

Paweł Figiel, Lucyna Jaworska, Marcin Rozmus

Metody formowania materiałów ceramicznych

Typowy proces ceramiczny można podzielić na cztery zasadnicze etapy:

- 1) otrzymywanie proszków,
- 2) formowanie wyrobów,
- 3) spiekanie,
- 4) obróbka spieków.

Wszystkie z wymienionych etapów są wzajemnie komplementarne i tylko ich prawidłowe przeprowadzenie pozwala na otrzymanie wyrobu finalnego o pożądanych właściwościach.

Bardzo ważnym etapem jest formowanie wyrobów poprzedzające spiekanie. Właśnie na etapie wstępnego przygotowania proszku i formowania wyrobu istnieje największa możliwość modyfikacji układu spiekanych ziaren, a odpowiednie ukształtowanie układu wyjściowego determinuje w decydujący sposób rezultat końcowy spiekania, to znaczy osiągniętą końcową gęstość, wielkość ziaren, jednorodność mikrostruktury itp. [1].

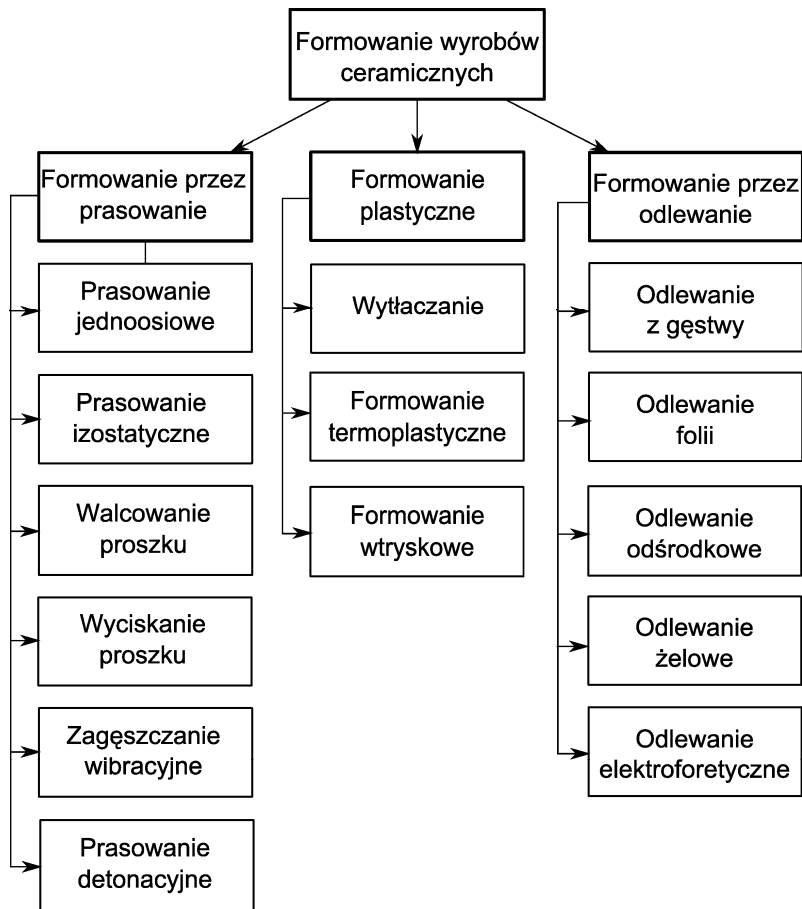
Z technologicznego punktu widzenia formowanie proszku polega na poddaniu go działaniu sił zewnętrznych, które zagęszczając proszek, nadają mu jednocześnie spójność. Luźny proszek zamienia się w spójny, zagęszczony półfabrykat o określonej geometrii i wymiarach. Na etapie formowania dąży się do zapewnienia odpowiednio wysokiej jednorodności: gęstości, składu chemicznego i fazowego wyrobu [1].

Istnieje wiele różnych metod formowania proszków wykorzystujących różne zjawiska fizykochemiczne oraz różniące się rozwiązaniami technicznymi. W zależności od właściwości stosowanych do formowania ośrodków zawierających proszek (sypkie proszki, masy plastyczne, zawiesiny) techniki formowania można podzielić na trzy podstawowe grupy [2]:

- 1) formowanie przez prasowanie,
- 2) formowanie plastyczne,
- 3) formowanie przez odlewanie.

W procesie wytwarzania wyrobów ceramiki technicznej najczęściej stosuje się następujące sposoby formowania:

- prasowanie jednoosiowe,
- prasowanie izostatyczne,
- wytłaczanie,
- formowanie wtryskowe,
- odlewanie z gęstwy,
- odlewanie folii.



Rys. 1. Podział sposobów formowania materiałów ceramicznych [2]

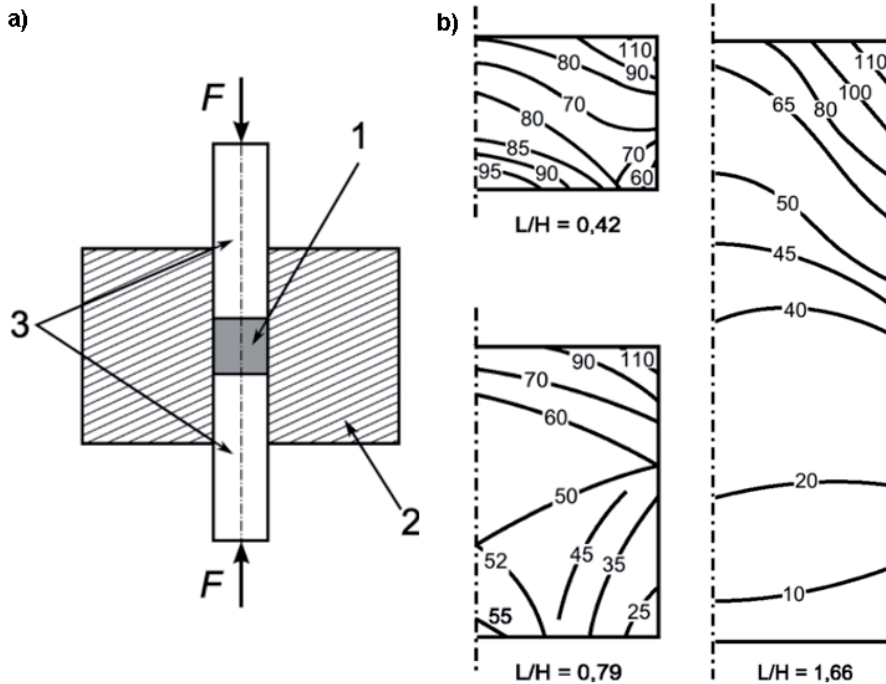
Formowanie przez prasowanie

Najprostszym fizycznym zabiegiem wykorzystywanym przy formowaniu jest prasowanie. Polega ono na zagęszczeniu ziarnistych, polidispersyjnych ceramicznych układów materiałowych, występujących jako bezpostaciowa masa ziarnista, za pomocą jednoosiowego lub wieloosiowego działania obciążenia ściskającego [2]. Do grupy technik formowania wykorzystujących prasowanie można zaliczyć:

- prasowanie jednoosiowe jedno- i dwustronne,
- prasowanie izostatyczne,
- walcowanie proszku,
- wyciskanie proszku,
- zagęszczanie wibracyjne,
- prasowanie detonacyjne.

Dwie z pierwszych wymienionych technik prasowania, tj. prasowanie jednoosiowe w obu odmianach i prasowanie izostatyczne, stanowią jedne z najpopularniejszych technik formowania wyrobów z sypkich proszków.

Prasowanie jednoosiowe odbywa się w stalowych formach składających się z matrycy i stempli (rys. 2a). Proszek jest zasypywany do matrycy, a następnie poddaje się go działaniu naprężenia ściskającego poprzez stemple. Jeżeli w czasie prasowania następuje ruch tylko jednego stempla, wówczas mamy do czynienia z prasowaniem jednoosiowym jednostronnym, a jeżeli następuje ruch dwóch stempli, to z prasowaniem jednoosiowym dwustronnym. Podstawowym ograniczeniem tej metody jest nierównomierny rozkład ciśnienia w uformowanym półfabrykacie (rys. 2b). Związane jest to ze stratami ciśnienia prasowania, następującymi na skutek tarcia ziaren prasowanego proszku pomiędzy sobą oraz o ścianki matrycy. Ten nierównomierny rozkład ciśnienia skutkuje nierównomierną gęstością w objętości otrzymanej wypraski. Zjawisko to powoduje ograniczenie kształtów i wymiarów wyrobów, jakie mogą być formowane tą metodą. Do zalet tej metody można zaliczyć jej prostotę oraz łatwą automatyzację, co skutkuje dużą wydajnością i niskimi kosztami produkcji.



Rys. 2. Schemat prasowania jednoosiowego [wg 1]: a) układ do prasowania: 1 – prasowany proszek, 2 – matryca, 3 – stemple, 4 – przyłożona siła, b) rozkład ciśnienia w wyprawce w zależności od stosunku L/H ; L – wysokość wypraski, H – średnica stempla

Prasowanie izostatyczne realizowane jest w elastycznych matrycach polimerowych. Proszek zasypywany jest do takiej matrycy, z której następnie wypompowuje się powietrze. Po jego usunięciu forma jest umieszczana w komorze, w której znajduje się gaz lub ciecz o podwyższonym ciśnieniu. Medium naciska na ścianki formy ze wszystkich stron, powodując równomierne zagęszczenie formowanego wyrobu. Taki sposób przenoszenia ciśnienia pozwala na formowanie większych wyrobów niż poprzez prasowanie jednoosiowe oraz o bardziej skomplikowanym kształcie. Do wad metody można zaliczyć wysoki koszt urządzeń oraz trudności w automatyzacji.

Formowanie plastyczne

Formowanie plastyczne obejmuje sposoby, których wspólną cechą stanowi reologiczna właściwość plastycznego odkształcenia masy ceramicznej. Przez pojęcie plastyczności rozumie się właściwość, która sprawia, że materiał pod wpływem sił zewnętrznych odkształca się bez powstawania pęknięć i zachowuje to odkształcenie po usunięciu siły lub jej zmniejszeniu poniżej określonej wartości [2]. Proszek zostaje doprowadzony do stanu masy plastycznej za pomocą dodatków powodujących zmianę jego właściwości reologicznych. W technologii podstawowe znaczenie posiadają [1]:

- masy plastyczne uzyskane z proszków z wodą, stosowane do formowania metodą wyciskania,
- masy plastyczne z substancjami typu parafina lub wosk formowane metodą termoplastyczną,
- masy powstałe ze zmieszania proszków z polimerami termoutwardzalnymi formowane metodą wtrysku.

Najczęściej stosowaną techniką formowania z mas plastycznych jest formowanie przez wytłaczanie. Polega ono na wytłaczaniu masy przy pomocy prasy przez ustnik, który kształtuje wytłaczany materiał w ciągłe pasmo o stałym przekroju. Metoda ta znalazła szerokie zastosowanie w produkcji materiałów budowlanych ze względu na to, że surowce ilaste stosowane do ich produkcji w naturalny sposób tworzą masę plastyczną po dodaniu wody. Zastosowanie tej metody do innych materiałów jest ograniczone ze względu na ich niewielką zdolność do tworzenia mas plastycznych po wymieszaniu z wodą. Kolejnym ograniczeniem jest możliwość formowania wyrobów o pewnych kształtach.

Drugą popularną metodą formowania z mas plastycznych jest formowanie wtryskowe. W tym procesie proszek ceramiczny jest mieszany z polimerem termoutwardzalnym w ilości do 20% objętościowych polimeru w masie. Następnie otrzymana mieszanka jest podgrzewana – i już ciepła – wtlaczana do stalowej matrycy. W czasie stygnięcia masy następuje jej zestalenie. Metoda ta pozwala na formowanie wyrobów o skomplikowanych kształtach (wirniki pomp) zarówno cienko- jak i grubościennych. Do wad metody można zaliczyć konieczność usuwania polimerowego lepiska oraz duże koszty oprzyrządowania.

Formowanie przez odlewanie

Materiałem wejściowym stosowanym w technice formowania przez odlewanie jest gęstwa, będąca stabilną zawiesiną proszku w wodzie. Dzięki odpowiedniej ekstrakcji proszku z gęstwy przy jednoczesnym usunięciu części cieczy można uzyskać zagęszczenie proszku i ukształtowanie wyrobu [1]. Najczęściej stosowane odmiany formowania przez odlewanie to:

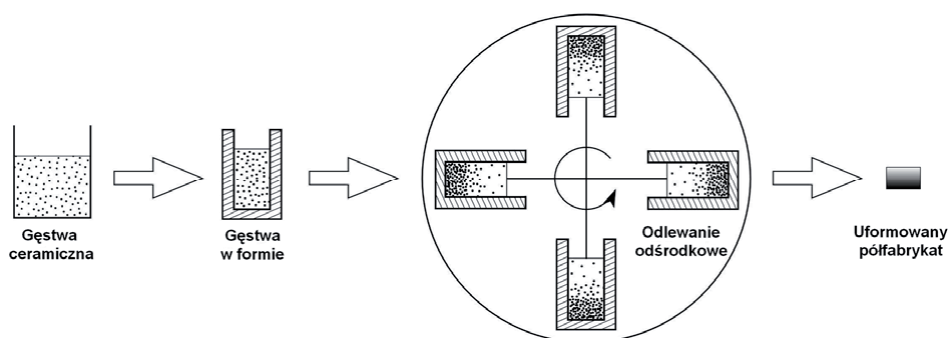
- odlewanie z gęstwy w formach porowatych – bezciśnieniowe i ciśnieniowe,
- odlewanie folii,
- odlewanie odśrodkowe w formach nieporowatych,
- odlewanie żelowe,
- odlewanie elektroforetyczne.

Odlewanie z gęstwy w formach porowatych jest najstarszą techniką formowania przez odlewanie. W czasie tego procesu gęstwę wlewa się do porowatej gipsowej lub polimerowej formy. Na skutek działania sił kapilarnych materiału formy następuje zagęszczenie gęstwy i powstawanie czerepu na ściance formy, którego grubość rośnie z czasem zgodnie z prawem parabolicznym [1]. Technika ta może występować w dwóch formach: z wylewem i pełnej. W pierwszym przypadku otrzymujemy wyroby cienkościenne, których kształt jest odwzorowaniem wewnętrznej powierzchni formy, w drugim wypadku wyrób jest pełny. Odlewanie może być wspomagane ciśnieniem zewnętrznym wywieranym na gęstwę (odlewanie ciśnieniowe) lub działaniem siły odśrodkowej (odlewanie odśrodkowe) [1]. Stosowanie ciśnienia powoduje zwiększenie wydajności procesu oraz pozwala na polepszenie jednorodności czerepu i jego gęstości, konieczne jest jednak stosowanie drogich form z tworzyw sztucznych. Proces odlewania z gęstwy w formach porowatych charakteryzuje się dużą uciążliwością i trudnością w automatyzacji. Dodatkowo istnieje konieczność suszenia uformowanych wyrobów, co jest procesem energochłonnym.

Metoda odlewania folii jest procesem stosowanym do wytwarzania cienkich, elastycznych, wielkopowierzchniowych elementów ceramicznych [2]. W procesie tym przygotowana gęstwa wylewana jest na ruchomą taśmę w taki sposób, że masa tworzy folię o równomiernej grubości. Następnie taśma jest suszona w suszarce tunelowej, gdzie masa tworzy folię ceramiczną o grubości $0,1 \div 1$ mm. Dodatek substancji uplastyczniających sprawia, że folia jest elastyczna, można ją zwijać, ciąć itp. [1]. Po pocięciu folii otrzymane płytki są wypalane. Głównym problemem wytwarzania folii ceramicznych za pomocą odlewania jest proces ich suszenia. Wilgotność folii musi być tak dobrana, aby otrzymana folia ceramiczna nie wykazywała tendencji do przyklejania się do taśmy transportowej, a jednocześnie była na tyle elastyczna, aby było możliwe jej zwijanie oraz dalsza obróbka. Folie ceramiczne stosuje się głównie jako podłoża do produkcji układów scalonych. Można z nich również otrzymywać materiały laminatowe zbudowane z warstw o różnych właściwościach mechanicznych, elektrycznych, magnetycznych itp.

Kolejną odmianą odlewania z gęstwy jest odlewanie odśrodkowe w formach nieporowatych. Technika ta opera się na sedymentacji cząstek proszku ceramicznego równomiernie rozproszonych w wodzie, pod wpływem działania przyspieszenia odśrodkowego. Siła odśrodkowa oddziałuje jednakowo na każdą cząstkę proszku i powoduje jednorodne zagęszczenie w całej objętości formowanego wyrobu. Na

rys. 3 przedstawiono schemat formowania wyrobów metodą odlewania odśrodkowego w formach nieporowatych. W pierwszym etapie proszek ceramiczny zostaje rozproszony w wodzie z dodatkiem substancji zapewniających stabilność zawiesiny, poprzez modyfikację ładunku powierzchniowego cząstek proszku. Następnie zawiesina jest nalewana do nieporowatej formy. Napelnioną formę umieszcza się w wirówce i poddaje procesowi odwirowania. Siła odśrodkowa powoduje osadzenie się cząstek proszku na dnie matrycy. Nadmiar cieczy jest odlewany, a jeszcze wilgotny półfabrykat jest wyjmowany z form. Po wysuszeniu następuje wypalenie uformowanego wyrobu.



Rys. 3. Schemat formowania wyrobów metodą odlewania odśrodkowego w formach nieporowatych [wg 2]

Odlewanie odśrodkowe ma zastosowanie do wytwarzania bardziej wytrzymałych i niezawodnych wyrobów ceramicznych z jednorodną oraz o istotnie zmniejszonej liczbie i wielkości defektów strukturą [2]. Dzięki temu jest możliwe zwiększenie gęstości półfabrykatu, obniżenie skurczu liniowego, zmniejszenie wielkości defektów, zwiększenie wytrzymałości oraz zwiększenie modułu Weibulla [2]. Metodą tą można otrzymywać również materiały gradientowe o strukturze charakteryzującej się płynną zmianą określonej cechy materiałowej. Możliwe jest np. uzyskanie materiału dwufazowego o płynnie zmieniającym się składzie fazowym (rys. 4).



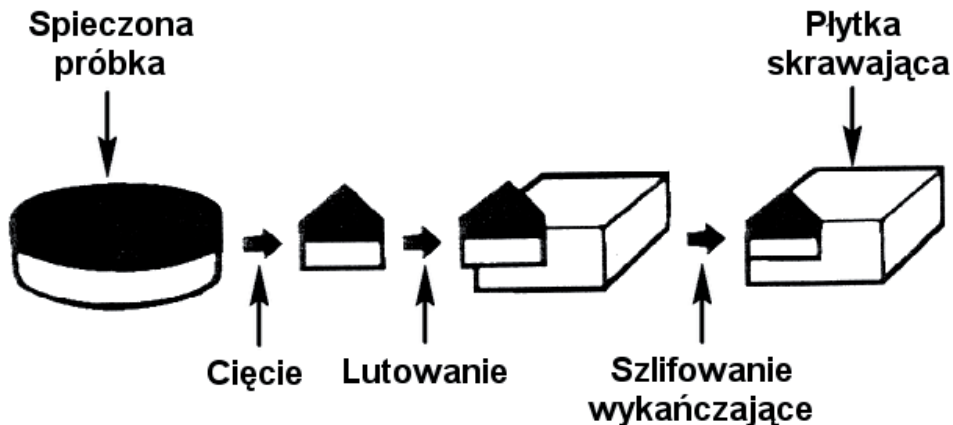
Rys. 4. Schemat materiału gradientowego o płynnie zmieniającym się składzie fazowym otrzymanego metodą wirówkową.

W materiale będącym mieszaniną dwu proszków poddanych wirowaniu następuje podwyższenie koncentracji jednego ze składników po jednej a drugiego po przeciwnej stronie próbki. Materiały o takiej strukturze zaliczane są do grupy funkcjonalnych materiałów gradientowych FGM (*Functionally Graded Materials*).

Jako przykład takich materiałów można podać kompozyty diament-węgla tytano-wo-krzemowy otrzymane w Instytucie Zaawansowanych Technologii Wytwarzania w Krakowie [3].

Badania własne

Jednym z zastosowań kompozytów na bazie diamentu jest produkcja płytek skrawających. Spowodowane jest to bardzo wysoką twardością diamentu i jego dobrymi właściwościami skrawnymi. Istnieje jednak problem z otrzymywaniem płytek skrawających o kształtach inne niż okrągły. Spowodowane jest to specyficzną metodą otrzymywania polikrystalicznych spieków diamentowych. W procesie otrzymywania tychże materiałów niezbędne jest zachowanie wysokiego ciśnienia, rzędu 8 GPa, w czasie spiekania. Dodatkowo wymagane jest, aby rozkład ciśnienia w spiekany materiał był jak najbardziej równomierny. Z tych względów okrągły kształt płytek skrawających jest jedynym, jaki można uzyskać. Aby obejść to ograniczenie, stosuje się narzędzia składane. W naroża płytek wykonanych z węglików spiekanych, o dowolnym kształcie, wlotowuje się niewielkie wstawki wykonane z kompozytów diamentowych (rys. 5).

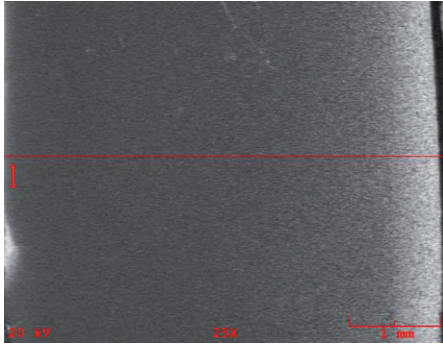


Rys. 5. Schemat otrzymywania kształtowych płytek skrawających z kompozytów diamentowych

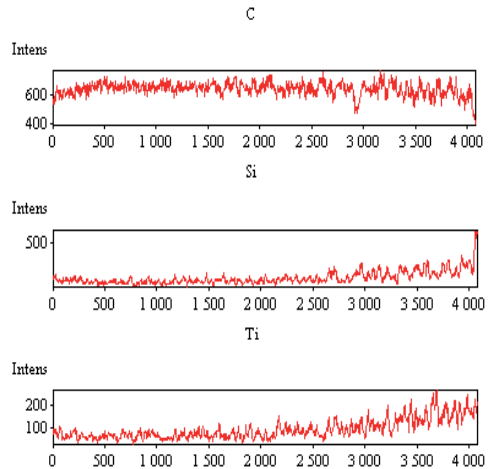
Wstawki te mają specjalną budowę warstwową. Zbudowane są z warstwy podłożowej, z węgla spiekane i warstwy skrawającej, z kompozytu diamentowego. Spowodowane jest to tym, że diament jest materiałem, który bardzo trudno się lutuje. Zastosowanie węgla spiekane w warstwie podłożowej pozwala na łatwe połączenie płytki węglkowej z diamentową wstawką. Spiekanie kompozytów diamentowych na podłożu z węgla spiekane stwarza jednak wiele trudności, co powoduje, że proces ten jest niezwykle mało wydajny i przez to drogi. Jednym ze sposobów na rozwiązanie tego problemu jest zastosowanie materiałów o strukturze gradientowej. Kompozyty diamentowe o strukturze gradientowej formowane metodą odlewania odśrodkowego charakteryzują się podwyższoną koncentracją diamentu po jednej stronie i węgla tytano-wo-krzemowego po drugiej. Strona zawierająca więcej diamentu jest stroną skrawającą, natomiast strona zawierająca więcej węgla pozwala przylutować płytkę do podłoża. Na rysunku 6

przedstawiono mikrostrukturę kompozytu diament-węgiel tytanowo-krzemowy otrzymanego metodą zagęszczania wirówkowego.

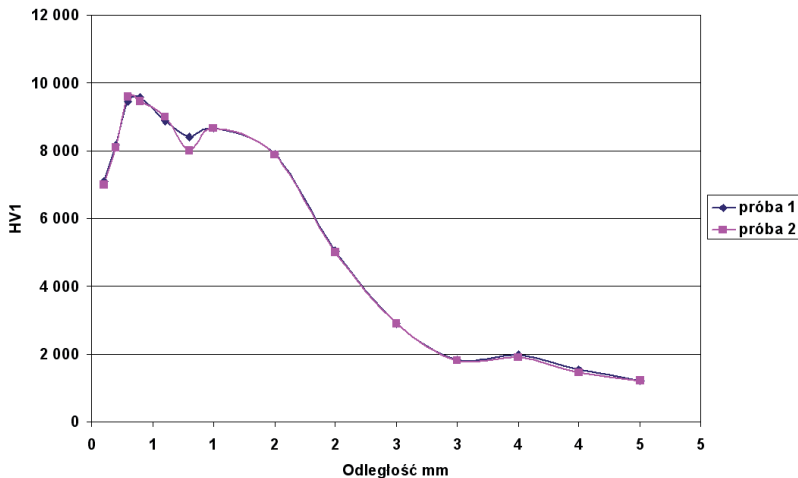
a)



b)



Rys. 6. Próbką FGM: Mikrostruktura kompozytu diament – 30% mas. Ti_3SiC_2 z zaznaczeniem linii przebiegu analizy rozkładu pierwiastków (a), liniowe rozkłady pierwiastków C, Si, Ti wzdłuż zaznaczonej linii (b)



Rys. 7. Rozkład twardości HV1 w zależności od odległości między powierzchnią a spodem próbki, kompozytu diament- Ti_3SiC_2 zagęszczonego metodą odlewania odśrodkowego

Badania rozkładu tytanu i krzemu wzdłuż osi pionowej otrzymanych kompozytów potwierdziły gradientowy charakter badanych materiałów. Płynna zmiana zawartości tych pierwiastków dowodzi zmiany zawartości węgla tytanowo-krzemowego na przekroju próbki. Jedna ze stron próbki jest wyraźnie bogatsza w ten związek. Podobne wnioski można wyciągnąć z pomiarów twardości otrzymanych materiałów w zależności od odległości od krawędzi próbki (rys. 7). Na wykresie twardości można wyraźnie zauważyć spadek twardości materiału na jego przekroju.

Obniżoną twardość jednej strony próbki można wytłumaczyć poprzez podwyższoną koncentrację miększego w stosunku do diamentu węgliku tytanowo-krzemowego.

Formowanie jest jednym z kluczowych etapów w procesie otrzymywania spieków ceramicznych. Stosowanie różnych technik formowania pozwala na otrzymywanie materiałów o różnych właściwościach i określonej mikrostrukturze.

Bibliografia

- [1] Lis J., Pampuch R., *Spiekanie*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2000
- [2] Oczóś K.E., *Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996
- [3] Rozmus M., „Wpływ warunków zagęszczania wirówkowego proszków na kształtowanie struktury gradientowej spieków diamentowych”, praca doktorska, Politechnika Krakowska Wydział Mechaniczny, Kraków 2009

Methods of forming ceramic materials

Abstract

The article presents an overview of various techniques for ceramic materials forming. Particularly noted the formation of the high speed centrifuge compaction technology and the possibility of Functionally Graded Materials obtaining by this method. The results of the FGM diamond composites obtaining are presented.

Key words: forming, pressing, plastic forming, casting, HCP, FGM