

Materialy specjalne III

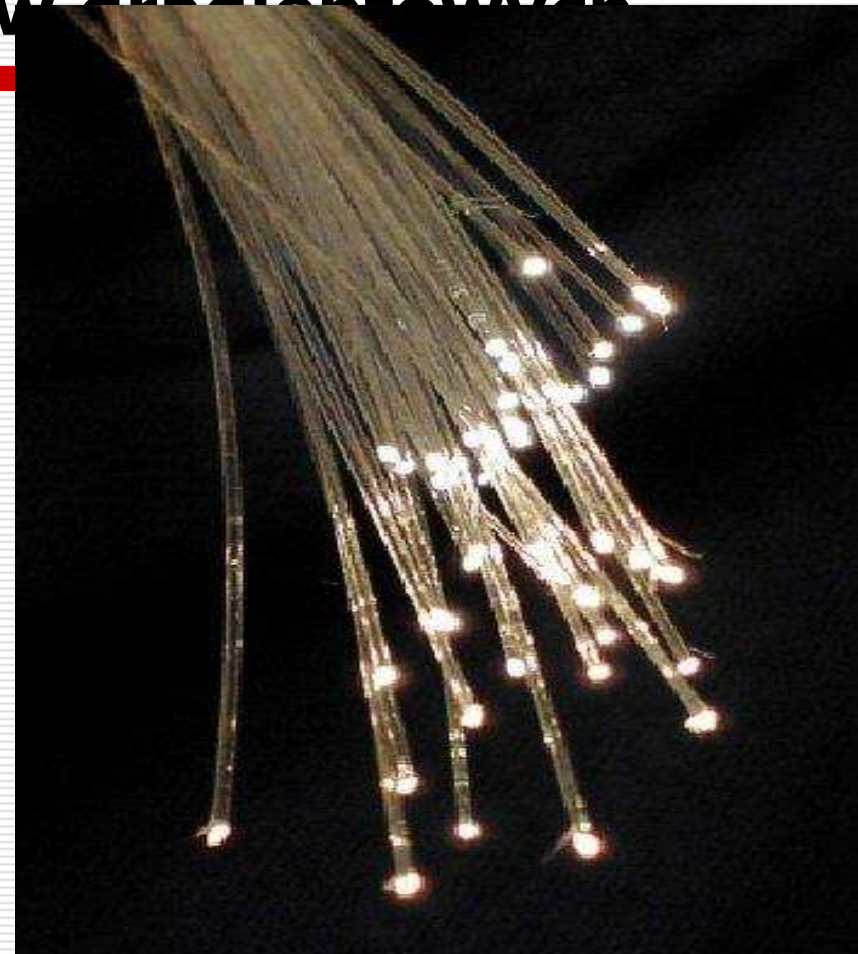
Materialy gradientowe

Materialy porowate

-
- **Tworzywa gradientowe** (*Functionally Gradient Materials- FGMs*), są to materiały, w których, wzdłuż co najmniej jednego określonego kierunku, uzyskano w sposób celowy ciągłą zmianę właściwości użytkowych i/lub konstrukcyjnych w wybranym procesie technologicznym. Materiały te znane są od wielu stuleci, choć ich obecna nazwa pojawiła się niedawno.
 - W połowie lat osiemdziesiątych XX wieku, poszukiwano w Japonii tworzywa mogącego stanowić poszycie konstrukcji kosmicznych i lotniczych. Najważniejszym warunkiem, który ten materiał musiał spełniać, była redukcja naprężeń cieplnych wynikających z pracy elementu w gradiencie temperatury rzędu 1300 °C. Dodatkowo wewnątrz kompozytu, przewidziano rozmieszczenie włókien mających za zadanie odprowadzić ciepło, powstające w warunkach pracy elementu, poza strefę roboczą.
 - Zrealizowanie tego celu przez proste naniesienie jednego typu materiału na drugi nie jest łatwe, a ponad to gwałtowna zmiana parametru funkcjonalnego w niektórych zastosowaniach może być niekorzystna. Stopniowe, kontrolowane przejście pomiędzy właściwościami materiałów składowych, umożliwia w miarę pełną adaptację wyrobu do przewidywanych warunków jego eksploatacji. Pozwala to z kolei obniżyć koszty surowcowe oraz nakłady związane z utrzymaniem i konserwacją elementów konstrukcji. Konieczne jednak jest opracowanie ekonomicznego sposobu formowania tego typu tworzyw, decydującego o szerszych możliwościach ich stosowania. Poszukiwanie nowych i adaptacja już znanych technik, ze szczególnym naciskiem na metody niskonakładowe o wysokiej powtarzalności i wydajności, stanowi właśnie obecny kierunek rozwoju prac nad materiałami FGMs.

Zastosowanie tworzyw gradientowych

- Światłowody gradientowe zapewniają dla różnych modów tę samą prędkość rozchodzenia się fali świetlnej wzdłuż kabla, stąd trwają intensywne nad nimi prace badawcze (na zdjęciu przykład wiązki tradycyjnych włókien światłowodowych).
- Możliwości wykorzystania tworzyw gradientowych w technice wydają się być prawie nieograniczone. Istnieje ponad 200 propozycji możliwych zastosowań materiałów z przestrzennym gradientem właściwości, obejmujących aplikacje w przemyśle maszynowym, optycznym, energetycznym, a ~~nawet zastosowania w fizyce jądrowej oraz medycynie.~~



Przykład wiązki tradycyjnych włókien światłowodowych).

Biomateriały

- Jednym z wielu obszarów potencjalnych zastosowań tworzyw z gradientem właściwości jest przemysł biomedyczny. Ceramika z gradientem porowatości, zaprojektowana na wzór żywej tkanki kostnej może służyć do wytwarzania implantów ortopedycznych w chirurgii kostnej.
- Istnieją projekty implantów ortopedycznych wykonanych w układzie hydroksyapatyt/ tytan, w którym bioaktywny hydroksyapatyt odpowiada za mocne połączenie z tkanką organiczną, zaś tytan stosowany jest w części implantu, w której pożądana jest duża stabilność mechaniczna.

Części maszyn

- Również w przemyśle maszynowym tworzywa gradientowe mogą odegrać znaczącą rolę. Przykładem tu niech będzie technologia wytwarzania kół zębatach. Korpus takiego elementu powinien być odporny na obciążenia dynamiczne, natomiast jego powierzchnia musi być twarda i odporna na ścieranie. Obecnie realizuje się to poprzez nawęglanie powierzchni stalowych kół zębatach. Nowym, przyszłościowym rozwiązaniem jest wytworzenie kół zębatach w taki sposób by wewnętrzne warstwy były wykonane z metalu, natomiast warstwy zewnętrzne z twardej ceramiki, połączonej z metalem poprzez warstwy pośrednie.

Sensory

- W silniku turboodrzutowym (na zdjęciu) w komorze spalania występują bardzo agresywne warunki dla pracy materiałów użytych do ich konstrukcji, stąd poszukuje się nowych typów tworzyw np. materiałów z gradientem właściwości.
- W oparciu o koncepcję tworzyw gradientowych powstał również pomysł budowy segmentowych półprzewodnikowych sensorów ciepła. Czujnik taki zbudowany jest z kilku modułów różniących się zależnościami temperaturowo-przewodnikowymi. Dzięki czemu można uzyskać element o wypadkowej charakterystyce prawie niezależnej od temperatury jego pracy, a zmiana przewodności elektrycznej wynika jedynie z ukształtowania profilu warstwy wierzchniej sensora, co pozwala na łatwe monitorowanie temperatury poprzez pomiar napięcia na elektrodach czujnika. Dodatkowo czujnik o takiej budowie może mieć wymiary rzędu kilku dziesiątych milimetra, co umożliwia z kolei jego "wszczepienie" do wnętrza diagnostykowanego elementu np. komory spalania silnika odrzutowego. Zamontowany w ten sposób czujnik jest odporny na działanie agresywnego środowiska i ewentualne uszkodzenia mechaniczne.



Aktywatory

- Kolejne zastosowanie tworzywa gradientowe mogą znaleźć jako piezoelektryczne elementy wzbudzające (ang. *Piezoelectric actuator*). Główną wadą zwykłych piezoelektrycznych elementów wzbudzających jest niska niezawodność, wynikająca z łączenia materiałów o odmiennych właściwościach piezoelektrycznych na drodze klejenia (najczęściej żywicą epoksydową). Właściwości warstwy łączącej sprawiają, iż w warunkach niskiej temperatury będzie ona pękać, a w wyższych temperaturach ulegać nadmiernemu pęcznieniu.
- Trwają badania nad opracowaniem gradientowych piezoelektrycznych elementów wzbudzających w układzie materiałów PZT/ PNN, łączonych dyfuzyjnie.

Gradientowe elementy ogniw paliwowych

- W przypadku stałotlenkowych ogniw paliwowych (ang. *Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs*), problemem jest zachowanie odpowiedniej trwałości ogniwa w wysokiej temperaturze pracy rzędu 950°C , na skutek różnych współczynników rozszerzalności cieplnej poszczególnych jego elementów. Zastosowanie technologii materiałów FGMs, pozwala osiągnąć sprawność nawet o 40% większą w porównaniu do ogniwa paliwowego wykonanego w sposób "klasyczny".

Inne zastosowania

- Tworzywa gradientowe mogą być stosowane jako:
 - warstwy łączące materiały o odmiennych właściwościach,
 - materiały na łopatki turbin,
 - materiały na komory spalania silników odrzutowych,
 - filtry o kontrolowanym gradiencie porowatości, materiały na narzędzia skrawające,
 - elementy laserów półprzewodnikowych GRINSCH (ang. *Graded-Index, Separate Confinent Heterostructure*),
 - soczewki i światłowody gradientowe,
 - elementy panczerzy ochronnych,
 - głowice do odwiertów głębinowych,
 - materiały na bariery cieplne (ang. *Thermal Barrier Coatings*),
 - elementy pomp piezoelektrycznych,
 - warstwy odporne na ścieranie,
 - materiały dla energetyki termojądrowej (projekt *ITER-International Thermonuclear Experimental Reactor*)
 - inne.

Metody formowania tworzyw gradientowych

- W technologii materiałów znanych jest wiele metod formowania, jednak nie każda z nich zapewnia, wymaganą dla materiałów wieloskładnikowych, jednorodność zagęszczenia, powtarzalność oraz wytrzymałość w stanie surowym i po spiekaniu otrzymanego elementu. Specjalne miejsce zajmują techniki formowania tworzyw z przestrzenną transformacją właściwości użytkowych. Metody te muszą umożliwiać kontrolowaną zmianę składu, gęstości itp. wzdłuż określonego kierunku w wyrobie.
- Rozpatrując procesy zachodzące w trakcie formowania wyrobu, można wyróżnić:
 - metody kolejnego nakładania warstw (natryskiwanie plazmowe, laminowanie folii ceramicznych itp.)
 - metody wykorzystujące zjawiska segregacji, zachodzące w początkowo jednorodnym układzie na skutek przyłożenia zewnętrznych sił (osadzanie sedymentacyjne, osadzanie elektroforetyczne itp.)
 - metody infiltracji (infiltracja porowatego preformu ciekłym metalem czy też jego infiltracja z fazy gazowej itp.)

Natryskiwanie plazmowe

- Jedną z wielu technik wytwarzania materiałów gradientowych jest natryskiwanie plazmowe. Metoda ta polega na wprowadzeniu w strumień plazmy, najczęściej proszkowego materiału, gdzie następuje jego nadtopienie (lub całkowite stopienie), po czym zostaje on z dużą prędkością naniesiony na podłoże.
- Istnieją dwie zasadnicze możliwości prowadzenia procesu natryskiwania. Pierwsza polega na wykorzystaniu jednego palnika, do którego wprowadzana jest stopniowo zmieniana mieszanina proszków. W drugim wariantcie, wykorzystuje się system palników, z których każdy zasilany jest innym proszkiem.

Nakładanie laserowe

- Kolejną metodą otrzymywania tworzyw FGM jest technika spiekania laserowego połączona ze zintegrowanym systemem dozowania proszków (ang. *Laser cladding*). W metodzie tej mieszanina proszków, dostarczana jest poprzez układ zasilający precyzyjnie do miejsca syntezy, w którym poddawana jest działaniu strumienia laserowego.
- Możliwe jest wytwarzanie tą techniką elementów w układzie Ni/Cr₃C₂, z zastosowaniem lasera 600W Nd-YAG. Uzyskano przejście gradientowe o zmiennej zawartości fazy węglikowej w zakresie 0-80% objętości.
- Bardzo dokładne doprowadzenie proszku do miejsca jego osadzania, umożliwia nanoszenie materiałów o wyższej temperaturze topnienia na materiały o niższej temperaturze topnienia bez uszkodzania ich powierzchni, ponieważ nie jest ona poddawana bezpośrednio działaniu wiązki laserowej.

Infiltracja preformu

- Również infiltracja jest odpowiednią metodą wytwarzania materiałów FGMs (ang. *Functionally Gradient Materials*) zawierającego składniki o bardzo różnych temperaturach topnienia. W procesie tym preform z materiału o wyższej temperaturze topnienia – posiadający gradient porowatości, infiltrowany jest drugim stopionym komponentem.
- Preform może zawierać tylko pory otwarte, a także posiadać możliwie wysoką wytrzymałość mechaniczną, aby nie ulec zniszczeniu w trakcie trwania procesu infiltracji.
- Technika tą można uzyskać tworzywa: metaliczno/ceramiczne, szkło/ceramiczne, polimerowo/ceramiczne, gdzie preform wykonany jest z materiału ceramicznego.
- Odmianą tej metody jest impregnacja wiązki włókien stopionym metalem z jednoczesnym ich nawijaniem. W zależności od prędkości nawijania włókna możliwa jest zmiana ich zawartości w granicach 25-60%.

Osadzanie elektroforetyczne

- Inną techniką wytwarzania tworzyw gradientowych jest osadzanie elektroforetyczne. Proces ten polega na wykorzystaniu zjawiska ruchu naładowanych cząstek fazy rozproszonej układu koloidalnego, znajdującego się w polu elektrycznym, względem fazy rozpraszającej.
- W przypadku zawiesin wieloskładnikowych, każdy ze składników charakteryzuje się inną ruchliwością, stąd w czasie trwania procesu, stężenie cząstek bardziej ruchliwych spada, natomiast stężenie pozostałych komponentów w zawieszynie wzrasta.
- Metoda ta umożliwia wytwarzanie ceramicznych złączy gradientowych o grubości rzędu do 3,5 mm, nawet na elementach o bardzo złożonej geometrii.

Osadzanie sedymentacyjne

- Kolejną znaną techniką formowania materiałów FGM jest osadzanie sedymentacyjne. Podczas osadzania mieszanin proszków w kolumnie sedymentacyjnej, proszki te poruszają się z różną prędkością. Głównymi parametrami kontrolującymi proces, są zarówno właściwości proszków (gęstość, kształt ziaren i ich rozmiar), jak również i właściwości cieczy (gęstość, lepkość, zwilżalność proszków).
- Na jakość formowanego złącza zasadniczy wpływ ma rozkład ziarnowy proszków. Najlepsze efekty osiąga się stosując monofrakcje proszków o zbliżonych gęstościach.
- Metoda ta umożliwia formowanie kształtek o niewielkich rozmiarach i prostych kształtach.

Prasowanie proszków

- Formowanie tworzyw gradientowych metodą prasowania, kolejno zasypanych warstw proszków, można realizować dwoma sposobami: poprzez prasowanie na gorąco oraz poprzez prasowanie na zimno połączone ze spiekaniem swobodnym.
- W obu tych metodach proszki mogą być zasypane ręcznie lub też automatycznie.
- Techniki te umożliwiają uzyskanie tworzywa z gradientem stopniowym (warstwowym). Ze względu na opłacalność, przy ewentualnej produkcji seryjnej, liczba warstw nie powinna być zbyt duża (do kilku warstw). Dodatkowym ograniczeniem jest również grubość zasypanej warstwy (nie mniej niż 1 mm). Niewątpliwymi natomiast zaletami jest wysoka powtarzalność eksperymentalna i szybkość całego procesu.



Kształtka gradientowa w układzie tlenek glinu – węgiel tytanowo krzemowy, spiekana w temperaturze 1500°C. Materiały w tym układzie testowane są jako elementy pancerzy ochronnych.

Inne metody formowania

- Innymi znanymi metodami otrzymywania tworzyw gradientowych są:
 - metoda laminowania folii ceramicznych uzyskanych techniką odlewania na ruchome podłoże (ang. *Tape Casting*) oraz techniką prasowania walcowego (ang. *Roll Pressing*)
 - metodą odlewania odśrodkowego (ang. *Centrifugal Casting*),
 - metodą natryskiwania wilgotnego proszku,
 - metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (*CVD*),
 - metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej (*PVD*).

Metody konsolidacji tworzyw gradientowych

W niektórych metodach formowanie zachodzi jednocześnie wraz z nadawaniem tworzywu jego finalnych właściwości (natryskiwanie plazmowe itp.). W pozostałych zaś technikach następuje jedynie początkowe zaformowanie "zielonej" kształtki, którą dopiero należy poddać końcowej konsolidacji, najczęściej poprzez spiekanie pod ciśnieniem lub spiekanie swobodne. Wpływ na ostateczną jakość spiekanelementu gradientowego ma wiele czynników, do których głównie można zaliczyć: i) stopień zagęszczenia kształtki, ii) wielkość ziaren spiekanych proszków, iii) zastosowanie aktywatorów spiekania, iv) wzajemna zwilżalność faz w układzie, v) zastosowanie podczas spiekania zewnętrznego ciśnienia, vi) wybór funkcji zmiany kompozycji proszków.



Kształtka gradientowa w stanie zielonym, formowana metodą prasowania jednoosiowego proszków tlenku glinu i węglika tytanowo krzemowego.

Materiały porowate

- Są to materiały polimerowe, ceramiczne lub metalowe
- Rozróżniamy wysokoporowate materiały komórkowe i pianki

□ Zastosowania:

- Rdzenie lekkich materiałów warstwowych
- Dla złagodzenia uderzenia w opakowaniach lub elementach pochłaniających energię mechaniczną
- Jako izolatory cieplne w lodówkach, chłodniach, w urządzeniach pracujących w podwyższonej temperaturze
- Dla zapewnienia pływalności i flotacyjności w związku z bardzo małą gęstością
- Do filtracji i katalizy ze względu na porowatość i rozwiniętą powierzchnię wewnętrzną

Wysokoporowate metalowe materiały komórkowe

- ❑ Pianki metalowe, gazary, materiały o strukturze plastra miodu
- ❑ Komórki zamknięte (bańki mydlane) i otwarte (gąbki)
- ❑ Metody: odlewanie, metalurgia proszków, osadzanie chemiczne lub elektrochemiczne, naparowanie próżniowe, metody ciekło-fazowe

-
- Zastosowania: w strefach kontrolowanego rozproszenia energii w samochodach i pociągach, do mocowania kotew w betonie, w termosyfonach, wymiennikach ciepła, elektrodach porowatych.

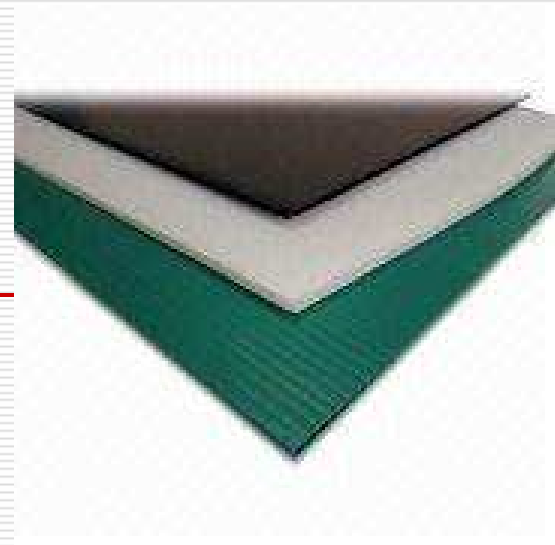
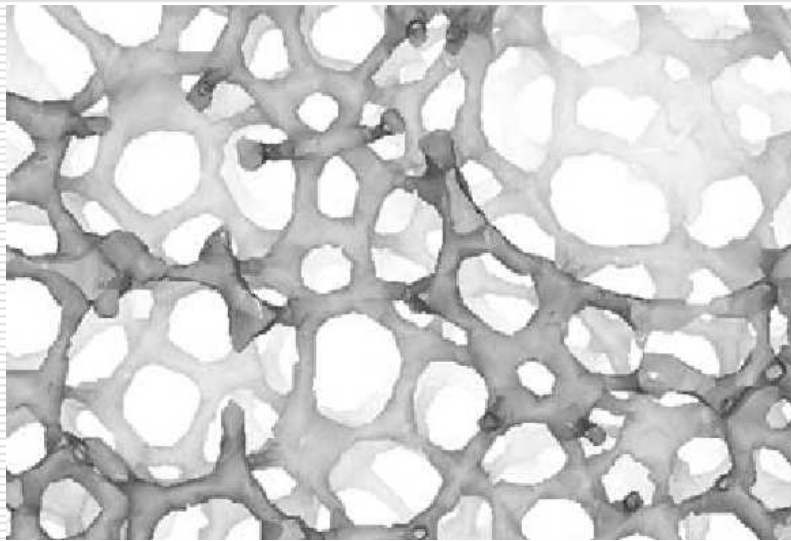


Polimerowe i ceramiczne materiały porowate

- Pianki polimerowe strukturalne:
 - PC – najmocniejsze, najbardziej uniwersalne, sztywne; przemysł samochodowy, puszki i pojemniki
 - PUR – ramy luster, krzeseł, elementy nart, samochodów i samolotów
 - PS – słabsze; zastosowanie jak wyżej
 - PP – wyjątkowo niska gęstość; tarcze wzmacniające do samochodów ciężarowych, wirników sprężarek, uchwyty narzędzi
 - ABS – wysoka wytrzymałość właściwa; rury rdzeniowe do studni, obudowy TV, komputerów, fotele samochodowe

□ Pianki polimerowe ogólnego użytku:

- Octan celulozy CA, b. dobra wytrzymałość, zakres temperatur, odporność na szkodniki i grzyby; pływaki w zbiornikach, łodzie ratunkowe, boje
- Fenoplast; opakowania do pochłaniania energii, obudowy akumulatorów suchych, panele akustyczne, pokrycia dachów
- PVC; tapicerowane meble, miękkie podkładki
- PP; opakowania
- PS; szklanki na gorące napoje



-
- Ceramiczne materiały mikro- i nanoporowate:
 - Sita molekularne; mikroporowaty SiO_2
 - Membrany; Al_2O_3 , ZrO_2 , mezoporowaty SiO_2
 - Filtry; SiC , ZrO_2 ; oddzielanie cząstek niemetalicznych od stopionych metali



□ Pianki polimerowe ogólnego użytku: