

Magdalena Gizowska¹, Mikołaj Szafran^{2*}, Łukasz Wasilewski³, Katarzyna Konopka⁴

^{1,2} Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

^{3,4} Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

* Corresponding author. E-mail: szafran@ch.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 06.02.2009

GĘSTOŚĆ I MODUŁ YOUNGA KOMPOZYTÓW OTRZYMANYCH METODĄ ODLEWANIA Z MAS LEJNYCH

Zapotrzebowanie na tworzywa ceramiczne znacznie wzrosło w ciągu ostatnich lat ze względu na niepowtarzalne właściwości ceramiki, niemożliwe do osiągnięcia przy zastosowaniu innych materiałów. Do korzystnych właściwości ceramiki można zaliczyć dużą twardość, sztywność, odporność na ścieranie oraz niską gęstość. Jednak kruchość tych materiałów ogranicza obszar ich zastosowania. W celu wyeliminowania tej wady można wprowadzać do fazy ceramicznej plastyczną fazę metaliczną. W artykule przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem kompozytów o osnowie z tlenku glinu z rozproszonymi cząstkami niklu metodą odlewania z mas lejnych w porowatych formach gipsowych. Masy lejne otrzymywano, stosując tlenek glinu (proszek α -Al₂O₃, Almatix A16SG; o średniej wielkości ziarna 0,4 μ m i gęstości 3,926 g/cm³) oraz proszek metalicznego niklu (Aldrich; o średniej wielkości ziarna 2,13 μ m i gęstości 8,9 g/cm³). Wartość pH mas lejnych dobierano tak, aby ładunki podwójnej warstwy elektrycznej poszczególnych proszków były różne, co prowadzi do elektrostatycznego przyciągania cząstek ceramicznych i metalu (tzw. efekt heteroflokulacji). Dzięki temu zjawisku kompozyt charakteryzuje się równomierną dystrybucją cząstek metalu w osnowie ceramicznej. Podstawowym warunkiem koniecznym do otrzymania dobrej jakości materiału ceramicznego jest jego dobre zagęszczenie przed procesem spiekania. Wstępnie zagęszczony proszek, czy mieszanina proszków, po procesie formowania ulega konsolidacji podczas spiekania. Badano wpływ stopnia deaglomeracji zawieszin oraz warunków spiekania na zagęszczenie i wybrane właściwości kompozytów Al₂O₃-Ni - moduł Younga. Z obserwacji mikrostruktury przekrojów spieczonych kształtek kompozytowych wynika, że pomimo zastosowania ultradźwięków proszek niklu nie zawsze ulega całkowitej deaglomeracji. W osnowie ceramicznej widoczne są wówczas nieliczne duże cząstki niklu powstałe w wyniku stopienia ziaren niklu w aglomeracie podczas procesu spiekania.

Słowa kluczowe: ceramiczne masy lejne, kompozyty ceramika-metal, Al₂O₃-Ni

DENSITY AND YOUNG MODULUS OF Al₂O₃-Ni COMPOSITES OBTAINED VIA SLIP CASTING METHOD

In the article preliminary results concerning fabrication technology and properties of Al₂O₃-Ni composite obtained by slip casting method are presented. Beside the mixture of ceramic (α -Al₂O₃ powder of average particle diameter 0.4 μ m and density of 3.926 g/cm³) and metallic (nickel powder of average particle diameter 2.13 μ m and density of 8.9 g/cm³) powders slurry included binder (poly(vinyl alcohol) introduced into slurry as water-based solution), solvent (distilled water; liquid medium within particles were dispersed) and a composition of deflocculants (citric acid and diammonium citrate). The pH value of slurry was controlled so that double layer of ceramic and metallic powders were of different charge and heteroflocculation takes place (there is an electrostatic attraction of particles of different charge). This effect can guarantee homogeneous distribution in Al₂O₃-Ni composites obtained via slip casting method. Good powder consolidation is crucial in ceramic and ceramic matrix composites fabrication rout. Preliminarily consolidated powder or powder mixture is subsequently consolidated in sintering process. Influence of deagglomeration of slurry and sintering procedure on powder consolidation and Young modulus was investigated. Subjecting slurries based on alumina and nickel powder mixture to ultrasound deagglomeration process contributed to higher green density and reduced linear sintering shrinkage, whereas it didn't destroy nickel agglomerates. Observations carried out by means of scanning electron microscope proved that composite show closed porosity. Large pores are placed by nickel agglomerates (melt during sintering process).

Young modulus parameter was measured for Al₂O₃-Ni composite (that exhibited the highest density) and Al₂O₃ material (fabricated in the same conditions) which are as follows: 370 GPa for composite and 390 GPa for ceramic material. Materials show minor difference in Young modulus parameter value.

Keywords: ceramic slurry, ceramic-metal composites, Al₂O₃-Ni

WPROWADZENIE

Materiały ceramiczne zyskują coraz większe zainteresowanie, a na rynku pojawiają się produkty, w któ-

rych elementy metalowe czy polimerowe są zastępowane tworzywami ceramicznymi (np. elementy uszczel-

niające w kranach, noże ceramiczne). Swoją popularność materiały ceramiczne zawdzięczają takim właściwościom, jak: wysoka twardość, niska ścieralność, wysoka wytrzymałość na ściskanie oraz odporność termiczna i chemiczna. Tlenek glinu jest jednym z materiałów, który jest najczęściej wykorzystywany do celów specjalnych, ponieważ korzystnym właściwościom termicznym (temperatura pracy pod obciążeniem to ponad 1000°C) i chemicznymi (wykazuje wysoką odporność na działanie kwasów mineralnych, a także na działanie stopionych metali z wyjątkiem litu i potasu oraz jest odporny na migrację gazów) towarzyszy stosunkowo niska gęstość i niska cena (w porównaniu z innymi materiałami ceramicznymi zaliczanymi do nowoczesnej ceramiki) [1].

Podstawową wadą materiałów ceramicznych jest ich kruchość, która ogranicza zastosowania konstrukcyjne tych materiałów, dlatego prowadzone są szeroko zakrojone badania nad poprawą odporności na kruche pękanie. Zwiększenie odporności na kruche pękanie realizuje się m.in. poprzez wprowadzenie do kruchej osnowy ceramicznej plastycznych cząstek metalu. W takim kompozycie energia rozprzestrzeniającego się pęknięcia zostaje rozproszona na plastycznych cząstkach metalu. Dużą rolę w zwiększeniu odporności na kruche pękanie odgrywa mostkowanie pęknięć, który to mechanizm wzmocnienia jest efektywny jedynie przy dostatecznie silnym połączeniu fazy metalicznej i ceramicznej [2-5].

Opracowując metodę otrzymywania kompozytu ceramika-metal o osnowie ceramicznej, w którym zawartość fazy metalicznej nie przekracza progu perkolacji, stosowane są różne metody formowania wykorzystywane w technologii ceramiki. Kompozyty o osnowie ceramicznej wzmocnionej cząstkami metalu otrzymuje się metodami *in situ* [5, 6] lub na drodze formowania z mieszanin proszków, gdzie wyróżnia się formowanie z mas sypkich (tj.: prasowanie osiowe, prasowanie na gorąco, prasowanie izostatyczne) oraz metody wykorzystujące masy lejne [5, 7, 8].

W metodzie formowania tworzyw ceramicznych poprzez odlewanie z mas lejnych (z ang. *slip casting*) zawiesina cząstek stałych w medium ciekłym po wlaniu do porowatej formy (zazwyczaj gipsowej, choć stosowane są także formy z tworzyw sztucznych) ulega filtracji. Siły ssania kapilarnego powodują odprowadzenie cieczy z masy lejnej (którą zazwyczaj jest woda), w wyniku czego cząstki fazy stałej osadzają się na powierzchni formy, odwzorowując jej kształt, co pozwala na formowanie wyrobów o skomplikowanym kształcie [9, 10]. Formowanie przez odlewanie z mas lejnych, pomimo długiej tradycji, nadal cieszy się dużą popularnością w przemyśle ceramicznym, a jednocześnie prowadzone są badania nad poszerzeniem obszaru zastosowania tej metody do otrzymywania materiałów zaawansowanych, m.in. kompozytów ceramika-metal.

Na upłynnianie proszków (ceramicznego i metalicznego) mają wpływ zjawiska zachodzące na granicy faz ciało stałe-ciecz w zawieszynie [9, 10]. W środowisku wodnym powierzchnia fazy stałej wykazuje pewien

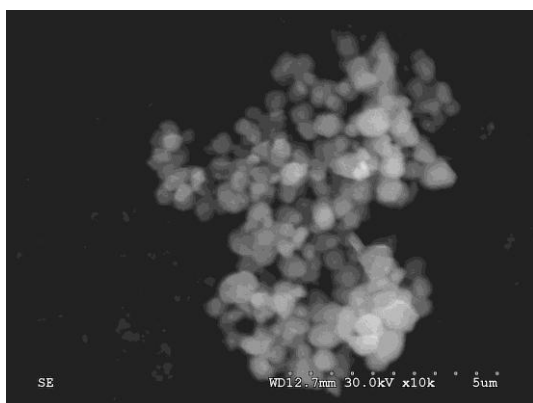
ładunek, wynikający m.in. z adsorpcji jonów na powierzchni czy przechodzenia jonów z fazy stałej do cieczy. W wyniku występowania ładunku wokół cząstki gromadzą się wokół niej przeciwnie naładowane, hydratowane jony, tworzące warstwę sztywno związaną, tzw. zewnętrzną warstwę Sterna, równoważące ładunek powierzchni cząstki. Wraz z oddalaniem się od powierzchni cząstki jony te wiązane są coraz słabiej. Odległość, gdzie zaczyna się swobodny ruch jonów względem powierzchni cząstki, nazywana jest płaszczyzną ścinania, a różnica jej potencjału z potencjałem wnętrza roztworu to tzw. potencjał ζ (zeta). Wielkość tego parametru mówi o stabilności zawiesiny: im wyższy potencjał zeta, tym zawiesina jest bardziej stabilna. Kiedy ładunki na granicy faz równoważą się, a potencjał zeta wynosi zero (tzw. punkt izoelektryczny z ang. IEP - *isoelectric point*), zawiesina charakteryzuje się brakiem stabilności - koaguluje. Potencjał elektrokinetyczny zależy od rodzaju jonów występujących w roztworze, pH i środowiska (rozpuszczalnika) [9, 10].

Podczas formowania metodą *slip casting* mieszaniny proszków należy uwzględnić ładunek warstwy podwójnej każdego z proszków w danym środowisku. W przypadku różnoimiennych ładunków na powierzchni poszczególnych rodzajów cząstek w zawieszynie dochodzi do heteroflokulacji zawiesin. Efekt heteroflokulacji polega na elektrostatycznym przyciąganiu się cząstek o przeciwnym ładunku warstwy podwójnej [5, 8, 12]. Z powodu znacznej różnicy pH punktu izoelektrycznego proszków zjawisko heteroflokulacji może zająć w przypadku upłynniania mieszaniny proszków tlenku glinu i niklu [8]. Wartość pH punktu izoelektrycznego (IEP) dla cząstek niklu zawieszonych w wodzie wynosi ok. 4,5÷5 [11], natomiast dla tlenku glinu IEP występuje przy pH = 8,5÷9,0. W obszarze pH między 4÷8,5 potencjał zeta dla niklu jest ujemny, natomiast tlenek glinu wykazuje w tym zakresie pH dodatni potencjał zeta. Oznacza to, że powierzchnie poszczególnych rodzajów cząstek mają znaki przeciwne i w tym zakresie pH w masie lejnej dochodzi do zjawiska heteroflokulacji. Oddziaływania elektrostatyczne występujące pomiędzy cząstkami niklu i tlenku glinu w takiej zawieszynie są wystarczająco silne, by nie dopuścić do sedimentacji cząstek niklu (którego gęstość jest ponad dwa razy większa) i w efekcie możliwe jest otrzymanie kompozytów o jednorodnym rozmieszczeniu cząstek metalu. Dodatkowo efekt heteroflokulacji w masie lejnej powoduje podwyższenie progu perkolacji metalicznej fazy rozproszonej [5].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

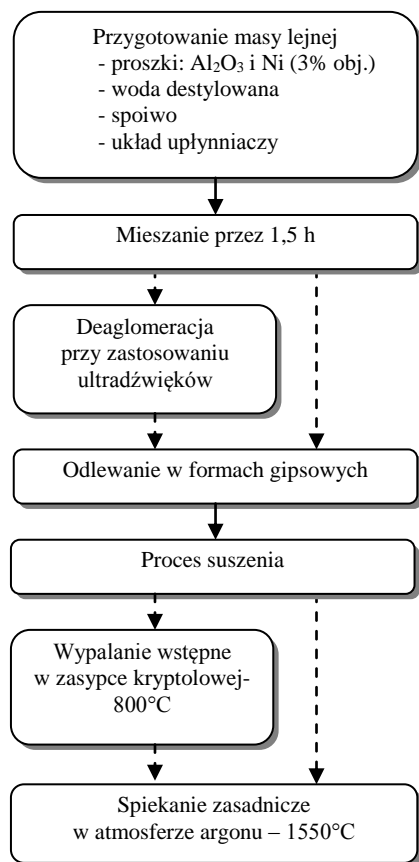
W badaniach stosowano tlenek glinu (α -Al₂O₃) A16SG firmy Alcoa o średniej średnicy cząstek 0,4 μm i o gęstości 3,926 g/cm³ oraz proszek niklu (Sigma-Aldrich) o średnicy cząstek 2,13 μm (rys. 1) i gęstości 8,9 g/cm³. Na rysunku 2 przedstawiono schemat otrzymywania mas lejnych. Proszki metalu dodawano

w ilości 3% obj. w stosunku do fazy stałej. Przygotowano masy lejne o stężeniu fazy stałej (mieszanki proszków) 35% obj. W celu uzyskania masy leejnej o optymalnych właściwościach reologicznych stosowano różne substancje upłynniające, tj.: cytrynian diamonu cz.d.a (Aldrich) (DAC) i kwas cytrynowy cz.d.a (POCH Gliwice) (CA). W tak przygotowanej masie leejnej na powierzchni cząstek różnego rodzaju (ceramiki i metalu) powstawał ładunek o różnym znaku, co prowadziło do efektu heteroflokulacji.



Rys. 1. Aglomerat stosowanego proszku niklu

Fig. 1. Agglomerate of nickel powder used for ceramic-metal composite fabrication



Rys. 2. Schemat blokowy procedury otrzymywania kompozytów ceramika-metal metodą „slip casting”

Fig. 2. Procedure of obtaining ceramic-metallic composites by means of slip casting method scheme

W skład masy wchodziło także spoiwo - poli(alkohol winylowy) o masie cząsteczkowej 31000 i stopniu hydrolizy 88% (Aldrich), wprowadzany do masy w postaci 10% roztworu wodnego. Składniki mieszano przez 90 minut z prędkością 300 obr/min w odśrodkowym młynie kulowym S100 firmy Retsch. Ze względu na silną aglomerację proszku niklu (rys. 1) część mas poddawano deaglomeracji przy użyciu ultradźwięków (generator ultradźwięków firmy BioLogics, Inc., Ultrasonic 3000, moc 240 W i częstotliwości 20 kHz). Tak przygotowaną masę odlewano w rurkach polietylenowych umieszczonych w formach gipsowych w taki sposób, aby masa leejna miała kontakt z porowatą formą gipsową jedynie w dolnej części. Otrzymane kształtki o kształcie walca miały ok. 10 mm średnicy i 20 mm wysokości.

Zastosowano dwa sposoby wypalania kształtek. Pierwszy sposób polegał na dwuetapowym wypalaniu kształtek. Najpierw materiał wygrzewano w temperaturze 800°C (z szybkością grzania 3°C/min i jednogodzinnym przetrzymaniem) w zasypce kryptolowej (odmiana grafitu stosowana tu w roli czynnika redukcyjnego, mającego na celu zapobiec utlenieniu metalu), a następnie spiekano je w atmosferze argonu w temperaturze 1550°C. Drugi sposób wypalania zakładał, że ilość substancji organicznych znajdujących się w kształtce surowej (spoiwo, upłynniacze) nie zakłóci procesu zagęszczenia podczas spiekania i wypalano je jednoetapowo w temperaturze 1550°C (w atmosferze argonu) przy programie szybkości ogrzewania: 5°C/min do 800°C, 3°C/min do 1550°C i z godzinnym przetrzymaniem w temperaturze spiekania. Temperatura 1550°C jest dla stosowanego proszku tlenku glinu optymalną temperaturą spiekania, natomiast nikiel w tej temperaturze topi się, tworząc fazę ciekłą. Daje to szansę na efektywne połączenie się obu faz (ceramicznej i metalicznej) pod warunkiem braku zjawiska migracji metalu w stronę powierzchni kształtek. Należy również wziąć pod uwagę, podobnie jak to ma miejsce w kompozytach Al₂O₃-Fe, że w trakcie procesu spiekania może powstawać pośrednia faza spinelowa, która ma wpływ na wytrzymałość połączenia faz ceramicznej i metalicznej [3].

Procentową zmianę wymiarów próbki względem wymiarów próbek surowych (skurczliwość liniową - S_l) wyznaczono na podstawie pomiaru średnicy próbek przed i po procesie spiekania. Oznaczono metodą Archimidesa gęstość, porowatość i nasiąkliwość jako najprostsz test, pozwalający ocenić stopień zagęszczenia materiału. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Badanie modułu Younga kompozytów Al₂O₃-Ni zostało przeprowadzone z wykorzystaniem reflektometru OPTEL (Przedsiębiorstwo Badawczo-Produkcyjne OPTEL Sp. z o.o.), wyposażonego w skaner z dwoma ruchomymi osiami z kątomierzami elektronicznymi. Jako medium przenoszące sygnał zastosowano roztwór wody i glikolu. Próbki do badania zostały przecięte na walce o wysokości około 7 mm, a następnie ich powierzchnie czołowe polerowano z wykorzystaniem

zawiesiny diamentowej. Średnie wyniki uzyskane w czasie pomiarów znajdują się w tabeli 2.

TABELA 1. Parametry kompozytów Al_2O_3 -Ni otrzymanych metodą odlewania z mas lejnych wypalonych w temperaturze $1550^\circ C/1$ h w atmosferze argonu w jednym etapie oraz wypalane wstępnie w temperaturze $800^\circ C$ (przed wypalaniem zasadniczym)

TABLE 1. Parameters of Al_2O_3 -Ni composites obtained via slip casting method sintered at temperature of $1550^\circ C/1$ h in one-stage procedure and in two-stage procedure which included preliminary firing at temperature of $800^\circ C$ (before final sintering at $1550^\circ C$)

| Sposób wypalania | deaglomeracja masy lejnej przy pomocy ultradźwięków | gęstość | | porowatość otwarta | nasiąkliwość |
|---------------------------------------|---|----------------------------|-----------------|--------------------|--------------|
| | | pozorna | względna | | |
| | | d_v g/cm ³ | d_{wzgl} % | P_o % | N % |
| dwuetapowa (z wypalaniem wstępnym) | - | 3,71 | 90,9 | 7,8 | 2,1 |
| | + | 3,87 | 94,9 | 1,3 | 0,3 |
| jednoetapowa | - | 3,88 | 95,2 | 1,3 | 0,3 |
| | + | 3,92 | 96,1 | - | - |

„+” - z zastosowaniem ultradźwięków,

„-” - bez udziału ultradźwięków.

TABELA 2. Wyniki badania modułu Younga kompozytów Al_2O_3 -Ni

TABLE 2. Testing results of elastic modulus of the Al_2O_3 -Ni composites

| | Al_2O_3 | kompozyt Al_2O_3 -Ni |
|-------------------------|--------------|------------------------|
| Średni moduł Younga GPa | 390 ± 19 | 370 ± 27 |
| Odchylenie standardowe | 17,1 | 23,7 |

Wyjściową postać niklu, a także mikrostrukturę kompozytów oceniono na podstawie obserwacji przeprowadzonej na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) Hitachi 3500N.

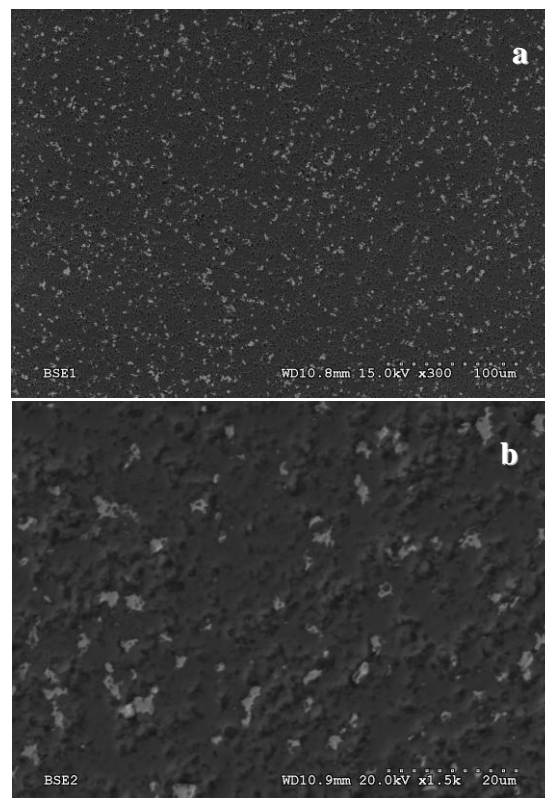
DYSKUSJA WYNIKÓW

Pomiary gęstości kształtek kompozytowych wykazały, że proces spiekania jednoetapowego jest korzystniejszy i zapewnia mniejszą porowatość. Dla tych próbek wyznaczono w dalszym etapie moduł Younga. Wyraźny jest także wpływ zastosowania ultradźwięków do deaglomeracji mas lejnych. Poddanie mas lejnych działaniu ultradźwięków zapewniło lepsze zagęszczenie wstępne próbek, zmniejszając porowatość otwartą i nasiąkliwość kształtek. W wyniku lepszego zagęszczenia wstępnego, osiągniętego przez deaglomerację masy lejnej, kompozyty wykazywały mniejszą skurczliwość liniową ($S_l = 14,3\%$) w porównaniu do kształtek otrzymanych z masy nieaglomerowanej ($S_l = 15,8\%$).

Analizując wyniki zagęszczenia kształtek kompozytowych spiekanych jednoetapowo, zwracają uwagę

stosunkowo niskie wartości ($95 \div 96\%$) gęstości względnej wypalonych kształtek kompozytowych.

Badania SEM ujawniły równomiernie rozmieszczone cząstki niklu (na zdjęciu SEM widoczne jako jasne obszary) na tle osnowy ceramicznej (ciemne obszary; rys. 2a). Obserwacje mikrostruktury przy większych powiększeniach ujawniają także przypadkowo rozmieszczone skupiska stopionych aglomeratów niklu o większych rozmiarach.



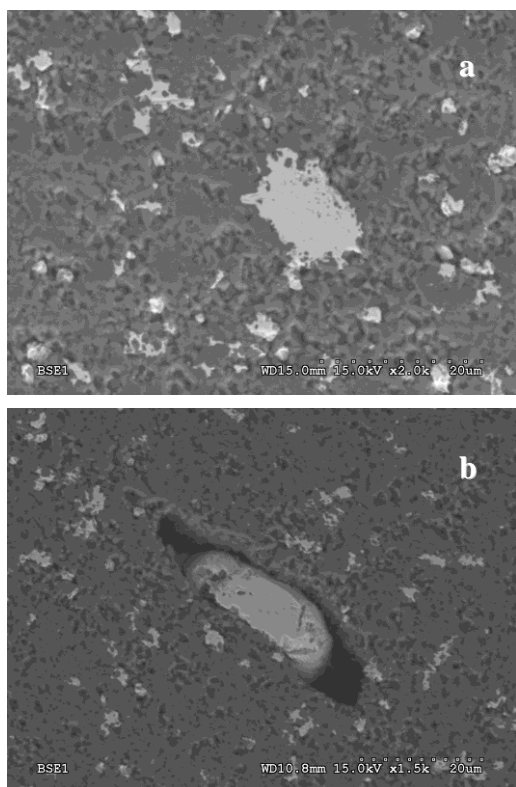
Rys. 2. Typowa mikrostruktura kompozytu Al_2O_3 -Ni

Fig. 2. Typical microstructure of the Al_2O_3 -Ni composites

Zaobserwowano również, iż w pobliżu niektórych aglomeratów niklu obecne są duże pory zamknięte (rys. 3b). Pory te otaczają cząstki Ni, a ich rozmiar przekracza rozmiar cząstki niklu. Pory te pojawiają się prawdopodobnie wówczas, gdy większe aglomeraty proszku niklu, topiąc się w procesie spiekania, znacznie się kurczą i pozostawiają wokół puste przestrzenie. Jednak mikrografia z rysunku 3a wskazuje, że w niektórych przypadkach część niklu po stopieniu, przypuszczalnie pod wpływem ciśnienia wywieranego przez tworzywo ceramiczne ulegające skurczliwości przy spiekaniu, jest „wciskana” między ziarna osnowy, prowadząc do dobrego kontaktu ziaren proszku ceramicznego i metalu. Takie zjawisko jest znane w literaturze przedmiotu [13].

Pomiary modułu Younga (pomiar został przeprowadzony dla kompozytów o najwyższej gęstości) wykazały niższą wartość modułu Younga ($378 \text{ GPa} \pm 27$) kształtek kompozytowych w porównaniu do modułu Younga kształtek z Al_2O_3 spiekanych w identycznych

warunkach jak kształtki kompozytowe ($390 \text{ GPa} \pm 19$). Różnica ta wynosi 20 GPa . Biorąc jednak pod uwagę wartość błędu, z jakim wyznacza się wartość modułu Younga (a także wartość odchyżeń standardowych, które dla kompozytu wynosi $23,7$, a dla tlenku glinu - $17,1$), różnica wartości modułów Younga nie jest duża. Na wartość modułu Younga kompozytu wpływa bowiem nie tylko rodzaj osnowy i obecność drugiej fazy, ale także udział porowatości oraz często obecnej, choć trudnej w identyfikacji, nowo powstałej fazy pośredniej na granicy pomiędzy tworzywem ceramicznym i metalem. W przypadku omawianych kompozytów może to być faza spinelowa NiAl_2O_4 .



Rys. 3. Aglomeraty niklu w kompozytach Al_2O_3 -Ni otrzymanych metodą odlewania z mas lejnych

Fig. 3. Nickel agglomerates in Al_2O_3 -Ni composites obtained via slip casting method

PODSUMOWANIE

- Zastosowanie metody *slip casting* do otrzymywania kompozytów Al_2O_3 -Ni, przy kontrolowanym pH masy lejnej, prowadzi do otrzymywania materiałów kompozytowych o równomiernym rozmieszczeniu cząstek metalu w osnowie ceramicznej. Dobierając odpowiednie pH ceramicznej masy lejnej, można doprowadzić do zjawiska heteroflokulacji (elektrostatycznego przyciągania cząstek o przeciwnym znaku podwójnej warstwy elektrycznej), dzięki czemu cząstki metalu, mimo większej ich gęstości w stosunku do proszku ceramicznego, nie wykazują skłonności do sedymentacji.
- Z przeprowadzonych badań wynika, że wstępne wypalanie w atmosferze redukcyjnej nie wpływa

korzystnie na zagęszczenie wyrobu. Wypalanie jednoetapowe kompozytów Al_2O_3 -Ni, otrzymanych metodą odlewania z mas lejnych, w atmosferze ochronnej argonu gwarantuje wyższą gęstość i mniejszą porowatość otrzymanych spieków. Ponadto taki sposób wypalania jest także korzystniejszy z ekonomicznego punktu widzenia.

- Kształtki kompozytowe otrzymane z masy deaglomerowanej za pomocą ultradźwięków wykazują wyższą gęstość w porównaniu do kształtek otrzymanych bez ich udziału. Jednak z obserwacji mikrostruktury przekrojów spieczonych kształtek kompozytowych wynika, że pomimo zastosowania ultradźwięków proszek niklu nie zawsze ulega całkowitej deaglomeracji. W osnowie ceramicznej widoczne są wówczas nieliczne duże cząstki niklu powstałe w wyniku stopienia ziaren niklu w aglomeracie podczas procesu spiekania.
- Otrzymane kompozyty Al_2O_3 -Ni charakteryzują się nieznacznie niższą wartością modułu Younga niż kształtki z Al_2O_3 otrzymane w tych samych warunkach co kształtki kompozytowe.

Podziękowania

Praca była częściowo finansowana przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej (504G/1020/0787) oraz w części finansowana z projektu POIG.01.03.01-14-013/08-00 w ramach Priorytetu 1, Działanie 1.3 PO IG, poddziałanie 1.3.1 projekt o akronimie KomCerMet.

LITERATURA

- [1] Ryshkewitch E., Oxide ceramics, Academic Press, New York, London 1960.
- [2] Konopka K., Maj K., Kurzydłowski K.J., Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites, *Materials Characterisation* 2003, 51, 335-340.
- [3] Konopka K., Oziębło A., Microstructure and the fracture toughness of the Al_2O_3 -Fe composites, *Material Characterization*, 2001, 46, 125-129.
- [4] Diaz M., Bartolome J.F., Requena J., Moya J.S., Wet processing of mullite/molybdenum composites, *Journal of the European Ceramic Society* 2000, 20, 1907-1914.
- [5] Moya J.S., Lopez-Esteban S., Pecharroman C., The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites, *Progress in Materials Science* 2007, 52, 1017-1090.
- [6] Isobe T., Daimon K., Ito K., Matsubara T., Hikichi Y., Ota T., Preparation and properties of Al_2O_3 /Ni composite from NiAl_2O_4 spinel by in situ reaction sintering method, *Ceramics International* 2007, 33, 1211-1215.
- [7] Szafran M., Konopka K., Bobryk E., Kurzydłowski K.J., Ceramic matrix composite with gradient concentration of metal particles, *Journal of the European Ceramic Society* 2007, 27, 651-654.
- [8] Szafran M., Konopka K., Bobryk E., Wasilewski Ł., Kompozyty ceramika-metal otrzymywane z wykorzystaniem ceramicznych mas lejnych, *Kompozyty* 2008, 1, 53-58.
- [9] Pampuch R., Haberko K., Kordek M., *Nauka o procesach ceramicznych*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1992.

- [10] Kucharska L., Reologiczne i fizykochemiczne podstawy procesów ceramicznych, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976.
- [11] Hernandez N., Sanchez-Herencia A.J., Moreno R., Forming of nickel compacts by a colloidal filtration route, *Acta Materialia*, 2005, 53, 919-925.
- [12] Konsztowicz K.J., Wpływ heteroflikulacji zawiesin koloidalnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ na mikrostruktury i właściwości mechaniczne ich kompozytów, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 2004.
- [13] Xudong Su, Yeomans J., Microstructure and fracture toughness of nickel particle toughened alumina matrix composites, *Journal of Material Science* 1996, 13, 875-880.