



Magdalena Gizowska¹, Mikołaj Szafran^{2*}, Ewa Bobryk³, Łukasz Wasilewski⁴, Katarzyna Konopka⁵

¹⁻³ Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

^{4,5} Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

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

Otrzymano (Received) 31.01.2008

KOMPOZYTY CERAMIKA-METAL OTRZYMYWANE Z WYKORZYSTANIEM CERAMICZNYCH MAS LEJNYCH

Przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem kompozytów ceramika-metal metodą odlewania mas lejnych na bazie proszków metalicznego i ceramicznego w formach gipsowych. Otrzymano kompozyty o osnowie z tlenku glinu z dwoma rodzajami fazy rozproszonej: z proszkiem żelaza oraz proszkiem niklu, dodawane w ilości 3% obj. w stosunku do fazy stałej. W roli rozpuszczalnika stosowano wodę destylowaną. W skład masy wchodziła także kompozycja upłynniaczy, nadająca masie lejnej odpowiednie właściwości reologiczne, związki powierzchniowo czynne oraz spoiwo. Środowisko masy lejnej i zjawiska zachodzące w obszarze podwójnej warstwy elektrycznej otaczające cząstki wpływają na mikrostrukturę kompozytów. Stosując proszek żelaza, można otrzymać kompozyty z gradientem stężenia cząstek żelaza poprzez dobór warunków (stężenie fazy stałej w masie lejnej, sił powodujących ruch cząstek żelaza). W przypadku proszku niklu w stosowanym środowisku występuje efekt heteroflokulacji (związany z przyciąganiem elektrostatycznym cząstek Al_2O_3 i Ni o przeciwnym wypadkowym ładunku warstwy podwójnej), sprzyjający równomiernej dystrybucji cząstek metalu w objętości próbki.

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

CERAMIC-METAL COMPOSITES OBTAINED BY SLIP CASTING METHOD

In the study the results of researches considering the use of slip casting method in fabrication ceramic-metallic composites are presented. Slurry consisted of ceramic ($\alpha-Al_2O_3$) and metallic powder suspended in water with addition of a liquidizers' composition (citric acid and diammonium citrate), surface-active agents and binders. Nickel (of average particle diameter 2.13 μm and density of 8.9 g/cm^3) and iron (of average particle diameter 4 μm and density of 7.81 g/cm^3) powders were used as a metallic phase. Both were added in amount of 3% by volume (in reference with total solid state amount). In the proposed environment (e.i. water as liquid medium, defloculants) it is possible to control the distribution of iron particles in alumina matrix by means of solid state content in slurry, the forces causing the metal particles movement etc. Ceramic-metallic composites Al_2O_3 -Fe with graded concentration of Fe particles were obtained by gravity sedimentation of heavier iron particles and by additional forcing the movement of iron particles in magnetic field. In the latter case higher concentration of solid state in the slurry could be used. The double layer surrounding the suspended iron and alumina particles has in both cases positive charge and there is so electrostatic attraction between them. The gradient of metallic particles concentration can be obtained when distance between the suspended particles in the slurry is bigger then the average metal particle diameter. Nickel particles in water show very low pH value of isoelectric point and in the produced slurry heteroflocculation was observed. This effect can guarantee homogeneous distribution in Al_2O_3 -Ni composites obtained via slip casting method.

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

WPROWADZENIE

Realizacja nowoczesnych rozwiązań technologicznych wymaga stosowania materiałów o właściwościach trudnych do osiągnięcia w materiałach jednofazowych. Dlatego wysokim zainteresowaniem cieszą się materiały kompozytowe wykazujące właściwości lepsze od sumy właściwości ich składników. Materiały ceramiczne cechuje wysoka odporność chemiczna, termiczna, a także niska ścieralność i wysoka twardość. Dodatkowo zaletą tych materiałów jest ich niska gęstość. Jednak

kruchość ceramiki zawęża obszar jej zastosowania. W celu polepszenia odporności na kruche pęknięcie do osnowy ceramicznej wprowadza się fazę plastyczną, np. w postaci cząstek metalu. W kompozycie ceramika-metal, po przekroczeniu naprężenia krytycznego osnowy ceramicznej, energia rozprzestrzeniającego się w osnowie pęknięcia rozprasza się na plastycznych cząstkach fazy metalicznej. Rozproszenie energii może odbywać się poprzez: mostkowanie pęknięć, ugięcie

i rozgałęzienie drogi pęknięcia oraz poprzez odkształcenie plastyczne cząstki metalu i powstanie nowych mikropęknięć w ceramice. W porównaniu do materiałów ceramicznych kompozyty ceramika-metal odznaczają się nie tylko wyższą odpornością na kruche pęknięcie [1], ale także większą wytrzymałością na szoki termiczne [2].

Gradient rozkładu cząstek metalu wzdłuż wybranego kierunku nadaje materiałom kompozytowym unikalne właściwości, ponieważ zmieniają się one wzdłuż kierunku gradientu. Zmianie ulegają nie tylko właściwości związane z wytrzymałością materiału, ale także takie parametry, jak: przewodność cieplna i elektryczna.

Kompozyty ceramika-metal z gradientem stężenia cząstek metalu mogą być wykorzystane jako osłony termiczne [3], narzędzia skrawające [4] oraz mogą zastąpić kompozyty warstwowe ceramika-metal ze względu na trwalsze połączenie między fazami, wynikające z łagodnego profilu naprężeń występującego między fazami przy obciążeniu cieplnym [5, 6].

W badaniach wykorzystano metodę odlewania mas lejnych w formach gipsowych (tzw. metoda „slip casting”). Metoda formowania „slip casting” może prowadzić do powstania gradientowego stężenia cząstek metalu na wysokości próbki. Sterowanie rozkładem cząstek metalu odbywa się poprzez dobór stężenia i układu upłynniaczy. Gradient może powstać na drodze sedimentacji cząstek metalu w polu grawitacyjnym lub przy dodatkowym wymuszeniu ruchu cząstek ferromagnetycznego metalu w polu magnetycznym [7-13]. Swobodna sedimentacja cząstek metalu może zajść jedynie wtedy, kiedy odległości między cząstkami (lub aglomeratami) w zawiesinie są większe od średnicy cząstek opadającego metalu. Odległości te są tym mniejsze, im mniejsza jest średnica zawieszonych cząstek i większe jest stężenie fazy stałej w ceramicznej masie lejnej [10]. Zakładając: kulisty kształt proszków, zaniedbywalny wpływ ruchów Browna i sił kapilarnych, związanych z filtracją cieczy przez porowatą formę gipsową, średnie odległości między cząstkami w zawiesinie można obliczyć ze wzoru [10]

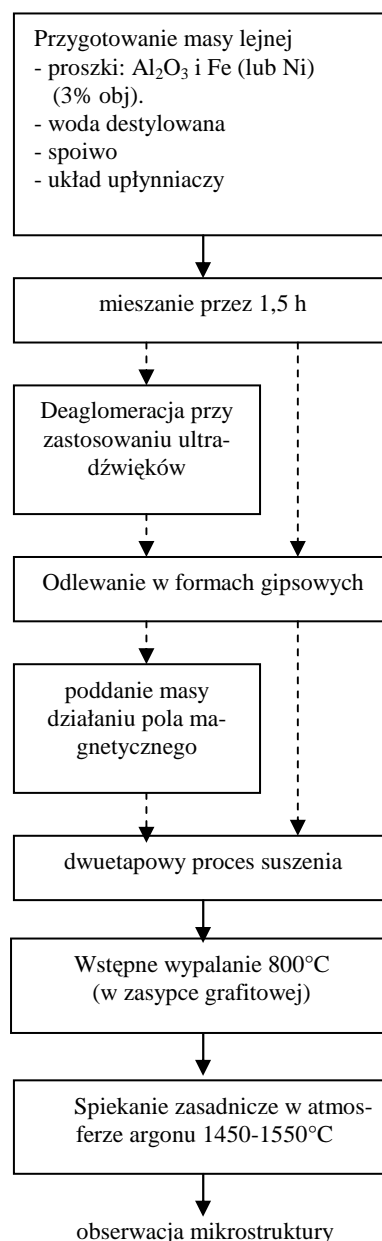
$$d_{sr} = \sqrt[3]{\frac{V}{n}} - 2r \quad (1)$$

gdzie: V - objętość masy lejnej, n - liczba cząstek proszku ceramicznego o promieniu r , $n = V_s/(4/3)\pi r^3$, V_s - objętość fazy stałej. Odległości między cząstkami w zawiesinie są tym większe, im mniejsze jest stężenie fazy stałej i im większy jest promień cząstek.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W badaniach stosowano tlenek glinu (α -Al₂O₃) A16SG firmy Alcoa o średniej średnicy cząstek 0,4 μ m i o gęstości 3,926 g/cm³, proszek żelaza firmy BASF

(GmbH Germany) o średnicy cząstek 4 μ m i gęstości 7,81 g/cm³ oraz proszek niklu (Sigma-Aldrich) o średnicy cząstek 2,13 μ m i gęstości 8,9 g/cm³. Na rysunku 1 przedstawiono schemat otrzymywania mas lejnych.

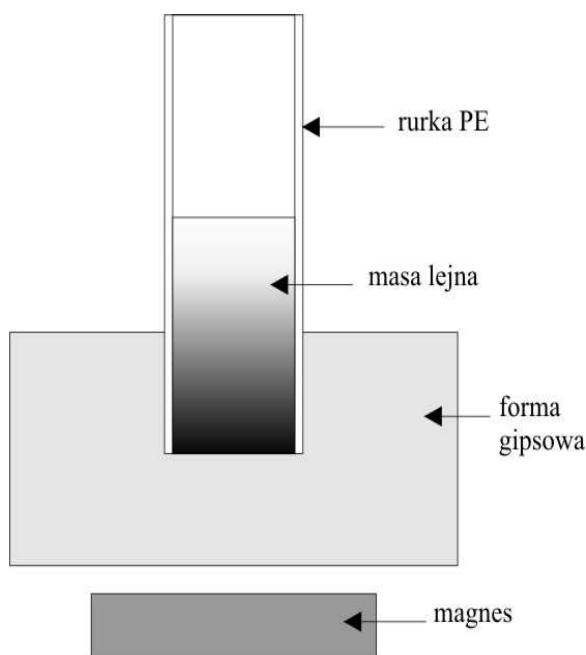


Rys. 1. Schemat blokowy procedury otrzymywania kompozytów ceramika-metal metodą „slip casting”

Fig. 1. Procedure of obtaining ceramic-metallic composites by means of slip casting method scheme

Proszki metalu dodawano w ilości 3% obj. w stosunku do fazy stałej. W celu uzyskania masy lejnej o optymalnych właściwościach reologicznych stosowano substancje pomocnicze, tj.: kompozycję upłynniaczy, składającą się z kwasu cytrynowego cz.d.a (POCH Gliwice) i cytrynianu diamentu cz.d.a (Aldrich) (DAC), oraz 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. Część mas poddawano deaglomeracji przy użyciu ultradźwięków (generator ultradźwięków firmy BioLogics, Inc., Ultrasonic 3000, moc 24 W i częstotliwość 20 kHz). Tak przygotowaną masę odlewano w rurkach polietylenowych umieszczonych w formach gipsowych w taki sposób, aby masa lejna miała kontakt z porowatą formą gipsową jedynie w dolnej części (rys. 2).



Rys. 2. Schemat zestawu do otrzymywania kształtek kompozytów gradientowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ metodą odlewania z mas lejnych

Fig. 2. Scheme of the set used to obtain samples of functionally graded composites in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ by slip casting method

Próbki gradientowe otrzymywano według dwóch procedur: przy swobodnym opadaniu cięższych cząstek metalu w polu grawitacyjnym oraz przy dodatkowym wymuszeniu ruchu cząstek ferromagnetyków w silnym polu magnetycznym (magnes umieszczano bezpośrednio pod formą gipsową na określony czas).

Próbki suszono przez dwie doby. Wysuszone próbki wypalano wstępnie w 800°C w zasypce grafitowej (zapobiegającej utlenieniu się metalu). Temperatura 800°C gwarantuje wypalenie substancji organicznych, ale jest za niska, by mogła powstać krucha faza spinelowa ($\text{F-Al}_2\text{O}_4$), osłabiająca materiał.

Wstępnie wypalone próbki przecinano wzdłuż wysokości, co pozwoliło na obserwację mikrostruktury otrzymanych kompozytów pod mikroskopem optycznym i wykonano serię zdjęć wzdłuż osi próbki (w kierunku gradientu).

Próbki spiekano w temperaturze 1450°C w atmosferze ochronnej argonu. Mikrostrukturę spieczonych próbek obserwowano przy użyciu mikroskopu skaningowego.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Zastosowanie mas lejnych w procesie otrzymywania kompozytów ceramika-metal pozwala na otrzymanie materiałów o skomplikowanych kształtach przy dobrym zagęszczeniu materiału. Możliwość sterowania rozmieszczeniem cząstek metalu jest kolejną zaletą metody „slip casting”, ponieważ umożliwia otrzymanie materiałów gradientowych.

Na upłynnianie proszków (ceramicznego i metalicznego) mają wpływ zjawiska zachodzące na granicy faz ciało stałe-ciecz w zawiesinie [14, 15]. W wodnym roztworze elektrolitu na powierzchni cząstki stałej adsorbowane są jony. Wokół cząstki gromadzą się przeciwnie naładowane hydratowane jony (tworzące warstwę sztywno związaną, tzw. zewnętrzną warstwę Sterna). Wraz z oddalaniem się od powierzchni cząstki jony 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 (dzeta). Wielkość tego parametru mówi o stabilności zawiesiny: im wyższy potencjał dzeta, tym zawiesina jest bardziej stabilna. Kiedy ładunki na granicy faz równoważą się, a potencjał dzeta 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).

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 zawiesinie dochodzi do heteroflokulacji zawiesin. Zjawisko heteroflokulacji polega na elektrostatycznym przyciąganiu się cząstek o przeciwnym wypadkowym ładunku warstwy podwójnej. W zależności od stosunku wielkości poszczególnych rodzajów cząstek może dojść do tworzenia „klasterów” [16] lub do otaczania cząstki o dużo większej średnicy cząstkami o mniejszej średnicy [12].

O ile wartość pH punktu izoelektrycznego zawiesin ceramicznych można znaleźć w literaturze (pomiar potencjału dzeta jest parametrem szeroko stosowanym w celu charakteryzacji mas lejnych), o tyle informacje o parametrach elektrokinetycznych zawiesin proszków metali jest rzadko publikowany, a wartość punktu izoelektrycznego (IEP; pH, przy którym następuje zmiana znaku ładunku podwójnej warstwy elektrycznej wokół cząstki w zawiesinie) szacowana jest poprzez wartość IEP faz (tlenków, wodorotlenków), tworzących się na powierzchni metalu. Znajomość wartości punktu izoelektrycznego może pomóc w projektowaniu technologii otrzymywania kompozytów ceramika-metal o założonej z góry mikrostrukturze. Jednoimienny ładunek proszków ceramicznego i metalicznego, przy określo-

nych warunkach (stężenie fazy stałej, rodzaj sił wpływających na ruch cząstek, rodzaj substancji upłynniającej itd.), może prowadzić do otrzymania gradientowego rozkładu wzdłuż wybranego kierunku faz kompozytu [7-13]. Natomiast zjawisko heteroflokulacji sprzyja równomiernej dystrybucji cząstek metalu w osnowie ceramicznej [17].

W tabeli 1 przedstawiono orientacyjne wartości punktów izoelektrycznych wybranych proszków ceramicznych i metalicznych.

TABELA 1. Przybliżone wartości punktów izoelektrycznych wybranych proszków metalicznych i ceramicznych w środowisku wodnym (wg [12, 18, 19])

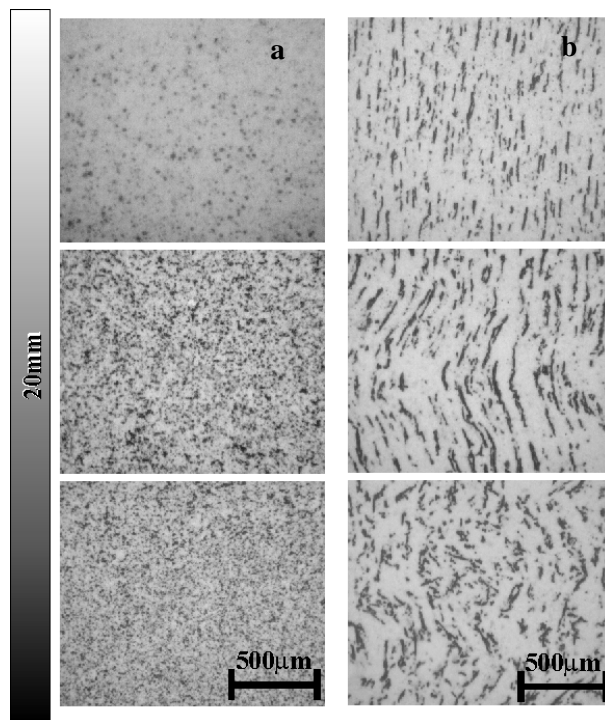
TABLE 1. Approximate values of isoelectric point of selected metallic and ceramic powders in water (according to [12, 18, 19])

Rodzaj proszku	pH													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ni	+													
Fe					+									
Mo	+													
Al ₂ O ₃					+									
ZrO ₂					+									
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂					+									
SiO ₂	+													

Tlenek glinu charakteryzuje się stosunkowo wysokim pH punktu izoelektrycznego. Stosowany w badaniach tlenek glinu wykazywał najlepsze właściwości reologiczne w roztworach lekko kwaśnych (pH ok. 5,4). Przy takim odczynie warstwa podwójna wokół cząstek żelaza wykazuje ładunek dodatni, natomiast niklu - ujemny (przeciwny w stosunku do tlenku glinu).

Na rysunku 3 przedstawiono kompozyty Al₂O₃-Fe z subtelnym gradientem stężenia cząstek metalu. Zgodnie z tabelą 1, w obszarze pH upłynniania zarówno żelazo, jak i tlenek glinu mają dodatni potencjał dzeta, więc ruch ich cząstek względem siebie w masie leejnej jest zależny jedynie od przeszkód przestrzennych. Cząstki żelaza o ponad 2-krotnie wyższej gęstości opadają szybciej (tworząc gradient stężenia) pod warunkiem, że odległości między cząstkami lub aglomeratami zawiesiny są równe bądź większe od średniej średnicy cząstek żelaza [7-13]. Na rysunku 3a przedstawiono kompozyt Al₂O₃-Fe o stężeniu fazy stałej 39,5% obj. wykazujący subtelny gradient stężenia cząstek żelaza otrzymany na drodze swobodnej sedymentacji cięższych cząstek metalu w polu grawitacyjnym. Według wzoru (1), w masie leejnej o stężeniu fazy stałej równej 39,5% obj. odległości o wartości 4 μm (równa średniej średnicy cząstek żelaza) między cząstkami w zawieszynie mogą wystąpić, jeśli średni promień aglomeratu wynosi

ok. 20 μm, co dowodzi obecności aglomeratów w masie leejnej. Przy wyższym stężeniu (42,6% obj.) fazy stałej, zakładając wyżej wymienioną średnią wielkość aglomeratów, odległości między nimi wynoszą ok. 2,9 μm, a gradient może być uzyskany przy dodatkowym wymuszeniu ruchu cząstek metalu w polu magnetycznym (rys. 3b).



Rys. 3. Mikrostruktura kompozytu Al₂O₃-Fe wykonanego metodą odlewania masy leejnej: a) o stężeniu fazy stałej 39,5% obj. otrzymanej na drodze swobodnej sedymentacji; b) o stężeniu fazy stałej 42,6% obj. z udziałem pola magnetycznego

Fig. 3. Microstructure of Al₂O₃-Fe composite obtained by means of slip casting method from slurry: a) solid state concentration of 39.5% by volume obtained sedimentation of iron particles caused by gravity; b) solid state concentration of 42.6% by volume with magnetic field

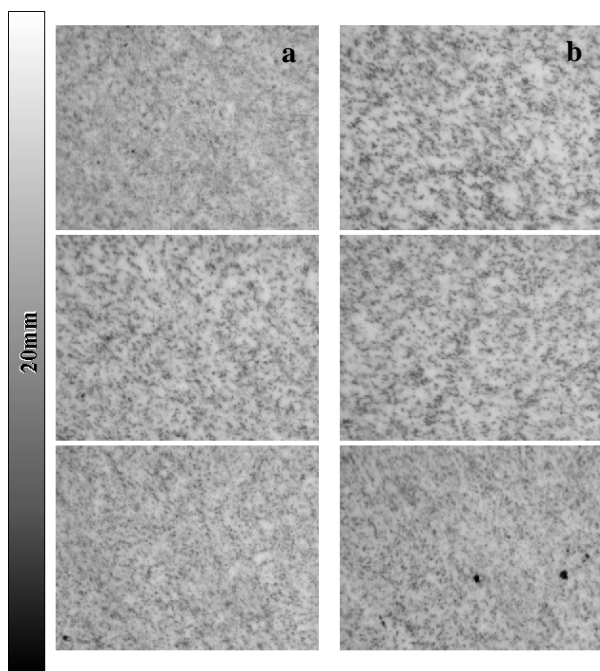
W przypadku kompozytów Al₂O₃-Ni otrzymanie kompozytów z gradientem stężenia cząstek metalu metodą „slip casting” w środowisku wodnym może okazać się trudne i wymagać zastosowania specjalnych substancji przesuwających położenie pH punktu izoelektrycznego. Jak wynika z tabeli 1, przy pH stosowanych mas leejnych (ok. 5,4) wypadkowy ładunek zgromadzony wokół poszczególnych rodzajów cząstek jest o przeciwnym znaku. Kiedy cząstki będą znajdować się w odpowiedniej odległości, zaczną działać elektrostatyczne siły przyciągania, a cząstki ceramiczne i metaliczne będą tworzyć szybko koagulujące zwarte aglomeraty.

Przy stężeniu fazy stałej (mieszaniny proszku Al₂O₃ i Ni) równej 30% obj. cząstki niklu szybko opadają, tworząc przy dnie warstwę o wysokim stężeniu metalu. Oznacza to, że odległości między cząstkami w zawiesi-

nie są zbyt duże, by mogło zajść elektrostatyczne przyciąganie i koagulacja. Zakładając wielkość aglomeratów wyliczoną wcześniej, odległość między cząstkami w zawiesinie wynosi ok. 8 μm .

Dopiero przy stężeniu 35% obj. fazy stałej (średnie odległości między cząstkami wynoszą ok. 6 μm) w masie lejnej obserwowana jest równomierna dystrybucja cząstek metalu (rys. rys. 4a, 6a).

Po zastosowaniu deaglomeracji za pomocą ultradźwięków mikrostruktura uzyskanych kompozytów wykazuje większą niejednorodność (rys. rys. 4b, 6b).

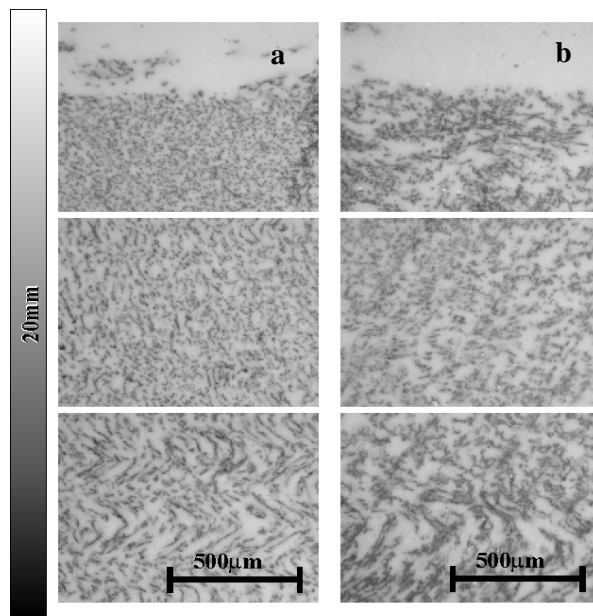


Rys. 4. Mikrostruktura kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ wykonanego metodą odlewania masy lejnej o stężeniu fazy stałej 35% obj otrzymana: a) bez procesu deaglomeracji; b) z masy deaglomerowanej przy zastosowaniu ultradźwięków

Fig. 4. Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ composite obtained by means of slip casting method from slurry of solid state concentration of 35% by volume obtained by: a) without slurry deagglomeration; b) with slurry deagglomeration.

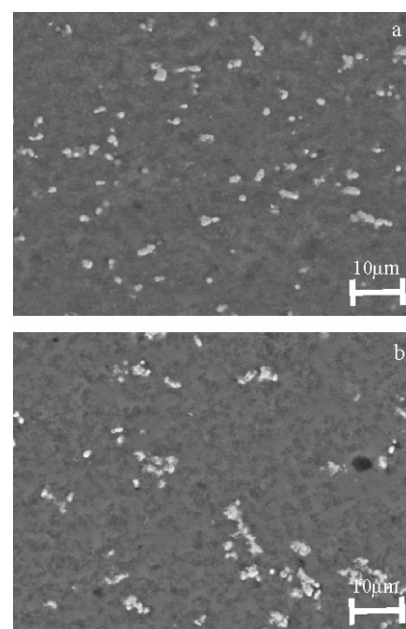
Przy dodatkowym wymuszeniu ruchu cząstek niklu w stronę źródła pola magnetycznego można otrzymać gradient skokowy stężenia metalu, co dowodzi stabilności tworzonych w wyniku oddziaływań elektrostatycznych „klasterów” (rys. 5a).

Przy zastosowaniu deaglomeracji obserwowana jest szersza warstwa w górnej części kształtki wolna od cząstek metalu. Prawdopodobnie wynika to ze zwiększenia powierzchni proszku ceramicznego (poprzez rozbite aglomeratów proszku ceramicznego) i wysycenie oddziaływań elektrostatycznych. Także tu można zaobserwować mniejszą jednorodność w mikrostrukturze kompozytu (rys. 5b).



Rys. 5. Mikrostruktura kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ wykonanego metodą odlewania masy lejnej o stężeniu fazy stałej 35% obj. otrzymana: a) bez procesu deaglomeracji, przy dodatkowym wymuszeniu ruchu cząstek metalu w polu magnetycznym; b) z masy deaglomerowanej przy zastosowaniu ultradźwięków, przy dodatkowym wymuszeniu ruchu cząstek metalu w polu magnetycznym

Fig. 5. Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ composite obtained by means of slip casting method from slurry of solid state concentration of 35% by volume obtained by: a) forced metal particles movement in the direction of the magnetic field source, without slurry deagglomeration; b) forced metal particles movement in the direction of the magnetic field source, with slurry deagglomeration



Rys. 6. Mikrostruktura kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ wykonanego metodą odlewania masy lejnej o stężeniu fazy stałej 35% obj. otrzymana z mas lejnych: a) niedeaglomerowanej; b) deaglomerowanej

Fig. 6. Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ composite obtained by means of slip casting method from slurry of solid state concentration of 35% by volume obtained from: a) not deagglomerated slurry; b) deagglomerated slurry

PODSUMOWANIE

- Podczas opracowywania technologii otrzymywania kompozytów ceramika-metal metodą „slip casting” o z góry założonej mikrostrukturze (rozkładu cząstek metalu w objętości materiału) należy uwzględnić oddziaływania związane z istnieniem warstwy podwójnej poszczególnych składników kompozytu.
- Uzyskanie gradientu płynnego stężenia cząstek metalu jest możliwe dla pary proszków ceramicznego i metalicznego o takim samym ładunku podwójnej warstwy elektrycznej (w danym środowisku), wtedy oddziaływania między nimi są zaniedbywalne (brak oporów ruchu cząstek względem siebie). W tym przypadku gradient stężenia cięższych cząstek metalu może być uzyskany w wyniku szybszej sedymentacji, pod warunkiem dostatecznych odległości między cząstkami zawiesiny (równych lub większych od średniej średnicy cząstek metalu). Dodatkowe wymuszenie ruchu cząstek ferromagnetycznego metalu w polu magnetycznym pozwala na zastosowanie mas lejnych o wyższym stężeniu fazy stałej (wysokie stężenia w masie lejnej są korzystne z technologicznego punktu widzenia).
- Jeśli w masie lejnej para proszków ceramicznego i metalicznego wykazuje potencjał dzeta o przeciwnym znaku (różnoimiennych ładunkach podwójnej warstwy elektrycznej; otaczających ich jonów) występujące zjawisko heteroflokulacji sprzyja równomiernemu rozmieszczeniu poszczególnych faz w objętości materiału. Deaglomeracja takiej zawiesiny prowadzi do mniej jednorodnej mikrostruktury i występowania aglomeratów cząstek metalu.

Podziękowania

Praca częściowo finansowana przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej (praca Nr 504G/1020/0687) i częściowo przez Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

LITERATURA

- [1] Konopka K., Maj M., Kurzydłowski K.J., Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites, *Materials Characterisation* 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] Boczkowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Witemberg-Perzyk D., Wojciechowski S., *Kompozyty (Composites)*, Oficyna Wyd. PW, Warszawa 2003.
- [4] Jaworska L., Smuk B., Królicka D., Wszolek J., Tworzywa cermetalowe przeznaczone na ostrza narzędzi skrawających, *Kompozyty* 2005, 3, 21-25.
- [5] Tilbrook M.T., Moon R.J., Hoffman M., Crack propagation in graded composites, *Composites Science and Technology* 2005, 65, 201-220.
- [6] Pietrzak K., Kaliński K., Chmielewski M., Interlayer of Al_2O_3 -Cr functionally graded material for reduction of thermal stresses in alumina-heat resisting steel joints, *Journal of the European Ceramic Society* 2007, 27, 1281-1286.
- [7] 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.
- [8] Szafran M., Konopka K., Bobryk E., Wytwarzanie kompozytów gradientowych Al_2O_3 -Fe metodą odlewania z mas lejnych, *Kompozyty (Composites)*, 2006, 1, 55-61.
- [9] Oziębło A., Konopka K., Bobryk E., Szafran M., Kurzydłowski K.J., Al_2O_3 -Fe functionally graded materials fabricated under magnetic field, *Solid State Phenomena* 2005, 101-102, 143-146.
- [10] Szafran M., Bobryk E., Konopka K., Projektowanie kompozytów ceramika-metal z gradientem stężenia cząstek metalu, *Kompozyty (Composites)* 2005, 3, 10-15.
- [11] López S., Bartolome J.F., Pecharroman C., Moya J.S., Zirconia/stainless-steel continuous functionally graded material, *Journal of the European Ceramic Society* 2002, 22, 2799-2804.
- [12] Tomsia A.P., Saiz E., Ishibashi H., Diaz M., Requena J., Moya J.S., Powder processing of mullite/Mo functionally graded materials, *Journal of the European Ceramic Society* 1998, 18, 1365-1371.
- [13] Szafran M., Bobryk E., Gizowska M., Rostłonec G., Konopka K., Zastosowanie mas lejnych do otrzymywania kompozytów ceramika-metal z gradientem stężenia cząstek metalu, *Kompozyty (Composites)* 2006, 3, 126-129.
- [14] Pampuch R., Haberko K., Kordek M., *Nauka o procesach ceramicznych*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1992.
- [15] Kucharska L., *Reologiczne i fizykochemiczne podstawy procesów ceramicznych*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976.
- [16] Konsztowicz K.J., Wpływ heteroflokulacji zawiesin kolidalnych Al_2O_3 - ZrO_2 na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne ich kompozytów, *Polskie Towarzystwo Ceramiczne*, Kraków 2004.
- [17] 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.
- [18] Hernandez N., Sanchez-Herencia A.J., Moreno R., Forming of nickel compacts by a colloidal filtration route, *Acta Materialia* 2005, 53, 919-925.
- [19] Koopman D.C., Factors Potentially Influencing the Tackiness of DWPF Streams, *WSRC-TR-2000-00239*, 2000.