
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 24
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

MAGDALENA GIZOWSKA*
KRZYSZTOF PERKOWSKI**
IZABELA KOBUS***
MILENA ZALEWSKA****
GUSTAW KONOPKA*****
IRENA WITOSŁAWSKA*****
MARCIN OSUCHOWSKI*****

Zastosowanie metody odlewania z mas lejnych do formowania elementów z węgliku krzemu

Słowa kluczowe: masy lejne, potencjał zeta, reologia, węglik krzemu, wytrzymałość na zginanie.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem elementów z węgliku krzemu metodą odlewania z mas lejnych w porowatych formach gipsowych. Do badań wybrano dwa rodzaje proszków SiC różniące się aktywatorami spiekania. Pierwszy z nich zawierał dodatek tlenku glinu i tlenku itru, a drugi dodatki nietlenkowe – bor i węgiel. Oba rodzaje proszków, mimo różniącego się składu, miały zbliżoną morfologię oraz przebieg zmienności potencjału zeta w funkcji pH.

Badano właściwości reologiczne zawiesin o stężeniu fazy stałej 40, 45 i 50%_{obj}. Dla spieków wyznaczono wybrane właściwości fizyczne (gęstość, porowatość) oraz mechaniczne (wytrzymałość na zginanie, twardość).

Na podstawie badań stwierdzono, że próbki otrzymane z węgliku krzemu z dodatkami tlenkowymi po spiekaniu mają gęstość względną ok. 92% i zachowują porowatość otwartą na poziomie ok. 6%. Ich wytrzymałość na zginanie nie przekracza 210 MPa, natomiast twardość mieści się w zakresie $H_v = 17,2\text{--}18,5$ GPa. Ceramika węglkowa spiekana w obecności aktywatorów nietlenkowych charakteryzuje się lepszymi parametrami. Takie materiały w wyniku spiekania zagęszczają się powyżej 97% gęstości względnej,

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, m.gizowska@icimb.pl

** Dr, inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, k.perkowski@icimb.pl.

*** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, i.kobus@icimb.pl

**** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, m.zalewska@icimb.pl

***** Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, m.konopka@icimb.pl

***** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, i.witoslawska@icimb.pl

***** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, m.osuchowski@icimb.pl

przy znikomej porowatości otwartej. Twardość tak otrzymanych materiałów, mieszcząca się w zakresie $H_V = 20,0\text{--}25,2$ GPa, jest zbliżona do wartości wyznaczonych przez inne zespoły badawcze (ok. 26 GPa [1]).

1. Wprowadzenie

Ze względu na swoje unikalne właściwości, takie jak: wysoka twardość, odporność chemiczna i temperaturowa, niska gęstość i wysokie przewodnictwo cieplne, wyroby z węgliku krzemu znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu. Węgliki krzemu może być wykorzystywany m.in. do produkcji materiałów balistycznych, dysz raketowych, tygli ogniotrwałych, filtrów gorących gazów, wysokotemperaturowych łopatek turbinowych [1–4]. Ważnym aspektem w produkcji elementu ceramicznego, w tym z węgliku krzemu, jest proces formowania. Wysokie i jednorodne zagęszczenie materiału w stanie surowym wpływa bardzo na jakość konsolidacji podczas obróbki wysokotemperaturowej. Z tego względu coraz więcej uwagi poświęca się metodom wykorzystującym ceramiczne masy lejne [5–7]. Ta technika formowania jest także podwaliną nowoczesnych metod formowania. W literaturze można znaleźć przykłady zastosowania metody *gelcasting* (odlewanie żelowe) [5] i metody *direct coagulation casting* (formowanie z mas lejnych z zastosowaniem reakcji enzymatycznych) [8] do formowania materiałów z węgliku krzemu. Jednak w większości prac stężenie fazy stałej w otrzymywanych masach lejnych nie przekraczało 40%_{obj.} (68,2%_{wag.}) [6–9].

W niniejszej pracy podjęto próbę otrzymania i zastosowania mas lejnych na bazie węgliku krzemu o wysokim stężeniu fazy stałej w celu otrzymania materiałów o wysokim wstępnym zagęszczeniu. Jakość odlewów może być kontrolowana poprzez właściwości mas lejnych, które są wynikiem wielu czynników m.in: właściwości elektrokinetycznych ziaren obecnych w zawiesinie, morfologii ziarna – zdolności do upakowania w przestrzeni (czynnik kształtu ziarna) [10] oraz ilości kontaktów międzyziarnowych w określonej objętości (stężenie proszku w zawiesinie, czynnik rozmiaru ziarna) [11]. Stąd, aby zrozumieć makroskopowe (reologiczne) właściwości zawiesin, należy zanalizować mikroskopową budowę proszków ceramicznych. Dogłębny opis właściwości reologicznych został wykorzystany do interpretacji zdolności do zagęszczenia odlewów.

2. Materiały i metody

Do badań zastosowano proszki węgliku krzemu typu Sintex 13C firmy Saint-Gobain różniące się aktywatorem spiekania. Pierwszy z nich (Sika Densitec-L; LP-SiC) zawierał tlenek glinu i tlenek itru odpowiednio w ilościach: 5,5 i 3,5%_{wag.}, natomiast drugi (Sika Densitec 13H; S-SiC) zawierał węgiel i węgiel boru. Proszki były w postaci granulatów, które przed rozpoczęciem właściwych

badania wygrzano w temperaturze do 600°C w celu usunięcia spoiw technicznych i innych dodatków organicznych. Temperatura prażenia została ustalona na podstawie badań termograwimetrycznych.

Badania potencjału zeta i wielkości cząstek przeprowadzono przy pomocy analizatora (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments). W celu wykonania pomiaru przygotowano zawiesiny o niskim stężeniu proszków (< 1 g/l). Pomiarów prowadzono w roztworze 10^{-3} M NaCl. Do przygotowania zawiesin korzystano z wody dejonizowanej. Wyznaczono wartość potencjału w zależności od pH roztworu. Do zmiany pH roztworu stosowano 0,2 M roztwór HCl lub NaOH. W celu wykonania pomiarów rozkładu wielkości cząstek przygotowano zawiesiny o niskim stężeniu proszków ok. 0,1 g/l w wodzie dejonizowanej. Podczas pomiarów zawiesiny były termostatowane w temperaturze 25°C.

Do badań przygotowano masy lejne o stężeniu fazy stałej 40, 45 i 50%_{obj.}. W skład masy wchodziły także następujące odczynniki: upłynniacz poliakrylanowy BYK-LP C 22134 (Krahn Chemie, Niemcy), spoiwo na bazie poliakrylanów BYK-LP C 22346 (Krahn Chemie, Niemcy) oraz oktanol w roli środka przeciwpianego. Masy lejne mieszano w młynie kulowym z kulami korundowymi w młynku planetarnym firmy Retsch przez 1 godzinę. Przed pomiarami reologicznymi oraz formowaniem masy odpowietrzano przy obniżonym ciśnieniu przez ok. 15 min.

Badania właściwości reologicznych przeprowadzono przy zastosowaniu reometru rotacyjnego (Kinexus Pro, Malvern Instruments Ltd., Anglia), który umożliwia pomiar i rejestrację zarówno naprężeń ścinających, jak i normalnych, co pozwala na wyznaczenie sprężystolepkich właściwości płynów. Badania wykonywano w układzie cylinder–wrzeciono w temperaturze 25°C. Przy pomocy tego urządzenia wykonywano pomiary w następującej kolejności:

– wyznaczenie zakresu sprężystolepkości liniowej przy kontrolowanym odkształceniu. Pomiar polega na wyznaczeniu modułu sprężystości (G') i modułu lepkości (G'') przy wzrastającej amplitudzie odkształceń przy stałej częstotliwości odkształceń równej 1 Hz;

– wyznaczenie lepkosprężystych właściwości płynu w zależności od częstotliwości odkształceń (G' , G''); badania oscylacyjne polegają na badaniu płynu przy sinusoidalnie zmieniającym się odkształceniu. Odpowiedzią na zadane odkształcenie jest sinusoidalnie zmieniające się naprężenie w próbce [12]. Celem pomiaru było wyznaczenie modułu sprężystości (G') i modułu lepkości (G'') w zależności od częstotliwości odkształcenia. Poprzez porównanie wartości modułów G' i G'' można wyznaczyć jaki charakter – sprężysty czy lepki – dominuje w reakcji płynu na zadaną szybkość odkształceń. Badania oscylacyjne prowadzono w zakresie od 0,1 do 10 Hz przy odkształceniu mieszczącym się w zakresie sprężystolepkości liniowej;

- wyznaczenie granicy płynięcia (τ_0) przy wzrastających naprężeniach ścinających;
- pomiary lepkości dynamicznej prowadzone przy kontrolowanej szybkości ścinania w zakresie od 0,01 do 100 s⁻¹. Do opisu krzywych płynięcia zastosowano model Ostwalda-de Waele'a:

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

gdzie:

σ – naprężenie ścinające [Pa],

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s⁻¹],

k – współczynnik konsystencji [N·sⁿ/m²],

n – wskaźnik charakterystyczny płynięcia (bezwymiarowy), który dla płynów newtonowskich przybiera wartość $n = 1$, natomiast dla płynów nienewtonowskich rozrzedzanych ścinaniem – $n < 1$.

Do dalszych badań formowano cylindryczne kształtki o średnicy ok. 16 mm i wysokości ok. 2,5 mm metodą odlewania z mas lejnych z użyciem form gipsowych. Próbki spiekano w piecu grafitowym w przepływie argonu. W przypadku próbek przygotowanych z węgla krzemu z dodatkami tlenkowymi (LP-SiC) temperatura spiekania wynosiła 1930°C, natomiast proszek z beztlenkowymi dodatkami (S-SiC) spiekano w temperaturze 2180°C.

Gęstość i porowatość otrzymanych spieków wyznaczano metodą hydrostatyczną na wadze analitycznej.

Twardość otrzymanych materiałów wyznaczono metodą Vickersa przy zastosowaniu twardościomierza LECO LV800. Odciski piramidką Vickersa zostały wykonane przy zastosowaniu siły 3 kgf na powierzchni wypolerowanych próbek. Szybkość przesuwu piramidki wynosił 0,2 mm/min. Po osiągnięciu założonej siły, obciążenie było utrzymywane przez 15 s.

W celu wyznaczenia wytrzymałości na zginanie zastosowano metodę pierścien–czasza, polegającą na pomiarze maksymalnej siły powodującej zniszczenie próbek o kształcie walca ułożonych płasko na podstawie w kształcie pierścienia i obciążanych osiowo. Badania wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej H10-KS firmy Tinius Olsen. Wskaźnik wytrzymałości na zginanie metodą obciążania dwuosiowego wyznaczono z równania Kirsteina i Wooley'a [13–14]:

$$\sigma_{\max} = \frac{3P(1-\nu)}{4\pi t^2} \cdot \left[1 + \frac{2 \ln a}{b} + \frac{(1-\nu)}{1+\nu} \left\{ 1 - \frac{b^2}{2a^2} \right\} \frac{a^2}{R^2} \right] \quad (2)$$

gdzie:

P – obciążenie niszczące [N],

t – grubość dysku,

a – promień podpierającego pierścienia (12 mm),

b – promień jednolitego obciążenia ($b \approx t/3$),

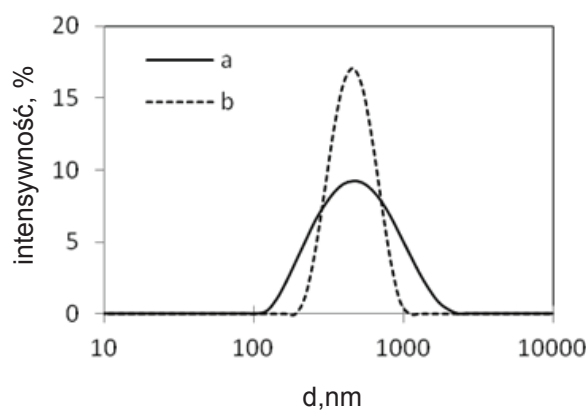
R – promień dysku,

ν – liczba Poissona dla SiC (do obliczeń przyjęto wartość $\nu_{\text{SiC}} = 0,14$),

\ln – logarytm naturalny.

3. Omówienie wyników badań

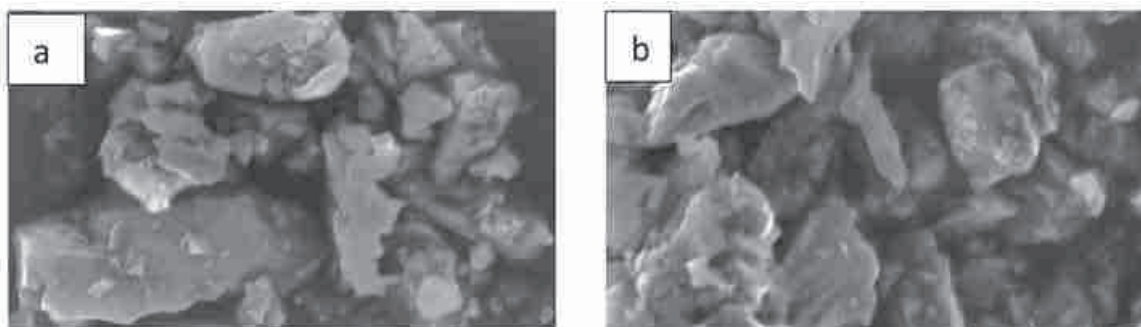
Na rycinie 1 przedstawiono rozkład rozmiarów cząstek stosowanych proszków węgla krzemu, natomiast na rycinie 2 widoczna jest ich morfologia.



Źródło: Ryc. 1–3, 5–9 opracowanie własne.

Ryc. 1. Rozkład rozmiaru cząstek wyprażonego proszku węgla krzemu z dodatkami tlenkowymi (LP-SiC – a) i nietlenkowymi (S-SiC – b)

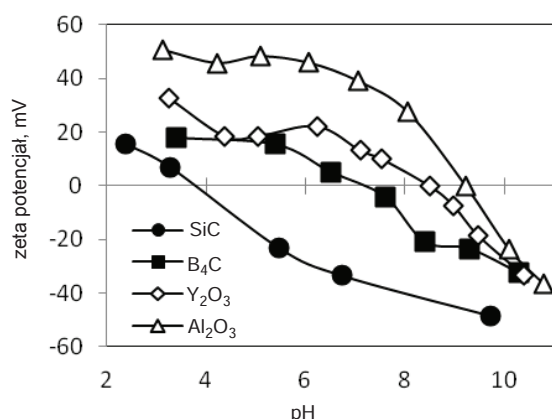
Średnia skumulowana, czyli średnia zakresu rozmiaru wykrytych w próbce cząstek ($Z\text{-ave}$), dla proszku z dodatkami tlenkowymi i nietlenkowymi wynosi odpowiednio: 425 i 488 nm, natomiast mediana rozmiaru cząstek (D_{V50}) wynosi: 519 i 701 nm.



Ryc. 2. Mikrografie stosowanych wyprażonych proszków węgla krzemu z dodatkami tlenkowymi (LP-SiC – a) i nietlenkowymi (S-SiC – b)

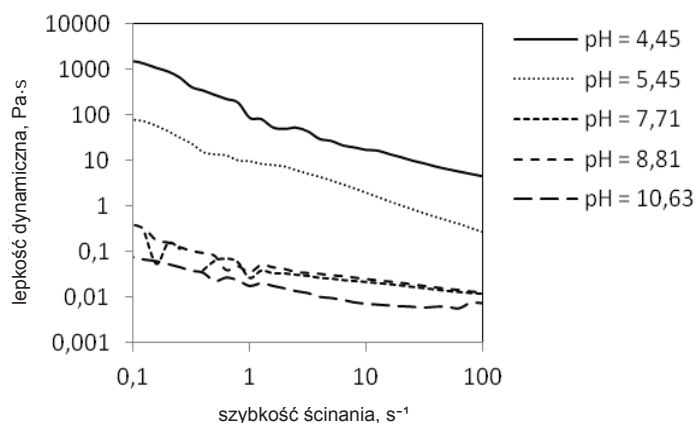
Analiza mikrostruktury przy użyciu skaningowego mikroskopu optycznego (ryc. 2) ujawniła, że oba rodzaje proszków stosowanych w badaniach mają nieregularny, ostrokrawędzisty kształt ziarna. Tego typu morfologia jest typowa dla węgla krzemu, jednak nie jest korzystna dla zastosowań do formowania z mas lejnych. Ziarna o nieregularnym kształcie wykazują gorszą zdolność do upakowania – ziarna swobodnie poruszające się w zawiesinie będą silnie oddziaływać na siebie w sposób mechaniczny, stawiając opór przepływowi, zmieniając makroskopowe właściwości interpretowane poprzez właściwości reologiczne.

Na rycinie 3 przedstawiono trend potencjału zeta SiC (bez dodatków) oraz proszków stosowanych w roli aktywatorów spiekania (węgiel boru, tlenek glinu i tlenek itru).



Ryc. 3. Potencjał zeta w funkcji pH SiC (Sintex 13C, Saint Gobain Ceramic Materials, Francja) i proszków ceramicznych stosowanych w roli aktywatorów spiekania: B₄C (ABCR GmbH & Co, Niemcy), Y₂O₃ (proszek mikrometryczny, magazyn ICiMB), Al₂O₃ (TM-DAR Taimicron Taimei Chemicals Co., Japonia)

Węgiel krzemu ma punkt zerowego ładunku (pH_{pzc}) przy pH ok. 3. Taki przebieg potencjału zeta jest charakterystyczny dla SiO₂, stąd można wnioskować, że ziarna SiC w środowisku wodnym pokrywają się pasywacyjną warstwą tlenku [7, 9, 15–17]. Punkt zerowego ładunku pozostałych proszków występuje przy znacznie wyższych wartościach pH: $pH_{pzc}[B_4C] = 7,2$, $pH_{pzc}[Y_2O_3] = 8,5$, $pH_{pzc}[Al_2O_3] = 9,2$. Konsekwencją takiej rozbieżności we właściwościach elektrokinetycznych może być silna aglomeracja powodowana oddziaływaniami elektrostatycznymi między cząstkami o przeciwnie naładowanej warstwie podwójnej [7, 18–19].

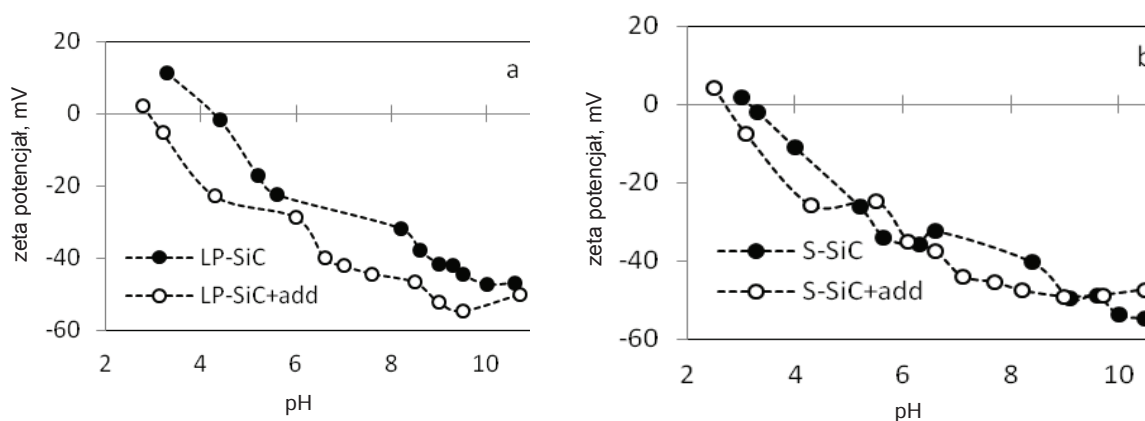


W celu oszacowania wpływu potencjału zeta na właściwości użytkowe mas lejnych z SiC wykonano serię badań lepkości dynamicznej dla zawiesin o różnym pH (ryc. 4).

Ryc. 4. Lepkość dynamiczna w funkcji szybkości ścinania w zakresie pH od 4,45 do 10,63, dla zawiesiny czystego proszku SiC (30% obj.) [20]

Przyjmuje się, że minimalną wartością bezwzględną potencjału zeta dla cząstek w zawieszynie gwarantującą stabilność jest 20 mV. Wtedy struktura podwójnej warstwy elektrycznej wokół cząstek będzie powodować różnicę potencjału pomiędzy potencjałem powierzchni cząstki a potencjałem głębi roztworu, zapobiegającą zbliżaniu się cząstek do siebie i aglomerację wynikającą z oddziaływań van der Waalsa [21]. To założenie jest zgodne z wynikami doświadczalnymi. Zawiesiny SiC o niskim pH (4,5; 5,5 – ryc. 4) wykazują bardzo wysoką lepkość. Przy takich pH cząstki węgla krzemu charakteryzują się niską wartością bezwzględną potencjału zeta wynoszącą $< |20 \text{ mV}|$ (ryc. 3). Przy wyższych pH, gdzie węgiel krzemu ma potencjał zeta powyżej $|20 \text{ mV}|$, zawieszyna wykazuje znacznie niższe lepkości dynamiczne, które nie zmieniają się w przebadanym zakresie pH 7,7–10,6.

Na rycinie 5 przedstawiono potencjał zeta w funkcji pH stosowanych proszków węgla krzemu z dodatkami tlenkowymi (LP-SiC) i nietlenkowymi (S-SiC).

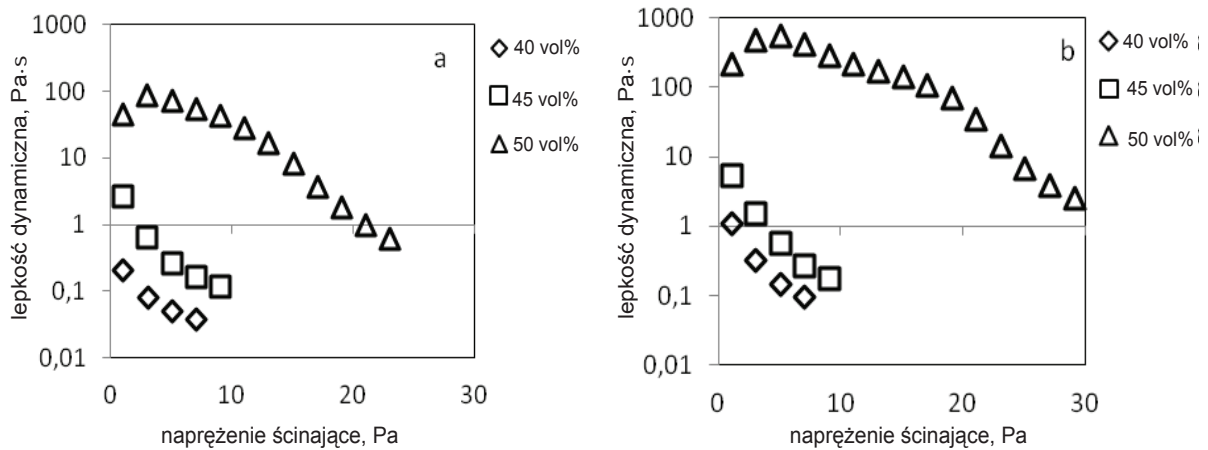


Ryc. 5. Potencjał zeta w funkcji pH proszku węgla krzemu z dodatkami tlenkowymi (LP-SiC – a) i nietlenkowymi (S-SiC – b); na wykresach zamieszczono pomiary dla zawiesin samych proszków (kółko pełne) i proszku z dodatkiem upłynniacza (kółko puste)

Przebieg krzywej potencjału zeta węgla krzemu z dodatkami nietlenkowymi (S-SiC) jest zbliżona do tej wyznaczonej dla czystego węgla krzemu (ryc. 5 b). Obecność boru i węgla boru nie wpływa znacznie na właściwości elektrolityczne mieszaniny ($\text{pH}_{\text{pzc}}[\text{SSiC}] = 3,2$). Natomiast wpływ dodatków tlenkowych jest dużo bardziej znaczący i powoduje przesunięcie punktu zerowego ładunku mieszaniny proszków o ponad jedną jednostkę pH ($\text{pH}_{\text{pzc}}[\text{LPSiC}] = 4,4$ – ryc. 5 a).

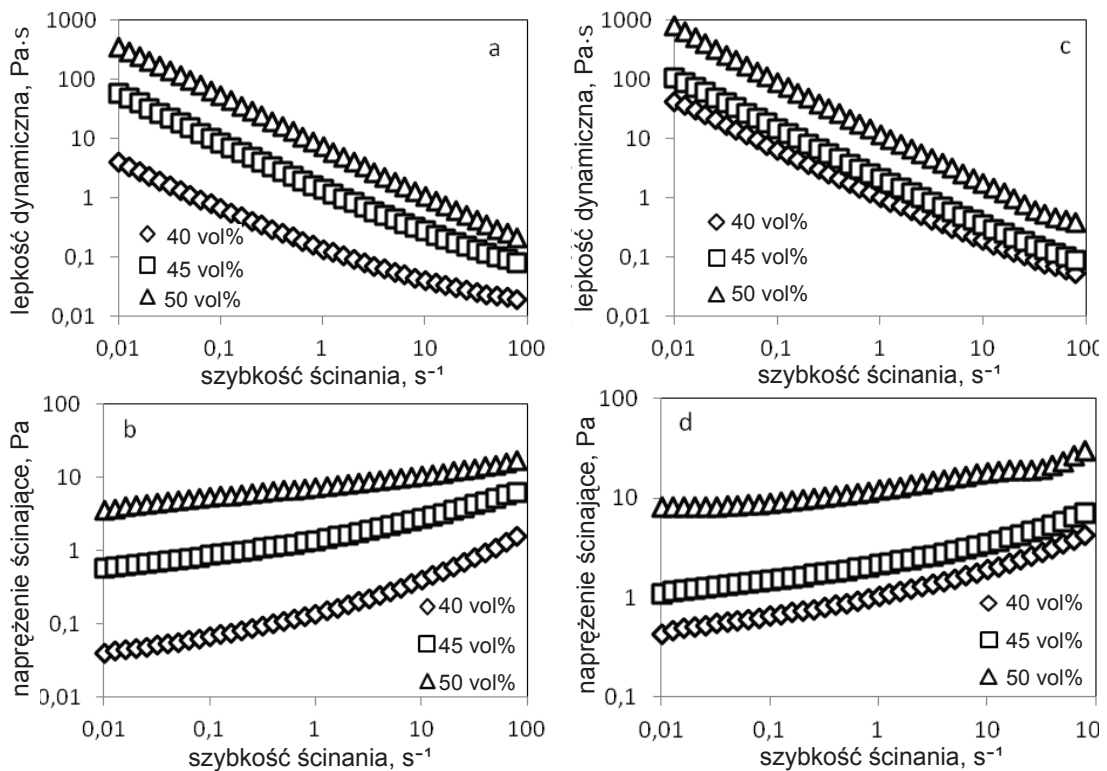
Dodatek upłynniacza adsorbuje się na powierzchni ziaren, obniżając sumaryczny ładunek zgromadzony w warstwie podwójnej. Konsekwencją tego jest widoczne przesunięcie się punktu zerowego ładunku w stronę niższych pH: $\text{pH}_{\text{pzc}}[\text{LP-SiC}] = 2,9$, $\text{pH}_{\text{pzc}}[\text{SSiC}] = 2,7$ (ryc. 5).

Przygotowano masy lejne o $\text{pH} > 7,0$ z obu rodzajów proszku i zbadano ich właściwości reologiczne, w tym granicę płynięcia (ryc. 6), lepkość dynamiczną w funkcji szybkości ścinania (ryc. 7 a i c) oraz krzywe płynięcia (ryc. 7 b i d).



Ryc. 6. Wyniki pomiaru granicy płynięcia przy kontrolowanym wzroście naprężeń ścinających mas lejnych o stężeniach 40, 45 i 50%_{obj.} węgla krzemu z dodatkami tlenkowymi (LP-SiC - a) i nietlenkowymi (S-SiC - b)

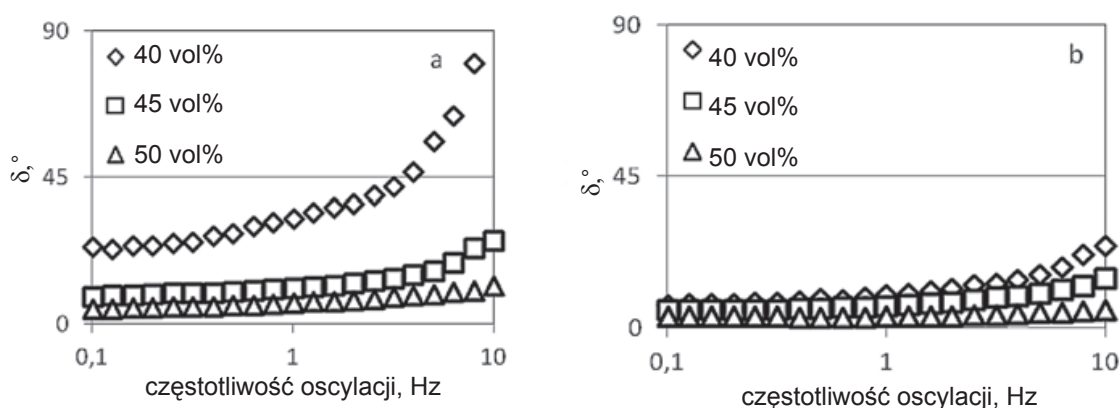
Masy lejne o stężeniu fazy stałej 40 i 45%_{obj.} nie wykazują granicy płynięcia, pod wpływem przyłożonych naprężeń ścinających zaczynają płynąć. Masy lejne o stężeniu fazy stałej 50%_{obj.} mają granicę płynięcia odpowiednio przy $\tau_0 = 91$ i 575 Pa dla LP-SiC i S-SiC (ryc. 6). Występowanie granicy płynięcia nie jest korzystne dla użytkowych właściwości mas lejnych do odlewania bezciśnieniowego, ponieważ może ona utrudnić wypełnienie detali form.



Ryc. 7. Wyniki pomiarów lepkości dynamicznej i naprężeń ścinających przy rosnących szybkościach ścinania mas lejnych o stężeniach 40, 45 i 50%_{obj.} węgla krzemu z dodatkami tlenkowymi (LP-SiC - a, b) i nietlenkowymi (S-SiC - c, d)

Na podstawie badań lepkości dynamicznej i naprężeń ścinających w funkcji szybkości ścinania otrzymanych mas lejnych (ryc. 6) można stwierdzić, że są one rozrzedzane ścinaniem. Krzywe płynięcia (ryc. 7 b i d) wykorzystano do dopasowania do modelu Ostwalda-de Waele'a (wzór 1), skąd wyznaczono wskaźnik charakterystyczny płynięcia n . Dla wszystkich mas jest on mniejszy od jedności, co potwierdza rozrzedzany ścinaniem charakter badanych płynów. Warto podkreślić, że współczynnik ten maleje wraz ze wzrostem stężenia fazy stałej w masach lejnych i wynosi odpowiednio dla proszku SiC z dodatkami tlenkowymi (LP-SiC): $n_{40\%obj.} = 0,40$, $n_{45\%obj.} = 0,26$, $n_{50\%obj.} = 0,16$ i dla proszku SiC z dodatkami nietlenkowymi (S-SiC): $n_{40\%obj.} = 0,24$, $n_{45\%obj.} = 0,20$, $n_{50\%obj.} = 0,14$. Masy o większej zawartości proszku są bardziej podatne na rozrzedzenie pod wpływem zadanych sił ścinających.

Na rycinie 8 przedstawiono badania oscylacyjne właściwości sprężystolepkich w zależności od częstotliwości (szybkości) odkształceń.



Ryc. 8. Zależność przesunięcia międzyfazowego (δ) od częstotliwości oscylacji mas lejnych o stężeniach 40, 45 i 50%_{obj.} węgla krzemu z dodatkami tlenkowymi (LP-SiC - a) i nietlenkowymi (S-SiC - b)

Wyniki (ryc. 8) przedstawiono w postaci zależności przesunięcia międzyfazowego (δ), który to parametr mówi o opóźnieniu odpowiedzi badanego płynu (mierzonego naprężenia) na sinusoidalnie zadane odkształcenie. Ciało idealnie sprężyste odpowiada bez opóźnienia na zadane odkształcenie ($\delta = 0^\circ$) i przyjmuje się, że odpowiedź ciała o przeważającym charakterze sprężystym (sprężystolepkie) mieści się w zakresie $0^\circ < \delta < 45^\circ$. Natomiast ciała o przeważającym charakterze lepkim (lepkosprężyste) – $45^\circ < \delta < 90^\circ$.

Otrzymane zawiesiny są w większości sprężystolepkie. Jedynie zawiesiny o niższym stężeniu fazy stałej LP-SiC (40%_{obj.}) przy szybszych odkształceniach mają charakter lepkosprężysty.

Właściwości reologiczne zawiesin przekładają się na efektywność dalszych etapów technologicznych. Wysoka lepkość i obecna granica płynięcia mas lejnych

o stężeniu fazy stałej 50%_{obj.} (ryc. 6–7) powoduje, że masy bardzo trudno odpowietrzyć. Szybkość ścinania płynu wokół tworzących się w podciśnieniu pęcherzyków powietrza jest za mała, aby w ich obszarze wywołać płynięcie i ułatwić ruch do powierzchni masy. Efektem jest mniejsze zagęszczenie w stanie surowym kształtek otrzymanych z mas lejnych o stężeniu fazy stałej 50%_{obj.} w porównaniu do próbek otrzymanych z mas o mniejszym stężeniu (tab. 1).

Tabela 1

Względna gęstość surowa (d_s) i wybrane właściwości fizyczne spieków (S_1 - skurczliwość liniowa spiekania, d_{ap} - względna gęstość, P_o - porowatość otwarta) próbek otrzymanych z mas lejnych o stężeniach 40, 45 i 50%_{obj.} węgla krzemowego z dodatkami tlenkowymi (LP-SiC) i nietlenkowymi (SSiC)

Seria	d_s	S_1	d_{ap}	P_o
	%			
LP-SiC 40 % _{obj.}	58,2	15,3	92,0	6,5
LP-SiC 45 % _{obj.}	59,9	15,2	92,9	5,9
LP-SiC 50 % _{obj.}	58,1	15,2	92,1	6,5
SSiC 40 % _{obj.}	58,2	15,4	97,5	0,2
SSiC 45 % _{obj.}	58,1	14,8	97,3	0,3
SSiC 50 % _{obj.}	54,4	15,5	97,1	0,1

Źródło: Opracowanie własne.

Jednocześnie, przy mniejszym stężeniu fazy stałej w masie lejnej istnieje niebezpieczeństwo, że próbki będą gorzej zagęszczone. Jest to widoczne w przypadku mas lejnych z proszku LPSiC – próbki otrzymane z mas lejnych o stężeniu 40%_{obj.} charakteryzują się gęstością względną 58,2% w stanie surowym, natomiast przy zastosowaniu mas lejnych o stężeniu fazy stałej 45%_{obj.} można otrzymać kształtki o gęstości względnej równej 59,9% (tab. 1). W przypadku mas lejnych na bazie S-SiC gęstość kształtek w stanie surowym jest zbliżona dla mas 40 i 45%_{obj.} (tab. 1). Po spieczeniu zagęszczenie próbek otrzymanych z LP-SiC wynosi ok. 92%, natomiast dla S-SiC – ok. 97% bez względu na stężenie fazy stałej w wyjściowej masie lejnej.

W tabeli 2 zamieszczono wyniki badań wytrzymałości na zginanie i twardości otrzymanych materiałów.

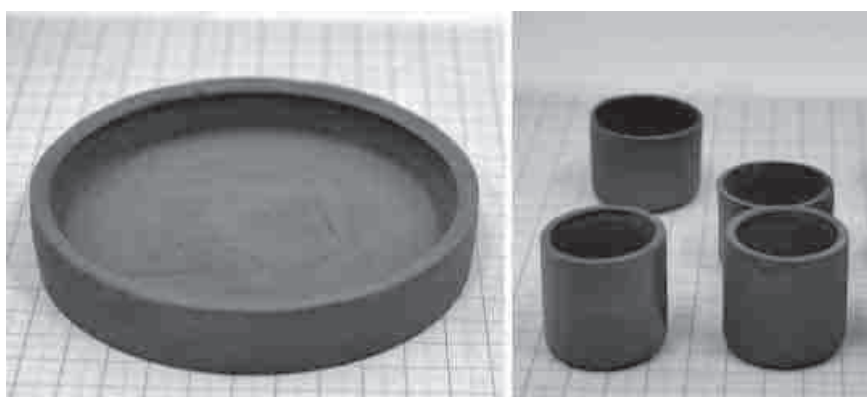
Tabela 2

Wytrzymałość na zginanie (W_{zg}) i twardość Vickersa (H_{V3kgf})
 spieków otrzymanych z mas lejnych o stężeniach 40, 45 i 50%_{obj.}
 węgla krzemu z dodatkami tlenkowymi (LP-SiC) i nietlenkowymi (SSiC)

Serie	W_{zg} [MPa]	H_{V3kgf} [GPa]
LP-SiC 40 % _{obj.}	194,2	17,7
LP-SiC 45 % _{obj.}	209,5	17,2
LP-SiC 50 % _{obj.}	162,7	18,5
SSiC 40 % _{obj.}	293,1	22,5
SSiC 45 % _{obj.}	266,9	25,2
SSiC 50 % _{obj.}	213,3	20,0

Źródło: Opracowanie własne.

Zgodnie z przewidywaniami, węgiel krzemu spiekany w obecności fazy ciekłej (tlenków; LPSiC) ma mniejszą wytrzymałość na zginanie i twardość niż węgiel krzemu spiekany przy użyciu nietlenkowych aktywatorów spiekania (SSiC). Próbki wykonane z mas lejnych o stężeniu fazy stałej 50%_{obj.} mają najniższą wytrzymałość w każdej z serii, co może wynikać z gorszego zagęszczenia wstępnego. Najlepsze właściwości wykazują materiały otrzymane z SSiC z mas lejnych o stężeniu fazy stałej 45%_{obj.}: wytrzymałość na zginanie jest nieco niższa od literaturowej [22] i wynosi 267 MPa, natomiast twardość jest zbliżona do wartości teoretycznej [22] i wynosi 25,2 GPa. Na rycinie 9 przedstawiono przykładowe elementy z mas lejnych na bazie węgla krzemu.



Ryc. 9. Przykładowe elementy formowane z mas lejnych na bazie węgla krzemu LP-SiC

4. Podsumowanie

Na właściwości mas lejnych i formowanych z nich wyrobów bardzo duży wpływ ma m.in. kształt ziarna [10, 23]. Najbardziej korzystny jest kształt kuli, ponieważ takie ziarno ma największe upakowanie, a powierzchnia oddziaływań między kulami jest punktowa. Kształt ziarna proszków węgla krzemu znacznie odbiega od kształtu kuli. Ich nieregularna i ostrokrawędziasta geometria powoduje, że otrzymanie mas lejnych o wysokim stężeniu fazy stałej jest utrudnione. Płaskie powierzchnie ziaren mogą oddziaływać na siebie siłami van der Waalsa, tworząc trudne do rozbicia aglomeraty. Natomiast swobodny ruch cząstki w zawieszynie może być utrudniony przez blokowanie na krawędziach i ze względu na nieregularności sąsiednich ziaren. Dlatego trzeba zadbać, aby oddziaływania wynikające z obecności podwójnej warstwy elektrycznej wokół cząstek były jak najbardziej korzystne – potencjał zeta proszku zawieszonego w roztworze wodnym powinien mieć wysoką wartość bezwzględną ($> |20 \text{ mV}|$), co minimalizuje aglomerację wynikającą z oddziaływań van der Waalsa. Można to zapewnić poprzez utrzymywanie pH masy ($\text{pH} > 7$) i zastosowanie odpowiednich upłynniaczy, które, adsorbując się na powierzchni cząstek, modyfikują właściwości elektrokinetyczne cząstek.

Po przekroczeniu pewnego stężenia w masie lejnnej, dochodzi jednak do częstszych oddziaływań między ziarnami zawieszonymi w medium ciekłym, co skutkuje powstaniem niekorzystnych dla technologii zjawisk i zmian we właściwościach reologicznych. W masach lejnych na bazie proszków SiC o stężeniu fazy stałej 50%_{obj.} występuje granica płynięcia, która wynika z oddziaływań między ziarnami i tworzenia struktury wewnętrznej. Struktura ta ulega zniszczeniu dopiero po przekroczeniu danego naprężenia ścinającego ($\tau_{0 \text{ LP-SiC}} = 91 \text{ Pa}$ i $\tau_{0 \text{ S-SiC}} = 575 \text{ Pa}$) i masa zaczyna „płynąć”. Zmniejszając stężenie proszku w masie lejnnej, zwiększają się odległości między zawieszonymi cząstkami, przez co mogą się one swobodniej poruszać i zmniejsza się „mechaniczne” oddziaływanie między ziarnami. Efektem tego jest zanik granicy płynięcia i niższa lepkość dynamiczna.

Metodę odlewania z mas lejnych pomyślnie zastosowano do formowania wyrobów z węgla krzemu. Próbki o najkorzystniejszych właściwościach (wysokiej gęstości względnej – $> 97\%$ i korzystnych właściwościach mechanicznych – $H_v = 25,2 \text{ GPa}$, $Wzg = 267 \text{ MPa}$) otrzymano z mas lejnych na bazie węgla krzemu z nietlenkowymi dodatkami spiekalniczymi (S-SiC) o stężeniu fazy stałej 45%_{obj.} (72,4%_{wag.})*.

Literatura

[1] Nastic A., Merati A., Bielawski M., Bolduc M., Fakolujo O., N g a n b e M., *Instrumented and Vickers Indentation for the Characterization of Stiffness*,

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

Hardness and Toughness of Zirconia Toughened Al_2O_3 and SiC Armor, „Journal of Materials Science & Technology” 2015, Vol. 31, s. 773–783.

[2] Breede F., Hofmann S., Jain N., Jemali R., *Design, Manufacture, and Characterization of Carbon Fiber-Reinforced Silicon Carbide Nozzle Extension*, „International Journal of Applied Ceramic Technology” 2016, Vol. 13, Issue 1, s. 3–16.

[3] Reddy N.K., Mukerji J., *Silicon nitride±silicon carbide refractories produced by reaction bonding*, „Journal of American Ceramic Society” 1991, Vol. 74, s. 1139–1141.

[4] Mukerji J., Reddy N.K., *Properties of nitride bonded silicon carbide refractory*, „Indian Journal of Technology” 1979, Vol. 17, s. 435–438.

[5] Pochwała T., Psiuk B., *Tworzywa ceramiczne z węglika krzemu otrzymywane metodą gelcasting*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2015, nr 20, s. 58–67.

[6] Wierzba W., Gubernat A., Zych Ł., *Wyroby na bazie węglika krzemu formowane techniką odlewania*, „Materiały Ceramiczne” 2014, nr 3, s. 259–265.

[7] Candelario V.M., Nieto M.I., Guiberteau F., Moreno R., Ortiz A.L., *„Aqueous colloidal processing of SiC with $Y_3Al_5O_{12}$ liquid-phase sintering additives*, „Journal of the European Ceramic Society” 2013, Vol. 33, s. 1685–1694.

[8] Si W., Graule T.J., Baader F.H., Gauckler L.J., *Direct Coagulation Casting of Silicon Carbide Components*, „Journal of American Ceramic Society” 1999, Vol. 85, Issue 5, s. 1129–1136.

[9] Sun J., Gao L., *Dispersing SiC powder and improving its rheological behaviour*, „Journal of the European Ceramic Society” 2001, Vol. 21, Issue 13, s. 2447–2451.

[10] Jeong J., Li Ch., Kwon Y., Lee J., Kim S.H., Yun R., *Particle shape effect on the viscosity and thermal conductivity of ZnO nanofluids*, „International Journal of Refrigeration” 2013, Vol. 36, Issue 8, s. 2233–2241.

[11] Szafrań M., Konopka K., Bobryk E., Kurzydłowski K.J., *Ceramic matrix composite with gradient concentration of metal particles*, „Journal of European Ceramic Society” 2007, Vol. 27, s. 651–654.

[12] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J., *Podstawy reologii i reometrii płynów*, Politechnika Łódzka, Łódź 2009.

[13] Shetty D.K., Rosenfield A.R., McGuire P., Bansal G.K., Duckworth W.H., *Biaxial Flexure Test for Ceramics*, „Ceramic Bulletin” 1980, Vol. 59, s. 551–553.

[14] With G. de, Wagemans H.M., *Ball-on-Ring Test Revisited*, „Journal of American Ceramic Society” 1989, Vol. 72, s. 1538–1541.

[15] Tartaj P., Reece M., Moya J.S., *Electrokinetic behavior and stability of silicon carbide nanoparticulate dispersions*, „Journal of American Ceramic Society” 1998, Vol. 82, Issue 2, s. 389–394.

[16] Ramachandra R.R., Roopa H.N., Kannan T.S., *Effect of pH on the dispersability of silicon carbide powders in aqueous media*, „Ceramics International” 1999, Vol. 25, Issue 3, s. 223–30.

[17] Ferreira J.M.F., Diz H.M.M., *Effect of Ageing Time on Pressure Slip Casting of Silicon Carbide Bodies*, „Journal of the European Ceramic Society” 1997, Vol. 17, s. 333–337.

[18] K ons z t o w i c z K.J., *Wpływ heteroflokulacji zawiesin koloidalnych Al_2O_3 - ZrO_2 na mikrostruktury i właściwości mechaniczne ich kompozytów*, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 2004.

- [19] G i z o w s k a M., S z a f r a n M., K o n o p k a K., *Projektowanie kompozytów Al_2O_3 -Ni z wykorzystaniem pomiaru właściwości elektrokinetycznych*, „Materiały Ceramiczne” 2011, nr 2, s. 273–277.
- [20] J u r z y k I., Formowanie tworzyw ceramicznych na bazie SiC metodą odlewania z mas lejnych, praca inżynierska, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2015, maszynopis w posiadaniu autorów.
- [21] C o s g r o v e T., *Colloid Science – Principles, Methods and Applications*, Blackwell Publishing, Bristol 2005.
- [22] M u n r o R.G., *Material Properties of a Sintered α -SiC*, „Journal of Physical and Chemical Reference” 1997, Vol. 26, No. 5, s. 1195–1203.
- [23] S h o o k C.A., R o c o M.C., *Slurry flow: principles and practice*, Butterworth-Heinemann, Boston 1991.

MAGDALENA GIZOWSKA
KRZYSZTOF PERKOWSKI
IZABELA KOBUS
MILENA ZALEWSKA
GUSTAW KONOPKA
IRENA WITOSŁAWSKA
MARCIN OSUCHOWSKI

APPLICATION OF SLIP CASTING METHOD FOR FABRICATION OF SILICON CARBIDE PARTS

Keywords: ceramics slurries, rheology, silicon carbide, flexural strength, zeta potential.

In the work results considering obtaining silicon carbide elements made from ceramic slurries by casting in plaster molds were presented. In the researches two kinds of silicon carbide powders differing with sintering activators were used. First one included alumina and yttrium oxide and the second one had additive of non-oxides component such as boron and carbon. Nevertheless different composition, powders have a similar morphology and zeta potential values in the pH function. To prepare ceramic slurries polyacrylic dispersing agents were used.

The rheological properties were tested for slurries of volume concentration of powder as follow 40, 45, 50%. For sintered samples physical parameters (density, porosity) and mechanical parameters (flexural strength, hardness) were determined.

Basing on the results of the following, obtained ceramics samples made from silicon carbide with oxides additives after sintering showed average relative density around 92%, open porosity approx. 6%, flexural strength was not higher than 210 MPa and hardness H_v in the range of 17,2–18,5 GPa. Better parameters were noticed for silicon carbide ceramics obtained from slurries with non-oxides additives. Sintered samples showed better