

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241487**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427490**

(22) Data zgłoszenia: **22.10.2018**

(51) Int.Cl.

C04B 35/10 (2006.01)

C04B 35/565 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/632 (2006.01)

(54) **Sposób formowania porowatości otwartej preform z cząstek ceramicznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.05.2020 BUP 10/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
10.10.2022 WUP 41/22

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WROCLAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ADAM KURZAWA, Oleśnica, PL
KRZYSZTOF NAPLOCHA, Wrocław, PL
JACEK KACZMAR, Wrocław, PL

PL 241487 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób formowania i kontroli porowatości otwartej preform z cząstek ceramicznych znajdujących zastosowanie do umacniania materiałów kompozytowych otrzymywanych w procesie infiltracji ciśnieniowej stopami metali.

Znane są sposoby wytwarzania preform z cząstek ceramicznych o strukturze porowatości otwartej otrzymywanej poprzez dodanie do proszku ceramicznego wypełniacza stanowiącego środek porotwórczy lub środek wiążący. Wypełniacz pełni zazwyczaj rolę poroforu używanego do tworzenia, kontroli ilości, wielkości i objętości porów w wyrobach ceramicznych. Stosowane dotychczas w produkcji preform środki porotwórcze pozostawiają po rozkładzie produkty uboczne traktowane zazwyczaj jako zanieczyszczenie wewnątrz preform.

W patencie europejskim EP 3209471 proponuje się sposób wytwarzania porowatości w preformach ceramicznych poprzez zastosowanie niskotemperaturowego organicznego spoiwa jakim jest metyloceluloza. Ponadto autorzy podają, że inne środki wiążące, które można stosować to guma guar i guma ksantanowa. Po uformowaniu związku ceramicznego i wystawieniu go na działanie temperatury pomiędzy, na przykład około 49 i 60 stopni C (lub pomiędzy około 120 a 140 stopni F), w ceramicznej preformie tworzy się struktura porowata. Podczas etapu wypalania spoiwa przeprowadza się niskotemperaturową obróbkę cieplną preformy w celu usunięcia składników organicznych lub lotnych.

W japońskim zgłoszeniu patentowym JP 55100269 proponuje się sposób wytwarzania kordierytowej struktury komórkowej podobnej do plastra miodu z użyciem proszku skrobiowego. Sposób wytwarzania kordierytowej struktury komórkowej obejmujący mieszanie 100 części wagowych surowca ceramicznego w celu uzyskania kordierytu przez wypalanie, 1–30 części wagowych proszku skrobiowego, spoiwa i wody, ugniataniu mieszaniny, formowaniu produktu przez wyłaczanie i suszenie, a następnie wypalaniu uformowanego produktu. Proszek skrobiowy jest dodawany w celu wytworzenia porów przez wypalanie. Powstałe w ten sposób liczne pory umożliwiają np. przyłączenie się dużej ilości katalizatora, zapewniają wystarczający efekt katalityczny i znacznie zwiększają odporność na szok termiczny struktury komórkowej podobnej do plastra miodu.

W publikacji autorzy J. A. Reyes-Labarta, A. Marcilla w pracy „*Kinetic Study of the Decompositions Involved in the Thermal Degradation of Commercial Azodicarbonamide*” przedstawili wyniki badań dotyczące termicznego rozpadu azodicarbonamidu. Przeprowadzone badania pokazały, że w czasie termicznej obróbki związek ten ulega rozkładowi, w wyniku którego powstają produkty gazowe: kwas cyjanowy, amoniak, tlenek węgla i azot. Nieprzereagowany azodicarbonamid reaguje z powstałym w pierwszym etapie kwasem cyjanowym, w wyniku czego powstaje hydroazodicarbonamid oraz azot i tlenek węgla. Autorzy zbadali kinetykę reakcji i udowodnili, że wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się ilość wydzielonego tlenu węgla, amoniaku i kwasu cyjanowego, a głównym produktem jest azot. Badania pokazują, że porofor w czasie termicznego procesu ulega reakcji, której głównymi produktami są substancje gazowe, co wpływa na brak pozostałości, a co za tym idzie brak zanieczyszczeń na wewnętrznych powierzchniach porów.

Z publikacji A. Kurzawa, J. W. Kaczmar: „*Bending Strength of EN AC-44200 – Al₂O₃ Composites at Elevated Temperatures*”, Archives of Foundry Engineering, Volume 17, Issue 1/2017, 103–108 znane jest zastosowanie w preformach cząstek ceramicznych Al₂O₃ o wielkości od 3 do 6 mm do wytwarzania materiałów kompozytowych na osnowie stopu aluminium AC-44200. Wiązania pomiędzy cząstkami Al₂O₃ w preformach według powyższej publikacji uzyskuje się za pomocą mostków spoiwa krzemianu sodu, które są utwardzane w piecu w temperaturze 960°C.

W publikacji A. Kurzawa, J. W. Kaczmar: „*Bending Strength of Composite Materials with EN AC-44200 Matrix Reinforced with Al₂O₃ Particles*”, Archives of Foundry Engineering Volume 15, Special Issue 1/2015, 61–64 ujawniono zastosowanie poroforu do formowania porowatości w preformach z cząstek Al₂O₃. Znane jest z publikacji Manabu Fukushima, Paolo Colombo: *Silicon carbide-based foams from direct blowing of polycarbosilane* Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 503–510 zastosowanie poroforu w postaci azodikarbonamidu do wytworzenia pianek węgla krzemu. Autorzy publikacji opisują rozwiązanie, w którym do tworzenia pianki ceramicznej SiC zastosowano matrycę w postaci polikarbosilanowego polimeru preceramicznego PCS oraz środek spieniający w postaci azodikarbonamidu. Wytwarzana z preceramiki PCS pianka wymaga zastosowania procesu pirolizy do przekształcenia pianki z postaci preceramiki do postaci nieorganicznej spienionej ceramiki SiC.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest sposób formowania porowatości otwartej preform z cząstek ceramicznych polegający na tym, że przygotowuje się mieszaninę cząstek ceramicznych wybranych spośród $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lub SiC o wielkości od 1 do 36 μm , proszku azodicarbonamidu o wielkości od 1 do 36 μm oraz spoiwa w postaci wodnego roztworu $\text{Na}_2\text{O}^*\text{SiO}_2$ w proporcji 25 g/30 g/50 ml, a następnie przeprowadza się utwardzanie spoiwa oraz zgazowywanie azodicarbonamidu.

Korzystnie przy zastosowaniu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i SiC jako cząstek ceramicznych stosuje się je o wielkości od 1 do 36 μm , natomiast azodicarbonamid o wielkości cząstek od 1 do 36 μm , a zgazowywanie przeprowadza się za pomocą fal elektromagnetycznych o częstotliwości 2,45 GHz przez czas 1 godziny przy cyklicznym załączaniu magnetronu o mocy 750W na 15 s podczas każdej rozpoczętej minuty procesu.

Korzystnie zgazowywanie azodicarbonamidu przeprowadza się po wstępnym utwardzeniu spoiwa w temperaturze 165°C, którą następnie podnosi się do 250°C i do temperatury 350°C, a preformę ostatecznie wypala w 960°C.

Zaletą zastosowania azodicarbonamidu jest to, iż istotnie wpływa na kształtowanie rozmiarów porów w strukturze preform. Aby zapewnić wysoką jednorodność struktury zaleca się stosowanie wielkości cząstek poroforu zbliżonych do wielkości cząstek ceramicznych oraz pozwala jednocześnie na kontrolę ilości cząstek umacniających, co stanowi podstawowe założenie w produkcji materiałów kompozytowych, a dodatkowo daje możliwość równomiernego rozmieszczenia założonej ilości cząstek w objętości preformy poprzez utworzenie porowatości o określonej wielkości.

Kolejną zaletą zastosowania azodicarbonamidu jest to, że utrzymuje ścianki porów wewnętrznych bez ubocznych produktów spalania (zgazowania), co powoduje polepszenie właściwości mechanicznych preform, a docelowo zapobiega deformacjom i zniszczeniu preform pod naporem strugi ciekłego metalu w czasie procesu infiltracji.

Kolejną zaletą zastosowania azodicarbonamidu jest zwiększenie czystości wolnych przestrzeni w preformach, co skutkuje brakiem niepożądanych reakcji dyfuzyjnych zanieczyszczeń ze spoiwem lub w etapie infiltracji z osnową kompozytów. Brak zanieczyszczeń i produktów niepożądanych reakcji skutkuje poprawą własności mechanicznych zarówno preform jak i wytworzonych na ich bazie materiałów kompozytowych.

Ponadto preformy według wynalazku charakteryzuje równomierne rozmieszczenie cząstek w całej objętości, co stanowi gwarancję otrzymania materiałów kompozytowych z jednorodną strukturą wpływającą na wzrost własności mechanicznych.

Dodatkowo preformy według wynalazku charakteryzują się wysoką czystością, bez obecności produktów rozpadu w wolnych przestrzeniach wewnętrznych, co przyczynia się do wysokiej jakości mikrostruktury wytworzonych materiałów, dobrej jakości połączenia na granicy między osnową a umocnieniem i w konsekwencji wzrostem własności wytrzymałościowych.

Korzystnym skutkiem zastosowania rozwiązania według wynalazku jest to, że uzyskuje się strukturę preform o porowatości otwartej z założoną objętością cząstek umacniających.

Wytworzone według sposobu preformy wykazują poprawę struktury i wzrost własności mechanicznych w zastosowaniu ich jako umocnienia w materiałach kompozytowych.

Dodatkową zaletą jest stabilność przebiegu procesu utwardzania spoiwa spowodowana brakiem wpływu ze strony zanieczyszczeń będących produktami rozkładu innych stosowanych substancji porotwórczych. Wysoka czystość struktury oraz stabilność procesu decyduje w konsekwencji o utworzeniu wiązań krzemionkowych o krystalicznej stabilnej postaci i podwyższonej wytrzymałości.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach jego wykonania oraz na rysunkach, na których fig. 1a przedstawia obraz mikrostruktury preformy z cząstek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o porowatości 70%obj. uzyskanej poprzez zgazowanie azodicarbonamidu z użyciem energii mikrofalowej, fig. 1b przedstawia mikrostrukturę materiału kompozytowego z 30% obj. cząstek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wytworzonego z wykorzystaniem preformy z fig. 1a, fig. 2 przedstawiono wynik analizy EDS (Rentgenowska spektroskopia energodispersyjna) składu chemicznego obrazujący brak zanieczyszczeń powierzchni cząstek wewnątrz preformy po zgazowaniu azodicarbonamidu z fig. 1a oraz dobrą jakość połączenia na granicy między osnową a umocnieniem w materiale kompozytowym z fig. 1b.

P r z y k ł a d 1

Sporządzono jednorodną mieszaninę składników: cząstki $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o wielkości od 1 do 3 μm /proszek azodicarbonamidu o wielkości od 1 do 3 μm /spoiwo w postaci 5% roztworu $\text{Na}_2\text{O}^*\text{SiO}_2$ w proporcji 25 g/30 g/50 ml. Mieszaninę umieszczono w formach, zgazowano porofor i utwardzano spoiwo za pomocą fal elektromagnetycznych w komorze mikrofalowej. Zgazowywanie przeprowadzono za pomocą

fal elektromagnetycznych o częstotliwości 2,45 GHz przez czas 1 godziny przy cyklicznym załączaniu magnetronu o mocy 750W na 15 s podczas każdej rozpoczętej minuty procesu. Przeprowadzono badania skaningowe przełamów próbek potwierdzające mocne wiązania utwardzonych krystalicznych mostków spoiwa szczelnie spieczonych z powierzchnią cząstek ceramicznych α -Al₂O₃. Zmniejszony rozmiar mostków zwiększa porowatość preformy. Wielkość porów dochodzi do średnicy 5 μ m połączonych ze sobą siecią mikroporowatości utworzonych w sieci cząstek ceramicznych. Przeprowadzone badania gęstości potwierdziły założoną 20% obj. cząstek α -Al₂O w preformie.

Przykład 2

Wykonano mieszaninę kompozytową o składzie: 25 cz.wag. cząstek SiC o wielkości od 9 do 12 μ m, 30 cz. wag. proszku azodicarbonamidu o wielkości 10 μ m oraz 50 ml wodnego roztworu spoiwa Na₂O*SiO₂. Mieszaninę sprasowano w cylindrycznej matrycy pod ciśnieniem 0,1 MPa, a następnie suszono w temperaturze 80°C przez 1 godzinę, po czym podniesiono temperaturę do 165°C w której kontynuowano wygrzewanie przez 15 min. Następnie stosując prędkość nagrzewania 0,5°C/min. podwyższano temperaturę do 250°C i do 350°C z ok. 1,7°C/min. Ostatecznie preformę wypalano w 960°C. Przy dobranej na wstępie ilości składników mieszaniny otrzymano preformę o porowatości równej 80%, co daje w preformie 20% obj. cząstek SiC. Badania mikroskopowe przełamów próbki wykazały, że uzyskana porowatość jest porowatością otwartą o wielkości porów maksymalnie 10% większych od rozmiaru zastosowanego proszku ADC. Wykonane analizy EDS mostków wiążących cząstki SiC potwierdziły brak zanieczyszczeń w utworzonym związku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób formowania porowatości otwartej preform z cząstek ceramicznych, **znamienny tym**, że przygotowuje się mieszaninę cząstek ceramicznych wybranych spośród α -Al₂O₃ lub SiC o wielkości od 1 do 36 μ m, proszku azodicarbonamidu o wielkości od 1 do 36 μ m oraz spoiwa w postaci wodnego roztworu Na₂O*SiO₂ w proporcji 25 g/30 g/50 ml, a następnie przeprowadza się utwardzanie spoiwa oraz zgazowywanie azodicarbonoamidu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy zastosowaniu α -Al₂O₃ jako cząstek ceramicznych stosuje się je o wielkości od 1 do 36 μ m, natomiast azodicarbonamid o wielkości cząstek od 1 do 36 μ m, a zgazowywanie przeprowadza się za pomocą fal elektromagnetycznych o częstotliwości 2,45 GHz przez czas 1 godziny przy cyklicznym załączaniu magnetronu o mocy 750W na 15 s podczas każdej rozpoczętej minuty procesu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy zastosowaniu SiC jako cząstek ceramicznych stosuje się je o wielkości od 1 do 36 μ m, natomiast azodicarbonamid o wielkości cząstek 1 do 36 μ m, a zgazowywanie azodicarbonamidu przeprowadza się po wstępnym utwardzeniu spoiwa w temperaturze 165°C, którą następnie podnosi się do 250°C i do temperatury 350°C, a preformę ostatecznie wypala w 960°C.

Rysunki

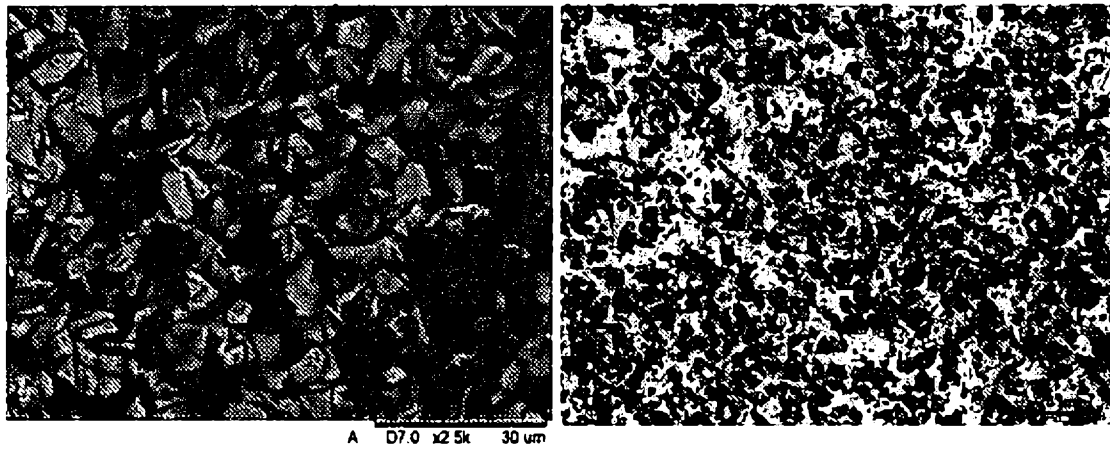
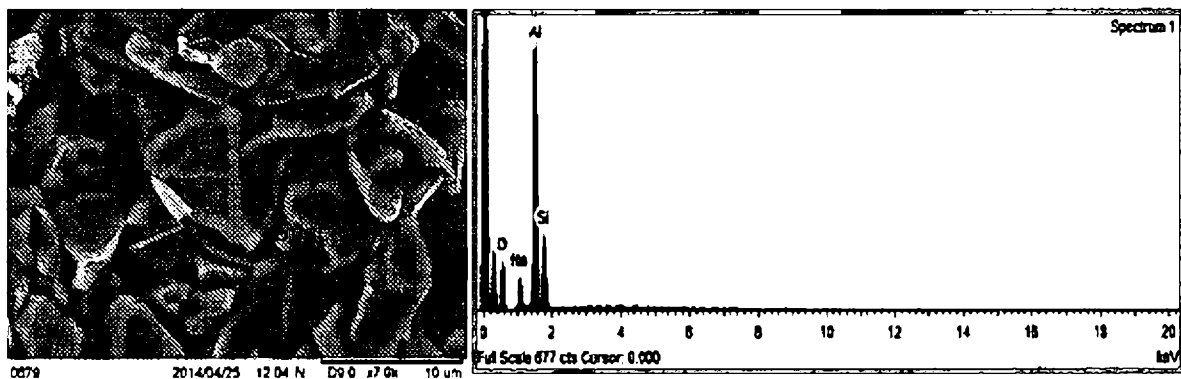


Fig. 1. Widok mikrostruktury preformy z cząstek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ porowatości 70%obj.: a) widok ogólny, b) mikrostruktura materiału kompozytowego wykonanego w oparciu o preformę z fig. 1a.



Pierwiastek	Udział wagowy [%]	Udział atomowy [%]
Tlen	31.6	43.7
Sód	5.9	5.7
Aluminium	43.9	35.9
Krzem	18.6	14.7

Fig. 2. Analiza EDS preformy z cząstek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ porowatości 60%obj. z oznaczonym mostkiem spoiwa dla którego wykonano analizę EDS.