

Formowanie kompozytów gradientowych z układu ceramika-metal metodą odlewania odśrodkowego

MGR INŻ. JUSTYNA ZYGMUNTOWICZ, MGR INŻ. ALEKSANDRA MIAZGA,
PROF. NZW. DR HAB. INŻ. KATARZYNA KONOPKA,
PROF. NZW. DR HAB. INŻ. WALDEMAR KASZUWARA

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem cieszą się materiały kompozytowe. W grupie tych materiałów znajdują się m.in. kompozyty ceramika-metal o osnowie ceramicznej. Kompozyty te charakteryzują się podwyższoną odpornością na pękanie w stosunku do ceramicznej osnowy [1–2]. Wprowadzenie fazy metalicznej do ceramicznej osnowy korzystnie wpływa na zwiększenie odporności na kruche pękanie, przy założeniu, że zapewni się warunki trwałego połączenia składników [3–4]. Wytwarzanie takiego materiału umożliwia produkcję elementu, który cechowałby się odmiennymi właściwościami fizyko-chemicznymi niż materiał jednoskładnikowy. Jest to szczególnie korzystne w przypadku elementów pracujących np. jako bariery termiczne [5].

Szczególnym rodzajem kompozytów ceramika-metal są materiały gradientowe (z ang. FGM – *functionally gradient materials*). Materiały te charakteryzują się ciągłą zmianą właściwości fizyko-chemicznych wzdłuż wybranego kierunku [6–7]. Chociaż kompozyty z gradientem stężenia cząstek drugiej fazy są już powszechnie wprowadzone do różnych aplikacji, nadal wiedza opisująca zależności pomiędzy ich budową oraz właściwościami nie jest wystarczająca. Dlatego też materiały te są nadal przedmiotem badań. Charakterystycznym przypadkiem zastosowań konstrukcyjnych kompozytów ceramika-metal są między innymi łopatki turbiny, które są zmuszone jednocześnie przenosić duże naprężenia wywołane ruchem obrotowym z dużą prędkością kątową oraz muszą być odporne na duży cykliczny strumień ciepła [8]. Innym zastosowaniem mogą być rury do transportu toksycznego medium, które powinny charakteryzować się wysoką odpornością korozyjną i twardością wewnątrz, natomiast zewnętrzna część powinna posiadać wysoką odporność na pękanie.

Dotychczasowy stan wiedzy wykazuje, iż materiały gradientowe można otrzymywać wieloma różniącymi się metodami. Kompozyty gradientowe formowane są między innymi na drodze: tape castingu [9–10], procesów in-situ [11–12] lub metody odlewania mas lejnych, gdzie gradient powstaje w wyniku przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego [13]. Podstawowym problemem podczas wytwarzania materiałów z gradientem funkcjonalnym jest sterowanie zmianą ilości cząstek drugiej fazy wzdłuż wybranego kierunku w osnowie ceramicznej.

Wyniki badań własnych nad wykorzystaniem metody odlewania odśrodkowego mas lejnych (ang. *centrifugal slip casting*) do

mgr inż. Justyna Zygmuntowicz



Absolwentka dwóch kierunków Politechniki Warszawskiej (Inżynierii Chemicznej i Procesowej oraz Inżynierii Materiałowej). Obecnie doktorantka na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W swojej rozprawie doktorskiej bada możliwości wytwarzania nowych kompozytów ceramika-metal z gradientem stężenia fazy metalicznej.

e-mail: justyna.zygmuntowicz@inmat.pw.edu.pl

STRESZCZENIE

Zapotrzebowanie na nowe materiały kompozytowe nieustannie się zwiększa. Rosną również oczekiwania odnośnie jakości nowych kompozytów oraz metod ich wytwarzania. Aktualnie kierunki rozwoju w zakresie wytwarzania materiałów kompozytowych koncentrują się na poprawie właściwości oraz opracowaniu nowych metod pozwalających wytwarzać kompozyty gradientowe. Głównym problemem stawianym przed inżynierami podczas projektowania kompozytów gradientowych jest kontrolowanie rozmieszczenia cząstek wzdłuż wybranego kierunku. Jedną z metod pozwalających uzyskać kompozyt gradientowy z układu ceramika-metal jest odlewanie odśrodkowe mas lejnych (ang. *centrifugal slip casting*). Metoda ta łączy w sobie klasyczne odlewanie z gęstwy z działaniem siły odśrodkowej. Pozwala na wytworzenie gotowego wyrobu w kształcie tulei. Wytworzone kompozyty charakteryzują się gradientową budową. Prace prowadzone były dla układu Al_2O_3 -Ni. Na ich przekroju można dostrzec trzy strefy różniące się rozmieszczeniem cząstek niklu.

SUMMARY

Formation of the gradient composite from the ceramic-metal system by centrifugal slip casting

Demands for new composite materials are continuously increasing, as well as quality requirements for the new composites and methods of their preparation. Currently, directions of development in the production of composite materials focus on improving the properties and inventing of new methods to produce graded composites. The main problem for the engineers designing functionally gradient composites, is to control distribution of the particles along the gradient direction. One of the methods to obtain FGM ceramic-metal composite is the centrifugal slip casting. This method combines the classical slip casting with the centrifugal force. It allows the production of finished products in the shape of a hollow cylinder. This investigation was carried out for the Al_2O_3 -Ni system. The resulting composites are characterized by microstructure with the gradient concentration of nickel particles, which has a three-zone microstructure.

SŁOWA KLUCZOWE

kompozyty Al_2O_3 -Ni, odlewanie odśrodkowe mas lejnych, materiały gradientowe

KEYWORDS

Al_2O_3 -Ni composites, Centrifugal Slip Casting, Functionally Gradient Materials

wytwarzania kompozytów ceramika-metal wskazują przydatność tej technologii do formowania wyrobów o kontrolowanym rozmieszczeniu cząstek metalu w ceramicznej osnowie [14–15]. Przy doborze komponentów kompozytu należy pamiętać, aby cząstki fazy metalicznej użyte do wytworzenia kompozytu były stabilne w temperaturze jego spiekania. Klasykne odlewanie odśrodkowe jest technologią stosowaną tradycyjnie w odlewaniu metali i ich stopów. Polega ona na wprowadzeniu cząstek ceramicznych do ciekłego metalu, następnie tak przygotowana masa jest wlewana do litej formy i poddawana procesowi krzepnięcia. Ze względu na wzrost zapotrzebowania na nowoczesne materiały o zaawansowanych właściwościach, podejmowane są próby otrzymywania materiałów kompozytowych, w szczególności materiałów z gradientem stężenia cząstek drugiej fazy, metodą odlewania odśrodkowego, wykorzystując działanie siły odśrodkowej. W przypadku wytwarzania takich kompozytów istotną rolę odgrywa przede wszystkim różnica w gęstościach stosowanych materiałów wyjściowych.

Metoda odlewania odśrodkowego mas lejnych łączy w sobie klasyczne odlewanie z gęstwy z działaniem siły odśrodkowej. W wyniku zastosowania porowatych form gipsowych następuje usunięcie ciekłego medium z zawiesiny, co w konsekwencji prowadzi do zagęszczenia materiału. Dodatkowo zastosowanie siły odśrodkowej powoduje jednoczesne zmienne rozlokowanie cząstek metalu w ceramicznej osnowie. Dotychczasowe badania własne [14–15] pokazują, iż metoda ta pozwala na zastosowanie mniejszych wartości przyspieszenia odśrodkowego niż w klasycznej metodzie odlewania odśrodkowego kompozytów o osnowie metalicznej, co ułatwia proces wytwarzania. W warunkach przemysłowych prowadzi do uproszczenia oprzyrządowania. Technologia ta umożliwia uzyskanie gotowego wyrobu w kształcie wydrążonego walca. Dodatkowo gotowy wyrób uzyskany tą metodą charakteryzuje się wysoką gęstością względną po procesie spiekania.

W niniejszym artykule przedstawiono możliwość wykorzystania metody odlewania odśrodkowego mas lejnych do uzyskiwania kompozytów Al_2O_3 -Ni z gradientem stężenia fazy metalicznej. Z badań własnych wynika, że na gotowy wyrób ma znaczący wpływ szybkość odlewania odśrodkowego, a także rodzaj zastosowanych form gipsowych, dzięki którym w wyniku działania sił kapilarnych formy następuje zagęszczenie zawiesiny. Dodatkowo w trakcie odlewania następuje jednocześnie działanie siły odśrodkowej sprzyjającej przemieszczaniu się cząstek metalicznych na zewnątrz wyrobu oraz zagęszczeniu się gęstwy, co blokuje skutecznie migrację cząstek metalicznych.

Materiały stosowane w badaniach

Do wytworzenia kompozytów zostały użyte komercyjnie dostępne proszki: proszek tlenek glinu firmy TM-DAR (Japonia) oraz proszek niklu firmy Sigma Aldrich.

Gęstość rzeczywista proszków tlenku glinu oraz niklu została wyznaczona przy użyciu piknometru helowego AccuPyc II 1340 firmy Micromeritics. Pomiary prowadzono w sekwencji 100 cykli płukania badanej próbki He oraz 100 cykli pomiaru gęstości.

Średnią wielkość cząstek tlenku glinu zmierzono metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS) na urządzeniu Zetasizer Nano ZS brytyjskiej firmy Malvern Instruments. Urządzenie mierzy cząstki, których średnica $<6 \mu m$, z tego względu określenie średniej wielkości cząstek proszku Ni było niemożliwe; sprawdzono jedynie, czy w próbce istnieją cząstki mniejsze niż $6 \mu m$. W związku z tym średnią wielkość cząstek niklu zmierzono metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS) na urządzeniu Metasizer firmy Malvern Instruments. Próbkę w obydwu przypadkach dyspergowano w wodzie dejonizowanej oczyszczonej systemem MilliQ, stężenie wagowe proszku wyniosło 0,2%. Przed pomiarem próbki poddawano działaniu ultradźwięków przez 5 minut.

Powierzchnię właściwą proszków wyznaczono stosując metodę izotermi adsorpcji fizycznej BET. Pomiary wykonano przy użyciu urządzenia ASAP 2020 V3. 01 H firmy Micromeritics.

Na podstawie wyznaczonej powierzchni właściwej oszacowano średni rozmiar cząstki, korzystając z zależności:

$$d_{BET} = \frac{6000}{\rho \cdot S_{BET}} [nm]$$

gdzie: ρ – gęstość rzeczywista proszku w g/cm^3 ,
 S_{BET} – powierzchnia właściwa proszku w m^2/g .

W Tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiarów gęstości proszku tlenku glinu oraz proszku niklu.

Tab. 1. Gęstości analizowanych proszków.

Rodzaj proszku	Gęstość [g/cm^3]
Al_2O_3	$3,9442 \pm 0,0079$
Ni	$8,7868 \pm 0,0048$

Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów można stwierdzić, że gęstość proszku Al_2O_3 TM-DAR jest zbliżona do gęstości spieku podawanej przez producenta ($3,96 g/cm^3$). W przypadku proszku niklu gęstości są o ok. $0,15 g/cm^3$ niższe od podawanej przez producenta, co może być związane z nieznacznym, powierzchniowym utlenieniem proszku.

W Tabeli 2 przedstawiono wyniki pomiarów powierzchni właściwej analizowanych proszków oraz obliczoną na ich podstawie średnią wielkość cząstek.

Tab. 2. Powierzchnia właściwa i średnia wielkości cząstek z izotermi BET analizowanych proszków.

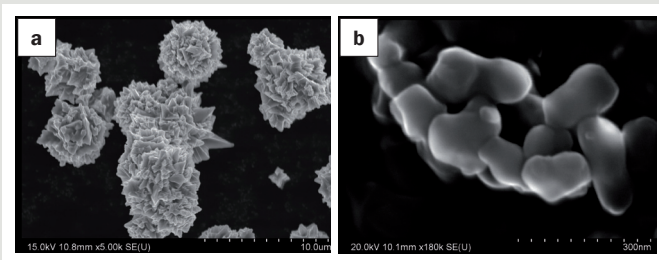
Rodzaj proszku	Powierzchnia właściwa [m^2/g]	Średnia wielkość cząstek na podstawie SBET [nm]
Al_2O_3	12,50	121,7
Ni	0,28	2438,7

Średnią wielkość cząstek (pojedynczych krystalitów) zmierzono też metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Proszek niklu charakteryzują się niewielką powierzchnią właściwą, średnia wielkość pojedynczych krystalitów mieści się w przedziale $2-2,4 \mu m$, jednak na podstawie pozostałych pomiarów można stwierdzić, iż występują one w postaci zaglomerowanej oraz część cząstek odznacza się większym rozmiarem niż tym obliczonym na podstawie S_{BET} . W Tabeli 3 przedstawiono średnią wartość wielkości cząstek proszków.

Tab. 3. Średnia wielkość cząstek analizowanych proszków z pomiarów DLS.

Rodzaj proszku	Średnia wielkość cząstek z pomiaru DLS [μm]
Al_2O_3	0,241
Ni	10,45

Do przedstawienia morfologii użytych w eksperymencie proszków wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy HITACHI SU-70 z emisją polową Schottky'ego. W badaniach kompozytów zastosowano detektor YAGBSE. Stosowano napięcie od 10 do 20 kV. Przykładowe zdjęcia proszków przedstawione zostały na rysunku 1. Na podstawie morfologii proszków $\alpha-Al_2O_3$ oraz Ni stwierdzono, że charakteryzują się one skłonnością do aglomeracji.

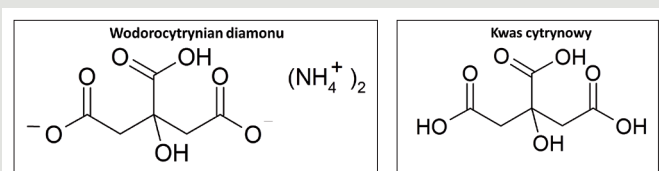


Rys. 1. Morfologia wyjściowych proszków: a) proszek tlenku glinu, b) proszek niklu.

Zaobserwowano, że proszek tlenku glinu charakteryzuje się morfologią zbliżoną do kulistej. Natomiast proszek niklu cechuje rozumowana powierzchnia z licznymi wypustkami.

Jako upłynniacze zawiesiny zastosowano wodorocytrynian diamonu (DAC) firmy Sigma-Aldrich w ilości 0,3 % wag. oraz kwas cytrynowy (CA) firmy Sigma-Aldrich w ilości

0,1 % wag. w stosunku do masy fazy stałej. Wzory półstrukturalne upłynniaczy zostały przedstawione na rysunku 2. W roli rozpuszczalnika zastosowano wodę dejonizowaną.



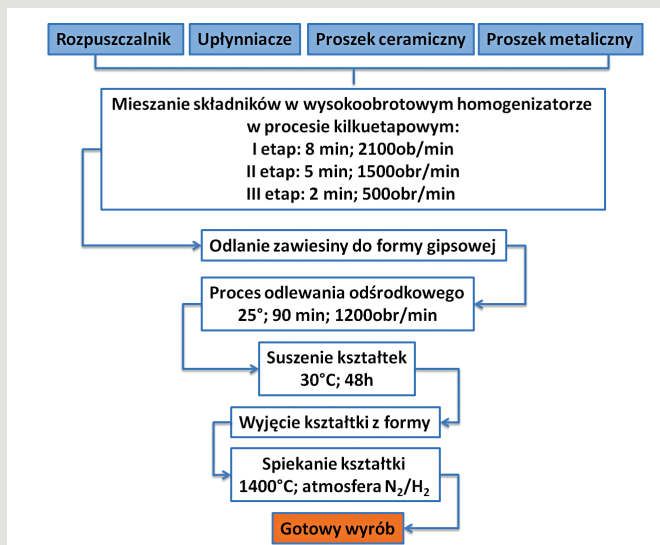
Rys. 2. Upłynniacze zawiesiny.

Metodyka badawcza

Przygotowano masę lejną o stężeniu fazy stałej 50% obj. o 10% obj. zawartości proszku niklu w stosunku do objętości mieszaniny proszków. Masę mieszano w wysokoobrotowym homogenizatorze Thinky ARE-250 w kilkuetapowym procesie: w pierwszym etapie mieszanie trwało 8 minut z szybkością 2100 obr/min, następnie mieszanie podano mieszanemu w czasie 5 minut z szybkością 1500 obr/min, w kolejnym kroku masa lejna została poddana mieszanemu w czasie 2 minut z szybkością 500 obr/min. Otrzymaną zawiesinę wiano do formy gipsowej, którą umieszczono w metalowej obudowie wirówki. Masę lejną poddano wirowaniu z szybkością 1200 obr/min w temperaturze 25°C przez 90 minut. Badania własne pokazują, iż zastosowanie szybkości odlewania równej 1200 obr/min umożliwia wytworzenia kompozytu Al_2O_3-Ni z gradientem fazy metalicznej w krótszym czasie, niż w przypadku zastosowania szybkości odlewania równej 1000 obr/min [15]. W momencie zastosowania szybkości równej 1000 obr/min czas trwania procesu wynosi 4 godziny [15], natomiast w przypadku zastosowania 1200 obr/min czas ten skraca się do 1 godziny 30 minut. Otrzymano kształtki w formie tulei o średnicy zewnętrznej 20 mm z gradientem stężenia fazy metalicznej (Ni) w całej objętości materiału. Uzyskane kształtki suszono przez 48 godzin w temperaturze 30°C, a następnie poddano procesowi spiekania w temperaturze 1400°C w atmosferze N_2/H_2 .

Na podstawie metody Archimedesza scharakteryzowano wybrane właściwości fizyczne kompozytów zgodnie z normą PN-76/E-06307. Badanie było wykonane dla 8 próbek.

Przy pomocy dyfraktometru Rigaku MiniFlex II określono skład fazowy kompozytu. Zastosowano promieniowanie $Cu K\alpha$ o długości fali $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$. Warunki zapisów były następujące: napięcie: 30 kV, prąd 15 mA, zakres kątowy 2θ 10–100°, krok $D2\theta$ 0,02°, czas zliczania 1 sekunda. Podczas badania dyfrakcyjnego ogniskowanie promieni ugiętych na preparacie w goniometrze pracowało według zasady Bragga–Brentano, wiązka była równoległa.



Rys. 3. Schemat obrazujący przyjętą metodę prac w badaniach nad otrzymywaniem kompozytów ceramika/metal z gradientem stężenia fazy metalicznej metoda odlewania odśrodkowego mas lejnych.

Mikrostruktura kompozytów scharakteryzowana została poprzez obserwację mikroskopową na skaningowym mikroskopie elektronowym HITACHI SU-70 z emisją polową Schottky'ego. W badaniach kompozytów zastosowano detektor YAGBSE. Stosowano napięcie od 10 do 20 kV.

Na podstawie analizy zgłądów metalograficznych przygotowanych przekrojów poprzecznych scharakteryzowano budowę wewnętrzną materiału kompozytowego. Dotyczyło to zwłaszcza obecności gradientu w materiale. Przygotowanie próbek do badań mikroskopowych polegało na odcięciu fragmentu próbki równoległe do osiowego kierunku próbki za pomocą piły diamentowej. Kolejnym krokiem było zainkludowanie na zimno w żywicy akrylowej uzyskanych powierzchni przekrojów kompozytów. Następnie tak przygotowane zgłady metalograficzne poddano szlifowaniu oraz polerowaniu mechanicznemu. Przed obserwacjami mikroskopowymi próbki napylane były nanometryczną warstwą węgla.

Mikrografie uzyskane ze skaningowego mikroskopu elektronowego były wykonywane od brzegu do środka przekroju poprzecznego zgładu, dzięki czemu możliwe było utworzenie panoram próbek.

Opis ilościowy fazy metalicznej w kompozycie wykonano przy użyciu programu Micrometer [16]. Podczas wykonywania analizy zastosowano przekształcenia umożliwiające wykonanie złożonych operacji, koniecznych do badania wielkości cząstek. Zastosowane przekształcenia polegały na usunięciu zbędnych detali lub wzmocnieniu elementów słabo widocznych oraz dokonaniu pomiarów na uzyskanym obrazie. Do najistotniejszych przekształceń należały: przekształcenie obrazu pod względem kontrastu i barw, otwieranie, zamykanie, erozja oraz dylatacja. Przed przystąpieniem do wykonania pomiarów, konieczne było ustalenie obszaru roboczego, dla którego prowadzono badania. Tak wykonana analiza pozwoliła na wygenerowanie rozkładu rozmiaru cząstek fazy metalicznej w kompozycie Al_2O_3-Ni .

Wyniki analizy stereologicznej wykorzystano do wyznaczenia udziału objętościowego niklu w kompozytach.

Wyniki badań i ich dyskusja

Na rysunku 4 przedstawiono uzyskany kompozyt po procesie spiekania. Na podstawie badań makroskopowych nie zaobserwowano widocznych pęknięć na powierzchni wytworzonego kompozytu, co potwierdza wcześniejsze doniesienia literaturowe, iż materiały po zagęszczaniu w wyniku działania siły odśrodkowej charakteryzują



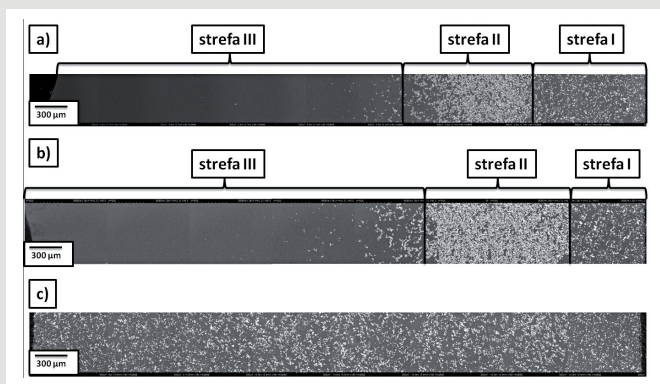
Rys. 4. Kompozyt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ uzyskany metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych.

się lepszym upakowaniem cząstek oraz brakiem defektów na powierzchni wytworzonego elementu, w stosunku do materiałów formowanych metodami prasowania jednoosiowego lub izostaticznego [17–18].

Wytworzony kompozyt charakteryzował się zagęszczeniem po spiekaniu na poziomie 99,46% gęstości teoretycznej. Oznacza to, iż próbki uzyskane metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych cechują się niską porowatością po procesie spiekania. Stwierdzono, że wytworzony kompozyt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ charakteryzuje się gęstością pozorną równą $4,42 \text{ g/cm}^3$, porowatością otwartą równą 0,23% oraz nasiąkliwością na poziomie 0,04%. Skurczliwość liniowa wynosiła 12,56%. Różnice pomiędzy porowatością otwartą oraz nasiąkliwością mogą wynikać z chropowatości powierzchni próbek. Zaobserwowano, iż działanie siły odśrodkowej spowodowało usunięcie pęcherzyków gazu, które mogły zaadsorbować się na powierzchni proszków oraz ich aglomeratów w trakcie procesów przygotowywania masy, a także jej homogenizacji, dzięki czemu nie było konieczne dodatkowe odgazowywanie mas lejnych za pomocą pomp próżniowych [19]. Brak pęcherzy poprawia jakość elementów w stanie surowym. Dodatkowo zmniejszona jest porowatość otwarta oraz jakość powierzchni otrzymanego elementu i nie jest wymagana dodatkowa obróbka wykańczająca.

Badania rentgenowskie ujawniły obecność dwóch faz: Al_2O_3 oraz Ni. Zastosowanie atmosfery redukującej (N_2/H_2) podczas spiekania zapobiegło powstawaniu fazy spinelowej (NiAl_2O_4), która może wpływać na właściwości materiałów [20–22].

Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że uzyskane spieki charakteryzowały się gradientowym rozmieszczeniem fazy metalicznej. Wytworzone kompozyty cechowały się trójstrefową budową. Wyróżniono umownie przyjęte trzy strefy. Jako strefę I przyjęto najbardziej zewnętrzną część próbki. Zaobserwowano, iż zewnętrzna strefa powstaje w wyniku działania sił kapilarnych formy gipsowej, które odciągając ciekłe medium, zagęszczają zawiesinę. Strefa ta charakteryzuje się każdorazowo zawartością zbrojenia równą zawartości fazy metalicznej w masie wyjściowej (10% obj.). Strefę środkową (II) cechuje większy udział cząstek metalu niż ich średni udział w kompozycie. Powstaje ona w głównej mierze w wyniku działania siły odśrodkowej. Cząstki metaliczne przemieszczają się w kierunku powierzchni szybciej niż cząstki materiału osnowy. Jednocześnie, ze względu na odprowadzenie rozpuszczalnika, lepkość masy rośnie, zatem zmniejsza się możliwość przemieszczania się cząstek metalicznych względem ceramiki. Ostatecznie uzyskuje się strefę bogatą w cząstki Ni, jednak ich udział zmniejsza się wraz z odległością od powierzchni [14]. Strefa ta gradientowo dochodzi do strefy III, pozbawionej cząstek Ni. Natomiast strefa wewnętrzna



Rys. 5. Zdjęcia SEM: a) kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ z gradientem stężenia Ni uzyskanego metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych przy zastosowaniu suchej formy gipsowej, b) kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ z gradientem stężenia Ni uzyskanego metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych przy zastosowaniu nasączonej wodą formy gipsowej, c) kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ wytworzonego bez zastosowania siły odśrodkowej.

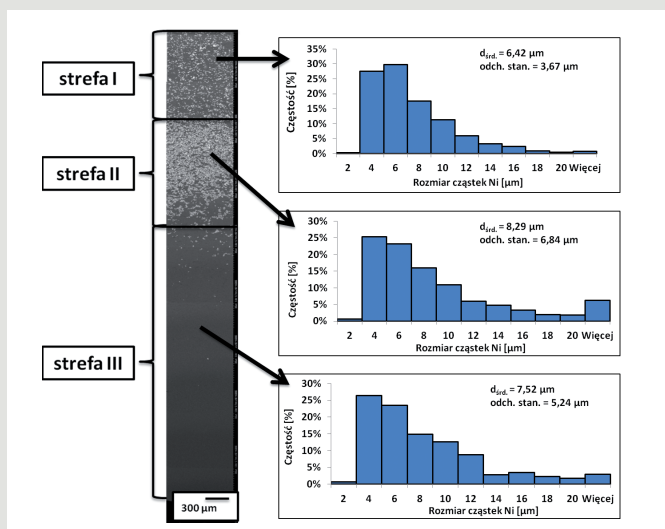
(III) składa się głównie z Al_2O_3 , ponieważ cała zawartość fazy metalicznej została rozmieszczona w strefie zewnętrznej oraz środkowej. Dla porównania zamieszczono zdjęcie mikrostruktury próbki wytworzonej bez zastosowania siły odśrodkowej (Rys. 5c). W tym przypadku brak jest gradientowej budowy. W całej objętości materiału próbka cechuje się identyczną zawartością fazy metalicznej, wynoszącą 10% obj.

Zauważono, iż w zależności od rodzaju zastosowanej formy gipsowej możemy sterować szerokością strefy I. W przypadku zastosowania suchej formy gipsowej szerokość strefy zewnętrznej (I) jest każdorazowo stała i wynosi około 1 mm, niezależnie od zmiany parametrów procesów takich jak czas czy szybkość procesu. Poprzez zastosowanie form gipsowych nasączonych wodą zmniejszamy szerokość tej strefy. W trakcie procesu odlewania odśrodkowego mas lejnych, użycie nasączonej formy gipsowej wodą spowoduje zmniejszenie zagęszczenia zawiesiny w wyniku działania sił kapilarnych, co skutkuje węższą strefą zewnętrzną (I) (Rys. 5b). Czas nasączenia formy gipsowej wpływa na szerokość strefy zewnętrznej: im dłuższy czas nasączenia formy, tym węższa jest strefa zewnętrzna. Czas nasączenia formy użytej do wytworzonego kompozytu przedstawionego na rysunku 5b wynosił 15 minut (pozostałe parametry procesu były identyczne jak w przypadku próbki przedstawionej na Rys. 5a).

Co więcej, zastosowanie nasączonej formy gipsowej spowoduje wydłużenie czasu trwania procesu. Z punktu technologicznego korzystniejsze jest zastosowanie suchych form gipsowych. W związku z tym w dalszej części artykułu został scharakteryzowany kompozyt uzyskany przy wykorzystaniu nienasączonej formy gipsowej.

Na rysunku 6 została zaprezentowana panorama mikrostruktury wytworzonych kompozytów wraz z histogramami przedstawiającymi rozkład rozmiaru fazy metalicznej w poszczególnych strefach. Jako wielkość opisującą rozmiar cząstek niklu przyjęto średnią wartość średnicy ekwiwalentnej, czyli średnicy koła o tej samej powierzchni co powierzchnia analizowanej cząstki.

Analiza histogramów wykazała, iż wszystkie strefy charakteryzowały się podobną częstością występowania cząstek fazy metalicznej o średnim rozmiarze $4\text{--}8 \mu\text{m}$. Obecność cząstek niklu mniejszych niż $8,5 \mu\text{m}$ spowodowana jest rozbięciem wyjściowych cząstek fazy metalicznej podczas procesu przygotowywania zawiesiny do odlania kompozytu. Stwierdzono, że w przypadku strefy I oraz III występuje niewiele pojedynczych cząstek fazy metalicznej o średnim rozmiarze powyżej $20 \mu\text{m}$, w odróżnieniu do strefy II. Występowanie cząstek powyżej $20 \mu\text{m}$ w przypadku strefy II związane jest z maksymalną zawartością fazy metalicznej w tej strefie. Cząstki niklu mają utrudnioną drogę przemieszczania się w strefie II na skutek zagęszczenia mieszaniny, co w konsekwencji prowadzi do tworzenia aglomeratów.



Rys. 6. Obraz SEM mikrostruktury kompozytu Al_2O_3-Ni uzyskanego przy zastosowaniu suchej formy gipsowej wraz z histogramami przedstawiającymi rozkład rozmiaru cząstek fazy metalicznej.

Zaobserwowano, że w wszystkie strefy charakteryzują się podobnym rozkładem wielkości cząstek niklu.

Wnioski

Zastosowanie metody odlewania odśrodkowego mas lejnych pozwala na formowanie kompozytów ceramika-metal z nierównomiernym rozmieszczeniem fazy metalicznej. Wyróżnienie trzech stref o różnej morfologii i określenie przyczyn (mechanizmów) ich tworzenia pozwala wpływać świadomie na takie parametry kompozytu jak grubość pierwszej i drugiej strefy oraz zmianę udziału cząstek Ni w strefie II (od zawartości zbliżonej do stałej w strefie II ze skokową zmianą na granicy stref II/III, aż do ciągłej zmiany udziału cząstek Ni w całej strefie II). Można to osiągnąć poprzez dobór parametrów technologicznych i właściwości masy lejnej.

Stwierdzono, że na gotowy wyrób ma znaczący wpływ szybkość odlewania odśrodkowego, jak i rodzaj zastosowanych form gipsowych (suchych/nasączonych wodą), dzięki którym w wyniku działania sił kapilarnych formy ma miejsce zagęszczenie zawiesiny. W przypadku użycia suchej formy gipsowej szerokość stery zewnętrznej jest każdorazowo stała, nie zależnie od zmiany parametrów procesów takich jak czas, czy szybkość procesu. Zauważono, że zwiększenie szybkości odlewania odśrodkowego umożliwia skrócenie całego procesu, ponieważ przyspiesza ewakuację rozpuszczalnika, co jest dodatkową korzyścią przy stosowaniu tej technologii. Zauważono, że zwiększenie szybkości odlewania odśrodkowego powoduje zmniejszenie trwania czasu procesu, co jest korzystne z punktu widzenia procesu technologicznego.

Przy realizacji odlewania odśrodkowego mas lejnych możliwe jest stosowanie prostych wirówek o stosunkowo małych prędkości obrotowych, a jednocześnie jest to metoda pozwalająca znacząco wpływać na rozmieszczenie cząstek zbrojenia w kompozycie i jego właściwości. Jest to technologia o dużych możliwościach aplikacyjnych.

Uzyskane wyniki dają podstawy technologiczne mogące być punktem wyjścia dla otrzymywania innych kompozytów ceramika/metal metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych.

Podziękowania

Badania zostały wykonane dzięki finansowemu wsparciu w ramach projektu z Narodowego Centrum Nauki Nr 2013/11/B/ST8/0029.

LITERATURA:

- [1] Michalski J., Konopka K., Trzaska M. (2003), *Description of Al_2O_3 powders coated by Ni-P particles obtained through an electroless chemical reaction and possibilities to obtain an $Al_2O_3/Ni-P$ composites*, „Materials Chemistry and Physics”, 81, 407–410, DOI: 10.1016/S0254-0584(03)00034-8
- [2] Li G. J., Rena R. M., Huang X. X., Guo J. K. (2004), *Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/Ni composites*, „Ceramic International”, 30, 977–982, DOI: 10.1016/j.ceramint.2003.11.004
- [3] Matysiak H., Konopka K., Kuźniak M., Olszyna A. (2001), *Wybrane właściwości mechaniczne kompozytów ziarnistych Al_2O_3/Mo* , „Composites”, 1 (12), 215–219
- [4] Sun X., Yeomans J. A. (1996), *Microstructure and fracture toughness of nickel particles toughened alumina matrix composites*, „Journal of Materials Science”, 31, 875–880, DOI:10.1007/BF00352885
- [5] Jones R. L. (1996), *Thermal barrier coatings*, [w:] K. H. Stern (red.), *Metallurgical and ceramic protective coatings*, London, 194–235
- [6] Ogawa T., Watanabe Y., Sato H., Kim I. S., Fukui Y. (2006), *Theoretical study on fabrication of functionally graded material with density gradient by a centrifugal solid-particles method*, „Composites: Part A”, 37, 2194–2200, DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.10.002
- [7] Kieback B., Neubrand A., Riedek H. (2003), *Processing techniques for functionally graded materials*, „Materials Science and Engineering A”, 362, 81–105, DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00578-1
- [8] Suresh S., Mortensen A. (1998), *Fundamentals of Functionally Graded Materials*, Cambridge, DOI: 10.1016/S1369-7021(98)80023-0
- [9] Yeo J. G., Choi S. C. (1998), *Zirconia-stainless steel functionally graded material by tape casting*, „Journal of the European Ceramic Society”, 18, 1281–1285, DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00054-5
- [10] Zeng Y. P., Jiang D. L., Watanabe T. (2000), *Fabrication and properties of tape-casting laminated and functionally gradient alumina-titanium carbide materials*, „Journal of American Ceramic Society”, 83, 2999–3003, DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01673.x
- [11] Oike S., Watanabe Y. (2001), *Development of in-situ Al- Al_3Cu functionally graded materials by a centrifugal method*, „International Journal of Materials and Product Technology”, 16, 40–49, DOI: 10.1504/IJMPT.2001.005394
- [12] Watanabe Y., Sato R., Matsuda K. (2004), *Evaluation of particle size and particle shape distributions in Al- Al_3Ni FGMs fabricated by a centrifugal in-situ method*, „Science and Engineering of Composite Materials”, 11, 2–3
- [13] Konopka K., Szafran M., Bobryk E., (2006), *Wytwarzanie kompozytów gradientowych Al_2O_3-Fe metodą odlewania z mas lejnych*, „Composites”, 6 (1), 57–61
- [14] Zygmontowicz J., Miazga A., Konopka K., Kaszuwara W. (2016), *Metal particles size influence on graded structure in composite Al_2O_3-Ni* , „Materials and Technology”, 50 (4), 537–541, DOI: 10.17222/mit.2015.120
- [15] Zygmontowicz J., Miazga A., Konopka K., Jędrusiak K., Kaszuwara W. (2015), *Alumina matrix ceramic-nickel composites formed by centrifugal slip casting*, „Processing and Application of Ceramics”, 9 (4), 199–202, DOI: 10.2298/PAC1504199Z
- [16] Michalski J., Wejrzanowski T., Pielaszek R., Konopka K., Łojkowski W., Kurzydłowski K. J. (2005), *Application of image analysis for characterization of powders*, „Materials Science Poland”, 23, 79–86
- [17] Sato K., Hotta Y., Yilmaz H., Watari K. (2009), *Fabrication of green and sintered bodies prepared by centrifugal process using wet-jet milled slurries*, „Journal of European Ceramic Society”, 29, 1323–1329, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.026
- [18] Koike J., Tashima S., Wakiya S., Maruyama K., Oikawa H. (1996), *Mechanical properties and microstructure of centrifugally compacted alumina and hot-isostatically pressed alumina*, „Materials Science and Engineering”, A220, 26–34, DOI: 10.1016/S0921-5093(96)10439-1
- [19] Malek S., Paydar M. H., Ma J. (2009), *Centrifugal Dearing of Concentrated Ceramic Slurries*, „Journal of the American Ceramic Society”, 92 (12), 2861–2869, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03302.x
- [20] Gizowska M., Miazga A., Konopka K., Szafran M. (2012), *The influence of sintering temperature on properties of Al_2O_3-Ni composites*, „Composites”, 12 (1), 33–38
- [21] Tuan W. H., Wu H. H., Chen R. Z. (1997), *Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of Ni/ Al_2O_3 composites*, „Journal of European Ceramic Society”, 17, 735–41, DOI: 10.1016/S0955-2219(96)00083-0
- [22] Zygmontowicz J., Wieceńska P., Miazga A., Konopka K. (2016), *Characterization of composites containing $NiAl_2O_4$ spinel phase from Al_2O_3/NiO and Al_2O_3/Ni systems*, „Journal of Thermal Analysis of Calorimetry”, 1–8, DOI: 10.1007/s10973-016-5357-2