



Mikołaj Szafran<sup>1\*</sup>, Ewa Bobryk<sup>2</sup>, Magdalena Gizowska<sup>3</sup>, Grzegorz Rosłonec<sup>4</sup>, Katarzyna Konopka<sup>5</sup>

<sup>1-3</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

<sup>4,5</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

e-mail: \*szafran@ch.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 31.01.2007

## ZASTOSOWANIE MAS LEJNYCH DO OTRZYMYWANIA KOMPOZYTÓW CERAMIKA-METAL Z GRADIENTEM STĘŻENIA CZĄSTEK METALU

Przedstawiono badania nad zastosowaniem mas lejnych do otrzymywania kompozytów ceramika-metal z gradientem stężenia cząstek metalu. Masy lejne przygotowano z mieszaniny proszku  $Al_2O_3$  i Fe, gdzie żelazo stanowiło 3% objętości mieszaniny. Zastosowanym rozpuszczalnikiem była woda destylowana. Ponadto w skład masy wchodziły spoiwo i taki układ upłynniaczy, który nadaje masie lejnnej odpowiednie właściwości reologiczne. Masy lejne odlewano do form gipsowych, otrzymując kształtki o średnicy ok. 10 mm i wysokości 20 mm. Gradient stężenia cząstek metalu realizowano na dwa sposoby. Pierwszy z nich polegał na swobodnej sedimentacji cięższych cząstek żelaza pod wpływem siły ciężkości. Takie zjawisko może zajść jedynie wtedy, kiedy średnia odległość między cząstkami proszku ceramicznego w masie lejnnej jest większa od średnicy cząstek metalu. Należy przy tym pamiętać, że odległości te są tym mniejsze, im mniejsza jest średnica zdyspergowanego proszku oraz im większe jest stężenie fazy stałej w zawieszynie. Przy zastosowaniu tej metody gradient stężenia cząstek metalu na wysokości kształtki otrzymano, wychodząc z masy lejnnej o stężeniu fazy stałej 39,5% obj. W przypadku wymuszenia ruchu cząstek żelaza w polu magnetycznym w kierunku silnego magnesu możliwe jest uzyskanie gradientu stężenia cząstek metalu, stosując wyjściową masę lejną o stężeniu fazy stałej równej 42,6+50% obj.

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

## APPLICATION OF SLIP CASTING METHOD IN FABRICATION OF CERAMIC-METAL COMPOSITES WITH GRADED CONCENTRATION OF METALLIC PARTICLES

The main advantage of ceramic-metal composites is an increase of the fracture toughness of the brittle ceramic matrix. Functionally graded materials (FGM) in the mentioned system provides possibility to obtain material which properties such as fracture toughness, thermal, electrical conductivity etc. change as a function of distance from the surface of material. In the paper the method of ceramic-metal composites with gradient concentration of metal particles is presented. Slip casting was chosen as a composite forming method. The gradient was obtained by means of iron particles sedimentation under gravitation force. In the samples produced from more concentrated slurries magnetic field had to be used in order to obtain a FGM. The slurry consisted of a mixture of iron and alumina powders, liquidizers, surface-active agents and binders and water as a solvent. The composites  $Al_2O_3$ -Fe were fabricated from the slip casting slurry containing 39.5, 42.6, 50% (by volume) solid state. Obtaining FGM by the sedimentation in the gravity force field is possible only when the distance between the dispersed particles/agglomerates is bigger than the diameter of metal particle. Otherwise magnetic field applying is indispensable. Using magnetic field leads to graded character of iron particles distribution in samples produced from more concentrated slurries. Moreover metal particles agglomerates are situated along the magnetic field lines. A fluctuation of iron particles surface in a sample produced from slurry with high solid state concentration of 50% by volume, which is desirable in ceramic technological processes, proving graded distribution of iron along the axis of the composite sample.

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

## WPROWADZENIE

Zapotrzebowanie na tworzywa ceramiczne znacznie wzrosło w ciągu ostatnich lat z powodu ich niepowtarzalnych właściwości niemożliwych do osiągnięcia przy zastosowaniu innych materiałów. Do korzystnych cech ceramiki można zaliczyć: dużą twardość, sztywność, odporność na ścieranie oraz niską gęstość. Jednak kru-

chość tych materiałów ogranicza obszar ich zastosowania. W celu wyeliminowania wady tych materiałów zaczęto wprowadzać do fazy ceramicznej plastyczną fazę metaliczną. Zgodnie z prawem addytywności właściwości składników w kompozytach, taki zabieg zwiększa odporność na kruche pękanie. Ten efekt jest wyni-

kiem rozpraszania energii pęknięć na cząstkach metalu, według znanych i opisanych w literaturze mechanizmów [1]. Jednocześnie zachowane są właściwości charakterystyczne dla ceramiki, takie jak twardość czy niska ścieralność. Dzięki zestawieniu tych cech kompozyty ceramiczno-metaliczne są materiałem pożądanym jako materiały konstrukcyjne. Niska gęstość omawianych kompozytów sprawia, że materiały takie są także stosowane i poszukiwane w dziedzinie motoryzacji.

Dzięki obecności cząstek metalu w kompozycie wzrasta także odporność na szoki termiczne takiego materiału [2], co pozwala na wykorzystanie kompozytu jako materiału ogniotrwałego, pracującego w niekorzystnych dla czystej ceramiki warunkach.

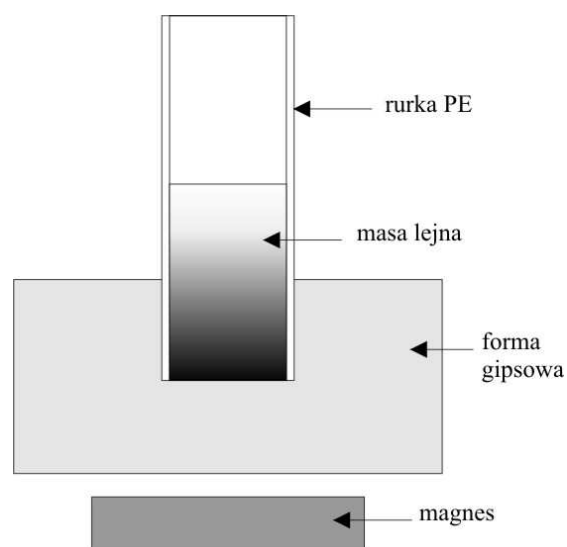
W przypadku kompozytów ceramika-metal, w których występuje gradient stężenia fazy metalicznej, właściwości obszarów, w których stężenie cząstek metalu jest bliskie stężeniu, w którym występuje tzw. efekt perkolacji, kompozyty tego typu mogą znaleźć zastosowanie jako elementy w czujnikach ścierania czy czujnikach elektromechanicznych.

Podstawowym problemem podczas projektowania materiałów z gradientem funkcjonalnym jest sterowanie gradientem, czyli zmianą ilości (lub wielkości) cząstek metalu wzdłuż wybranego kierunku w osnowie ceramicznej. Autorzy artykułu już od kilku lat prowadzą badania nad wykorzystaniem metody odlewania z masy lejnej jako metody stosunkowo prostej i gwarantującej uzyskanie pożądanego gradientowego rozmieszczenia cząstek żelaza w kształtkach. Masę lejną można uzyskać poprzez zarobienie z wodą proszku ceramicznego z dodatkiem upłynniaczy, spoiwa i innych dodatków modyfikujących jej właściwości reologiczne. Masa lejna powinna charakteryzować się: a) jak najmniejszą ilością rozpuszczalnika (którym jest zazwyczaj woda), b) stabilnością i małą skłonnością do sedimentacji, c) dużą zdolnością do tworzenia czerepu, d) stosunkowo niską lepkością zapewniającą dokładne wypełnienie formy, e) zdolnością do tworzenia jednorodnego, zwarteo i dostatecznie wytrzymałego czerepu, f) dobrą lejnością, g) zdolnością do upłynniania przy minimalnej ilości dodanego upłynniacza, h) szerokim zakresem upłynniania, zapewniającym powtarzalność właściwości masy lejnej przy niewielkich wahaniach zawartości upłynniacza.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do sporządzenia masy lejnej użyto mieszaniny tlenku glinu ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) A16SG firmy Alcoa o średniej średnicy cząstek  $0,5 \mu\text{m}$ , o gęstości  $3,926 \text{ g/cm}^3$  oraz proszku żelaza firmy BASF (GmbH Germany) o średnicy cząstek  $4 \mu\text{m}$  i gęstości  $7,81 \text{ g/cm}^3$ . Mieszanina proszków zawierała 3% obj. proszku żelaza. Zarówno proszek ceramiczny, jak i metaliczny charakteryzowały się kształtem sferoidalnym. Jako rozpuszczalnik zastoso-

wano wodę destylowaną. Ponadto w skład masy lejnej wchodził układ upłynniaczy składający się z kwasu cytrynowego cz.d.a (POCh Gliwice) oraz cytrynianu diamonu, cz.d.a (Aldrich) (DAC). Jako spoiwo zastosowano 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. Przygotowano masy lejne o zawartości fazy stałej 39,5, 42,6 i 50% obj. Gotową masę lejną wylewano do polietylenowych rurek o średnicy ok. 20 mm i wysokości ok. 70 mm umieszczonych w formie gipsowej (rys. 1).



Rys. 1. Schemat zestawu do otrzymywania kształtek kompozytów gradientowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fe metodą odlewania z mas lejnych

Fig. 1. Scheme of the set used to obtain samples of functionally graded composites in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fe by slip casting method

W ten sposób woda z masy lejnej była pochłaniana przez porowatą formę gipsową jedynie przez dolną część próbki.

Część próbek poddano działaniu pola magnetycznego (zaraz po wylaniu masy), umieszczając formę gipsową (o grubości ok. 16 mm) na silnym magnesie, co powodowało wymuszenie ruchu cząstek żelaza w kierunku źródła pola. Badano także zachowanie się masy i zawieszonych w niej cząstek żelaza w zależności od odległości od źródła pola magnetycznego, tj. sił działających na cząstki żelaza. W pozostałych masach lejnych cięższe żelazo opadało jedynie w wyniku działania siły ciężkości.

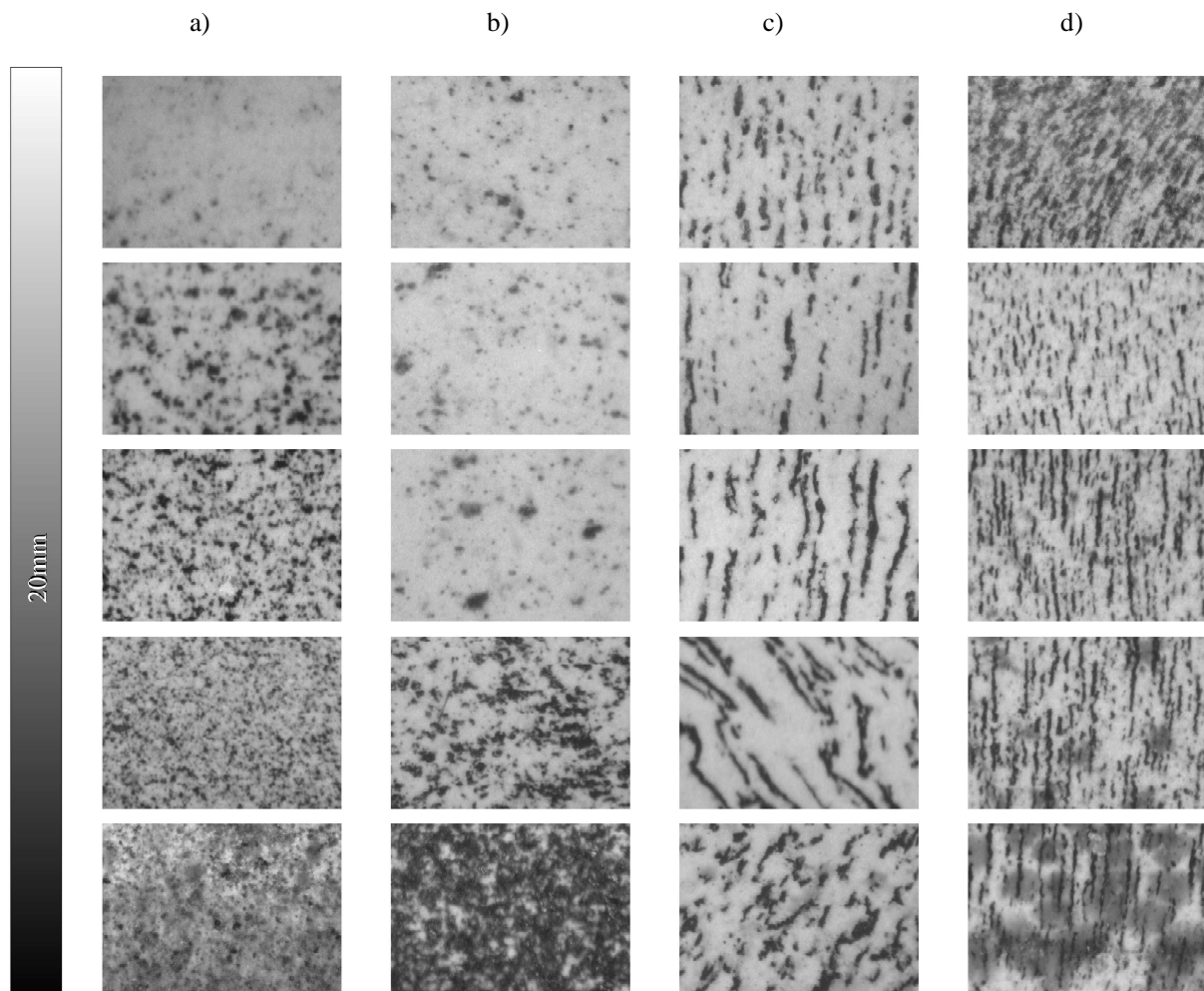
Kształtki suszono wstępnie w temperaturze pokojowej przez ok. 24 h. Taki czas pozwalał już na wyjęcie kształtek z formy, które następnie suszono w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przez kolejne 24 h. Otrzymywano kształtki surowe w kształcie walca o średnicy 20 mm i wysokości ok. 20 mm. Po wysuszeniu próbki wstępnie wypalano w piecu komorowym w zasypce z grafitu w  $1200^\circ\text{C/h}$ . Do osiągnięcia  $600^\circ\text{C}$  szybkość grzania wynosiła  $2,5^\circ\text{C/min}$ ,

następnie 5°C/min do osiągnięcia temperatury 1200°C. Spieczone próbki przecinano wzdłuż wysokości (piła z nasypem diamentowym), szlifowano i polerowano, co pozwoliło na obserwację mikrostruktury otrzymanych kompozytów pod mikroskopem optycznym.

Zgodnie z powyżej przedstawioną metodą, wytworzone kompozyty poddano dalszym badaniom, mającym na celu powiązanie gradientu stężenia cząstek Fe z właściwościami kompozytu. Do opisu gradientowego rozmieszczenia cząstek Fe wykorzystano metody stereologiczne. Przeprowadzono analizę zdjęć mikroskopowych w programie MicroMeter v.086b [3]. Badanie polegało na wyznaczeniu powierzchni żelaza na poszczególnych zdjęciach mikroskopowych, a następnie zestawieniu ich w odpowiedniej kolejności, w celu uzyskania rozkładu cząstek Fe w kierunku, wzdłuż którego pojawił się gradient cząstek Fe. Zdjęcia wykonywano w kilku seriach w celu zoptymalizowania wyników.

## WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Podczas projektowania procesu otrzymywania kompozytów ceramika-metal z wykorzystaniem masy leejnej problem stanowi ustalenie składu masy leejnej, a co za tym idzie - jej właściwości pozwalających na sterowanie gradientem stężenia cząstek metalu. Z wcześniejszych badań autorów artykułu [4, 5] wynika, że swobodna sedimentacja cząstek żelaza może zajść jedynie wtedy, kiedy odległości między cząstkami (lub aglomeratami [6]) w zawieszinie są większe od średnicy cząstek żelaza. Odległości te są tym mniejsze, im mniejsza jest średnica zawieszonych cząstek i większe jest stężenie fazy stałej w ceramicznej masie leejnej. Mając do dyspozycji proszek żelaza o dużo większej średnicy cząstek niż proszek ceramiczny, preferowane byłyby bardzo niskie stężenia fazy stałej, co jest niepożądane z technologicznego punktu widzenia. Dlatego dzięki dobraniu



Rys. 2. Mikrostruktura kompozytu ceramika-metal wykonanego metodą odlewania masy leejnej

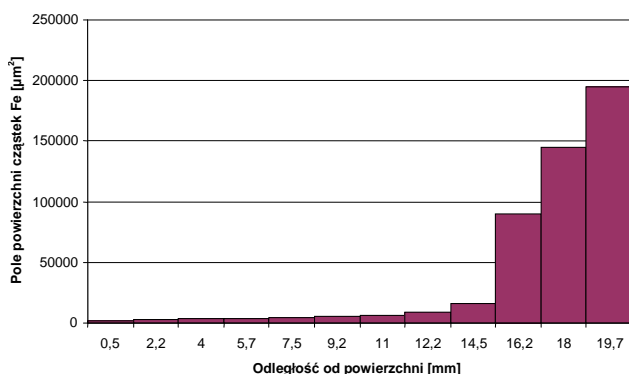
- stężenie fazy stałej 39,5% obj.: a) otrzymanej na drodze swobodnej sedimentacji, b) przy dodatkowym wymuszeniu ruchu cząstek żelaza w polu magnetycznym,
- stężenie fazy stałej 42,6% obj. z udziałem pola magnetycznego z odległości od źródła: c) 16 mm, d) 48 mm pow. ok. 42x

Fig. 2. Microstructure of ceramic-metallic composite obtained by means of slip casting method from slurry

- solid state concentration of 39.5% by volume obtained by: a) sedimentation of iron particles caused by gravity, b) forced metal particles movement in the direction of the magnetic field source,
- solid state concentration of 42.6% by volume with magnetic field; distance from the source of the field was: c) 16 mm, d) 48 mm magn. 42x

odpowiednich dodatków do masy lejnej można tak sterować jej właściwościami, aby podczas tworzenia warstwy czerepu cząstki żelaza mogły opadać, „przeciskając się” między cząstkami proszku ceramicznego, tworząc gradientowy charakter rozmieszczenia cząstek żelaza na wysokości kształtki, co zaobserwowano podczas badań z użyciem mikroskopu optycznego (rys. 2a). Przy tym samym stężeniu - 39,5% obj. - poddanie masy lejnej działaniu pola magnetycznego powoduje osadzenie się cząstek żelaza w dolnej części kształtki, co widoczne jest na rysunku 2b (jest to powód pojawienia się defektów podczas spiekania, w wyniku różnicy skurczliwości), powyżej widoczne są pojedyncze cząstki żelaza. Efekt ten jest tym bardziej widoczny, im mniejsza była odległość masy lejnej od źródła pola magnetycznego.

Wymuszenie ruchu cząstek żelaza w silnym polu magnetycznym pozwala na uzyskanie materiału gradientowego przy wyższych, bardziej korzystnych stężeniach fazy stałej w wyjściowej masie lejnej, które wynosiło 42,6% obj. W zależności od odległości masy lejnej od źródła pola zmieniała się siła oddziałująca na cząstki żelaza. Wiadomo, że wraz ze wzrostem odległości masy lejnej od magnesu natężenie pola słabnie. Próbkę poddana działaniu pola magnetycznego z bliskiej odległości (16 mm) wykazuje gradientowy charakter rozmieszczenia cząstek żelaza (rys. 2c). Przy trzykrotnie zwiększonym dystansie, choć powstaje charakterystyczne rozmieszczenie aglomeratów żelaza wzdłuż linii pola magnetycznego [5], natężenie pola jest niewystarczające, aby cząstki żelaza mogły przemieścić się do dolnej części próbki (rys. 2d). Nieregularność powstałych struktur tworzonych przez aglomeraty wynika z niejednorodności pola.



Rys. 3. Zmiany pola powierzchni cząstek Fe w kierunku gradientu w kompozycie otrzymanym przy użyciu pola magnetycznego z masy lejnej o stężeniu fazy stałej 50% obj.

Fig. 3. Iron particles surface fluctuation in the direction of gradient in the composite obtained from slurry with solid state concentration of 50% by volume, with the use of magnetic field

Brak pola magnetycznego prowadził przy tym stężeniu do równomiernego rozmieszczenia cząstek żelaza w całej objętości próbki.

Na rysunku 3 przedstawiono rozkład cząstek żelaza w kompozycie otrzymanym z użyciem pola magnetycz-

nego z masy lejnej o stężeniu 50% obj. fazy stałej - stężenie cząstek zostało wyrażone polem powierzchni zajętym przez cząstki Fe.

## PODSUMOWANIE

Przedstawiono metodę otrzymywania kompozytów ceramika-metal ze stężeniem cząstek żelaza, stosując metodę odlewania masy lejnej do form gipsowych, przy czym proces filtracji cieczy z masy lejnej odbywa się jedynie przez dolną powierzchnię kontaktu z porowatą formą gipsową. Przy stężeniu 39,5% obj. fazy stałej ( $Al_2O_3 + 3\%$  obj. Fe) gradient może być uzyskany dzięki swobodnej sedimentacji cząstek żelaza pod wpływem siły ciężkości. Przy wyższych stężeniach konieczne jest zastosowanie pola magnetycznego, które „wymusza” ruch cząstek żelaza w stronę jego źródła, co potwierdziły badania mikrostruktury przy zastosowaniu mikroskopu optycznego. Cząstki żelaza pod wpływem pola tworzą charakterystyczne podłużne aglomeraty ułożone wzdłuż linii pola. Nieciągłość tworzonych przez nie struktur wynika z niejednorodności pola. Badania wskazują, że możliwe jest sterowanie rozmieszczeniem cząstek żelaza poprzez zmianę odległości od źródła pola magnetycznego.

Wartość powierzchni cząstek żelaza badanych wzdłuż wysokości próbki wskazują na powstanie gradientu przy wysokim stężeniu fazy stałej (50% obj.), co jest zasługą zastosowanego układu upłynniaczy. Wysokie stężenia wyjściowej masy lejnej są pożądane z technologicznego punktu widzenia.

*Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu zamawianego PBZ-KBN 100/T08/2003.*

## LITERATURA

- [1] Konopka K., Maj M., Kurzydłowski K.J., Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites, *Material Characterization* 2003, 51, 335-340.
- [2] Aldridge M., Yeomans J.A., The thermal shock behaviour of ductile particle toughened alumina composites, *Journal of the European Ceramic Society* 1998, 19, 1769-1775.
- [3] Wejrzanowski T., Special computer program for image analysis MicroMeter (2001).
- [4] Szafran M., Bobryk E., Konopka K., Projektowanie kompozytów ceramika-metal z gradientem stężenia cząstek metalu, *Kompozyty (Composites)* 2005, 5, 3, 10-15.
- [5] Szafran M., Bobryk E., Konopka K., Wytwarzanie kompozytów gradientowych  $Al_2O_3$ -Fe metodą odlewania z mas lejnych, *Kompozyty (Composites)* 2006, 6, 1.
- [6] Szafran M., Konopka K., Bobryk E., Kurzydłowski K.J., Ceramic matrix composites with gradient concentration of metal particles, *Journal of the European Ceramic Society* 2007, 27, 651-654.



