

Mikołaj Szafran<sup>1</sup>, Gabriel Rokicki<sup>3</sup>, Wojciech Lipiec<sup>4</sup>

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

Katarzyna Konopka<sup>2</sup>, Krzysztof Kurzydłowski<sup>5</sup>

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

## POROWATA CERAMIKA INFILTROWANA METALAMI I POLIMERAMI

Przedstawiono wstępne wyniki badań nad otrzymywaniem nowych kompozytów na bazie porowatej ceramiki infiltrowanej metalami i polimerami. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość uzyskania tą drogą nowych materiałów o właściwościach łączących pozytywne cechy składników kompozytu, w którym osnową jest tworzywo ceramiczne, a fazą modyfikującą metal lub polimer organiczny. Poprzez dobór rodzaju tworzywa ceramicznego, jego porowatości otwartej oraz wielkości i rozkładu wielkości porów można uzyskać osnowę o parametrach optymalnych z punktu widzenia zastosowań kompozytu ceramika-metal czy ceramika-polimer. Właściwości kompozytu mogą być także kontrolowane poprzez zmianę rodzaju i sposobu wprowadzenia metalu lub polimeru w pory ceramicznego tworzywa porowatego.

### POROUS CERAMIC INFILTRATED BY METALS AND POLYMERS

In this paper, preliminary results of studies of ceramic-metal and ceramic-polymer composites obtained via infiltration of porous ceramic matrix are reported. Ceramic-metal composites based on porous ceramic material are usually obtained employing the method in which melted metal at high temperature is infiltrated into open pores of ceramic under pressure lower than 50 MPa. This type of composites amalgamates properties of both materials: hardness and elasticity.

The image of  $Al_2O_3$ -Fe composite, presented in Figure 1 reveals the interlayer consisting of  $FeAl_2O_4$ . The presence of this interlayer between ceramic and metallic phases, which is formed at high temperature leads to the composite exhibiting mechanical strength higher than that of both metal and ceramic material.

It is known that mechanical strength, especially compressive and tensile strengths of some human as well as animal bones is unexpectedly high. The bones are natural inorganic-organic composites. Thus, human and animal bones are examples of ceramic-polymer composites, in which the intercellular matrix of bone is bonded with the natural polymer - fibrous proteins of molecular weight up to several million. These two components are intimately bound, with the mineral crystals wrapped around and embedded among the protein. The hard mineral crystals provide great compressive strength, making bone an excellent load-bearing material. The protein fibers add elasticity and high tensile strength, enabling bone to withstand tension forces.

The heat treatment of bones at temperature, at which the organic material is decomposed and removed, leads to the porous ceramic material, mainly consisting of hydroxyapatite, and additionally indicating the porosity gradient. The SEM picture of an animal bone after firing at 700°C is presented in Figure 2. Ceramic-polymer composites mimicking bones were prepared via introducing of monomer or reactive resin into pores of porous ceramic material and subsequent the monomer polymerization and resin curing. It was shown that the mechanical properties of resulting composites depend on a kind of monomer and reactive resin used as an organic material (Table 1). The problem of the composite preparation is the residual open porosity due to polymerization shrinkage which is immanent for polymerization process as well as crosslinking of reactive resins (Fig. 3). However, it is possible to use special monomers exhibiting low shrinkage or even the volume expansion during polymerization, which can result in an additional strengthen of the composite. Closing a flammable polymer in the porous structure of the ceramic material additionally can reduce ignition and flame susceptibility of the polymer. It is especially true for the ceramics-polymer composites, characterized by porosity gradient.

## WPROWADZENIE

Kompozytem nazywamy każdy materiał składający się z co najmniej dwóch składników [1]. Przyjmując tak szeroką definicję kompozytu, obejmiemy w ten sposób większość materiałów inżynierskich. Wytwarzane i stosowane obecnie tworzywa kompozytowe są bardzo zróżnicowane zarówno ze względu na cechy mikro- i makrostruktury, jak i właściwości krystalochemiczne.

W artykule przedstawiono wstępne wyniki badań nad kompozytami, w których fazą ciągłą jest tworzywo ceramiczne, a fazą rozproszoną metal lub polimer. Kom-

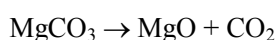
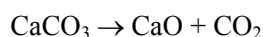
pozyty tego typu można nazywać kompozytami o porowatej osnowie ceramicznej. Zawierają one w porach ceramicznego spieku metal lub polimer organiczny.

## OTRZYMYWANIE CERAMICZNYCH TWORZYW POROWATYCH

Generalnie, ceramiczne tworzywa porowate najczęściej są wytwarzane za pomocą następujących sposobów [2]:

<sup>1</sup> dr inż., <sup>2</sup> dr inż., <sup>3</sup> prof. dr hab., <sup>4</sup> mgr inż., <sup>5</sup> prof. dr hab.

1. Mieszanie materiału ziarnistego i spoiwa z substancją porotwórczą, a następnie wypalanie w określonej temperaturze. Substancja porotwórcza w wysokiej temperaturze ulega rozkładowi, a w jej miejscu pozostają pory. Jeżeli objętość porów  $V_p < 0,678$ , to powstają pory izolowane, niełączące się ze sobą. Jeśli  $V_p > 0,678$ , to w takim przypadku ciągła faza stała musi ulec miejscami przerwaniu. Substancjami porotwórczymi są najczęściej trociny, koks ponafkowy, grafit, celuloza, różnego rodzaju polimery itp. [3, 4].
2. Spienianie, które polega na wykorzystaniu zjawiska wydzielania się gazów w wyniku reakcji chemicznej lub reakcji rozkładu zachodzącej w wysokiej temperaturze, np.:



3. Metoda polegająca na osadzeniu ceramicznej masy leejnej na podłożu ze spienionych tworzyw sztucznych (polymeric sponge method). Metoda ta, obecnie intensywnie rozwijana, wykorzystuje uformowaną strukturę spienionego organicznego tworzywa sztucznego (np. poliuretanów), na której osadzana jest ceramiczna masa leejna. Po wysuszeniu podłoże polimerowe jest wypalane, a osadzona warstwa proszku ceramicznego przyjmuje kształt podłoża [5, 6].
4. Spiekanie frakcjonowanych proszków ceramicznych z dodatkiem lub rzadziej bez dodatku spoiwa. Z teoretycznego punktu widzenia, przy założeniu, że ziarna są zbiorem jednakowych kul przy braku tarcia pomiędzy ziarnami oraz pomiędzy ziarnami a matrycą formy, najbardziej prawdopodobnym sposobem ułożenia takiego zbioru ziaren wydaje się być ułożenie zbliżone do regularnego F lub heksagonalnego. W takim przypadku zachodzi zależność

$$d = a \cdot D$$

gdzie:  $d$  - średnica porów,  $D$  - średnica ziarna.

Zakładając, że pory w takiej strukturze wypełniają jedynie tetraedryczne i oktaedryczne luki pomiędzy ziarnami, średnią średnicę porów w zbiorze jednakowych i kulistych ziaren można obliczyć z zależności [7]

$$d_{sr\ poru} = 0,315 D_{ziarna}$$

5. Otrzymywanie ceramicznych tworzyw porowatych metodą zamrażania i sublimacji rozpuszczalnika (najczęściej wody) z mas leejnych [8]. Porowata struktura kształtowana jest poprzez udział objętościowy rozpuszczalnika w ceramicznej masie leejnej, szybkość zamrażania i sublimacji lodu pod obniżonym ciśnieniem.
6. Wykorzystuje się także technologie specjalne z udziałem ciężkich jonów otrzymywanych w

energetyce jądrowej (track method) [9], pozwalające na otrzymanie materiałów o ściśle określonej wielkości

i kształcie porów oraz metody biomimetyczne (wykorzystujące lub naśladujące materiały naturalne). Przykładowo aragonit koralu o charakterystycznej mikrostrukturze porów można całkowicie zamienić na hydroksyapatyt w procesie hydrotermalnym; porowate drewno nasycone polimerem fenolowym poddane pirolizie w atmosferze beztlenowej tworzy kompozyt składający się z włókien węglowych twardych i miękkich, imitujących mikrostrukturę drewna.

## KOMPOZYTY POROWATEJ OSNOWY CERAMICZNEJ Z METALEM

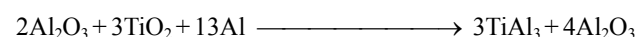
Kompozyty porowatej osnowy ceramicznej z metalem są otrzymywane metodą infiltracji ceramicznego spieku roztopionym metalem pod zwiększonym ciśnieniem. Stwarza to możliwość uzyskania mikrostruktury zapewniającej perkolację faz. Dodatkowo zastosowanie ciśnienia wpływa na zmianę warunków dyfuzji, a także odkształcania faz.

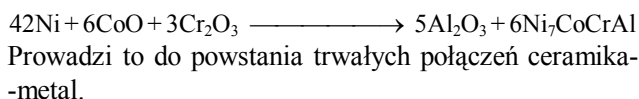
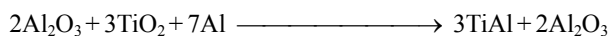
O trwałości połączenia ceramika-metal decyduje struktura i wytrzymałość powierzchni rozdziału, zwanej także powierzchnią międzyfazową [10, 11]. Analiza struktury i wytrzymałości granicy międzyfazowej ceramika-metal doprowadziła do ich podziału na połączenie [12]:

- mechaniczne - polegające na mechanicznym wzajemnym zakotwiczeniu się komponentów,
- adhezyjne - oparte na powstawaniu wiązań pomiędzy atomami lub cząsteczkami, przylegających do siebie powierzchni (często towarzyszy połączeniu mechanicznemu, ale charakteryzuje się większą od niego wytrzymałością),
- dyfuzyjne - polegające na wzajemnej dyfuzji atomów pochodzących z poszczególnych komponentów (często związane z powstawaniem nowych faz).

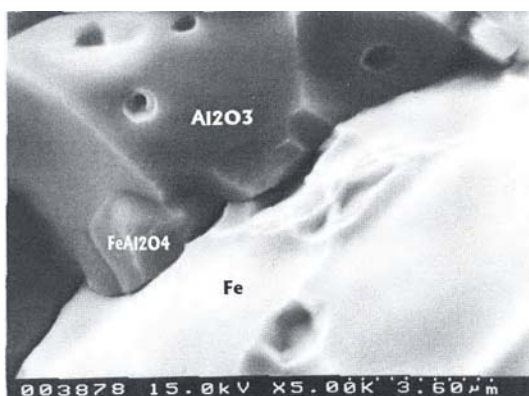
Ceramiczne tworzywo porowate projektuje się w ten sposób, aby skład fazy stałej umożliwiał nie tylko uzyskanie ceramicznej osnowy porowatej o określonej porowatości otwartej, wielkości i rozkładzie wielkości porów oraz tak, aby w wyniku reakcji chemicznej następowało utworzenie nowych faz na granicy ceramiki i metali, pełniącej jednocześnie rolę warstwy pośredniej.

Jeśli porowata osnowa ceramiczna składa się np. z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ , a infiltrowanym metalem będzie glin, to wówczas zachodzi redukcja  $\text{TiO}_2$  metalicznym glinem z utworzeniem  $\text{TiAl}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13]. W zależności od składu fazowego i chemicznego osnowy ceramicznej i rodzaju infiltrowanego metalu możliwe jest utworzenie szeregu innych faz, które przedstawiają poniższe reakcje chemiczne:





Spośród wyżej wymienionych połączenie dyfuzyjne wykazuje największą wytrzymałość. W wielu układach ceramika-metal wytwarza się warstwa spineli lub tlenków, które są łatwo wykrywane za pomocą wysokorozdzielczych metod analizy rentgenowskiej. W niektórych połączeniach dochodzi do powstawania mostków tlenkowych lub bardzo cienkich warstw związków odpowiedzialnych za wytrzymałość złącza.



Rys. 1. Kompozyt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z Fe, widoczne rozmieszczenie spinelu na granicy rozdziału Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe, zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 1. The composite of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Fe. Spinel phase at the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe interface (SEM image)

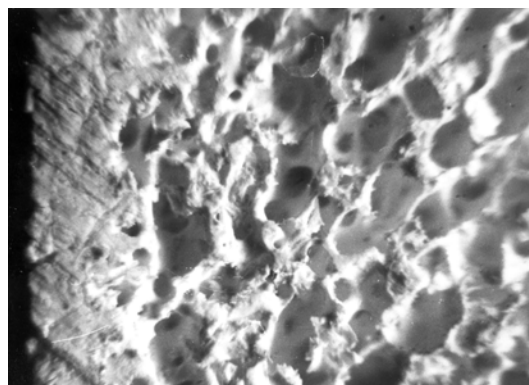
Połączenia dyfuzyjne mają jednak ograniczenia wynikające z występowania kruchej strefy produktów dyfuzji reaktywnej, obniżającej wytrzymałość złącza [14, 15]. Również wyniki badań własnych wskazują na negatywny wpływ powstającego spinelu na granicy osnowy ceramicznej i fazy metalicznej na wartość odporności na kruche pękanie  $K_{IC}$  [16]. Mechanizm połączenia pomiędzy fazą metaliczną a osnową ceramiczną jest przedmiotem badań modeli. Według jednego z opracowywanych modeli, wiązania pomiędzy metalem a ceramiką są konsekwencją przejścia elektronów z metalu do niezapełnionego całkowicie pasma walencyjnego składnika tworzywa ceramicznego [17]. Podstawowym jednak warunkiem uzyskania wytrzymałego złącza jest doprowadzenie do kontaktu między powierzchnią ceramiki a metalem. Kontakt ten jest opisywany zwilżalnością jednego materiału przez drugi, charakteryzowany wielkością kąta zwilżania, utworzonego przez kroplę ciekłego metalu na podłożu ceramicznym.

800÷1200°C, do 50MPa

## KOMPOZYTY POROWATEJ OSNOWY CERAMICZNEJ Z POLIMEREM

Unikatowe właściwości mechaniczne niektórych kości człowieka lub zwierząt, w tym nie tylko ich wy-

trzymałość na ściskanie i zginanie, ale także ich elastyczność, skłaniają do pytań na temat ich budowy. Bliższa analiza struktury tego typu kości wskazuje, że jest to kompozyt nieorganiczno-organiczny. Ich obróbka termiczna np. w 700°C, podczas której zostają usunięte części organiczne, prowadzi do otrzymania porowatego kompozytu ceramicznego zbudowanego w znacznej części z hydroksyapatytu z gradientem porowatości. Zdjęcie kości zwierzęcej po wypaleniu w 700°C przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Kość zwierzęca po wypaleniu w 700°C/1 h, SEM, 20x

Fig. 2. An animal bone after firing at 700°C/1 h, SEM, 20x

Kości człowieka i zwierząt są więc kompozytami ceramika-polimer (białka są naturalnymi polimerami o ciężarze cząsteczkowym od kilkunastu tysięcy do kilku milionów) na bazie porowatej osnowy ceramicznej.

Znane i powszechnie stosowane są kompozyty ceramika-polimer, w których fazą ciągłą jest polimer organiczny, a fazą rozproszoną materiał ceramiczny. Tego typu kompozyty można nazwać kompozytami o osnowie polimerowej z rozproszonymi ziarnami nieorganicznych wypełniaczy lub włókien. Gama stosowanych wypełniaczy w tego typu kompozytach jest bardzo duża. Najczęściej stosowane są: kreda, dolomit, krzemionka, tlenek glinu, węgiel w postaci sadzy itp. [18]. Zastosowanie włókien szklanych, węglowych, metalowych, naturalnych itp. prowadzi nie tylko do znacznego poprawienia właściwości mechanicznych, ale i odporności termicznej tego typu kompozytów. W celu poprawy właściwości adhezyjnych na granicy ziarno nieorganiczne-polimer stosowanych jest wiele, najczęściej meta- loorganicznych, środków sprzęgających, np. krzemooorganicznych, tytanoorganicznych czy glinoorganicznych [1, 19].

Z infiltracją ceramicznych tworzyw porowatych polimerami organicznymi wiąże się szereg pytań, z których zasadnicze znaczenie ma to, w jaki sposób wprowadzić polimer do porów (często o średnicy ułamka mikrometra) i wypełnić te pory w możliwie największym stopniu. Szczegółowa analiza tego zagadnienia prowadzi do następujących wniosków:

1. Polimery termoplastyczne o dużych ciężarach cząsteczkowych posiadają bardzo dużą lepkość nawet w temperaturze powyżej 200°C. Z tego powodu wprowadzenie takich polimerów do porów ceramiki wymaga nie tylko wysokich temperatur, ale także wysokich ciśnień dochodzących do kilkudziesięciu MPa.

Duże napięcie powierzchniowe polimerów uniemożliwia zapelnienia porów osnowy ceramicznej bez jej zniszczenia.

2. Wprowadzenie polimeru w postaci roztworu jest utrudnione z uwagi na małą rozpuszczalność polimerów (szczególnie polimerów o dużym ciężarze cząsteczkowym). Odparowanie rozpuszczalnika z porów prowadzi z kolei będzie do znacznego obniżenia stopnia zapelnienia porów zastosowanym polimerem.

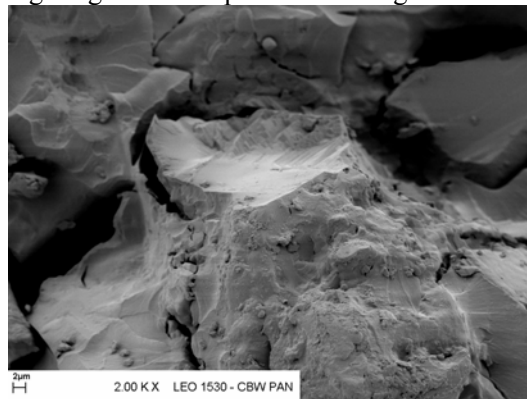
Jednym z rozwiązań proponowanych przez autorów może być wprowadzenie monomeru i jego polimeryzacja w porach ceramicznego tworzywa porowatego. Mała lepkość większości monomerów umożliwia stosunkowo łatwe wprowadzenie ich w pory o niewielkich średnicach. Zagadnieniem, które w takim wypadku wymaga szczegółowej analizy, jest skurcz towarzyszący procesowi polimeryzacji, prowadzący do ponownego pojawienia się porowatości otwartej kompozytu. Możliwe jest jednak takie dobranie rodzaju i ilości monomerów, aby polimeryzacji nie towarzyszył skurcz, a nawet niewielka ekspansja objętości, co może prowadzić do dodatkowego wzmocnienia otrzymanego kompozytu.

**TABELA 1. Wpływ rodzaju polimeru na właściwości kompozytów ceramiczno-polimerowych z porowatą osnową ceramiczną. (Porowata osnowa ceramiczna z tlenku glinu o następujących parametrach: porowatość otwarta 45%, średnia średnica porów mierzona metoda pęcherzykową 22 μm, wytrzymałości na ściskanie 44,0 MPa i wytrzymałości na rozrywanie 6,7 MPa)**

**TABLE 1. The influence of polymer type on the properties of the ceramic-polymer composite of the porous ceramic matrix. (The porous alumina matrix exhibiting the following properties: open porosity 45%, averaged diameter pore size 22 μm, compression strength 44 MPa, and tensile strength 6.7 MPa)**

Rodzaj polimeru	Stopień zapelnienia porów %	Wytrzymałość mechaniczna kompozytu ceramiczno-polimerowego	
		na ściskanie MPa	na rozciąganie MPa
akrylowo-styrenowy	86	45 ±4	11,5 ±0,5
żywica epoksydowa (Epidian 5 + Z1)	67	109 ±8	28 ±3
żywica epoksydowa (Epidian 5 + Bepolite)	82	78 ±4	26 ±3

W tabeli 1 przedstawiono wpływ rodzaju polimeru na właściwości kompozytów porowatej osnowy ceramicznej z polimerem, natomiast na rysunku 3 zamieszczono zdjęcie kompozytu ceramiczno-polimerowego ze skaningowego mikroskopu elektronowego.



**Rys. 3.** Zdjęcie kompozytu ceramiczno-polimerowego otrzymanego metodą polimeryzacji monomerów akrylowo-styrenowych w porach ceramicznego tworzywa z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (średnia wielkość porów 22 μm)

**Fig. 3.** The image of the ceramic-polymer composite obtained by polymerization of the acrylic-styrene monomers in pores of alumina ceramic material (average pores diameter size 22 μm)

## PODSUMOWANIE

Przedstawione wstępne wyniki badań nad otrzymywaniem nowych kompozytów ceramiczno-metalicznych i ceramiczno-polimerowych na bazie porowatej osnowy ceramicznej wskazują na duże znaczenie nowych materiałów o właściwościach łączących pozytywne cechy tego typu materiałów. Poprzez dobór rodzaju tworzywa, a następnie projektując ceramiczne tworzywo porowate o określonej porowatości, wielkości i rozkładzie wielkości porów można uzyskać osnowę ceramiczną o parametrach optymalnych z punktu widzenia kompozytu ceramika-metal czy ceramika-polimer. Dobierając rodzaj i sposób wprowadzenia metalu lub polimeru w pory ceramicznego tworzywa porowatego, można uzyskać kompozyty o unikatowych właściwościach.

*Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych (grant Nr 7T 08D05321) oraz przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej (praca nr 504/G/0187).*

## LITERATURA

- [1] Świącki Z., Prace Naukowe Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej 1997, 69, 22, 9.
- [2] Szafran M., Makroskopowe i mikroskopowe aspekty projektowania ceramicznych tworzyw porowatych, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, Chemia z. 63, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.

- [3] Smirnowa K.A., Poristaja kleramika dla filtracii i aeracii, Gosudarstwiennoje Izdatiel'stvo Litieratury po Stroitel'nym Matieriałom, Moskwa 1968.
- [4] Berkman A.S., Mielnikowa J.G., Poristaja pronicajemaja kie-ramika, Izdatiel'stvo Litieratury po Stroitel'stwu, Leningrad 1968.
- [5] Szafran M., Laskowska J., Jaegermann Z., Bioceramiczne ma-teriały porowate, Część 1, Sposób otrzymywania materiałóv z udziałem spienionych tworzyw sztucznych, Szkło i Ceramika 2000, 51, 1, 9.
- [6] Szafran M., Laskowska J., Jaegermann Z., Bioceramiczne materiały porowate, Część 2, Poli(alkohol winylowy) a właś-ciwości biomateriałóv otrzymywanych z udziałem spienio-nych tworzyw sztucznych, Szkło i Ceramika 2000, 51, 1, 27.
- [7] Szafran M., Wiśniewski P., Effect of the bonding ceramics material on the size of pores in porous ceramic materials, Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects 2001, 179, 201.
- [8] Fukasawa T., Ando M., Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing, J. Am. Ceram. Soc. 2001, 84, 230.
- [9] Błądek J., Proceeding of the 2<sup>nd</sup> Meeting on Particle Track Membranes and their Applications, 2-6<sup>th</sup> Dec., Szczytno 1991, 65.
- [10] Włosiński W., Spajanie metali i niemetalu, Współczesna Nauka i Technika, Nowe Materiały i Technologie, PWN, Warszawa 1989.
- [11] Hull D., Clyne T.W., An Introduction to Composite Materials, Cambridge University, London 1996.
- [12] Serkowski S., Warstwy kompozytowe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni, Inżynieria Materiałowa 1986, 2, 53.
- [13] Claussen N., Beyer P., Janssen R., Kumar P., Travitzky N.A., Reactive casting of metal-ceramic composites, Ceramics 2000, 60, 13.
- [14] Metcalfe A.G., Composite Materials Vol. 1, Interface in Metal Matrix Composites, Academic Press, New York 1974.
- [15] Olszówka-Myalska A., Struktura połączenia ceramika-metal w wybranych kompozytach z osnową metalową, Inżynieria Materiałowa 1999, 3-4, 144.
- [16] Konopka K., Oziębło A., Microstructure and the fracture toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe composites Materials Characterization 2001, 46, 125.
- [17] Yanagida H., Koumoto K., Miyayama M., The Chemistry of Ceramics, John Wiley & Sons Ltd., London 1996.
- [18] Przygoda M., Pawlak A., Gałęski A., Charakterystyka napełniaczy węglanowych do tworzyw sztucznych, Polimery - Tworzywa Wielkocząsteczkowe 1995, 40, 289.
- [19] Szafran M., Zygadło-Monikowska E., Rokicki G., Florjańczyk F., Rogalska-Jońska E., Wiśniewski P., Effect of Water-Soluble Alumoxycarboxylates on the Properties of Alumina Molded by Die Pressing, (w:) NATO Book Series Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2001, 69-74.

Recenzent  
Roman Pampuch