

Lucyna Jaworska^{1,2}, Barbara Smuk¹,
Agnieszka Twardowska², Marcin Podsiadło¹

Ceramiczne tworzywa porowate, otrzymywanie i zastosowanie

Słowo „ceramika” pochodzi z języka starogreckiego. *Ho keramos* oznacza ziemię, glinę, a wyrób wypalony z gliny – *kerameus* [1]. Najstarsze wyroby ceramiczne z wypalanej gliny pochodzą z mezolitu. Porcelana pojawiła się w Chinach około 1200 lat temu. XX wiek to wiek nowych materiałów: metali, polimerów i zaawansowanych materiałów ceramicznych. Do otrzymywania tworzyw ceramicznych oprócz glin zastosowano nowe materiały naturalne i syntetyczne jak: tlenki, azotki, węgliki, borki i inne. Podstawowe grupy tradycyjnych wyrobów, w których stosuje się ceramikę to naczynia (talerze, filiżanki), materiały budowlane (cegły, dachówki, płytki ściennie i podłogowe, ceramika sanitarna), szkło, materiały ogniotrwałe (wyłożenia i elementy grzejne pieców, materiały ściernie. W dwudziestym i dwudziestym pierwszym wieku ceramika została zastosowana między innymi jako biomateriały (implanty), izolatory elektryczne i inne materiały dla elektroniki (półprzewodniki, nadprzewodniki), sensory temperatury, ciśnienia i przepływu, światłowody, okienka optyczne, osłony pojazdów kosmicznych, elementy armatury i inne.

Materiały ceramiczne są głównie wytwarzane ze związków, a co ważniejsze z takich, których składniki są bardzo powszechne w skorupie ziemskiej, stąd łatwość ich pozyskiwania i ich stosunkowo niska cena. Tworzywa ceramiczne charakteryzują się szczególnymi właściwościami w stosunku do innych tworzyw. Większość materiałów ceramicznych ma wiązania o charakterze kowalencyjno-jonowym. Są to materiały twarde i kruche, oznaczające się większą niż metale odpornością na działanie wysokiej temperatury i agresywnego środowiska oraz małą przewodnością i rozszerzalnością cieplną. Tworzywa ceramiczne są na ogół izolatorami, a niektóre wykazują właściwości półprzewodnikowe. Podstawowymi wadami materiałów cera-

¹ Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania, ul. Wrocławska 37a, 30-011 Kraków.

² Akademia Pedagogiczna, Instytut Techniki, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków.

micznych są ich kruchość, mała odporność na szoki termiczne oraz niska wytrzymałość na rozciąganie.

Porowata ceramika ze względu na szczególne właściwości i coraz szerszy zakres zastosowania np. w filtrach, membranach, jako lekkie rdzenie w laminowanych panelach, w grzejnikach, katalizatorach, sensorach i implantach cieszy się coraz większym zainteresowaniem różnych dziedzin przemysłu [1, 2, 3]. Największą grupę stanowią izolacyjne materiały ogniotrwałe, stosowane najczęściej na wyłożenia pieców i innych urządzeń w przemyśle metalurgicznym, ceramicznym, szklarskim i na izolatory urządzeń grzewczych, w tym elektrycznych [3].

Porowatość powoduje zmniejszenie masy tworzywa, zwiększenie aktywności poprzez wzrost powierzchni właściwej, a w niektórych przypadkach umożliwia rozdrobnienie składników materiałów, np. na filtry. Generalnie ceramiczne tworzywa porowate otrzymywane są pięcioma podstawowymi metodami:

- metodą kontroli wielkości cząstek w spieku i celowym pozostawianiu stałych porów wzdłuż granic cząstek,
- poprzez obniżanie temperatury syntezy lub procesu spiekania cząstek tworzywa, czego wynikiem są pory,
- mieszaniem proszków ceramicznych ze sferami (z różnego typu materiałów głównie z tworzyw sztucznych). Efektem tej metody są duże, równomiernie rozmieszczone pory.
- mieszaniem proszków ceramicznych z substancjami organicznymi, które rozkładają się w stosunkowo niskich temperaturach i tworzą małe i jednorodnie rozmieszczone pory,
- bezpośrednią syntezą z pierwiastków, z wykorzystaniem zmiany objętości nowo tworzących się związków, w stosunku do składników wyjściowych [4].

Jakkolwiek istnieją specjalne metody pozwalające otrzymywać struktury porowate o szczególnych cechach, to porowata ceramika z tlenku glinu jest najczęściej otrzymywana dzięki wprowadzeniu związków porotwórczych bądź środków spieniających, które w podwyższonych temperaturach wytwarzają gazy i wydzielając się kształtują w tworzywie pory. Na przykład porowata ceramika z hydroksyapatytu HA_p (stosowana jako biomateriał) otrzymywana jest z zawiesin zmieszanych ze środkiem spieniającym. Metoda BURPS (*Burned-out Plastic Spheres*) została zastosowana do wytwarzania porowatego piezomateriału PZT (*Lead Zirconate Titanate*). Metoda ta polega na mieszaniu proszku PZT ze sferami z tworzywa sztucznego, naładowanych elektrostatycznie, a następnie sfery te są usuwane na drodze rozkładu termicznego. Powstają kuliste pory o szerokim zakresie wielkości. Porowatość tworzywa ma również charakter zamknięty. Ceramiczne tworzywa porowate mogą być także kształtowane w fazie stałej metodą SFF (*Solid Freeform Fabrication*) lub metodami szybkiego prototypowania RP (*Rapid Prototyping*). W tych ostatnich przypadkach otrzymywane są materiały w skali 3D na podłożach, zgodnie z projektem wykonanym w programie CAD. Już w latach 90. XX wieku metoda SFF była stosowana do otrzymywania materiałów porowatych z polimerów, metali i ceramiki [2]. Znane są również przypadki wykonywania ceramicznych porowatych preform z udziałem włókien,

na przykład Al_2O_3 łączonych spoiwem np. na bazie krzemionki [5]. Proces sol-gel z udziałem środków powierzchniowo czynnych pozwala również uzyskiwać porowatą ceramikę, w tym z równomiernie rozmieszczonymi porami [4]. Materiały z celowo wykształconymi, otwartymi kanalikowymi porami o niewielkich średnicach stosowane są w mikrotechnice strumieniowej. Natomiast warstwy ceramiczne, w których wytworzono połączone pory kanalikowe o średnicy 10–500 μm , pokryte warstwą katalizatora są stosowane do budowy mikroreaktorów [3].

Materiały ogniotrwałe wytwarzane są także z surowców naturalnych, rozdrobionych do wielkości cząstek powyżej 1 μm , średnice porów zaś są mniejsze od cząstek proszku wyjściowego, a udział objętościowy porów wynosi 0,3 do 0,4%. Wyższe udziały objętościowe porów do 0,7% otrzymywane są najczęściej metodą wypalania niskotopliwych dodatków i wydzielania się gazów podczas procesu spiekania [3]. Ceramika porowata w zależności od przeznaczenia powinna charakteryzować się stabilnością termiczną, wysoką wytrzymałością mechaniczną, aktywnością katalityczną oraz odpornością na erozję i korozję. *Pomimo tych bardzo korzystnych właściwości, potencjał porowatej ceramiki nie jest w pełni wykorzystywany z powodu problemów wynikających z braku możliwości kontroli wielkości porów w trakcie procesu, małej powtarzalności procesów otrzymywania tworzyw o ściśle określonych właściwościach oraz braku modeli określających wpływ struktury porów na właściwości mechaniczne tworzyw [5].*

Podstawowym zadaniem badawczym porowatych tworzyw ceramicznych jest poprawa ich właściwości mechanicznych oraz opracowanie metod kontroli geometrii porów.

Ceramiczne, porowate materiały wykorzystywane są między innymi jako preformy do infiltracji stopionymi metalami. Większość znanych zastosowań takich infiltrowanych kompozytów dotyczy części maszyn, które powinny charakteryzować się odpornością na ścieranie, dużą wytrzymałością, sztywnością, stabilnością właściwości w wysokich temperaturach. Za wymienione powyżej właściwości odpowiadają ceramiczne reformy, natomiast dobrą przewodność cieplną, odporność na szoki termiczne zapewniają metale infiltrujące.

Metoda infiltracji ciekłym metalem jest jedyną techniką, która zapewnia kompozytom MMCs (*Metal Matrix Composites* – kompozyty z osnową metalową) wysoki udział fazy ceramicznej (>50%). Wyróżnia się trzy podstawowe procesy infiltracji:

- ciśnieniowe,
- próżniowe,
- bezciśnieniowe lub wykorzystujące siły kapilarne [6].

W procesie infiltracji decydujące znaczenie ma:

- odporność na szoki termiczne porowatej preformy (z uwagi na proces infiltracji stopionym metalem),
- minimalizacja naprężeń cieplnych pomiędzy ceramiką a metalem (z uwagi na możliwość relaksacji naprężeń i powstawanie pęknięć),
- tworzenie silnych połączeń pomiędzy materiałem preformy a metalem (brak zwilżalności i reakcji wyklucza prawidłową infiltrację preformy i otrzymanie wytrzymałego kompozytu),

- otwarta struktura porów tworzących sieć kanalików umożliwiającą infiltrację wszystkich porów (w przeciwnym przypadku powstają wady w materiale infiltrowanym, pełniące rolę szczelin obniżających odporność na pękanie materiału).

Najczęściej na porowate preformy stosuje się Al_2O_3 , ale znane są także badania i przykłady dotyczące infiltracji ciekłym metalem preform wykonanych z AlN , SiC , TiB_2 , B_4C , Si_3N_4 i ich mieszanin z różnego typu dodatkami. Generalnie materiały te są rzadziej stosowane niż Al_2O_3 . Proces syntezy azotków, borków czy węglików jest droższy, a parametry spiekania wyższe, z uwagi na temperatury topnienia, co podwyższa energochłonność procesu i tym samym koszt spieków. Jednak zastosowanie tworzyw azotkowych, borkowych i węglkowych pozwala uzyskać lepsze właściwości MMC, z racji większej niż Al_2O_3 odporności na szoki termiczne. Odporność na szoki termiczne ma zasadnicze znaczenie także na etapie procesu infiltracji, ponieważ słaba odporność na nie może być przyczyną pęknięcia preform już podczas wytwarzania kompozytu i tym samym może obniżyć właściwości mechaniczne gotowych wyrobów. W procesach infiltracji istotne znaczenie ma zwilżalność preform ceramicznych przez stopiony metal. Niestety większość tworzyw ceramicznych charakteryzuje zła zwilżalność przez metale, co utrudnia proces samoczynnej infiltracji i dlatego jedynym rozwiązaniem pozostaje infiltracja ciśnieniowa. W tym ostatnim przypadku w odniesieniu do preform porowatych stawiane są dodatkowe wymagania dotyczące dużej wytrzymałości mechanicznej tego tworzywa tak, aby mogły one sprostać naprężeniom powstającym w wyniku ciśnienia infiltracji bez utraty założonego kształtu i rozkładu porów. Analiza dostępnych informacji literaturowych pozwala stwierdzić, że jako metale infiltrujące najczęściej stosowane jest aluminium i jego stopy, na przykład Al-Mg [7].

Materiały i metodyka badań

Preformy ceramiczne powinny charakteryzować się otwartą porowatością umożliwiającą infiltrację ciekłym metalem. *Dla tworzywa Al_2O_3 , dzięki jego białemu kolorowi, można przeprowadzić infiltrację z wykorzystaniem środka barwiącego i tym samym możliwa jest obserwacja rodzaju porowatości (zamknięta lub otwarta) i jej rozkładu.* Dlatego badania wstępne dotyczące określenia wpływu substancji zwiększających porowatość przeprowadzono na Al_2O_3 (Alcoa, A16SG, o wielkości ziarna $<0,5 \mu m$) z dodatkiem 0,3% MgO (Fluka) oraz ze środkiem poślizgowym w postaci 5% glikolu polietylenowego 400 (Fluka). Technologia otrzymywania materiału na osnowie Al_2O_3 (o niskiej zawartości porowatości) została opracowana w Instytucie Zaawansowanych Technologii Wytwarzania w Krakowie na potrzeby ceramicznych płytek skrawających.

Mieszanki proszkowe dla próbek porowatych przygotowano z dodatkiem następujących substancji zwiększających porowatość:

- trójetanoloaminy cz.d.a (bezwodny $C_6H_{15}N$, -POCH),
- glikolu polietylenowego 3000 (Fluka),
- glikolu polietylenowego 6000 (PS PARK),
- glikolu polietylenowego 10000 (Fluka),
- metylocelulozy MC (Fluka),
- alkoholu poliwinylowego (Fluka),
- tylozy MH 1000 (Fluka).

Wyżej wymienione substancje zwiększające porowatość dodawano w ilościach od 20 do 35%.

Kolejne badania dotyczyły wpływu wielkości ziarna wyjściowych proszków tlenkowych na porowatość spiekane go materiału. W tym celu zastosowano mieszaninę tlenków A16SG z gruboziarnistym $\alpha-Al_2O_3$ (Kowary), o średniej wielkości ziarna 7,8 μm , w zakresie do 40 μm , w stosunku 1:2, dodawano glikol 6000 w ilości 25% mas. i 35% mas. oraz tylozę w ilości 20% mas.

Proszki mieszano ręcznie w moździerzu lub w mieszalniku Turbula, a po odparowaniu rozpuszczalników (wody, bezwodnego alkoholu etylowego) mieszaninę granulowano, przecierając przez sito o wielkości oczek 0,9 mm. Próbkę w kształcie walca $\Phi 20 \times 10$ mm (lub $\Phi 23 \times 10$ mm) formowano pod naciskiem jednoosiowym około 30 MPa, suszono przez 48 godzin stopniowo podnosząc temperaturę do 493 K. Spiekanie wstępne przeprowadzono w piecu elektrycznym PSK-31 z szybkością grzania 100 K/h dwustopniowo, do 973 K i 1473 K. Wstępnie spieczoną próbkę poddawano kolejnemu etapowi spiekania w piecu HT16/18 Nabertherm, przy temperaturze 1888 K przez jedną godzinę.

Dla spieczonych próbek wyznaczono gęstość pozorną i porowatość otwartą metodą hydrostatyczną, zgodnie z normą PN-EN623-2. Gęstość względną i porowatość otwartą obliczono w stosunku do gęstości teoretycznej próbek.

Przygotowano także próbkę wzorcową o niskiej zawartości porów <1,5%, z mieszanki proszków Al_2O_3 (Alcoa, A16SG, o wielkości ziarna <0,5 μm) z dodatkiem 0,3% mas. MgO (Fluka), z dodatkiem glikolu 400. Mieszankę ujednorodniono w młynku z kulami korundowymi, a po odparowaniu alkoholu mieszaninę granulowano przecierając przez sito o wielkości oczek 0,9 mm i formowano dwustopniowo pod ciśnieniem 110 MPa oraz dogęszczano izostatycznie pod ciśnieniem 250 MPa.

Po procesie spiekania próbki porowate zanurzano w środku barwiącym, w tym przypadku w roztworze fuksyny w alkoholu etylowym, a następnie umieszczano w odpowietrzonym eksykatorze. Fuksyna pozostając w porach tworzywa barwiła pory na kolor ciemnoróżowy, co w efekcie umożliwiało określenie ewentualnej infiltracji tworzywa przez ciecze (np. ciekły metal). Przeprowadzono też analizę makrostruktury próbek przed nasyceniem alkoholowym roztworem fuksyny i po nasyceniu, wykorzystując do tego celu mikroskop optyczny i skaningowy JEOL JSM-6460 LV.

Wyniki i dyskusja

Wpływ substancji porotwórczych na porowatość próbek zestawiono w tabeli 2. Próbkę z dodatkiem 35% glikolu polietylenowego 6000 po spiekaniu pęczniały, natomiast w próbkach z dodatkiem metylocelulozy pojawiły się pęknięcia, uniemożliwiając dalsze badania.

Analizując otrzymane wyniki gęstości, porowatości i stan próbek po spiekaniu oraz proces infiltracji roztworem alkoholowym fuksyny do dalszych badań wybrano: tylozę, glikol polietylenowy 6000 oraz alkohol poliwinylowy. Próbkę z tymi dodatkami oznaczono symbolami A3, A6, A7 (tabela 3).

Oznaczenie próbki	Rodzaj dodatku	Zawartość dodatku, % mas.	Gęstość pozorna, g/cm ³	Nasiąkliwość, %	Porowatość otwarta, %	Gęstość teoretyczna %	Porowatość całkowita, %
0	glikol 400	5	3,920	0	0	98,5	1,5
1	trój-etanoloamina	20	3,722	1,5	5,6	92,75	7,25
2	glikol 3000	20	3,597	0,05	0,2	95,27	4,73
3	glikol 6000	20	3,031	1,0	3,8	90,38	9,62
4	metyloceluloza	20	3,158	7,4	22,5	76,15	23,85
5	alkohol poliwinylowy	20	3,920	4,5	14,5	79,36	20,64

Tabela 2. Gęstość pozorna, porowatość otwarta, gęstość teoretyczna tworzyw z submikronowego proszku Al₂O₃ (Alcoa, A16SG, o wielkości ziarna <0,5 μm) w zależności od substancji porotwórczych.

Oznaczenie próbki	Rodzaj dodatku	Zawartość dodatku, % mas.	Gęstość pozorna, g/cm ³	Nasiąkliwość, %	Porowatość otwarta, %	Gęstość teor. %	Porowatość całkowita %
A3	glikol 6000	25	2,089	22,6	47,2	52,5	47,5
A31	glikol 6000 1% MgCo ₃	25	2,249	19,0	42,9	56,5	43,5
A4	glikol 6000	35	2,150	21,4	45,75	54,0	45,95
A5	metyloceluloza	25	Po spiekaniu próbek pojawiły się pęknięcia				
A6	tyloza	20	1,563	38,7	60,5	39,3	60,7
A7	glikol 10 000	25	2,295	17,8	40,9	57,6	42,4

Tabela 3. Gęstość pozorna, porowatość otwarta, gęstość teoretyczna spieczonych tworzyw z submikronowego proszku Al₂O₃ (Alcoa, A16SG, o wielkości ziarna <0,5 μm) z gruboziarnistym αAl₂O₃ o średniej wielkości ziarna 7,8 μm, w zakresie do 40 μm, w stosunku 1:2, w zależności od substancji porotwórczych.

Próbki z dodatkami tylozy, glikolu polietylenowy 6000 oraz alkoholu poliwinylowego (A3, A6, A7), charakteryzują się wysokimi wartościami porowatości całkowitej, ale korzystną makrostrukturą. Wyraźnie uwidacznia się wpływ wzrostu wielkości ziarna na zwiększenie porowatości próbek. Należy jednak pamiętać o ograniczeniu dotyczącym spiekalności proszków ceramicznych. Zwiększenie wymiarów cząstek proszku w tym przypadku korzystnie obniża jego zagęszczenie przy wstępnym formowaniu wyprasek, ale obniża właściwości wytrzymałościowe próbek po spiekaniu. Przekroczenie wielkości cząstek powyżej 45 μm w przypadku większości tworzyw ceramicznych o wysokiej twardości, bez wprowadzenia faz wiążących, praktycznie uniemożliwia gęste spieczenie takiego materiału.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania dotyczyły głównie wpływu dodatków porotwórczych na porowatość ceramicznych tworzyw na osnowie tlenku glinu Al_2O_3 . Wykonano również badania wpływu wielkości ziarna proszków na porowatość całkowitą próbek oraz badania możliwości infiltracji otrzymanych tworzyw, stosując roztwór fuksyny w alkoholu etylowym zamiast ciekłego metalu. Próby zrealizowano przy użyciu eksykatora próżniowego.

W wyniku prób spiekania mieszanek tworzywa na osnowie Al_2O_3 z różnymi rodzajami dodatków porotwórczych, wytypowano trzy rodzaje środków porotwórczych: tylozę, glikol polietylenowy 6000 oraz alkohol poliwinylowy. Dla alkoholu poliwinylowego i dodatku w postaci glikolu 6000 nie uzyskano zadowalających wyników.

Potwierdzono korzystny wpływ zwiększenia wielkości cząstek proszku na udział porów.

Podziękowania

Prace wykonano w ramach realizacji projektu badawczego zamawianego PBN-KBN-114/T08/2004 „Nowoczesne tworzywa i procesy technologiczne w odlewnictwie” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Zadanie II.2.2. Opracowanie technologii wytwarzania kształtek z ceramiki o osnowie azotków i węglików o zadanej strukturze, w tym gradientowej).

Bibliografia

- [1] Pampuch R., *Siedem wykładów o ceramice*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2001
- [2] Bose S., Sugaira S., Bandyopadhyay A., *Processing of controlled porosity ceramic structures via fused deposition*, Scripta Mater. 41 [9], 1999, 1009–1014

- [3] Pampuch R., *Współczesne materiały ceramiczne*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2005
- [4] Flinn B.D., Bordia R.K., Zimmermann A., Rödel J., *Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering*, J. Eur. Ceram. Soc. **20**, 2000, 2561–2568
- [5] Chen Ch.H., Takita K., Ishiguro S., Honda S., Awaji H., *Fabrication on porous alumina tube by centrifugal molding*, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 2005, 3257–3264
- [6] Napłocha K., Janus A., Kaczmar J.W., Samsonowicz Z., *Technology and mechanical properties of ceramic preforms for composite materials*. J. of Mat. Proces. Technology **106**, 2000, 119–122
- [7] Srinivasa Rao B., Jayaram V., *Pressureless infiltration of Al-Mg based alloys into Al_2O_3 preforms: mechanism and phenomenology*, Acta Mater. **49**, 2001, 2373–2385

Porous ceramics, manufacturing and application

Abstract

The sintering of the alumina porous preforms for the reinforcing of the composite materials is discussed in this paper. Among all the techniques available for processing of metal matrix composites, infiltration of molten metals into porous ceramic preforms is the only technique suitable for the fabricating high volume fraction of ceramics in the composite with metals (>50%). The preforms were produced by mixing the alumina with various organic binders, followed by forming, drying and firing. The organic binder is decomposed and vaporized at relatively low temperatures and forms small and homogenous pores.