

Katarzyna Konopka¹

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

Mikołaj Szafran², Ewa Bobryk³

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

WYTWARZANIE KOMPOZYTÓW GRADIENTOWYCH Al_2O_3 -Fe METODĄ ODLEWANIA Z MAS LEJNYCH

Przedstawiono metodę wytwarzania kompozytów ceramika-metal z gradientem stężenia cząstek metalu z wykorzystaniem metody odlewania z mas lejnych. Metoda ta polega na odpowiednim przygotowaniu ceramicznej masy leej składającej się z rozpuszczalnika, upłynniacza, spoiwa oraz proszku ceramicznego i proszku metalu. W pracy przedstawiono sposób dobierania mas lejnych, sposób wymuszenia gradientu pod wpływem siły ciężkości, a także pola magnetycznego (rys. 1). Wytworzono i zbadaano kompozyty Al_2O_3 -Fe z masy leej o stężeniu fazy stałej 40 i 50% i o zawartości Fe 5% obj. w stosunku do tlenku glinu. Sedymentacja cząstek metalu o gęstości znacznie wyższej od gęstości proszku ceramicznego pod wpływem siły ciężkości może zachodzić tylko wówczas, gdy odległości pomiędzy cząstkami proszku ceramicznego w ceramicznej masie leej są większe od średnicy cząstek metalu. W przypadku gdy rozmiar cząstek metalu jest porównywalny lub większy od odległości pomiędzy cząstkami proszku ceramicznego, rozmieszczenie cząstek żelaza w kompozycie jest równomierne (rys. 2). Gradient stężenia cząstek metalu może być wymuszony, gdy zastosuje się odlewanie w obecności magnezu umieszczonego pod formą gipsową. Pole magnetyczne powoduje ruch cząstek żelaza w kierunku magnezu (rys. 3). W kompozytach stwierdzono aglomeraty cząstek Fe (rys. 4).

Słowa kluczowe: kompozyty ceramika-metal, materiały gradientowe, odlewanie z mas lejnych

FABRICATION OF Al_2O_3 -Fe GRADIENT COMPOSITES BY SLIP CASTING METHOD

The principal advantage of ceramic-metal composites is an increase of the resistance to brittle fracture compared to that of the ceramic matrix. Functionally gradient composites is the special kind of composites because the variation of the percent content of the metallic phase in ceramic matrix allow to change the fracture toughness as a function of the distance from the surface of material. Moreover, it is possible to modify its electric, thermal and magnetic properties. In the paper the way of ceramic-metal composites with gradient concentration of metal particles is presented. As a method of composites fabrication the slip casting method was chosen. The process of metal particles sedimentation under gravitation force and magnetic field (Fig. 1) was used to achieve the gradient concentration of metal particles. In slip casting method the mixture of powders with addition of liquidizers, surface-active agents and binders is used. The proper selection of components in slip casting mass is crucial for obtaining the material, especially composites in which powders with different density are mixed. In the paper the way of preparing of slip casting mass is discussed. The Al_2O_3 -Fe composites were fabricated from the slip casting mass containing 40 and 50 vol.% of solid phase (volume % of Fe equal to 5). The microstructure of composites were characterized by optical microscope and scanning electron microscope. Process of metal particles with higher density than the density of ceramic powder sedimentation under gravity force is possible when the distance between the ceramic powder particles are bigger than the size of metal particles. When the size of metal particles is equal or higher than the distance between the Al_2O_3 particles the distribution of Fe particle is uniform as it is shown in Figure 2. Magnetic force leads to gradient concentration of metal particles according to the schema presented in Figure 1, moreover the metal particles are situated along the line of magnetic field (Fig. 3). In the composites the Fe particles make agglomerates (Fig. 4).

Keywords: ceramic-metal composites, gradient materials, slip casting

WPROWADZENIE

Kompozyty ceramika-metal o osnowie ceramicznej umożliwiają uzyskanie materiału charakteryzującego się korzystnymi cechami tworzywa ceramicznego, w tym wysoką twardością. Jest to szczególnie korzystne w przypadku elementów pracujących na ścieranie, ale o jednocześnie zwiększonej odporności na pękanie, która w przypadku tworzyw ceramicznych jest niska. Zwiększenie odporności na pękanie jest kluczowym aspektem badań nad kompozytami o osnowie ceramicznej do za-

stosowań konstrukcyjnych. Kompozyty takie mogą mieć także szczególne właściwości fizyczne, na przykład wysokie przewodnictwo elektryczne, cieplne, czy specjalne właściwości magnetyczne, co uzyskuje się poprzez wprowadzenia fazy metalicznej.

Kompozyty o osnowie ceramicznej z gradientem rozmieszczenia cząstek metalu są szczególną grupą kompozytów, w których faza metaliczna rozmieszczona

¹ dr inż., ² dr hab. inż., prof. PW, ³ mgr inż.

jest w specyficzny sposób w objętości materiału ceramicznego [1]. Zmiana udziału procentowego fazy metalicznej w funkcji odległości od powierzchni lub rdzenia materiału daje dodatkowe możliwości sterowania właściwościami kompozytów ceramiczno-metalicznych, w tym kształtowania ich odporności na naprężenia cieplne i mechaniczne. Zrealizowanie tego typu możliwości wymaga opanowania sposobu wytwarzania kompozytów o zawartości fazy metalicznej, zmieniającej się zgodnie z gradientem obciążeń cieplnych i mechanicznych. Zwykle wymaga to wytwarzania elementów o zwiększonej zawartości fazy metalicznej w strefie przy powierzchni wyrobu.

Podstawowym problemem w procesie projektowania kompozytów z gradientem jest opracowanie sposobów sterowania gradientem, np. zmianą w funkcji odległości od powierzchni elementu o osnowie ceramicznej stężenia cząstek metalu lub zmianą ich rozmiaru. Są one ściśle zależne od procesów wytwarzania kompozytów i muszą uwzględniać ich specyfikę. Autorzy artykułu od kilku lat prowadzą prace w zakresie projektowania i wytwarzania kompozytów z gradientem stężenia cząstek metalu [2, 3]. Do wytwarzania kompozytu z gradientem stężenia cząstek metalu w osnowie ceramicznej wykorzystywana jest metoda odlewania mas lejnych. Prawdopodobnie dobrana ceramiczna masa lejna powinna charakteryzować się następującymi właściwościami:

- możliwie małą zawartością cieczy (wysokie stężenie fazy stałej);
- dużą stabilnością (małą zdolnością do sedymentacji);
- małą lepkością zapewniającą dobre wypełnienie form stosowanych do odlewania;
- odpowiednio wysokim współczynnikiem nabierania czerepu;
- zdolnością tworzenia jednorodnego, zwartego i dostatecznie wytrzymałego odlewu;
- zdolnością do upłynniania przy minimalnej zawartości upłynniacza;
- szerokim zakresem upłynnienia, gwarantującym zachowanie stałych właściwości masy lejnej przy niewielkich wahanach dodatku upłynniacza.

Podstawowym kryterium oceny i przydatności ceramicznej masy lejnej jest optymalna gęstość masy przy zachowaniu odpowiedniej lepkości i dobrej jej płynności.

Ceramiczne masy lejne są najczęściej wodnymi układami proszków, począwszy od koloidalnych aż do grubodispersyjnych, które ze względu na swe zachowanie pod względem reologicznym można zaszeregować do cieczy nienewtonowskich. Krzywe płynięcia dla tych cieczy nie są liniami prostymi, tak więc lepkość cieczy nienewtonowskich w określonych warunkach ciśnienia i temperatury nie jest wartością stałą, lecz zmienia się w zależności od szeregu czynników, m.in. od stopnia upłynnienia i od szybkości ścinania.

Ilość dodanego upłynniacza ma bardzo duże znaczenie (również jego rodzaj jest bardzo ważny). Dobór

upłynniacza oraz jego optymalnej ilości w celu uzyskania odpowiedniej masy lejnej stanowi największy problem podczas projektowania i otrzymywania ceramicznych mas lejnych.

Najczęściej stosowanymi upłynniaczami są: węglan sodu, szkło wodne, poliakrylany sodu lub amonu, glinian sodowy itp. Ilość dodanego upłynniacza nie przekracza na ogół 1% wag. w stosunku do fazy stałej. W przypadku przygotowania mas lejnych z surowców nieplastycznych, takich jak Al_2O_3 , który jest głównym surowcem stosowanym we współczesnej technologii ceramiki, bardzo ważnymi dodatkami są spoiwa.

W ceramice spoiwa spełniają trzy ważne funkcje:

- a) są one dodawane przede wszystkim po to, by zapewniając odpowiednie wiązania pomiędzy cząstkami proszku ceramicznego nadać wystarczającą wytrzymałość mechaniczną wyrobom po formowaniu;
- b) ułatwiają zawieszenie w gęstwie cząstek ceramicznych przez zwiększenie lepkości fazy ciekłej;
- c) spoiwa często tworzą koloidy liofilowe chroniące przed flokulacją powodowaną przez elektrolity. Dzieje się tak na skutek adsorpcji spoiwa, które jest koloidem liofilowym, na powierzchni cząstek liofobowych. Zwiększa to siłę odpychania wynikającą z istnienia podwójnych warstw elektrycznych.

Do najczęściej stosowanych spoiw w układach wodnych należą:

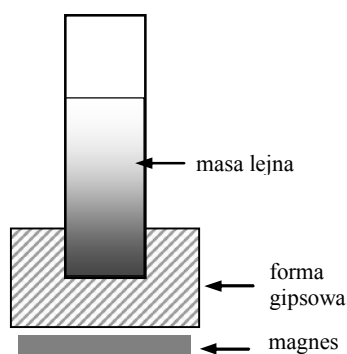
1. Alkohol poliwinylowy rozpuszczony w wodzie lub w mieszaninie woda-etanol.
2. Metyloceluloza, etyloceluloza, karboksymetyloceluloza itp. rozpuszczone w wodzie.
3. Rozcieńczalne wodą kopolimery akrylowe i kopolimery octanu winylu. Grupa takich spoiw znajduje coraz większe zastosowanie w technologii ceramiki.

W artykule przedstawiono wstępne wyniki badań nad zastosowaniem metody odlewania z mas lejnych do otrzymywania kompozytów Al_2O_3 -Fe z gradientem stężenia cząstek metalu z wykorzystaniem sedymentacji wynikającej z różnicy gęstości tlenku glinu i żelaza. Dodatkowym sposobem wymuszenia gradientu stężenia cząstek metalu jest ich sedymentacja w wyniku działania pola magnetycznego. Metoda ta pozwala otrzymywać gradientowe kompozyty Al_2O_3 -Fe z mas lejnych o dość wysokim stężeniu fazy stałej, w której odległości pomiędzy cząstkami tlenku glinu są mniejsze od wielkości cząstek żelaza. Odległości te są zbyt małe, aby możliwa była zauważalna sedymentacja spowodowana różnicami gęstości składników masy lejnej. Zastosowanie pola magnetycznego, o regulowanym natężeniu pola, umożliwia „wymuszenie” procesu ruchu cząstek metalu w kierunku źródła pola magnetycznego lub też spowolnienie procesu opadania takich cząstek w masach lejnych o niskim stężeniu fazy stałej.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

W celu otrzymania mas lejnych zastosowano tlenek glinu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) A16SG firmy Alcoa o średniej średnicy cząstek $0,5 \mu\text{m}$ i o gęstości $3,926 \text{ g/cm}^3$ oraz proszek żelaza firmy BASF GmbH Germany o średnicy cząstek równej $4 \mu\text{m}$ i gęstości $7,81 \text{ g/cm}^3$. Proszek ceramiczny, jak również proszek Fe charakteryzowały się sferoidalnym kształtem. Rozpuszczalnikiem była woda destylowana, a dodatkowymi składnikami masy lejnej były upłynniacze (Dispex A-40 firmy Allied Colloids Ltd. i kwas cytrynowy), środki powierzchniowo czynne oraz spoiwa. Jako spoiwo zastosowano poli(alkohol winylowy) o masie cząsteczkowej 31 000 i stopniu hydrolizy 88% w układzie z poliakrylanem amonowym. Spoiwo było wprowadzane w postaci 10% roztworu wodnego. Składniki masy mieszano wstępnie przez 0,5 h, a następnie dodawano proszków tlenku glinu i żelaza. Masa była jeszcze mieszana przez 1 h, a potem wylewano ją do polietylenowych rurek zamocowanych od dołu porwanej formą gipsową. Swobodne opadanie cząstek żelaza połączone z pochłanianiem fazy ciekłej przez formę gipsową umożliwiało otrzymanie kształtek o średnicy ok. 20 mm i wysokości około 20 mm. Zastosowano masy lejne o stężeniu fazy stałej 40 i 50 obj. i o zawartości Fe 5% obj. w stosunku do tlenku glinu.

Zastosowanie magnezu, który umieszczono u dołu polietylenowych rurek, w które została wprowadzona masa lejna (masa lejna o stężeniu fazy stałej 40% obj.), spowodowało wymuszenie ruchu cząstek żelaza w masie lejnej w kierunku magnezu. Przedstawiono to schematycznie na rysunku 1.



Rys. 1. Sposób otrzymywania gradientowych kształtek kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ metodą z wykorzystaniem mas lejnych

Fig. 1. Schema of the method of gradient ceramic-metal composites fabrication by using slip casting

Kształtki (bez użycia i z użyciem magnezu) wyjmowano z formy i po wysuszeniu spiekano wstępnie w piecu rurowym w temperaturze 1200°C w atmosferze ochronnej azotu. Spiekanie zasadnicze wykonano w piecu komorowym w próżni (10^{-4} MPa) w temperaturze 1470°C w czasie 1 godziny. Kształtki przecinano, szli-

fowano i polerowano, a następnie poddano je badaniom w skaningowym mikroskopie elektronowym LEO 1530.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Jednym z podstawowych problemów przy wytwarzaniu kompozytów ceramika-metal metodą odlewania mas lejnych jest właściwy dobór masy lejnej, który musi uwzględniać rozmiar wyjściowych proszków ceramicznego i metalu, ich gęstości i udziału, a także całkowitego udziału fazy stałej w masie lejnej, czyli sumy udziału cząstek proszku ceramicznego i metalu. W przypadku kompozytu z gradientem stężenia cząstek metalu dobór masy lejnej jest jeszcze bardziej trudnym zadaniem, warunkującym uzyskanie zamierzonego rozmieszczenia cząstek metalu w osnowie ceramicznej. Wyniki badań prowadzone w tym zakresie przez autorów artykułu wykazały, że sedymentacja cząstek metalu o gęstości znacznie wyższej od gęstości proszku ceramicznego pod wpływem siły ciężkości może zachodzić tylko wówczas, gdy odległości pomiędzy cząstkami proszku ceramicznego w ceramicznej masie lejnej są większe od średnicy cząstek metalu [2, 3]. Wyniki obliczeń wykazały również, że odległość pomiędzy cząstkami proszku ceramicznego maleje wraz ze zmniejszeniem średniej średnicy cząstek oraz ze wzrostem stężenia fazy stałej w ceramicznej masie lejnej. W przypadku gdy rozmiar cząstek metalu jest porównywalny lub większy od odległości pomiędzy cząstkami proszku ceramicznego, sedymentacja cząstek jest praktycznie niemożliwa. Rozmieszczenie proszku żelaza w kompozycie jest wówczas dość równomierne, co przedstawia rysunek 2.



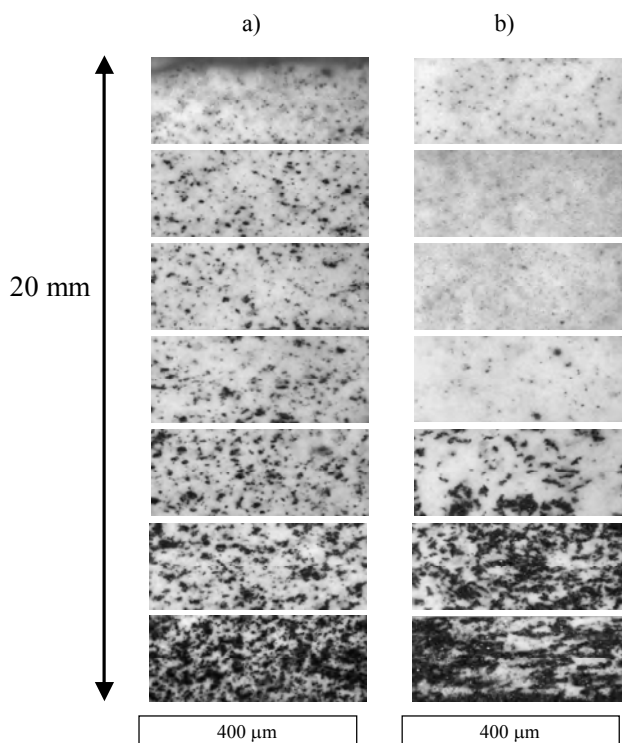
Rys. 2. Rozmieszczenie cząstek proszku żelaza w kompozycie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ otrzymanym z masy lejnej o stężeniu fazy stałej 50% obj. po spiekaniu w $1470^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ w piecu próżniowym

Fig. 2. Distribution of Fe particles in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ composite obtained by slip casting method (50 vol.% of solid phase, sintering at $1470^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ in vacuum furnace)

Konieczne jest wówczas wymuszenie gradientu poprzez zastosowanie pola magnetycznego [2, 3]. Zastosowanie tego pola umożliwia uzyskanie kompozytów

z gradientem stężenia cząstek metalu wzdłuż wysokości kształtki, co przedstawiono na rysunku 3.

Badania wykazały również, że kontrolowanie rozmieszczenia cząstek metalu w osnowie ceramicznej jest utrudnione przy jego wysokiej koncentracji. Dlatego też w pierwszym etapie prac nad opracowaniem metody otrzymywania kompozytów z gradientem stężenia cząstek metalu stosowano mały udział objętościowy cząstek Fe (5% obj. Fe).

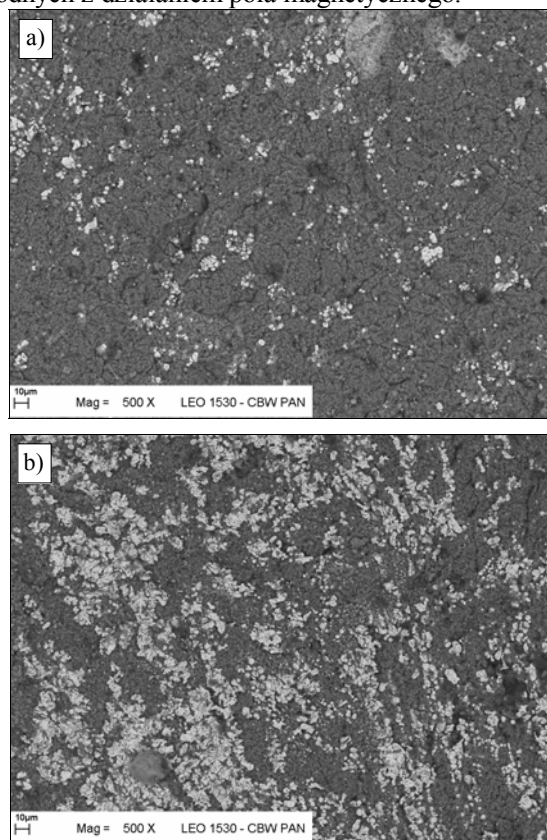


Rys. 3. Mikrostruktura kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ otrzymanych z mas lejnych o stężeniu fazy stałej 40% obj. po spiekaniu w $1470^\circ\text{C}/1\text{ h}$: a) bez udziału pola magnetycznego, b) z udziałem pola magnetycznego (mikroskop optyczny)

Fig. 3. Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ composites obtained by slip casting method (40 vol.% of solid phase, sintering at $1470^\circ\text{C}/1\text{ h}$ in vacuum furnace): a) without magnetic field, b) with magnetic field (optical microscope)

Obserwacje makroskopowe próbki otrzymanej z wykorzystaniem masy lejnej o 40% zawartości fazy stałej nie ujawniły gradientu stężenia cząstek Fe wywołanego procesem sedymentacji tych cząstek w procesie odlewania w formie gipsowej. Niewielką różnicę w koncentracji cząstek Fe zauważono w dolnej części próbki w trakcie obserwacji z użyciem mikroskopu optycznego (rys. 3a). Natomiast w analogicznej próbce, którą poddano działaniu pola magnetycznego, ujawniły się wyraźne zmiany rozmieszczenia cząstek Fe. Widoczny jest zarówno w obserwacjach makro-, jak i mikroskopowych obszar koncentracji cząstek Fe zlokalizowany w dolnej części próbki (rys. 3b).

Obserwacje mikrostruktury ujawniły w przypadku obu kompozytów aglomeraty cząstek Fe (rys. 4). Średni rozmiar aglomeratów wynosi $25\ \mu\text{m}$. Dodatkowo w kompozycie uzyskanym z użyciem magnezu widoczne jest układanie się aglomeratów cząstek Fe wzdłuż linii zgodnych z działaniem pola magnetycznego.



Rys. 4. Obrazy mikrostruktury kompozytów otrzymanych metodą odlewania (SEM), jasne obszary - cząstki Fe oraz aglomeraty cząstek Fe: a) kompozyt bez zastosowania magnezu, b) kompozyt z użyciem magnezu

Fig. 4. SEM images of composites obtained by slip casting method, bright area - Fe particles and agglomerates of Fe particles: a) composite without magnetic field, b) composite with magnetic field

PODSUMOWANIE

Przeprowadzono badania nad otrzymywaniem kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ z gradientem rozmieszczenia cząstek metalu w osnowie ceramicznej metodą odlewania z mas lejnych. Badania te wykazały, że jeżeli odległość pomiędzy cząstkami proszku ceramicznego jest mniejsza od wielkości cząstek metalu, to sedymentacja cząstek żelaza pod wpływem sił grawitacyjnych jest praktycznie niemożliwa. Umożliwić to może działanie pola magnetycznego, które powoduje „wymuszenie” ruchu cząstek żelaza w kierunku magnezu. Jeśli natomiast zastosowane zostanie odlewanie z wykorzystaniem porowatej formy gipsowej w ten sposób, że proces filtracji cieczy z masy lejnej odbywa się jedynie na dolnej powierzchni kontaktu tej masy z formą gipsową, to zastosowanie pola magnetycznego na powierzchnię przeciwną do po-

wierzchni kontaktu z formą gipsową umożliwia otrzymanie kompozytu gradientowego także z gradientem rozmieszczenia wielkości cząstek metalu, ale z mas lejnych o niskim stężeniu fazy stałej.

Obserwacje mikrostruktury uzyskanych kompozytów wskazują, że zastosowanie pola magnetycznego podczas procesu formowania kształtek umożliwia uzyskanie mikrostruktury z gradientem stężenia cząstek metalu na wysokości próbki wymuszonym ruchem cząstek żelaza w kierunku magnesu. Szczegółowa analiza ilościowa wykazała większą koncentrację cząstek Fe w kierunku działania pola magnetycznego, obserwuje się także układanie się cząstek żelaza zgodnie z działaniem linii sił pola magnetycznego. Doświadczenia wskazują również, że sterowanie zmianą koncentracji cząstek Fe i sposobu ich rozmieszczenia wzdłuż linii działania pola magnetycznego jest możliwe poprzez zmianę odległości, w jakiej zostanie umieszczone źródło pola magnetycznego pod formą gipsową.

Pracę zrealizowano w ramach projektu zamawianego PBZ-KBN 100/T08/2003 finansowanego ze środków Komitetu Badań Naukowych.

LITERATURA

- [1] Kawasaki A., Watanabe R., Effect of gradient microstructure on thermal shock crack extension in metal/ceramic functionally graded materials, Proc. 4th International Symposium on Functionally Graded Materials, Tsukuba, Japan, 21-21 October 1996, 143.
- [2] Szafran M., Bobryk E., Konopka K., Projektowanie kompozytów ceramika-metal z gradientem stężenia cząstek metalu, Kompozyty (Composites) 2005, 5, 3, 10-15.
- [3] Szafran M., Konopka K., Bobryk E., Kurzydłowski K.J., Ceramic matrix composites with gradient concentration of metal particles, IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, 19-23 June 2005, Portorož, Slovenia.

Recenzent
Jacek Kaczmar