

# NOWA GENERACJA MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH WYTWARZANYCH METODĄ DCP

<http://home.agh.edu.pl/~grzesik>

# PLAN PREZENTACJI

1. Wprowadzenie

2. Metoda DCP

3. Kompozyty materiał ceramiczny/metal - wytwarzanie i przykłady

- kompozyty tlenek/metal i tlenek/związek międzymetaliczny
- kompozyty węgiel/metal wysokotopliwy
- kompozyty wytwarzane z okrzemek

4. Podsumowanie

# WPROWADZENIE

Coraz wyższe wymagania dotyczące zwiększania wydajności, stawiane m.in. w przemyśle lotniczym powodują wzrost zapotrzebowanie na nowe, zaawansowane materiały o coraz lepszych własnościach użytkowych. Przemysł lotniczy poszukuje materiałów o szczególnych własnościach, takich jak wysoka temperatura topnienia, lekkość, stabilność chemiczna, mechaniczna i termiczna, które umożliwić mogą znaczącą poprawę warunków pracy i żywotności kluczowych elementów rakiet i silników odrzutowych. Jedno z najtrudniejszych środowisk występujących wśród zastosowań przemysłu lotniczego znajduje się w regionie przewężenia dyszy raketowej napędzanej paliwem stałym. Stałe paliwa z dodatkiem aluminium wytwarzają spaliny, które mają wpływ na dysze przy prędkościach naddźwiękowych i w temperaturach powyżej 2500°C. W tych ekstremalnych warunkach materiały dysz raketowych muszą wykazywać minimalne parowanie, erozję, ablację i pełzanie. Materiały dysz muszą również być odporne na wstrząsy termiczne ze względu na szybki wzrost temperatury przy zapłonie.

# Metoda DCP (Displacive Compensation of Porosity)

Prof. K. H Sandhage'a – twórca metody DCP

Metoda DCP przebiega w trzech etapach:

- przygotowanie danego detalu w formie porowatej, na drodze odlewania, prasowania jednoosiowego na zimno i prasowania izostatycznego na zimno,
- infiltracja porowatego detalu stopem w stanie ciekłym,
- reakcja pomiędzy ciekłym stopem, a porowatym detalem - częściowa lub całkowita, w zależności od zawartości i rodzaju porów - w celu wytworzenia gęstego, ukształtowanego korpusu zawierającego żądaną fazę ceramiczną w stanie stałym.

## Metoda DCP - opis

Porowaty detal ukształtowany w pierwszej fazie procesu DCP jest następnie infiltrowany pod ciśnieniem atmosferycznym nisko-topliwym, reaktywnym stopem będącym w fazie ciekłej (cieczą metaliczną).

Po infiltracji ciecz ulega reakcji z porowatym materiałem detalu tworząc nową fazę ceramiczną i metaliczną wewnątrz tego detalu.

W odróżnieniu od innych sposobów reaktywnych infiltracji, reakcje dobiera się tak, aby można było wytworzyć produkt ceramiczny o **większej** objętości molowej niż substrat ceramiczny.

W wyniku reakcji pory wypełniają się nowym ciałem stałym.

Nadmiar cieczy metalicznej jest stopniowo wyciskany na zewnątrz detalu do otaczającej go kąpieli ciekłego stopu. W konsekwencji powstaje gęsty, ceramiczny kompozyt.

## Metoda DCP - opis

Jeżeli porowaty detal jest lekko spiekany przed infiltracją, wówczas cząstki ceramiczne w detalu wytwarzają sztywność, co zwiększa sztywność detalu.

Proces tworzenia się kompozytu jest zakończony, gdy ceramiczny reagent zostanie całkowicie zużyty lub gdy pory wypełnią się stałą fazą materiału ceramicznego, cokolwiek zajdzie pierwsze.

W tym drugim przypadku kinetyka reakcji zwalnia w znacznym stopniu przed całkowitym wykorzystaniem reagenta fazy ceramicznej.

Produkt końcowy, będący gęstym kompozytem zachowuje kształt i wymiary wyjściowe porowatego detalu.

## Zalety metody DCP

Proces DCP umożliwia produkcję gęstych kompozytów ceramiczno-metalicznych bez konieczności stosowania **wysokich temperatur** lub **wysokociśnieniowego zagęszczania**.

Technologia ta może być stosowana do produkcji **dysz raketowych, kamizelek kuloodpornych i narzędzi produkcyjnych**.

# Metoda DCP

Metodę DCP stosuje się do wytwarzania materiałów:

- **kompozyty tlenek/metal lub tlenek/związek międzymetaliczny**

Na przykład  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Si}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}_3$ ,  $\text{MgO/Mg-Al}$ ,  
i  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe-Ni-Al}$  ( $900^\circ\text{--}1200^\circ\text{C}$ )

- **kompozyty węglík (borek)/metal**

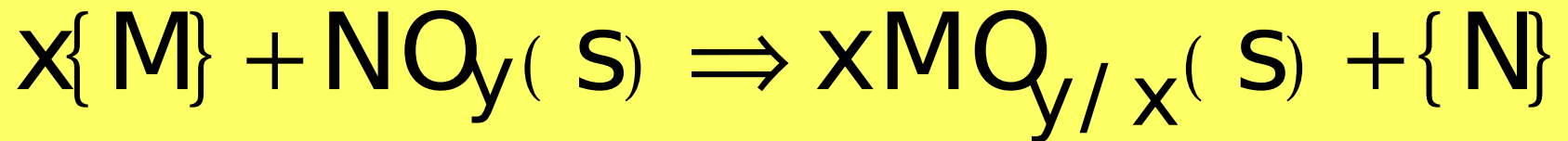
Na przykład gęsty  $\text{ZrB}_2/\text{ZrC/Zr}$  ( $1850^\circ\text{--}2000^\circ\text{C}$ )  
gęsty kompozyt węglíkowy  $\text{ZrC}_x/\text{WC/W}$  ( $1300^\circ\text{C}$ )



## Kompozyty tlenek/metal i tlenek/związek międzymetaliczny

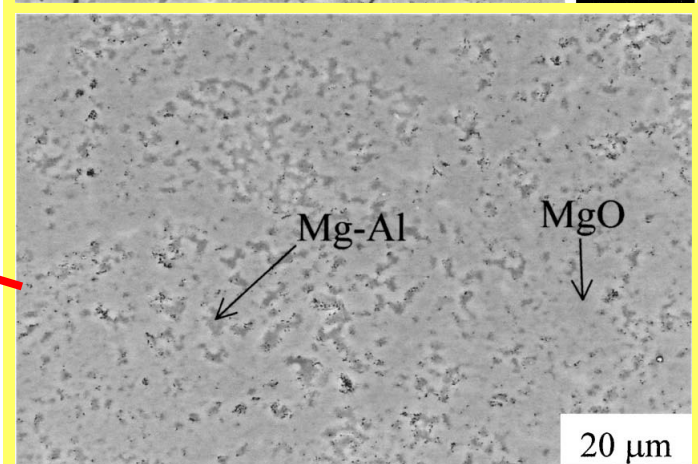
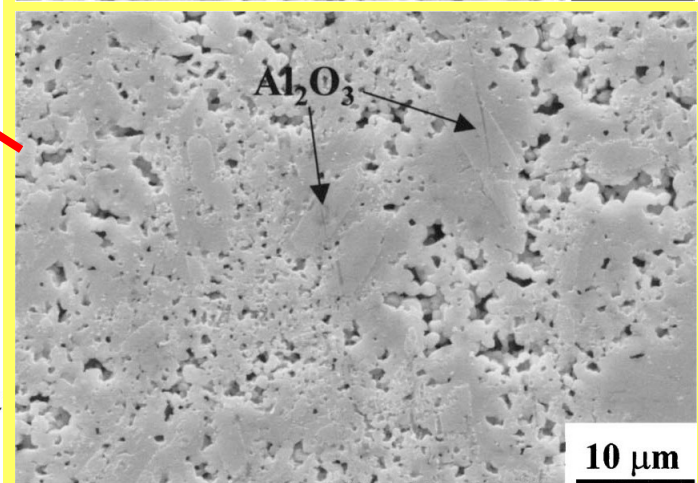
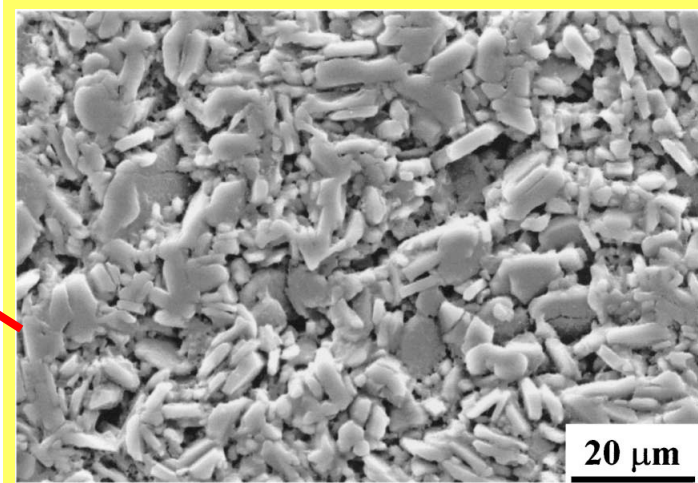
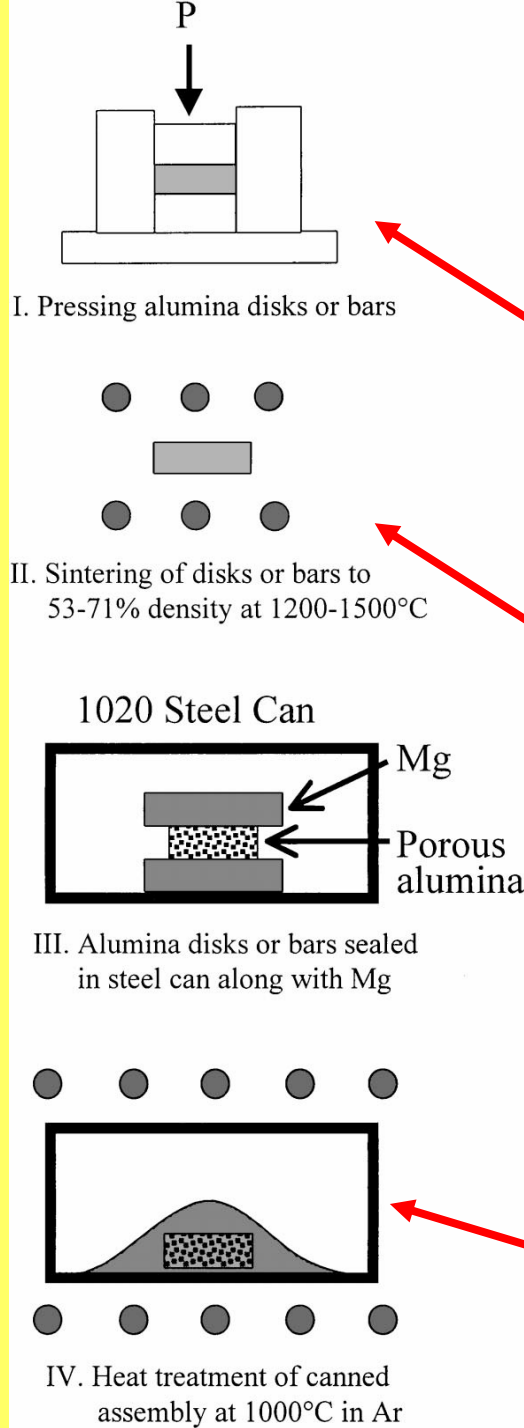
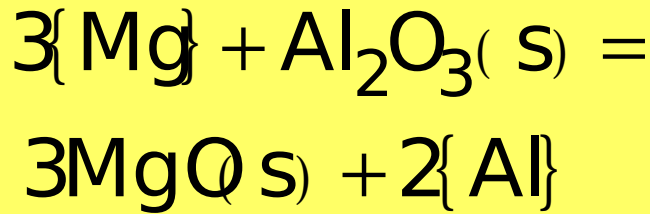
Kompozyt ceramika/metal jest wytwarzany w procesie DCP na drodze reakcji pomiędzy ciekłym metalem i stałą substancją ceramiczną. Metoda DCP wykorzystuje reakcje chemiczne, które generują wzrost objętości układu reakcyjnego.

### Ogólna reakcja przemieszczenia:



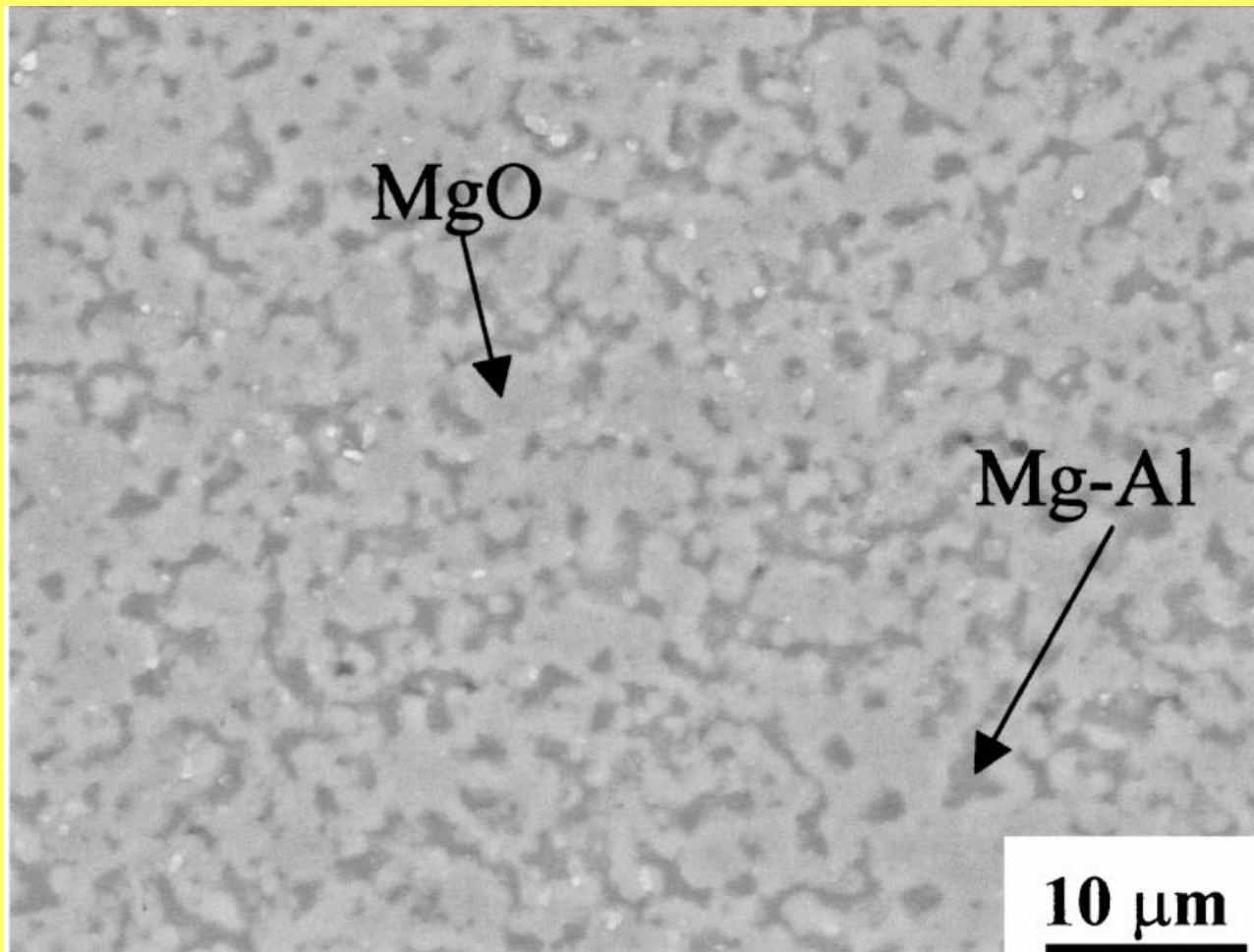
gdzie: {M} i {N} - płynny reagent metaliczny i płynny produkt metaliczny, odpowiednio,  $NO_{y/x}(s)$  and  $MO_{y/x}(s)$  - reagent tlenkowy i produkt tlenkowy w fazie stałej, odpowiednio.

Schemat wytwarzania kompozytu MgO/Mg-Al metodą DCP



## Kompozyt MgO/Mg-Al

Kompozyty MgO/Mg-Al mogą być wykorzystywane do zastosowań, które wymagają użycia lekkich materiałów ze zwiększoną twardością zbliżoną do tej jaką mają stopy Mg-Al i zwiększoną wytrzymałością cechującą tlenek MgO.



# Kompozyty W/ZrC

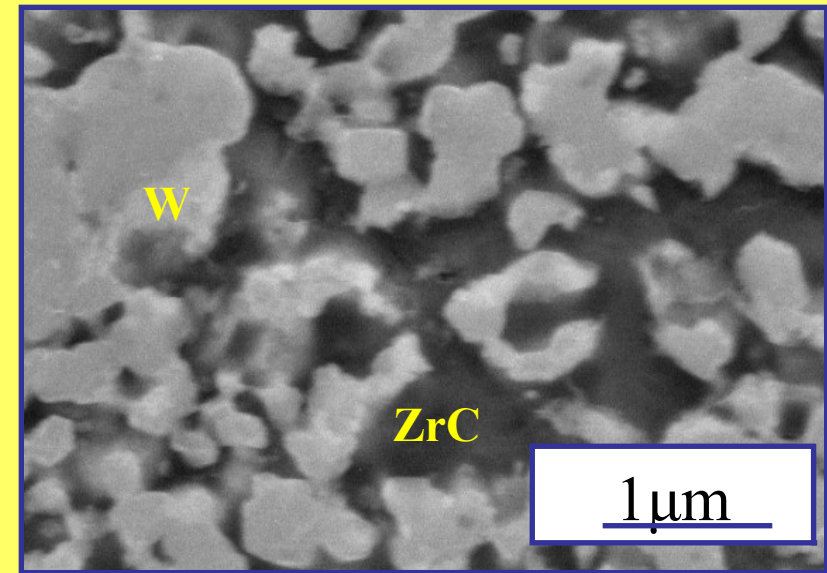
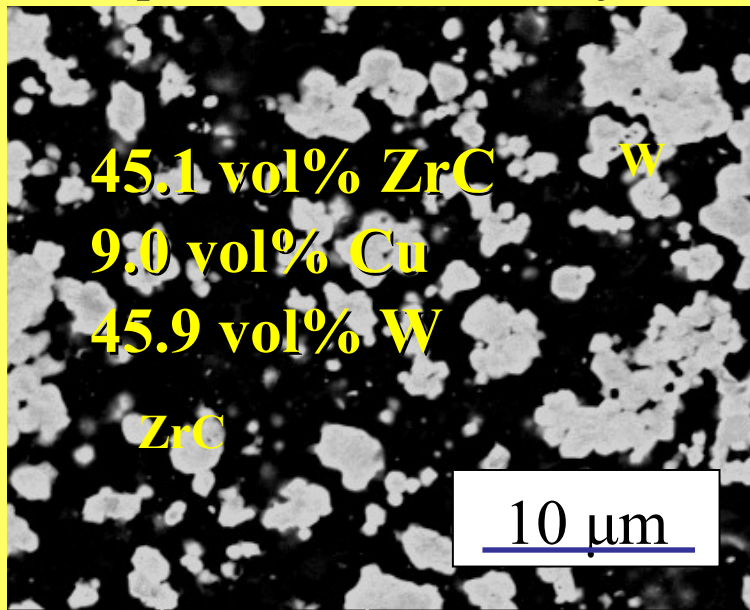
## Właściwości:

- wysoka temperatura topnienia:  $T_W = 3410 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{ZrC} = 3540 \text{ }^\circ\text{C}$
- duża twardość
- mała gęstość:  $\rho(ZrC) = 6.63 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho(W) = 19.3 \text{ g/cm}^3$ .

Potencjalne zastosowania lotnicze (dysze raketowe zasilane paliwem z Al., osłony termiczne, wkładki komór spalania, zawory).

# Mikrostruktura kompozytu ZrC/W

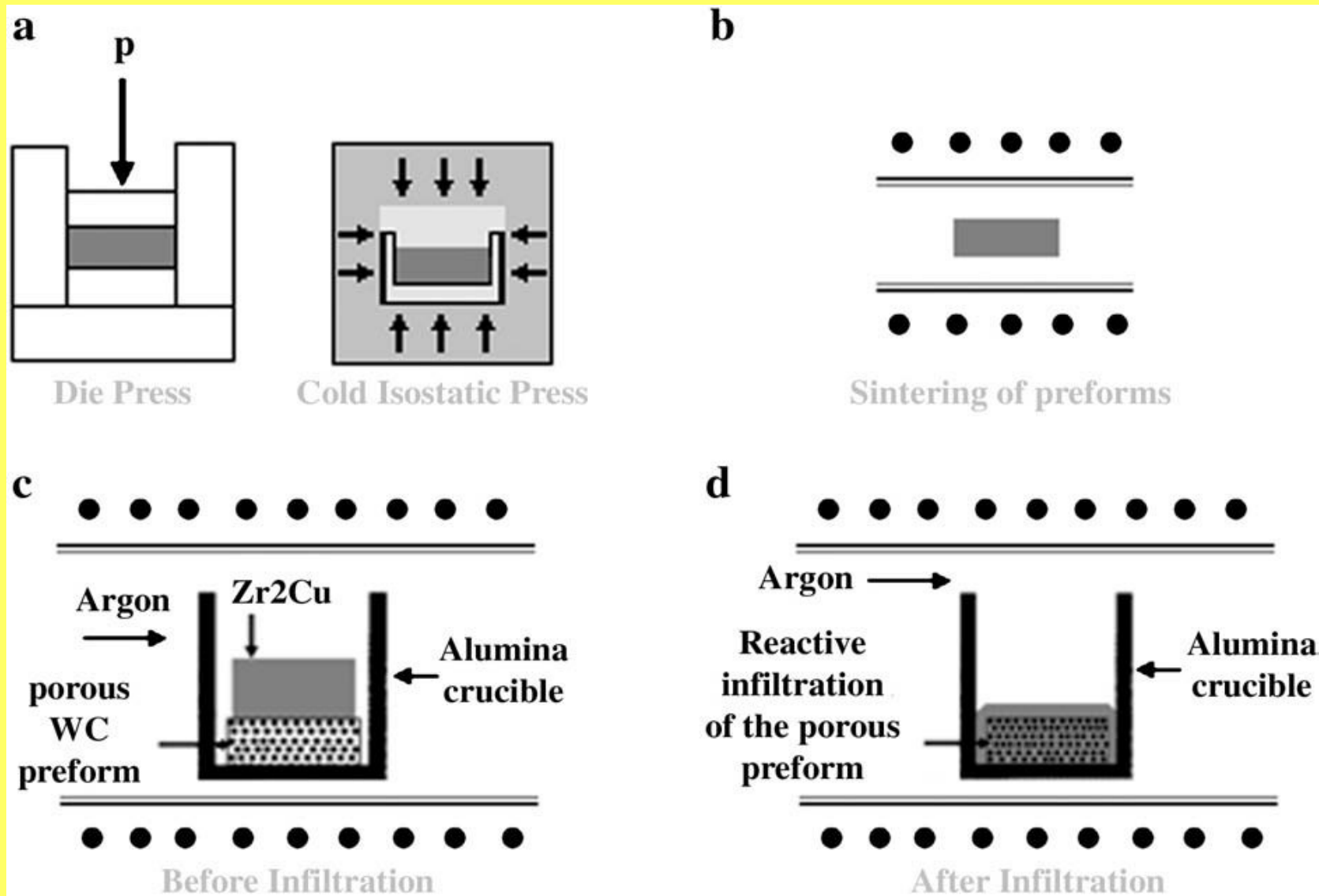
Próbka z 10  $\mu\text{m}$  proszku WC  
po zakończeniu reakcji



## Doskonała zgodność systemu ZrC/W

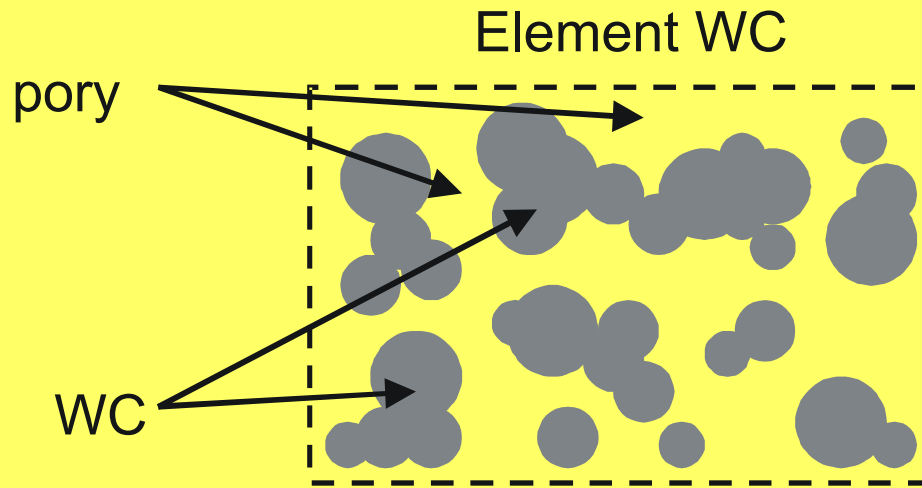
- **TERMICZNA** - tylko 10% różnica od temperatury pokojowej do 2700 °C
- **CHEMICZNA** - brak związków pomiędzy ZrC, W, Cu
- **MECHANICZNA** - wytrzymałość, odporność na pełzanie i twardość w podwyższonych temperaturach

# Schemat wytwarzania kompozytu W/ZrC metodą DCP

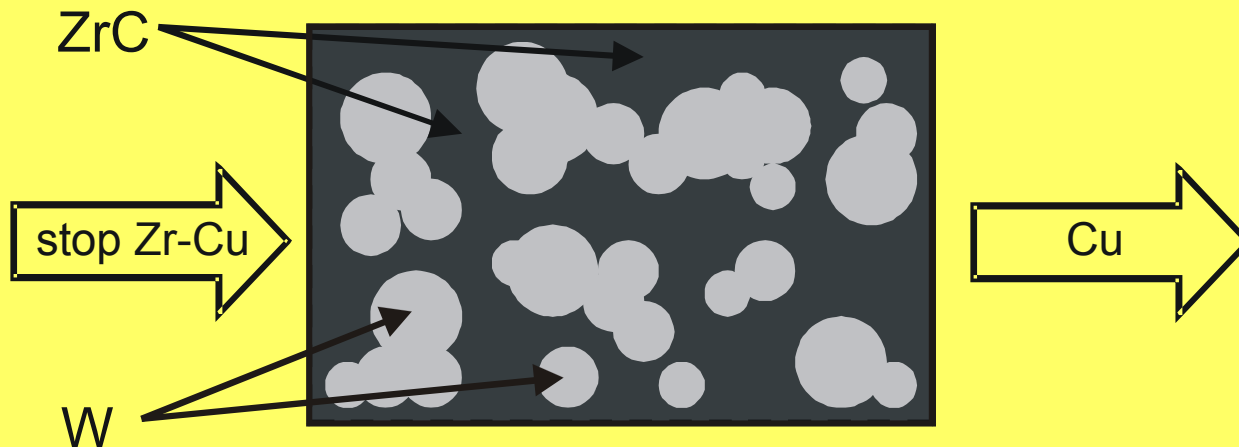


# Kompozyty W-ZrC otrzymane za pomocą metody DCP

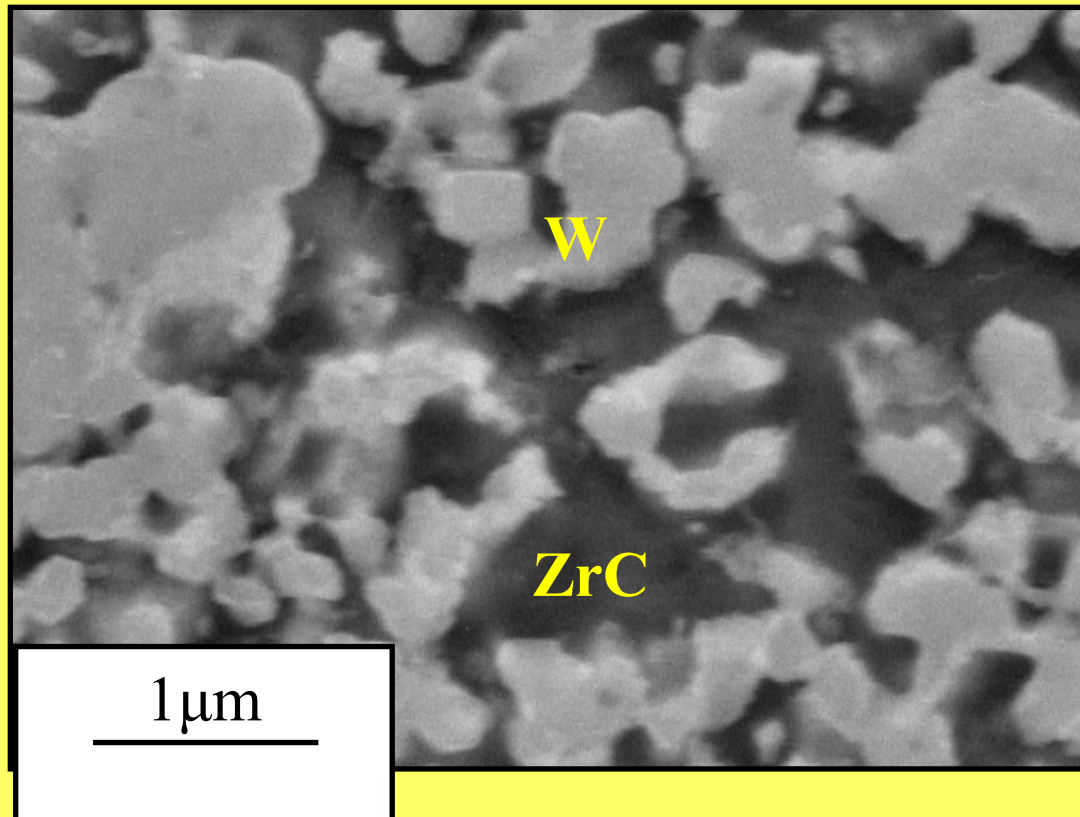
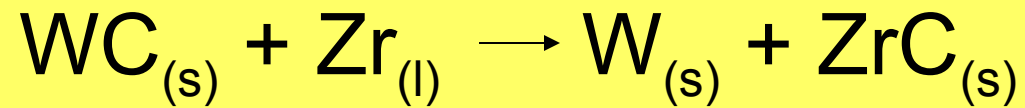
I etap



II etap



# Kompozyty W-ZrC otrzymane za pomocą metody DCP

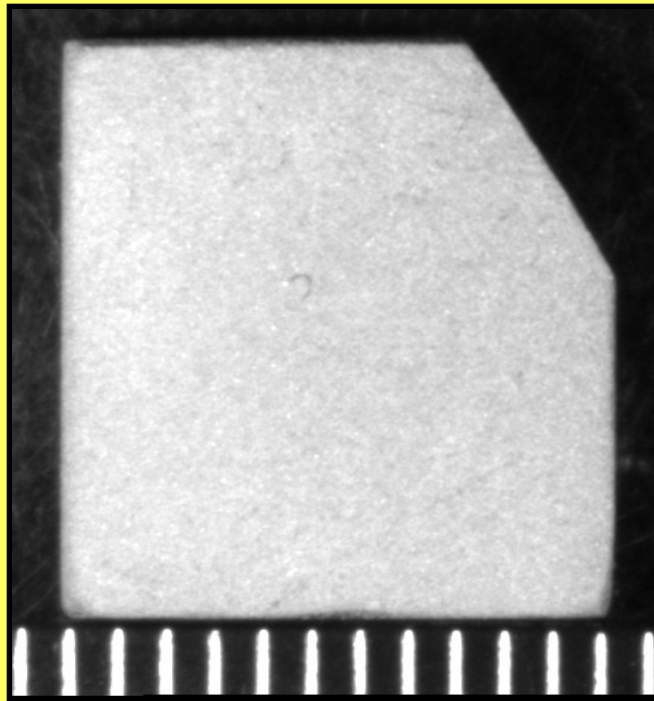


temperatura: 1150 – 1400 °C; czas: 1 – 4 h

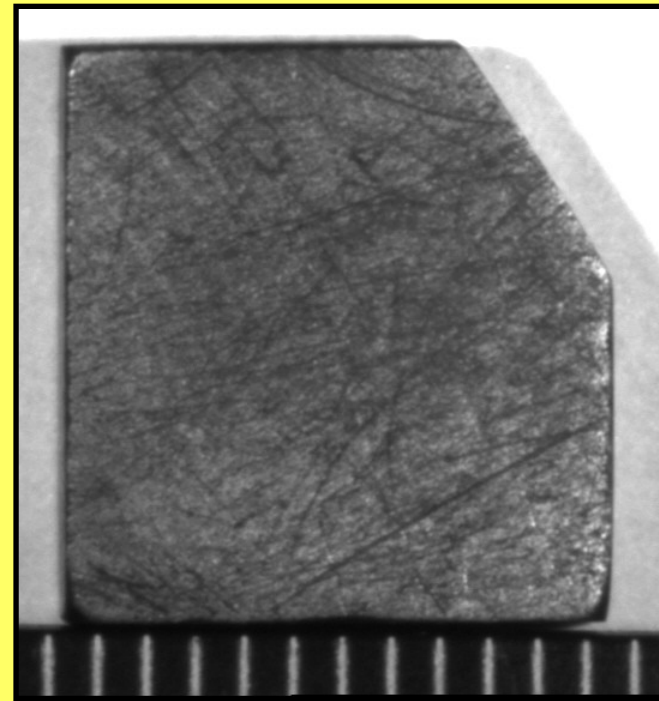


# Kompozyty W-ZrC otrzymane za pomocą metody DCP

Przed reakcją



Po reakcji



5 mm

zmiana wymiarów liniowych: 0,8 %  
zmiana objętości: 1,6 %

# Badania mechanizmu formowania kompozytów W-ZrC

## **MATERIAŁY:**

WC, czystość 99.5 %, < 1 μm, Zr, czystość 99.6 %, Cu, czystość 99.9 %, Ar, czystość 99.998 %,

## **PRZYGOTOWANIE FORMY WSTĘPNEJ WC:**

WC prasowanie formy wstępnej, 300 MPa, 1 min,

Ogrzewanie: 400 °C, 4 h w argonie,

Wstępne spiekanie: 1400 °C, 4 h w argonie,

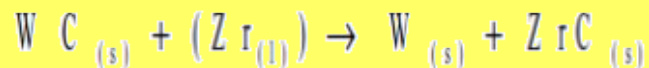
Prasowanie izostatyczne na gorąco: 1850 °C, 1 h, 70 kPa w argonie,  
1850 °C, 1 h, 210 MPa w argonie,

Polerowanie, do 0.25 μm na pastach diamentowych,

## **PRÓBKI WC:**

11 mm średnicy, 99 % teoretycznej gęstości,

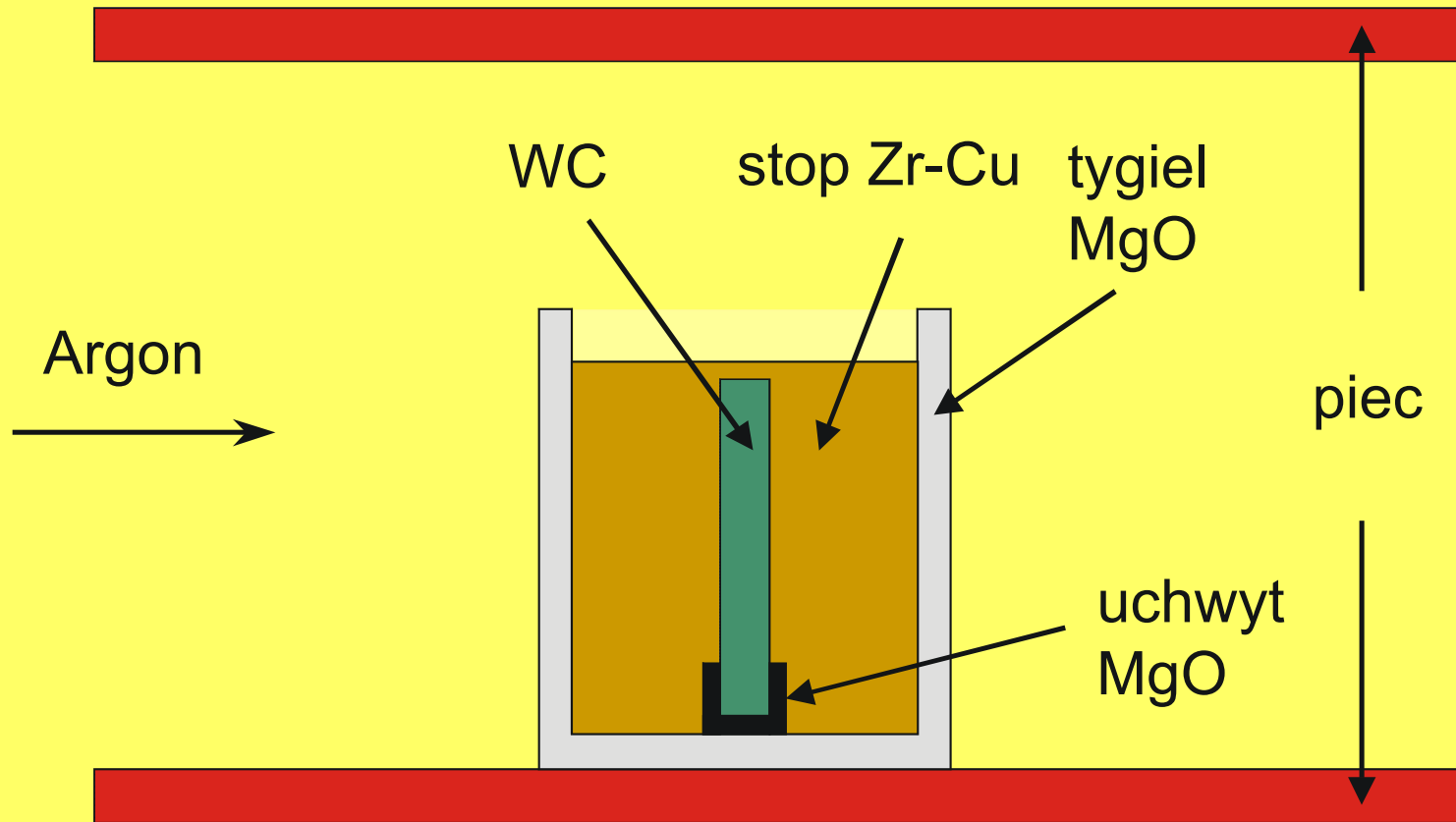
## **REAKCJE PRZEMIESZCZENIA:**



Temperatury: 1150 – 1400 °C,

Czas: 1.5 – 24 h,

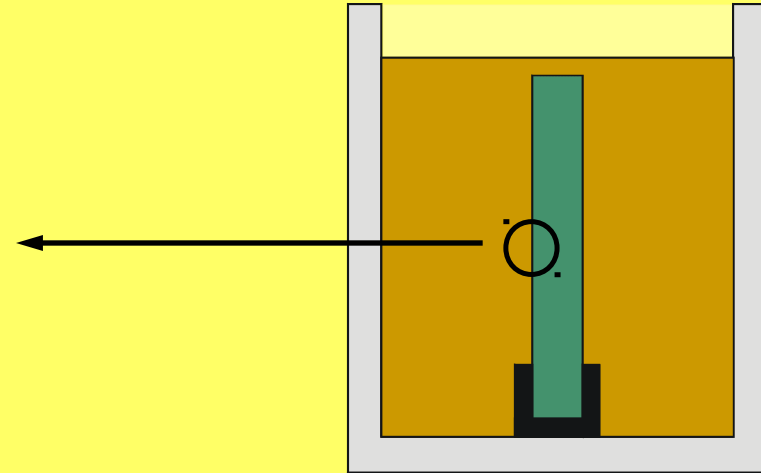
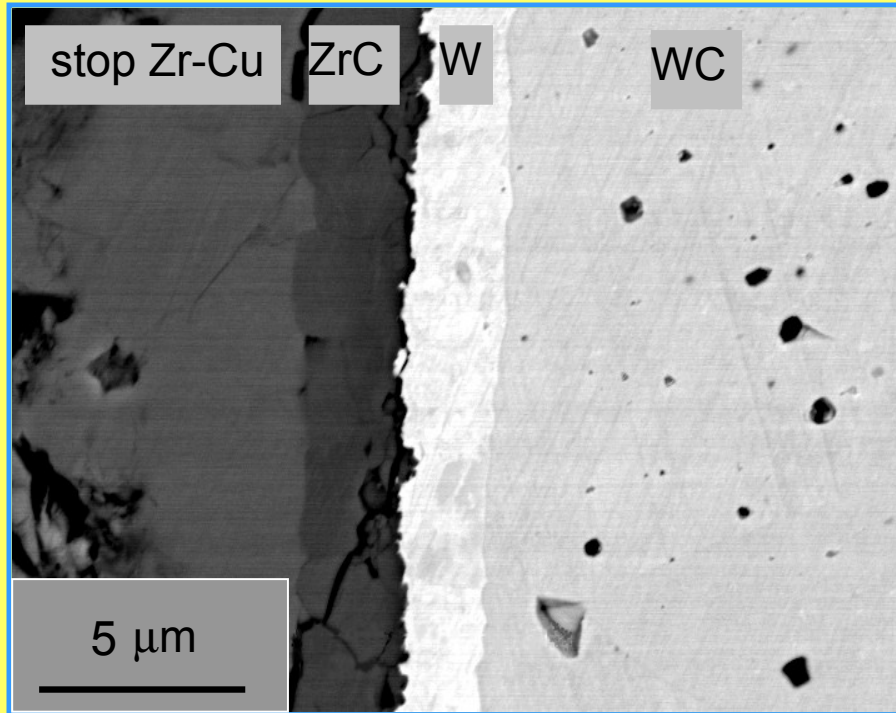
# Badania mechanizmu formowania kompozytów W-ZrC



temperatura: 1150 °C – 1400 °C

czas: 1,5 – 24 h

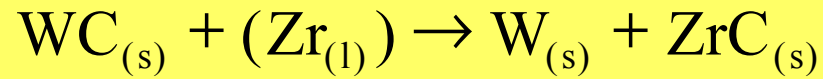
# Badania mechanizmu formowania kompozytów W-ZrC



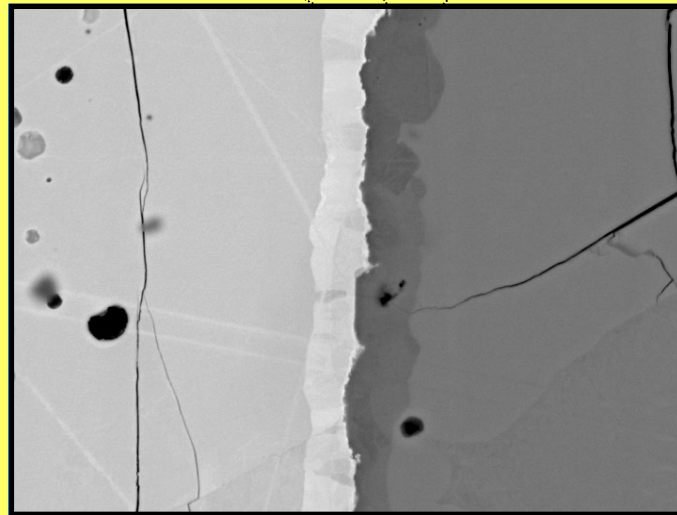
temperatura: 1400 °C

czas: 1,5 h

# Badania mechanizmu formowania kompozytów W-ZrC



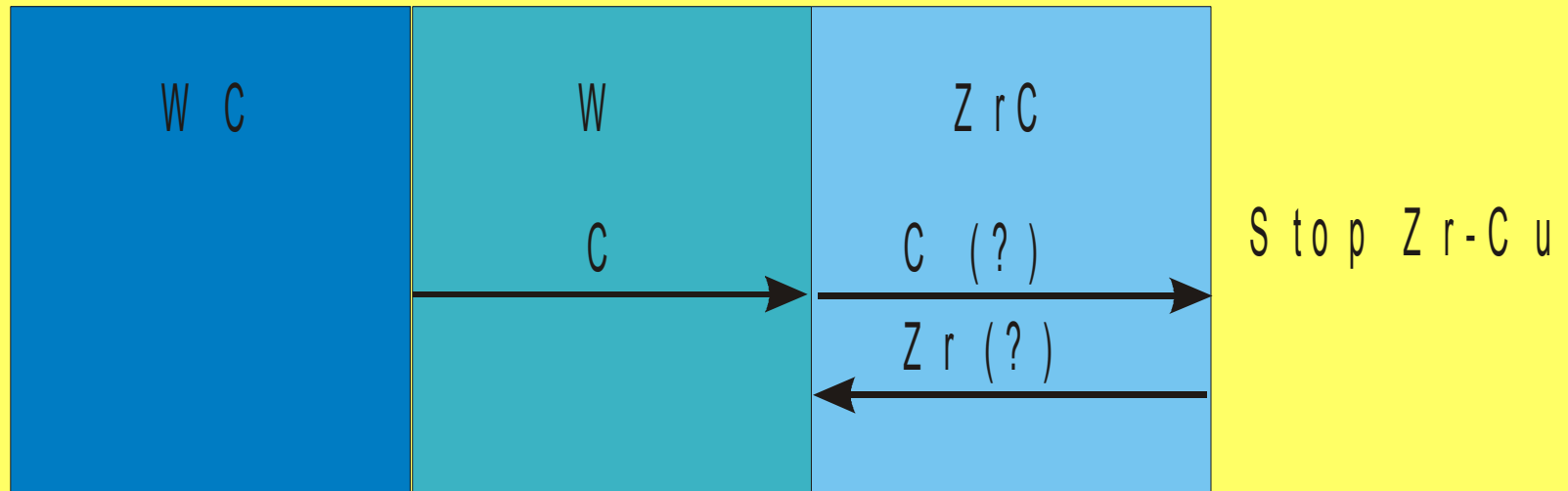
WC	W	ZrC	Zr-Cu
----	---	-----	-------



temperatura: 1300 °C

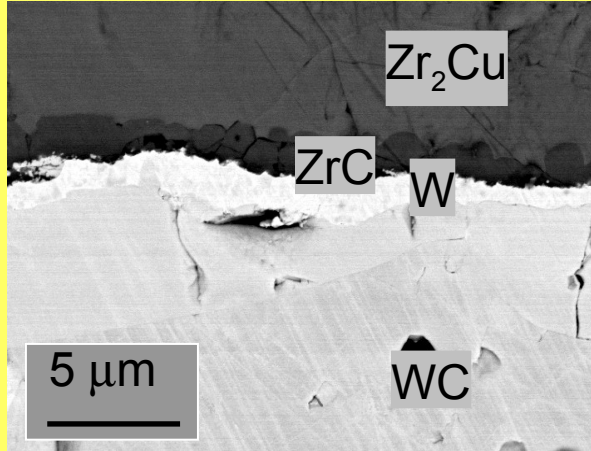
czas: 6 h

# Badania mechanizmu formowania kompozytów W-ZrC

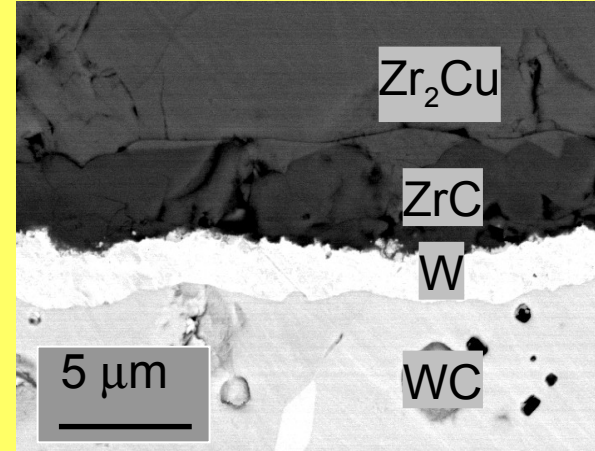


# Badania kinetyki formowania kompozytów W-ZrC

1.5 h

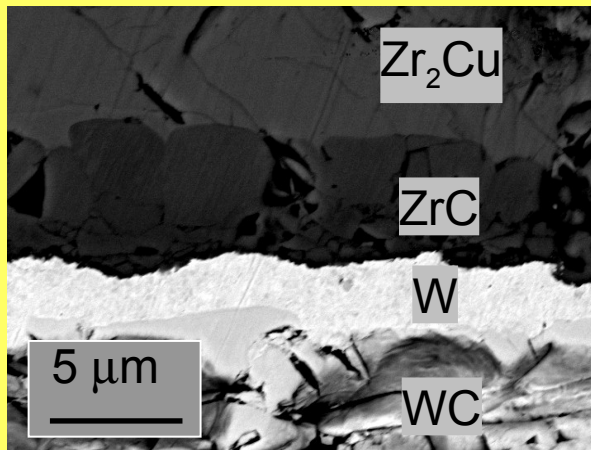


6 h

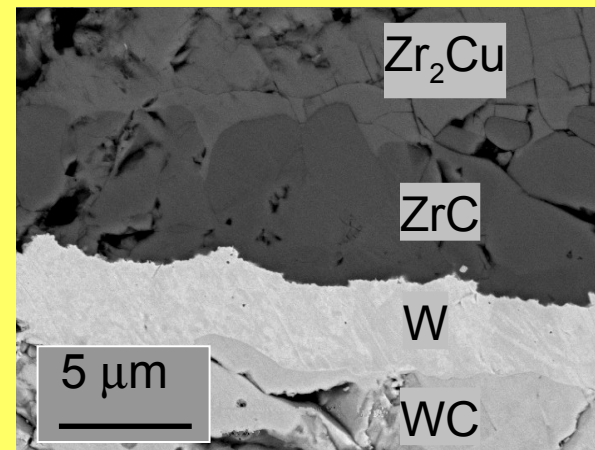


1300 °C

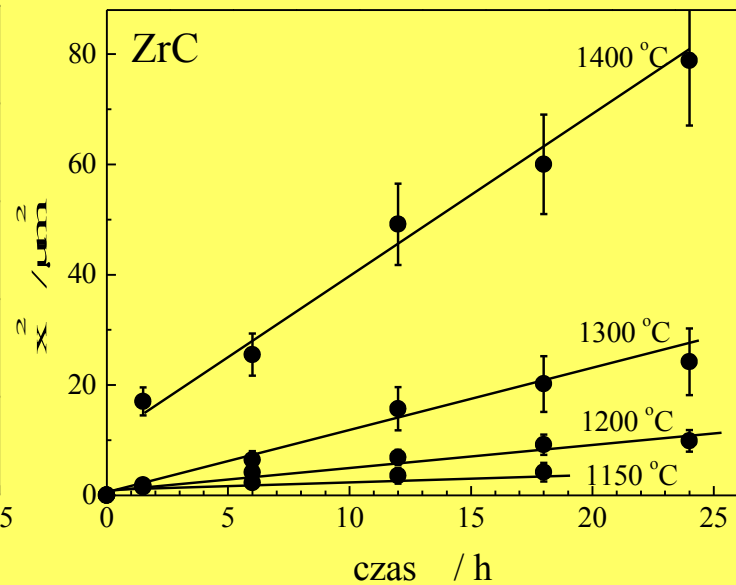
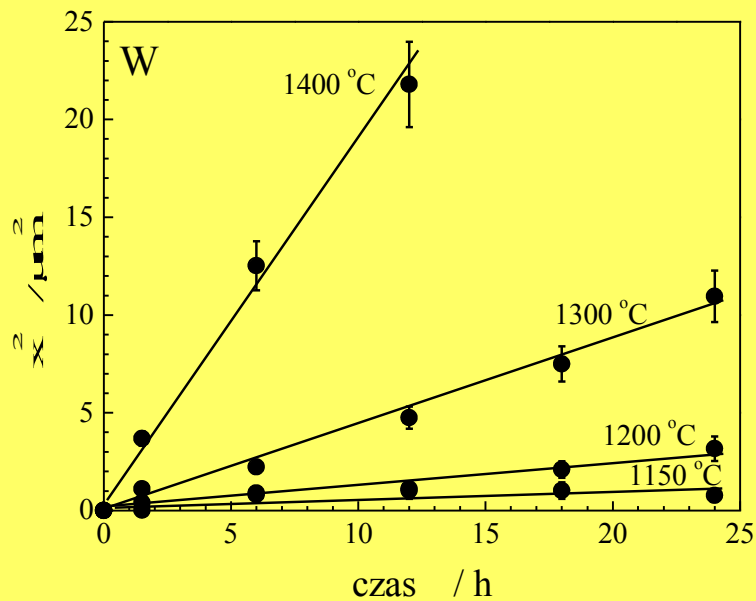
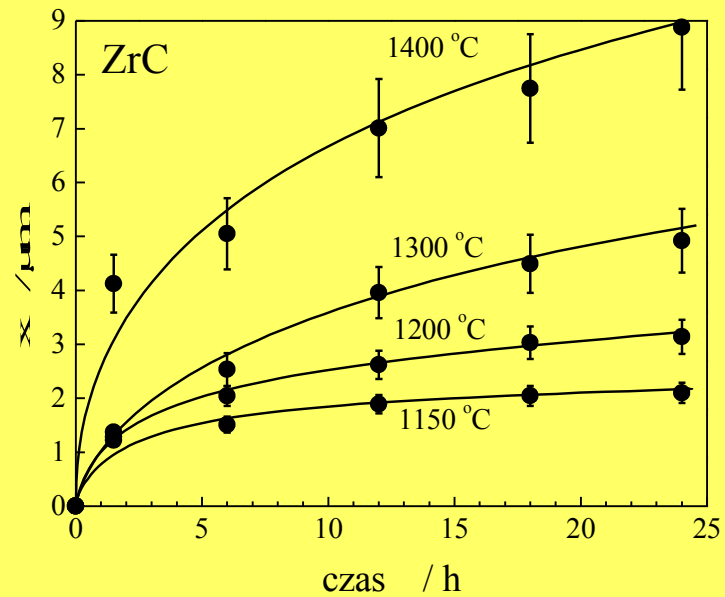
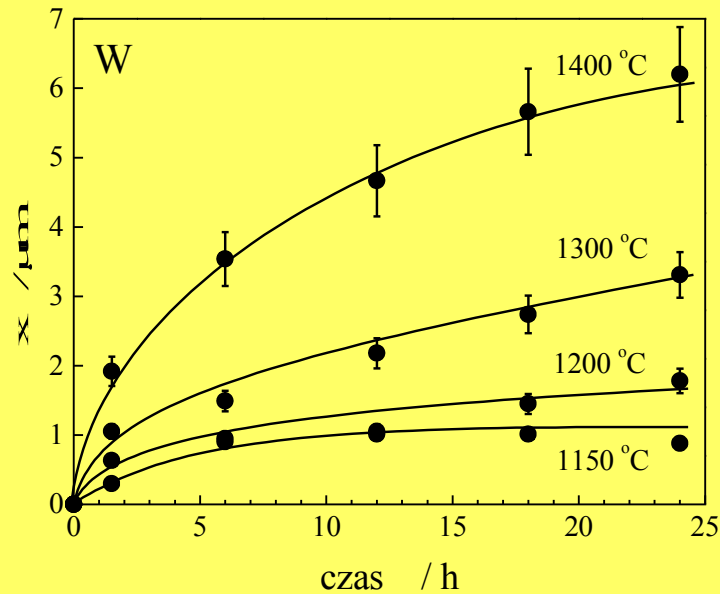
12 h



24 h

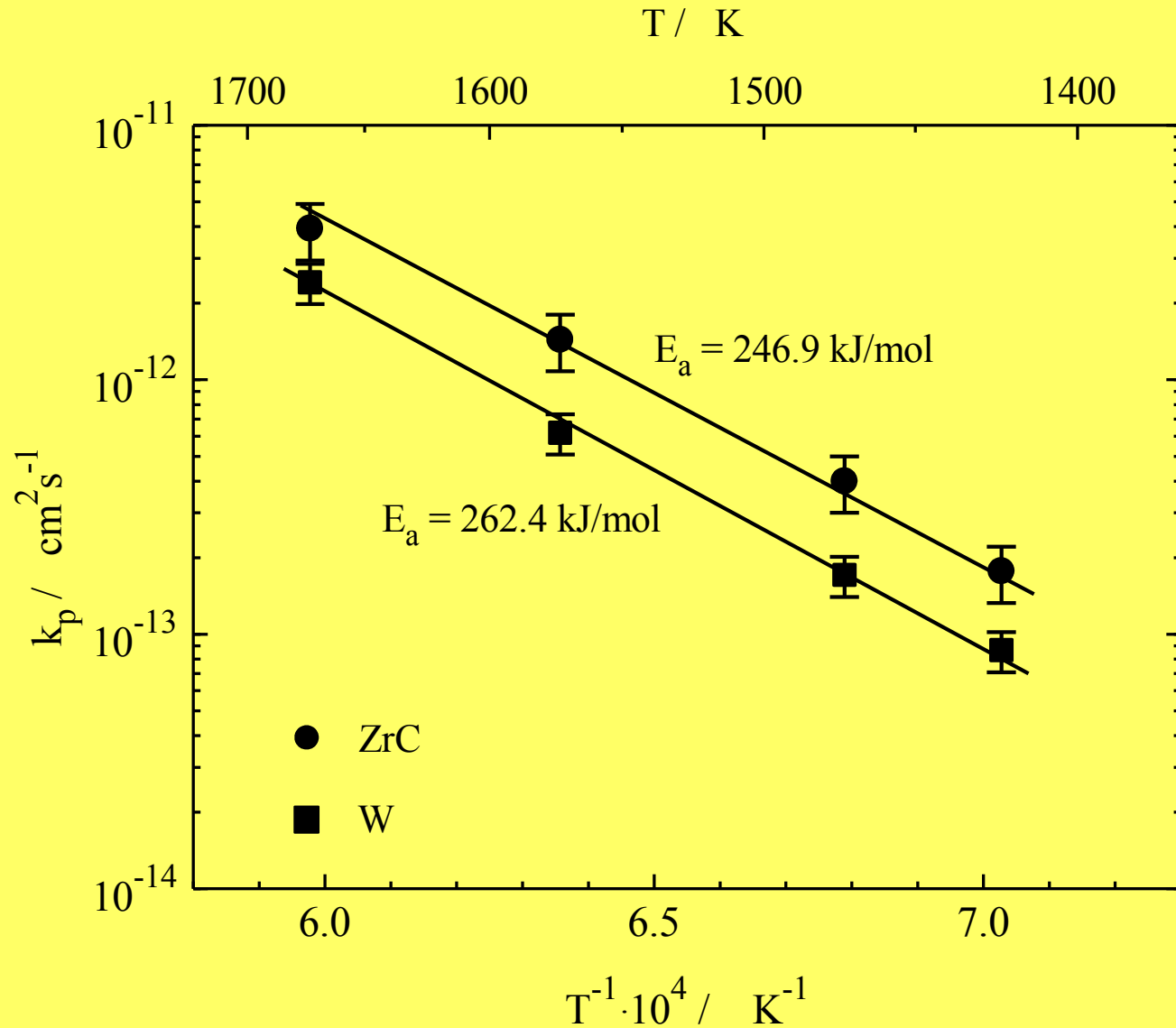


# Badania kinetyki formowania kompozytów W-ZrC





# Badania kinetyki formowania kompozytów W-ZrC



Energia aktywacji, kJ/mol			
reakcji:	dyfuzji własnej		
$W C_{(s)} + Zr_{(l)} \rightarrow W_{(s)} + ZrC_{(s)}$	węgla $C^{14}$ w W-	węgla $C^{14}$ w ZrC	cyrkonu $Zr^{95}$ w ZrC
<b>255</b>	169	<b>288</b>	540
	34 %	<b>13 %</b>	112 %

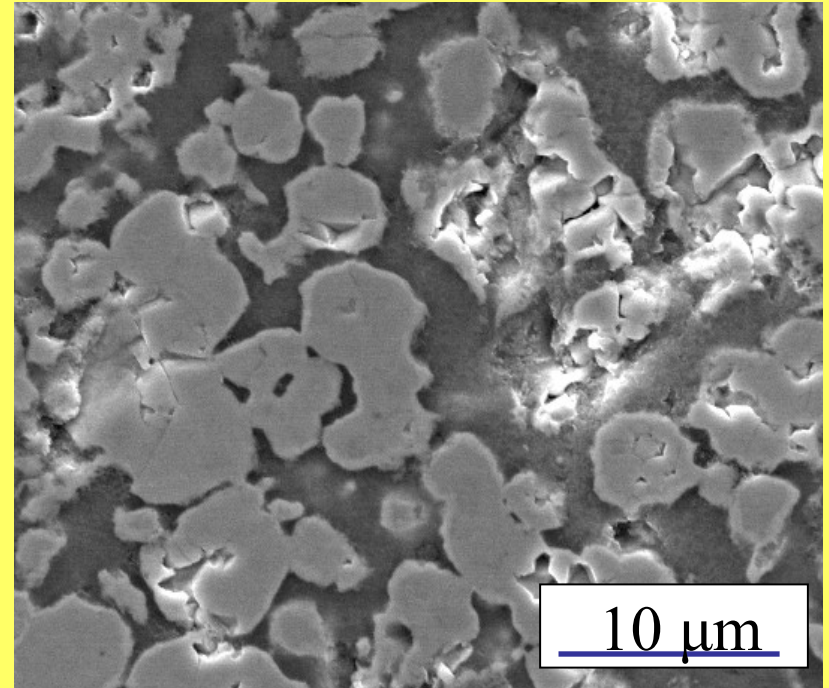
Zakres temperatur badań kinetyki reakcji: 1150-1400 °C

Zakres temperatur badań dyfuzji własnej  $C^{14}$  oraz  $Zr^{95}$ : 1000-1500 °C

# Właściwości mechaniczne

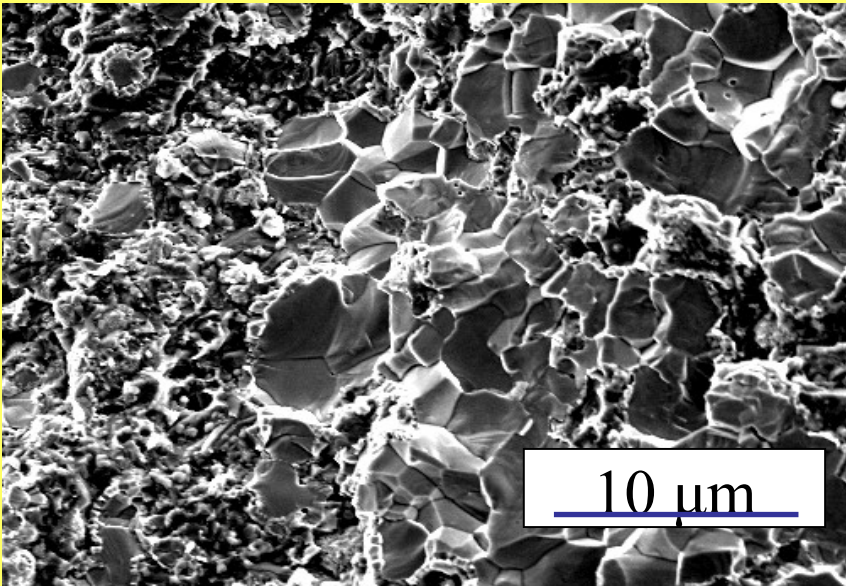
Wytrzymałość na zginanie  
(4-punkt zagięcia, 450°C)

**684.3 ± 154.9 MPa**



## Skład-

- ZrC 37.2 vol%
- WC 37.8 vol%
- W 19.5 vol%
- Cu 5.5 vol%



# Materiały dysz do stałych paliw raketowych

## Typowe parametry gazów wylotowych

- Zakres temperatur 2500° C i prędkości 2500 m/s
- 

Obecny materiał wnętrza dysz:

### Kuty wolfram

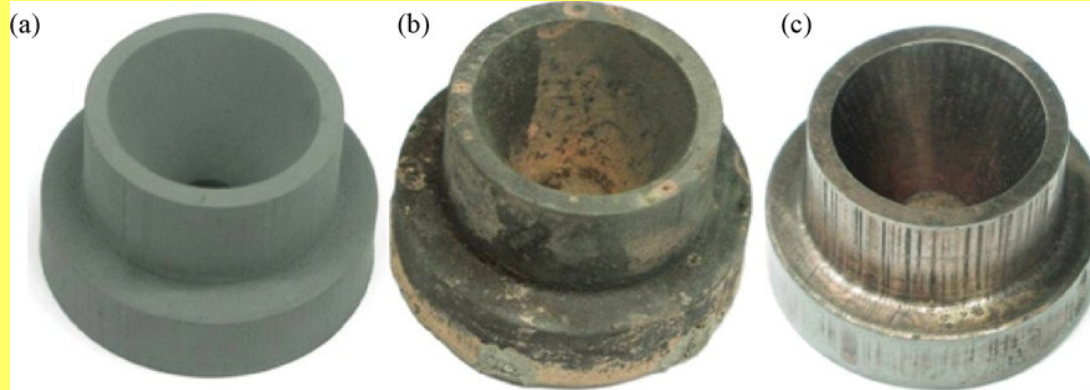
- Wysoka gęstość: 19.3 g/cm<sup>3</sup>
  - Wysokie koszty przetwarzania
  - Temperatura topnienia ~3400° C
- 

Alternatywa materiału do wnętrza dysz:

### Ocena kompozytów ZrC/W PRIMA-DCP

- Gęstość: 12.9 g/cm<sup>3</sup> (50/50 skład)
- Temperatura topnienia ~2800 ° C
- Niższe koszty przetwarzania
- Lepsza odporność na pełzanie

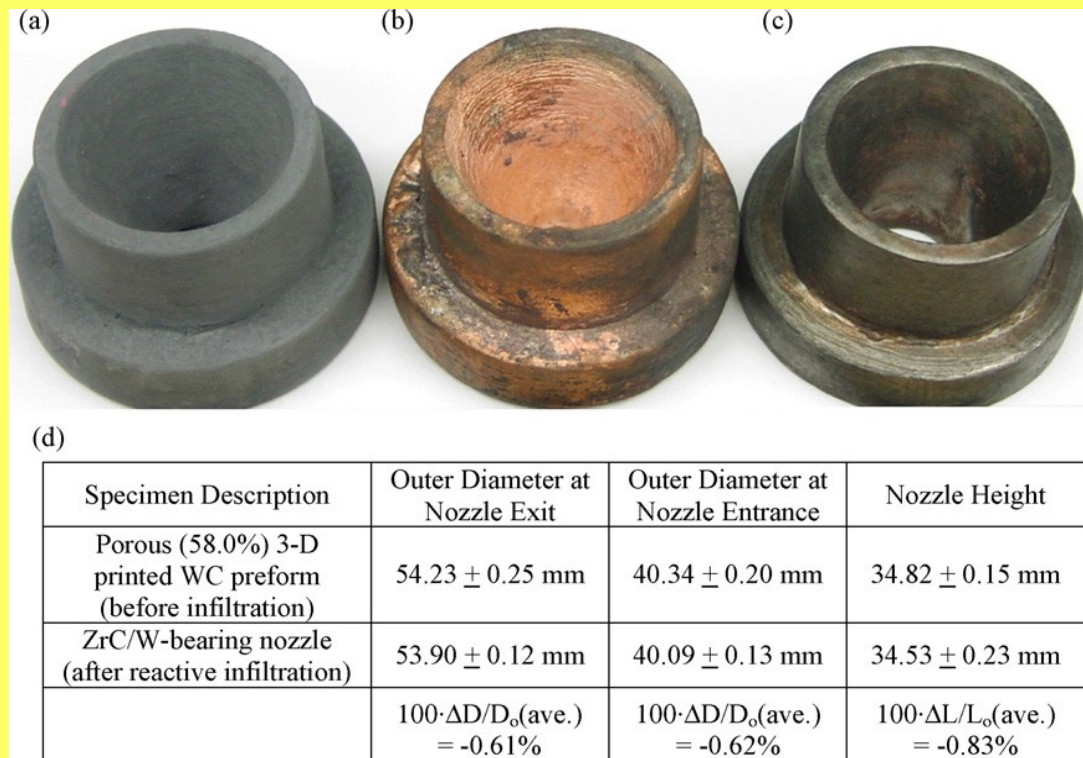




Specimen Description	Outer Diameter at Nozzle Exit	Outer Diameter at Nozzle Entrance	Nozzle Height
Porous (50.0%) CNC-machined WC preform (before infiltration)	$50.65 \pm 0.09$ mm	$37.50 \pm 0.08$ mm	$32.13 \pm 0.22$ mm
ZrC/W-bearing nozzle (after reactive infiltration)	$50.32 \pm 0.16$ mm	$37.23 \pm 0.07$ mm	$32.00 \pm 0.30$ mm
	$100 \cdot \Delta D / D_o(\text{ave.}) = -0.65\%$	$100 \cdot \Delta D / D_o(\text{ave.}) = -0.72\%$	$100 \cdot \Delta L / L_o(\text{ave.}) = -0.40\%$

Fotografie optyczne trzech raketowych dyszo-kształtnych próbek na różnych etapach wytwarzania:

- (a) porowate, sztywne formy wstępnej WC przygotowywane przez prasowanie jednoosiowe mieszanki WC / środek wiążący (octan amonu), wypalenie spoiwa, częściowe spiekanie w temperaturze  $1450^\circ\text{C}$  przez 4 h, a następnie obróbka CNC,
- (b) i (c) ZrC/W-nośne dyszo-kształtne próbki przygotowywanych przez zanurzenie obrabianych metodą CNC, porowatych form wstępnych WC w płynnym  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  w  $1150^\circ\text{C}$  przez 30 min, a następnie dalszą reakcją w temperaturze wyższej od temperatury płynu, w  $1300^\circ\text{C}$  przez 2h. Reszta bogata w przylegający metal Cu na powierzchniach próbek w (b) usunięta jest z próbki przedstawionej w (c).
- (d) Pomiar wymiarów reaktywnie-infiltrowanych dysz w (c) przed i po infiltracji.



Fotografie optyczne trzech rakietowych dyszo-kształtnych próbek drukowanych 3D na różnych etapach wytwarzania:

(a) porowate, sztywne formy wstępne WC wytwarza się przez drukowanie 3D, po którym następuje wypalenie spoiwa i częściowe spiekanie w temperaturze  $1400^\circ\text{C}$  przez 2 h, a następnie  $2100^\circ\text{C}$  przez 4 godziny.

(b) i (c) ZrC/W-nośne dyszo-kształtne próbki przygotowywanych przez zanurzenie drukowanych 3D, porowatych form wstępnych WC w płynnym  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  w  $1150^\circ\text{C}$  przez 30 min, a następnie dalszą reakcją w temperaturze wyższej od temperatury płynu, w  $1300^\circ\text{C}$  przez 2h. Reszta bogata w przylegający metal Cu na powierzchniach próbek w (b) usunięta jest z próbki przedstawionej w (c).

(d) Pomiar wymiarów reaktywnie-infiltrowanych dysz w (c) przed i po infiltracji.



(a)

5 cm



(c)



(b)



(d)

Fotografie dysz będących na różnych etapach produkcji

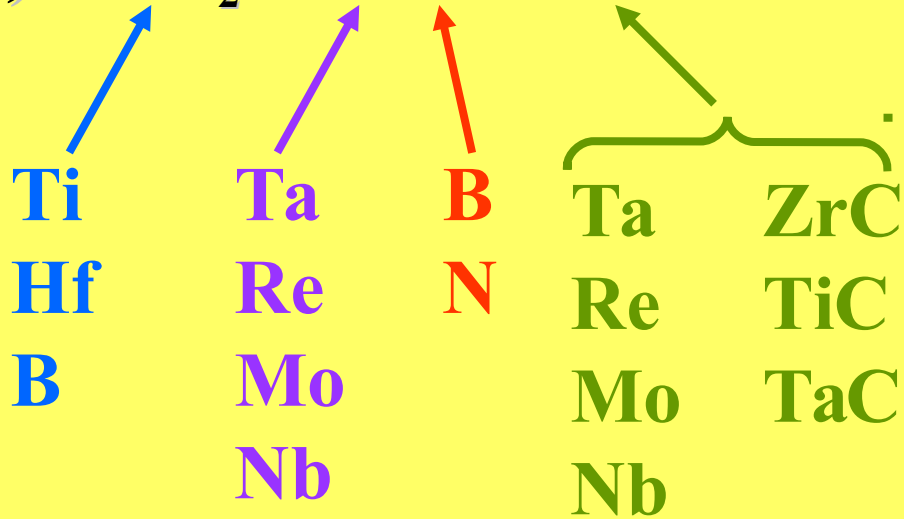
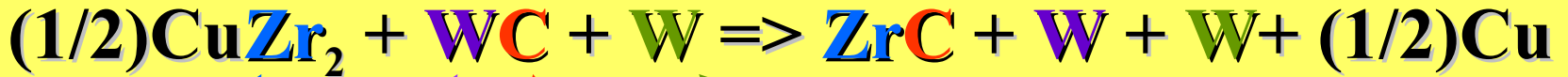
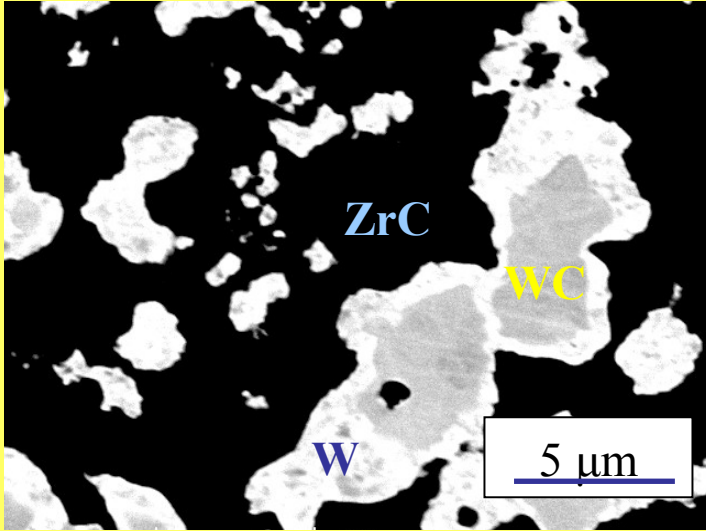
(a)porowata dysza z WC po procesie prasowania (porowatość - 52%),

(b)dysza po procesie reaktywnej infiltracji ciekłego stopu  $Zr_2Cu$

(I etap: zanurzenie przez 10 min., temperatura 1200 °C; II etap: ogrzewanie w 2°C/min do 1300 °C),

(c), (d) dysza po usunięciu nadmiaru zestalonego metalu na powierzchni dyszy przez polerowanie.

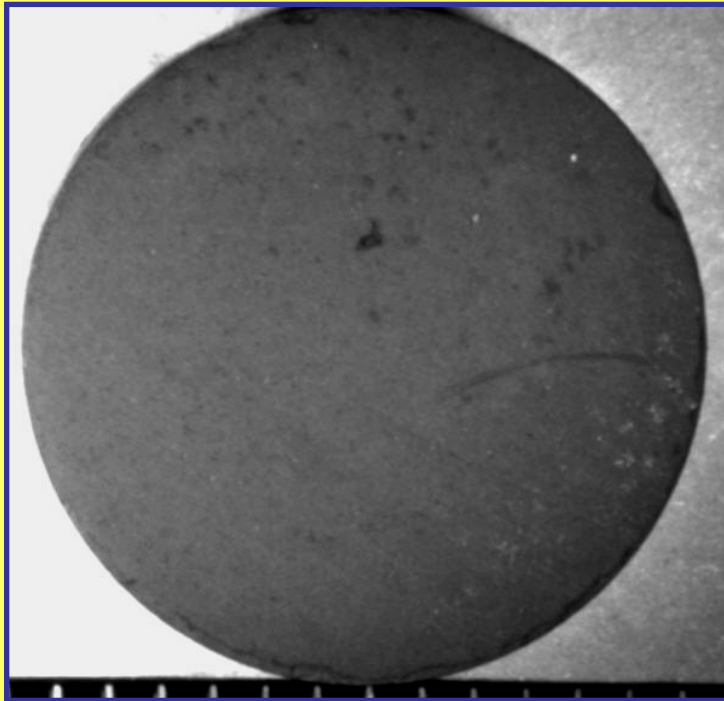
# Kompozyty otrzymane metodą DCP



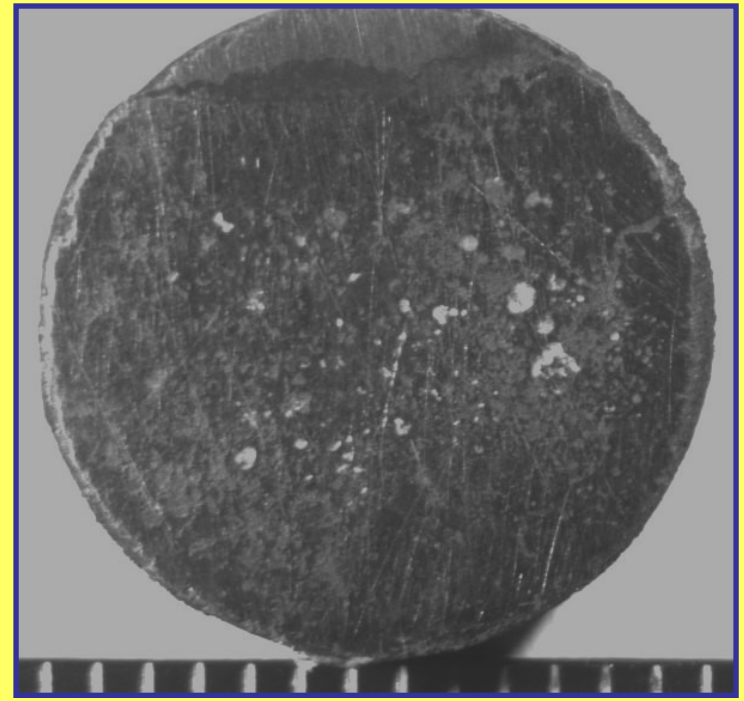


# Kompozyt $ZrB_2/W$

Przed reakcją



Po reakcji



5 mm

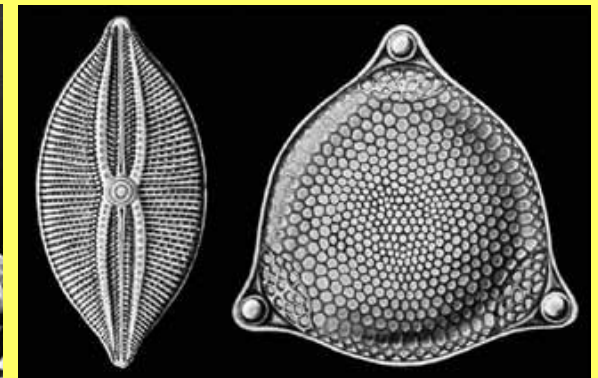
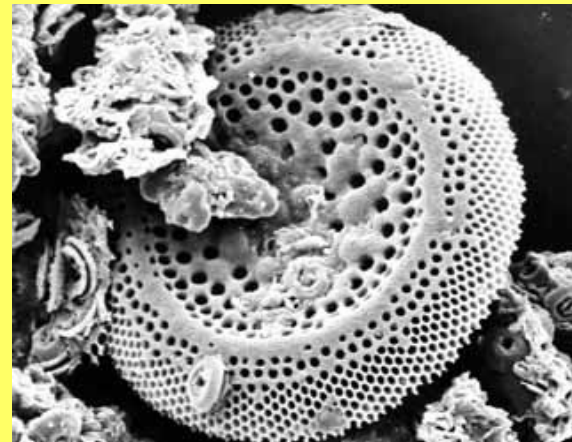
**zmiana wymiarów (pojedyncza próbka)**

liniowo: 0.35 %

objętościowo: 0.9%

# Okrzemki

Okrzemki są to jednokomórkowe mikroglony, które tworzą sztywne ściany komórkowe (pancerzyki), składające się z amorficznej krzemionki.



# Okrzemki

Okrzemki to jednokomórkowe glony planktonowe, które zamieszkują szeroki zakres środowisk wodnych. Okrzemki posiadają sztywne ścianki komórkowe (pancerzyki), które składają się z nanoporowatych sieci 3-D o wzajemnie połączonych nanocząsteczkach krzemionki. Panczerzyki poszczególnych gatunków okrzemek mogą posiadać maksymalne rozmiary w zakresie od  $<1$  to  $>102$   $\mu\text{m}$ , chociaż wiele gatunków tworzy panczerzyki, które mają kilkadziesiąt mikrometrów lub mniejsze rozmiary. Każdy gatunek okrzemek tworzy, nanostrukturyzowany panczerzyk z określoną (genetycznie skierowaną) morfologią 3-D. Można znaleźć ogromną różnorodność kształtów panczerzyków wśród oszacowanych  $10^4$ - $10^5$  istniejących gatunków okrzemek. Z hodowli na dużą skalę danego gatunku okrzemek można uzyskać olbrzymią ilość panczerzyków na bazie krzemionki, cechujących się taką samą morfologią.

# Okrzemki – potencjalne zastosowania

- medycyna (np. kapsułki do podawania leków, czujniki in vitro, membrany do oczyszczania chemicznego),
- telekomunikacja (np. czujniki optyczne, napędy, soczewki),
- transport (np. składniki katalityczne, czujniki, zawory do samolotów i samochodów),
- robotyka (np. samodzielne urządzenia zmontowane, czujniki on-line, mikroroboty).

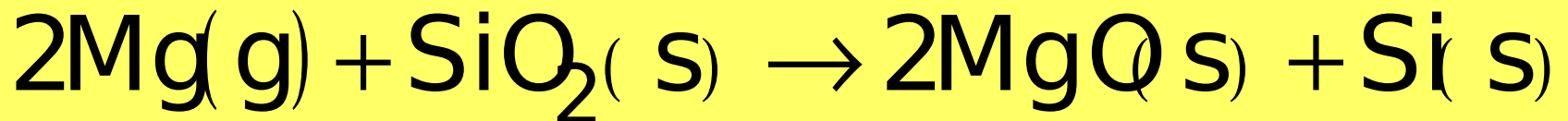
# Okrzemki

Do wytworzenia porowatej repliki pancerzyków okrzemkowych 3D, złożonych z nanocząstek metali szlachetnych (Ag, Au, Pd) zastosowano osadzanie bezprądowe. Pomimo, że bezpośrednio bezprądowe osadzanie powłok metalu szlachetnego na pancerzyki okrzemek krzemionkowych jest hamowane przez izolacyjny charakter krzemionki, zostało ono pomyślnie zastosowane do nakładania powłok z platyny, złota, miedzi i niklu na porowaty krzem.

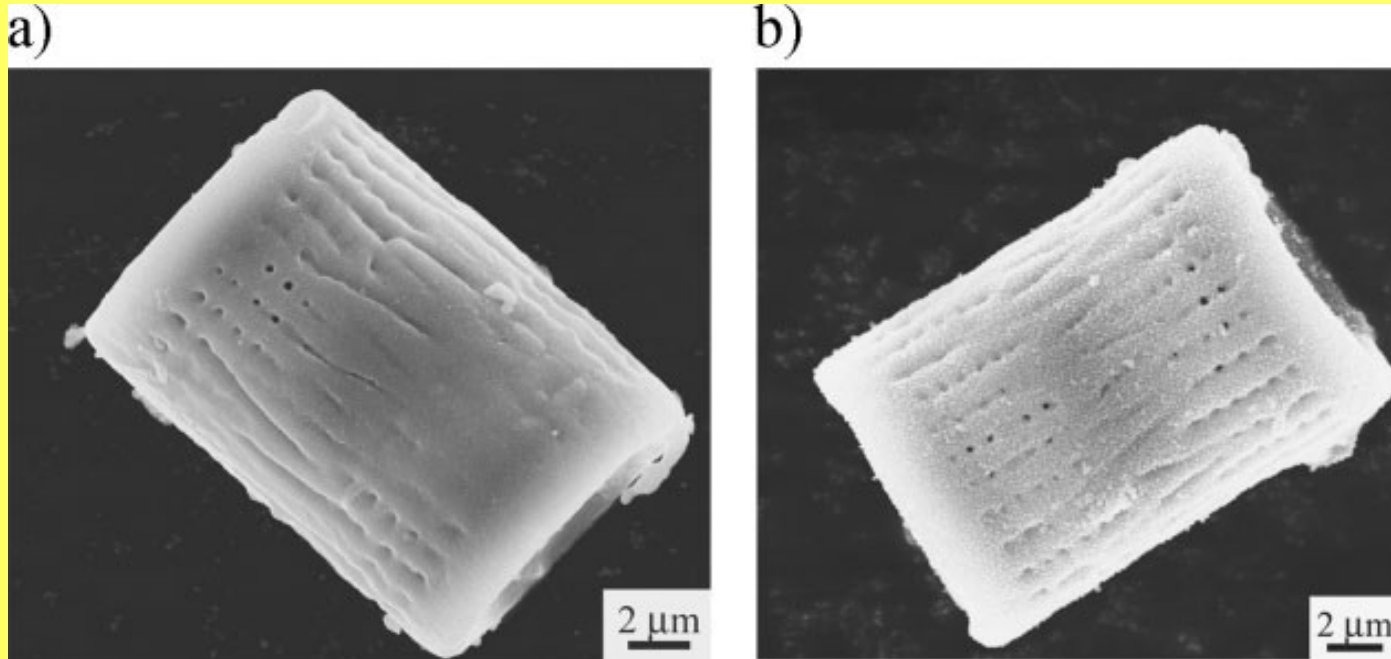
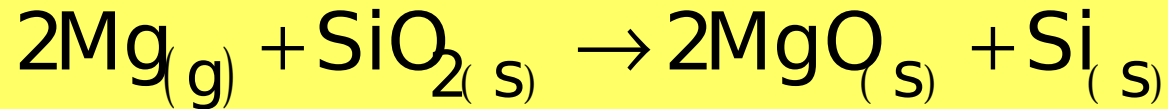
## Dwuetapowy proces osadzania

- i) przekształcenie replik pancerzyków krzemionkowych w repliki z porowatego krzemu,
- ii) **osadzanie bezprądowe** metali szlachetnych w / na porowatych powierzchniach krzemowych, a następnie selektywne rozpuszczanie krzemowego szablonu.

Cylindryczne pancerzyki okrzemek krzemionkowych *Aulacoseira* (otrzymane jako ziemia okrzemkowa) wystawiono na działanie magnezu w fazie gazowej aby umożliwić następującą **reakcję utleniania-redukcji**:



# Okrzemki



Mikrofotografie replik pancerzyka krzemkowego zsyntetyzowanego w reakcji krzemionki na bazie pancerzyków krzemkowych *Aulacoseira* z  $\text{Mg}_{(g)}$ :

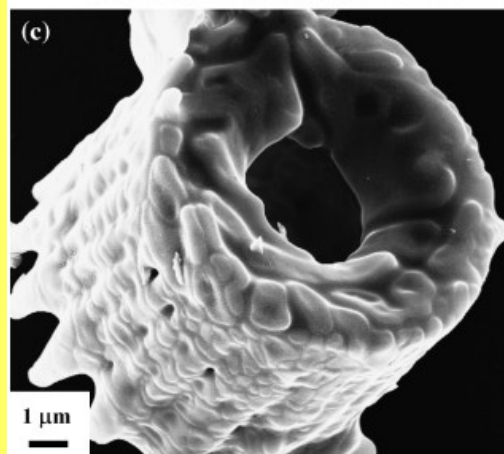
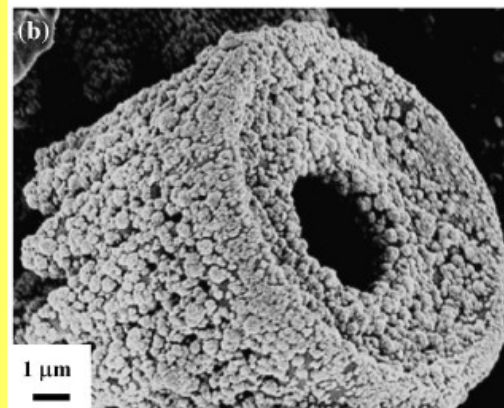
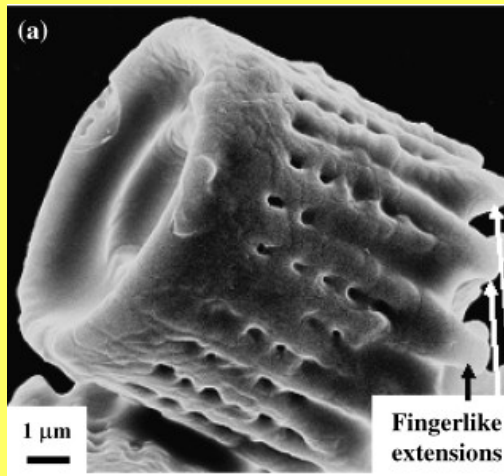
a) 650 °C przez 2,5 h

b) 900 °C przez 1,5 h, a następnie selektywnego rozpuszczania produktu z MgO w roztworze 1M HCl przez 4 h w temperaturze pokojowej.

# Okrzemki

Table 1. Examples of other thermodynamically favored gas/silica reactions.

Gas/silica reaction [a]	Reaction temperature [°C]	Pressure of reactant gas [b] [torr]	Free energy of reaction [c] [kJ/mol]
1) $4/3\text{AlF}_{3(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow 2/3\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + \text{SiF}_{4(g)}$	1150	101	-78.2
2) $2\text{Ca}_{(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow 2\text{CaO}_{(s)} + \{\text{Si}\}$	1200	100	-354.0
3) $4/3\text{FeF}_{3(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow 2/3\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{SiF}_{4(g)}$	800	140	-55.7
4) $4\text{Li}_{(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}_{(s)} + \{\text{Si}\}$	1100	106	-246.0
5) $4/5\text{NbF}_{5(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow 2/5\text{Nb}_2\text{O}_{5(s)} + \text{SiF}_{4(g)}$	900	[d]	-74.1
6) $2\text{Sr}_{(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow 2\text{SrO}_{(s)} + \{\text{Si}\}$	1150	102	-275.6
7) $4/5\text{TaF}_{5(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow 2/5\text{Ta}_2\text{O}_{5(s)} + \text{SiF}_{4(g)}$	900	[d]	-80.4
8) $\text{TiF}_{4(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{TiO}_{2(s)} + \text{SiF}_{4(g)}$	900	[d]	-68.9
9) $\text{ZrF}_{4(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{ZrO}_{2(s)} + \text{SiF}_{4(g)}$	900	667	-94.0

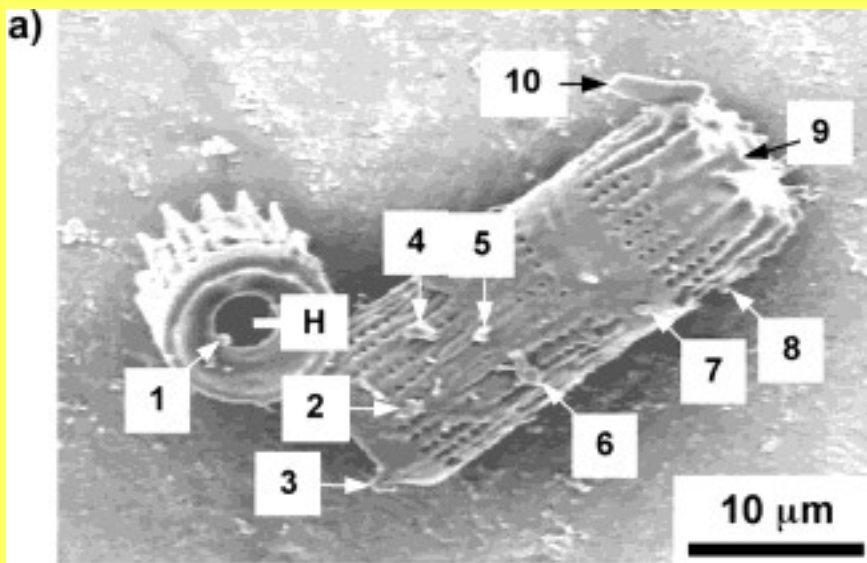


## Mikrofotografie:

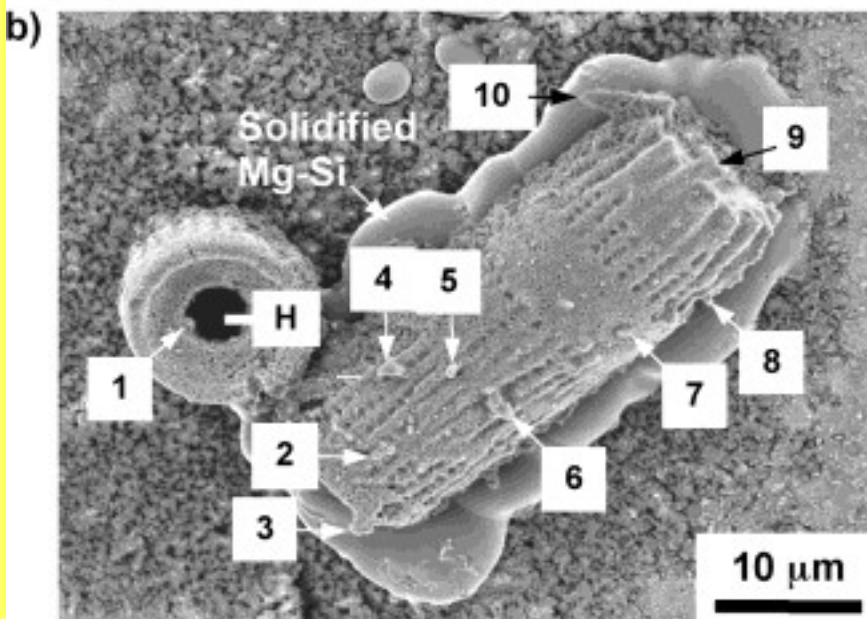
- (a) wyjściowego pancerzyka krzemkowego na bazie krzemionki,
- (b) pancerzyk powlekany nanocząstkami tlenkami cynku i manganu zsyntetyzowany przez wystawienie na działanie roztworu prekursora i octanu, a następnie wypalania w temperaturze 700 °C przez 4 h,
- (c) pancerzyk domieszkowany manganem, powlekany  $Zn_2SiO_4$  wytworzony przez wypalanie pancerzyków powlekanych tlenkami manganu i cynku w temperaturze 1050 °C przez 4 godziny.

Y. Cai, M. B. Dickerson,  
M. S. Haluska, Z. Kang,  
C. J. Summers, K. H.  
Sandhage, J. Am.  
Ceram. Soc., 90 [4]  
1304–1308 (2007)

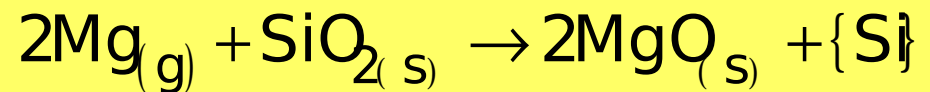




Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego tych samych pancerzyków *Aulacoseira*:  
 a) przed i b) po reakcji z  $Mg_{(g)}$  przez 4 h w temperaturze  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Dziesięć specyficznych wypukłości widocznych przed i po reakcji, razem z większym otworem (H) i drobniejszymi porami i grzbietami na powierzchniach pancerzyków. Zestalony  $Mg \pm Si$  jest produktem reakcji zredukowanego krzemu z  $Mg_{(g)}$ .



K. H. Sandhage, M. B. Dickerson, P. M. Huseman, M. A. Caranna, J. D. Clifton, T. A. Bull, T. J. Heibel, W. R. Overton, M. E. A. Schoenwaelder, *Adv. Mater.* 2002, 14, No. 6, March 18

## Podsumowanie

Proces DCP umożliwia wytwarzanie nowej generacji gęstych kompozytów materiał ceramiczny/metal wysokotopliwy bez konieczności stosowania **wysokiej temperatury** lub **wysokociśnieniowego zagęszczania** albo kompleksowej obróbki skrawaniem, jest więc bardzo atrakcyjny dla produkcji masowej w wielu gałęziach nowoczesnego przemysłu.