

MODELOWANIE STRUKTURY GEOMETRYCZNEJ I WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE PIANEK CERAMICZNYCH PRZEZNACZONYCH DO INFILTRACJI CIEKŁYMI METALAMI

Kompozyty metalowo-ceramiczne o strukturze infiltrowanej charakteryzują się unikatową przestrzenną strukturą wzajemnie przenikających się szkieletów fazy metalowej i fazy ceramicznej. Najczęstszym sposobem wytwarzania tego typu kompozytów jest infiltracja roztopionego metalu do porowatej kształtki ceramicznej. W niniejszej pracy zastosowano piankowe kształtki korundowe ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), wytworzone nową metodą otrzymywania ceramiki porowatej, którą jest żelowanie spienionej zawiesiny (ang. *gelcasting of foams*). W projektowaniu właściwości mechanicznych pianek ceramicznych przeznaczonych do infiltracji roztopionymi metalami, a także w badaniach właściwości mechanicznych kompozytów w postaci pianki ceramicznej infiltrowanej metalem powstaje potrzeba odtworzenia struktury ceramicznego szkieletu kompozytu. W tym celu opracowano numeryczny model struktury piankowej odzwierciedlający jej rzeczywistą budowę, która charakteryzuje się rozrzutem wartości średnic komórek wokół wielkości średniej i występowaniem zwartych obszarów fazy polikrystalicznej w lukach między komórkami o kształcie kulistym. Porównano wyniki doświadczalne dla próby ściskania pianki korundowej z wynikami obliczeń symulacji numerycznej z zastosowaniem MES. W procesie infiltracji ciśnieniowej stopu AlMg5 do pianki korundowej uzyskano kompozyt metalowo-ceramiczny ($\text{AlMg5/Al}_2\text{O}_3$) o strukturze infiltrowanej charakteryzującej się pełnym wypełnieniem komórek pianki przez metal i dobrym przyleganiem na granicy faz ceramika/metal.

Słowa kluczowe: kompozyty metalowo-ceramiczne, pianki ceramiczne, modelowanie, symulacja MES

MODELING OF GEOMETRICAL STRUCTURE AND COMPRESSIVE STRENGTH OF CERAMIC FOAMS FOR LIQUID METAL INFILTRATION

More recently, interest has arisen in composites where both phases are continuous, resulting in an interpenetrating microstructure. One method to achieve such a microstructure is the infiltration of a molten metal into a porous ceramic body called a preform. In order to obtain the porous alumina material ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a new method of manufacturing of porous ceramics known as "gelcasting of foams" was applied. For better understanding the mechanical properties of ceramic foams and metal-ceramic interpenetrating composites, numerical model of ceramic foams is needed. In this work we present a numerical model of real foam with different cell sizes and dense struts between them. Using the numerical foam model the simulation measurements where the foam was sandwiched between two plates perpendicular to the z-axis and a force was applied parallel to the z-axis were performed. The compression in z-direction was estimated. The simulation results showed good agreement with real compression tests. A direct pressure infiltration process was used to infiltrate the preforms with an AlMg5 alloy resulting in an interpenetrating microstructure. Due to the open cell structure of the Al_2O_3 foams, macropores in alumina preform were completely filled by metal. Microstructural characterization of the composites revealed a special topology of skeleton and good integrity of metal/ceramic interface.

Keywords: interpenetrating composites, ceramic foams, modeling, finite element method

Wprowadzenie

Głównym motywem intensywnych prac nad wytwarzaniem kompozytów metalowo-ceramicznych jest możliwość poprawy wybranych właściwości mechanicznych metalu stanowiącego podstawowy składnik kompozytu. Modyfika-

cja właściwości mechanicznych obejmuje najczęściej zwiększenie twardości i sztywności, odporności na zużycie przez tarcie oraz zmniejszenie pełzania w podwyższonej temperaturze.

Obecnie w wielu ośrodkach badawczych trwają intensywne prace nad kompozytami metalowo-ceramicznymi (ang.

MMCs — *metal matrix composites*) o strukturze infiltrowanej (ang. *percolation microstructure or interpenetrating phase composites — IPCs*) [1÷5]. Wymienione kompozyty charakteryzują się unikatową przestrzenną strukturą wzajemnie przenikających się szkieletów fazy ceramicznej i fazy metalowej.

Praktycznie najczęstszym sposobem wytwarzania tego typu kompozytów jest infiltracja roztopionego metalu do porowatej kształtki ceramicznej, zwanej preformą. Preformy ceramiczne powinny charakteryzować się porowatością prawie wyłącznie o charakterze otwartym o wielkość połączeń między porami na tyle dużymi, aby zapewnić niskie opory przepływu w procesie infiltracji. Ze względu na niewystarczające zwilżanie roztopionego metalu do ceramiki w wielu przypadkach stosuje się infiltrację ciśnieniową. Dlatego preformy muszą charakteryzować się wystarczającą wytrzymałością na ściskanie oraz przepuszczalnością fazy ciekłej.

Jedną z nowszych metod wytwarzania ceramiki porowatej jest żelowanie spienionej zawiesiny ceramicznej (ang. *gelcasting of foams*) [6, 7]. Technika ta pozwala na wytwarzanie ceramiki o porowatości całkowitej w zakresie 60÷90 % charakteryzującej się występowaniem sferycznych makroporów w postaci komórek pianki o średnicy rzędu kilkuset mikrometrów połączonych ze sobą oknami o średnicy od kilkudziesięciu do stu kilkudziesięciu μm , występujących we wspólnych ściankach komórek piany. Obecność okien w ściankach komórek piany sprawia, że tworzywo jest przepuszczalne dla cieczy i gazów, co stwarza dobre warunki hydrodynamiczne do infiltracji roztopionymi metalami. Niewątpliwą zaletą ceramiki piankowej wytwarzanej metodą żelowania spienionej zawiesiny jest większa wytrzymałość mechaniczna tych tworzyw w porównaniu z wytrzymałością pianek wytwarzanych dotychczas najbardziej popularną techniką, którą jest osadzenie ceramicznej masy leejnej na spienionym podłożu polimerowym [8]. Mianowicie, w piankach wytwarzanych metodą żelowania spienionej zawiesiny obszary między sferycznymi komórkami piany wypełnione są gęstą fazą polikrystaliczną, natomiast w piankach wywarzanych metodą replikacji spienionego podłoża polimerowego obszary te pozostają niewypełnione na skutek pozostałości po wypaleniu polimeru.

W metodzie *"gelcasting of foams"* masa lejna oprócz podstawowych składników, którymi są proszek ceramiczny woda i upłynniacz, zawiera także środki spieniające i środki żelujące. Środki spieniające obniżają napięcie powierzchniowe na granicy faz gaz/zawiesina ceramiczna, co podczas wprowadzania gazu najczęściej sposobem mechanicznego mieszania prowadzi do powstania piany. Środki żelujące utralają pianę poprzez wytworzenie hydrożelu polimerowego w spienionej zawieszynie. Kolejne etapy technologiczne wytwarzania ceramiki porowatej to suszenie, kalcynacja lepiszcza polimerowego i spiekanie.

Celem pracy jest określenie struktury przestrzennej i opracowanie numerycznego modelu pianek ceramicznych ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, korund) przeznaczonych do infiltracji stopami aluminium, a także wytworzenie kompozytów $\text{AlMg5/Al}_2\text{O}_3$ o strukturze infiltrowanej.

Wysoko porowatą ceramikę z tlenku glinu wytworzono metodą żelowania spienionej zawiesiny. Do sporządzenia zawiesiny użyto proszku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund) o symbolu CT 3000 SG firmy Alcoa o medianie 0,7 μm i powierzchni właściwej 7,0 m^2/g . Do upłynnienia wodnych zawiesin tlenku glinu użyto poliakrylanu amonowego (Darvan 821A, R.T. Vanderbilt Company Inc.). Jako środek żelujący wybrano przyjazny dla środowiska biopolimer — agarozę, która tworzy hydrożel fizyczny wskutek przejść konformacyjnych wywołanych ochładzaniem układu [9]. Po podgrzaniu zawiesiny do 60 °C mieszano ją z wodnym roztworem agarozy o tej samej temperaturze. Następnie wprowadzono środek spieniający (Tergitol TMN-10, Fluka) i zawiesinę spieniano szybkoobrotowym mikserem utrzymując temperaturę 60 °C. Spienioną zawiesinę żelowano w bezporowatych formach chłodzonych zimną wodą (10 °C). Po procesie suszenia, porowate kształtki korundowe spiekano w temperaturze 1550 °C przez 2 h.

Obserwacje mikrostruktury pianek korundowych przeprowadzono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikrotomografii komputerowej (aparatury SkyScan 1174). Gęstość pozorną i porowatość otwartą oznaczono metodą ważenia hydrostatycznego. Gęstość rzeczywistą korundu oznaczono w piknometrze helowym. Porowatość całkowitą oraz gęstość względną pianek korundowych obliczono na podstawie wyznaczonych wartości gęstości pozornej i gęstości rzeczywistej (3,96 g/cm^3). Określono także wytrzymałość pianek korundowych na ściskanie.

Kompozyty $\text{AlMg5/Al}_2\text{O}_3$ wytworzono metodą infiltracji ciśnieniowej w prasie hydraulicznej Degusa. Stop AlMg5 o czystości technicznej stopiono w temperaturze 730 °C, a następnie wtłoczono do porowatej preformy Al_2O_3 umieszczonej w kokili grafitowej. Maksymalne ciśnienie w procesie infiltracji nie przekraczało 4 MPa. Obserwacje mikrostruktury kompozytów $\text{AlMg5/Al}_2\text{O}_3$ przeprowadzono metodą SEM na podstawie zdjęć zglądów.

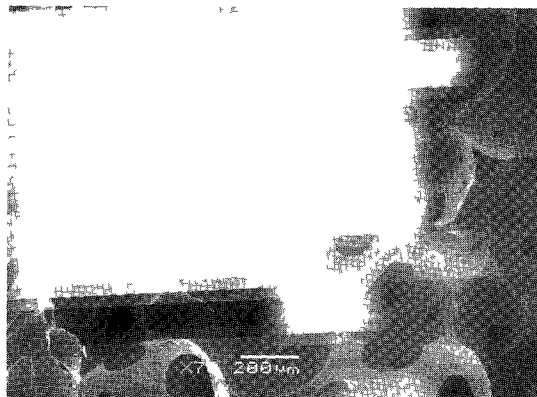
Do opracowania przestrzennej struktury geometrycznej pianki oraz jej numerycznego modelu deformacji wykorzystano następujące oprogramowanie: PYTHON 2.6 wraz z bibliotekami, AUTOCAD Mechanical 2009 wraz z Visual Basic, ABAQUS 6.10.

Wyniki badań i dyskusja

Na rysunku 1 pokazano obraz SEM przełomu ceramiki porowatej o porowatości 90 % wytworzonej metodą żelowania spienionej zawiesiny. Porowata kształtka charakteryzuje się występowaniem makroporów o kształcie kulistym (komórek pianki), wzajemnie połączonych oknami we wspólnych ściankach komórek. Występowanie okien we wspólnych ściankach komórek stwarza dobre warunki hydrodynamiczne do infiltracji ciekłymi metalami. W zastosowaniu pianek ceramicznych do infiltracji roztopionymi metalami, a także w badaniach właściwości mechanicznych kompozytów metalowo-ceramicznych powstaje potrzeba odtworzenia struktury przestrzennej szkieletu ceramicznego. Należy

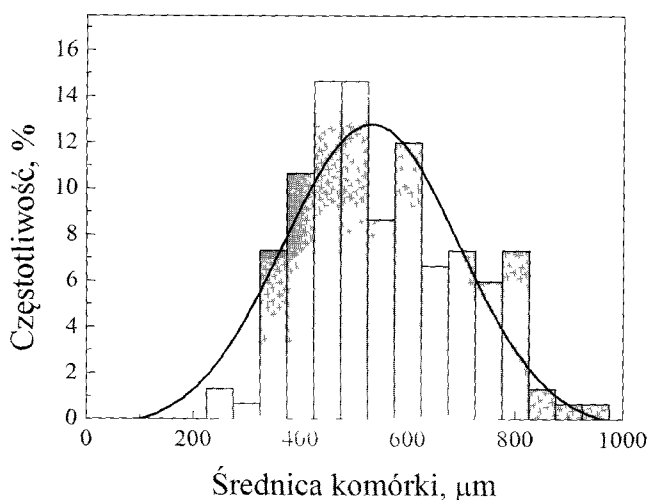
zaznaczyć, że pianki posiadają niejednorodną budowę wynikającą z rozrzutu rozmiarów średnic komórek pianki (rys. 2). W przypadku mikrostruktur o niejednorodnej budowie wnioskowanie na podstawie dwuwymiarowych przekrojów może dostarczyć zbyt mało informacji na jej temat. Na rysunku 3 pokazano rekonstrukcję przestrzenną pianki korundowej o porowatości 90 %. Trójwymiarowy obraz struktury porowatej otrzymany techniką mikrotomografii komputerowej służy do weryfikacji numerycznego modelu geometrii takiej struktury. Może być także przydatny do symulacji procesu deformacji szkieletu i oceny jego wytrzymałości metodą elementów skończonych.

Model geometrii przestrzennej struktury pianki został wygenerowany w oparciu o operacje odejmowania zbioru kul o różnych promieniach od prostych brył geometrycznych (sześciąt, walec). Geometria sferycznych komórek pianki została opisana za pomocą kul o różnych promieniach. Porowatość otwartą lub zamkniętą uzyskano poprzez odpowiednie położenie kul względem siebie. Opracowany program pozwala na odtworzenie struktury przestrzennej pianek o dowolnej porowatości (rys. 4).



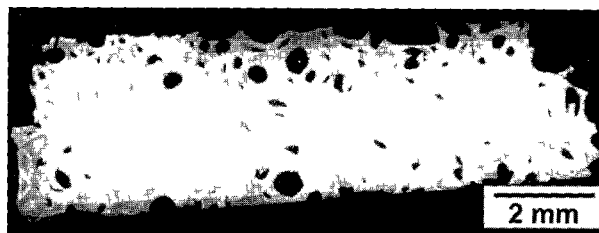
Rys. 1. Obraz SEM pianki korundowej o porowatości całkowitej 90 %

Fig. 1. SEM image of the alumina foam with porosity of 90 %



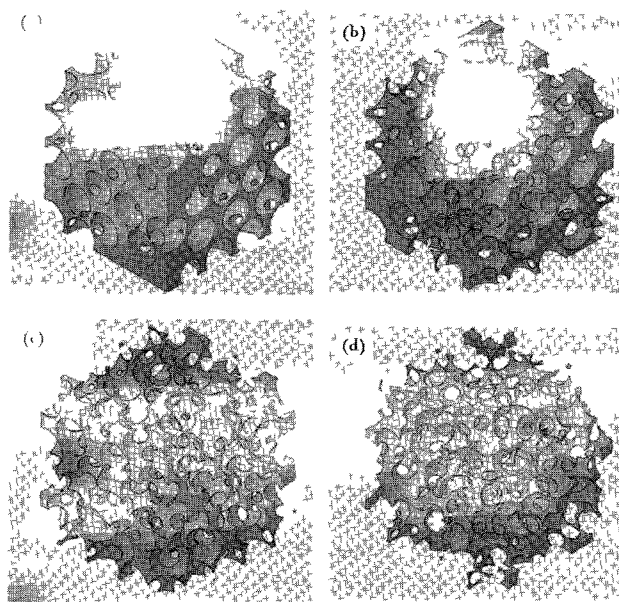
Rys. 2. Rozkład rozmiarów komórek pianki Al_2O_3 wyznaczony na podstawie zdjęć mikroskopowych

Fig. 2. Cell size distribution of Al_2O_3 foam measured on the base of image analysis



Rys. 3. Rekonstrukcja przestrzenna pianki korundowej o porowatości 90 % wykonana techniką mikrotomografii komputerowej

Fig. 3. 3D reconstruction of the alumina foam with porosity of 90 % obtained by μ -tomography

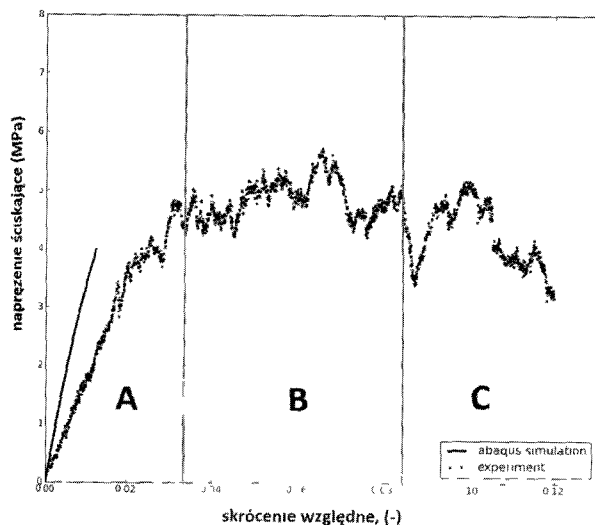


Rys. 4. Wygenerowane struktury piankowe dla różnych porowatości a – 67 %, b – 75 %, c – 86 %, d – 90 %

Fig. 4. Generated foams structures for different porosities a – 67 %, b – 75 %, c – 86 %, d – 90 %

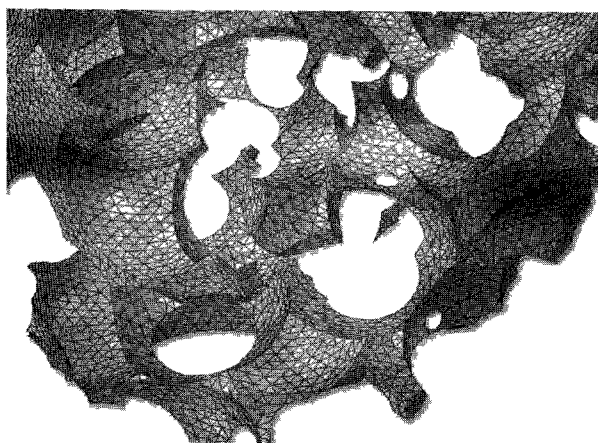
Dla pianek ceramicznych przeprowadzono rzeczywistą próbę ściskania i jej symulację numeryczną (rys. 5). Materiały ceramiczne ze względu na występujące w nich wiązania chemiczne o charakterze jonowo-kowalencyjnym należą do materiałów kruchych. Gdy pianka ceramiczna poddawana jest naprężeniom ściskającym, na krzywej naprężenie ściskające-odkształcenie uwiadcniają się trzy strefy (rys. 5a). Przy niewielkich odkształceniach pianka odkształca się w sposób sprężysty (strefa A), co spowodowane jest zginaniem ścianek komórek [10]. Następnie występują niewielkie zmiany odkształcenia przy prawie stałym naprężeniu (strefa B). W tym obszarze rozpoczyna się kruche pęknięcie poszczególnych warstw komórek, ale nie rozchodzące się w sposób katastroficzny. Piłokształtny charakter tej części wykresu uwiadcznia niszczenie pojedynczych elementów struktury pianki, tj. kruszenie ścianek komórek pianki. Następnie występuje niszczenie próbki wskutek postępującego kruchego pęknięcia (strefa C).

W celu przeprowadzenia numerycznej symulacji próby ściskania, wygenerowany wcześniej szkielet pianki podzielono na elementy skończone. Do utworzenia siatki elementów

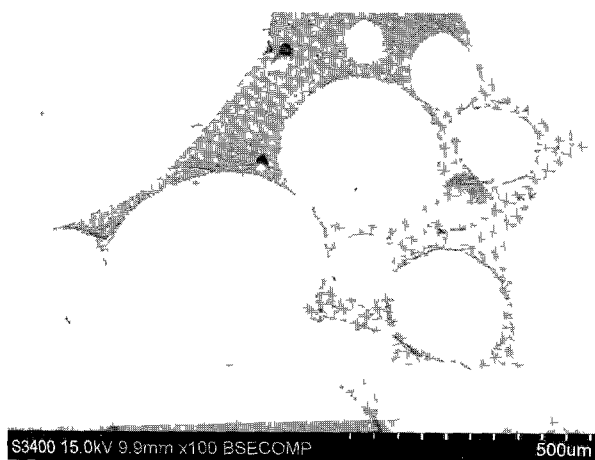


Rys. 5. Porównanie *a* — rzeczywistej i *b* — numerycznej próby ściskania pianki korundowej o porowatości 90 % w zakresie odkształceń sprężystych

Fig. 5. Comparison of compression characteristics *a* — of the real experiment and *b* — the model foam of alumina having porosity of 90 %



Rys. 6. Podział szkieletu ceramicznego na elementy skończone
Fig. 6. Subdividing of the ceramic skeleton into finite elements



Rys. 7. Obrazy SEM kompozytu AlMg5/Al₂O₃ o strukturze infiltrowanej

Fig. 7 SEM images of AlMg5/Al₂O₃ interpenetrating composite

skończonych zastosowano wbudowane funkcje programu ABAQUS (technika typu FREE). Ze względu na bardzo skomplikowaną geometrię szkieletu pianki użyto elementów tetragonalnych z kwadratowymi funkcjami kształtu C3D10. Przykład podziału szkieletu pianki ceramicznej na elementy skończone ilustruje rysunek 6. Jako równanie konstytutywne zastosowano równanie teorii sprężystości Hooke'a, w którym moduł Younga (E) i współczynnik Poissona (ν) przyjęto na podstawie danych dla zwartego korundu ($E = 370$ GPa, $\nu = 0,22$). Ze względu na złożone mechanizmy deformacji i zniszczenia pianki ceramicznej w próbie ściskania, wykonano obliczenia tylko w zakresie sprężystym. Porównanie rzeczywistej próby ściskania pianki z wynikiem symulacji numerycznej wskazuje na konieczność określenia modułu Younga dla materiału szkieletu, którego wartość jest mniejsza od modułu Younga dla zwartego korundu (rys. 5b).

Możliwości zastosowania badanych pianek ceramicznych

Na rysunku 7 pokazano obrazy SEM zglądu kompozytu AlMg5/Al₂O₃ otrzymanego w procesie infiltracji ciśnieniowej stopu AlMg5 do porowatych kształtek korundowych o budowie pianki. Komórki pianki korundowej o kulistym kształcie zostały całkowicie wypełnione metalem.

Gęstość kompozytów AlMg5/Al₂O₃ o ułamku objętościowym fazy ceramicznej 0,1, wyznaczona metodą hydrostatycznego ważenia wynosiła 2,71 g/cm³, a porowatość całkowita mniej niż 1 %. Występowanie porowatości całkowitej na poziomie mniej niż 1 % może być spowodowane obecnością porów zamkniętych w szkielecie ceramicznym.

Jednym z celów stosowania kompozytów metalowo-ceramicznych jest podniesienie wartości twardości. Twardość HRB kompozytu AlMg5/Al₂O₃ i stopu AlMg5 wynosiła odpowiednio 31,5 ± 3,4 i 17,2 ± 3,7.

Podsumowanie

W projektowaniu właściwości mechanicznych pianek ceramicznych przeznaczonych do infiltracji roztopionymi metalami, a także w badaniach właściwości mechanicznych kompozytów o osnowie pianki ceramicznej infiltrowanej metalem powstaje potrzeba odtworzenia struktury ceramicznego szkieletu kompozytu. W tym celu opracowano model numeryczny struktury piankowej odzwierciedlający jej rzeczywistą budowę, która charakteryzuje się rozrzutem rozmiarów średnic komórek wokół wartości średniej i występowaniem zwartych obszarów fazy polikrystalicznej w lukach między komórkami o kształcie kulistym.

W procesie infiltracji ciśnieniowej stopu AlMg5 do pianki korundowej uzyskano kompozyt metalowo-ceramiczny o strukturze infiltrowanej charakteryzujący się pełnym wypełnieniem komórek pianki przez metal i dobrym przyleganiem na granicy faz ceramika/metal.

Literatura

1. Zeschky J., Lo J., Hofner T., Greil P.: Mg alloy infiltrated Si-O-C ceramic foams. Mater. Sci. Eng. A. 2005, nr 403, s. 215÷221.

2. Shouren W., Haoran G., Jingchun Z., Yingzi W.: Interpenetrating microstructure and properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al-Mg}$ composites fabricated by pressureless infiltration. *App. Comp. Mater.* 2006, nr 13, s. 115÷126.

3. Binner J., Chang H., Higginson R.: Processing of ceramic-metal interpenetrating composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009, nr 29, s. 837÷842.

4. Breslin M. C., Ringnald J., Xu L., Fuller M., Seeger J., Daehn G. S., Fraser H. L.: Processing, microstructure and properties of co-continuous alumina-aluminium composites. *Mater. Sci. Eng. A* 1995, nr 195, s. 113÷119.

5. Liu W., Koster U.: Microstructure and properties of interpenetrating alumina — aluminum composites made by reaction of SiO_2 glass preforms with molten aluminium. *Mater. Sci. Eng. A* 1996, nr 210, s. 1÷7.

6. Sepulveda P.: Gelcasting of foams for porous ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1997, nr 76, s. 61÷65.

7. Sepulveda P., Binner J. G. P.: Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999, nr 19, s. 2059÷2066.

8. Innocentini M. D. M., Sepulveda P., Salvini V. R., Pandolfelli

V. C.: Permeability and structure of cellular ceramics: A comparison between two preparation techniques. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, nr 81, s. 3349÷3352.

9. Potoczek M.: Gelcasting of alumina foams using agarose solutions. *Ceram. Int.*, 2008, nr 34, s. 661÷667.

10. Gibson L. J., Ashby M. F.: *Cellular Solids: Structure and Properties* (2-nd. ed.). Cambridge, UK, 1997, s. 210÷211.

Autorzy dziękują zespołowi Pana Prof. J. Ślęziony z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej za infiltrację pianek ceramicznych stopem Al, a także zespołowi Pani Prof. B. Surowskiej z Wydziału Mechanicznego Politechniki Lubelskiej za rekonstrukcję przestrzenną pianki ceramicznej wykonaną metodą mikrotomografii komputerowej.

Badania realizowane w ramach Projektu Nr POIG.0101.02-00-015/08 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka (POIG). Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.