanym dodatnio ZrO2. Tworzące się silne wiązania elektrostatyczne w połączeniu z dużymi rozmiarami płytek tlenku grafenu mogą prowadzić do wytworzenia sieci połączeń pomiędzy cząstkami w układzie i unieruchomienia cząstek wewnątrz układu. Zauważalne jest, że dla wszystkich układów, w których występuje efekt heterokoagulacji, na krzywych płynięcia występuje pętla histerezy. Można wywnioskować, że jest ona związana z odbudową opisanej wcześniej sieci połączeń. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że pętla histerezy jest najmniejsza w przypadku zawiesiny 25Z 2fGO 5KG, dla której potencjał dzeta ZrO2 dla pH zawiesiny jest ujemny, a zatem oddziaływania ZrO2 – f-GO są najsłabsze, co potwierdza przedstawioną teorię. Pozostałe trzy zawiesiny wykazują zdecydowanie niższe wartości naprężenia ścinającego. Wynika to z faktu, że w tych przypadkach cząstki ZrO<sub>2</sub> posiadają jednoimienny ładunek powierzchniowy z cząstkami f-GO. Oddziaływania elektrostatyczne mają zatem charakter odpychający i mogą równoważyć siły innych oddziaływań przyciągających działających wewnątrz tych układów, tym samym obniżając ich lepkość. Można zauważyć, że w przypadku dodatku 1,5 i 3%<sub>wag.</sub> upłynniacza Duramax D-3005 (DU) nie widać znaczących różnic w lepkości tych zawiesin (lepkość przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> wynosiła odpowiednio 6,8 i 6,7 Pa·s). Dla obu mas uzyskane wartości są też wyższe niż dla zawiesiny upłynnionej z wykorzystaniem wodorocytrynianu diamonu (DC) (4,2 Pa·s). Może to być wywołane faktem, że w przypadku upłynniacza wykorzystującego elektrosteryczny mechanizm upłynniania, jak Duramax D-3005, adsorpcja na powierzchni proszku skutkuje osadzeniem łańcuchów polimerowych. Mogą one zwiększać efektywny promień cząstek ceramicznych i tym samym prawdopodobieństwo zderzeń między nimi oraz przeplatać się z płytkami grafenowymi [164].



**Rysunek 46.** Krzywe płynięcia zawiesin tlenku cyrkonu z funkcjonalizowanym tlenkiem grafenu zawierających upłynniacze elektrostatyczne i elektrosteryczne (a) oraz kwasy cukrowe (b).



**Rysunek 47.** Wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> zawiesin tlenku cyrkonu z  $2\%_{obj.}$  f-GO i różnymi związkami upłynniającymi i referencyjnej zawiesiny fGO<sub>(aq)</sub>.

Dla układów 25Z| 2fGO| 3PI; 25Z| 2fGO| 5KG i 25Z| 2fGO| 5KL oraz 25Z| 2fGO| 0,3DC; 25Z| 2fGO| 1,5DU i 25Z| 2fGO| 3DU przeprowadzone zostały również skany amplitudowe i częstotliwościowe, które zostały przedstawione odpowiednio na **Rysunku 48 i 49**. W przypadku zawiesiny 25Z| 2fGO| 3DU skan amplitudowy przedstawiono od wartości 0,2%, ze względu na występowanie licznych artefaktów uniemożliwiających analizę dla niższych wartości odkształcenia. Wybrane na podstawie wyników skanów amplitudowych wartości odkształcenia, dla których przeprowadzone zostały skany częstotliwościowe zestawione zostały w **Tabeli 14**. Na podstawie skanów amplitudowych określono obszary liniowej lepkosprężystości. Zakresy przedstawiały się następująco:

- od 0,01 do 0,03% dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 3PI przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 1,2%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,01 do 0,2% dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 5KG przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 25%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,01 do 0,04% dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 5KL przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 3%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G".

- od 0,01 do 0,6% dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 32%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,01 do 0,13% dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 1,5DU przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 5%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,01 do 8% dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 3DU przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 39%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G".

Należy zauważyć, że w przypadku wszystkich zawiesin, dla których nastąpiła koagulacja (25Z| 2fGO| 3PI; 25Z| 2fGO| 5KG i 25Z| 2fGO| 5KL) zakres liniowej lepkosprężystości jest bardzo wąski. Może to świadczyć o tym, że oddziaływania bliskiego zasięgu tworzące strukturę wewnętrzną zawiesiny są wyjątkowo słabe, zatem potrzebne jest więcej czasu aby odtworzyć strukturę. Potwierdzeniem tego założenia są krzywe płynięcia (Rysunek 46), które wskazują na właściwości tiksotropowe omawianych zawiesin. Trzeba też zauważyć, iż dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 5KG, która wykazywała najsłabsze właściwości tiksotropowe, moduł zachowawczy dominuje nad modułem stratności dla zdecydowanie mniejszego zakresu odkształcenia niż w przypadku pozostałych mas. Może to wynikać z faktu, że w przypadku tej zawiesiny pH było bliskie punktu izoelektrycznego. Skutkiem tego jest fakt, że oddziaływania elektrostatyczne dla tej zawiesiny są słabsze, a zatem oddziaływania dalekiego zasięgu będą zrywane przy niższych wartościach odkształcenia. W przypadku trzech zawiesin, dla których nie nastąpiła koagulacja (25Z| 2fGO| 0,3DC; 25Z| 2fGO| 1,5DU i 25Z| 2fGO| 3DU) należy zwrócić uwagę na zawiesinę 25Z| 2fGO| 3DU, dla której zakres LVER jest zdecydowanie szerszy niż pozostałych dwóch. Fakt, że taki efekt zachodzi wyłącznie w przypadku układu o większej zawartości związku upłynniającego o elektrosterycznym mechanizmie upłynniania (Duramax D-3005) może świadczyć o tym, że większy udział łańcuchów polimerowych w zawiesinie skutkuje występowaniem silniejszych oddziaływań z innymi składnikami zawiesiny. Obserwowany szeroki zakres LVER może być odpowiedzialny za pętlę histerezy występującą na krzywej płynięcia zawiesiny 25Z 2fGO 3DU. Może ona być wynikiem wspomnianej struktury i w związku z tym zanika po przekroczeniu wartości szybkości ścinania pozwalającej na zerwanie tworzących jej wiązań.

próbka	wartość odkształcenia [%]
25Z  2fGO  0,3DC	0,5
25Z  2fGO  3PI	0,02
25Z  2fGO  1,5DU	0,025
25Z  2fGO  3DU	0,1
25Z  2fGO  5KG	0,015
25Z  2fGO  5KL	0,04

**Tabela 14.** Wartości odkształcenia, dla których przeprowadzono skany częstotliwościowe zawiesin w układach 25Z| 2fGO + upłynniacz.



**Rysunek 48.** Skany amplitudowe (a, c, e) i częstotliwościowe (b, d, f) zawiesin: 25Z| 2fGO| 3PI (a, b), 25Z| 2fGO| 5KG (c, d) i 25Z| 2fGO| 5KL (e, f)



**Rysunek 49.** Skany amplitudowe (a, c, e) i częstotliwościowe (b, d, f) zawiesin: 25Z| 2fGO| 0,3DC (a, b), 25Z| 2fGO| 1,5DU (c, d) i 25Z| 2fGO| 3DU (e, f)

Biorąc pod uwagę wyniki pomiarów potencjału dzeta przedstawione w **Rozdziale 4.3.3** można zauważyć, że w przypadku zawiesin, dla których na powierzchni wszystkich cząstek występują ładunki ujemne, a więc oddziaływania elektrostatyczne mają charakter odpychający, zarówno moduł sprężystości, jak i lepkości rosną nieznacznie wraz ze wzrostem częstotliwości. Takie zachowanie może wynikać z faktu, że cząstki w zawiesinie potrzebują czasu, aby ułożyć się zgodnie z kierunkiem ścinania. W związku z tym przy niższych częstotliwościach, kiedy cząstki mają wystarczająco dużo czasu aby zorientować się w sposób

minimalizujący opory przepływu, obserwowane wartości modułu zachowawczego i stratności są niższe. Inaczej przedstawia się sytuacja dla układów, w których oddziaływania elektrostatyczne mają charakter przyciągający. W przypadku tych zawiesin oba moduły maleją wraz ze wzrostem częstotliwości. Można to wyjaśniać tym, że oddziaływania elektrostatyczne wymagają przyłożenia większej siły aby je rozerwać, innymi słowy im większa siła działa na zawiesinę, tym większa część wiązań ulegnie zerwaniu.

Należy również zwrócić uwagę na zależności pomiędzy modułami sprężystości i lepkości w przypadku tych układów. Wartości tych modułów dla częstotliwości 1 Hz zostały przedstawione na Rysunku 50. Można zauważyć, że w przypadku wszystkich zawiesin, w których oddziaływania elektrostatyczne miały charakter przyciągający moduły te są zdecydowanie wyższe niż dla pozostałych układów. Rosną one wraz z potencjałem dzeta zmierzonym dla tlenku cyrkonu z tymi związkami upłynniającymi w pH zawiesin. Potwierdza to, że obserwowane wysokie wartości modułu zachowawczego i stratności wynikają z oddziaływań elektrostatycznych występujących w tych układach. W przypadku pozostałych trzech zawiesin wartości modułu zachowawczego i stratności rosną w ciągu 25Z 2fGO 0.3DC  $\rightarrow$  25Z| 2fGO| 1,5DU  $\rightarrow$  25Z| 2fGO| 3DU. Jest to taka sama zależność jak w przypadku naprężenia ścinającego dla niskich wartości szybkości ścinania (Rysunek 46a). Takie wyniki są zatem potwierdzeniem opisanego wcześniej wyjaśnienia zjawisk zaobserwowanych dla krzywych płynięcia i zakresów lepkosprężystości. Na podstawie uzyskanych wyników można też stwierdzić, że w przypadku przygotowanych zawiesin najlepsze właściwości wykazywały te upłynnione wodorocytrynianem diamonu, dlatego w dalszej części pracy wykorzystywane będą zawiesiny z dodatkiem tego związku upłynniającego.



**Rysunek 50.** Wartości modułu zachowawczego i stratności dla częstotliwości 1 Hz w układach 25Z| 2fGO + związki upłynniające.

#### 4.3.5.3 Właściwości reologiczne zawiesin tlenku glinu z tlenkiem grafenu

W przypadku zawiesin z tlenkiem cyrkonu najbardziej korzystne właściwości wykazywały te zawierające wodorocytrynian diamonu (DC) jako związek upłynniający. Na tej podstawie w dalszych badaniach z udziałem tlenku glinu skupiono się na zawiesinach upłynnianych wodorocytrynianem diamonu. Ze względu na inny przebieg krzywej zależności potencjału dzeta od pH poza zawiesinami w pH=6,0 zbadane zostały dodatkowo zawiesiny, dla których pH było stabilizowane na poziomie 10,5 z wykorzystaniem wodnego roztworu amoniaku. Miało to na celu przygotowanie zawiesin w takich warunkach, aby oddziaływania elektrostatyczne tlenek glinu – tlenek grafenu miały charakter odpychający i nie wywoływały heterokoagulacji zawiesin. Krzywe płynięcia dla przygotowanych układów przedstawione są na Rysunku 51. Tak jak wspomniano wcześniej, zawiesiny w układach 25A| 2GO| 0,3DC i 25A| 2fGO| 0,3DC ulegały silnej heterokoagulacji, która uniemożliwiała przeprowadzenie badań właściwości reologicznych. Tak jak w przypadku układów bazujących na tlenku cyrkonu, wraz ze wzrostem zawartości GO lub f-GO wartości naprężenia przy tej samej szybkości ścinania rosną. Zawiesiny bez dodatku GO lub f-GO wykazują właściwości tiksotropowe. Dla zawiesin z dodatkiem 0,7% obj. tlenku grafenu przy pH=10,5 obserwowana jest pętla histerezy, natomiast dla zawiesin o zawartości 2% obi, tlenku grafenu ma on przeważający wpływ na kształt krzywej płynięcia zawiesiny i pętla histerezy zanika. Analizując

dwie zawiesiny o pH=6 można stwierdzić, że szersza pętla histerezy obserwowana jest dla zawiesiny 25A 0,7GO 0,3DC w porównaniu do zawiesiny bez dodatku grafenu. Tiksotropia związana jest najprawdopodobniej ze strukturą tworzącą się w wyniku działania przyciągających oddziaływań elektrostatycznych. W przypadku zawiesiny z dodatkiem funkcjonalizowanego tlenku grafenu nie jest obserwowana analogiczna pętla histerezy. Można to tłumaczyć przez fakt, że funkcjonalizowany tlenek grafenu może ulegać silniejszej adsorpcji na powierzchni tlenku glinu dzięki wprowadzonym grupom glukozowym, przez co tworzące się wiązania tlenek glinu – tlenek grafenu nie ulegają tak łatwemu zerwaniu. Wyniki te można odnieść do badań Lu dla zawiesin tlenku glinu i nanorurek węglowych w wodzie z 10% wagowym dodatkiem glicerolu [164]. W przypadku opisanych przez Lu wyników dla zawiesin o niskiej zawartości nanorurek węglowych (0,14%<sub>obj</sub>) wartość naprężenia przy takiej samej szybkości ścinania maleje nieznacznie w porównaniu do zawiesiny bez dodatku nanorurek węglowych. Dla wyższego udziału (1,3 i 2,6% obj.) nanorurek węglowych w masie, naprężenie rośnie znacząco (o około rząd wielkości dla zawiesiny o zawartości nanorurek węglowych 2,6% obj.). Należy jednak pamiętać, że lepkość zawiesiny nanorurek węglowych o stężeniu 2,6%<sub>obi</sub>, była zdecydowanie niższa niż lepkość zawiesiny tlenku glinu (40%<sub>obi</sub>) bez dodatku nanorurek. Inne zachowanie wykazują badane w pracy zawiesiny z tlenkiem grafenu. Ze względu na inny kształt i wyższy stopień rozwinięcia powierzchni płatków tlenku grafenu w porównaniu z nanorurkami weglowymi, w zawiesinach z ich udziałem materiał weglowy wywiera zdecydowanie większy wpływ na obserwowane właściwości reologiczne. Z tego powodu uwidocznione zostają inne zjawiska niż w przypadku opisywanym we wspomnianej publikacji.



**Rysunek 51.** Krzywe płynięcia zawiesin na bazie tlenku glinu i tlenku grafenu o pH=6,0 (a) i pH=10,5 (b).

Dla układów o zawartości GO lub f-GO 0,7%<sub>obj.</sub> i układów referencyjnych bez dodatku tlenku grafenu przeprowadzono skany amplitudowe i częstotliwościowe (**Rysunek 52 i 53**). Na podstawie wykonanych skanów amplitudowych wyznaczono obszary LVER i określono

wartości odkształcenia, dla których wykonano skany częstotliwościowe (**Tabela 15**). Obszary liniowości przedstawiały się następująco:

- od 0,1 do 0,2% dla zawiesiny 25A| 0,3DC przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 3%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,4% dla zawiesiny 25A| 0,3DC| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 0,8%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,6% dla zawiesiny 25A| 0,7GO| 0,3DC przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 16%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 1,0% dla zawiesiny 25A| 0,7fGO| 0,3DC przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 25%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 1,6% dla zawiesiny 25A| 0,7GO| 0,3DC| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 13%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 2,0% dla zawiesiny 25A| 0,7fGO| 0,3DC| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 13%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G".

Można zaobserwować, że wartości końca obszaru liniowej lepkosprężystości rosły zarówno dla układów o pH=6, jak i pH=10,5 w szeregu zawiesina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  zawiesina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z dodatkiem GO  $\rightarrow$  zawiesina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z dodatkiem f-GO. Dodatkowo, we wszystkich trzech układach dla zawiesin w pH=10,5 obszar LVER kończy się przy wyższych wartościach odkształcenia. Inaczej przedstawiają się wartości, przy których w zawiesinach dominować zaczyna moduł stratności. Wartości te, tak jak w przypadku zakresu liniowej lepkosprężystości, rosną wraz z dodatkiem GO i f-GO, zmiana pH z 6,0 do 10,5 skutkuje jednak spadkiem wartości odkształcenia, do którego dominuje moduł zachowawczy. Pozwala to stwierdzić, że wartości te wykazują analogiczną tendencję do zawiesin opartych na tlenku cyrkonu – wartość odkształcenia końca obszaru LVER rośnie wraz z możliwością tworzenia większej ilości oddziaływań bliskiego zasięgu. Wartość odkształcenia, dla którego przeważać w zawiesinie zaczyna moduł stratności jest zależny od siły przyciągających oddziaływań elektrostatycznych między cząstkami.



**Rysunek 52.** Skany amplitudowe (a, c, e) i częstotliwościowe (b, d, f) zawiesin 25A| 0,3DC (a,b), 25A| 0,7GO| 0,3DC (c, d), 25A| 0,7fGO| 0,3DC (e, f).



**Rysunek 53.** Skany amplitudowe (a, c, e) i częstotliwościowe (b, d, f) zawiesin 25A| 0,3DC| NH (a, b), 25A| 0,7GO| 0,3DC| NH (c, d), 25A| 0,7GO| 0,3DC| NH (e, f).

Tabela 1	5. Wartości	odkształcenia,	dla których	przeprowadzono	skany	częstotliwościowe	zawiesin
w układao	ch 25A  0,3E	DC; 25A  0,7GC	0,3DC i 25	A  0,7fGO  0,3DC	w pH	6,0 lub 10,5.	

próbka	wartość odkształcenia [%]
25A  0,3DC	0,1
25A  0,3DC  NH	0,1
25A  0,7GO  0,3DC	1,0
25A  0,7fGO  0,3DC	1,0
25A  0,7GO  0,3DC  NH	0,5
25A  0,7fGO  0,3DC  NH	1,0

Można zaobserwować, że w przypadku wszystkich zawiesin, z wyjątkiem zawiesiny 25A| 0,7GO| 0,3DC, wartości modułów G' i G" rosną wraz ze zwiększającą się częstotliwością. W przypadku zawiesin bez dodatku grafenu takie zmiany mogą być tłumaczone przez fakt, że wraz ze wzrostem częstotliwości rośnie szybkość ścinania, a więc i szansa na wystąpienie zderzeń pomiędzy cząstkami, co skutkuje wzrostem siły oddziaływań sprężystych w zawiesinie. Dla zawiesin w pH=10,5, gdzie oddziaływania elektrostatyczne mają charakter odpychający, można zaobserwować, że zarówno dla zawiesiny z niefunkcjonalizowanym, jak i funkcjonalizowanym tlenkiem grafenu występuje krytyczna wartość częstotliwości, powyżej której wartość obu modułów gwałtownie rośnie, przy czym moduł zachowawczy rośnie szybciej. W obydwu przypadkach dla punktów krytycznych występuje maksimum wartości kąta fazowego. Może to oznaczać, iż krytyczna wartość częstotliwości jest związana z czasem, poniżej którego płytki GO nie nadążają ułożyć się zgodnie z kierunkiem naprężenia ścinającego przed zmianą kierunku działania naprężenia. W przypadku niezorientowanego tlenku grafenu prawdopodobieństwo zderzeń pomiędzy cząstkami tlenku grafenu znacząco rośnie, co skutkuje wzrostem modułu sprężystości zawiesiny. Fakt występowania wcześniej wspomnianego maksimum kata fazowego dla punktu krytycznego potwierdza przedstawioną teorię, gdyż dla krytycznej częstotliwości powinna zachodzić reorganizacja pomiędzy struktura zorientowanego i niezorientowanego tlenku grafenu. Powstaje zatem sytuacja, w której zerwane są zarówno wiązania występujące w jednej, jak i drugiej strukturze, a zatem udział oddziaływań sprężystych w zawiesinie znacząco maleje. Aby wytłumaczyć zachowanie zawiesiny 25A | 0,7GO | 0,3DC należy zwrócić uwagę, że wartości modułów w jej przypadku są zdecydowanie wyższe (o prawie 2 rzędy wielkości) niż pozostałych zawiesin przy tym pH. Taki charakter przebiegu tej krzywej może być wywołany przez przyciągający charakter oddziaływań elektrostatycznych tlenek glinu - tlenek grafenu przy tym pH. Skutkuje to wytworzeniem sieci oddziaływań elektrostatycznych, które są zrywane wraz z rosnącą szybkością ścinania (rosnącą częstotliwością). Fakt, że podobna zależność nie jest obserwowana dla f-GO może być tłumaczony obecnością grup glukozaminy. Mogą one stanowić steryczną barierę, która nie pozwala na zbliżanie się przeciwnie naładowanych cząstek tlenku glinu, a tym samym zmniejsza siłę oddziaływań elektrostatycznych występujących pomiędzy tymi cząstkami. Dzięki temu zawiesina ta przejawia zachowanie zbliżone bardziej do zawiesiny bez dodatku tlenku grafenu.

W celu sprawdzenia możliwości przygotowania stabilnej zawiesiny w układzie 25A|2fGO bez konieczności zmiany pH z wykorzystaniem wodnego roztworu amoniaku przygotowano zawiesinę z dodatkiem upłynniacza Duramax D-3005. Deflokulant ten

przesuwał położenie punktu izoelektrycznego proszku tlenku glinu do niższej wartości (pH=3,1). Uzyskaną krzywą płynięcia przedstawiono na **Rysunku 54**. Dodatkowo, na **Rysunku 55** przedstawiono wartości lepkości dynamicznej przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> dla przedstawionych układów. Zawiesina ta wykazuje podobny przebieg krzywej płynięcia do zawiesin 25A| 2GO| 0,3DC| NH i 25A| 2fGO| 0,3DC| NH, jednak wartości naprężenia i lepkość są w jej przypadku wyższe od pozostałych dwóch zawiesin (około 2 razy w porównaniu do zawiesiny 25A| 2fGO| 0,3DC| NH). Przyczyną wyższych wartości naprężenia zawiesiny zawierającej Duramax D-3005 mogą być, tak jak w przypadku zawiesin opartych na tlenku cyrkonu, oddziaływania płytek tlenku grafenu z zaadsorbowanymi na powierzchni tlenku glinu łańcuchami polimerowymi.



Rysunek 54. Krzywe płynięcia zawiesin tlenku glinu z dodatkiem 2%<sub>obj.</sub> GO/f-GO.



**Rysunek 55.** Wartości lepkości zawiesin tlenku glinu z dodatkiem 2%<sub>obj.</sub> GO lub f-GO i zawiesin referencyjnych przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup>.

W celu potwierdzenia podobieństw w zachowaniu zawiesin tlenku glinu i cyrkonu dla układów 25A 2GO 0,3DC NH; 25A 2fGO 0,3DC NH i 25A 2fGO 1,5DU przeprowadzono skany amplitudowe i częstotliwościowe (**Rysunek 56**). Na podstawie skanów amplitudowych określono obszary lepkosprężystości i wyznaczono zawierające się w nich wartości odkształcenia, dla którego wykonano skany częstotliwościowe (**Tabela 16**). Zakresy LVER przedstawiały się następująco:

- od 0,1 do 0,3% dla zawiesiny 25A| 2GO| 0,3DC| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 13%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,4% dla zawiesiny 25A| 2fGO| 0,3DC| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 10%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,3% dla zawiesiny 25A| 2fGO| 1,5DU przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 25%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G".

W przypadku wszystkich trzech zawiesin zakres LVER jest zbliżony. Większe różnice można zaobserwować w przypadku zakresu dominacji modułu sprężystego. W przypadku zawiesiny 25A 2fGO 1,5DU wartość odkształcenia, dla której zaczyna przeważać moduł

lepkości jest około 2 razy większa niż w przypadku pozostałych dwóch zawiesin. Może to być związane z faktem, że w przypadku tych zawiesin występują łańcuchy polimerowe upłynniacza, które mogą przeplatać się ze sobą [164].



**Rysunek 56.** Skany amplitudowe (a, c, e) i częstotliwościowe (b, d, f) zawiesin 25A| 2GO| 0,3DC| NH (a, b), 25A| 2fGO| 0,3DC| NH (c, d), 25A| 2GO| 3DU (e, f).

**Tabela 16.** Wartości odkształcenia, dla których przeprowadzono skany częstotliwościowe zawiesin 25A| 2GO| 0,3DC| NH, 25A| 2fGO| 0,3DC| NH, 25A| 2fGO| 1,5DU.

próbka	wartość odkształcenia [%]
25A  2GO  0,3DC  NH	0,1
25A  2fGO  0,3DC  NH	0,1
25A  2fGO  1,5DU	0,1

Można zaobserwować, że tak jak w przypadku zawiesin tlenku cyrkonu, dla których nie występowało zjawisko heterokoagulacji, wszystkie zawiesiny tlenku glinu wykazywały właściwości zbliżone do zawiesin GO<sub>(aq)</sub> i fGO<sub>(aq)</sub>. Dla wyższych częstotliwości można natomiast zaobserwować wzrost modułu stratności wynikający z dodatku cząstek tlenku glinu. Wartości modułu zachowawczego i stratności przy częstotliwości 1 Hz dla badanych zawiesin zestawiono na **Rysunku 57**. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku zawiesiny 25A| 2fGO| 0,3DC| NH moduły G' i G" są niższe niż w przypadku zawiesiny 25A| 2GO| 0,3DC| NH, mimo dodatku funkcjonalizowanego tlenku grafenu, którego zawiesina wykazuje zdecydowanie wyższe wartości tych modułów. Oznacza to, iż adsorpcja tlenku glinu na powierzchni f-GO zachodzi jeszcze bardziej efektywnie niż w przypadku tlenku cyrkonu. Skutkuje to zmniejszeniem obserwowanej siły oddziaływań między cząstkami wewnątrz zawiesiny. Ponadto, zgodnie z przewidywaniami, wartości modułów sprężystości i lepkości są najwyższe w przypadku zawiesiny 25A| 2fGO| 1,5DU ze względu na, omówione wcześniej, oddziaływania łańcuchy polimerowe - tlenek grafenu. Jak można zauważyć, w przypadku zawiesin tlenku glinu wykorzystanie wodorocytrynianu diamonu jako upłynniacza w pH=10,5 skutkowało uzyskaniem najkorzystniejszych właściwości reologicznych, dlatego w dalszej części badań wykorzystywane będą zawiesiny w takich układach.



**Rysunek 57.** Wartości modułu zachowawczego i stratności przy częstotliwości 1 Hz układów 25A| 2GO i 25A| 2fGO + związek upłynniający.

### 4.3.6 Wpływ dodatków wykorzystywanych w odlewaniu żelowym i odlewaniu folii na właściwości reologiczne dyspersji ceramicznych z dodatkiem tlenku grafenu

W ramach niniejszej pracy, kompozyty ceramika – grafen otrzymywano metodą odlewania z gęstwy (*slip casting*), a także porównawczo metodą odlewania żelowego (*gelcasting*) i odlewania folii (tape casting). W przypadku metod odlewania żelowego i odlewania folii konieczne jest stosowanie dodatków organicznych, takich jak: monomery, spoiwa i plastyfikatory. Dodatek tych substancji może znacząco wpłynąć na właściwości reologiczne otrzymywanych zawiesin. W niniejszym rozdziale opisany zostanie wpływ dodatków wykorzystanych w badaniach do odlewania żelowego i odlewania folii kompozytów ceramika – grafen na właściwości reologiczne wykorzystanych zawiesin. Dodatkowo, określony będzie wpływ dodatku GO i f-GO na czas jałowy polimeryzacji zarówno w układach opartych na tlenku cyrkonu, jak i tlenku glinu. Symbole zawiesin charakteryzowanych w ramach w tej części badań wykorzystywanych w odlewaniu folii zostały przedstawione w **Tabeli 17**. Natomiast symbole dyspersji wykorzystanych do charakterystyki

•		•	· ·	j		•	
symbol zawiesiny	proszek ceramiczny	zawartość proszku ceramicznego [%00bj.]	tlenek grafenu	zawartość tlenku grafenu* [‰ <sub>obi</sub> .]	zawartość wodorocytrynianu diamonu** [% <sub>wag.</sub> ]	zawartość spoiwa Sinapol SP-650** [% <sub>wag</sub> ]	Ηd
25Z  0,3DC  5SP	$ZrO_2$	25	ı	I	0,3	5	6
40Z  0,3DC  5SP	$ZrO_2$	40	ı	I	0,3	5	6
40Z  0,3DC  10SP	$ZrO_2$	40	ı	I	0,3	10	9
25Z  2GO  0,3DC  10SP	$ZrO_2$	52	tlenek grafenu	2	0,3	10	9
25Z  2fGO  0,3DC  10SP	$ZrO_2$	25	funkcjonalizowany tlenek grafenu	2	0,3	10	9
25A  0,3DC  5SP  NH	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	I	I	0,3	5	10,5
40A  0,3DC  5SP  NH	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	-	I	0,3	5	10,5
40A  0,3DC  10SP  NH	$Al_2O_3$	40	ı	I	0,3	10	10,5
25A  2GO  0,3DC  10SP  NH	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52	tlenek grafenu	2	0,3	10	10,5
25A  2fGO  0,3DC  10SP  NH	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	funkcjonalizowany tlenek grafenu	7	0,3	10	10,5
*w stosunku do objętości prosz	ku ceramicznego						

właściwości reologicznych (**Tabela 18**) oraz określenia czasu jałowego i odlewania wyrobów ceramicznych (**Tabela 19**).

**Tabela 17.** Symbole i składy zawiesin wykorzystywanych w odlewaniu folii (tape casting).

\*\*w stosunku do masy proszku ceramicznego

Tabela 18. Symbole i składy zawiesin wykorzystywanych do określenia wpływu monomeru na właściwości reologiczne dyspersji.

symbol zawiesiny	proszek ceramiczny (25% <sub>obj.</sub> )	tlenek grafenu	zawartość tlenku grafenu* [% <sub>obj</sub> .]	zawartość wodorocytrynianu diamonu** [% <sup>wag.</sup> ]	zawartość monomeru (akrylanu 2-hydroksyetylu)** [% <sup>wag.</sup> ]	Hq
25Z  0,3DC  4HA	$ZrO_2$	-	-	0,3	5	6,0
25Z  2GO  0,3DC  4HA	$ZrO_2$	tlenek grafenu	2	0,3	10	6,0
25Z  2fGO  0,3DC  4HA	$ZrO_2$	funkcjonalizowany tlenek grafenu	2	0,3	10	6,0
25A  0,3DC  4HA  NH	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,3	S	10,5
25A  2GO  0,3DC  4HA  NH	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tlenek grafenu	2	0,3	10	10,5
25A  2fGO  0,3DC  4HA  NH	[ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	funkcjonalizowany tlenek grafenu	2	0,3	10	10,5
•						

\*w stosunku do objętości proszku ceramicznego \*\*w stosunku do masy proszku ceramicznego

•	•	•	¢	)		, )	ò	
symbol zawiesiny	proszek ceramiczny (25% <sub>obj.</sub> )	tlenek grafenu	zawartość tlenku grafenu* [‰ <sub>obj.</sub> ]	zawartość DC** [% <sup>wag.</sup> ]	zawartość HA** [% <sup>wag.</sup> ]	Hq	zawartość inicjatora*** [% <sup>wag.</sup> ]	zawartość aktywatora*** [% <sup>wag.</sup> ]
25Z  0,3DC  4HA  4i  2a	$ZrO_2$	I	I	0,3	5	6,0	4	2
25Z  2GO  0,3DC  4HA  4i  2a	$ZrO_2$	tlenek grafenu	2	0,3	10	6,0	4	7
25Z  2fGO  0,3DC  4HA  4i  2a	$ZrO_2$	funkcjonalizowany tlenek grafenu	7	0,3	10	6,0	4	7
25A  0,3DC  4HA  NH  4i  2a	$Al_2O_3$	I	I	0,3	5	10,5	7	2
25A  2GO  0,3DC  4HA  NH  1,5i  1a	$Al_2O_3$	tlenek grafenu	2	0,3	10	10,5	1,5	1
25A  2GO  0,3DC  4HA  NH  2,5i  1a	$Al_2O_3$	tlenek grafenu	2	0,3	10	10,5	2,5	1
25A  2GO  0,3DC  4HA  NH  4i  2a	$Al_2O_3$	tlenek grafenu	2	0,3	10	10,5	4	7
25A  2fGO  0,3DC  4HA  NH  4i  2a	$Al_2O_3$	funkcjonalizowany tlenek grafenu	2	0,3	10	10,5	4	2

Tabela 19. Symbole i składy zawiesin wykorzystywanych do określenia czasu jałowego i w odlewaniu żelowym (gelcasting).

\*w stosunku do objętości proszku ceramicznego \*\*w stosunku do masy proszku ceramicznego

\*\*\*w stosunku do masy monomeru

141

## 4.3.6.1 Wpływ dodatku spoiwa na właściwości reologiczne zawiesin stosowanych w odlewaniu folii (*tape casting*)

Spoiwa w układach wodnych do odlewania folii są zwykle polimerami wordorozpuszczalnymi bądź wodorozcieńczalnymi, które adsorbują się na powierzchni cząstek ceramicznych. Dzięki swoim długim łańcuchom mogą adsorbować się na więcej niż jednej cząstce jednocześnie. Poprzez takie połączenie cząstek ze sobą, otrzymywany wyrób przed spiekaniem ma odpowiednie właściwości wytrzymałościowe pozwalające na przenoszenie czy obróbkę. W takiej sytuacji, przy wystarczająco wysokiej zawartości spoiwa łańcuchy polimerowe mogą wpływać na elastyczność folii w stanie surowym. Należy jednak pamiętać, że cząsteczki spoiwa ulegają adsorpcji na powierzchni cząstek ceramicznych już na etapie przygotowywania zawiesin z ich dodatkiem. Należy zatem spodziewać się, że spoiwo będzie wykazywało podobne zachowania w zawiesinie do tych obserwowanych dla upłynniaczy wykorzystujących steryczny mechanizm upłynniania, takich jak Duramax D-3005 i polietylenoimina. Oznacza to, że łańcuchy polimerowe spoiw mogą przeplatać się z innymi składnikami zawiesiny i prowadzić do wzrostu oporów przepływu, a zatem naprężenia ścinającego, lepkości i modułów G' i G" mierzonych dla zawiesin z ich dodatkiem.

Krzywe płynięcia dla badanych zawiesin bez dodatku GO i f-GO przedstawiono na Rysunku 58. Na Rysunku 59 zestawione zostały lepkości omawianych zawiesin przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup>. Przygotowane początkowo zawiesiny o 25%<sub>obi</sub>, zawartości proszku ceramicznego z dodatkiem 5% wag. spoiwa (Sinapol SP-650) wykazywały wyjątkowo niskie wartości naprężenia ścinającego i lepkości. Wartości te były zbyt niskie do wykorzystania w technice odlewania folii. Skutkowało to rozlewaniem się zawiesiny po rozprowadzeniu na podłożu z folii poliestrowej. Dodatkowo, ze względu na niską lepkość pomiary tych zawiesin w układzie płytka-płytka obarczone były dużym błędem. Wynikało to głównie z faktu, iż tego typu układy są dostosowane do pomiarów zawiesin o wysokiej lepkości, co wyjaśniono w Rozdziale 4.2.6. Z tych powodów zdecydowano, aby folie dla układów bez tlenku grafenu lub funkcjonalizowanego tlenku grafenu otrzymać dla 40% obj. zawartości fazy stałej w celu uzyskania zawiesin o odpowiedniej lepkości. Zgodnie z oczekiwaniami zawiesiny zawierające 40%<sub>obi.</sub> fazy stałej wykazywały zdecydowanie wyższą lepkość umożliwiającą uformowanie folii ceramicznych. Otrzymane folie z zawiesin z dodatkiem 5%<sub>wag.</sub> spoiwa charakteryzowały się dużą kruchością, co uniemożliwiało dalszą charakterystykę materiałów. Niska elastyczność otrzymanych próbek wynikała ze zbyt małego udziału spoiwa w objętości materiału, co ograniczało jego wpływ na właściwości folii. Z tego powodu zdecydowano się zwiększyć zawartość spoiwa do 10%<sub>wag.</sub> w stosunku do masy proszku. Zwiększenie stosunku spoiwa do proszku ceramicznego w zawiesinie pozwala zwiększyć wpływ wywierany przez nie na właściwości otrzymanych próbek. Uzyskane krzywe płynięcia i zwiększona lepkość dla zawiesiny ze zwiększonym udziałem spoiwa wskazują na większą możliwość splątania ze sobą łańcuchów spoiwa zaadsorbowanych na cząstkach proszku.



**Rysunek 58.** Krzywe płynięcia zawiesin tlenku cyrkonu (a) i tlenku glinu (b) bez dodatku tlenku grafenu wykorzystanych do odlewania folii (*tape casting*).



**Rysunek 59.** Lepkości zawiesin proszków ceramicznych bez dodatku tlenku grafenu, z dodatkiem spoiwa.

W celu potwierdzenia postulowanych na podstawie krzywych płynięcia zachowań, przeprowadzona została analiza właściwości lepkosprężystych badanych układów. W tym celu przeprowadzono skany amplitudowe i częstotliwościowe zawiesin (**Rysunki 60 i 61**). Na podstawie skanów amplitudowych zdefiniowano zakresy liniowej lepkosprężystości i określono znajdujące się w nich wartości, dla których przeprowadzono skany częstotliwościowe (**Tabela 20**). Należy zaznaczyć, że z uwagi na występowanie licznych artefaktów dla zawiesin 25Z| 0,3DC| 10SP i 40Z| 0,3DC| 10SP przedstawiono skany częstotliwościowe od wartości odkształcenia 0,1%. Obszary lepkosprężystości przedstawiały się następująco:

- od 0,1 do 0,5% dla zawiesiny 25Z| 0,3DC| 5SP przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 1%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,13% dla zawiesiny 40Z| 0,3DC| 5SP przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 0,2%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,5% dla zawiesiny 40Z| 0,3DC| 10SP przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 13%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,4% dla zawiesiny 25A| 0,3DC| 5SP| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 0,5%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,2% dla zawiesiny 40A| 0,3DC| 5SP| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 15%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,3% dla zawiesiny 40A| 0,3DC| 10SP| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 0,6%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G".

Należy zauważyć, że w przypadku zawiesin z 25% zawartością proszku ceramicznego zawiesiny wykazują właściwości bardzo zbliżone do tych bez dodatku spoiwa. Może to oznaczać, że przestrzenie pomiędzy cząstkami są na tyle duże, że spoiwo zaadsorbowane na różnych cząstkach proszku nie ma ze sobą kontaktu. W takiej sytuacji cząsteczki te mogą działać jak upłynniacz steryczny i skutkować jeszcze większym ograniczeniem oddziaływań cząstka-cząstka, co może być powodem zmniejszenia obszarów dominacji oddziaływań sprężystych w porównaniu do mas bez dodatku spoiwa. Dalej można zaobserwować, że w przypadku zwiększenia zawartości fazy stałej, a zatem zmniejszenia odległości między cząstkami, dla zawiesiny tlenku glinu z dodatkiem spoiwa obserwowany jest znaczący wzrost obszaru dominacji oddziaływań sprężystych. Oznacza to, że w przypadku tej zawiesiny odległości między cząstkami są na tyle małe, że łańcuchy spoiwa zaadsorbowane na różnych cząstkach mogą się ze sobą przeplatać i oddziaływać ze sobą. Fakt, że podobne zjawisko nie występuje dla zawiesiny tlenku cyrkonu może wynikać z tego, że aglomeraty cząstek w tej zawiesinie są większe. Skutkuje to zwiększeniem odległości między aglomeratami i nie pozwala na przeplatanie łańcuchów polimerowych zaadsorbowanych na różnych cząstkach. Dodatkowym potwierdzeniem tego wyjaśnienia może być to, że w przypadku dodatku 10%wag. spoiwa obserwowane jest znaczne poszerzenie obszaru dominacji właściwości sprężystych. W przypadku zawiesiny 40A|0,3DC|10SP|NH widoczne jest ponowne zawężenie obszaru dominacji właściwości sprężystych, co może być efektem pojawienia się w zawiesinie niezwiązanych łańcuchów spoiwa, które mogą przeplatać się z innymi łańcuchami i zwiększać udział oddziaływań lepkich. Na podstawie określonych obszarów LVER wybrano wartości odkształcenia, przy których przeprowadzono skany częstotliwościowe dla badanych zawiesin.



**Rysunek 60.** Skany amplitudowe (a, c, e) i częstotliwościowe (b, d, f) zawiesin 25Z| 0,3DC| 5SP (a, b), 40Z| 0,3DC| 5SP (c, d), 40Z| 0,3DC| 10SP (e, f).



**Rysunek 61.** Skany amplitudowe (a, c, e) i częstotliwościowe (b, d, f) zawiesin 25A| 0,3DC| 5SP| NH (a, b), 40A| 0,3DC| 5SP| NH (c, d), 40A| 0,3DC| 10SP| NH (e, f).

próbka	wartość odkształcenia [%]
25Z  0,3DC  5SP	0,2
40Z  0,3DC  5SP	0,2
40Z  0,3DC  10SP	0,2
25A  0,3DC  5SP  NH	0,1
40A  0,3DC  5SP  NH	0,1
40A  0,3DC  10SP  NH	0,1

**Tabela 20.** Wartości odkształcenia, dla których przeprowadzono skany częstotliwościowe zawiesin wykorzystanych do odlewania folii bez dodatku tlenku grafenu.

Można zauważyć, że dla zawiesin, dla których postulowano możliwość wolnego ruchu cząstek, wartości obu modułów rosną wraz z rosnącą częstotliwością, a moduł sprężystości zaczyna przeważać dopiero dla wyższych wartości częstotliwości. Takie zachowanie można tłumaczyć przez zwiększone prawdopodobieństwo wystąpienia zderzeń między cząstkami przy wyższych częstotliwościach. Potwierdza to założenie o niezależnym ruchu cząstek w tych układach. W przypadku pozostałych trzech zawiesin nie obserwuje się znaczących zmian wartości modułów G' i G" w funkcji częstotliwości w badanym zakresie, co potwierdza występowanie struktury uniemożliwiającej wolny ruch cząstek zawiesiny.

Na **Rysunku 62** przedstawiono krzywe płynięcia uzyskane dla układów z dodatkiem  $2\%_{obj}$ . GO i f-GO w stosunku do objętości proszku. Natomiast na **Rysunku 63** zestawiono wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> dla tych zawiesin. Można zaobserwować, że dla zawiesin z dodatkiem tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu wartości lepkości i naprężenia ścinającego znajdują się w podobnym przedziale wartości do tych uzyskanych dla analogicznych mas bez dodatku spoiwa. Uzyskane wartości są jednak wyższe niż w przypadku zawiesin bez dodatku spoiwa, a w przypadku zawiesin z dodatkiem GO można zaobserwować występowanie pętli histerezy, świadczące o tiksotropowym charakterze uzyskanych zawiesin. Może to wskazywać na inny charakter oddziaływań spoiwa z funkcjonalizowanym i niefunkcjonalizowanym tlenkiem grafenu. Określenie dokładnego charakteru tych oddziaływań jest jednak niemożliwe na podstawie samych krzywych płynięcia.



**Rysunek 62.** Krzywe płynięcia zawiesin tlenku cyrkonu (a) i tlenku glinu (b) z dodatkiem GO lub f-GO stosowanych w odlewaniu folii (*tape casting*).



**Rysunek 63.** Wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> zawiesin wykorzystanych do odlewania folii z dodatkiem GO/f-GO.

Dla badanych zawiesin przeprowadzono skany amplitudowe i częstotliwościowe (**Rysunki 64 i 65**). Na podstawie skanów amplitudowych określono zakres liniowej lepkosprężystości oraz wyznaczono zawarte w nim wartości, dla których przeprowadzono skany częstotliwościowe (**Tabela 21**). Zakresy przedstawiały się następująco:

- od 0,1 do 0,2% dla zawiesiny 25Z| 2GO| 0,3DC| 10SP przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 0,4%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,5% dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC| 10SP przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 25%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,01 do 0,2% dla zawiesiny 25A| 2GO| 0,3DC| 10SP| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 0,4%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,01 do 0,08% dla zawiesiny 25A| 2fGO| 0,3DC| 10SP| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 0,3%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G".

Można zaobserwować, że obie zawiesiny z dodatkiem tlenku grafenu wykazują takie same zakresy LVER i dominacji właściwości sprężystych. Podobna zależność nie jest obserwowana w przypadku funkcjonalizowanego tlenku grafenu. Może to znaczyć, iż w przypadku zawiesin zawierających GO łańcuchy spoiwa łączą płatki tlenku grafenu i tworzą strukturę, która odpowiada za właściwości lepkosprężyste tych zawiesin. W przypadku zawiesin z funkcjonalizowanym tlenkiem grafenu wystąpienie adsorpcji może być utrudnione w związku z występującymi na powierzchni grupami glukozaminowymi.

**Tabela 21.** Wartości odkształcenia, dla których przeprowadzono skany częstotliwościowe zawiesin wykorzystanych do odlewania folii z dodatkiem tlenku grafenu.

próbka	wartość odkształcenia [%]
40Z  2GO  0,3DC  10SP	0,1
40Z  2fGO  0,3DC  10SP	0,1
40A  2GO  0,3DC  10SP  NH	0,1
40A  2fGO  0,3DC  10SP  NH	0,1



**Rysunek 64.** Skany amplitudowe i częstotliwościowe zawiesin 25Z| 2GO| 0,3DC| 10SP (a, b), 25Z| 2fGO| 0,3DC| 10SP (c, d).

Można zaobserwować, że w przypadku zawiesin 25Z| 2GO| 0,3DC| 10SP, 25A| 2GO| 0,3DC| 10SP| NH i 25A| 2fGO| 0,3DC| 10SP| NH zależności te przedstawiają się niemalże jednakowo. Sugeruje to, że struktura wewnętrzna tych płynów jest bardzo zbliżona. Inny przebieg zależności dla układu 25Z| 2fGO| 0,3DC| 10SP można tłumaczyć przez adsorpcję tlenku cyrkonu na powierzchni f-GO, co uniemożliwia adsorpcję spoiwa na jego powierzchni jak w przypadku pozostałych zawiesin.



**Rysunek 65.** Skany amplitudowe (a, c) i częstotliwościowe (b, d) zawiesin 25A| 2GO| 0,3DC| 10SP| NH (a, b), 25A| 2fGO| 0,3DC| 10SP| NH (c, d).

### 4.3.6.2 Wpływ dodatku monomeru na właściwości reologiczne

Tak jak w przypadku metody odlewania folii konieczny jest dodatek spoiwa w celu poprawy elastyczności otrzymanych wyrobów, w metodzie odlewania żelowego konieczne jest wykorzystanie monomeru, jak również inicjatora i aktywatora polimeryzacji. W niniejszych badaniach rolę monomeru pełnił akrylan 2-hydroksyetylu, natomiast jako inicjator i aktywator wykorzystano odpowiednio nadsiarczan amonu i N,N,N`,N`-tetrametyloetylenodiaminę. Adsorpcja monomeru na powierzchni cząstek ceramicznych może wpływać na ich interakcje z innymi składnikami zawiesiny. Przykładem takiego zachowania mogą być wyniki przedstawione przez Pietrzak i współpracowników [50]. W swoich badaniach opisali oni, że w przypadku wykorzystania akrylanu 2-karboksyetylu jako monomeru w układach upłynnianych wodorocytrynianem diamonu następuje konkurencja pomiędzy adsorpcją upłynniacza i monomeru na powierzchni tlenku glinu. Skutkowało to znaczącym pogorszeniem właściwości reologicznych otrzymywanych zawiesin. W związku z tym, podobnie jak w przypadku dodatku spoiwa, konieczne jest określenie wpływu jaki monomer będzie miał na właściwości reologiczne zawiesin.

W tym celu dla zawiesin z dodatkiem monomeru (akrylanu 2-hydroksyetylu) określono przebieg krzywych płynięcia (**Rysunek 66**). Dodatkowo, lepkości tych zawiesin przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> zostały zestawione na **Rysunku 67**. Można zaobserwować, że w przypadku zawiesin tlenku cyrkonu nie obserwuje się znaczących różnic w przebiegu krzywych płynięcia w porównaniu do analogicznych zawiesin bez dodatku monomeru. Jedyną różnicą jest to, że w przypadku zawiesin z monomerem wartości naprężenia dla zawiesiny z tlenkiem grafenu są niższe niż dla zawiesiny bez monomeru. W przypadku zawiesin 25A 0,3DC 4HA NH i 25A 2fGO 0,3DC 4HA NH można zaobserwować, że wartości naprężenia są o około rząd wielkości wyższe niż w przypadku zawiesin bez monomeru, wykorzystywanych w odlewaniu z gęstwy. Inne zachowanie obserwowane jest dla zawiesiny 25A 2GO 0,3DC 4HA NH, dla której wartości naprężeń są porównywalne do zawiesiny bez monomeru. Wskazuje to, że monomer może adsorbować się na powierzchni GO lub tlenku glinu, jednak bardziej preferencyjna jest adsorpcja na powierzchni tlenku grafenu. W sytuacji gdy monomer adsorbuje się na powierzchni tlenku glinu to konkuruje z upłynniaczem, co skutkuje podwyższeniem lepkości takich zawiesin. W przypadku adsorpcji na tlenku grafenu monomer zakrywa część powierzchni tlenku grafenu, co może skutkować zmniejszeniem ilości oddziaływań tlenku grafenu z innymi cząstkami w zawiesinie (obniżenie lepkości zawiesiny 25Z| 2GO| 0,3DC| 4HA) i ograniczeniem możliwości adsorpcji monomeru na tlenku glinu (lepkość zawiesin 25A 2GO 0,3DC NH (Rysunek 55) i 25A 2GO 0,3DC 4HA NH (**Rysunek 67**) jest zbliżona).



Rysunek 66. Krzywe płynięcia zawiesin stosowanych w odlewaniu żelowym (gelcasting).



**Rysunek 67.** Wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> zawiesin wykorzystywanych w odlewaniu żelowym.

W celu potwierdzenia przedstawionej teorii, należy przeprowadzić analizę właściwości lepkosprężystych otrzymanych zawiesin. W tym celu wykonano skany amplitudowe i częstotliwościowe badanych zawiesin z dodatkiem monomeru (**Rysunki 68 i 69**). Należy zaznaczyć, iż ze względu na występowanie dużej ilości artefaktów dla zawiesin 25Z| 0,3DC| 4HA i 25A| 0,3DC| 4HA| NH skany amplitudowe przedstawiono zaczynając od odkształcenia odpowiednio 0,2 i 0,1%. Na podstawie skanów amplitudowych określono obszary lepkosprężystości dla zawiesin z dodatkiem monomeru i wyznaczono wartości odkształcenia znajdujące się w tych zakresach, dla których wykonano skany częstotliwościowe (**Tabela 22**). Zakresy lepkosprężystości przedstawiały się następująco:

- od 0,2 do 2,5% dla zawiesiny 25Z| 0,3DC| 4HA przy czym, w całym badanym zakresie, moduł stratności G" dominuje nad modułem zachowawczym G',
- od 0,1 do 1,3% dla zawiesiny 25Z| 2GO| 0,3DC| 4HA przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 11%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,8% dla zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC| 4HA przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 13%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",

- od 0,1 do 1,6% dla zawiesiny 25A| 0,3DC| 4HA| NH przy czym, w całym badanym zakresie, moduł stratności G" dominuje nad modułem zachowawczym G',
- od 0,1 do 0,6% dla zawiesiny 25A| 2GO| 0,3DC| 4HA| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 25%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G",
- od 0,1 do 0,6% dla zawiesiny 25A| 2fGO| 0,3DC| 4HA| NH przy czym, w zakresie odkształcenia do ok. 32%, moduł zachowawczy G' dominuje nad modułem stratności G".

Można zauważyć, że dodatek monomeru (akrylanu 2-hydroksyetylu) skutkuje wystąpieniem znaczących różnic we właściwościach lepkosprężystych w przypadku zawiesin bez tlenku grafenu. Dla obu zawiesin w całym badanym zakresie zaczynają dominować właściwości lepkie, a zakres LVER uległ znacznemu poszerzeniu. Może to wynikać z faktu, że monomer w swojej strukturze posiada grupę hydroksylową, która tworzy wiązania wodorowe z hydroksylowaną powierzchnią proszku. Tego typu wiązania mogą być odpowiedzialne za zarówno zwiększony udział oddziaływań lepkich, jak i wytworzenie silniejszej struktury wewnętrznej płynu. W przypadku zawiesin z dodatkiem GO i f-GO można zaobserwować zwiększenie szerokości zakresu liniowej lepkosprężystości w porównaniu do zawiesin bez monomeru. Należy jednak zauważyć, że w przeciwieństwie do zawiesin proszków ceramicznych bez dodatku tlenku grafenu wpływ dodatku monomeru na szerokość zakresu dominacji właściwości sprężystych jest odmienny dla zawiesin tlenku cyrkonu i tlenku glinu. W przypadku zawiesin ZrO<sub>2</sub> zakres ten ulega poszerzeniu, natomiast w przypadku zawiesin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwęża się. Może to świadczyć o tym, że akrylan 2-hydroksyetylu adsorbuje się na proszku ceramicznym lub na tlenku grafenu. W obu przypadkach w układzie zwiększa się udział wiązań wodorowych, co skutkuje obserwowaną silniejszą strukturą wewnętrzną. W zależności jednak od tego gdzie zaadsorbuje się monomer można uzyskać układ, w którym adsorpcja proszku ceramicznego na powierzchni tlenku grafenu będzie silniejsza bądź słabsza niż miało to miejsce dla układów bez monomeru. Wzmacnianie adsorpcji pomiędzy płatkami grafenu i proszkiem ceramicznym powinno zachodzić w sytuacji gdy monomer adsorbuje się na powierzchni tlenku grafenu. W takiej sytuacji na powierzchni tlenku grafenu pojawiają się dodatkowe grupy hydroksylowe, które mogą tworzyć wiązania wodorowe do powierzchni proszku ceramicznego, wzmacniając siłę ich wzajemnych oddziaływań. W związku z tym zwęża się zakres dominacji oddziaływań sprężystych, tak jak dzieje się to w przypadku układów na bazie tlenku cyrkonu. Sytuacja przeciwna powinna zatem zachodzić dla układów, w których monomer adsorbuje się na powierzchni proszku ceramicznego, a co za tym idzie zasłania część jego powierzchni przed oddziaływaniami z tlenkiem grafenu, co skutkuje zwężeniem obszaru dominacji właściwości sprężystych, tak jak ma to miejsce dla układów na bazie tlenku glinu. Na podstawie tych wyników można zatem wnioskować, że powinowactwo monomeru do powierzchni rośnie w szeregu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\rightarrow$ GO/f-GO $\rightarrow$ ZrO<sub>2</sub>.

Można zaobserwować, że dla zawiesin bez dodatku grafenu wartości obu modułów rosną wraz z rosnącą częstotliwością, co można tłumaczyć tak jak w uprzednio opisanych przypadkach tym, że w zawiesinie występują niezwiązane ze sobą cząstki, a wraz ze wzrostem szybkości ścinania prawdopodobieństwo wystąpienia zderzeń między nimi rośnie. Skutkuje to zwiększeniem ilości oddziaływań między cząstkami. W przypadku pozostałych zawiesin obserwowane jest bardzo zbliżone zachowanie dla wszystkich czterech zawiesin, gdzie moduł stratności dominuje nad modułem zachowawczym w całym zakresie częstotliwości. W przypadku wszystkich czterech układów obserwowany jest nieznaczny wzrost wartości właściwości sprężystych przy wyższych częstotliwościach. Może to być oznaką podobnego zachowania proszków ceramicznych jak to obserwowane dla układów bez tlenku grafenu, jednak zachowanie to jest w znacznym stopniu maskowane przez efekty związane z tlenkiem grafenu obecnym w zawiesinie.

**Tabela 22.** Wartości odkształcenia, dla których przeprowadzono skany częstotliwościowe zawiesin wykorzystanych do odlewania żelowego.

próbka	wartość odkształcenia [%]
25Z  0,3DC  4HA	0,2
25Z  2GO  0,3DC  4HA	0,1
25Z  2fGO  0,3DC  4HA	0,1
25A  0,3DC  4HA  NH	0,2
25A  2GO  0,3DC  4HA  NH	0,1
25A  2fGO  0,3DC  4HA  NH	0,1



**Rysunek 68.** Skany amplitudowe (a, c, e) i częstotliwościowe (b, d, f) zawiesin 25Z| 0,3DC| 4HA (a, b), 25Z| 2GO| 0,3DC| 4HA (c, d), 25Z| 2fGO| 0,3DC| 4HA (e, f).



**Rysunek 69.** Skany amplitudowe (a, c, e) i częstotliwościowe (b, d, f) zawiesin 25A| 0,3DC| 4HA| NH (a, b), 25A| 2GO| 0,3DC| 4HA| NH (c, d), 25A| 2GO| 0,3DC| 4HA| NH (e, f).

4.3.6.3 Wpływ tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu na czas jałowy polimeryzacji w zawiesinach stosowanych w odlewaniu żelowym (gelcasting)

Przy formowaniu proszków ceramicznych metodą odlewania żelowego kluczowe jest, aby przygotowana zawiesina nie zaczynała żelować przed wylaniem całej masy do form. Mogłoby to skutkować zatykaniem dysz doprowadzających masę do form i niedokładnym odwzorowaniem ich kształtu. Z drugiej strony, gdy czas żelowania jest zbyt długi, prowadzi to do wydłużenia czasu trwania całego procesu technologicznego, a zatem zwiększenia jego kosztów. Z tego względu kluczowe znaczenie ma odpowiednio dobrany czas jałowy, czyli okres od momentu dodania do układu inicjatora polimeryzacji do momentu kiedy zaczyna się obserwować makroskopowe zmiany właściwości układu (np. wzrost lepkości) związane z zachodzącą reakcją polimeryzacji. Tak jak w przypadku innych parametrów i ten może ulec zmianie w zależności od otoczenia monomeru. Niektóre cząstki, jak na przykład cząstki metalu, mogą być katalizatorem dla zachodzącej reakcji polimeryzacji i skutkować skróceniem czasu żelowania [165]. Z tego względu ważne z perspektywy aplikacyjnej jest określenie jaki wpływ na czas jałowy będzie miał dodatek GO i f-GO do układu.

Przebieg przykładowej zależności lepkości od czasu trwania procesu żelowania dla zawiesiny 25A| 2GO| 0,3DC| 4HA| NH| 2,5i| 1a przedstawiono na **Rysunku 70**. Można zauważyć, że lepkość zawiesiny jest stała do momentu, w którym następuje nagły skok lepkości, co związane jest z przekroczeniem czasu jałowego żelowania. Lepkość rośnie do pewnej wartości a następnie stabilizuje się, co jest związane najprawdopodobniej ze zrywaniem tworzących się dłuższych łańcuchów polimerowych przez poruszające się wrzeciono.



Rysunek 70. Zależność lepkości od czasu żelowania dla dyspersji 25A| 2GO| 0,3DC| 4HA| NH| 2,5i| 1a.

W pierwszym etapie badań, dla zawiesiny 25A| 2GO| 0,3DC| 4HA| NH dobrano dodatek inicjatora i aktywatora w taki sposób, aby czas jałowy wynosił około 5 minut. W tym celu przebadano układy o dodatku inicjatora (nadsiarczanu diamonu) i aktywatora (N,N,N`,N`-tetrametyloetylenodiaminy) polimeryzacji odpowiednio 1,5 i 1%; 2,5 i 1% oraz 4 i 2%. Podane zawartości inicjatora i aktywatora są to procenty wagowe w stosunku do masy monomeru. Dobór takich zawartości tych związków był podyktowany dostępnymi w literaturze danymi dotyczącymi stosowanych udziałów tych związków przy wykorzystaniu akrylanu 2-hydroksyetylu jako monomeru [166]. Należy zaznaczyć, iż wykorzystanie zbyt wysokiego stężenia inicjatora może skutkować utworzeniem wielu krótkich łańcuchów polimerowych, a tym samym obniżeniem właściwości mechanicznych wyrobu w stanie surowym lub zbyt szybką polimeryzacją [167]. Z kolei zbyt niskie stężenie inicjatora może skutkować niecałkowitą polimeryzacją monomeru. Czasy jałowe dla tych układów przedstawiono na Rysunku 71. Można zauważyć, że waz ze wzrostem stężenia inicjatora i aktywatora czas jałowy maleje, co jest zgodne z oczekiwaniami. Dodatkowo, dla zawartości inicjatora i aktywatora odpowiednio 4 i 2%wag. czas jałowy wynosi około 5 minut. Na tej podstawie zdecydowano się przygotować pozostałe zawiesiny z takim samym dodatkiem tych substancji jak dla tego układu.



**Rysunek 71.** Czasy jałowe polimeryzacji zawiesiny 25A| 2GO| 0,3DC| 4HA| NH o różnym stężeniu inicjatora (nadsiarczanu diamonu) i aktywatora (N,N,N<sup>°</sup>,N<sup>°</sup>-tetrametyloetylenodiaminy).

Na **Rysunku 72** przedstawione zostały czasy jałowe polimeryzacji dla wszystkich układów wykorzystanych w ramach pracy do odlewania żelowego z dodatkiem 4%<sub>wag.</sub> inicjatora i 2%<sub>wag.</sub> aktywatora. Można zauważyć, że czas jałowy w przypadku wszystkich zawiesin zawiera się w przedziale 4-6 minut. Obserwowane czasy jałowe nie różnią się znacząco. Można jednak zauważyć, że zarówno w przypadku zawiesin tlenku glinu, jak i tlenku cyrkonu najdłuższy czas jałowy obserwowany jest dla zawiesiny z dodatkiem niefunkcjonalizowanego tlenku grafenu. Może to być efektem adsorpcji monomeru na powierzchni GO, co skutkuje zmniejszeniem prawdopodobieństwa kontaktu między cząsteczkami monomeru i tym samym spowalnia szybkość przebiegu reakcji polimeryzacji. Inaczej sytuacja przedstawia się dla zawiesin z dodatkiem f-GO, gdzie w przypadku zawiesin tlenku cyrkonu czas jałowy zmalał w porównaniu do zawiesiny bez dodatku tlenku grafenu, a w przypadku dyspersji tlenku glinu wzrósł. Może to wynikać z faktu, że funkcjonalizowany tlenek grafenu może być mniej podatny na adsorpcję monomeru ze względu na przeszkodę steryczną związaną z występującymi na jego powierzchni grupami funkcyjnymi.



**Rysunek 72.** Czasy jałowe polimeryzacji dla badanych mas z dodatkiem  $4\%_{wag.}$  inicjatora (nadsiarczanu diamonu) i  $2\%_{wag.}$  aktywatora (N,N,N`,N`-tetrametyloetylenodiaminy).

## 4.3.7 Charakterystyka próbek w stanie surowym

Otrzymane i scharakteryzowane pod względem reologicznym zawiesiny zostały następnie uformowane zgodnie z procedurami opisanymi w **Rozdziale 4.2.7**. Uzyskane kształtki w stanie surowym zostały następnie scharakteryzowane w celu określenia wpływu dodatku tlenku grafenu na ich właściwości. Należy zaznaczyć, że dla układów 25A| 2GO| 0,3DC| 10SP| NH i 25A| 2fGO| 0,3DC| 10SP| NH lepkość zawiesin była zbyt wysoka, aby uformować dobrej jakości folie. Dodatkowo, folia wykonana z zawiesiny 25Z| 2GO| 0,3DC| 10SP charakteryzowała się zbyt niską elastycznością, aby możliwe było wycięcie z niej próbek o cylindrycznym kształcie. W związku z tym charakterystyce poddano wyłącznie folie uzyskane z dyspersji 25Z| 2fGO| 0,3DC| 10SP oraz 40Z| 0,3DC| 10SP. Przykładowe zdjęcie dobrej jakości folii (25Z| 2fGO| 0,3DC| 10SP) i folii nie pozwalającej na dalszą obróbkę (25A| 2fGO| 0,3DC| 10SP| NH) przedstawiono na **Rysunku 73.** 



**Rysunek 73.** Otrzymane folie 25Z| 2fGO| 0,3DC| 10SP (a) i 25A| 2fGO| 0,3DC| 10SP| NH (b).

## 4.3.7.1 Wyniki badań gęstości

Jednym z podstawowych parametrów wyrobów w stanie surowym jest ich zagęszczenie. Parametr ten informuje o tym jak dużo wolnych przestrzeni znajduje się pomiędzy cząstkami w uformowanej kształtce. Im mniej wolnej przestrzeni i im mniejsze odległości między cząstkami tym łatwiejszy dalszy proces zagęszczania czyli spiekanie, co zwiększa prawdopodobieństwo uzyskania materiału dobrej jakości i bez defektów. Gęstość materiałów w stanie surowym oznaczono zgodnie z procedurą opisaną w **Rozdziale 4.2.8.1**.

Otrzymane wartości gęstości względnej dla próbek uzyskanych metodą odlewania z gęstwy są przedstawione na **Rysunku 74**. Warto zauważyć, że gęstości względne materiałów referencyjnych są zbliżone do siebie (58,9 i 58,2% odpowiednio dla tlenku cyrkonu i tlenku glinu). Oznacza to, że cząstki obu proszków bez wpływu innych zewnętrznych czynników tworzą struktury podobnego upakowania, zatem różnice w zagęszczeniu materiałów z dodatkiem tlenku grafenu jest skutkiem różnicy w oddziaływaniach użytych proszków

z cząstkami tlenku grafenu. Można zaobserwować, że w przypadku kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu gęstości względne próbek w stanie surowym maleją dla zawiesin z dodatkiem tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu. Co ciekawe, znacznie większy wpływ na te wartości miał rodzaj tlenku grafenu, a nie jego zawartość w wyrobie. Zatem dla materiałów z dodatkiem GO gęstości względne wynoszą odpowiednio 45,3 i 45,8% dla zawartości tlenku grafenu 0,7 i 2%<sub>obi</sub>, a dla materiałów z f-GO 48,1 i 48,9% dla analogicznych zawartości tlenku grafenu. Ta zależność zostaje zachowana nawet w przypadku innego związku upłynniającego (Duramax D-3005), gdyż gęstość względna próbek z serii 25Z 2fGO 3DU była porównywalna z tą uzyskaną dla analogicznej próbki upłynnionej wodorocytrynianem diamonu i wynosiła 48,8%. Wyniki te można skorelować ze sposobem tworzenia struktury wewnątrz materiału. Struktura może składać się z płatków grafenu z zaadsorbowanymi na nich cząstkami ceramicznymi. Dużym, niesferycznym płatkom tlenku grafenu trudno jest ułożyć się w strukturę wysokiego upakowania, co może być odpowiedzialne za obniżoną gęstość kompozytów z dodatkiem GO w stanie surowym. Inaczej przedstawia się sytuacja dla materiałów o osnowie z tlenku glinu. W ich przypadku gęstość względna jest o wiele bliższa gęstości kształtek referencyjnych. Ponadto, o wiele większy wpływ na właściwości materiału ma zawartość tlenku grafenu niż rodzaj tlenku grafenu. Dla materiałów z dodatkiem GO gęstości względne wynoszą odpowiednio 55,4 i 52,8% dla zawartości tlenku grafenu 0,7 i 2%<sub>obj.</sub>, a dla materiałów z f-GO 56,0 i 53,7% dla analogicznych zawartości tlenku grafenu. Może to oznaczać, że w przeciwieństwie do tlenku cyrkonu wyroby o osnowie z tlenku glinu mają strukturę zbliżoną do materiału odniesienia, a wbudowany w strukturę tlenek grafenu wywołuje jedynie lokalne jej zaburzenia skutkujące obniżeniem gęstości. Należy również wspomnieć, że w przypadku kompozytów o osnowie z tlenku glinu najwyższe zagęszczenie w stanie surowym uzyskano dla układu 25A| 2fGO| 1,5DU, co może być związane z elektrosterycznym mechanizmem upłynniania wykorzystanego związku Duramax D-3005. Badania gęstości pozornej w stanie surowym przeprowadzono również dla kształtek otrzymanych metodą odlewania żelowego. Wyniki tych badań przedstawione są na Rysunku 75. Analizując te wyniki należy jednak pamiętać, że są one obarczone pewnym błędem wynikającym z faktu, że gęstości te były badane przed wypalaniem związków organicznych, a zatem zawierają polimer, który nie jest uwzględniony przy obliczaniu gęstości pozornej, a zatem może zaniżać otrzymane wartości gęstości względnej w porównaniu z wartościami rzeczywistymi. Jak można zauważyć, w przypadku obu typów próbek (o osnowie z tlenku cyrkonu i tlenku glinu) wyznaczone wartości gęstości względnej są zbliżone do tych otrzymanych dla układów z tlenkiem grafenu metodą odlewania z gęstwy. Dla kształtek o osnowie z tlenku cyrkonu wynoszą one odpowiednio 43,8; 41,5 i 44,8% dla  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2 + GO$  i  $ZrO_2 + f$ -GO. W przypadku kształtek o osnowie z tlenku glinu wartości te wynoszą odpowiednio 55,0; 53,7 i 53,5% i są zbliżone do tych otrzymanych dla próbek odlewanych z gęstwy. Wysoka gęstość próbek w stanie surowym powinna mieć odzwierciedlenie w uzyskaniu odpowiednio zagęszczonych spieków.



**Rysunek 74.** Gęstości względne próbek w stanie surowym otrzymanych metodą odlewania z gęstwy o osnowie z tlenku cyrkonu (a) i tlenku glinu (b).



**Rysunek 75.** Gęstości względne próbek w stanie surowym otrzymanych metodą odlewania żelowego o osnowie z tlenku cyrkonu (a) i tlenku glinu (b).

Ze względu na wysoki udział spoiwa w wyrobach formowanych metodą odlewania folii otrzymane wyniki nie byłyby miarodajne. Usunięcie spoiwa z próbki przed pomiarem mogłoby wiązać się z kruszeniem próbek podczas infiltracji kerozyną. Z tego powodu zdecydowano zaniechać pomiarów gęstości folii w stanie surowym.

#### 4.3.7.2 Analiza mikrostruktury uzyskanych kształtek w stanie surowym

Dla próbek otrzymanych w ramach badań przeprowadzono obserwacje mikrostruktury w stanie surowym. Obrazy uzyskane dla próbek o osnowie z  $ZrO_2$  otrzymanych metodą odlewania z gęstwy przedstawione są na **Rysunkach 76, 77 i 78**. Na obrazach nie widać większych aglomeratów, co pozwala stwierdzić, że proces formowania skutkował rozbiciem granul tlenku cyrkonu. Dodatkowo, dla próbki otrzymanej z zawiesiny 25Z| 2GO| 0,3DC (**Rysunek 77**) udało się zaobserwować płatek tlenku grafenu (zaznaczony w żółtej elipsie). Płatek miał wielkość około 20 µm i, co warto zauważyć, był pokryty cząstkami tlenku cyrkonu, co jest zgodne z wnioskami wysuniętymi w **Rozdziale 4.3.7.1**, że tlenek cyrkonu adsorbuje się na powierzchni tlenku grafenu. Należy również zaznaczyć, że zarówno w przypadku tej serii próbek, jak również wszystkich pozostałych o wiele trudniej było zaobserwować płatki f-GO w porównaniu do GO. Może to wynikać z tego, że f-GO jest mniej zaglomerowany, a więc występuje w formie cieńszych płatków, które mogą być niemożliwe do zaobserwowania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (grubość pojedynczej warstwy tlenku grafenu to około 1 nm) [168].



**Rysunek 76.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25Z| 0,3DC przed spiekaniem.



**Rysunek 77.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25Z| 2GO| 0,3DC przed spiekaniem.



**Rysunek 78.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC przed spiekaniem.

Obrazy uzyskane dla próbek o osnowie z Al2O3 otrzymanych metodą odlewania z gęstwy przedstawione są na Rysunkach 79, 80 i 81. Tak jak w przypadku zawiesin z tlenku cyrkonu proces przygotowania pozwolił na rozbicie aglomeratów proszku ceramicznego. W przypadku wyrobów otrzymanych Z zawiesin 25A| 2GO0.3DC NH i 25A| 2fGO| 0,3DC| NH udało się zaobserwować płatki tlenku grafenu. Warto zauważyć, że grafen występował w postaci kilkuwarstwowych płatków i na ich powierzchni nie było widać zaadsorbowanego tlenku glinu. Potwierdza to teorię przedstawioną w Rozdziale 4.3.7.1, że w przypadku tlenku glinu nie następuje adsorpcja cząstek ceramicznych na powierzchni tlenku grafenu, a cząstki tlenku grafenu układają się swobodnie wewnątrz struktury tlenku glinu.



**Rysunek 79.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25A| 0,3DC| NH przed spiekaniem.



**Rysunek 80.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25A| 2GO| 0,3DC| NH przed spiekaniem.



**Rysunek 81.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25A| 2fGO| 0,3DC| NH przed spiekaniem.

Obserwacje przeprowadzono również dla próbek otrzymanych metodą odlewania żelowego z zawiesin 25Z| 2fGO| 0,3DC| 4HA| 4i| 2a (**Rysunek 82**) oraz 25A| 2fGO| 0,3DC| 4HA| NH| 4i| 2a (**Rysunek 83**). Można zauważyć, że mikrostruktura nie różni się znacząco od tej otrzymanej dla zawiesin wykorzystanych w odlewaniu z gęstwy. W przypadku wyrobu z zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC| 4HA| 4i| 2a udało się zaobserwować płatek f-GO (żółta elipsa). Dla zawiesiny 25A| 2fGO| 0,3DC| 4HA| NH| 4i| 2a zarejestrowano występowanie cząstek, które mogą być płatkiem grafenu lub łańcuchami polimeru łączącego cząstki ceramiczne (czerwona strzałka), jednak obserwacje SEM są niewystarczające do jednoznacznego określenia ich charakteru.



**Rysunek 82.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania żelowego z zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC| 4HA| 4i| 2a przed spiekaniem.



**Rysunek 83.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania żelowego z zawiesiny 25A| 2fGO| 0,3DC| 4HA| NH| 4i| 2a przed spiekaniem.

W przypadku próbek otrzymanych metodą odlewania folii wykonano obserwacje mikrostruktury kształtek w stanie surowym dla wszystkich serii kształtek z tlenkiem cyrkonu (**Rysunek 84, 85 i 86**). Należy zaznaczyć, że zdjęcia dla tych folii były wykonywane w takiej orientacji, aby podstawy odlanej kształtki były równoległe do górnej i dolnej krawędzi zdjęcia. Układ proszku ceramicznego w foliach nie odbiegał znacząco od tego, który był obserwowany w próbkach otrzymanych metodą odlewania z gęstwy. Inaczej przedstawiał się rozkład tlenku grafenu; w próbkach z jego dodatkiem należy zauważyć, że płatki grafenu orientują się równolegle do podstaw próbki. Wynika to z faktu, że podczas rozprowadzania masy lejnej na folii nośnej jest ona poddawana ścinaniu, które zaindukowało orientację płatków tlenku grafenu zgodnie z kierunkiem ścinania. Należy też wspomnieć, że w przypadku próbek otrzymanych metodą odlewania folii widocznych było znacznie więcej płatków grafenu, niż w przypadku kształtek otrzymanych innymi metodami. Może to wynikać z adsorpcji cienkiej warstwy spoiwa na powierzchni płatków tlenku grafenu, co skutkuje zwiększeniem efektywnej grubości płatków, co umożliwia ich obserwację.



**Rysunek 84.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania folii z zawiesiny 25Z| 0,3DC| 10SP przed spiekaniem.



**Rysunek 85.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania folii z zawiesiny 25Z| 2GO| 0,3DC| 10SP przed spiekaniem.



**Rysunek 86.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania folii z zawiesiny 25Zl 2fGOl 0,3DCl 10SP przed spiekaniem.

## 4.3.8 Analiza termiczna

Następnym krokiem w otrzymywaniu kompozytów ceramika – grafen jest rozkład termiczny dodatków organicznych i spiekanie. W przypadku tych materiałów bardzo ważny jest dobór warunków rozkładu termicznego dodatków organicznych i spiekania pozwalających w jak najmniejszym stopniu uszkodzić szkielet węglowy tlenku grafenu. W tym celu przeprowadzono analizę termiczną dla tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu w atmosferze argonu i powietrza, a jej wyniki są przedstawione na **Rysunku 87**. Można zauważyć, że dla obu tlenków grafenu i w obu atmosferach obserwowany jest ubytek masy w przedziale od 100 do około 220°C. Równocześnie w tym samym zakresie temperatur obserwowany jest szeroki endotermiczny pik na krzywej DTA, po którym następuje pik egzotermiczny. Na tej podstawie można wnioskować, że w tym obszarze następują dwa efekty – jeden długotrwały endotermiczny dla całego przedziału temperatur i drugi bardziej gwałtowny egzotermiczny z maksimum intensywności w tym przedziale należy odnieść się do sygnałów z detektora spektroskopii mas obserwowanych w czasie analizy termicznej GO i f-GO w powietrzu przedstawionych na **Rysunku 88**. W mierzonym zakresie temperatur

można zaobserwować piki na krzywych m/z 18 i m/z 44, czyli sygnałów charakterystycznych odpowiednio dla wody i tlenku węgla(IV). Pik w temperaturze 220°C pokrywa się z pikiem egzotermicznym na krzywej DTA. Sygnały obserwowane na tych krzywych są związane z rozkładem termicznym ugrupowań tlenowych występujących na powierzchni tlenku grafenu. Z tego względu obserwowany jest mniejszy ubytek masy w tym zakresie dla f-GO (21% w porównaniu do 33% dla GO), w którym, w wyniku reakcji funkcjonalizacji, część grup karboksylowych została przekształcona w bardziej zabudowane grupy amidowe, które nie ulegają rozkładowi w tym zakresie temperatur. Dodatkowo, na krzywej m/z 18 obserwowany jest pik w zakresie temperatur 100-220°C, co odpowiada pikowi endotermicznemu na krzywej DTA i potwierdza, że jest to pik związany z desorpcją wody.



Rysunek 87. Wyniki analizy termicznej tlenku grafenu (a) i funkcjonalizowanego tlenku grafenu (b).



Rysunek 88. Sygnały z detektora MS sprzężonego z termowagą dla GO (a) i f-GO (b) w powietrzu.

W przypadku analizy termicznej prowadzonej w powietrzu dla obu materiałów pojawia się drugi ubytek masy w przedziale temperatur 450 – 550°C i odpowiadający mu pik egzotermiczny na krzywej DTA. Ten fakt w połączeniu z brakiem podobnego sygnału podczas pomiarów w atmosferze argonu wskazuje na to, że omawiany sygnał jest związany z częściowym utlenianiem tlenku grafenu do tlenku węgla(IV) i wody, co potwierdzają sygnały obserwowane dla detektora spektroskopii masowej. Podobną interpretację krzywej rozkładu termicznego tlenku grafenu przedstawiają również w swoim artykule Wang i współpracownicy [160]. W swojej publikacji przedstawiają oni wyniki analizy termicznej tlenku grafenu o przebiegu bardzo zbliżonym do tego przedstawionego dla badanych materiałów. Postulują oni, że spadek masy obserwowany w okolicy 200°C jest wynikiem rozkładu grup funkcyjnych znajdujących się w strukturze tlenku grafenu, co potwierdzają analizą FT-IR materiału przed i po obróbce termicznej w 300°C. Wskazują oni, że po obróbce termicznej w znaczącym

stopniu zanikły sygnały związane z wiązaniami C=O, O–H i C–O. Drugi ubytek masy w temperaturze około 550°C przypisują spalaniu pozostałego materiału w powietrzu.

W celu określenia warunków wypalania dodatków organicznych przeprowadzono analizę termiczną dla próbki 25Z 2fGO 0,3DC w argonie. Wyniki tej analizy zostały przedstawione na **Rysunku 89**. Można zauważyć, że w przypadku tej próbki obserwowane są trzy obszary ubytku masy. Pierwszy, do temperatury około 120°C o 0,04% masy, połączony z endotermicznym pikiem na krzywej DTA i sygnałami z detektora MS o stosunku m/z 17 i 18, czyli sygnałów charakterystycznych dla wody. Ten ubytek jest zatem związany z procesem dehydroksylacji. Drugi ubytek obserwowany jest w przedziale 200 – 500°C (0,31%), wraz z pikiem egzotermicznym na krzywej DTA. Aby wyjaśnić ten ubytek masy należy odnieść się do przedstawionych wcześniej wyników analizy termicznej f-GO oraz charakterystyki rozkładu wodorocytrynianu diamonu dostępnej w literaturze [169]. Należy zauważyć, że podobnie do tlenku grafenu, wodorocytrynian diamonu rozkłada się w dwóch etapach w bardzo zbliżonych temperaturach. Może to wynikać z podobnego charakteru procesów zachodzących podczas rozkładu. W pierwszym etapie następuje rozkład anionu cytrynianowego (atomów wegla związanych z tlenem), a w drugim następuje całkowite utlenienie reszty cząsteczki. Pierwszy ubytek masy można zatem przypisać do procesu rozkładu grup tlenowych tlenku grafenu i wodorocytrynianu diamonu. Po uwzględnieniu udziału f-GO (0,74% wag.) i DC (0,3% wag.) w badanej próbce i straty masy tych dwóch związków do temperatury 300°C (odpowiednio 21% i 50%) należy stwierdzić, że całkowity ubytek masy związany z rozkładem termicznym tych dwóch związków powinien wynosić 0,305%. Wartość ta jest zbliżona ze stratą masy do temperatury 300°C. Drugi ubytek masy następuje w temperaturze całkowitego rozkładu pozostałości DC, a wartość tego spadku masy jest porównywalna z oczekiwanym spadkiem masy dla całkowitego rozkładu DC. Można zatem na tej podstawie stwierdzić, że całkowity rozkład DC następuje nawet w atmosferze argonu. Jest to bardzo korzystne zjawisko mając na uwadze, że całkowitego rozkładu związku upłynniającego DC nie można przeprowadzić w powietrzu, ze względu na zachodzący rozkład tlenku grafenu.



**Rysunek 89.** Wyniki analizy TG+DTA (a) i TG+MS (b) dla surowej próbki 25Z| 2fGO| 0,3DC w atmosferze argonu.

W celu określenia warunków wypalania dodatków organicznych wykonano analizę termiczną surowej próbki z serii 25Z| 2fGO| 0,3DC w powietrzu z dodatkowym przetrzymaniem w 300°C. Wyniki przeprowadzonej analizy przedstawiono na **Rysunku 90**. Do temperatury przetrzymania zachowanie próbki jest analogiczne do tego obserwowanego dla próbki badanej w atmosferze argonu. Całkowity ubytek masy do tej temperatury jest porównywalny do obserwowanego w argonie i odpowiada niecałkowitemu rozkładowi DC i rozkładowi grup tlenowych na powierzchni f-GO. Ubytek masy do temperatury 600°C jest większy niż ten obserwowany dla pomiaru w atmosferze argonu na skutek utleniania tlenku grafenu do tlenku węgla(IV) w atmosferze powietrza. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że przeprowadzenie procesu rozkładu związków organicznych w temperaturze 300°C w powietrzu pozwoli na skuteczne usunięcie DC z materiału. Potwierdzono również, że w ramach procesu prowadzonego w takich warunkach nastąpi

redukcja tlenku grafenu do zredukowanego tlenku grafenu (r-GO), co powinno skutkować poprawą jego właściwości, a w szczególności przewodności elektrycznej. Na tej podstawie do spiekania otrzymanych próbek wybrano program spiekania przedstawiony w **Rozdziale 4.2.9**.



**Rysunek 90.** Wyniki analizy termicznej (a) i zebrane sygnały z detektora MS (b) dla próbki 25Z| 2fGO| 0,3DC w powietrzu.

# 4.3.9 Charakterystyka próbek po spiekaniu

#### 4.3.9.1 Wyniki badań gęstości

Wyniki badań gęstości próbek formowanych metodą odlewania z gęstwy po spiekaniu zostały przedstawione na **Rysunku 91**. Należy zauważyć, że w przypadku wszystkich otrzymanych tą metodą kształtek, gęstość względna wynosi powyżej 97%. Ponadto, w przypadku próbek referencyjnych z ZrO<sub>2</sub>, wyznaczona gęstość względna wynosiła około 100% - może to wynikać z faktu, że podczas spiekania część obserwowanej fazy jednoskośnej przekształca się w fazę tetragonalną tlenku cyrkonu. Struktura tetragonalna jest strukturą
wyższego upakowania w stosunku do struktury jednoskośnej, co skutkuje podwyższeniem gęstości rzeczywistej badanych kształtek względem tej zmierzonej dla proszków przed procesem spiekania. To, z kolei, skutkuje nieznacznym zawyżeniem otrzymanych wyników gęstości względnej. Można zauważyć, że gęstość maleje wraz ze wzrostem zawartości redukowanego tlenku grafenu w próbkach, co może być wynikiem inhibicji spiekania lub wprowadzenia dodatkowych granic międzyfazowych ceramika-grafen.



**Rysunek 91**. Gęstości względne próbek otrzymanych metodą odlewania z gęstwy i po spiekaniu swobodnym o osnowie z tlenku cyrkonu (a) i tlenku glinu (b).

Wyniki gęstości próbek uzyskanych metodą odlewania żelowego zostały przedstawione na Rysunku 92. Można zauważyć, iż uzyskane wartości gęstości względnej są zdecydowanie niższe niż te uzyskane dla kształtek otrzymanych metodą odlewania z gęstwy. Może to wynikać z wyższego udziału dodatków organicznych, które nie ulegają całkowitemu rozkładowi w temperaturze 300°C, według zaplanowanego programu. W związku z tym, w próbkach spiekanych w atmosferze redukcyjnej mogą pozostawać śladowe ilości węgla, co skutkuje obniżeniem gęstości kompozytów. Powyższe wyjaśnienie potwierdzają badania przedstawione przez Pietrzak, która wykazała, że poli(akrylan 2-hydroksyetylu) ulega całkowitemu rozkładowi termicznemu dopiero w temperaturze około 500°C [170]. Niestety, w przypadku kształtek zawierających tlenek grafenu, usuwanie związków organicznych w tak wysokiej temperaturze skutkowałoby nieporządanym częściowym rozkładem tlenku grafenu. Sytuacja wygląda podobnie w przypadku kompozytów uzyskanych metodą odlewania folii gęstość względna wynosiła 97,1% dla materiału referencyjnego. Natomiast dla kompozytu otrzymanego z zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC| 10SP wartość ta była równa 93,4%. Tak jak w przypadku poli(akrylanu 2-hydroksyetylu) spoiwo (Sinapol SPC-650) nie ulega całkowitemu wypaleniu w temperaturze 300°C.

Gęstość względna kompozytów o osnowie z ZrO<sub>2</sub> otrzymanych metodą odlewania z gęstwy i spiekania wspomaganego polem elektrycznym przedstawiona jest na Rysunku 93. W związku z tym, że spiekaniu poddano po jednej próbce z każdej serii dla tych wyników nie wyznaczono słupków błędów. Należy zauważyć, że w przypadku kształtki referencyjnej, bez dodatku r-GO nastąpiło praktycznie całkowite zagęszczenie (gęstość względna zbliżona do 100%). W przypadku kompozytów zawierających r-GO, spiekanych z wspomaganiem polem elektrycznym obserwowane jest znaczne obniżenie gęstości (gęstość względna kompozytu uzyskanego z zawiesiny z dodatkiem GO i f-GO wynosi odpowiednio 78% i 89%). Może to wynikać z faktu, że gazy tworzące się w wyniku redukcji tlenku grafenu zostają zamknięte wewnątrz próbki w wyniku działania ciśnieniem i szybkiej konsolidacji materiału. Innym, niewykluczającym się wzajemnie wyjaśnieniem postulowanym na podstawie obserwacji mikrostruktury przedstawionych w Rozdziale 4.3.9.2 jest orientacja swobodnych płatków tlenku grafenu pod wpływem przyłożonego podczas spiekania ciśnienia. Skutkuje ona oddzieleniem na dużej przestrzeni warstw proszku ceramicznego, co skutkuje inhibicją procesu spiekania. Doniesienia literaturowe wykazują, że w przypadku kompozytów spiekanych ze wspomaganiem pola elektrycznego możliwe jest otrzymanie materiałów o gęstości zbliżonej do teoretycznej, Solís i współpracownicy otrzymali kompozyty  $ZrO_2 - r$ -GO o zawartości r-GO do 2,7%<sub>obi</sub>, i gęstości 6,01 g/cm<sup>3</sup> (T=1400°C, p=80 MPa) [171]. Dowodzi to, że osiągnięcie

182

gęstości zbliżonej do teoretycznej jest możliwe, w tym celu konieczne jest jednak przeprowadzenie optymalizacji parametrów spiekania wspomaganego polem elektrycznym.



**Rysunek 92**. Gęstości względne próbek otrzymanych metodą odlewania żelowego i po spiekaniu swobodnym o osnowie z tlenku cyrkonu (a) i tlenku glinu (b).



**Rysunek 93**. Gęstości względne próbek otrzymanych metodą odlewania z gęstwy po spiekaniu wspomaganym polem elektrycznym o osnowie z tlenku cyrkonu.

### 4.3.9.2 Analiza mikrostruktury

Dla spieczonych próbek otrzymanych w ramach badań przeprowadzono obserwacje mikrostruktury. Obrazy uzyskane dla kształtek o osnowie z ZrO<sub>2</sub> formowanych metodą odlewania z gęstwy przedstawione są na **Rysunkach 94, 95 i 96**. Można zauważyć, że w przypadku wszystkich materiałów o osnowie z tlenku cyrkonu ziarna fazy ceramicznej mają kształt równoosiowy, a średnia wielkość ziarna wynosi około 300 nm. Niezależnie od dodatku r-GO jest to wartość około 3 razy większa niż ta zmierzona dla proszku ceramicznego przed spiekaniem. Wszystkie próbki były jednorodnie zagęszczone. W materiałach obserwowane są sporadycznie porowatości występujące w punktach potrójnych. Dodatkowo, należy zauważyć, że często propagacja pęknięcia następuje przez objętość ziarna, co świadczy o dużej wytrzymałości mechanicznej granic międzyziarnowych w otrzymanych materiałach.

Obrazy uzyskane dla próbek o osnowie z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymanych metodą odlewania z gęstwy przedstawione są na **Rysunkach 97, 98 i 99**. Warto zauważyć, że kształtki bez dodatku tlenku grafenu i z dodatkiem tlenku grafenu różnią się pod względem mikrostruktury. W przypadku próbek bez dodatku r-GO struktura składa się z równoosiowych ziaren o wielkości około 10 µm. Dodatek r-GO skutkował wytworzeniem ziaren o bardziej wydłużonym kształcie i porównywalnej średniej wielkości do tych otrzymanych w materiałach referencyjnych. Wszystkie próbki wykazywały jednorodne zagęszczenie. Obserwowane były sporadyczne porowatości występujące wewnątrz ziaren tlenku glinu, które są pozostałościami

po wolnych przestrzeniach międzyziarnowych, zamkniętych wewnątrz ziaren podczas ich rozrostu. Należy również zauważyć, że w przeciwieństwie do materiałów o osnowie z tlenku cyrkonu, dla próbek z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie obserwuje się pęknięć poprzez ziarna, co świadczy, że granice międzyziarnowe w przypadku tych materiałów są słabsze. Dla kompozytu otrzymanego z zawiesiny 25A| 2GO| 0,3DC| NH udało się zaobserwować płatki redukowanego tlenku grafenu, co przedstawiono na **Rysunku 98b**.



**Rysunek 94.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25Z| 0,3DC po spiekaniu swobodnym.



**Rysunek 95.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25Z| 2GO| 0,3DC po spiekaniu swobodnym.



**Rysunek 96.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC po spiekaniu swobodnym.



**Rysunek 97.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25A| 0,3DC| NH po spiekaniu swobodnym.



**Rysunek 98.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25A| 2GO| 0,3DC| NH po spiekaniu swobodnym (a) i zbliżenie na zaobserwowany płatek r-GO (b).



**Rysunek 99.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25A| 2fGO| 0,3DC| NH po spiekaniu swobodnym.

Obserwacje przeprowadzono również dla próbek otrzymanych metodą odlewania żelowego z zawiesin 25Z| 2fGO| 0,3DC| 4HA| 4i| 2a (**Rysunek 100**) oraz 25A| 2fGO| 0,3DC| 4HA| NH| 4i| 2a (**Rysunek 101**). Można zaobserwować, że mikrostruktura nie różni się znacząco od tej otrzymanej dla materiałów formowanych przez odlewanie z gęstwy. Najważniejszą różnicą jest występowanie mikroporowatości w strukturze materiałów. Może ona wynikać z niecałkowitego usunięcia dodatków organicznych z próbek przed spiekaniem, co omówiono w **Rozdziale 4.3.9.1**. Tak jak w przypadku materiałów omawianych powyżej, położenie porów w próbkach o osnowie z ZrO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest różne. W przypadku pierwszego z nich pory znajdują się na granicach ziaren, natomiast w przypadku drugiego wewnątrz ziaren. Można to tłumaczyć poprzez większy rozrost ziarna Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, który skutkuje wbudowaniem porów w ziarno.

W przypadku próbek otrzymanych metodą odlewania folii wykonano obserwacje dla spieku otrzymanego z zawiesiny 25Z 2fGO 0,3DC 10SP (**Rysunek 102**). Wielkość i kształt ziaren były porównywalne do tych obserwowanych dla spieków formowanych metodą odlewania z gęstwy. Obserwowane jest natomiast występowanie dość licznych porów na granicach ziaren o rozmiarze porównywalnym do wielkości ziarna (około 300 nm). Porowatość

ta może wynikać z niecałkowitego usunięcia dodatków organicznych z próbek przed spiekaniem, co omówiono w **Rozdziale 4.3.9.1**.



**Rysunek 100.** Zdjęcia SEM próbki otrzymanej metodą odlewania żelowego z zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC| 4HA| 4i| 2a po spiekaniu swobodnym.



**Rysunek 101.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania żelowego z zawiesiny 25A| 2fGO| 0,3DC| 4HA| NH| 4i| 2a po spiekaniu swobodnym.



**Rysunek 102.** Zdjęcie SEM próbki otrzymanej metodą odlewania folii z zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC| 10SP po spiekaniu swobodnym.

Zdjęcia z mikroskopu skaningowego dla próbek spiekanych z wspomaganiem pola elektrycznego przedstawione są na Rysunkach 103, 104 i 105. Zdjęcia te wykonano tak, aby podstawy próbek były zorientowane równolegle do górnej i dolnej krawędzi zdjęcia. Ziarna ZrO<sub>2</sub> spiekanego tą metodą miały kształt równoosiowy i w przypadku wszystkich próbek miały średnią wielkość około 150 nm. Dla materiałów kompozytowych z dodatkiem r-GO obserwowane są podłużne pory zorientowane równolegle do podstaw próbki. Mogą one wynikać z obecności płatków tlenku grafenu, które pod wpływem przyłożonego podczas procesu spiekania ciśnienia uległy orientacji w kierunku prostopadłym do kierunku przyłożonej siły. Skutkuje to oddzieleniem od siebie ziaren ceramicznych i uniemożliwia spiekanie w tej płaszczyźnie. Można zaobserwować, że dla kompozytu otrzymanego z zawiesiny z f-GO pory te są mniejsze, ale jest ich więcej i są bardziej równomiernie rozłożone w objętości materiału. Może to sugerować, że f-GO był mniej zaglomerowany i lepiej zdyspergowany w całym materiale. Niestety, w porach nie udało się zaobserwować występowania płatków r-GO, jednak technika SEM może nie być wystarczająca, aby zaobserwować występowanie tak cienkich warstw. Zatem na tej podstawie nie można wnioskować o braku płatków r-GO w materiale. W przypadku doniesień literaturowych nie obserwuje się podobnej porowatości, Jak już wspomniano, Solís i współpracownicy otrzymali kompozyty ZrO<sub>2</sub> - r-GO o zawartości r-GO do 2,7%<sub>obj.</sub> i gęstości 6,01 g/cm<sup>3</sup> (T=1400°C, p=80 MPa) [171]. Może to wynikać z faktu, że w wyniku procesu granulacji grafen jest wstępnie związany z proszkiem ceramicznym, co uniemożliwia podobną reorientację pod wpływem przyłożonego ciśnienia, jak działo się to dla próbek własnych otrzymanych metodami koloidalnymi.



**Rysunek 103.** Zdjęcia SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25Z| 0,3DC po spiekaniu wspomaganym polem elektrycznym.



**Rysunek 104.** Zdjęcia SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25Z| 2GO| 0,3DC po spiekaniu wspomaganym polem elektrycznym.



**Rysunek 105.** Zdjęcia SEM próbki otrzymanej metodą odlewania z gęstwy z zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC po spiekaniu wspomaganym polem elektrycznym.

# 4.3.9.3 Analiza składu fazowego metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego

Badania materiałów metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego zostały przeprowadzone zgodnie z procedurą opisaną w **Rozdziale 4.2.4**. Jak można zauważyć na **Rysunku 106** w przypadku kompozytów o osnowie z ZrO<sub>2</sub> dodatek grafenu nie wpłynął w zauważalny sposób na otrzymane widma. Dodatkowo, należy zaznaczyć, że w wyniku procesu spiekania nastąpiło całkowite przejście fazy jednoskośnej tlenku cyrkonu w fazę tetragonalną. Znaczy to, że obecność tlenku itru w stosowanym proszku ZrO<sub>2</sub> skutecznie stabilizowała fazę tetragonalną, dzięki czemu przejście powrotne z fazy tetragonalnej do jednoskośnej nie nastąpiło podczas chłodzenia materiału. Jest to zgodne z wynikami literaturowymi Zygmuntowicz i współpracownków, którzy w swojej pracy przedstawili kompozyty Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, gdzie zastosowany został proszek tlenku cyrkonu stabilizowany 3%<sub>mol</sub>. tlenku itru, zawierający zarówno fazę jednoskośną, jak i tetragonalną ZrO<sub>2</sub> [172]. Podobnie jak w przypadku wyników otrzymanych w niniejszej pracy uzyskane kompozyty nie wykazywały obecności fazy jednoskośnej.



**Rysunek 106.** Widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla spieczonych kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu.

Widma uzyskane dla kompozytów o osnowie z tlenku glinu zostały przedstawione na **Rysunku 107**. Można zauważyć, że tak jak w przypadku wyjściowego proszku tlenku glinu,

w materiale po spiekaniu występuje jedynie heksagonalna faza korundowa. Oznacza to, że proces formowania był przeprowadzony poprawnie, w taki sposób aby nie wprowadzić zanieczyszczeń, które mogłyby powodować przejście  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w fazę  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dodatkowo, należy zauważyć, że w przypadku wszystkich widm, zarówno o osnowie z tlenku cyrkonu, jak i tlenku glinu nie obserwuje się refleksów charakterystycznych dla tlenku grafenu i redukowanego tlenku grafenu. Można to tłumaczyć tym, że zawartość tego materiału w kompozycie jest zbyt niska i refleksy związane z nim są zbyt mało intensywne w porównaniu do tych pochodzących od fazy ceramicznej.



**Rysunek 107.** Widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla spieczonych materiałów o osnowie z tlenku glinu.

#### 4.3.9.4 Wyniki badań twardości

Badania twardości zostały przeprowadzone zgodnie z procedurą opisaną w **Rozdziale 4.2.10.1**. Wyniki pomiarów twardości kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu i tlenku glinu otrzymanych metodą odlewania z gęstwy pod obciążeniem 2,5 kG (24,5 N) przedstawiono odpowiednio na **Rysunku 108 i 109**. Dla próbek referencyjnych, czyli bez dodatku tlenku grafenu, otrzymano twardości 13,7 i 16,0 GPa, odpowiednio dla ceramiki cyrkonowej i korundowej. Wyniki te są zbliżone do danych literaturowych przedstawionych przez Pędzicha i współpracowników, którzy dla tetragonalnego tlenku cyrkonu otrzymali twardości

14,0 GPa, a dla tlenku glinu TM-DAR 17,0 GPa [173]. Dodatkowo, można zauważyć, że zarówno w przypadku kompozytów o osnowie z tlenku glinu, jak i z tlenku cyrkonu twardość nie różni się znacząco od tych uzyskanych dla próbek referencyjnych. Twardość kompozytów o osnowie z ZrO<sub>2</sub> jest niższa od tej zmierzonej dla monolitycznego tlenku cyrkonu (12,4 i 12,7 GPa odpowiednio dla materiałów otrzymanych z wykorzystaniem GO i f-GO). Takie obniżenie twardości może wynikać z nieznacznie niższej gęstości kompozytów grafenowych i wynikającej z tego mikroporowatości.



**Rysunek 108**. Twardości kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu otrzymanych metodą odlewania z gęstwy (*slip casting*) i po spiekaniu swobodnym.

W przypadku wyrobów z osnową z tlenku glinu obserwowany jest wzrost twardości dla kompozytu otrzymanego z zawiesiny 25A| 0,7GO| 0,3DC| NH (17,7 GPa). Kompozyty uzyskane z zawiesiny 25A| 0,7fGO| 0,3DC| NH (16,4 GPa) i 25A| 2GO| 0,3DC| NH (16,2 GPa) wykazują nieznaczny wzrost twardości. Próbki uzyskane z wykorzystaniem dyspersji 25A| 2GO| 0,3DC| NH (14,9 GPa) charakteryzowały się zaś niższą twardością w porównaniu do materiału referencyjnego. Należy zaznaczyć, iż pomiary dla kompozytów o osnowie z tlenku glinu obarczone były większym błędem w porównaniu z tymi o osnowie z tlenku cyrkonu. Błąd ten wynikał z gorszej jakości wyszlifowanej powierzchni kompozytów alundowych. Przykładowe zdjęcia odcisku na próbce kompozytu o osnowie z ZrO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, otrzymanych z dyspersji: 25Z| 2fGO| 0,3DC i 25A| 2fGO| 0,3DC| NH przedstawiono na **Rysunku 110**. Różnice w jakości wyszlifowanych powierzchni wynikają z obecności słabszych granic

międzyziarnowych materiału korundowego, co skutkuje wyrywaniem ziaren tlenku glinu podczas procesu szlifowania. Biorąc pod uwagę błąd pomiarowy różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi dla poszczególnych serii są pomijalne. Wyniki przedstawione przez Fana i współpracowników wskazują, że twardość kompozytów o osnowie alundowej ze zbrojeniem grafenowym powinna maleć wraz z rosnącą zawartością grafenu [174]. W swoim artykule Autorzy tłumaczą spadek twardości przez poślizg między warstwami kilkuwarstwowego grafenu, co ułatwia zjawisko plastycznego odkształcenia materiału i skutkuje obniżeniem twardości.



**Rysunek 109**. Twardości kompozytów o osnowie z tlenku glinu otrzymanych metodą odlewania z gęstwy (*slip casting*) i po spiekaniu swobodnym.

Wyniki uzyskane dla kompozytów formowanych metodą odlewania żelowego o osnowie cyrkonowej i korundowej przedstawione są odpowiednio na Rysunku 111 i 112. Należy zaznaczyć, że materiały otrzymane metodą odlewania żelowego wykazywały niższą twardość niż analogiczne kompozyty formowane z wykorzystaniem techniki odlewania Jedynym wyjątkiem uzyskana z gęstwy. jest próbka z masy 25A| 2fGO| 0,3DC| 4HA| NH| 4i| 2a, dla której obserwowany jest wzrost twardości. Przyczyną niższej twardości otrzymanych tą metodą kompozytów może być gorsze zagęszczenie tych kompozytów i większy udział mikroporowatości; uzasadnienie tego zjawiska zostało przedstawione w Rozdziale 4.3.9.1.



**Rysunek 110.** Zdjęcia z mikroskopu świetlnego odcisków powstałych w trakcie pomiarów twardości Vickersa kompozytów cyrkonowych i korundowych otrzymanych z zawiesin 25Z| 2fGO| 0,3DC (a) i 25A| 2fGO| 0,3DC| NH (b).



**Rysunek 111**. Twardości kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu otrzymanych metodą odlewania żelowego (*gelcasting*) i po spiekaniu swobodnym.



**Rysunek 112**. Twardości kompozytów o osnowie z tlenku glinu otrzymanych metodą odlewania żelowego (*gelcasting*) i po spiekaniu swobodnym.

Twardości kompozytów otrzymanych metodą odlewania z gęstwy i techniką spiekania wspomaganego polem elektrycznym (FAST) zostały przedstawione na **Rysunku 113**. Wartość twardości dla próbek bez udziału grafenu jest porównywalna do analogicznego materiału otrzymanego z wykorzystaniem spiekania swobodnego (13,5 GPa). Jest to zgodne z wynikami przedstawionymi przez Basu i współpracowników, którzy wykazali, że dla kompozytów WC-ZrO<sub>2</sub> w przypadku spiekania wspomaganego polem elektrycznym możliwe jest uzyskanie porównywalnej bądź niższej twardości w porównaniu do analogicznych materiałów otrzymanych w wyniku spiekania swobodnego. Jest to związane z mikrostrukturą uzyskiwanych wyrobów, dla materiałów spiekanych techniką wspomaganą polem elektrycznym otrzymuje się wyroby o mniejszej wielkości ziarna, niż w przypadku spiekania swobodnego. Oznacza to, że w materiałach spiekanych tą metodą występuje więcej granic międzyziarnowych, które mogą stanowić płaszczyznę poślizgu w przypadku deformacji. W przypadku kompozytów ceramika – grafen zdecydowanie niższe wartości twardości wynikają z wysokiej porowatości, której przyczyny wyjaśnione są w **Rozdziale 4.3.9.1**.



**Rysunek 113**. Twardości kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu otrzymanych metodą odlewania z gęstwy (*slip casting*) i spiekania wspomaganego polem elektrycznym (FAST).

## 4.3.9.5 Wyniki badań odporności na kruche pękanie KIC

Badania odporności na kruche pękanie zostały przeprowadzone zgodnie z procedurą opisaną w Rozdziale 4.2.10.1. Należy zaznaczyć, że w przypadku kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu występowały naroża odcisków, od których nie obserwowano odchodzących pęknięć. Zdjęcie przykładowego odcisku z mikroskopu świetlnego i mikroskopu SEM pokazujące powyższy efekt dla próbki otrzymanej z zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC jest przedstawione na Rysunku 114. Na obrazie z mikroskopu SEM w obszarze dookoła mikropęknięć można zauważyć pojawiające się jaśniejsze prążki. Wynikają one z różnic w gęstości chmury elektronowej w tym obszarze, które skutkują z wybicia innej ilości elektronów do detektora. Takie różnice mogą wynikać z innej orientacji krystalograficznej ziaren lub występowania innej fazy krystalograficznej, jednak uzyskane w tym przypadku prążki są zbieżne z przesunięciem występującym przy przejściu z fazy tetragonalnej do fazy jednoskośnej ZrO2. Można zatem wnioskować, iż dla niektórych odcisków wystąpiło przejście pomiędzy formą tetragonalną, a jednoskośną tlenku cyrkonu pod wpływem przyłożonego napreżenia. Skutkowało to zatrzymaniem propagacji pęknięcia. Naroża odcisków, dla których wystąpił omawiany efekt, nie były brane pod uwagę przy wyznaczaniu wartości odporności na kruche pękanie kompozytów. Należy zauważyć, iż otrzymane wartości różniły się znacznie w zależności od wzoru wykorzystanego do wyznaczenia odporności na kruche pękanie i były zdecydowanie wyższe dla równań Niihary i Lankforda w porównaniu do pozostałych. Zależności pomiędzy wartościami uzyskanymi dla różnych serii próbek pozostawały niezmienione niezależnie od wykorzystanego wzoru. Ze względu na fakt, że charakter pęknięć nie został jednoznacznie określony podczas omawiania wyników, Autor skupi się na wartościach uzyskanych z wykorzystaniem wzoru Lankforda, który może być wykorzystany zarówno w przypadku pęknięć Palmquista, jak i centralnych. Należy jednak zaznaczyć, że ze względu na duży błąd pomiaru różnice pomiędzy poszczególnymi seriami próbek były nieznaczne.



**Rysunek 114.** Zdjęcie z mikroskopu świetlnego i SEM odcisku na próbce z serii 25Z| 2fGO| 0,3DC z zatrzymaną propagacją pęknięcia.

Wyniki badań kompozytów o osnowie z ZrO<sub>2</sub> otrzymanych metodą odlewania z gęstwy (*slip casting*) i spiekania swobodnego przedstawione zostały na **Rysunku 115**. Można zaobserwować, że w przypadku kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu wartości odporności na kruche pękanie rosną wraz ze wzrostem zawartości materiału grafenowego (niezależnie od wykorzystania GO lub f-GO) w dyspersji. Wzrost ten dla wartości wyznaczonych przy pomocy wzoru Lankforda wynosił około 10,5% i 14,5% odpowiednio dla dodatku grafenu w ilości 0,7%<sub>obj.</sub> i 2%<sub>obj.</sub> (względem materiału referencyjnego bez dodatku grafenu). Jest to wynik zgodny z oczekiwaniami i świadczy o występowaniu opisywanych w literaturze mechanizmów

zatrzymywania pęknięć przez płatki grafenowe. Shin i Hong w swojej pracy obserwowali dla kompozytów ZrO<sub>2</sub> – r-GO o zawartości 4,1%<sub>obj.</sub> r-GO mechanizmy wyciągania (ang. *pull-out*) płytek grafenowych i mostkowania pęknięć (ang. *crack bridging*) [41]. Należy zaznaczyć, że wpływ dodatku grafenu na odporność na kruche pękanie zależy nie tylko od jego zawartości w kompozycie, ale również od stosunku wielkości płatków grafenu do wielkości ziarna ceramicznego. Wykazują to badania Porwala i współpracowników, którzy określili wpływ wielkości płatków grafenowych na odporność na kruche pękanie na przykładzie kompozytów Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-G o zawartości 0,8%<sub>obj.</sub> grafenu [175]. Wyniki te potwierdzili też w swojej pracy Sheinerman i współpracownicy, którzy w swoich badaniach przedstawili teoretyczny model wyjaśniający takie zachowanie [176]. Przedstawiona teoria mówi, że wpływ na drogę pęknięcia ("siłę" granicy międzyziarnowej) ma to jak duża część granicy między ziarnami ceramicznymi będzie przykryta przez występujący na granicy płatek grafenu.



**Rysunek 115.** Odporność na kruche pękanie kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu otrzymanych metodą odlewania z gęstwy i spiekania swobodnego.

Wyniki badań kompozytów o osnowie z Al2O3 otrzymanych metodą odlewania z gęstwy (*slip casting*) i spiekania swobodnego przedstawione zostały na **Rysunku 116**. Dla tych materiałów wartości odporności na kruche pękanie uzyskane dla wyrobów otrzymanych z wykorzystaniem GO były znacznie wyższe niż dla kompozytów o takiej samej zawartości grafenu otrzymanych z zawiesin f-GO. W przypadku wykorzystania GO wartość odporności na kruche pękanie wyznaczona przy pomocy wzoru Lankforda była dla dodatku 0,7 i 2%<sub>obi.</sub> GO odpowiednio o 27 i 76% wyższa niż materiału referencyjnego. W przypadku wykorzystania f-GO, dla tych samych udziałów procentowych grafenu co w przypadku dodatku GO, odporność była odpowiednio o 12 i 2% wyższa niż dla materiału referencyjnego. Taki stan rzeczy można wyjaśniać na podstawie otrzymanych właściwości reologicznych zawiesin opisanych w **Rozdziale 4.3.5.3**. Masy z tlenku glinu z dodatkiem GO wykazywały większy udział oddziaływań elektrostatycznych niż analogiczne zawiesiny z dodatkiem f-GO. Może to skutkować innym rozkładem cząstek proszku ceramicznego i grafenu wewnątrz wyrobu przed spiekaniem. Ma to zatem przełożenie również na strukturę materiału po spiekaniu, a co za tym idzie na właściwości kompozytów po spiekaniu. Wartości uzyskane dla kompozytów otrzymanych z zawiesin z f-GO są zgodne z wynikami przedstawionymi przez Porwala i współpracowników, którzy uzyskali wzrost odporności na kruche pękanie dla kompozytów tlenku glinu zbrojonych 0,2; 0,5 i 0,8 % obj. grafenu, natomiast w przypadku kompozytów o zawartości grafenu 2‰bj. odporność na kruche pękanie była porównywalna do materiału odniesienia bez zbrojenia [32].



**Rysunek 116.** Odporność na kruche pękanie kompozytów o osnowie korundowej otrzymanych metodą odlewania z gęstwy i spiekania swobodnego.

Wyniki uzyskane dla kompozytów o osnowie z  $ZrO_2$  i  $Al_2O_3$  formowanych metodą odlewania żelowego (*gelcasting*) i spiekania swobodnego przedstawione są odpowiednio na **Rysunku 117 i 118**. Przy analizie wyników uzyskanych tą metodą należy pamiętać, iż uzyskane materiały charakteryzowały się mniejszym stopniem zagęszczenia niż w przypadku kompozytów otrzymanych metodą odlewania z gęstwy. W takim przypadku porowatość materiałów może być czynnikiem silniej wpływającym na odporność na kruche pękanie niż zawartość grafenu. Odporności na kruche pękanie materiałów otrzymanych z zawiesin bez dodatku tlenku grafenu (porowatość 3,1%) oraz z dodatkiem GO (porowatość 1,6%) i f-GO (porowatość 4,8%) wynosiły odpowiednio 8,6; 9,2 i 6,8 MPa·m<sup>-0,5</sup>. Na tej podstawie można wnosić, że w tym przypadku głównym czynnikiem odpowiadającym za zmiany w odporności na kruche pękanie jest porowatość uzyskanych kompozytów, która nie wynika wyłącznie z dodatku grafenu ale również z niecałkowitego wypalenia dodatków organicznych, co opisano dokładniej w **Rozdziale 4.3.9.1**.



**Rysunek 117.** Odporność na kruche pękanie kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu otrzymanych metodą odlewania żelowego i spiekania swobodnego.

W przypadku kompozytów o osnowie z tlenku glinu podobna tendencja nie została całkowicie zachowana. Odporności na kruche pękanie materiałów otrzymanych z zawiesin bez tlenku grafenu (porowatość 0,7%) oraz z dodatkiem GO (porowatość 7,2%) i f-GO (porowatość 2,9%) wynosiły odpowiednio 6,7; 6,3 i 5,2 MPa·m<sup>-0,5</sup>. W związku ze zdecydowanie większym stopniem zagęszczenia, materiał referencyjny jest najbardziej odporny na kruche pękanie. Warto zauważyć, że w kompozyt uzyskany z zawiesiny z dodatkiem GO wykazuje wyższą odporność na kruche pękanie niż ten otrzymany z masy zawierającej f-GO, pomimo mniejszej gęstości. Może to wynikać z tego, że w przypadku próbek alundowych uzyskanych metodą odlewania z gęstwy (*slip casting*) te otrzymane z wykorzystaniem GO wykazywały najwyższą odporność na kruche pękanie. W związku z tym wspomniany efekt wzrostu K<sub>IC</sub> występujący dla kompozytów formowanych z zawiesin GO zniósł się z efektem obniżenia K<sub>IC</sub> wynikającym z porowatości.



**Rysunek 118.** Odporność na kruche pękanie kompozytów o osnowie z tlenku glinu otrzymanych metodą odlewania żelowego i spiekania swobodnego.

Odporności na kruche pękanie kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu otrzymanych metodą odlewania z gęstwy (*slip casting*) i spiekania wspomaganego polem elektrycznym przedstawione są na **Rysunku 119**. Materiał referencyjny wykazuje o 18% wyższą odporność na kruche pękanie niż analogiczny materiał otrzymany metodą spiekania swobodnego. Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi, które wskazują, że w związku z krótszym procesem spiekania, który odbywa się w niższych temperaturach, wielkość ziaren osiągana w przypadku tej metody jest mniejsza niż w przypadku spiekania swobodnego. Skutkuje to większą ilością granic międzyziarnowych, które korzystnie wpływają na odporność na kruche pękanie [177]. Kompozyty charakteryzowały się znaczną porowatością. W związku z tym nie można jednoznacznie stwierdzić czy obserwowane różnice w odporności na kruche pękanie wynikają z obecności płatków grafenowych, czy porowatości.



**Rysunek 119.** Odporność na kruche pękanie kompozytów o osnowie z tlenku cyrkonu otrzymanych metodą odlewania z gęstwy i spiekania wspomaganego polem elektrycznym.

# 4.3.9.6 Wyniki badań przewodności

Badania przewodności właściwej zostały przeprowadzone zgodnie z procedurą opisaną w **Rozdziale 4.2.10.2**. Pomiary wykonano dla:

- 9 próbek spiekanych swobodnie, w tym:
  - 4 próbek formowanych przez odlewanie z gęstwy z zawiesin:
    - 25Z| 2GO| 0,3DC;
    - 25Z| 2fGO| 0,3DC;
    - 25A| 2GO| 0,3DC| NH;
    - 25A| 2fGO| 0,3DC| NH;
  - 4 próbek formowanych przez odlewanie żelowe z zawiesin:
    - 25Z| 2GO| 0,3DC| 4HA| 4i| 2a;
    - 25Z| 2fGO| 0,3DC| 4HA| 4i| 2a;
    - 25A| 2GO| 0,3DC| 4HA| NH| 4i| 2a;
    - 25A| 2fGO| 0,3DC| 4HA| NH| 4i| 2a;
  - 1 próbki formowanej przez odlewanie folii z zawiesiny
    - 25Z| 2fGO| 0,3DC| 10SP;

- 2 próbek spiekanych ze wspomaganiem pola elektrycznego:
  - o formowanych przez odlewanie z gęstwy z zawiesin:
    - 25Z| 2GO| 0,3DC;
    - 25Z| 2fGO| 0,3DC.

Wszystkie próbki do pomiarów miały kształt walca o średnicy od 12 do 16 mm i grubości od 5 do 11 mm (zdjęcie przykładowej próbki wykorzystanej do pomiarów przedstawiono na Rysunku 120). Niestety dla wszystkich badanych próbek zmierzony na urządzeniu opór wynosił 10 G $\Omega$ , czyli maksymalną możliwą do zmierzenia na urządzeniu wartość. Oznacza to, że rezystywność (opór właściwy) dla wszystkich zbadanych próbek wynosiła ponad 0,1 G $\Omega$ m. Otrzymane materiały wykazywały zachowanie charakterystyczne dla izolatorów. W związku z tym należy stwierdzić, że otrzymane zawartości grafenu i jego stopień dyspersji są niewystarczające do przygotowania materiału o mierzalnej przewodności. Jest to zgodne z wynikami literaturowymi uzyskanymi dla kompozytów ceramika - grafen formowanych przez prasowanie. Shin i współpracownicy w przypadku kompozytów ZrO<sub>2</sub> - G uzyskanych z wykorzystaniem spiekania wspomaganego polem elektrycznym uzyskali próg otrzymanie perkolacji pozwalający na kompozytów wykazujących właściwości półprzewodnika elektrycznego po przekroczeniu dodatku objętościowego grafenu na poziomie 2,5% [41]. Niestety, w niniejszych badaniach, zwiększenie udziału grafenu w kompozytach w celu przekroczenia progu perkolacji wiąże się z jeszcze większym obniżeniem zawartości fazy stałej w zawiesinach, jak wyjaśniono w Rozdziale 4.2.5 i Rysunku 26, co może wiązać się z krytycznym pogorszeniem właściwości mechanicznych otrzymywanych kompozytów. Wobec tego otwiera się nowy watek badawczy - w jaki sposób zwiększyć udział f-GO w wodnych zawiesinach ceramicznych, nie zmniejszając udziału proszków ceramicznych poniżej 25‰bi.



**Rysunek 120.** Przykładowa próbka do pomiarów przewodności formowana przez odlewanie z gęstwy i spiekana swobodnie z zawiesiny 25Z| 2fGO| 0,3DC.

## 5. Podsumowanie

W niniejszej rozprawie przedstawiono badania dotyczące otrzymywania i właściwości wodnych układów koloidalnych ceramika – tlenek grafenu i ich wykorzystania w formowaniu materiałów kompozytowych. Kompozyty ceramika – grafen są materiałami, które mają duży potencjał aplikacyjny, ze względu na możliwość połączenia wysokiej wytrzymałości mechanicznej, odporności chemicznej i termicznej ceramiki z właściwościami grafenu takimi jak wysoka przewodność termiczna i elektryczna. Niestety, opisane w literaturze naukowej przedmiotu właściwości kompozytów ceramika – grafen są zdecydowanie niższe od tych przewidywanych teoretycznie. Z tego względu przedmiotem badań niniejszej rozprawy były koloidalne metody formowania tego typu materiałów. Metody te ze względu na lepszą kontrolę nad rozmieszczeniem fazy wzmacniającej w osnowie w porównaniu do metod prasowania i pominięcie etapu suszenia tlenku grafenu, mogą pozwolić na poprawę właściwości otrzymywanych kompozytów.

Celem badań było opracowanie metody chemicznej funkcjonalizacji tlenku grafenu pozwalającej na zwiększenie stopnia dyspersji tlenku grafenu w wielofazowych układach koloidalnych wykorzystywanych w formowaniu kompozytów ceramika – grafen. Szczegółowym celem badań było określenie oddziaływań między tlenkiem grafenu (GO) i funkcjonalizowanym tlenkiem grafenu (f-GO), a pozostałymi składnikami układów. Dodatkowym, aplikacyjnym celem badań było otrzymanie kształtek kompozytowych ceramika – grafen metodami odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i odlewania folii oraz w dalszej kolejności spiekania swobodnego w atmosferze nieutleniającej.

W pierwszym etapie pracy charakterystyce poddano wykorzystane w niej proszki ceramiczne: tlenek cyrkonu (o symbolu TZ-PX-245) i tlenek glinu (o symbolu TM-DAR). Dla proszków wyznaczono: średnie wielkości cząstek, gęstości rzeczywiste, powierzchnię właściwą, skład fazowy oraz przeprowadzono analizę ich morfologii.

Kolejnym etapem badań było opracowanie funkcjonalizacji tlenku grafenu i charakterystyka tlenków grafenu przed i po funkcjonalizacji. Funkcjonalizacja tlenku grafenu polegała na przeprowadzeniu reakcji substytucji nukleofilowej, w wyniku której do grup karboksylowych na powierzchni tlenku grafenu przyłączone zostały cząsteczki glukozaminy. Funkcjonalizacja miała na celu zwiększenie powinowactwa tlenku grafenu do proszku ceramicznego i wody na skutek wprowadzenia dodatkowych grup hydroksylowych do struktury tlenku grafenu. Dodatkowym skutkiem funkcjonalizacji jest utrudnienie aglomeracji tlenku grafenu na skutek występowania ułożonych prostopadle do powierzchni grup

212

glukozaminowych, które mogą stanowić steryczną przeszkodę dla aglomeracji płatków tlenku grafenu. Dla tlenku grafenu (GO) i funkcjnalizowanego tlenku grafenu (f-GO) przeprowadzono analizę widm FT-IR i Ramana, analizę elementarną oraz wyznaczono wielkość cząstek. Tego typu funkcjonalizacja tlenku grafenu nie została dotychczas opisana w literaturze naukowej przedmiotu, a GO zawierający ugrupowania glukozaminowe nie był stosowany w otrzymywaniu kompozytów ceramika – grafen. Wyniki otrzymanych analiz potwierdzają, że przeprowadzona funkcjonalizacja chemiczna GO pozwalała na efektywne wprowadzenie grup glukozaminowych do struktury tlenku grafenu. Analiza rozkładu wielkości cząstek potwierdza, że w wyniku funkcjonalizacji otrzymywane są płatki tlenku grafenu mniejszych rozmiarów, a zatem mniej zaglomerowane niż te obserwowane w przypadku niemodyfikowanego GO.

Trzecim etapem było określenie stabilności zawiesin proszków ceramicznych i tlenku grafenu. W tym celu przeprowadzono badania potencjału dzeta w funkcji pH dla proszków z i bez dodatku wykorzystywanych związków upłynniających (wodorocytrynianu diamonu (DC), polietylenoiminy (PI), Duramax'u D-3005 (DU), kwasu glukuronowego (KG) i kwasu laktobionowego (KL)). Dodatkowo, przeprowadzono badania dla układów mieszanych zawierających jednocześnie proszek ceramiczny i tlenek grafenu przy zastosowaniu wodorocytrynianu diamonu jako związku upłynniającego. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zawiesiny GO i f-GO mają ujemny potencjał dzeta w całym mierzonym zakresie pH (2-11). W przypadku zawiesin tlenku cyrkonu i tlenku glinu dla wszystkich zawiesin można było wyznaczyć położenie punktu izoelektrycznego (IEP). W przypadku ZrO2 IEP zawiesin występował przy następujących wartościach pH: 7,9; 3,3 (+ DC); 2,3 (+ DU); 9,7 (+ PI); 4,4 (+ KG); 7,3 (+ KL). Dla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wartości pH punktu izoelektrycznego przedstawiały się następująco: 9,0; 5,7 (+ DC); 3,1 (+ DU); 9,4 (+ PI); 8,4 (+ KG); 8,3 (+ KL). Na podstawie otrzymanych zależności potencjału dzeta od pH stwierdzono, że w pH zawiesin wykorzystywanych przy formowaniu kompozytów ceramika – grafen (6,0) w przypadku wykorzystania związków upłynniających: PI i KL powinna nastąpić heterokoagulacja proszku ceramicznego z tlenkiem grafenu. W przypadku wykorzystania KG i DC heterokoagulacja może nastąpić dla proszku tlenku glinu, natomiast w przypadku DU efekt ten nie występuje. Na podstawie pomiarów przeprowadzonych dla układów mieszanych stwierdzono, że dodatek tlenku grafenu w udziale 2%<sub>obj.</sub> w stosunku do proszku ceramicznego nie wpływa w znaczący sposób na przebieg zależności potencjału dzeta od pH ze względu na dominujący udział proszku ceramicznego.

Następnie scharakteryzowano pod względem reologicznym zawiesiny tlenku grafenu i funkcjonalizowanego tlenku grafenu. W tym celu dla zawiesin  $GO_{(aq.)}$  i  $fGO_{(aq.)}$ , czyli wodnych zawiesin GO i f-GO o stężeniu 1,5%<sub>wag.</sub> wyznaczono krzywe płynięcia i określono właściwości lepkosprężyste omawianych zawiesin. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zawiesina  $fGO_{(aq.)}$  wykazuje ponad 4-krotnie wyższą lepkość przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> niż zawiesina  $GO_{(aq.)}$ . Zawiesina  $fGO_{(aq.)}$  wykazuje również zdecydowanie wyższe wartości modułów sprężystości i lepkości (odpowiednio około 9- i 6-krotnie). Może to wynikać z faktu, że w związku z niższym stopniem aglomeracji f-GO w zawiesinie występuje więcej swobodnych płatków tlenku grafenu, zwiększa się tym samym prawdopodobieństwo wystąpienia interakcji między nimi. Potwierdza to zatem założenie, że przeprowadzona funkcjonalizacja pozwala na zwiększenie stopnia dyspersji tlenku grafenu w zawiesinach wodnych.

W kolejnym etapie badań przygotowano i scharakteryzowano pod względem reologicznym zawiesiny wykorzystywane w odlewaniu z gęstwy kompozytów ZrO<sub>2</sub> – grafen. Otrzymano zawiesiny tlenku cyrkonu z dodatkiem GO i f-GO w ilości 0,7 i 2% obj. w stosunku do proszku ceramicznego i wodorocytrynianu diamonu jako związku upłynniającego. Wyniki otrzymane dla zawiesin z dodatkiem GO wykazują, że znacznie większy wpływ na właściwości reologiczne w tych zawiesinach mają cząstki tlenku grafenu w porównaniu do cząstek tlenku cyrkonu. Świadczą o tym bardzo zbliżone wartości lepkości oraz modułów lepkości i sprężystości w całym badanym zakresie dla zawiesiny GO(aq.) i zawiesiny ZrO2 z dodatkiem GO. Trochę inaczej przedstawia się sytuacja w przypadku zawiesin ZrO<sub>2</sub> z udziałem f-GO, dla których zmierzone wartości naprężenia ścinającego oraz modułów sprężystości i lepkości były niższe od zawiesiny fGO<sub>(aq.)</sub> (lepkość przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup> była prawie 3-krotnie niższa). W układzie tym cały czas znacznie większy wpływ na właściwości reologiczne miały płatki f-GO w porównaniu do proszku tlenku cyrkonu, gdyż wartości lepkości tej zawiesiny (przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup>) była prawie 500-krotnie wyższa niż dla zawiesiny tlenku cyrkonu bez dodatku tlenku grafenu. Obniżenie wartości lepkości zawiesiny tlenku cyrkonu z dodatkiem f-GO w porównaniu do zawiesiny f-GO może być wywołane częściową adsorpcją funkcjonalizowanego tlenku grafenu na powierzchni ZrO<sub>2</sub> poprzez grupy glukozaminowe.

Zbadany został również wpływ doboru związku upłynniającego na właściwości zawiesin z dodatkiem f-GO. W tym celu przygotowano wodne zawiesiny ZrO<sub>2</sub> z dodatkiem 2%<sub>obj.</sub> f-GO i różnych związków upłynniających (wodorocytrynianu diamonu (DC), polietylenoiminy (PI), Duramax'u D-3005 (DU), kwasu glukuronowego (KG), kwasu laktobionowego (KL)). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono,

że najkorzystniejszym upłynniaczem do układów ZrO<sub>2</sub> – tlenek grafenu jest anionowy związek upłynniający o elektrostatycznym mechanizmie upłynniania, czyli wodorocytrynian diamonu.

Następnie przygotowano i scharakteryzowano pod względem reologicznym zawiesiny wykorzystane w odlewaniu z gęstwy kompozytów Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – grafen. Tak jak w przypadku zawiesin tlenek cyrkonu – tlenek grafenu otrzymano wodne zawiesiny tlenku glinu z dodatkiem GO i f-GO w ilości 0,7 i 2‰ w stosunku do proszku ceramicznego i wodorocytrynianu diamonu jako związku upłynniającego. Zaobserwowano, że w przypadku zawiesin z tlenkiem glinu w wyniku z innego położenia punktu izoelektrycznego w porównaniu do zawiesin tlenku cyrkonu w zawiesinach następuje heterokoagulacja, która skutkuje znaczącym pogorszeniem właściwości reologicznych, a przy dodatku tlenku grafenu w udziale 2%<sub>obj.</sub> uniemożliwia przeprowadzenie wiarygodnych pomiarów reologicznych i odlanie zawiesin. W związku z tym, w celu przeciwdziałania heterokoagulacji, przygotowano analogiczne zawiesiny o pH=10,5 z wykorzystaniem wodnego roztworu amoniaku. Dla zawiesin o pH=10,5 nie obserwowano heterokoagulacji, a ich właściwości reologiczne były bardziej korzystne niż zawiesin o pH=6,0. Zaobserwowano, że w przypadku zawiesin o pH=10,5 dodatek 2% obj. GO i f-GO skutkuje lepkościami niższymi niż w przypadku zawiesin GO, jak i f-GO bez dodatku proszku ceramicznego (odpowiednio 1,5- i 5-krotnie niższymi przy szybkości ścinania 10 s<sup>-1</sup>). Tak jak w przypadku tlenku cyrkonu, w zawiesinach tlenku glinu z dodatkiem tlenku grafenu znacznie większy wpływ na właściwości reologiczne ma tlenek grafenu, jednak w przypadku tlenku glinu częściowa adsorpcja płatków tlenku grafenu na cząstkach Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> następuje zarówno w przypadku GO, jak i f-GO.

W następnym etapie badań określono wpływ spoiwa (Sinapol SP-650) i monomeru (akrylanu 2-hydroksyetylu) na właściwości reologiczne zawiesin z dodatkiem tlenku grafenu. Ich dodatek jest konieczny w celu wykorzystania otrzymanych zawiesin odpowiednio w metodach odlewania folii i odlewania żelowego. W tym celu przygotowano i scharakteryzowano analogiczne zawiesiny do tych wykorzystywanych w odlewaniu z gęstwy, lecz z dodatkiem spoiwa i monomeru. W przypadku zawiesin bez dodatku tlenku grafenu zarówno spoiwo, jak i monomer skutkują obniżeniem lepkości w porównaniu do zawiesin bez ich dodatków. Może to wynikać z działania tych dodatków jak upłynniaczy sterycznych. Jednak w przypadku zawiesin z dodatkiem GO i f-GO obserwowane jest zwiększenie wartości lepkości w porównaniu do zawiesin bez tych dodatków. Wynika to z częściowej adsorpcji związków organicznych na płatkach tlenku grafenu i ich interakcji między sobą oraz ze związkami upłynniającymi i proszkami ceramicznymi.

Następnie, dla zawiesin z dodatkiem monomeru określono wpływ ilości inicjatora i aktywatora na czas jałowy polimeryzacji. W tym celu przygotowano zawiesiny tlenku glinu z dodatkiem 2%<sub>obj.</sub> GO, 4%<sub>wag.</sub> monomeru (w stosunku do masy proszku) i różnej zawartości inicjatora i aktywatora, wynoszącej odpowiednio 1,5 i 1%<sub>wag.</sub>; 2,5 i 1%<sub>wag.</sub>; 4 i 2%<sub>wag.</sub> w stosunku do masy monomeru. Uzyskane wartości czasu jałowego polimeryzacji dla tych zawiesin wynosiły odpowiednio 20, 18 i 6 minut. Na tej podstawie dla pozostałych odlanych zawiesin wykorzystano 4%<sub>wag.</sub> inicjatora i 2%<sub>wag.</sub> aktywatora. W przypadku wszystkich zawiesin z takim dodatkiem inicjatora i aktywatora czas jałowy polimeryzacji zawierał się w przedziale od 4 do 6 minut.

Kolejnym etapem badań była charakterystyka próbek w stanie surowym. W przypadku próbek formowanych metodą odlewania folii, ze względu na ich niezadawalającą jakość dalszej charakterystyce poddano jedynie folie otrzymane z zawiesiny tlenku cyrkonu i tlenku cyrkonu z dodatkiem 2%<sub>obj.</sub> f-GO. Dla wyrobów w stanie surowym uzyskanych metodą odlewania z gęstwy i odlewania żelowego wyznaczono gęstość względną. Zaobserwowano, że w przypadku próbek otrzymanych z tlenku cyrkonu gęstość wyrobów z dodatkiem tlenku grafenu zależała od rodzaju tlenku grafenu, natomiast w przypadku tych o osnowie z tlenku glinu od udziału tlenku glinu. Wyniki te skorelowano z innym sposobem tworzenia struktury wewnątrz materiału. W przypadku kształtek z tlenku cyrkonu struktura składała się z płatków grafenu z zaadsorbowanymi na nich cząstkami ceramicznymi. W próbkach z tlenku glinu cząstki ceramiczne układają się swobodnie z płatkami grafenu. Wnioski te są potwierdzone przez wyniki obserwacji mikrostruktury, gdzie w przypadku próbek o osnowie z tlenku cyrkonu zaobserwowano płatki tlenku grafenu z zaadsorbowanymi na powierzchni ziarnami ZrO<sub>2</sub>, podczas gdy dla wyrobów o osnowie z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podobna adsorpcja nie występowała. Dodatkowo, w obrazie mikrostruktury otrzymanych próbek tlenek grafenu miejscowo występuje w formie kilkuwarstwowych płatków.

W kolejnym etapie przeprowadzono analizę termiczną GO i f-GO oraz surowej próbki ZrO<sub>2</sub> z dodatkiem 2%<sub>obj.</sub> f-GO upłynnianej 0,3%<sub>wag.</sub> wodorocytrynianu diamonu zarówno w atmosferze argonu, jak i powietrza. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dla GO i f-GO w temperaturze około 220°C zachodzi redukcja termiczna tlenku grafenu, natomiast w przedziale 450-550°C w powietrzu rozpoczyna się proces ich rozkładu do produktów gazowych.

W ostatnim etapie badań próbki otrzymane metodami odlewania: z gęstwy, żelowego i folii oraz spiekania swobodnego, a także odlewania z gęstwy i spiekania wspomaganego polem elektrycznym zostały poddane charakterystyce pod względem: gęstości, mikrostruktury
składu fazowego, twardości, odporności na kruche pękanie i przewodności elektrycznej. W przypadku kompozytów otrzymanych metodą odlewania z gęstwy i spiekania swobodnego nie obserwowano znaczących różnic w twardości kompozytów w porównaniu do materiałów referencyjnych. Odporność na kruche pękanie kompozytów rosła wraz ze zwiększającym się udziałem r-GO, jednak w większości przypadków był to wzrost nieznaczny. Największy efekt zaobserwowano dla próbki otrzymanej z zawiesiny tlenku glinu z dodatkiem 2%<sub>obi.</sub> GO, gdzie odnotowano wzrost odporności na kruche pękanie o 76% w stosunku do próbki odniesienia. W przypadku pozostałych kompozytów wzrost odporności na kruche pękanie nie przekroczył 30% i cały czas mieścił się w granicach błędu pomiarowego. W przypadku kompozytów otrzymanych metodą odlewania żelowego i odlewania folii wyniki gęstości wskazywały na fakt, że w materiałach występował resztkowy węgiel, który wywoływał inhibicję procesu spiekania. Jego obecność w próbkach może wynikać z niecałkowitego rozkładu spoiwa i polimeru powstałego na skutek polimeryzacji in situ. Przekładało się to na pogorszoną twardość i odporność na kruche pękanie. Niestety, dla żadnego z materiałów nie przekroczono progu perkolacji i wszystkie materiały były izolatorami elektrycznymi. Wynikało to z tego, że maksymalny możliwy do uzyskania stosunek tlenku grafenu do proszku ceramicznego maleje wraz ze wzrostem udziału proszku ceramicznego w zawiesinie. W związku z tym, zwiększenie udziału r-GO w kompozycie wiązałoby się z obniżeniem udziału fazy stałej poniżej 25% obj., co mogłoby skutkować pogorszeniem innych właściwości otrzymanych kompozytów. Nie było to jednak możliwe na etapie realizacji badań do niniejszej rozprawy, z dwóch powodów. Pierwszym z nich jest konieczność stosowania silnie rozcieńczonej zawiesiny GO w procesie jego chemicznej funkcjonalizacji. Drugim jest zachowanie udziału proszku ceramicznego w zawiesinach wynoszącego minimum 25% obj., aby odlane kształtki kompozytowe nie uległy, jak już wspomniano, deformacji. Wobec tego otwiera się nowy wątek badawczy – w jaki sposób spełnić powyższe wykluczające się warunki.

Przedstawione w niniejszej pracy badania dowodzą, że wykorzystanie koloidalnych technik formowania kompozytów ceramika – grafen jest efektywną metodą otrzymywania tego typu materiałów. Dowiedziono również, że funkcjonalizacja tlenku grafenu pozwala na zwiększenie stopnia dyspersji tlenku grafenu w zawiesinach ceramicznych oraz wpływa na oddziaływania tlenku grafenu z innymi składnikami zawiesin. Dalsze badania w zakresie formowania kompozytów ceramika – grafen z układów koloidalnych powinny skupić się na zwiększeniu udziału grafenu w otrzymywanych kompozytach w celu uzyskania materiałów o zwiększonej przewodności. Drugim możliwym kierunkiem dalszych badań jest opracowanie innych metod funkcjonalizacji tlenku grafenu (np. wprowadzających inne grupy funkcyjne

217

o większej długości przyłączanego łańcucha węglowego), które mogą skutkować otrzymaniem zawiesin o jeszcze lepszych właściwości reologicznych. Obszernym wątkiem badawczym jest również optymalizacja procesu spiekania kompozytów ceramika – grafen, zwłaszcza, że istnieje wiele metod konsolidacji materiałów. Oprócz tych stosowanych w ramach badań do niniejszej rozprawy, można wymienić także spiekanie próżniowe, mikrofalowe oraz prasowanie izostatyczne na gorąco.

## 6. Wnioski

- Opracowana metoda funkcjonalizacji tlenku grafenu polegająca na przyłączeniu grup glukozaminowych do grup karboksylowych znajdujących się na powierzchni tlenku grafenu pozwala na otrzymanie zawiesin o mniejszym stopniu aglomeracji płatków tlenku grafenu, co potwierdzono za pomocą badań rozkładu wielkości cząstek i właściwości reologicznych.
- Zaproponowana w ramach pracy funkcjonalizacja tlenku grafenu pozwala na zwiększenie stopnia dyspersji tlenku grafenu w zawiesinach wodnych, a mimo to nie skutkuje znaczącym podwyższeniem lepkości zawiesin zawierających nanoproszki ceramiczne i tlenek grafenu.
- 3. Efekt heterokoagulacji jest niekorzystny w przypadku zawiesin zawierających proszek ceramiczny i tlenek grafenu, gdyż prowadzi do wytworzenia silnych oddziaływań pomiędzy składnikami dyspersji, które znacząco zwiększają lepkość i uniemożliwiają wykorzystanie zawiesin w metodach formowania przez odlewanie.
- Zawiesiny ceramiczne z dodatkiem tlenku grafenu najlepiej upłynniać z wykorzystaniem związków anionowych o elektrostatycznym (np. wodorocytrynian diamonu) bądź elektrosterycznym (np. Duramax D-3005) mechanizmie upłynniania.
- 5. Dodatek związków organicznych (spoiwa Sinapol SP-650 i monomeru akrylanu 2-hydroksyelylu) do zawiesin z tlenkiem grafenu skutkuje podwyższeniem lepkości zawiesin w związku z częściową adsorpcją związków organicznych na płatkach tlenku grafenu.
- 6. Proces wypalania dodatków organicznych należy prowadzić w temperaturach z przedziału 250-400°C, co pozwala na redukcję tlenku grafenu (T=220°C) i uniknięcie jego rozkładu do produktów gazowych w wyższych temperaturach (T=450-550°C). Z tego względu konieczny jest dobór dodatków organicznych do zawiesin ceramicznych, które można usunąć termicznie w temperaturach poniżej 400°C. Pozostawienie resztkowego węgla po ich niecałkowitym rozkładzie w kompozycie może wiązać się z obniżeniem gęstości materiału i pogorszeniem jego właściwości mechanicznych.
- Zaproponowany program spiekania swobodnego (atmosfera Ar:H<sub>2</sub> (4:1), T=1450°C (ZrO<sub>2</sub>)/1600°C (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), t=60 min) otrzymanych wyrobów pozwolił na

uzyskanie kompozytów z udziałem grafenu o wysokim stopniu zagęszczenia (powyżej 97%), a efekt inhibicji spiekania przez płatki grafenowe był nieznaczny.

- 8. Twardość kompozytów z dodatkiem r-GO nie ulega zmianie w stosunku do materiałów odniesienia. Kompozyty te wykazywały wzrost odporności na kruche pękanie (K<sub>IC</sub>), który dla większości próbek nie przekraczał 30%, jednak największą zmianę właściwości wykazywał kompozyt otrzymany z zawiesiny tlenku glinu z dodatkiem 2%<sub>obj</sub>. GO, dla którego odnotowano wzrost odporności na kruche pękanie o 76% względem materiału odniesienia.
- 9. Wszystkie otrzymane kompozyty nie wykazywały wzrostu przewodności elektrycznej. Świadczy to o tym, że udział grafenu w tych materiałach nie był wystarczający, aby przekroczyć próg perkolacji, nawet przy zwiększonym stopniu dyspersji płatków grafenu.
- 10. W wyrobach formowanych metodą odlewania z gęstwy i spiekania wspomaganego polem elektrycznym oraz odlewania folii i spiekania swobodnego zaobserwowano orientację płatków grafenowych. Techniki te wykazują zatem duży potencjał do otrzymania kompozytów o właściwościach anizotropowych. W celu ich efektywnego wykorzystania konieczna jest jednak optymalizacja składu zawiesin i warunków spiekania w taki sposób, aby otrzymywać spieki o dużej gęstości.
- 11. W celu poprawy właściwości mechanicznych i przekroczenia progu perkolacji dla kompozytów ceramika – grafen otrzymywanych z układów koloidalnych konieczne są prace nad zwiększeniem stężenia tlenku grafenu w zawiesinach wodnych lub modyfikacją reakcji funkcjonalizacji tlenku grafenu na przykład poprzez przyłączenie większych grup funkcyjnych, które będą skuteczniej przeciwdziałały aglomeracji tlenku grafenu.

## **Bibliografia**

- [1] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite", *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, May 1947.
- [2] C. Berger *et al.*, "Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics", *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 52, pp. 19912– 19916, Dec. 2004.
- [3] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* (80-. )., vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004.
- [4] O. C. Compton i S. T. Nguyen, "Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials", *Small*, vol. 6, no. 6, pp. 711–723, 2010.
- [5] M. Orlita *et al.*, "Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 26, p. 267601, Dec. 2008.
- [6] A. A. Balandin *et al.*, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene", *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008.
- [7] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar i J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene", *Science (80-. ).*, vol. 321, no. 5887, pp. 385– 388, Jul. 2008.
- [8] M. I. Katsnelson, "Graphene: carbon in two dimensions", *Mater. Today*, vol. 10, no. 1, pp. 20–27, 2007.
- [9] L. T. Le, M. H. Ervin, H. Qiu, B. E. Fuchs i W. Y. Lee, "Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide", *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 4, pp. 355–358, 2011.
- [10] C. Long *et al.*, "Supercapacitive brophene-graphene aerogel as elastic-electrochemical dielectric layer for sensitive pressure sensors", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 601, pp. 355–364, 2021.
- [11] Z. Cyrus, "Graphene in Lithium-ion Batteries", in *Graphene Technology*, Wiley-Blackwell, 2016, pp. 113–131.
- [12] L. M. Pastrana-Martinez, S. Morales-Torres, J. L. Figueiredo i A. M. T. Silva, "Graphene-Based Membranes for Separation Engineering", in *Graphene Technology*, Wiley-Blackwell, 2016, pp. 133–154.
- [13] C. Ramírez, M. Belmonte, P. Miranzo and M. I. Osendi, "Applications of Ceramic/Graphene Composites and Hybrids", *Materials*, vol. 14, no. 8. 2021.
- [14] K. Hu, D. D. Kulkarni, I. Choi i V. V. Tsukruk, "Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 11, pp. 1934–1972, Nov. 2014.
- [15] W. S. Hummers i R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide", J. Am. Chem. Soc., vol. 80, no. 6, p. 1339, Mar. 1958.
- [16] I. Sengupta, S. Chakraborty, M. Talukdar, S. K. Pal i S. Chakraborty, "Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity", *J. Mater. Res.*, vol. 33, no. 23, pp. 4113–4122, 2018.
- [17] M. Acik *et al.*, "The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 40, pp. 19761–19781, Oct. 2011.
- [18] K. K. H. De Silva, H.-H. Huang, R. K. Joshi i M. Yoshimura, "Chemical reduction of graphene oxide using green reductants", *Carbon N. Y.*, vol. 119, pp. 190–199, 2017.
- [19] "Kompozyt", Encyklopedia popularna PWN. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2020.
- [20] "Composite", IUPAC Gold Book. IUPAC, 2014.

- [21] L. J. Brautman i R. H. Krock, "Composite Materials", Acad. Press, 1975.
- [22] L. A. Dobrzański, "Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo", *Podstawy Nauki* o Materiałach i Metaloznawstwo. pp. 390–400, 2002.
- [23] A. Kelly, *Composite materials*, vol. 2, no. 4. 2001.
- [24] J. Moya, S. Lopez-Esteban i C. Pecharoman, "The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 7, pp. 1017–1090, 2007.
- [25] M. Caccia *et al.*, "Ceramic-metal composites for heat exchangers in concentrated solar power plants", *Nature*, vol. 562, no. 7727, p. 406+, 2018.
- [26] A. Sommers, Q. Wang, X. Han, C. T'Joen, Y. Park i A. Jacobi, "Ceramics and ceramic matrix composites for heat exchangers in advanced thermal systems—A review", *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, no. 11, pp. 1277–1291, 2010.
- [27] F. Kremer i A. Schonhals, Broadband Dielectric Spectroscopy. 2003.
- [28] J. M. Janik i S. Urban, *Fizyka Chemiczna: dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1989.
- [29] A. A. Khan i J. C. Labbe, "Aluminium nitride—molybdenum ceramic matrix composites: Characterization of ceramic—metal interface", J. Eur. Ceram. Soc., vol. 16, no. 7, pp. 739–744, 1996.
- [30] Y.-F. Chen, J.-Q. Bi, C.-L. Yin i G.-L. You, "Microstructure and fracture toughness of graphene nanosheets/alumina composites", *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 9, Part A, pp. 13883–13889, 2014.
- [31] O. Sbaizero i G. Pezzotti, "Influence of the metal particle size on toughness of Al2O3/Mo composite", *Acta Mater.*, vol. 48, no. 4, pp. 985–992, Feb. 2000.
- [32] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhý i M. J. Reece, "Graphene reinforced alumina nano-composites", *Carbon N. Y.*, vol. 64, pp. 359–369, Nov. 2013.
- [33] J. A. Yeomans, "Ductile particle ceramic matrix composites—Scientific curiosities or engineering materials?", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1543–1550, 2008.
- [34] R. Vijay, D. L. Singaravelu i P. Filip, "Influence of molybdenum disulfide particle size on friction and wear characteristics of non-asbestos copper-free brake friction composites", *Surf. Rev. Lett.*, vol. 27, no. 1, 2019.
- [35] B. Lv *et al.*, "Synthesis, crystal analyses, physical properties and electroluminescent behavior of unsymmetrical heterotwistacenes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 29, pp. 18998–19003, 2016.
- [36] G. Cotrim *et al.*, "Tunable capacitor-varistor response of CaCu3Ti4O12/CaTiO3 ceramic composites with SnO2 addition", *Mater. Charact.*, vol. 170, p. 110699, 2020.
- [37] X. Yin, L. Kong, L. Zhang, L. Cheng, N. Travitzky i P. Greil, "Electromagnetic properties of Si–C–N based ceramics and composites", *Int. Mater. Rev.*, vol. 59, no. 6, pp. 326–355, Aug. 2014.
- [38] G. M. Lous, I. A. Cornejo, T. F. McNulty, A. Safari i S. C. Danforth, "Fabrication of piezoelectric ceramic/polymer composite transducers using fused deposition of ceramics", J. Am. Ceram. Soc., vol. 83, no. 1, pp. 124–128, Jan. 2000.
- [39] O. Gavalda Diaz, G. Garcia Luna, Z. Liao i D. Axinte, "The new challenges of machining Ceramic Matrix Composites (CMCs): Review of surface integrity", *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 139, pp. 24–36, 2019.
- [40] M. Rahaman, "Ceramic processing", Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., no. 1, 2006.
- [41] J.-H. Shin i S.-H. Hong, "Fabrication and properties of reduced graphene oxide reinforced yttria-stabilized zirconia composite ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., vol. 34, no. 5, pp. 1297–1302, May 2014.
- [42] C. Hu *et al.*, "8 Developments in hot pressing (HP) and hot isostatic pressing (HIP) of ceramic matrix composites", in *Woodhead Publishing Series in Composites Science and*

Engineering, I. M. B. T.-A. in C. M. C. (Second E. Low, Ed. Woodhead Publishing, 2014, pp. 177–202.

- [43] R. Naslain, "Materials design and processing of high temperature ceramic matrix composites: State of the art and future trends", *Adv. Compos. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 3–16, 1999.
- [44] M. Kukielski, A. Kedzierska-Sar, S. Kus, P. Wiecinska i M. Szafran, "Application of highly sensitive spectrophotometric analysis in detection of metal content in molybdenum reinforced alumina obtained by precursor infiltration of ceramic preforms", *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 17, Part A, pp. 22047–22054, 2019.
- [45] L.-H. He i M. Swain, "A novel polymer infiltrated ceramic dental material", *Dent. Mater.*, vol. 27, no. 6, pp. 527–534, 2011.
- [46] G. V Franks, C. Tallon, A. R. Studart, M. L. Sesso i S. Leo, "Colloidal processing: enabling complex shaped ceramics with unique multiscale structures", J. Am. Ceram. Soc., vol. 100, no. 2, pp. 458–490, Feb. 2017.
- [47] M. Gizowska, K. Konopka i M. Szafran, "Properties of water-based slurries for fabrication of ceramic-metal composites by slip casting method", *Arch. Metall. Mater.*, vol. 56, no. 4, pp. 1105–1110, 2011.
- [48] R. Moreno, "Better ceramics through colloid chemistry", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 3, pp. 559–587, 2020.
- [49] P. Izak, *Reologia zawiesin ceramicznych*. Wydawnictwa AGH, 2012.
- [50] E. Pietrzak, P. Wiecinska i M. Szafran, "2-Carboxyethyl Acrylate As a New Monomer Preventing Negative Effect of Oxygen Inhibition in Gelcasting of Alumina", *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 12, pp. 13682–13688, 2016.
- [51] A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney i P. A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 3, pp. 612–618, Mar. 1991.
- [52] M. Kokabi, A. A. Babaluo i A. Barati, "Gelation process in low-toxic gelcasting systems", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 15, pp. 3083–3090, 2006.
- [53] M. Potoczek, "Gelcasting of alumina foams using agarose solutions", *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 3, pp. 661–667, 2008.
- [54] J. Xu *et al.*, "A novel gelcasting of alumina suspension using curdlan gelation", *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, Part A, pp. 10520–10525, 2015.
- [55] P. Stastny, Z. Chlup i M. Trunec, "Gel-tape casting as a novel method for the production of flexible fine-grained alumina sheets", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 7, pp. 2542–2547, 2020.
- [56] M. Jabbari, R. Bulatova, A. I. Y. Tok, C. R. H. Bahl, E. Mitsoulis i J. H. Hattel, "Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 212, pp. 39–61, 2016.
- [57] Z. Liu, M. Liu, L. Nie i M. Liu, "Fabrication and characterization of functionally-graded LSCF cathodes by tape casting", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 2, pp. 1082–1087, 2013.
- [58] J.-G. Yeo, Y.-G. Jung i S.-C. Choi, "Zirconia-stainless steel functionally graded material by tape casting", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 9, pp. 1281–1285, 1998.
- [59] Z. Zhong *et al.*, "Design and anti-penetration performance of TiB/Ti system functionally graded material armor fabricated by SPS combined with tape casting", *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 18, Part A, pp. 28244–28249, 2020.
- [60] Y. Huang, L. G. Ma, H. R. Le i J. L. Yang, "Improving the homogeneity and reliability of ceramic parts with complex shapes by pressure-assisted gel-casting", *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 30, pp. 3893–3897, 2004.
- [61] J. Zygmuntowicz, J. Tomaszewska, R. Żurowski, M. Wachowski, P. Piotrkiewicz i K. Konopka, "Zirconia–Alumina Composites Obtained by Centrifugal Slip Casting as

Attractive Sustainable Material for Application in Construction", *Materials*, vol. 14, no. 2. 2021.

- [62] I. Nelson i S. E. Naleway, "Intrinsic and extrinsic control of freeze casting", *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 2372–2385, 2019.
- [63] T. Yao, G. Xin, S. M. Scott, B. Gong i J. Lian, "Thermally-Conductive and Mechanically-Robust Graphene Nanoplatelet Reinforced UO2 Composite Nuclear Fuels", *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 2987, 2018.
- [64] F. Chen *et al.*, "Field assisted sintering of graphene reinforced zirconia ceramics", *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 4, pp. 6113–6116, 2015.
- [65] Y. Fan *et al.*, "Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al2O3 composites", *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 6, pp. 1743–1749, May 2010.
- [66] A. Centeno *et al.*, "Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 15–16, pp. 3201–3210, Dec. 2013.
- [67] Y. Fan, W. Jiang i A. Kawasaki, "Highly Conductive Few-Layer Graphene/Al2O3 Nanocomposites with Tunable Charge Carrier Type", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 18, pp. 3882–3889, May 2012.
- [68] A. Gallardo-López, I. Márquez-Abril, A. Morales-Rodríguez, A. Muñoz i R. Poyato, "Dense graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites: Processing, hardness and electrical conductivity", *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 11743–11752, 2017.
- [69] O. Tapasztó, L. Tapasztó, M. Markó, F. Kern, R. Gadow i C. Balázsi, "Dispersion patterns of graphene and carbon nanotubes in ceramic matrix composites", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 511, no. 4–6, pp. 340–343, Aug. 2011.
- [70] R. Cano-Crespo, B. M. Moshtaghioun, D. Gómez-García, R. Moreno i A. Domínguez-Rodríguez, "Graphene or carbon nanofiber-reinforced zirconia composites: Are they really worthwhile for structural applications?", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 3994–4002, Sep. 2018.
- [71] Y. Wang, J. W. Shan i G. J. Weng, "Percolation threshold and electrical conductivity of graphene-based nanocomposites with filler agglomeration and interfacial tunneling", J. Appl. Phys., vol. 118, no. 6, p. 65101, Aug. 2015.
- [72] R. Atif i F. Inam, "Reasons and remedies for the agglomeration of multilayered graphene and carbon nanotubes in polymers", *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 1174–1196, 2016.
- [73] M. I. Osendi, "From bulk to cellular structures: A review on ceramic/graphene filler composites", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 12, pp. 3649–3672, Sep. 2017.
- [74] C. Zhang, A. Nieto i A. Agarwal, "Ultrathin graphene tribofilm formation during wear of Al2O3-graphene nanoplatelet composites", *Nanomater. Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 1– 9, 2016.
- [75] K. Markandan, J. K. Chin i M. T. T. Tan, "Recent progress in graphene based ceramic composites: A review", *J. Mater. Res.*, vol. 32, no. 1, pp. 84–106, 2017.
- [76] V. B. Mohan, K. Lau, D. Hui i D. Bhattacharyya, "Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations", *Compos. Part B Eng.*, vol. 142, pp. 200–220, Jun. 2018.
- [77] C. D. Williams i M. Lísal, "Coarse grained models of graphene and graphene oxide for use in aqueous solution", *2D Mater.*, vol. 7, no. 2, p. 25025, 2020.
- [78] E. Roduner, "Size matters: Why nanomaterials are different", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 7, pp. 583–592, 2006.
- [79] S. Cuenot, C. Frétigny, S. Demoustier-Champagne i B. Nysten, "Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy", *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 16, p. 165410, Apr. 2004.

- [80] P. Molaiyan i R. Witter, "Surface defect-enhanced conductivity of calcium fluoride for electrochemical applications", *Mater. Des. Process. Commun.*, vol. 1, no. 4, p. e44, Aug. 2019.
- [81] W. Zhang *et al.*, "Influence of surface defects on the thermal conductivity of hexagonal boron nitride/poly(dimethylsiloxane) nanocomposites: a molecular dynamics simulation", *Langmuir*, vol. 37, no. 41, pp. 12038–12048, Oct. 2021.
- [82] A. Wang *et al.*, "Effects of processing on mechanical properties of B4C-graphene composites fabricated by hot pressing", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 808, p. 140872, 2021.
- [83] T. Cygan *et al.*, "Mechanical properties of graphene oxide reinforced alumina matrix composites", *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 6180–6186, 2017.
- [84] A. Rincón *et al.*, "Al2O3-3YTZP-Graphene multilayers produced by tape casting and spark plasma sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 10, pp. 2427–2434, 2014.
- [85] A. Rincón, A. S. A. Chinelatto i R. Moreno, "Tape casting of alumina/zirconia suspensions containing graphene oxide", J. Eur. Ceram. Soc., vol. 34, no. 7, pp. 1819– 1827, 2014.
- [86] A. Rincón, R. Moreno, C. F. Gutiérrez-González, R. Sainz, M. D. Salvador i A. Borrell, "Colloidal processing of fully stabilized zirconia laminates comprising graphene oxideenriched layers", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1797–1804, 2016.
- [87] S. Hamze, D. Cabaleiro i P. Estellé, "Graphene-based nanofluids: A comprehensive review about rheological behavior and dynamic viscosity", *J. Mol. Liq.*, vol. 325, 2021.
- [88] M. Kukielski, W. Bulejak, P. Wiecinska, L. Stobinski, W. Slubowska i M. Szafran, "Graphene-reinforced ceramics obtained by slip casting and pressureless sintering: Interactions and stability of particles in aqueous environment", *Open Ceram.*, vol. 9, p. 100245, 2022.
- [89] G. Trefalt i M. Borkovec, "Report Overview of DLVO Theory Overview of DLVO Theory", *Lab. Colloid Surf. Chem. Univ. Geneva*, pp. 1–10, 2014.
- [90] R. A. Shrestha i S. Pamukcu, *Electrokinetic Remediation of Polluted Soil Using Nanomaterials : Nano-iron*, no. January. 2014.
- [91] J. A. Alves Júnior i J. B. Baldo, "The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions", *New J. Glas. Ceram.*, vol. 04, no. 02, pp. 29–37, 2014.
- [92] M. Larsson, A. Hill i J. Duffy, "Suspension stability: Why particle size, zeta potential and rheology are important", *Annu. Trans. Nord. Rheol. Soc.*, vol. 20, pp. 209-214, 2012.
- [93] R. Shah, D. Eldridge, E. Palombo i I. Harding, "Optimisation and stability assessment of solid lipid nanoparticles using particle size and zeta potential", *J. Phys. Sci.*, vol. 25, no. 1, pp. 59–75, 2014.
- [94] S. Bhattacharjee, "DLS and zeta potential What they are and what they are not?", *J. Control. Release*, vol. 235, pp. 337–351, 2016.
- [95] J. Sun i L. Gao, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation", *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 5, pp. 1063–1068, 2003.
- [96] M. Dios, Z. Gonzalez, E. Gordo i B. Ferrari, "Semiconductor-metal core-shell nanostructures by colloidal heterocoagulation in aqueous medium", *Mater. Lett.*, vol. 180, pp. 327–331, 2016.
- [97] S. C. Jambagi, N. Sarkar i P. P. Bandyopadhyay, "Preparation of carbon nanotube doped ceramic powders for plasma sprayingusing heterocoagulation method", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 3, pp. 989–1000, 2015.
- [98] A. Kędzierska-Sar, "Wpływ właściwości powierzchniowych nanoproszków ceramicznych na proces ich upłynniania", Politechnika Warszawska, 2018.
- [99] M. Gizowska, "Masy lejne w formowaniu kompozytów ceramika-metal", Politechnika Warszawska, 2012.
- [100] I. Sever, I. Zmak, L. Curković i Z. Švagelj, "Stabilization of highly concentrated alumina

suspensions with different dispersants", Trans. Famena, vol. 42, no. 3, pp. 61-70, 2018.

- [101] C. V. Adake, P. Bhargava i P. Gandhi, "Effect of surfactant on dispersion of alumina in photopolymerizable monomers and their UV curing behavior for microstereolithography", *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 4, pp. 5301–5308, 2015.
- [102] A. W. Danelska, "Wpływ właściwości powierzchniowych nanoproszków ceramicznych na proces ich upłynniania", Politechnika Warszawska, 2013.
- [103] P. Wiecinska, A. Zurawska, P. Falkowski, D. Y. Jeong i M. Szafran, "Sweet ceramics: how saccharide-based compounds have changed colloidal processing of ceramic materials", J. Korean Ceram. Soc., vol. 57, no. 3, pp. 231–245, 2020.
- [104] M. Szafran, P. Falkowski i A. Danelska, "Mono- and Disaccharides in Deflocculation Process of Nanoceramic Powders", *17- Int. Conf. Compos. Eng.*, pp. 0–1, 2009.
- [105] P. Falkowski, P. Bednarek, A. Danelska, T. Mizerski i M. Szafran, "Application of monosaccharides derivatives in colloidal processing of aluminum oxide", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 14, pp. 2805–2811, 2010.
- [106] P. Wiecinska, A. Wieclaw i F. Bilski, "Selected sugar acids as highly effective deflocculants for concentrated nanoalumina suspensions", J. Eur. Ceram. Soc., vol. 37, no. 13, pp. 4033–4041, Oct. 2017.
- [107] M. Peymannia, A. Soleimani-Gorgani, M. Ghahari i M. Jalili, "The effect of different dispersants on the physical properties of nano CoAl2O4 ceramic ink-jet ink", *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 7, pp. 9115–9121, 2015.
- [108] C.-J. Tsai, C.-N. Chen i W. J. Tseng, "Rheology, structure and sintering of zirconia suspensions with pyrogallol-poly(ethylene glycol) as polymeric surfactant", J. Eur. Ceram. Soc., vol. 33, no. 15, pp. 3177–3184, 2013.
- [109] A. Smith, Y. El Hafiane, Y. El Khessaimi i A. Faure, "Some examples of mineral ecomaterials", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 12, pp. 3408–3415, 2019.
- [110] H. Hassanin i K. Jiang, "Fabrication and characterization of stabilised zirconia micro parts via slip casting and soft moulding", *Scr. Mater.*, vol. 69, no. 6, pp. 433–436, 2013.
- [111] P. Gingter, A. M. Wätjen, M. Kramer i R. Telle, "Functionally graded ceramic structures by direct thermal inkjet printing", *J. Ceram. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 119–124, 2015.
- [112] H. Shao, D. Zhao, T. Lin, J. He i J. Wu, "3D gel-printing of zirconia ceramic parts", *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 16, pp. 13938–13942, 2017.
- [113] P. Wiecinska, D. Kubica, E. Pietrzak, A. Sakowicz, N. Prokurat i A. Antosik, "Diacryloyl derivative of mannitol synthesis and application in gelcasting of Al2O3-ZrO2 Composites", *Arch. Metall. Mater.*, vol. 63, no. 2, pp. 859–865, 2018.
- [114] E. Pietrzak, P. Wiecinska, E. Pawlikowska i M. Szafran, "Colloidal processing of Al2O3 and BST materials", *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 130, no. 1, pp. 365–376, 2017.
- [115] X. Wu, C. Xu i Z. Zhang, "Preparation and optimization of Si3N4 ceramic slurry for low-cost LCD mask stereolithography", *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 7, Part A, pp. 9400– 9408, 2021.
- [116] M. D. Vlajic i V. D. Krstic, "Strength and machining of gelcast SIC ceramics", J. Mater. Sci., vol. 37, no. 14, pp. 2943–2947, 2002.
- [117] P. Bednarek, M. Szafran, Y. Sakka i T. Mizerski, "Gelcasting of alumina with a new monomer synthesized from glucose", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 8, pp. 1795–1801, 2010.
- [118] C. Tallón, R. Moreno, M. I. Nieto, D. Jach, G. Rokicki i M. Szafran, "Gelcasting performance of alumina aqueous suspensions with glycerol monoacrylate: A new lowtoxicity acrylic monomer", J. Am. Ceram. Soc., vol. 90, no. 5, pp. 1386–1393, 2007.
- [119] E. Pietrzak, A. Wieclaw-Midor, P. Wiecinska, M. Poterala i M. Szafran, "Thermal decomposition of polyhydroxy processing agents dedicated to colloidal shaping of

ceramics – Thermogravimetry coupled with mass spectrometry and properties of ZTA composites", *Thermochim. Acta*, vol. 674, no. June 2018, pp. 100–109, 2019.

- [120] C. Zhang, J. Yang, T. Qiu i J. Guo, "Preparation of ZTA ceramic by aqueous gelcasting with a low-toxic monomer DMAA", *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 4, pp. 3063–3068, 2012.
- [121] A. Idzkowska, P. Wiecinska i M. Szafran, "Acryloyl derivative of glycerol in fabrication of zirconia ceramics by polymerization in situ", *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8, Part B, pp. 13289–13298, 2014.
- [122] O. Sharifi, S. M. Alizadeh, M. Golmohammad i F. Golestanifard, "Studying the Role of Gelation Agents in Gelcasting Non-porous Si3N4 Bodies by Pressureless Sintering", *Silicon*, 2022.
- [123] A. M. Zuhair, O. Tatsuki, H. Yuji i S. Mityunjay, Eds., *Innovative Processing and Manufacturing of Advanced Ceramics and Composites*. Wiley, 2011.
- [124] R. Zurowski, M. Gluszek, A. Antosik, E. Pietrzak, G. Rokicki i M. Szafran, "Copolymers dispersions designed to shaping of ceramic materials", *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 132, no. 1, pp. 453–461, 2018.
- [125] W. Bulejak *et al.*, "The influence of the chemical structure of selected polymers on the properties of ferroelectric ceramic-polymer composites", *Open Ceram.*, vol. 7, p. 100160, 2021.
- [126] Y. Guo *et al.*, "Enhanced tunable dielectric properties of Ba0.6Sr0.4TiO3/PVDF composites through dual-gradient structural engineering", *J. Alloys Compd.*, vol. 920, 2022.
- [127] G. Schroeder, *Chemiczna modyfikacja powierzchni dla potrzeb nanotechnologii*, 1st ed. cursiva, 2011.
- [128] H. L. Duan, Y. Jiao, X. Yi, Z. P. Huang i J. Wang, "Solutions of inhomogeneity problems with graded shells and application to core-shell nanoparticles and composites", J. Mech. Phys. Solids, vol. 54, no. 7, pp. 1401–1425, 2006.
- [129] B. J. Park, J. H. Sung, K. S. Kim, I. Chin i H. J. Choi, "Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate) coated TiO2 nanoparticles", *J. Macromol. Sci. - Phys.*, vol. 45 B, no. 1, pp. 53–60, 2006.
- [130] I. A. Siddiquey, T. Furusawa, M. Sato, N. M. Bahadur, M. N. Uddin i N. Suzuki, "A rapid method for the preparation of silica-coated ZrO2 nanoparticles by microwave irradiation", *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 6, pp. 1755–1760, 2011.
- [131] S. Gómez, N. M. Rendtorff, E. F. Aglietti, Y. Sakka i G. Suárez, "Surface modification of multiwall carbon nanotubes by sulfonitric treatment", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 379, pp. 264–269, 2016.
- [132] S. Gómez, N. M. Rendtorff, E. F. Aglietti, Y. Sakka i G. Suarez, "Intensity of sulfonitric treatment on multiwall carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 689, pp. 135–141, 2017.
- [133] L. W. Yang, X. S. Zhang, H. T. Liu i M. Zu, "Thermal resistant, mechanical and electrical properties of a novel ultrahigh-content randomly-oriented CNTs reinforced SiC matrix composite-sheet", *Compos. Part B Eng.*, vol. 119, pp. 10–17, 2017.
- [134] L. Gurnani i A. Mukhopadhyay, "Development of Carbon Nanotube-Reinforced Ceramic Matrix Nanocomposites for Advanced Structural Applications BT - Handbook of Advanced Ceramics and Composites: Defense, Security, Aerospace and Energy Applications", Y. R. Mahajan i R. Johnson, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2020, pp. 929–974.
- [135] M. Chen, X. Yin, M. Li, L. Chen, L. Cheng i L. Zhang, "Electromagnetic interference shielding properties of silicon nitride ceramics reinforced by in situ grown carbon nanotubes", *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, pp. 2467–2475, 2015.
- [136] M. Kukielski et al., "Funkcjonalizowany tlenek grafenu zawierający ugrupowania

glukozaminowe, sposób jego otrzymywania oraz jego zastosowanie do wytwarzania kompozytu ceramika-grafen", P.441692, 2022.

- [137] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski i R. S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites", *Polymer (Guildf)*., vol. 52, no. 1, pp. 5–25, Jan. 2011.
- [138] C. Suman, K. Tapas i M. N. Chandra, "Graphene Composites", in *Graphene Technology*, Wiley-Blackwell, 2016, pp. 63–111.
- [139] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen i R. S. Ruoff, "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets", *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 15, pp. 3342–3347, 2006.
- [140] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim i J. H. Lee, "Chemical functionalization of graphene and its applications", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 7, pp. 1061–1105, Sep. 2012.
- [141] X. Zhong *et al.*, "Aryne cycloaddition: Highly efficient chemical modification of graphene", *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 39, pp. 7340–7342, 2010.
- [142] S. Vadukumpully, J. Gupta, Y. Zhang, G. Q. Xu i S. Valiyaveettil, "Functionalization of surfactant wrapped graphene nanosheets with alkylazides for enhanced dispersibility", *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 303–308, 2011.
- [143] M.-C. Hsiao *et al.*, "Preparation of Covalently Functionalized Graphene Using Residual Oxygen-Containing Functional Groups", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3092–3099, Nov. 2010.
- [144] Z. Liu, J. T. Robinson, X. Sun i H. Dai, "PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs", J. Am. Chem. Soc., vol. 130, no. 33, pp. 10876– 10877, Aug. 2008.
- [145] S. Baklouti, T. Chartier i J. F. Baumard, "Mechanical Properties of Dry-Pressed Ceramic Green Products: The Effect of the Binder", J. Am. Ceram. Soc., vol. 80, no. 8, pp. 1992– 1996, Aug. 1997.
- [146] K. A. Worsley, P. Ramesh, S. K. Mandal, S. Niyogi, M. E. Itkis i R. C. Haddon, "Soluble graphene derived from graphite fluoride", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 445, no. 1, pp. 51–56, 2007.
- [147] L. G. Ma, Y. Huang, J. L. Yang, H. R. Le i Y. Sun, "Control of the inner stresses in ceramic green bodies formed by gelcasting", *Ceram. Int.*, vol. 32, no. 2, pp. 93–98, 2006.
- [148] M. Shabbir, Z. A. Raza, T. H. Shah i M. R. Tariq, "Recent progress in graphenes: synthesis, covalent functionalization and environmental applications", *J. Nanostructure Chem.*, no. 0123456789, 2022.
- [149] A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri i I. Dékány, "Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids", *Langmuir*, vol. 19, no. 15, pp. 6050–6055, Jul. 2003.
- [150] J. Shen *et al.*, "Synthesis of hydrophilic and organophilic chemically modified graphene oxide sheets", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 352, no. 2, pp. 366–370, 2010.
- [151] S. Stankovich *et al.*, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007.
- [152] P. Falkowski i M. Szafran, "Role of molecular structure of monosaccharides on the viscosity of aqueous nanometric alumina suspensions", *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 7, pp. 8572–8580, 2016.
- [153] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edi. Addison-wesley Publishing Company Inc., 1978.
- [154] L. R. B. Elton i D. F. Jackson, "X-Ray Diffraction and the Bragg Law", Am. J. Phys., vol. 34, no. 11, pp. 1036–1038, 1966.
- [155] G. Yasin et al., "Exploring the Nickel-Graphene Nanocomposite Coatings for Superior

Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on its Morphology, Mechanical Properties and Erosion-Corrosion Performance", *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 7, p. 1701166, Jul. 2018.

- [156] J. Zygmuntowicz, P. Falkowski, M. Wachowski, A. Miazga, P. Piotrkiewicz i W. Kaszuwara, "Microstructure and mechanical properties of Al2O3-Cu-Ni hybrid composites fabricated by slip casting", *Process. Appl. Ceram.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–8, 2020.
- [157] M. Singh, R. Mehta, S. K. Verma i I. Biswas, "Effect of addition of different nano-clays on the fumed silica-polyethylene glycol based shear-thickening fluids", *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 1, pp. 0–9, 2018.
- [158] M. Głuszek, R. Zurowski, M. Kubiś, T. Wiśniewski i M. Szafran, "Shear thickening behavior and thermal properties of nanofluids with graphite fillers", *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 1, pp. 0–11, 2019.
- [159] Szumera Magdalena, "Charakterystyka wybranych metod termicznych (cz.1)", *Tech. i Metod.*, no. 6, pp. 28–34, 2017.
- [160] Z. L. Wang, D. Xu, Y. Huang, Z. Wu, L. M. Wang i X. B. Zhang, "Facile, mild and fast thermal-decomposition reduction of graphene oxide in air and its application in highperformance lithium batteries", *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 7, pp. 976–978, 2012.
- [161] Z. Pędzich, J. Piekarczyk, L. Stobierski, M. Szutkowska i E. Walat, "Twardość Vickersa I Odporność Na Pękanie Wybranych Kompozytów Ceramicznych", *Kompoz.*, vol. 3, p. 7, 2003.
- [162] A. H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl i R. Torrecillas, "Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses", *Biomaterials*, vol. 23, no. 3, pp. 937–945, 2002.
- [163] S. Novak i M. Kalin, "The Effect of pH on the Wear of Water-Lubricated Alumina and Zirconia Ceramics", *Tribol. Lett.*, vol. 17, no. 4, pp. 727–732, 2004.
- [164] K. Lu, "Rheological behavior of carbon nanotube-alumina nanoparticle dispersion systems", *Powder Technol.*, vol. 177, no. 3, pp. 154–161, 2007.
- [165] A. Kedzierska-Sar, S. Starzonek, M. Kukielski, P. Falkowski, S. J. Rzoska i M. Szafran, "Gelcasting of Al2O3–W composites: Broadband dielectric spectroscopy and rheological studies of tungsten influence on polymerisation kinetics", *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 12, pp. 15237–15243, 2019.
- [166] M. Szafran, A. Szudarska i P. Bednarek, "New Low Toxic Water-Soluble Monomers for Gelcasting of Ceramic Powders", Adv. Sci. Technol., vol. 62, pp. 163–168, 2011.
- [167] M. Potoczek i E. Zawadzak, "Initiator effect on the gelcasting properties of alumina in a system involving low-toxic monomers", *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 5, pp. 793–799, 2004.
- [168] A. Adetayo i D. Runsewe, "Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review", *Open J. Compos. Mater.*, vol. 09, no. 02, pp. 207–229, 2019.
- [169] P. Wiecinska, "Thermal degradation of organic additives used in colloidal shaping of ceramics investigated by the coupled DTA/TG/MS analysis", J. Therm. Anal. Calorim., vol. 123, no. 2, pp. 1419–1430, 2016.
- [170] E. Pietrzak, "Kompozyty ceramiczne otrzymywane metodą odlewania żelowego z wykorzystaniem monomerów organicznych rozpuszczalnych w wodzie", Warszawa, 2019.
- [171] N. W. Solís *et al.*, "Electrically conductor black zirconia ceramic by SPS using graphene oxide", *J. Electroceramics*, vol. 38, no. 1, pp. 119–124, 2017.
- [172] J. Zygmuntowicz *et al.*, "Al2O3/ZrO2 Materials as an Environmentally Friendly Solution for Linear Infrastructure Applications", *Materials (Basel).*, vol. 14, no. 9, 2021.
- [173] Z. Pędzich, R. Jasionowski i M. Ziąbka, "Cavitation wear of structural oxide ceramics and selected composite materials", J. Eur. Ceram. Soc., vol. 34, no. 14, pp. 3351–3356,

2014.

- [174] Y. Fan, M. Estili, G. Igarashi, W. Jiang i A. Kawasaki, "The effect of homogeneously dispersed few-layer graphene on microstructure and mechanical properties of Al2O3 nanocomposites", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 2, pp. 443–451, 2014.
- [175] H. Porwal *et al.*, "Effect of lateral size of graphene nano-sheets on the mechanical properties and machinability of alumina nano-composites", *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 6, pp. 7533–7542, 2016.
- [176] A. G. Sheinerman, N. F. Morozov i M. Y. Gutkin, "Effect of grain boundary sliding on fracture toughness of ceramic/graphene composites", *Mech. Mater.*, vol. 137, p. 103126, 2019.
- [177] M. Tokita, "Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization", *Ceramics*, vol. 4, no. 2. pp. 160–198, 2021.