

INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ W GLIWICACH

PRACE STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Porowate szkielety ceramiczne wytwarzane na bazie nanorurek mineralnych wyekstrahowanych z haloizytu

SOKÓŁ SESJA OKOLICZNOSCIOWA

M. Kujawa^a, B. Tomiczek^b, G. Matula^c, L.A. Dobrzański^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie

email: magdalena.kujawa@polsl.pl, email: leszek.dobrzanski@polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: blazej.tomiczek@polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych

email: grzegorz.matula@polsl.pl

Streszczenie: Celem pracy jest przedstawienie sposobu wytwarzania porowatych szkieletów ceramicznych na bazie nanorurek mineralnych wyekstrahowanych z haloizytu, mających zastosowanie w nowoczesnych infiltrowanych metalowych materiałach kompozytowych. Szkielety ceramiczne zostały wytworzone metodą spiekania nanorurek haloizytowych (HNT) firmy NaturalNano Company (USA) z dodatkiem czynnika kształtującego pory w postaci włókien węglowych Sigrafil C10 M250 UNS firmy SGL Carbon Group.

Abstract: The goal of this work is to elaborate the method of manufacturing the porous, ceramic preforms based on mineral nanotubes obtained from halloysite like semi-finished products applicable to modern metal infiltrated metal matrix composites. The ceramic preforms were manufactured by sintering of halloysite nanotubes (HNT) from NaturalNano Company (USA) with the addition of pores and canals structure agent in the form carbon fibres Sigrafil C10 M250 UNS from SGL Group the Carbon Company.

Słowa kluczowe: metalowe materiały kompozytowe, nanorurki haloizytowe, porowate szkielety ceramiczne, infiltracja ciśnieniowa

1. WSTEP

Metalowe materiały kompozytowe (ang. metal matrix composites - MMC) cieszą się niegasnącym zainteresowaniem ze strony przemysłu. Na szczególną uwagę zasługują materiały kompozytowe o osnowie metali lekkich wzmacniane cząstkami bądź włóknami ceramicznymi, które ze względu na swoje doskonałe własności w porównaniu ze stopami

konwencjonalnymi takie jak mniejsza gęstość, większa wytrzymałość, podniesiona odporność na pełzanie oraz większa odporność na zużycie ścierne i korozyjne, są powszechnie stosowane w przemyśle lotniczym, elektronicznym, motoryzacyjnym, oraz maszynowym, a technologie procesów ich wytwarzania stanowią jedną z najprężniej rozwijających się dziedzin inżynierii materiałowej. Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom rynku, w szczególności branży motoryzacyjnej na elementy narażone na działanie wysokich temperatur bądź wysokie zużycie, uzasadnionym jest prowadzenie stałych działań prowadzących do rozwijania alternatywnych metod wytwarzania metalowych materiałów kompozytowych na osnowie metali lekkich (w szczególności o osnowie aluminium i magnezu) wzmacnianych ceramiką oraz poszukiwaniem materiałów stanowiących wzmocnienie kompozytów, które z powodzeniem mogłyby zastąpić powszechnie stosowane włókna, cząstki i wiskery Al₂O₃, SiC i inne, jak również nanorurki węglowe oraz fazy międzymetaliczne [1÷3].

Spośród znanych metod wytwarzania MMC szerokie zastosowanie znajdują dwa rodzaje technologii, mianowicie: metalurgia proszków oraz techniki odlewnicze, wśród których należy wyróżnić metodę infiltracji ciśnieniowej spiekanych porowatych szkieletów ciekłymi stopami metali.

Proces otrzymywania metalowych materiałów kompozytowych z zastosowaniem infiltracji ciśnieniowej jest przedmiotem badań wielu prac naukowych [4÷6] ze względu na wysoką wydajność procesu, równomierne rozmieszczenie w osnowie fazy wzmacniającej oraz możliwości uzyskania elementów o dokładnym odwzorowaniu kształtów (ang. *near net shape*) i wysokiej jakości powierzchni. Strukturę i własności uzyskanych tą metodą materiałów kompozytowych determinują szkielety ceramiczne. Porowaty szkielet stanowi półfabrykat, którego zadaniem jest wzmocnić lokalnie kompozyt, a jego podstawową cechą jest struktura otwartych, połączonych porów, umożliwiająca swobodny przepływ ciekłego metalu.

Spiekane szkielety ceramiczne wytwarzane są za pomocą następujących metod [7÷11]:

- żelowanie spienionej zawiesiny,
- wytwarzanie piany z masy ceramicznej w wyniku wydzielania się gazu w skutek reakcji chemicznej lub reakcji rozkładu w toku spiekania,
- odwzorowanie mikrostruktury gąbki,
- spiekanie lub reakcyjne wiązanie włókien ceramicznych,
- spiekanie mieszaniny ziaren proszku z bądź bez spoiwa, wstępnie prasowanej pod niewielkim ciśnieniem,
- zamrażanie i sublimacja rozpuszczalnika z ceramicznych zawiesin pod obniżonym ciśnieniem,
- spiekanie proszków ceramicznych z dodatkiem czynnika kształtującego strukturę porów (np. celulozy, polietylenu, włókien węglowych) ulegającego rozkładowi w wysokiej temperaturze.

Metoda spiekania proszków ceramicznych z dodatkiem czynnika kształtującego strukturę porów cechuje się wysoką elastycznością i umożliwia wytwarzanie półfabrykatów ceramicznych o zróżnicowanej strukturze i udziale fazy ceramicznej oraz o otwartych, połączonych ze sobą porach sprzyjających dokładnej penetracji ciekłego metalu, prowadząc do nasączenia kształtki w całej objętości porów [6,11].

Znaczna popularność infiltrowanych ciśnieniowo materiałów kompozytowych wzmacnianych włóknami Al_2O_3 , SiC, węglowymi lub borowymi, wiskerami Al_2O_3 lub SiC, oraz cząstkami SiC, Al_2O_3 , B_4C lub TiC, skłoniła autorów do podjęcia próby opracowania i wytworzenia materiałów kompozytowych o osnowie metali lekkich wzmacnianych porowatymi szkieletami na bazie nanorurek haloizytowych, których potencjalne możliwości aplikacyjne są wciąż badane. Nanorurki haloizytowe są wielościennymi, cylindrycznymi, pustymi wewnątrz obiektami, których średnica jest mniejsza od 100 nm, a długość wynosi około 500 nm do ponad 1,2 µm Pozyskiwane są z haloizytu (uwodornionego krzemianu glinu Al₂Si₂O₅(OH)₄·H₂O), minerału ilastego z grupy kopalin kaolinowych, który charakteryzuje się m. in. dużą powierzchnią właściwą rzędu 60÷500 m²/g, gęstością wynoszącą około 2,1÷2,2 g/cm³, dużą porowatością w zakresie 60÷70%, odpornością chemiczną i termiczną oraz zdolnością pochłaniania gazów, jak również zgodnością biologiczną. [12,13].

Nanorurki mineralne wyekstrahowane z haloizytu znajdują zastosowanie w przemyśle ceramicznym (wysokiej klasy porcelana, urządzenia sanitarne), budowlanym, nawozowym, petrochemicznym, w ochronie środowiska (uniwersalne sorbenty mineralne, koagulaty do oczyszczania wody, stabilizatory odpadów), jak również w biomedycynie (nośniki leków) i przemyśle kosmetycznym. Ich zastosowanie jako wzmocnienie nanokompozytów obserwowane jest głównie w przypadku kompozytów o osnowie polimerowej (zwiększenie ich sztywności i ognioodporności) [15÷17] oraz w ostatnich latach również w przypadku unikalnych nanokompozytów metalowych wytwarzanych metodami metalurgii proszków z następnym wyciskaniem na gorąco (zwiększenie własności mechanicznych oraz odporności na ścieranie również w podwyższonej temperaturze) [18,19].

Celem niniejszej pracy jest opracowanie półfabrykatów ceramicznych w postaci porowatych szkieletów na bazie nanorurek haloizytowych, które na drodze infiltracji ciśnieniowej lub gazowej zostaną nasączone ciekłym stopem, prowadząc tym samym do uzyskania metalowych materiałów kompozytowych lokalnie wzmacnianych ceramiką.

2. BADANIA WŁASNE

2.1. Materiał

Porowate szkielety ceramiczne zostały wytworzone metodą spiekania mieszanek nanorurek haloizytowych (HNT) firmy NaturalNano Company (USA) z dodatkiem czynnika kształtującego pory i kanaliki w postaci włókien węglowych Sigrafil C10 M250 UNS firmy SGL Carbon Group.

Morfologię nanorurek haloizytowych oceniono metodą elektronowej mikroskopii skaningowej (rys. 1). Na podstawie analizy rozkładu wielkości ziarna określono wielkość cząstek, która była niższa od 25 μ m, a wartość mediany wynosiła q_{0,5}=2,6 μ m.



Rysunek 1. Morfologia nanorurek haloizytowych, SEM *Figure 1. Morphology of halloysite nanotubes, SEM*

Jako czynnik kształtujący pory i kanaliki gotowego szkieletu ceramicznego, zastosowano włókna węglowe, ze względu na wysoką czystość procesu ich wypalania (produktem ubocznym degradacji jest CO₂). Morfologię włókien węglowych Sigrafil C10 M250 UNS oceniono metodami elektronowej mikroskopii skaningowej (rys. 2). Podstawowe własności charakteryzujące stosowane włókna węglowe przedstawiono w tablicy 1.



Rysunek 2. Morfologia włókien węglowych Sigrafil C10 M250 UNS, SEM Figure 2. Morphology of carbon fibres Sigrafil C10 M250 UNS, SEM

Tablica 1. Własności włókien węglowych Sigrafil C10 M250 UNS Table 1. Properties of carbon fibres Sigrafil C10 M250 UNS

Śradnica	Śradnia długoćć	Castośá	Wytrzymołość na	Moduł	Idriał
Steunica	Steullia ulugose	051050	wyuzymaiose na	WIOdul	Ouziai
włókna, µm	włókna, µm	włókien, g/cm ³	rozciąganie, GPa	Younga, GPa	węgla
8	135	1.75	2.5	26	>95

2.2. Technologia

Porowate szkielety ceramiczne zostały wytworzone metodami metalurgii proszków. Wytwarzanie porowatych szkieletów ceramicznych obejmowało:

- przygotowanie proszków do formowania przez odważenie mieszanek nanorurek haloizytowych oraz włókien węglowych przy udziale masowym włókien 30, 40 i 50% wraz z 1% dodatkiem środka poślizgowego Acrawax. Każda z mieszanin została poddana mieleniu na sucho w młynie kulowym Pulverisette 6 firmy Fritsch przez 10 min celem rozbicia cząstek skupionych w aglomeracjach oraz równomiernego pokrycia ich środkiem poślizgowym. Warunki procesu mielenia przedstawiono w tablicy 2.
- prasowanie jednoosiowe na prasie płytowej LabEcon 600 firmy Fontijne Grotnes w matrycy stalowej o średnicy wewnętrznej 30 mm, w temperaturze 20°C, pod ciśnieniem 100 MPa, w czasie 15 s.
- spiekanie wyprasek w piecu wysokotemperaturowym PRS 75W firmy Czylok w atmosferze powietrza. Przebieg procesu spiekania (rys. 3), składał się z powolnego grzania do temperatury 800°C (dobór temperatury na podstawie analizy termograwimetrycznej), wytrzymania wyprasek w ustalonej temperaturze przez 8 h celem degradacji włókien węglowych w całej objętości wypraski, grzania do temperatury 1500°C w ciągu 3 h, spiekania przez 2 h oraz chłodzenia z piecem.

Table 2. Parameters of milling process		
Stosunek wagowy kulek do masy proszku	20:1	
Średnica kulek	20, mm	
Materiał kulek	tlenek cyrkonu	
Czas mielenia	10, min	
Prędkość mielenia	400, obr./min	
Środek poślizgowy	Acrawax 1% wag.	
Udział włókien węglowych	30, 40, 50% wag.	

Tablica 2. Warunki procesu mielenia



Rysunek 3. Przebieg procesu spiekania mieszanin nanorurek haloizytowych i włókien węglowych *Figure 3. Sintering process of the mouldings consisting of halloysite nanotubes and carbon fibres*

Rysunek 4 przedstawia wypraskę przed procesem spiekania (charakterystyczna czarna barwa pochodząca od włókien węglowych) oraz gotowy porowaty szkielet (biały kolor spieku potwierdza całkowitą degradację włókien węglowych).



Rysunek 4. Wypraska mieszaniny nanorurek haloizytowych i włókien węglowych (a), gotowy szkielet ceramiczny (b)

Figure 4. Mouldings of halloysite nanotubes and carbon fibres (a) and ready porous ceramic preforms (b)

3. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Otrzymanie ceramicznych półfabrykatów charakteryzujących się własnościami umożliwiającymi prawidłowe wykonanie procesu infiltracji ciśnieniowej, determinują zarówno warunki przygotowania proszków do prasowania (warunki mieszania, bądź mielenia, wybór czynnika porotwórczego), samego prasowania (ciśnienie, czas), jak również spiekania (temperatury nagrzewania, temperatura degradacji włókien węglowych, temperatura spiekania oraz czasy poszczególnych zabiegów).

Prawidłowo wytworzony szkielet ceramiczny na powierzchni oraz w przekroju jest barwy białej, która wskazuje jednoznacznie, że włókna węglowe uległy całkowitemu wypaleniu, jak również cechuje się strukturą otwartych porów oraz kanałów, umożliwiających swobodne płynięcie infiltrowanego metalu (rys. 5a). Na rysunku 5b przedstawiono strukturę szkieletu, w którym w wyniku zbyt krótkiego czasu wytrzymania w temperaturze 800°C, włókna węglowe nie uległy całkowitemu wypaleniu.



Rysunek 5. Struktura szkieletów: z całkowitą (a) i częściową (b) degradacją czynnika porotwórczego

Figure 5. Porouse ceramic preforms with complete (a) and partial (b) degradation of carbon fibres

Dokonano obliczeń gęstości pozornej oraz porowatości szkieletów ceramicznych wytworzonych na drodze spiekania mieszanek o 30, 40 i 50% udziale włókien węglowych prasowanych pod ciśnieniem 100 MPa w czasie 15 s, na podstawie pomiarów ich geometrii oraz masy, w celu określenia udziału fazy ceramicznej w całej objętości kształtki.

Średnie gęstości pozorne porowatych szkieletów ceramicznych spiekanych z nanorurek haloizytowych z 30, 40 i 50% udziałem włókien węglowych wynoszą odpowiednio: 1,4 g/cm³, 1,23 g/cm³, 1,09 g/cm³. Do wyznaczenia porowatości kształtki ceramicznej koniecznym było obliczenie gęstości spieku o 100% udziale nanorurek haloizytowych wynoszącej 2,4 g/cm³. Powyższe dane pozwoliły dokonać obliczeń udziału porowatości spieków, które wynoszą:

- 41,19% dla szkieletów wytworzonych przy udziale 30% włókien węglowych,
- 43,75% dla szkieletów wytworzonych przy udziale 40% włókien węglowych,
- 54,25% dla szkieletów wytworzonych przy udziale 50% włókien węglowych.

Teoretyczny udział fazy ceramicznej w objętości porowatego materiału wynosi 59% przy 30% udziale włókien węglowych, 56% przy 40% udziale włókien węglowych oraz 46% przy 50% udziale włókien węglowych.

4. WNIOSKI

Szkielety ceramiczne wytworzone na bazie nanorurek haloizytowych charakteryzują się objętościowym udziałem fazy ceramicznej w zakresie 46÷59%, a porowatość uzyskanych szkieletów ceramicznych mieści się w zakresie 41÷54%. Podczas spiekania szkielety ceramiczne ulegają około 20% skurczowi na średnicy kształtki.

W kolejnym etapie realizowanych badań struktury i własności uzyskanych porowatych szkieletów ceramicznych zostanie wykonany pomiar ich porowatości za pomocą piknometru rotacyjnego, obserwacja przełomów w mikroskopie elektronowym skaningowym, jak również próba wytworzenia kompozytu metalowego metodą gazowej infiltracji, które jednoznacznie pozwolą określić czy pory i mikrokanaliki w uzyskanym tworzywie są połączone i umożliwiają infiltrację ciekłym metalem, a tym samym uzyskanie jednorodnego materiału kompozytowego o osnowie aluminium wzmacnianego ceramiką. Konieczne jest jednak prowadzenie dalszej optymalizacji procesu wytwarzania szkieletów ceramicznych na bazie nanorurek haloizytowych, mających na celu uzyskanie półfabrykatu o porowatości otwartej w zakresie 60 do nawet 85%.

PODZIĘKOWANIA

Wyniki badań prezentowane w pracy były częściowo finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego UMO-2011/03/B/ST08/06076.

Magdalena Kujawa była stypendystką w ramach projektu POKL.04.01.01-00-003/09-00 pt.: "Otwarcie i ich rozwój inżynierii i studiów doktoranckich w zakresie nanotechnologii i inżynierii materiałowej" (INFONANO), współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków finansowych Europejskiego Funduszu Społecznego i kierowanego przez prof. L.A. Dobrzańskiego.

LITERATURA

- 1. N. Chawla, K.K. Chawla, Metal Matrix Composites, Springer Science+Business Media, Inc., New York, 2006.
- Z. Rybak, J. Borowski, Stopy lekkie i kompozyty metalowe problemy materiałowe i technologiczne, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering 49/1 (2004) 44-49.
- 3. J. Sobczak, Współczesne tendencje praktycznego zastosowania kompozytów metalowych, Kompozyty 2/3 (2002) 24-37.
- J. Morgiel, K. Naplocha, M. Pomorska, J. Kaczmar, Microstructure and tensile properties of composites with high strength aluminium alloys matrix reinforced with Saffil[™] fibers, Kompozyty 11/2 (2011) 136-141.
- 5. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, M. Dziekońska, Al₂O₃ preforms infiltrated by liquid aluminium alloy by deposition Ni-P coating, Archives of Materials Science 55 (2012) 14-21.
- L.A. Dobrzański, M. Kremzer, A.J. Nowak, A. Nagel, Aluminium matrix composites fabricated by infiltration method, Archives of Materials Science and Engineering 36/1 (2009) 5-11.
- M. Potoczek, J. Myalski, J. Śleziona, R.E. Śliwa, Ceramika porowata do infiltracji metalami wytwarzana metodą żelowania spienionej zawiesiny, Inżynieria Materiałowa 30/6 (2009) 536-539.

- 8. J. Luyten, S. Mullens, J. Cooymans, A.M. De Wilde, I. Thijs, R. Kemps, Different methods to synthesize ceramic foams, Journal of the European Ceramic Society 29/5 (2009) 829-832.
- 9. J. Lis, R. Pampuch, Spiekanie, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2000.
- 10. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, A. Nagel, B. Huchler, Fabrication of ceramic preforms based on Al₂O₃ CL 2500 powder, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 18/1-2 (2006) 71-74.
- L.A. Dobrzański, K. Gołombek, M. Kremzer, Structure and properties of aluminum matrix composites reinforced by _{Al2O3} particles, Materials Science Forum 591-593 (2008) 188-192.
- A. Szczygielska, J. Kijeński, Zastosowanie haloizytu jako napełniacza do modyfikacji polipropyleny. Część I, Charakterystyka haloizytu jako napełniacza, Kompozyty 10/2 (2010) 186-191.
- 13. J. Matusik, Minerały z grupy kaolinitu jako prekursory nanorurek mineralnych, Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2010.
- 14. strona internetowa: http://ekologia-info.eu/index.php?lang=1&menu=4&menu_select= 134&podmenu_select =475&nreko=704 [20.07.2013].
- 15. D. Rawtani, Y.K. Agrawal, Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review, Reviews on Advanced Materials Science 30 (2012) 282-295.
- 16. R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikawad, B.K. Panda, Halloysite nanotubes and applications: a review, Advanced Scientific Research 3/2 (2012) 25-29.
- A. Szczygielska, J. Kijeński, Zastosowanie haloizytu jako napełniacza do modyfikacji polipropyleny, Część II, Badania właściwości otrzymanych kompozytów PP z HNT, Kompozyty 10/2 (2010) 186-191.
- L.A. Dobrzański, B. Tomiczek, M. Adamiak, K. Gołombek, Mechanically milled aluminium matrix composites reinforced with halloysite nanotubes, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 55/2 (2012) 654-660.
- 19. L.A. Dobrzański, B. Tomiczek, M. Adamiak, Manufacturing of EN AW6061 matrix composites reinforced by halloysite nanotubes, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 49/1 (2011) 82-89.