



INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

PRACA DOKTORSKA

**Wpływ mikrostruktury na właściwości mechaniczne, termiczne
i tribologiczne infiltrowanych kompozytów gradientowych
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$**

mgr inż. Justyna Maj

Promotor
prof. dr hab. inż. Michał Basista

Promotor pomocniczy
dr inż. Witold Węglewski

Warszawa 2021

Część wyników prezentowanych w pracy doktorskiej została uzyskana przez autorkę w ramach realizacji projektu badawczego pt. „Wpływ resztkowych naprężeń cieplnych na proces pęknięcia i wybrane właściwości mechaniczne kompozytów metalowo-ceramicznych - badania doświadczalne i modelowanie” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, UMO-2014/15/B/ST8/04314 NCN OPUS, w którym autorka była wykonawcą.

Podziękowania

*Chciałabym podziękować promotorowi pracy
prof. dr. hab. inż. Michałowi Basiście
za pomoc w przygotowaniu niniejszej rozprawy.*

*Jestem również wdzięczna za pomoc w realizacji
badań eksperymentalnych pracownikom i doktorantom
z niniejszych zespołów badawczych:*

*Pracowni Zaawansowanych Materiałów Kompozytowych (IPPT PAN),
Zakładu Materiałów Kompozytowych i Ceramicznych (ITME),
Katedry Inżynierii Elementów Lekkich, Odlewnictwa i Automatyki (PW),
Zakładu Projektowania Materiałów (PW),
bez pomocy których praca doktorska by nie powstała.*

*Szczególnie chciałabym podziękować mgr. inż. Kamilowi Bochenkowi,
na którego pomoc zawsze mogłam liczyć podczas realizacji badań.*

*Dziękuję również mężowi Piotrowi Majowi za okazane wsparcie
i córce Emilii, która z ogromną determinacją
chciała uczestniczyć w procesie pisania tej pracy.*

Spis treści

Spis treści	1
Wstęp	7
Rozdział 1. Kompozyty metalowo-ceramiczne – stan wiedzy zastosowania przemysłowe	11
1.1. Kompozyty objętościowe	11
1.2. Kompozyty gradientowe.....	12
1.3. Kompozyty o osnowie aluminiowej: metody wytwarzania, problemy technologiczne, zastosowania przemysłowe.....	20
1.3.1. Infiltracja pod ciśnieniem	22
1.3.2. Prasowanie w stanie ciekłym (ang. <i>squeeze casting</i>)	25
1.3.3. Zwilżalność układu Al/Al ₂ O ₃	32
1.3.4. Zastosowania kompozytów Al ₂ O ₃ /Al.....	37
Rozdział 2. Cel, zakres i teza pracy	45
Rozdział 3. Metodyka badawcza	47
3.1. Uzasadnienie wyboru metod badawczych.....	47
3.2. Badania struktury	50
3.3. Badania właściwości fizycznych	53
3.4. Badania właściwości cieplnych	55
3.5. Badania właściwości mechanicznych.....	57
3.6. Badania właściwości tribologicznych.....	62
3.7. Badania właściwości korozyjnych.....	64
3.8. Pomiary cieplnych naprężeń resztkowych.....	65
Rozdział 4. Proces wytwarzania kompozytów gradientowych Al ₂ O ₃ /AlSi12.....	67
4.1. Charakterystyka preform Al ₂ O ₃	80
4.2. Wytwarzanie kompozytów gradientowych Al ₂ O ₃ /AlSi12 metodą prasowania w stanie ciekłym	85
4.3. Wytwarzanie kompozytów gradientowych Al ₂ O ₃ /AlSi12 metodą metalurgii proszków.....	87
Rozdział 5. Badania kompozytów Al ₂ O ₃ /AlSi12	95
5.1. Charakterystyka mikrostruktury	95
5.1.1. Obserwacje mikroskopowe.....	95
5.2. Badania właściwości fizycznych kompozytów	103

5.2.1. Gęstość względna	103
5.2.2. Twardość	104
5.3. Badania właściwości cieplnych kompozytów	105
5.3.1. Przewodność cieplna	105
5.3.2. Odporność na wstrząsy cieplne	107
5.4. Badania właściwości mechanicznych.....	109
5.5. Badania właściwości tribologicznych	112
5.6. Badania właściwości korozyjnych	119
5.7. Pomiar ciepłych naprężeń resztkowych	121
Rozdział 6. Dyskusja wyników – analiza wpływu mikrostruktury na właściwości warstw kompozytowych i kompozytu gradientowego $Al_2O_3/AlSi12$	122
6.1. Właściwości mechaniczne	125
6.2. Właściwości termiczne	130
6.3. Właściwości tribologiczne.....	131
6.4. Technika wytwarzania preform a porowatość.....	133
Rozdział 7. Uwagi nt. potencjalnego zastosowania $Al_2O_3/AlSi12$ FGM w tarczach hamulcowych.....	135
Rozdział 8. Podsumowanie, wnioski i kierunki dalszych badań.....	136
Literatura	138

Streszczenie

Motywacja podjęcia tematyki wytwarzania i badania kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ w rozprawie doktorskiej wynikała z potrzeb przemysłu samochodowego w zakresie poszukiwania nowych materiałów konstrukcyjnych o zwiększonej odporności na zużycie ścierne, podwyższonej przewodności cieplnej, wysokiej wytrzymałości i niższej gęstości niż materiały referencyjne stosowane obecnie w przemyśle samochodowym. Przykładem elementów konstrukcyjnych pracujących w warunkach intensywnego tarcia, korozji, podwyższonej temperatury i szoków cieplnych mogą być tarcze hamulcowe. Zastosowanie do tarcz hamulcowych lekkich materiałów kompozytowych na bazie stopów aluminium wzmacnianych fazą ceramiczną leży w polu zainteresowania firm samochodowych. Szczególnie innowacyjnym rozwiązaniem jest wykorzystanie w tym celu kompozytów gradientowych, w których udział objętościowy ceramiki w osnowie metalowej jest zmienny po grubości, aby lepiej dopasować właściwości materiału do warunków eksploatacji tarczy.

Przedmiotem rozprawy było opracowanie warunków procesu technologicznego otrzymywania gradientowych kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ metodą prasowania w stanie ciekłym (ang. *squeeze casting*), polegającą na odlewaniu porowatych folii ceramicznych Al_2O_3 i infiltracji ciśnieniowej gradientowych kształtek Al_2O_3 ciekłym stopem AlSi12 oraz zbadanie wybranych właściwości otrzymanych materiałów, które są istotne z punktu widzenia zastosowania w tarczach hamulcowych. W celach porównawczych, kompozyt gradientowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ wykonano również metodą spiekania pod ciśnieniem (ang. *hot pressing*) mieszanin proszków $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ o proporcjach faz odpowiadających kompozytom infiltrowanym. Parametry wytwarzania kompozytów dobierano drogą eksperymentalną. Miarą poprawności dobranych parametrów było zagęszczenie materiału, które mieściło się w zakresie 98,76-99,98% dla kompozytu infiltrowanego i 88,44-98,22% dla spieku, a także obserwacje mikrostruktury przeprowadzone za pomocą mikroskopu optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Wytworzony kompozyt gradientowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ składał się z pięciu warstw różniących się między sobą zawartością fazy metalicznej i ceramicznej. Praca obejmowała charakterystykę ich mikrostruktury, pomiary właściwości mechanicznych i termicznych oraz tribologicznych. Ponadto wykonano

pomiary cieplnych naprężeń resztkowych powstających w procesie wytwarzania podczas fazy chłodzenia kompozytów.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że twardość kompozytu infiltrowanego rosła wraz ze wzrostem zawartości fazy ceramicznej. Materiał spiekany wykazywał znacznie niższe wartości twardości w związku z brakiem mocnego wiązania międzyfazowego. Wytrzymałość na zginanie oraz odporność na kruche pękanie określono w teście czteropunktowego zginania. Wytrzymałość na zginanie kompozytów infiltrowanych zwiększała się wraz ze wzrostem udziału fazy ceramicznej, natomiast same preformy wykazywały stosunkowo niską wytrzymałość. W przypadku spieków, tendencja wzrostu wytrzymałości była odwrotna. Wraz ze wzrostem zawartości ceramiki, wytrzymałość spadała. Wyniki odporności na kruche pękanie K_{IC} były determinowane zupełnie innymi czynnikami, takimi jak skład fazowy czy geometria ziaren ceramicznych. Oba kompozyty wykazywały zbliżone wartości K_{IC} , mieszczące się w zakresie 5,19-10,63 MPa·m^{1/2}, w zależności od udziału objętościowego fazy ceramicznej.

Ciągłość szkieletu ceramicznego oraz dobre zagęszczenie materiału wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym miały pozytywny wpływ na otrzymane wyniki przewodności cieplnej, które okazały się być wyższe w stosunku do kompozytu spiekanego, szczególnie dla kompozytów o większej zawartości ceramiki. Przewodność cieplna malała wraz ze wzrostem temperatury dla obu typów kompozytów.

W celu charakteryzacji właściwości tribologicznych zastosowano dwa typy testów ball-on-flat oraz pin-on-flat, przy czym drugi z testów lepiej imitował warunki kontaktu tarcza-klocek w rzeczywistych systemach hamulcowych. Otrzymane wyniki zależały od wielkości ciśnienia, kształtu przeciwpróbki, czasu trwania testu, a także składu fazowego kompozytów. Mechanizmami tribologicznego zniszczenia materiałów kompozytowych było utlenianie powierzchni, pękanie i odrywanie ceramiki.

W pracy omówiono również potencjalne zastosowanie uzyskanych materiałów w produkcji tarcz hamulcowych. W tym celu właściwości wytworzonych kompozytów Al₂O₃/AlSi12 zostały porównane z właściwościami materiału referencyjnego - żeliwa szarego stosowanego w seryjnej produkcji tarcz hamulcowych. Materiał infiltrowany wykazywał właściwości lepsze (twardość HV, przewodność cieplna) niż żeliwo szare, bądź porównywalne (wytrzymałość na zginanie, odporność na kruche pękanie,

właściwości tribologiczne). Uzyskane wyniki można wykorzystać do opracowania wytycznych technologicznych produkcji kompozytowych tarcz hamulcowych o parametrach wyższych niż powszechnie stosowane tarcze żeliwne.

Abstract

The motivation to study the topic of processing and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ composites in the dissertation resulted from the needs of the automotive industry to search for new structural materials with enhanced wear resistance, increased thermal conductivity, high strength and lower density than the reference materials currently used in the automotive industry. An example of structural elements working under the conditions of intense friction, corrosion, increased temperature and thermal shocks are the brake discs. The use of lightweight composite materials based on aluminum alloys reinforced with ceramic phase is of interest for car manufacturers. A particularly innovative material solution are composites with gradually changing content of the ceramic phase across the thickness to respond better to the brake disc working conditions.

The aim of the research work was to develop technological process conditions for obtaining $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ graded composites by means of the squeeze casting method along with characterisation of selected material properties, which are crucial for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ application as a brake disc material. The squeeze casting process comprised fabrication of graded porous Al_2O_3 preforms by tape casting and pressure infiltration of the graded preforms with AlSi12 liquid alloy (EN AC - 44200). For comparison purposes the powder metallurgy method was also employed as an alternative processing route to produce graded $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ composites with the same phase volume fractions as the squeeze cast composites. The powder metallurgy route encompassed the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ powder mixtures preparation and their sintering by hot pressing. The parameters of composites manufacturing were fixed experimentally and verified by measuring the material density, which was in the range of 98.76-99.98% of the theoretical density for the infiltrated composites, and 88.44-98.22% for the sintered ones, and via examining the microstructure by optical and scanning microscopy. The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ graded composite consisted of five layers with different contents of metallic and ceramic phases. The material characterization

included microstructural analyses, measurements of mechanical, thermal and tribological properties. Besides, thermal residual stresses arising during the cooling phase of the composites manufacturing were measured.

It was found that the hardness of the infiltrated composite increased with the increase of the ceramic phase content. The sintered material showed significantly lower hardness values due to the lack of strong interphase bond. Bending strength and fracture toughness were determined in the four-point bending mode. The bending strength of infiltrated composites increased with increasing content of the ceramic phase, while the preforms themselves showed relatively low strength. In the case of sintered compacts, the trend of the strength variation was reversed - as the ceramic content increased, the strength decreased. The fracture toughness was affected by different factors, including the phase composition or shape and size of the ceramic grains. As a result, both composites had K_{IC} values in the range of 5.19-10.63 MPa m^{1/2}. The fracture toughness increased with decreasing ceramic's content. Continuity of the ceramic skeleton and good density of the material produced by squeeze casting had positive effect on thermal conductivity, which turned out to be higher as compared to the sintered composite, especially for composites with higher ceramic content. Thermal conductivity decreased with increasing temperature for both types of composites.

Two types of wear tests, ball-on-flat and pin-on-flat, were used to characterize tribological properties. The pin-on-flat wear test was performed as it was better representing the real disk/pad contact conditions. The results obtained depended on the applied pressure, shape of the counter-sample, test duration and the material composition. The mechanisms of tribological wear of the Al₂O₃/AlSi12 composites were surface oxidation, cracking and tearing-off of the ceramic particles.

A potential use of the obtained materials in the production of brake discs was discussed. For this purpose, the properties of the manufactured Al₂O₃/AlSi12 composites were compared with those of the reference material - grey cast iron, which is currently being used in the brake discs mass production. The infiltrated material showed better properties (hardness HV, thermal conductivity) or comparable (bending strength, fracture toughness, wear resistance) with those of grey cast iron. The obtained results can be used to develop technological guidelines for the production of composite brake discs with higher performance parameters than the commonly used cast iron discs.

Wstęp

Kompozyty metalowo-ceramiczne są zaawansowanymi materiałami inżynierskimi projektowanymi w laboratoriach naukowych i przemysłowych w celu uzyskania właściwości fizycznych, mechanicznych, termicznych i użytkowych gwarantujących trwałą i niezawodną pracę elementów konstrukcji poddanych działaniu m.in. podwyższonej temperatury, tarcia, korozji i złożonych obciążeń termomechanicznych, przy czym czynniki te mogą występować osobno lub łącznie. Kompozyty metalowo-ceramiczne są materiałami o niejednorodnej strukturze, w których jeden ze składników (osnowa) gwarantuje osiągnięcie głównych wymagań konstrukcyjnych, a drugi jest wzmocnieniem wpływającym na poprawę tych właściwości, których osnowa nie jest w stanie zapewnić (np. podwyższenie odporności powłoki metalowej na zużycie tribologiczne poprzez dodanie cząstek ceramicznych). W tej klasie kompozytów rozróżnia się kompozyty na osnowie metalowej (ang. *metal-matrix composites*, MMC) zbrojone cząstkami lub włóknami ceramicznymi, cermetale (ang. *cermets*) czyli kompozyty na osnowie ceramicznej zbrojone fazą metalową, której udział objętościowy zwykle nie przekracza 20% oraz kompozyty typu przenikających się faz ceramiki i metalu (ang. *interpenetrating phase composites*, IPC) uzyskiwane w wyniku infiltracji porowatej ceramiki ciekłym metalem lub stopem.

Kompozyty metalowo-ceramiczne mogą być stosowane w przemyśle samochodowym i lotniczym zamiast stali lub stopów metali w elementach pracujących w warunkach intensywnego tarcia (np. tarcze hamulcowe, sprzęgła, suwnice, zawory) oraz elementach poddawanych działaniu szybko zmieniającej się temperatury (np. dysze, komory spalania, osłony silników, systemy wydechowe, pokrycia łopatek turbin w silnikach odrzutowych). Faza ceramiczna powoduje, że kompozyty te mają niższy ciężar właściwy od obecnie używanych materiałów w wyżej wymienionych zastosowaniach, co ma znaczenie w procesie doboru materiałów podczas projektowania konstrukcji. Oprócz podwyższonych właściwości mechanicznych, termicznych i tribologicznych kompozyty metalowo-ceramiczne może charakteryzować wielofunkcyjność, np. kierunkowe przewodnictwo elektryczne, cieplne czy specjalne właściwości magnetyczne.

Do wytwarzania kompozytów metalowo-ceramicznych stosowane są metody metalurgii proszków, np. iskrowe spiekanie plazmowe (ang. *spark plasma sintering*, SPS) określane również jako spiekanie wspomagane polem elektrycznym, czy prasowanie na gorąco (ang. *hot pressing*, HP), różne metody odlewnicze oraz metody infiltracji. Niejednokrotnie takie procesy technologiczne związane są ze znacznymi kosztami, zwłaszcza jeśli wybrana technika wymaga zastosowania wysokiej temperatury i ciśnienia. Dlatego też niezbędna jest optymalizacja metod wytwarzania, co pozwoli na ich zastosowanie w produkcji masowej.

Jednym z głównych problemów technologicznych w przypadku kompozytów metalowo-ceramicznych są cieplne naprężenia resztkowe wynikające z cech strukturalnych kompozytu (różne współczynniki rozszerzalności cieplnej materiałów fazowych) jak i techniki wytwarzania. Rozciągające naprężenia resztkowe mogą być przyczyną pęknięcia kompozytów podczas eksploatacji konstrukcji. Aby zredukować poziom tych naprężeń, a jednocześnie nadać materiałowi kompozytowemu optymalne właściwości odpowiadające funkcji jaką pełni on w konstrukcji, w latach 1980-tych pojawiła się koncepcja metalowo-ceramicznych materiałów gradientowych (ang. *Functionally Graded Materials*, FGM) czyli kompozytów o zmiennej koncentracji materiałów fazowych, kształcie cząstek i orientacji w jednym - lub kilku kierunkach [1]. Z uwagi na swą innowacyjność, kompozyty gradientowe wzbudziły duże zainteresowanie ośrodków naukowo-badawczych i przemysłu, które trwa do chwili obecnej. Mimo, że FGM są koncepcyjnie proste, ich wytworzenie jest jednym z trudniejszych zadań technologicznych w obszarze kompozytów metalowo-ceramicznych.

W niniejszej rozprawie od strony technologicznej podjęto wyzwanie opracowania optymalnych warunków procesu wytwarzania objętościowych kompozytów metalowo-ceramicznych typu wzajemnie przenikających się faz (IPC), które są względnie nową i niezbadaną grupą materiałów kompozytowych, z jednoczesną modyfikacją tej technologii pozwalającą otrzymać kompozyty IPC o strukturze gradientowej (FGM).

Główną techniką wytwarzania kompozytów gradientowych typu IPC przyjętą w pracy jest technika prasowania w stanie ciekłym (ang. *squeeze casting*), polegająca na infiltrowaniu pod ciśnieniem stopem metalu porowatych kształtek ceramicznych o zmiennej porowatości, uzyskanych metodą odlewania folii. Ciągłość fazy metalowej pozwala na szybsze odprowadzanie ciepła niż w kompozytach o strukturze dyspersyjnej

(np. osnowy ceramiczne zbrojone cząstkami metalu). Ponadto w materiałach IPC uzyskuje się większą stabilność mikrostruktury w wysokich temperaturach.

W celach porównawczych, warstwy kompozytowe i kompozyt gradientowy FGM o tym samym składzie chemicznym co IPC, wytworzono również metodą metalurgii proszków, stosując technikę spiekania pod ciśnieniem (ang. *hot pressing*, HP). Motywacją podjęcia tematyki wytwarzania i badania kompozytów gradientowych w rozprawie doktorskiej były potrzeby przemysłu samochodowego w zakresie poszukiwania nowych materiałów konstrukcyjnych o podwyższonej odporności na zużycie tribologiczne, podwyższonej przewodności cieplnej, wysokiej wytrzymałości właściwej i niższej gęstości niż materiały referencyjne stosowane obecnie w praktyce inżynierskiej w elementach pracujących w warunkach tarcia, korozji, podwyższonej temperatury i szoków cieplnych. Przykładami takich elementów konstrukcyjnych są tarcze hamulcowe i sprzęgła.

W projektach europejskich KMM-NoE¹ i MATRANS², w których uczestniczył zespół badawczy z IPPT PAN, do powyższych zastosowań zaproponowano i opracowano kompozyt gradientowy Al₂O₃/Cu. Jednak materiał ten wytwarzany techniką infiltracji stopionego metalu pod ciśnieniem gazu w porowate ceramiczne preformy nie spełnił wszystkich wymagań technicznych z powodu trudności w uzyskaniu pełnej infiltracji.

Przy formułowaniu zakresu niniejszej rozprawy doktorskiej, po analizie problemów technologicznych związanych z wytwarzaniem kompozytu Al₂O₃/Cu zaobserwowanych we wspomnianych projektach i przeprowadzeniu studiów literaturowych, przyjęto hipotezę, że kompozyt gradientowy o strukturze wzajemnie przenikających się faz w postaci stopu aluminium AlSi12 i porowatego szkieletu z ceramiki Al₂O₃, pozwoli uzyskać materiał bez wad technologicznych i właściwościach predestynujących go do zastosowań w przemyśle samochodowym, np. w tarczach hamulcowych.

Przemysł motoryzacyjny dąży do obniżenia masy samochodów w celu poprawienia ich parametrów eksploatacyjnych oraz zmniejszenia kosztów produkcji. Ważna jest zatem redukcja gęstości każdej części składowej pojazdu przy zachowaniu

¹ KMM-NoE „*Network of Excellence on Knowledge-based Multicomponent Materials for Durable and Safe Performance*” (FP6, Grant Agreement NMP-CT-2004-502243)

² MATRANS, “*Micro- and Nanocrystalline Functionally Graded Materials for Transport Applications*,” (FP7, Grant Agreement No. 228869)

właściwości gwarantujących ich funkcje w konstrukcji. Wykonanie tarczy hamulcowej z kompozytu tlenek glinu/stop aluminium pozwoliłoby zmniejszyć jej masę, ale przy opracowywaniu nowego materiału należy wziąć pod uwagę inne wymagania techniczne związane z warunkami pracy tarczy. Tarcze hamulcowe podczas eksploatacji przyjmują energię hamowania, a następnie przekazują ciepło do otoczenia. W przypadku tarcz żeliwnych w normalnych warunkach hamowania tarcza może osiągnąć temperaturę 300°C – 350°C, a przy intensywnym i długotrwałym hamowaniu nawet 800°C. Wytworzone ciepło musi być szybko odprowadzone od strefy tarcia, aby przy następnym hamowaniu tarcze były już schłodzone [2]. Dlatego niezwykle istotne podczas doboru materiału na tarcze hamulcowe jest uwzględnienie zdolności materiału do przewodzenia ciepła [3]. Specyfika pracy elementów układu hamulcowego związana jest ze współczynnikiem tarcia pary ciernej tarcza - klocek hamulcowy. Zaleca się aby współczynnik tarcia wynosił $\mu = 0,3 - 0,4$ [4]. W przypadku kompozytowych tarcz hamulcowych stosowane są klocki ceramiczne. Pary cierne powinny zapewniać minimalne zużycie układu podczas eksploatacji. Ubytek materiału tarczy hamulcowej zachodzi nie tylko wskutek pracy pary ciernej, ale i również z powodu działania ziaren piasku lub cząstek kamieni, które mogą powodować uszkodzenie powierzchni ciernych. Przeprowadzone testy w warunkach ruchu drogowego wykazały, że tarcze hamulcowe na bazie aluminium zużywają się równomierniej niż ich żeliwne odpowiedniki [5]. Ponadto z powodu szczególnego typu mikrostruktury kompozytów IPC, zmniejsza się ryzyko pęknięcia i rozpadu tarczy wywołane dużym gradientem temperatury powstającym w wyniku szybkiego chłodzenia rozgrzanej tarczy przez kontakt z wodą. Tego typu argumenty były brane pod uwagę przy wyborze składu chemicznego kompozytów gradientowych i technologii zaproponowanych w niniejszej pracy.

Struktura pracy jest następująca: w Rozdziale 1 przedstawiono stan wiedzy nt. kompozytów infiltrowanych gradientowych (FGM) i warstw kompozytowych tworzących FGM oraz ich zastosowania; w Rozdziale 2 zawarto opis celów, zakres i tezę pracy; Rozdziały 3, 4, 5 zawierają opis zastosowanych technologii i metod badawczych oraz wyniki badań; w Rozdziale 6 przedstawiono dyskusję uzyskanych wyników; w Rozdziale 7 zawarto uwagi na temat praktycznego wykorzystania wytworzonych materiałów w tarczach hamulcowych; w Rozdziale 8 podsumowano wyniki, sformułowano wnioski oraz nakreślono plan dalszych badań.

Rozdział 1. Kompozyty metalowo-ceramiczne – stan wiedzy zastosowania przemysłowe

1.1. Kompozyty objętościowe

Jak wspomniano we Wstępie, w przemyśle transportowym stosowanych jest kilka typów kompozytów metal-ceramika. Najpopularniejsze są kompozyty na osnowie metalowej (MMC), umacniane za pomocą ceramiki w postaci cząstek, włókien, czy whiskersów.

Jednym z najbardziej innowacyjnych typów kompozytów metal-ceramika są kompozyty w postaci przenikających się wzajemnie faz metalu i ceramiki (IPC), które charakteryzują się przestrzenną ciągłością obu komponentów. W literaturze anglojęzycznej ta grupa kompozytów nazywana jest również *interpenetrating networks* lub *co-continuous composites*. Ich mikrostruktura różni się zasadniczo od mikrostruktury kompozytów na osnowie metalowej (MMC), czy ceramicznej (Cermets), w których faza zbrojąca jest nieciągła.

Specyficzna struktura przenikających się faz ceramiki i metalu wpływa na właściwości makroskopowe kompozytów IPC [6], [7]. Podobnie jak w innych typach kompozytów metalowo-ceramicznych faza ceramiczna zapewnia podwyższenie modułu Younga, wysoką twardość i odporność na zużycie [8]. Natomiast faza metalowa odpowiada za właściwości wytrzymałościowe [9], przewodność cieplną, odporność na szoki termiczne [10] oraz odporność na pękanie [11]. Mikrostruktura przenikających się sieci powoduje większą odporność na pękanie w porównaniu do kompozytów MMC zbrojonych fazą ceramiczną o tym samym udziale objętościowym [11]. W materiałach IPC zauważalne jest również zwiększenie stabilności mikrostruktury w wysokiej temperaturze w porównaniu do materiałów konwencjonalnych [12], [13]. Ponadto w odróżnieniu od MMC kompozyty IPC, pozwalają uniknąć aglomeracji fazy wzmacniającej i powodują, że pękanie materiału nie przebiega w sposób gwałtowny dzięki sieciowej strukturze kompozytu [14].

Istnieje kilka metod wytwarzania kompozytów IPC. Do najważniejszych z nich zaliczamy: (i) infiltrację ciśnieniową, (ii) infiltrację beciśnieniową oraz (iii) metalurgię proszków [15]. Nie ma metody pozbawionej wad. Przykładowo, stosując polimer

w procesie wytwarzania preformy do infiltracji, który następnie jest wypalany, możliwe jest uzyskanie bardzo wysokiej porowatości (znacznie powyżej progu perkolacji). Jednak tak otrzymana struktura wykazuje niezadowalające właściwości mechaniczne [15]. Ponadto, wytworzona sieć porów może być w niektórych obszarach zamknięta, co później prowadzi do niepełnej infiltracji ceramicznej preformy [16], [17].

Wytwarzanie kompozytów metal-ceramika metodą infiltracji było tematem wielu prac naukowych (por. [18], [19]). Należy podkreślić, że wytwarzanie kompozytów IPC jest prostsze niż wytwarzanie innego typu kompozytów metal-ceramika. Często również generuje mniejszy koszt, co jest kwestią niezwykle istotną w przypadku, kiedy materiał ma być wdrożony na skalę przemysłową [20].

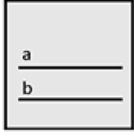
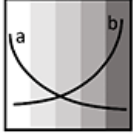

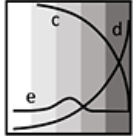
Kompozyty z wzajemnie przenikającymi się fazami metalu i ceramiki są doskonałym materiałem do zastosowań w medycynie, elektronice, energetyce i motoryzacji [15]. Materiał DIMOX™ wprowadzony przez Lanxide Corporation's [21] oraz szkło firmy Corning's Vycor [7] są przykładami wprowadzenia na skalę przemysłową materiałów typu IPC.

Zanim nowy materiał zostanie wprowadzony do praktyki przemysłowej muszą być rozwiązane problemy związane z technologią jego wytwarzania. W publikacji [22] przedstawiono przegląd trudności technologicznych i związanych z nimi wad materiałowych zaobserwowanych przy produkcji kompozytów IPC, w tym kompozytów gradientowych IPC-FGM. Do najczęściej występujących problemów należą: brak zwilżalności między fazami, obecność porowatości resztkowej po procesie infiltracji, zachodzenie reakcji chemicznych pomiędzy ceramiką a metalem, krzepnięcie stopu metalu przed oraz podczas procesu infiltracji, w wyniku czego powstają skurcze i inne deformacje preformy.

1.2. Kompozyty gradientowe

Materiały konstrukcyjne powinny wykazywać właściwości, które zapewnią trwałość konstrukcji w czasie całego okresu eksploatacji, a także często posiadać więcej niż jedną właściwość użytkową na zaawansowanym poziomie. Cechy takie trudno jest otrzymać w układach objętościowych monolitycznych, wielowarstwowych, a nawet kompozytowych, co znacznie przyczyniło się do rozwoju funkcjonalnych materiałów gradientowych (ang. *functionally graded materials*, FGM) [23]. Schematyczne

porównanie wybranych właściwości i mikrostruktury w materiale jednorodnym i gradientowym przedstawia rysunek 1.

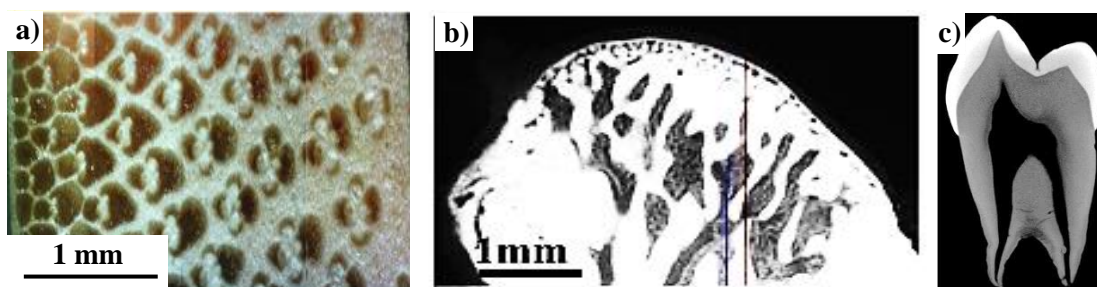
	Jednorodny materiał	FGM
Właściwości a) przewodność cieplna b) odporność na kruche pękanie		
Struktura c) ceramika d) metal e) pory, włókna		

Rys. 1. Charakterystyka funkcjonalnych materiałów gradientowych. Rysunek wykonany na podstawie [24].

Celem wdrożenia tej grupy kompozytów było przede wszystkim otrzymanie określonych parametrów materiałowych, mogących sprostać wymagającym warunkom eksploatacyjnym [25]. Zastosowanie gradientu pozwala na zwiększenie właściwości wytrzymałościowych, ściernych [26], twardości, odporności na korozję [26], [27], jak i również umożliwia otrzymanie równomiernego rozkładu naprężeń [28-31]. Ponadto takie materiały mogą pracować w warunkach podwyższonej temperatury oraz gdy wymagana jest wysoka odporność na szoki cieplne [32].

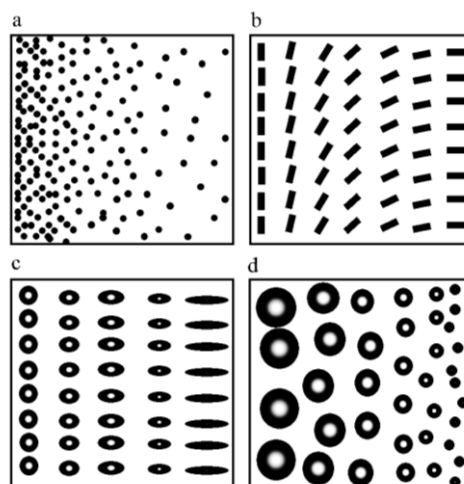
Koncepcja materiałów gradientowych powstała w 1984 roku w Japonii, podczas prac nad kompozytami termoizolacyjnymi dla przemysłu kosmicznego. Wprowadzenie tego typu materiałów miało zapewnić poprawę odprowadzenia ciepła (poprzez wprowadzenie włókien przewodzących ciepło) i redukcję naprężeń cieplnych, wynikających z różnicy temperatury otoczenia wynoszącej ponad 720°C [33].

Chociaż koncepcja FGM powstała stosunkowo niedawno, materiały te od zawsze były obecne w przyrodzie. Strukturę gradientową można odnaleźć w budowie roślin, zwierząt i człowieka (Rys. 2). Taka struktura pozwala otrzymać dobre właściwości wytrzymałościowe, zapewniając dostosowanie do warunków środowiskowych.



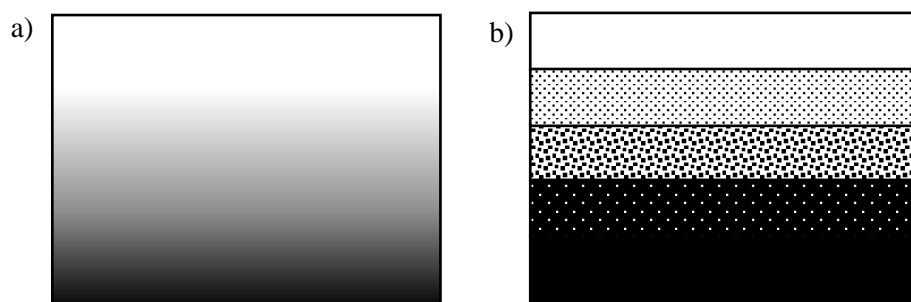
Rys. 2. Przykładowe struktury gradientowe występujące w przyrodzie: a) łodyga bambusa [34], b) kość żuchwy szczura [35] oraz c) ząb człowieka [36]. Wszystkie rysunki reprodukowano za zgodą wydawnictwa Elsevier.

Materiały typu FGM składają się z różnych kombinacji pierwiastków, związków chemicznych, które tworząc gradient pozwalają otrzymać pożądany efekt. Istnieje wiele typów gradientów, klasyfikowanych ze względu na mikrostrukturę, np. w odniesieniu do składu, gęstości, kształtu i wielkości ułożenia elementów struktury, porowatości, czy też stopnia wykształcenia struktury krystalicznej itp. Podstawowe typy gradientu zilustrowano poglądowo na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat gradientu: a) zawartości objętościowej, b) orientacji, c) kształtu, d) wielkości poszczególnych faz. Rysunek wykonany na podstawie [37].

W najprostszej klasyfikacji struktury kompozytów gradientowych wyróżnia się dwa typy gradientu - ciągły i skokowy (Rys. 4).

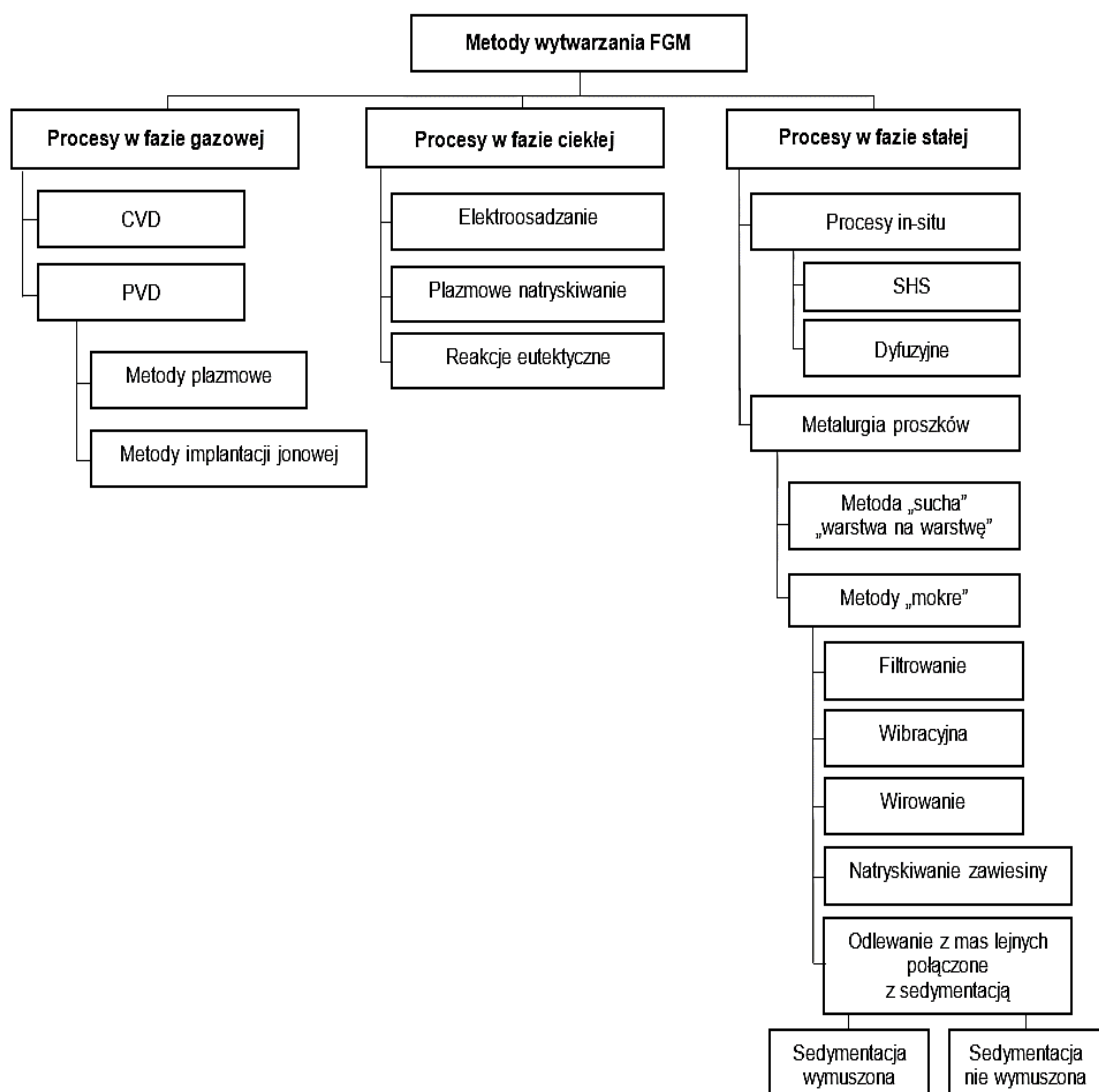


Rys. 4. Schematy struktur materiałów gradientowych: a) gradient ciągły, b) gradient skokowy.

Główną zaletą struktury gradientowej ciągłej (Rys. 4a) jest brak gwałtownych zmian we właściwościach materiału. Cecha ta pozwala na znaczną redukcję naprężeń występujących w kompozycie [38]. W przypadku gradientu skokowego w skład kompozytu wchodzi warstwy różniące się między sobą składem fazowym. W strukturze tej nie występują ciągłe przejścia pomiędzy poszczególnymi warstwami (Rys. 4b).

Wytwarzanie materiałów gradientowych opiera się głównie na kontroli zmiany składu lub gęstości wzdłuż określonego kierunku, zapewniając jednocześnie jednorodność zagęszczenia i wytrzymałość. Większość metod wytwarzania materiałów FGM bazuje na technikach konwencjonalnych, które zostały już gruntownie opracowane. Gradient można otrzymać korzystając z powszechnie znanych metod takich jak: metalurgia proszków [39], laminowanie folii odlewniczych [40], zgrzewanie dyfuzyjne [41], infiltracja porowatej preformy ciekłym metalem [42], czy metoda elektrochemiczna [43]. Wybór techniki wytwarzania zależy od materiałów wyjściowych, rodzaju gradientu, czy też geometrii elementu konstrukcji.

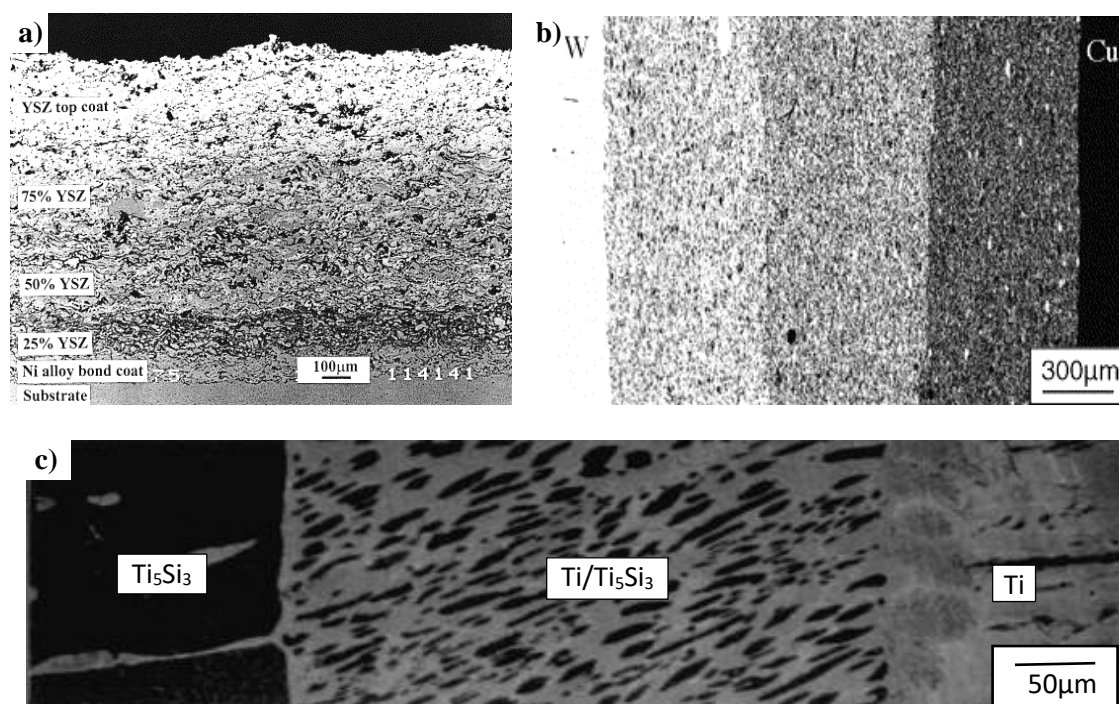
Procesy wytwarzania materiałów gradientowych można klasyfikować ze względu na postać użytych substratów, które mogą występować w fazie gazowej, ciekłej i stałej. Schemat podziału procesów został przedstawiony na rysunku 5. W dalszej części rozdziału pokrótce opisano każdą z wymienionych grup. Szczególną uwagę poświęcono procesowi odlewania ciśnieniowego, który był główną metodą wytwarzania kompozytów FGM zastosowaną w niniejszej rozprawie doktorskiej.



Rys. 5. Metody wytwarzania funkcjonalnych materiałów gradientowych FGM. Rysunek wykonany na podstawie [44].

Procesy w fazie gazowej pozwalają na otrzymanie bardzo cienkich powłok tworzących gradient składu chemicznego. Nanoszonym na powierzchnię materiałem są często twarde, odporne na zużycie materiały ceramiczne. Do tej grupy zaliczane są procesy osadzania z fazy gazowej chemiczne - CVD [45], jak i fizyczne - PVD [46]. Procesy PVD obejmują metody plazmowe oraz implantacji jonowej. Przykład struktury gradientowej otrzymanej metodą plazmową przedstawiony jest na rysunku 6a.

Procesy wytwarzania w fazie ciekłej można podzielić na elektroosadzanie, natryskiwanie plazmowe, reakcje eutektyczne (Rys. 6c) i inne metody m.in. odlewanie z mas lejnych, odlewanie z wykorzystaniem zjawisk sedymentacji i flotacji, odlewanie grawitacyjne, infiltrację. W przypadku tej grupy materiałowej gradient jest niezwykle trudny do wytworzenia w wyniku zachodzącego procesu homogenizacji. Zjawisko to jest szczególnie widoczne w cieczech o małej lepkości.



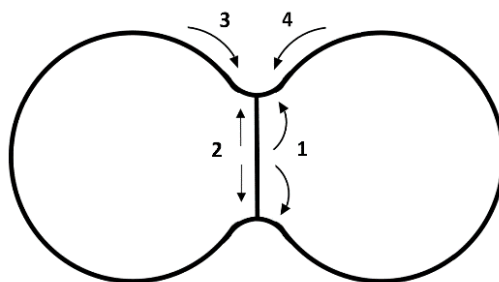
Rys. 6. Przykładowe obrazy mikrostruktury kompozytu gradientowego wytworzonego metodą: a) plazmową (gradient ciągły) [47], b) metalurgii proszków (gradient skokowy) [48], c) reakcji eutektycznych (gradient ciągło-skokowy) [49]. Wszystkie rysunki reprodukowano za zgodą wydawnictwa Elsevier.

Procesy w fazie stałej są najczęściej stosowane do wytwarzania masywnych materiałów. Do grupy materiałów otrzymanych z fazy stałej zaliczamy procesy *in-situ* i metalurgii proszków (Rys. 6b). W metodach *in-situ* wzmocnienie powstaje w wyniku reakcji chemicznej pomiędzy składnikami kompozytu. Faza wzmacniająca zarodkuje bezpośrednio w metalowej kąpieli, co zapewnia bardzo dobre połączenie z osnową. Takie podejście umożliwia otrzymanie czystych granic międzyfazowych, pozbawionych zanieczyszczeń co wpływa na otrzymanie dobrej zwilżalności układu [50]. Ponadto, dobierając parametry kinetyki reakcji można sterować rozmiarami cząstek

wzmocnienia, co daje możliwość wytworzenia materiału gradientowego. Do metod *in-situ* zaliczamy proces samorozwijającej się wysokotemperaturowej syntezy (ang. *self propagating high temperature synthesis*, SHS) oraz procesy dyfuzyjne.

Metalurgia proszków należy do najczęściej wykorzystywanych metod wytwarzania, nie tylko materiałów gradientowych, ale również ceramiki oraz cermetali. Stosowanymi materiałami wyjściowymi są proszki, które mogą być ceramiczne bądź metaliczne, co umożliwia sterowanie właściwościami spieku. Technologicznie, spiekanie można zdefiniować jako proces cieplny składający się z następujących etapów: nagrzewania proszków, wygrzewania w temperaturze 0,4-0,85 temperatury bezwzględnej topnienia w przypadku proszków jednofazowych i chłodzenia [51]. Proces zagęszczania wysokotemperaturowego można przeprowadzać swobodnie (bezciśnieniowo), bądź stosując dodatkowe siły mechaniczne – spiekając pod ciśnieniem (prasowanie na gorąco). W przypadku spiekania swobodnego otrzymujemy materiał porowaty [52]. Przykładowo takim materiałem jest preforma użyta do procesu prasowania w stanie ciekłym (rozdział 4.1), która po wypaleniu składników organicznych była spiekana swobodnie. Podczas procesu spiekania następuje przemiana ziaren proszku w ciało polikrystaliczne, wykazujące mniejszą lub większą porowatość. Pojęcie ziarno proszku określa lity element możliwy do identyfikacji metodą mikroskopii lub sitową analizą mechaniczną.

W początkowym etapie procesu spiekania ziarna zaokrąglają się oraz tworzą się szyjki – kohezyjne połączenia pomiędzy ziarnami, które rozrastają się w wyniku transportu masy. Mechanizmami tego procesu są głównie: dyfuzja powierzchniowa, dyfuzja po granicy ziaren oraz dyfuzja objętościowa (Rys. 7). Następuje minimalizacja energii powierzchniowej w obszarze szyjki, której towarzyszy powstawanie naprężeń. Układ kurczy się, wzrasta gęstość upakowania ziaren i ich punktów styku. Podczas wygrzewania spieku ziarna rozrastają się, następuje redukcja porowatości [51].



Rys. 7. Mechanizmy transportu masy w warunkach spiekania układów jednofazowych. 1 - dyfuzja przez objętość ziaren, 2 - dyfuzja wzdłuż granicy międzyziarnowej, 3 - dyfuzja po swobodnych powierzchniach ziaren, 4 - parowanie - kondensacja. Rysunek wykonany na podstawie [51].

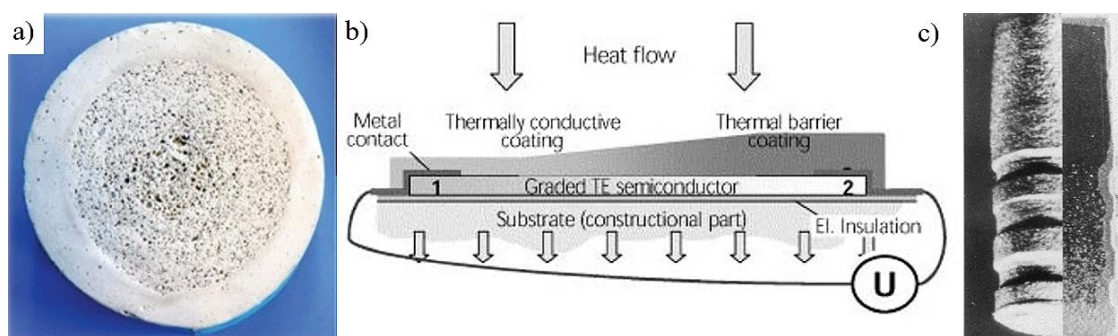
Gradient jest głównie otrzymywany poprzez zmianę składu chemicznego i dobór odpowiedniej wielkości ziaren proszków (Rys. 6b). W metodzie tej istotna jest możliwość uzyskania kompozytów z materiałów trudno topliwych oraz dowolny dobór składu spieku, na co nie pozwalają inne tradycyjne techniki.

Powyżej opisane metody mogą przebiegać:

- jednoetapowo (np. natryskiwanie plazmowe) - pożądane właściwości materiału otrzymywane są bezpośrednio po zakończeniu procesu,
- wieloetapowo (np. spiekanie pod ciśnieniem) - na początku przeprowadzana jest gradacja mająca na celu wytworzenie przestrzennie niejednorodnej gradientowej struktury, która następnie podlega konsolidacji [53]. Gradient wytworzony w wyniku procesu gradacji nie powinien ulec zniszczeniu podczas procesu konsolidacji.

Proces gradacji obejmuje procesy tworzenia struktury, homogenizację oraz segregację. Procesy tworzenia struktury polegają na wytworzeniu gradientu bezpośrednio z użytych materiałów bazowych (ang. *precursor materials*). W procesach homogenizacji wyraźny interfejs między materiałami jest przetwarzany w gradient poprzez wykorzystanie procesów transportu masy, np. dyfuzji. Natomiast w procesie segregacji makroskopowo jednorodny materiał jest przekształcany w gradientowy przez zastosowanie sił zewnętrznych, pola elektrycznego lub magnetycznego. Podstawową zaletą procesów homogenizacji i segregacji jest możliwość wytworzenia ciągłego gradientu. Dobór następnych etapów wytwarzania takich jak suszenie, spiekanie lub krzepnięcie musi być dostosowany do materiału.

Materiały gradientowe doczekały się wielu zastosowań, w tym na elementy narażone na zużycie tribologiczne [54], np. tarcze hamulcowe, sprzęgła, suwnice, zawory, a także na elementy pracujące w wysokich temperaturach, np. części samolotów, turbiny, silniki raketowe – pracujące do temperatury 3500 K [30], [41], [55-57]. Materiały FGM są także używane w budownictwie, np. cementy (Rys. 8a), elektronice, np. wielowarstwowe mikroelektroniczne powłoki przeciwtermiczne [47], [58], [59], układach scalonych [60], elektronice, np. czujniki termiczne [61] (Rys. 8b), czy też przy tworzeniu akceleratorów pracujących w warunkach kriogenicznych [62]. Ponadto ze względu na wysoką obojętność biologiczną materiały te znalazły zastosowanie na implanty [63] (Rys. 8c).



Rys. 8. Przykładowe zastosowania materiałów gradientowych w:
a) budownictwie – cement [64] (rysunek reprodukowano za zgodą CRC Press/Balkema),
b) elektronice – czujnik termiczny [61] (rysunek reprodukowano za zgodą Elsevier),
c) medycynie – implant dentystyczny [63] (rysunek reprodukowano za zgodą Elsevier).

1.3. Kompozyty o osnowie aluminiowej: metody wytwarzania, problemy technologiczne, zastosowania przemysłowe

Kompozyty o osnowie aluminiowej (ang. *aluminum matrix composites*, AMC) są wytwarzane wieloma technikami. Przyjęty jest podział na procesy w stanie ciekłym, stałym i ciekło-stałym (Tab. 1).

Tab. 1. Klasyfikacja metod wytwarzania kompozytów o osnowie aluminiowej.

Procesy w stanie ciekłym	Procesy w stanie stałym	Procesy w stanie ciekło-stałym
- odlewanie grawitacyjne suspensji (ang. <i>stir casting</i>) [65], [66]	- metalurgia proszków (ang. <i>powder metallurgy</i>) [74-77]	- mieszanie w stanie stało-ciekłym (ang. <i>compo-casting</i>) [80]
- prasowanie w stanie ciekłym (ang. <i>squeeze casting</i>) [67], [68]	- procesy wieloetapowe, np. prasowanie izostatyczne na gorąco (ang. <i>hot isostatic pressing</i>), prasowanie izostatyczne na zimno (ang. <i>cold isostatic pressing</i>), prasowanie na gorąco (ang. <i>hot die pressing</i>)	- formowanie w stanie stało-ciekłym (ang. <i>semisolid forming</i>) [81]
- odlewanie wspomagane ultradźwiękowo (ang. <i>ultrasonic-assisted casting</i>) [69]	- konsolidacja dynamiczna (ang. <i>dynamic consolidation</i>) [78], [79]	
- infiltracja próżniowa (ang. <i>vacuum infiltration</i>) [70]		
- infiltracja bezciśnieniowa (ang. <i>pressureless infiltration</i>) [71], [72]		
- metody dyspersyjne [73]		

Metody wyszczególnione w tabeli 1 mają swoje zalety, ale wiążą się również z pewnymi trudnościami technologicznymi, mianowicie:

- procesy w stanie ciekłym generują mniejsze koszty i są prostsze do realizacji w porównaniu do innych metod, np. metalurgii proszków. Istotną zaletą jest możliwość formowania skomplikowanych kształtów bez dodatkowych obróbek mechanicznych;
- procesy w stanie stałym minimalizują reakcje pomiędzy metalową osnową a ceramicznym zbrojeniem, co ogranicza powstawanie kruchych granic pomiędzy fazami [82];
- procesy w stanie ciekło-stałym w stosunku do klasycznych metod wytwarzania kompozytów umożliwiają redukcję skurczu podczas krzepnięcia, zmniejszenie skłonności do pękania „na gorąco”, zmniejszenie segregacji pierwiastków stopowych, ograniczenie powstawania mikroporowatości odlewów oraz zwiększenie ich gęstości. Tego typu odlewy wytwarzane są w niższych temperaturach, dzięki czemu są bardziej ekonomiczne pod względem eksploatacji urządzeń i zużycia energii [83];

- ograniczenia pierwszej i trzeciej grupy procesów w tabeli 1 związane są z trudnością mieszania dwóch faz, ustaleniem temperatury infiltracji, lejnnością ciekłego metalu oraz zwilżalnością [84].

1.3.1. Infiltracja pod ciśnieniem

Pod pojęciem infiltracji ciśnieniowej rozumie się wprowadzenie do porowatej ceramicznej preformy ciekłego metalu pod wpływem ciśnienia zewnętrznego, w celu uzyskania materiału heterogenicznego. W układach zwilżalnych infiltracja może być przeprowadzona bez przyłożenia dodatkowego nacisku.

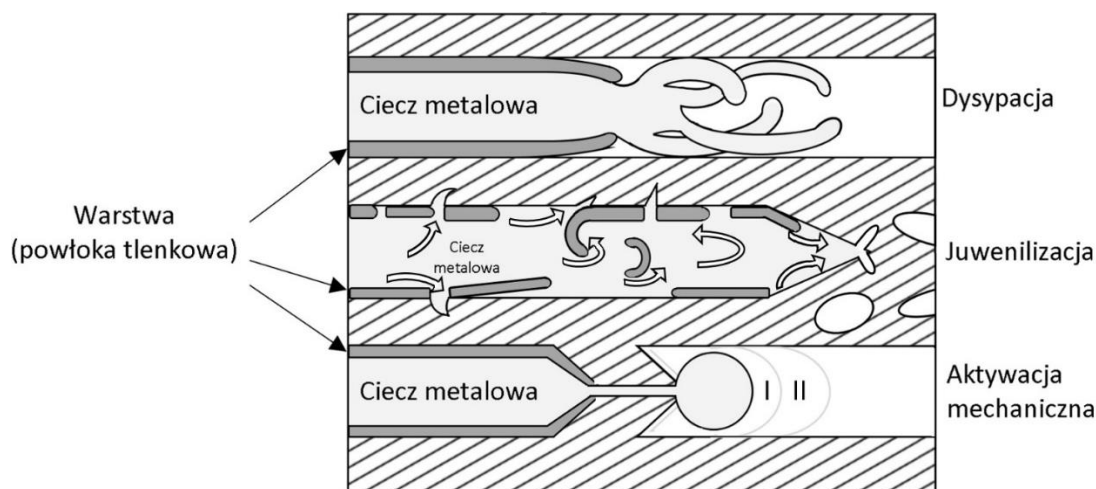
Jednak ze względu na często występujące zjawisko braku zwilżalności na granicy faz ciekłego metalu i ceramiki, w większości przypadków niezbędne jest użycie dodatkowego nacisku do przeprowadzenia procesu infiltracji. Odpowiedni dobór ciśnienia, pozwala na zwiększenie zwilżalności, nawet gdy w warunkach grawitacyjnych była ona bardzo mała [85].

Zrozumienie podstawowych mechanizmów aktywacji ciśnieniowej na granicy ciekły metal - ceramika pozwala na prawidłowe zaprojektowanie procesu technologicznego, tak aby stworzyć warunki realizacji tych mechanizmów.

W przypadku układu niezwilżalnego aktywację ciśnieniową generują następujące mechanizmy (Rys. 9):

- dysypacja – rozpraszanie strugi ciekłego metalu na kilka mikrostrumieni,
- juvenilizacja – przeprowadzenie termodynamicznej aktywacji powierzchni metalu poprzez właczanie płynnego metalu w mikroszczeliny fazy ceramicznej,
- aktywacja mechaniczna – polegająca na mechanicznym usuwaniu warstw tlenkowych z powierzchni cieczy.

Wymienione powyżej mechanizmy oddziałują wzajemnie na siebie. Przykładowo w wyniku zjawiska dysypacji strugi metalu może dojść do juvenilizacji jego powierzchni, natomiast aktywacja mechaniczna często prowadzi do oczyszczenia powierzchni, co może przyczyniać się do zachodzenia reakcji chemicznych na granicy rozdziału faz ceramika metal, zgodnie z mechanizmami juvenilizacji i dysypacji [86].



Rys. 9. Schematy mechanizmów aktywacji ciśnieniowej podczas infiltracji ceramicznej preformy ciekłym metalem. Rysunek wykonany na podstawie [86].

Wysokie ciśnienie sprzyja eliminacji defektów i nieciągłości strukturalnych w odlewach, takich jak porowatość skurczowa i gazowa, pozwala również na poprawę parametrów wytrzymałościowych [87]. Z drugiej strony, po przekroczeniu krytycznej wartości ciśnienia następuje pęknięcie ceramiki.

Zaletą infiltracji ciśnieniowej jest przede wszystkim możliwość otrzymania elementów precyzyjnie odwzorowujących wymagany kształt i powierzchnię (ang. *near-net shape*), co pozwala na ograniczenie konieczności przeprowadzenia dalszych obróbek, np. wiórowej i wykończeniowej. Innymi zaletami są stosunkowo niski koszt osnowy kompozytu, prędkość wytwarzania, redukcja możliwości uszkodzenia zbrojenia podczas procesu wytwarzania. Ponadto krótki czas kontaktu zbrojenie – osnowa, będący wynikiem przyłożenia ciśnienia wpływa korzystnie na zwilżalność faz kompozytu. Zastosowanie ciśnienia ogranicza występowanie obszarów niezainfiltrowanych, a także zapewnia otrzymanie rozdrobionej mikrostruktury. Wadą procesu są trudności podczas wytwarzania elementów o dużych gabarytach bądź fragmentarycznie zbrojonych. Poza tym urządzenia i oprzyrządowania do procesów infiltracji ciśnieniowej są relatywnie drogie w związku z koniecznością zastosowania materiałów żarowytrzymałych.

Istnieje wiele technik wytwarzania kompozytów metodą infiltracji przy udziale ciśnienia, różniących się między sobą sposobem wywierania nacisku i jego wpływem na proces powstawania odlewu. Ze względu na użyty czynnik sprawczy wyróżniamy następujące rodzaje infiltracji:

- infiltrację próżniową - w procesie tym stosowane jest „ujemne” ciśnienie gazowe, mające wartość niższą od ciśnienia atmosferycznego;
- infiltrację niskociśnieniową - w trakcie której gaz znajdujący się nad lustrem ciekłego metalu podlega ciśnieniu od kilku do kilkuset Pa, co powoduje jego wnikanie w porowatą preformę;
- infiltrację autoklawową - w trakcie której preforma jest infiltrowana pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego wywieranego na układ metal-preforma;
- infiltrację wysokociśnieniową - czynnikiem sprawczym infiltracji jest wywierane ciśnienie wielkości rzędu kilkudziesięciu, a nawet kilkuset MPa [86].

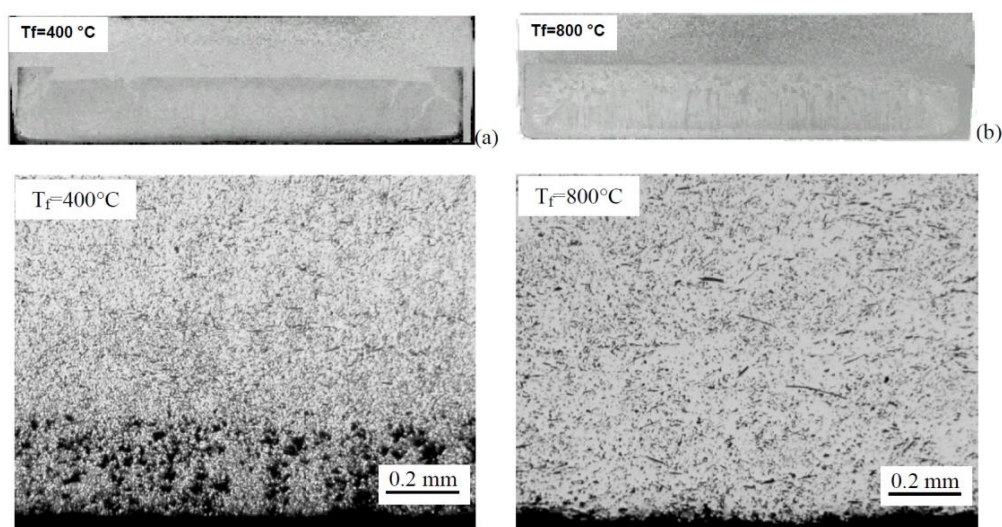
Klasyfikację metod otrzymywania kompozytów z zastosowaniem ciśnienia zewnętrznego zaproponowaną przez Sobczaka [85] przedstawia tabela 2.

Tab. 2. Klasyfikacja odlewniczych metod otrzymywania kompozytów z zastosowaniem ciśnienia zewnętrznego

Sposób odlewania	Czynnik sprawczy	Orientacyjne wartości ciśnień	Literatura
Odlewanie zasysaniem próżniowym		$p < 0,1 \text{ MPa}$	[88]
Odlewanie zasysaniem próżniowym z przeciwcisnieniem	gaz	$p < 1 \text{ MPa}$	[89]
Autoklawowe		$p \leq 10 \text{ MPa}$	[90]
Odlewanie niskociśnieniowe		$p \leq 15 \text{ MPa}$	[91]
Odlewanie ciśnieniowe (ang. <i>high pressure die casting</i>)		50-70 MPa	[92]
Compcasting	ciało stałe	50-70 MPa	[80]
Prasowanie w stanie ciekłym (ang. <i>squeeze casting</i>)		50-200 MPa	[93], [94]
Odlewanie (krystalizacja) pod ciśnieniem elektromagnetycznym	pole elektromagnetyczne	-	[95]
Odlewanie odśrodkowe (zawirywanie zalanych form)	siła odśrodkowa	-	[96]

1.3.2. Prasowanie w stanie ciekłym (ang. *squeeze casting*)

Jedną z metod otrzymywania kompozytów o wysokich parametrach jakościowych i wytrzymałościowych jest prasowanie w stanie ciekłym. Proces wytwarzania takiego materiału przebiega wieloetapowo. Na początku ceramiczna preforma nagrzewana jest w piecu lub promienniku, aż do uzyskania temperatury wyższej od temperatury likwidus metalu, co pozwala zmniejszyć segregację jego składników. Wpływ temperatury, do której jest nagrzewana preforma przed przeprowadzeniem procesu infiltracji, przedstawił Long [97]. Dwie preformy o takim samym składzie (15 vol.% Saffil/AlCu4MgAg) zostały nagrzane do temperatury 400°C i 800°C z prędkością przesuwu tłoka 30 mm/s, a następnie poddane infiltracji ciekłym stopem aluminium. Doświadczenie wykazało, że zbyt niska temperatura preformy prowadziła do deformacji i powstawania defektów odlewów (Rys.10a).



Rys. 10. Struktury po procesie odlewania preformy 15% Saffil/AlCu4MgAg przy następujących parametrach: a) $T_m=800^{\circ}\text{C}$, $P_{max}=100\text{ MPa}$, $V_P=30\text{ mm/s}$, $T_f=400^{\circ}\text{C}$; b) $T_m=800^{\circ}\text{C}$, $P_{max}=100\text{ MPa}$, $V_P=30\text{ mm/s}$, $T_f=800^{\circ}\text{C}$ (reproduковано z pracy [97] za zgodą wydawnictwa Girsel).

Wgrzewanie preformy do temperatury około 750-800°C, bliskiej temperatury topnienia metalu, pozwala ominąć ten problem (Rys. 10b) [97]. Zmniejszenie różnicy

temperatury pomiędzy preformą a ciekłym metalem, zapobiega szybkiemu krzepnięciu metalu na froncie infiltracji [87], [98]. W przypadku, gdy różnica temperatury jest duża, metal krzepnie zbyt szybko, powodując niejednorodność struktury, a w konsekwencji pogorszenie właściwości wytrzymałościowych materiału. Zakrzepnięte cząstki metalu zaburzają połączenie ceramika – metal, osłabiając granicę pomiędzy fazami [98]. Preforma powinna być wygrzewana równomiernie, a po zakończeniu tego procesu niezwłocznie umieszczona we wnętrzu formy do infiltracji. Formy są wytwarzane ze stali narzędziowej do pracy na gorąco, a ich temperatura podczas procesu infiltracji wynosi około 200-300°C. Nagrzanie formy do takiego poziomu temperatury, uniemożliwia przywarcie aluminium do jej powierzchni i przyczynia się do szybszego krzepnięcia metalu. Wskazany jest krótki odstęp czasowy pomiędzy nagraniem preformy a początkiem infiltracji, aby uniknąć powstawania deformacji [87].

W celu uzyskania najlepszych właściwości kompozytu, niezbędne jest użycie preformy charakteryzującej się rozbudowaną strukturą kanałów porowatości otwartej, która umożliwi wypełnienie ciekłym metalem wszystkich porów. W oddzielnym tyglu metal jest rozgrzewany do temperatury 100-150°C, powyżej jego temperatury topnienia [99]. W przypadku stopów aluminium jest to około 800°C [97]. Tłok prasujący włącza stopiony metal do kanałów porowatej ceramiki przy użyciu ciśnienia, co ma na celu ominięcie oporu kapilarnego porów oraz sprężenie uwiecznionego w nim powietrza.

Istnieje pewna wartość ciśnienia umożliwiająca penetrację metalu we wnętrzu preformy. Ciśnienie takie nazywane jest progowym i oznaczane jest jako p_0 . Ciśnienie progowe osiągnęte jest w momencie, kiedy ciekły metal dociera do największych połączonych ze sobą kanałów. Im mniejszy jest udział objętościowy ceramiki w preformie, tym wartości ciśnienia p_0 są mniejsze.

Wartość ciśnienia progowego p_0 jest określana następującym równaniem:

$$p_0 = \frac{\sigma_{surface}}{r_{hydraulic}} \cos \theta \quad (1.3.2.1)$$

gdzie: $\sigma_{surface}$ – napięcie powierzchniowe, θ – kąt zwilżania, $r_{hydraulic}$ – promień hydrauliczny.

Podczas infiltracji ciśnienie wzrasta stopniowo we wnętrzu ceramicznej preformy, wywołując proces penetracji ciekłego metalu w głąb materiału. O wielkości przyłożonego ciśnienia decydują parametry kapilarne, takie jak kąt zwilżania (por. szczegółowe informacje zawarte w rozdziale 1.3.3), czy też napięcie powierzchniowe cieczy podczas infiltracji [100]. Czynniki te uwzględnione są w hydrodynamicznej zależności (1.3.2.2), określającej wartość ciśnienia infiltracji:

$$P_{inf} = 2 \frac{\sigma_{mg} \cos\theta}{R_{eq.max}} + \frac{40\mu V_{inf}}{3G_p(1 - V_f)} Z + P_{back} \quad (1.3.2.2)$$

gdzie:

- σ_{mg} - napięcie powierzchniowe ciekłego metalu,
- θ - kąt zwilżania na granicy ceramika/ciekły metal,
- $R_{eq.max}$ - promień największego kanału w ceramicznej preformie,
- μ - lepkość ciekłego metalu,
- V_{inf} - prędkość infiltracji,
- G_p - stała geometryczna preformy,
- V_f - udział objętościowy ceramiki,
- P_{back} - przeciwcisnienie.

Prędkość infiltracji jest zależna od wstępnej temperatury preformy (gdy jest ona niższa od temperatury likwidus osnowy), temperatury przegrzania metalu oraz zwartości ceramiki [86]. W przypadku, kiedy przyłożone ciśnienie będzie miało za wysoką wartość, może dojść do uszkodzenia preformy.

Wartość ciśnienia podczas procesu infiltracji określają jego składowe cząstkowe, takie jak ciśnienie prasowania (p_{sq}), napór hydrostatyczny (p_{gr}), powstający w wyniku naporu ciekłego metalu na preformę. Suma tych ciśnień musi być wyższa od oporu preformy powstającego w wyniku:

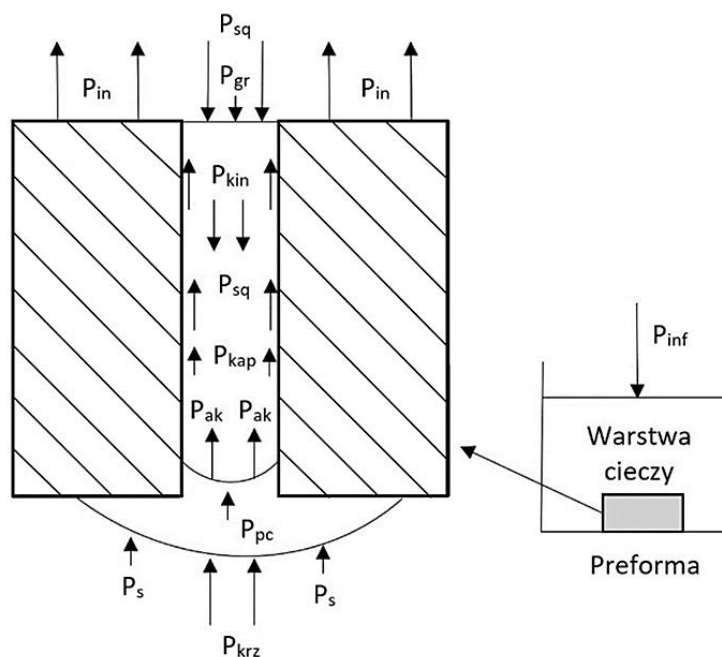
- rozpoczęcia procesu wnikania ciekłego metalu w preformę (p_0),
- płynięcia kapilarnego ciekłego metalu w kanałach porowatości preformy (p_{kap}),
- kinetycznego ciśnienia oporu przepływu (p_{kin}), powstającego wskutek wewnętrznego tarcia lepkościowego ciekłego metalu,
- przeciwcisnienia (p_c), spowodowanego sprężeniem gazów w preformie,

- ciśnienia wynikającego z przebiegu mechanizmów aktywacji ciśnieniowej (p_{ak}), powstałych wskutek zmian termodynamicznych układu metal-ceramika,
- ciśnienia potrzebnego do stworzenia przestrzennej sieci osnowy metalowej (p_s),
- ciśnienia, którego przyłożenie powoduje krzepnięcie metalu podczas procesu infiltracji (p_{krz}).

Podsumowując, aby można było przeprowadzić proces infiltracji ciśnieniowej, ww. ciśnienia powinny spełniać następującą nierówność:

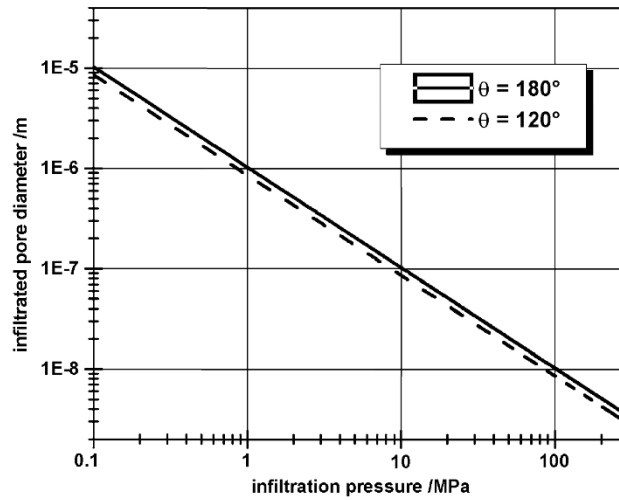
$$p_{sq} + p_{gr} \geq p_0 + p_{kap} + p_{kin} + p_{pc} + p_{ak} + p_s + p_{krz} \quad (1.3.2.3)$$

Suma ciśnień prasowania (p_{sq}) i hydrostatycznego (p_{gr}) stanowi ciśnienie infiltracji (p_{inf}), Rys. 11.



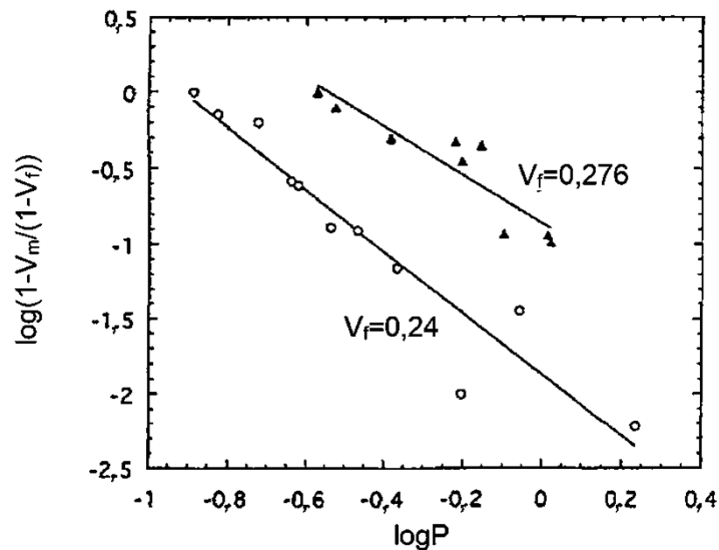
Rys. 11. Schemat bilansu ciśnienia w infiltracji ciśnieniowej. Rysunek wykonany na podstawie [86].

Istnieje kilka metod doboru wartości ciśnienia. Jedną z nich jest szacowanie wartości na podstawie wielkości porów ceramicznej preformy (Rys. 12) [18]. Głębokość w jaką wnika ciekły metal jest proporcjonalna do rozmiaru porów [101].



Rys. 12. Średnica porów w zależności od przyłożonego ciśnienia podczas infiltracji (reprodukowano z pracy [18] za zgodą wydawnictwa Elsevier).

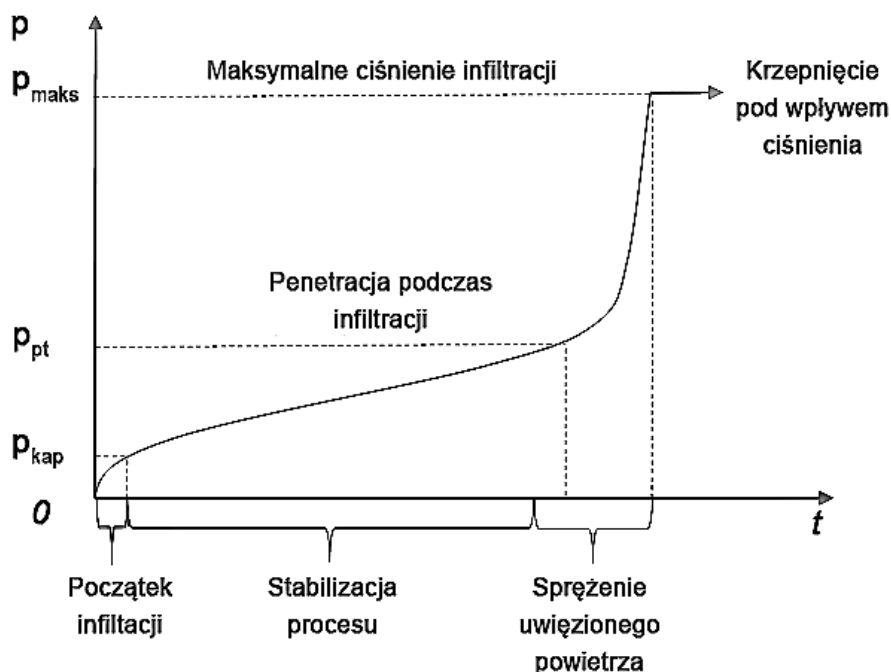
Do określenia udziału objętościowego porowatości otwartej stosowane są m.in. krzywe drenażu kapilarnego. Ich przebieg zależy od kilku parametrów, takich jak wielkość porów, kształt cząstek bądź włókien, decydujących o rozkładzie porowatości [100]. Przykładowy wykres drenażu preformy Al_2O_3 przedstawia rysunek 13.



Rys. 13. Wykres drenażu preformy Al_2O_3 (reprodukowano z pracy [102] za zgodą wydawnictwa Springer Nature).

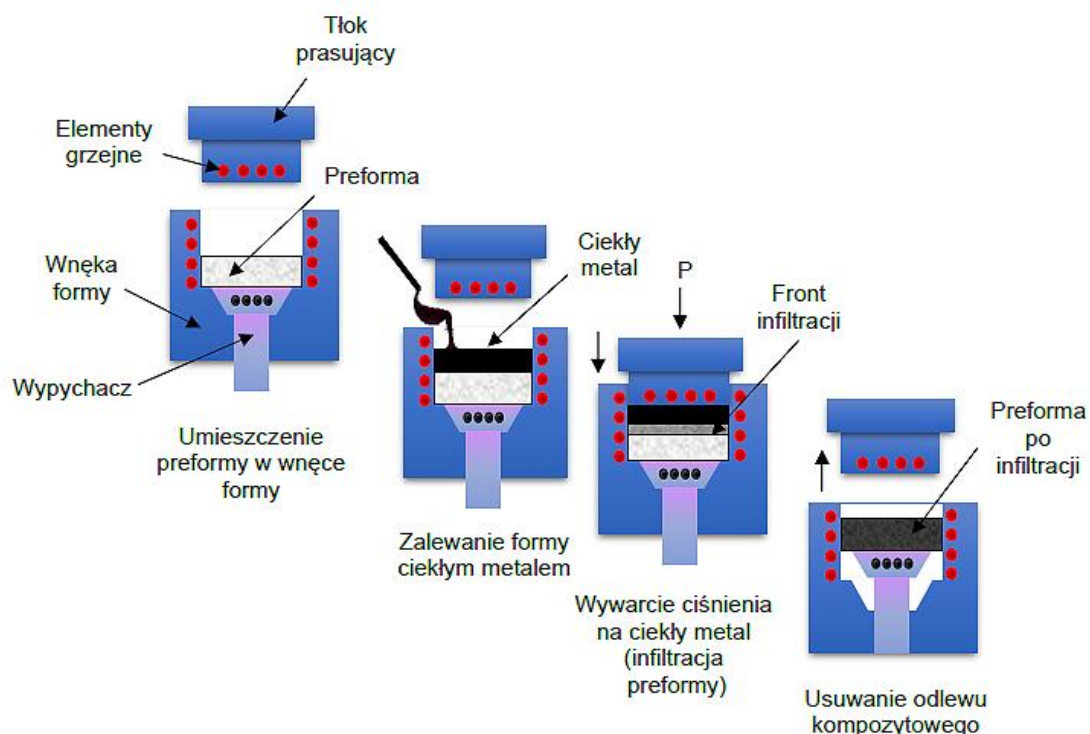
Warto wspomnieć, że w przypadku gdy preforma ma niewłaściwie wykształcony system kanałów porowatości, teoretycznie należałoby przyłożyć nieskończenie wysokie ciśnienie, aby zapewnić pełną infiltrację [19]. W praktyce po przekroczeniu pewnej wartości ciśnienia, następuje pękanie ceramiki i zamykanie porów.

Wysokie ciśnienie powinno być przykładane dopiero wtedy, gdy preforma jest częściowo zainfiltrowana. Procedura ta umożliwia uniknięcie deformacji ceramiki [86]. Wielkość ciśnienia powinna zatem stopniowo wzrastać do wartości p_{maks} , aż do osiągnięcia maksymalnego nasycenia [103]. Następuje wówczas zakończenie procesu infiltracji. Krzywa wzrostu ciśnienia w trakcie procesu infiltracji jest schematycznie przedstawiona na rysunku 14.



Rys. 14. Zależność czasu i ciśnienia podczas jednokierunkowej infiltracji preformy przy stałej prędkości infiltracji. Rysunek wykonany na podstawie [97].

Ciśnienie p_{maks} jest utrzymywane aż do momentu pełnego zakrzepnięcia metalu. Po upływie wymaganego czasu materiał jest wypychany z formy. Schemat procesu został przedstawiony na rysunku 15.



Rys. 15. Schemat procesu prasowania w stanie ciekłym (ang. squeeze casting) z wywieraniem ciśnienia zewnętrznego za pomocą górnego tłoka prasującego. Rysunek wykonany na podstawie [104].

Do określenia poprawności przebiegu procesu infiltracji, stosuje się parametr stopnia nasycenia S , opisujący stopień wypełnienia otwartej porowatości preformy, który wyrażony jest wzorem (1.3.2.4) [105-107]:

$$S = \frac{V_m}{1 - V_s} = 1 - \left(\frac{P_b}{P}\right)^\lambda \quad (1.3.2.4)$$

gdzie:

- V_m – udział objętościowy ciekłego metalu,
- V_s – udział objętościowy fazy stałej,
- P_b – ciśnienie charakteryzujące siły kapilarne,
- λ – parametr charakteryzujący geometryczny rozkład porów w preformie.

Zaletą metody prasowania w stanie ciekłym jest szybki przebieg procesu infiltracji, pozwalający zredukować powstawanie reakcji na granicy faz ceramika-metal

oraz umożliwiającą otrzymanie drobnoziarnistej struktury bez tworzenia się jam skurczowych. Technologia ta umożliwia produkcję odlewów z uzyskiem metalu powyżej 95% oraz otrzymaniem kształtu „na gotowo” (ang. *near-net shape*) [108]. Do tego procesu są zwykle stosowane stopy aluminium, cyny, cynku i srebra. W produkcji przemysłowej prasowanie ciśnieniowe wykorzystuje się do produkcji elementów konstrukcyjnych w przemyśle zbrojeniowym, lotniczym i motoryzacyjnym, np. zawieszki w samochodach osobowych [87].

1.3.3. Zwilżalność układu Al/Al₂O₃

Zjawiskami wpływającymi na prawidłowe połączenie zbrojenia z osnową, szczególnie w przypadku stopów aluminium, jest zwilżalność i reaktywność faz kompozytu. Zwilżalnością określamy „ilość pracy wykonanej przez metal w celu przyswojenia zbrojenia”, która „może być ilościowo charakteryzowana spadkiem ciśnienia na froncie infiltracji w trakcie penetracji metalu wewnątrz preformy” [109]. Po raz pierwszy zależność pomiędzy kątem zwilżania θ , a napięciem powierzchniowym została opisana przez Younga za pomocą następującego wzoru [110]:

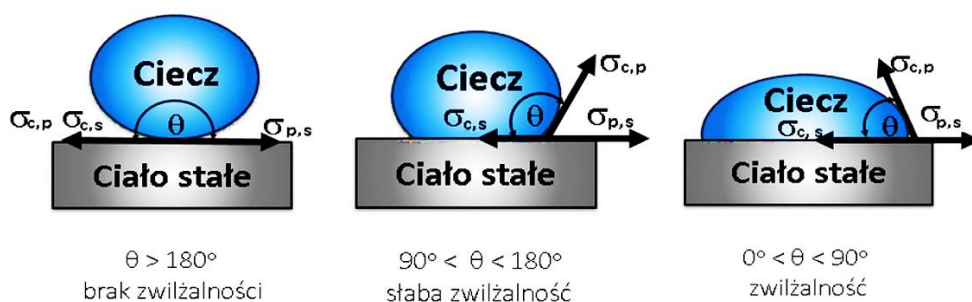
$$\cos \theta = \frac{\sigma_{p,s} - \sigma_{c,s}}{\sigma_{c,p}} \quad (1.3.3.1)$$

Powyższe równanie opisuje stan równowagowy sił zorientowanych w kierunku poziomym, powstały w wyniku oddziaływania napięcia powierzchniowego σ w punktach styku trzech faz: stałej (*s*), ciekłej (*c*) i gazowej (*p*).

Wartość kąta zwilżania determinuje właściwości materiału, a także dobór parametrów procesu wytwarzania, np. czasu infiltracji preformy ciekłym metalem. Im większa zwilżalność układu, tym krótszy jest czas niezbędny do przeprowadzenia tego procesu [111]. W przypadku infiltracji ciśnieniowej brak zwilżalności zwiększa prawdopodobieństwo powstawania obszarów sprężonego gazu, prowadząc do utworzenia porowatości resztkowej [85], która może znacznie obniżyć właściwości mechaniczne kompozytu. Ponadto słabe połączenie pomiędzy osnową a zbrojeniem, powoduje spadek odporności na kruche pękanie i uniemożliwia korzystne przekazywanie obciążenia z osnowy na zbrojenie [112]. Niezwykle rzadko, jedynie

w specjalnie dostosowanych warunkach, metal może samorzutnie infiltrować preformę bez użycia ciśnienia.

Zwilżalność układu określa się jako dobrą, gdy kąt kontaktu napięcia powierzchniowego między cieczą a podłożem ($\sigma_{c,p}$) przyjmuje wartość w zakresie od 0° do 90° .



Rys. 16. Wpływ napięcia powierzchniowego na zwilżalność. Rysunek wykonany na podstawie [113].

Energia powierzchniowa układów Me/Me_xO_y (gdzie Me oznacza metal), charakteryzuje się słabymi wiązaniami van der Waalsa jak i oddziaływaniami elektronowymi. Zgodnie z obserwacjami Galloisa [114], kąty zwilżalności w takich układach są na ogół większe niż 90° (układy nie są zwilżalne). Autor dokonując analizy pominął wpływ tlenków, tworzących się na powierzchni ciekłego metalu oraz reaktywnej atmosfery, co ostatecznie rzutowało na otrzymane wyniki. Wpływ rozpuszczonego w metalu tlenu, występującego na granicy faz metal/ceramika, zbadał Diemer [115]. Okazało się, że w układzie Cu/Cu₂O, zmniejsza on kąt zwilżania z wartości 125° do 70° . Ponieważ rozpuszczalność Al₂O₃ w ciekłym Al w temperaturze bliskiej solidusu jest raczej znikoma (wynosi mniej niż 0,006% at.), dlatego też w układzie Al/Al₂O₃ nie jest zauważalny wspomniany efekt [116].

W pracy badawczej nie przeprowadzono pomiarów kąta zwilżalności układu Al/Al₂O₃. Tematyka ta była wielokrotnie omawiana w literaturze, dlatego też postanowiono nie przeprowadzać powtórnie badań, ale skorzystać z wyników dostępnych w literaturze. Istnieje szereg prac na temat zwilżalności układu Al/Al₂O₃ (Tab. 3). Rozbieżność danych dotyczących kąta zwilżania jest wynikiem podatności aluminium na utlenianie (nawet w temperaturze pokojowej). Wartość kąta zwilżania jest ściśle związana z grubością warstwy tlenkowej, która powoduje zakłócenie kontaktu

między ceramicznym podłożem a ciekłym metalem oraz utrudnia oddziaływanie między fazami.

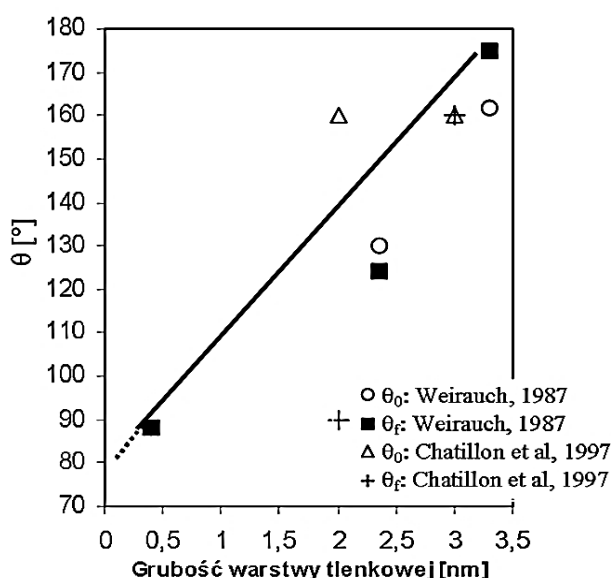
Tab. 3. Dane literaturowe nt. zwilżalności układu Al/Al₂O₃.

Źródło	Temperatura [°C]	Zwilżalność θ [°]
Sobczak, 2003 [117]	880	94
	759	80
John and Hausner, 1986 [118]	700	90
	700	91
Klinter et al., 2008 [119]	730	84
	750	86
Wang and Wu, 1994 [120]	700	90 ± 2
	700	~90
Naidich et al., 1983 [121]	800	~85
	680	126
Książek et al., 2002 [111]	750	121
	700	167
Wolf et al., 1966 [122]	815	142
	700	127
Shen et al., 2003 [123]	800	130
	900	120
Brennan and Pask, 1968 [124]	800	90
	900	45
Nicholas, 1968 [125]	670	158
	1018	90
Laurent et al., 1988 [126]	660	103±6
	1000	86±6

W przypadku układu Al/Al₂O₃ o zwilżalności mówimy wtedy, kiedy na powierzchni kropli aluminium nie powstaje gruba i zwarta powłoka tlenkowa [127]. Ogólnie zauważalna jest tendencja, że wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się kąt zwilżania. Dokładną analizę wpływu grubości warstwy tlenkowej na zwilżalność

układu Al/Al₂O₃ przedstawiła Sobczak [127], korzystając z danych literaturowych [126], [128-133].

Zestawione w postaci wykresu dane (Rys. 17), pozwalają stwierdzić, że w temperaturze około 830°C idealnie czysta kropla Al utworzy kąt zwilżania $\theta_f = 78^\circ$. Uzyskanie nieutlenionej kropli metalu jest bardzo trudne, gdyż monowarstwa tlenku glinu wytwarza się w czasie 10^{-23} s [127], a jej usunięcie w temperaturze topnienia Al jest niemożliwe do zrealizowania, nawet w warunkach wysokiej próżni. Rozwiązaniem tego problemu jest oczyszczenie kropli Al, podczas przeprowadzania pomiaru, stosując metodę wyciskania kropli z kapilary [127], bądź trawienie jonowe próbki aluminiowej [134].



Rys. 17. Wpływ grubości powłoki tlenkowej pokrywającej kroplę Al na wielkość początkową θ_0 (dla $t=0s$) i końcową θ_f kąta zwilżania w układzie Al/Al₂O₃ ($T \approx 830^\circ\text{C}$) (reprodukowano z pracy [117] za zgodą wydawnictwa Polish Society of Composite Materials).

Innym czynnikiem wpływającym na wartość kąta zwilżania jest atmosfera, w której przeprowadzane jest badanie. Przykładowo John i Hausner [135] przeanalizowali wpływ stężenia tlenu w atmosferze, zauważając jego oddziaływanie na otrzymaną warstwę tlenków. Okazało się, że najlepsze wyniki pomiaru kąta zwilżalności uzyskano w próżni (nie odnotowano obecności warstwy tlenkowej), a także w wysokiej temperaturze ($> 1000^\circ\text{C}$). W wymienionych warunkach wydzieliał się gazowy podtlenek Al₂O, który ograniczał proces utleniania zgodnie z reakcją [131], [136]:



Wraz z wydłużeniem czasu kontaktu kropli Al z podłożem, postępuje efekt redukcji warstwy tlenkowej. Ponadto wzrost rozpuszczalności tlenków w wysokiej temperaturze w ciekłym Al wpływa na zahamowanie procesu utleniania. Sobczak [127] zauważyła także, że utrata ciągłości warstwy tlenkowej wskutek różnic współczynników rozszerzalności cieplnej Al_2O_3 i Al, przyczynia się do lepszej rozpuszczalności tlenków.

Poza utlenianiem, chropowatość ceramiki wpływa na wartość kąta zwilżania [137]. Powierzchnia rzeczywista próbek potrafi być rozwinięta pomimo ich wypolerowania. Wykazano, że chropowatość ceramiki poniżej 1 μm wpływa na zwilżalność. Shen i in. [123] zauważyli natomiast, że dla czystego aluminium wpływ nierówności jest widoczny już w przypadku wartości granicznej wynoszącej 2 μm . Wzrost chropowatości powierzchni może pojawić się również w wysokiej temperaturze podczas badania kąta zwilżalności. Nierównomierne rozpuszczanie się Al_2O_3 w ciekłym Al, skutkuje reakcjami chemicznymi na styku faz, a także zmianą porowatości na powierzchni ceramiki w atmosferze wysokiej próżni. Problem ten szczególnie uwidacznia się w podczas spiekania materiałów. Wnikanie w pory ciekłego aluminium zmniejsza wartość kąta zwilżania, poprzez zmniejszenie objętości kropli ciekłego metalu [127].

Oprócz chropowatości podłoża wiele innych czynników wpływa na wartość kąta θ , wśród których do najważniejszych należą dodatki Al i Al_2O_3 . Środki aktywujące dodawane podczas procesu spiekania zmieniają lokalny skład chemiczny podłoża. Nawet ich niewielki dodatek potrafi spowodować lokalne fluktuacje, co przekłada się na większy rozrzut otrzymanych wyników. Zwilżalność stopów jest zmniejszona w wyniku obecności zanieczyszczeń w ciekłym metalu [127].

Na niejednorodność danych literaturowych (Tab. 3), miał również wpływ brak standaryzacji aparatury używanej do pomiaru kąta zwilżalności. Różnorodność konstrukcji pomiarowych oraz brak analizy czynników wpływających na otrzymane dane sprawiły, że w literaturze zauważalna jest znaczna rozbieżność kąta θ dla poszczególnych temperatur pomiaru [117].

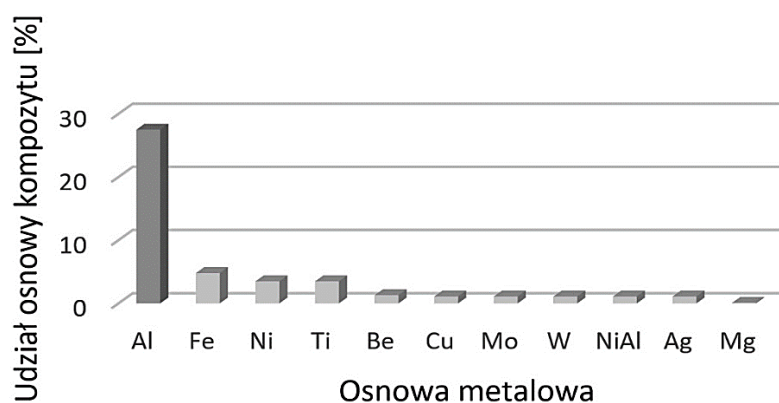
Metoda *squeeze casting* skraca czas krzepnięcia metalu, co wpływa na ograniczenie kontaktu metalu z ceramiką. Dodatkowo wymagana stosunkowo niska temperatura

ceramiki przed procesem infiltracji ogranicza zachodzenie niepożądanych reakcji, co pozytywnie wpływa na zwilżalność układu [87].

1.3.4. Zastosowania kompozytów Al_2O_3/Al

Konwencjonalne materiały konstrukcyjne ze względu na swoje właściwości eksploatacyjne, mechaniczne czy fizykochemiczne nie są w stanie sprostać wymaganiom technicznym w specjalistycznych zastosowaniach. Zauważalna jest tendencja zastępowania takich materiałów kompozytami. Dane marketingowe dotyczące ilości zastosowań materiałów kompozytowych, wykazują ich wyraźny wzrost w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym i elektronicznym, w czym znaczący udział ma transfer technologii z przemysłu wojskowego i kosmicznego.

Evans i in. [138] dokonali analizy rynku metalowych materiałów kompozytowych na podstawie danych otrzymanych od 117 firm, specjalizujących się w ich produkcji z końca 2001 roku. Wśród analizowanych firm były takie marki jak: 3M, Metal Matrix Composites Consortium, Alloy Technology International, Aerospace Metal Composites, Hogen, Feinguss Blank, Fibernide, Goodfellow, Metso, Chesapeake, DWA Aluminium Composites, Brush Wellman, Duralcan, PCC-AFT, Kolbenschmidt, HPMG, Ametek, Advanced Refractory Technologies Inc., Sumitomo. Zgromadzone dane przedstawiają, że najczęściej stosowaną osnową w produkcji kompozytów było aluminium (Rys. 18).



Rys. 18. Udział procentowy zastosowania poszczególnych osnów w wytwarzaniu kompozytów metalowych w analizowanej grupie 117 firm. Rysunek wykonany na podstawie [112].

Popularność kompozytów na osnowie aluminiowej (ang. *aluminum matrix composites*, AMC) związana jest z ich dobrymi właściwościami, takimi jak: wysoka wytrzymałość właściwa (rozumiana jako stosunek wytrzymałości na rozciąganie do ciężaru właściwego materiału), wysoka sztywność właściwa, odporność na zużycie i zmęczenie w wysokich temperaturach, zdolność projektowania współczynnika rozszerzalności i przewodności cieplnej, odporność na zużycie, właściwości tłumiące [139]. Dodatkowo atrakcyjność tego typu materiałów związana jest z możliwością łączenia poszczególnych właściwości komponentów.

W przemyśle transportowym głównymi korzyściami wynikającymi z zastosowania AMC są niższe zużycie paliwa i mniejszy poziom hałasu podczas eksploatacji. W związku z rygorystycznymi przepisami dotyczącymi ochrony środowiska oraz naciskiem na obniżenie zużycia paliwa, wykorzystanie AMC w sektorze transportowym będzie nieuniknione w ciągu najbliższych lat [140]. Tarcza hamulcowa jest kluczowym elementem pojazdu z punktu widzenia bezpieczeństwa, dlatego też materiały stosowane w układach hamulcowych powinny posiadać dobre właściwości tribologiczne w zmiennych warunkach obciążenia, temperatury i środowiska.

Kompozyty aluminiowe stosowane w przemyśle samochodowym są głównie zbrojone cząstkami SiC lub Al₂O₃. Zastosowanie tego typu kompozytów wynika z korzystnej kombinacji ich właściwości, w tym: dużej odporności na zużycie, wysokiej sztywności oraz zadowalającej wytrzymałości w podwyższonych temperaturach. Na przykład kompozyty zbrojone cząstkami Al₂O₃ na osnowie aluminiowej w temperaturze 400°C, mają pięciokrotnie wyższą wytrzymałość na rozciąganie niż stop aluminium utwardzony dyspersyjnie [141].

Najbardziej znanym przykładem wdrożenia kompozytu Al/Al₂O₃ na skalę przemysłową jest wprowadzenie na rynek przez Hondę bloku cylindra na początku lat 90-tych [142]. Hybrydowy materiał preformy składający się z krótkich włókien tlenku glinu oraz dwutlenku węgla był infiltrowany ciekłym stopem aluminium [143]. Zastosowanie materiału kompozytowego znacznie zwiększyło wydajność układu poprzez zredukowanie masy bloku cylindra, który stał się lżejszy od tradycyjnego - żeliwnego. Materiał posiadał wyższą odporność na zużycie również w podwyższonej temperaturze, a także pozwalał na uzyskanie wysokich osiągnięć w momencie startu „na zimno”. Nastąpiło zwiększenie stabilności wymiarowej i sztywności części [86]. Dzięki właściwościom termoizolacyjnym włókna ceramiczne zmniejszyły intensywność

wymiany ciepła, co sprzyjało pełniejszemu spalaniu paliwa [143]. Zbrojenie ceramiką górnej części tłoka, pozwoliło na lepsze uszczelnienie układu cylinder – tłok, co znacznie poprawiło jakość spalania, zmniejszyło hałas i drgania silnika. Warto wspomnieć, że poprzez redukcję masy tłoka możliwe było zmniejszenie masy korbowodów oraz sworzni, a co za tym idzie można było zastosować niższą masę równoważącą na wale korbowym [144]. Innym przykładem sukcesywnego wdrażania materiału kompozytowego w przemyśle motoryzacyjnym jest zastosowanie przez firmę General Motors Corporation wałów napędów do ciężarówek serii S/T, wytworzonych z kompozytu aluminiowego 6061/20% obj. Al_2O_3 . Materiał ten zapewnił wzrost sztywności właściwej o 35% w stosunku do tego samego układu wytworzonego ze stali lub stopów aluminium [112]. Natomiast firma Dupont Chrysler poprzez zastosowanie Al/Al_2O_3 uzyskała oprócz wzrostu sztywności, redukcję masy i zwiększoną wytrzymałość korbowodu. Zastosowanie materiału kompozytowego umożliwiło zwiększenie prędkości posuwu korbowodu, zmniejszenie obciążenia wału korbowego, a także spadek strat będących skutkiem procesów tarcia, co pozwoliło na wydajniejsze wykorzystanie paliwa i osiągnięcie wyższej mocy silnika [86]. Znane jest też zastosowanie kompozytu Al/Al_2O_3 na drążki kierownicze, które zostało wprowadzone również przez firmę Dupont Chrysler. Aluminium zbrojone Al_2O_3 jest także stosowane na tłokowe pierścienie uszczelniające.

Materiały kompozytowe na osnowie aluminiowej mogą być stosowane do wytwarzania części układu hamulcowego, np. tarcz i bębnow. Obecnie czołowi producenci samochodów seryjnych stosują już tego typu elementy, chociaż w ograniczonym zakresie. Kompozytowe tarcze hamulcowe wykorzystywane są przede wszystkim w samochodach małolitrażowych. Znany przykładem jest wykorzystanie kompozytu SiC/Al w samochodzie Volkswagen Lupo 3L i Audi A2. Innymi przykładami jest zastosowanie czterech tarcz o osnowie aluminiowej w samochodzie Lotus Elise w latach 1996-1998, czy też tylnych tarcz w Plymouth Prowler od 1997 roku [145]. Zwykle są one wytwarzane metodą odlewania przy użyciu stopów aluminiowo-magnezowych i aluminiowo-krzemowych, natomiast najczęściej stosowanym zbrojeniem jest SiC i Al_2O_3 o zawartości powyżej 20% objętościowych. Ponadto wiele pojazdów o napędzie elektrycznym, czy też hybrydowym, takich jak Toyota RAV4, Ford Prodigy i General Motors Precept, stosuje kompozytowe tarcze hamulcowe na osnowie metalowej [145].

Zasadniczą wadą takich materiałów jest wyższa cena w porównaniu do materiału konwencjonalnego żeliwa szarego. Ponadto duże obciążenia w trakcie hamowania mogą powodować nadtapianie aluminiowej osnowy, dlatego też stosowane są w samochodach o małej masie lub na tylnych kołach, np. na bębnach hamulcowych.

Przeprowadzane badania przez Wojciechowskiego i in. [146] wykazują, że kompozyty o osnowie aluminiowej mogą bezpiecznie pracować do temperatury 300°C. Maksymalną temperaturę pracy tarczy można zwiększyć poprzez wzrost udziału objętościowy zbrojenia. Wykazano, że zwiększenie objętości zbrojenia z 20% do 30-35%, pozwala podwyższyć dozwoloną temperaturę pracy tarczy o około 20°C [5], zwiększając jednocześnie odporność na zużycie tribologiczne. Z drugiej strony zbyt duża zawartość zbrojenia może doprowadzić do kruchego pęknięcia i zmniejszenia przewodności cieplnej, dlatego też niezbędne jest dobranie właściwego materiału na klocki hamulcowe.

Ze względu na wyższą przewodność cieplną oraz mniejszą masę od żeliwa, kompozyty na bazie aluminium są obiecującym materiałem konstrukcyjnym. Zastosowanie tych kompozytów pozwala na zmniejszenie masy nawet o 50% w porównaniu do tarcz żeliwnych, co przyczynia się do redukcji drogi hamowania, zwiększa przyspieszenie, obniża poziom hałasu, a także zwiększa odporność na zużycie. Zastosowanie kompozytowych tarcz hamulcowych umożliwia regulację przewodności cieplnej poprzez dobór zawartości objętościowej ceramiki i metalu. Firma Duralcan stosując tarcze kompozytowe osiągnęła 3-krotny wzrost wymiany cieplnej oraz redukcję poziomu wibracji i hałasu. Prowadzone są również prace badawcze nad pokryciami ceramicznymi, które będą mogły być używane z konwencjonalnymi materiałami ciernymi, a także zabezpieczą osnowę aluminiową przed nadtapianiem [112]. Tarcze hamulcowe na bazie stopów aluminium zbrojonych ceramiką SiC są przedmiotem prac badawczo-rozwojowych w firmie ATS-MER [147], natomiast pokrycia tarcz aluminiowych warstwą Al_2O_3 generowaną w wyniku plazmowo-elektrolitycznego utleniania aluminium są obecnie przedmiotem badań firmy Audi we współpracy z Uniwersytetem w Erlangen-Nuremberg [148]. Sukces marketingowy odniosły również zaciski hamulca tarczowego i popychacze wytworzone z kompozytu na osnowie aluminiowej zbrojone krótkimi włóknami Al_2O_3 , które zostały już wprowadzone na rynek przez firmę 3M.

W Polsce pierwsza tarcza o osnowie aluminiowej zbrojona SiC została wytworzona w Instytucie Odlewnictwa metodą traconego modelu (*ang. lost foam*) [4]. Wybrane właściwości otrzymanej w ten sposób tarczy przedstawia tabela 4.

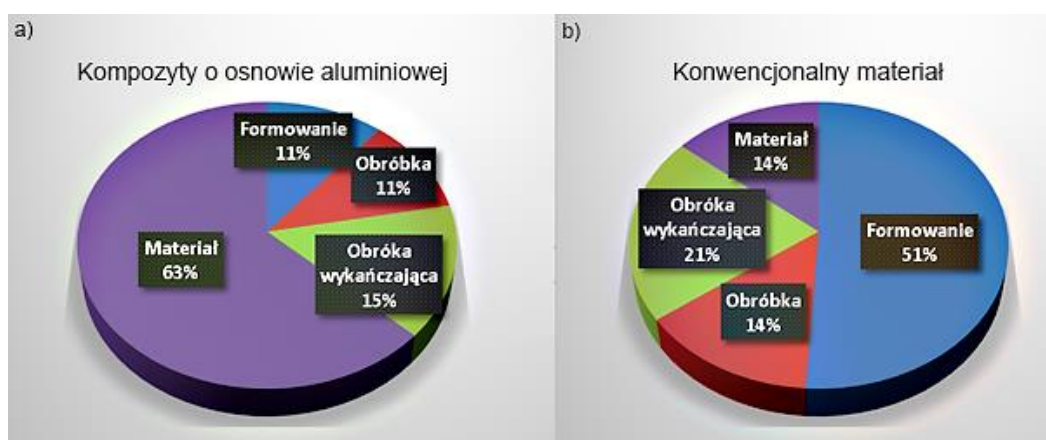
Tab. 4. Wybrane właściwości kompozytu AlSi/SiC (F3S.20S) oraz żeliwa szarego [2].

Właściwość	F3S.20S	Żeliwo szare
Osnowa	AlSi	-
Faza zbrojąca	SiC	-
Udział objętościowy fazy zbrojącej [%]	20	-
Gęstość [g/cm ³]	2,77	6,9-7,4
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	220	100-400
Moduł Younga [GPa]	100	80-150
Współczynnik rozszerzalności cieplnej [$\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$]	17,5	9,0-11,0
Przewodność cieplna [W/m·K]	150	50
Ciepło właściwe [J/kg·K]	820	460-840
Maksymalna temperatura pracy [°C]	300	800

Najważniejszą zaletą otrzymanej kompozytowej tarczy hamulcowej była redukcja masy w porównaniu do tarczy konwencjonalnej wykonanej z żeliwa szarego. Wytworzony materiał posiadał prawie trzykrotnie mniejszą gęstość niż wspomniany materiał referencyjny. Zastosowanie kompozytów o osnowie aluminiowej pozwala na zmniejszenie masy rzeczywistej nawet o 50 - 60% w porównaniu do tarcz żeliwnych. Przykładowo żeliwna tarcza hamulcowa waży około 5,4 kg, a tarcza o osnowie aluminiowej 2,5 kg. Badania dowiodły również, że zastosowanie materiałów kompozytowych, znacznie poprawiło odporność tarcz na szoki cieplne i zwiększyło ich przewodność cieplną. Zgodnie z wynikami otrzymanymi przez Wojciechowskiego [4] w przypadku żeliwa pęknięcia pojawiały się już po kilkuset cyklach cieplnych, natomiast w kompozytach o osnowie aluminiowej pierwsze mikropęknięcia występowały dopiero po tysiącach cykli.

Jak już wspomniano, zasadniczą wadą tarcz kompozytowych o osnowie aluminiowej jest wyższa cena w porównaniu z tarczami z żeliwa szarego. Należy jednak podkreślić, że sumaryczny koszt tarczy hamulcowej obejmuje nie tylko materiał, ale również jego obróbkę mechaniczną oraz cieplną.

Na rysunku 19 przedstawiono porównanie kosztów wytwarzania gotowego komponentu z kompozytu o osnowie aluminiowej i konwencjonalnego materiału powszechnie stosowanego w przemyśle motoryzacyjnym. W przypadku części otrzymanej metodami konwencjonalnymi, koszt materiału wyjściowego jest stosunkowo niewielki, podczas gdy koszt materiału z elementu kompozytowego stanowi znaczną część całkowitych kosztów. Co więcej, koszty związane z obróbką stanowią znaczny procent całkowitych kosztów części. Przemysł motoryzacyjny jest zorientowany na produkcję masową i w wielu przypadkach wysoki koszt obróbki wykańczającej jest czynnikiem ograniczającym.

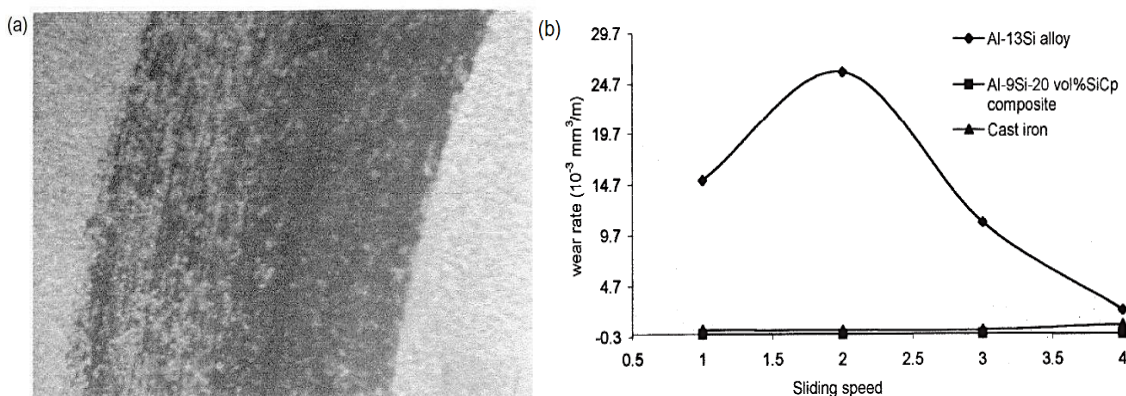


Rys. 19. Udział procentowy poszczególnych kosztów składowych w typowym komponencie stosowanym w przemyśle samochodowym: a) kompozyt na osnowie aluminiowej, b) materiał konwencjonalny. Rysunek wykonany na podstawie [5].

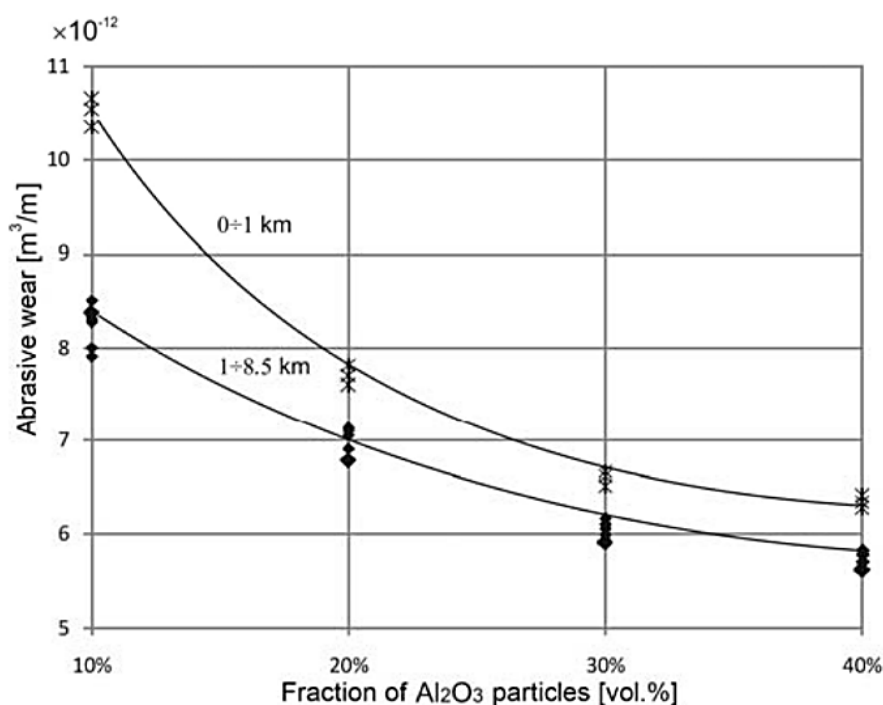
Obecnie stosowanych jest kilka metod wytwarzania kompozytowych tarcz hamulcowych, w tym: odlewanie w formie piaskowej (ang. *sand casting*), infiltracja preform (ang. *foam mold processes*) oraz odlewanie kokilowe (ang. *permanent mold casting*), odlewanie ciśnieniowe (ang. *die casting*), prasowanie w stanie ciekłym (ang. *squeeze casting*). Nowe metody wytwarzania tarcz są coraz częściej stosowane przez renomowanych producentów. Zagadnienia technologiczne związane z rozkładem zbrojenia, kontrolą temperatury czy odgazowania podczas procesu infiltracji są wciąż analizowane pod kątem uzyskania lepszych wyrobów [5].

W źródłach literaturowych można odnaleźć informacje o powstawaniu warstwy samosmarującej „*tribo-layer*” w kompozytach AMC pomiędzy parą cierną klock - tarcza hamulcowa. W momencie, kiedy tarcza przesuwa się po klocku hamulcowym,

tworzy się warstwa składająca się z mieszaniny tlenków, które zwiększają odporność na zużycie. Rysunek 21a przedstawia warstwę „*tribo-layer*”, powstałą na tarczy hamulcowej po docisku klocka hamulcowego samochodu. Na rysunku 21b przedstawiono wykresy porównawcze zużycia dysku AMC na klocku samochodowym w stosunku do materiałów referencyjnych - stopu Al-Si i żeliwa. Dane te potwierdzają potencjał AMC jako materiału na lekkie tarcze hamulcowe. Właściwości tribologiczne materiału determinuje również zawartość fazy zbrojącej. Badania przeprowadzone przez Kurzawę i in. [149] na kompozycie $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ wykazały, że zużycie materiału zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości objętościowej ceramicznych cząstek (Rys. 21).



Rys. 20. a) Warstwa *tribo-layer* wytworzona w wyniku pracy układu ciernego tarcza hamulcowa o osnowie aluminiowej / klocek hamulcowy, b) stopień zużycia poszczególnych materiałów w wyniku tarcia o klocek hamulcowy (reprodukowano z pracy [140] za zgodą wydawnictwa Springer Nature).



Rys. 21. Zużycie tribologiczne materiałów kompozytowych na drodze 1 km, 3,5 km i 8,5 km. (reprodukowano z pracy [149] za zgodą Polskiej Akademii Nauk).

Kompozyty Al/Al₂O₃ są interesującymi materiałami nie tylko dla przemysłu motoryzacyjnego. Przykładowo firma 3M wraz z EDF prowadziła badania nad zastosowaniem tego kompozytu na napowietrzne linie elektroenergetyczne [112], a firma Specialized Stump Jumper wprowadziła na rynek rower górski M2, którego rama wykonana została z kompozytu aluminiowego W6A.10A, zawierającego 10% obj. Al₂O₃ [150].

Przedstawiony powyżej przegląd zastosowań kompozytów AMC ze szczególnym uwzględnieniem sektora samochodowego pokazuje, że materiały te mają znaczny potencjał aplikacyjny. Podjęta w pracy tematyka dotycząca opracowania nowego kompozytu gradientowego Al₂O₃/AlSi12 z przeznaczeniem na tarcze hamulcowe, wpisuje się w aktualny nurt badań nad zaawansowanymi materiałami konstrukcyjnymi dla przemysłu samochodowego.

Rozdział 2. Cel, zakres i teza pracy

Niniejsza rozprawa ma dwa cele główne:

1. Określenie parametrów technologicznych procesu wytwarzania gradientowych kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ metodami:
 - a. prasowania w stanie ciekłym, polegającego na infiltracji pod ciśnieniem ciekłym stopem AlSi12 gradientowych preform Al_2O_3 otrzymanych techniką odlewania porowatych folii,
 - b. spiekania pod ciśnieniem gradientowego układu warstw - mieszanin proszków kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ o proporcjach faz metalu i ceramiki odpowiadających kompozytom infiltrowanym (1a).
2. Eksperymentalne zbadanie wpływu mikrostruktury wytworzonych materiałów na ich właściwości mechaniczne, termiczne i tribologiczne.

Prasowanie w stanie ciekłym (ang. *squeeze casting*) przyjęto jako podstawową metodę otrzymywania kompozytu gradientowego (FGM) na osnowie stopu AlSi12 wzmocnianego ceramiką Al_2O_3 . Natomiast wytworzenie tego materiału alternatywną metodą spiekania pod ciśnieniem (ang. *hot pressing*, HP), miało na celu uzyskanie próbek do badań porównawczych.

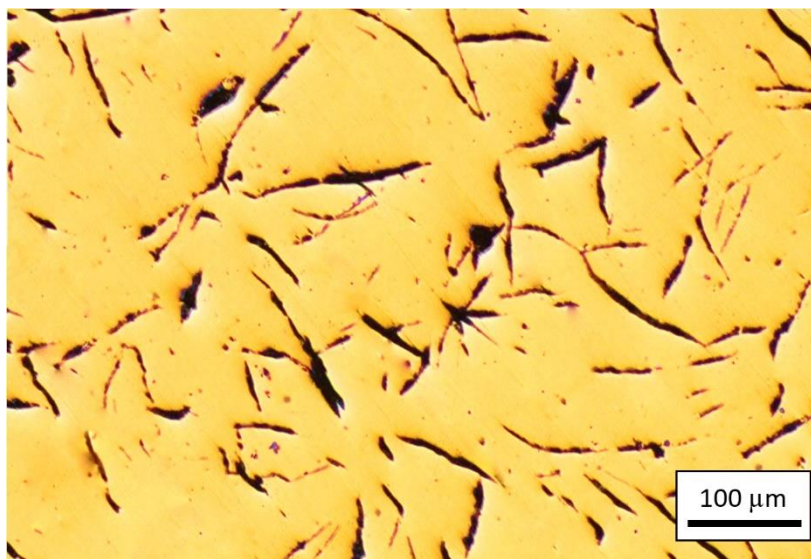
Zakres pracy

Kompozyty gradientowe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ (FGM) wytworzone w ramach pracy doktorskiej składają się z pięciu warstw różniących się między sobą zawartością fazy metalicznej i ceramicznej (gradient skokowy). Charakterystyka poszczególnych warstw obejmuje badania:

- mikrostruktury (mikroskopia świetlna, skaningowa, tomografia komputerowa),
- właściwości fizycznych (gęstość, porowatość, twardość),
- właściwości mechanicznych (wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, odporność na kruche pękanie),
- właściwości termicznych (przewodność cieplna, odporność na szoki cieplne),
- właściwości tribologicznych (odporność na zużycie tribologiczne),
- właściwości korozyjnych.

Ponadto przedstawione będą pomiary cieplnych naprężeń resztkowych, powstających w fazie ceramicznej i metalicznej podczas chłodzenia kompozytów w czasie procesu wytwarzania.

Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowanie wytworzonych materiałów w produkcji tarcz hamulcowych, wybrane właściwości kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$, takie jak zdolność do odprowadzania ciepła czy odporność na ścieranie, porównane będą z właściwościami materiału referencyjnego - żeliwa szarego, otrzymanego z komercyjnej tarczy hamulcowej firmy Brembo o oznaczeniu 08.4177.10 (Rys. 22).



Rys. 22. Żeliwo szare perlityczne – materiał pozyskany z komercyjnej tarczy hamulcowej firmy Brembo o oznaczeniu 08.4177.10 (obraz z mikroskopu optycznego Nikon MA200). Na tle osnowy widoczne są ciemne płatkowe wydzielania grafitu.

Teza pracy

Poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu wytwarzania kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ metodą odlewania porowatych folii ceramicznych Al_2O_3 i ich infiltracji ciśnieniowej ciekłym stopem EN AC - 44200 (AlSi12), możliwe jest otrzymanie lepszych właściwości materiału z punktu widzenia jego zastosowania w tarczy hamulcowej, pracującej w warunkach zużycia tribologicznego i podwyższonej temperatury, w porównaniu z właściwościami materiału referencyjnego (żeliwa szarego), jak i materiału kompozytowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ wytworzonego techniką metalurgii proszków.

Rozdział 3. Metodyka badawcza

Techniki zastosowane do wytworzenia gradientowych kompozytów $Al_2O_3/AlSi12$ będą szczegółowo omówione w dalszej części pracy. Natomiast w tym rozdziale zostanie przedstawiona metodyka badawcza przyjęta w celu scharakteryzowania struktury i właściwości wyprodukowanych materiałów. O ile podstawowe badania mikrostruktury i właściwości są standardowo wykonywane w przypadku nowego materiału, to przy projektowaniu metodyki badań, oprócz celu poznawczego powinno się uwzględnić planowane wykorzystanie materiału w praktyce i odpowiednio skonstruować program testów. Jak wcześniej wspomniano, w przypadku gradientowego kompozytu $Al_2O_3/AlSi12$, jednym z możliwych zastosowań mogą być tarcze hamulcowe w pojazdach samochodowych lub szynowych. Dlatego też omówienie metodyki badawczej w dalszej części Rozdziału 3, poprzedzone jest podaniem uzasadnienia dla wyboru metod badawczych.

3.1. Uzasadnienie wyboru metod badawczych

Tarcze hamulcowe pracują w wymagających warunkach eksploatacyjnych. Narazone są na obciążenia powierzchniowe związane z procesem hamowania z różną intensywnością, a także naciski jednostkowe, które mogą osiągać wartość 2 MPa [4]. W związku z różnorodnością procesu tarcia występującego podczas ich eksploatacji, materiały kompozytowe i referencyjne poddano testom ścierania pod różnym naciskiem oraz za pomocą przeciwpróbek w kształcie kulki i trzpienia o płaskiej powierzchni kontaktu.

W celu określenia wybranych właściwości mechanicznych takich jak wytrzymałość na zginanie i odporność na kruche pękanie, zaplanowano przeprowadzenie testów czteropunktowego zginania próbek bez karbu i z karbem.

Żeliwne tarcze hamulcowe w normalnych warunkach eksploatacyjnych nagrzewają się do temperatury 300-350°C [4]. Przyjęta podczas hamowania energia w postaci ciepła, musi być szybko odprowadzona od strefy tarcia, aby przy następnym hamowaniu tarcze były już schłodzone. W przypadku nowego materiału tarczy niezbędne jest zatem określenie przewodności cieplnej w różnych temperaturach. Na podstawie danych literaturowych [146] oraz uwzględniając specyfikę wytworzonych materiałów, ustalono

maksymalną temperaturę badania jako 300°C, będącą graniczną wartością do której mogą bezpiecznie pracować kompozyty o osnowie aluminiowej. Wyznaczenie przewodności cieplnej kompozytów przeprowadzono metodą impulsową.

Warunki pracy tarczy hamulcowej związane są również z gwałtownymi zmianami temperatury. Nagłe chłodzenie rozgrzanej tarczy, np. po wjechaniu samochodu w kałużę, może powodować szoki cieplne, zmianę wymiarów, a nawet powstawanie pęknięć. Aby zweryfikować odporność materiału na tego typu uszkodzenia, przeprowadzono laboratoryjne badania odporności na szoki cieplne. Do oceny odporności kompozytów na szoki cieplne zastosowano metodę oziębiania w wodzie.

Ponadto tarcze hamulcowe narażone są na działanie czynników środowiska zewnętrznego. Korozja tarcz hamulcowych pojawia się w wyniku kontaktu z wodą lub parą wodną zawierającą szkodliwe sole. Procesom korozyjnym sprzyja obecność jonów chlorkowych, które rozpuszczone w wodzie, stają się elektrolitem pomiędzy powierzchnią tarczy, a metalowymi elementami okładzin. W ten sposób pojawia się korozja szczelinowa, powodująca powstawanie wżerów nawet na głębokość kilku milimetrów. Ponadto produkty korozji na tarczy hamulcowej przyczyniają się do zmiany współczynnika tarcia, co przekłada się na zmianę wartości momentu hamującego nawet przy stałym nacisku oraz powstawanie hałasu emitowanego z układu hamulcowego. Procesom korozyjnym sprzyja wysoka temperatura nagrzewania się tarcz hamulcowych podczas ich eksploatacji. W przypadku występowania cienkiej warstwy korozyjnej jej usunięcie następuje po jednym hamowaniu. Natomiast w momencie, kiedy występuje gruba warstwa, jej redukcja wymaga kilku procesów hamowania. W wyniku tego powstają nierówności na powierzchni tarczy, powodujące wydłużenie drogi hamowania. W skrajnych przypadkach może dojść do przywarcia tarczy hamulcowej do klocka, powodując późniejszą nieprawidłową współpracę części ze sobą i zwiększone zużycie elementów. Odporność kompozytów na korozję zbadano metodą zanurzeniową, odzwierciedlającą niekorzystne warunki pracy tarczy hamulcowej jakim jest oddziaływanie wodnego środowiska, w którego skład wchodzi sól drogowa.

W przypadku materiałów dwu- lub wielofazowych, o różnych współczynnikach rozszerzalności termicznej i technologiach wytwarzania związanych ze zmianami temperatury (takich jak infiltracja czy spiekanie), pojawia się problem powstawania resztkowych naprężeń cieplnych. Są one generowane w fazie ceramicznej i osnowie metalowej kompozytu podczas chłodzenia. Mimo że w skali makro pozostają

w równowadze, lokalnie mogą osiągać wysokie wartości, co może okazać się niebezpieczne dla elementów konstrukcji wykonanych z tego materiału, a nawet powodować spontaniczne pękanie podczas obróbki mechanicznej [151]. W celu określenia wielkości naprężeń resztkowych w fazach ceramiki i metalu warstw kompozytowych, wykonano pomiary metodą dyfrakcji neutronowej. Dyfrakcja neutronów uznawana jest za najbardziej wiarygodną nieniszczącą metodę pomiaru naprężeń w kompozytach objętościowych z uwagi na dużą głębokość penetracji neutronów w porównaniu np. z promieniowaniem rentgenowskim.

Szczegółowe zestawienie wykonanych badań oraz sprzętu niezbędnego do ich realizacji zawiera tabela 5.

Tab. 5. Plan badań struktury i właściwości kompozytów $Al_2O_3/AlSi12$

Materiał	Cechy/właściwości materiału	Metoda pomiaru	Urządzenie pomiarowe / laboratorium
Preformy Al_2O_3	Obserwacje mikrostruktury	Mikroskopia optyczna	Nikon MA 200 / IPPT
		Mikroskopia skaningowa	SEM Auriga Cross Beam Workstation / ITME
		Mikrotomografia komputerowa (<i>micro-CT</i>)	Nanotom 180 / Institute of Materials and Machine Mechanics SAS (Bratislava, SK)
	Porowatość	Porozymetria rtęciowa	Porozymetr rtęciowy Carlo Erba 2000 / AGH-UST
		Metoda telewizyjna	Oprogramowanie Clemex / ITME
	Wytrzymałość na ściskanie	Test ściskania jednoosiowego	Instron 586 / IPPT
Wytrzymałość na zginanie	Test czteropunktowego zginania	Zwick Roell ProLine Z050 / IPPT	
Odporność na kruche pękanie			
Kompozyty $Al_2O_3/AlSi12$	Obserwacje mikrostruktury	Mikroskopia optyczna	Nikon MA 200 / IPPT
		Mikroskopia skaningowa	Auriga Cross Beam Workstation Carl Zeiss / ITME SEM Hitachi SU-70, S-5500 / PW JEOL model JSM-6010Plus In-touch scope / IPPT Zeiss Crossbeam 350/ IPPT
	Analiza składu chemicznego	Mikroanaliza rentgenowska	Auriga Cross Beam Workstation Carl Zeiss / ITME

Gęstość	Hydrostatyczna	Waga laboratoryjna Radwag PS1000 C2 / IPPT
Twardość	Pomiar Vickersa	Durascan 10 Emcotest / ITME
Przewodnictwo cieplne	Impulsowa	LFA 457 / ITME
Wytrzymałość na zginanie	Test czteropunktowego zginania	Zwick Roell ProLine Z050 / IPPT
Odporność na kruche pękanie		
Odporność na zużycie tribologiczne	<i>Ball-on-flat</i>	SRV firmy Optimol / ITeE Urządzenie własnej konstrukcji / IPPT
	<i>Pin-on-flat</i>	Taber Linear Abraser 5750 / IPPT
Odporność korozyjna	Metoda zanurzeniowa	Waga laboratoryjna Radwag PS1000 C2 / IPPT
Naprężenia resztkowe	Dyfrakcja neutronów	Dyfraktometr neutronowy POLDI (Paul Scherrer Institut, Villigen, CH)

3.2. Badania struktury

Analiza wielkości cząstek proszków

Pomiary rozkładów wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej przeprowadzono na urządzeniu Malvern Mastersizer 3000 mierzącego cząstki w zakresie 0,01 – 3500 μm . Metoda ta opiera się na zjawisku dyfrakcji i interferencji wiązki światła laserowego przechodzącego przez zawiesinę cząstek w cieczy. Pomiar przeprowadzono w wodzie, a do otrzymania optymalnej dyspersji proszku, rozbijano aglomeraty proszków za pomocą sondy ultradźwiękowej oraz mieszadła obrotowego przy odpowiednio dobranych parametrach. Wielkość cząstek była wyznaczona za pomocą dwóch różnych laserów (co pozwoliło na zwiększenie zakresu pomiarowego), emitujących światło o różnej długości fali. Większe cząstki intensywniej rozpraszały światło, natomiast kąt ugięcia promienia świetlnego był większy w przypadku małych cząstek.

Rozkład wielkości cząstek został określony objętościowymi medianami średnic D_{v10} , D_{v50} i D_{v90} , przy założeniu, że cząstki miały kształt okrągły. Poszczególne symbole oznaczają:

- D_{v10} - wielkość cząstek, poniżej której znajduje się 10% próbki,
- D_{v50} - wielkość cząstek, poniżej której znajduje się 50% próbki,
- D_{v90} - wielkość cząstek, poniżej której znajduje się 90% próbki.

Za średni rozmiar ziarna została przyjęta wartość D_{v50} .

Mikroskopia optyczna

Do charakterystyki mikrostruktury kompozytów, materiałów referencyjnych jak i ziaren proszku zastosowano mikroskop optyczny Nikon Eclipse MA200 wyposażony w program do analizy obrazu NIS Elements. Program ten pozwala na wyznaczenie poniżej opisanych parametrów związanych z charakterystyką obrazów mikrostruktury kompozytów otrzymanych na mikroskopie optycznym.

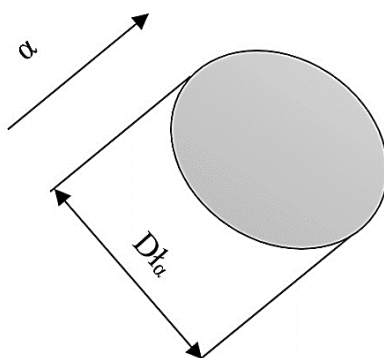
Średnica zastępcza „EqDiameter” jest wymiarem otrzymywanym z pola powierzchni. Jej wartość jest średnicą koła o polu powierzchni A równemu polu powierzchni mierzonego obiektu:

$$EqDiameter = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} \quad (3.2.1)$$

Z kolei „Perimeter” określa długość obwodu do całkowitej długości linii granicznych (granic ziaren, granic wtrąceń, itp.). Wartość ta wyprowadzana jest na podstawie długości - Dl czterech rzutów pod kątem $\alpha = 0, 45, 90$ i 135 stopni, przy wykorzystaniu formuły Croftona:

$$Perimeter = \frac{\pi \cdot (Dl_0 + Dl_{45} + Dl_{90} + Dl_{135})}{4} \quad (3.2.2)$$

Długość rzutu Dl_α określa długość odcinka prostopadłego do kierunku α , przecinającego proste przechodzące w tym kierunku, będące stycznymi do analizowanego obiektu.



Rys. 23. Długość rzutu Dl_α definiowana według formuły Croftona.

Natomiast parametr „Okrągłość” określa kształt obiektu. Okrągłość jest równa 1 tylko dla kół. Wszystkie inne kształty posiadają współczynnik okrągłości o wartości mniejszej niż 1. Wartość ta jest wyrażona za pomocą następującego wzoru:

$$\text{Okrągłość} = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{\text{Obwód}^2} \quad (3.2.3)$$

Skaningowa mikroskopia elektronowa

Obrazowanie mikrostruktury materiałów wyjściowych, ceramicznych preform, kompozytów oraz ocenę jakości mikrostruktury przeprowadzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. *scanning electron microscopy*, SEM). Obserwacje wykonano na mikroskopach skaningowych: JSM-6010PLUS/LV InTouchScope (Jeol), Auriga Cross Beam Workstation, Crossbeam 350 (Carl Zeiss), S-3500N, S-5500 (Hitachi), które były wyposażone w energio-dyspersyjne spektrometry rentgenowskie (ang. *energy dispersive spectrometer*, EDS).

Mikrotomografia rentgenowska (micro-CT)

W celu wykrycia potencjalnych wad powstających w trakcie procesu wytwarzania, ceramiczne preformy oraz kompozyty, zeskanowano wykorzystując rentgenowską mikrotomografię komputerową (*micro-CT*). Skanowanie przeprowadzono na mikrotomografie GE Phoenix Nantom M180 w *Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences* w Bratysławie. Wielkość vokselu mikrotomografu wynosiła $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$, a rozmiar analizowanych próbek $5 \times 5 \times 5 \text{mm}^3$.

Porozymetria rtęciowa

Objętość powstałej porowatości otwartej, która w trakcie procesu infiltracji została wypełniona ciekłym stopem aluminium, wyznaczono metodą porozymetrii rtęciowej. Pomiar ten był niezbędny do oszacowania zawartości fazy metalicznej w poszczególnych warstwach kompozytowych. Metodę porozymetrii rtęciowej wybrano spośród innych metod pomiaru porowatości, ponieważ posiada duży zakres pomiarowy wielkości porów.

Badania przeprowadzono w Katedrze Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Rozkład wielkości porów zmierzono przy użyciu porozymetru rtęciowego Poremaster 60 (Quantachrome Inc. USA). Urządzenie umożliwiło analizę wielkości porów w zakresie od 4,8 nm do 1 mm. Pomiaru były przeprowadzane w naczyniu pomiarowym o średnicy 8 mm i długości 20 mm. Kapilara naczynia pomiarowego miała pojemność 0,5 cm³. Rtęć była włączana do porów przy użyciu specjalnego oleju hydraulicznego. Zakres ciśnień urządzenia wynosił 140 kPa - 300 MPa, co odpowiadało porom o średnicach od 10 μm do ok. 4,8 nm. W eksperymencie użyto próbek o masach od 1,5 g do 2,2 g.

3.3. Badania właściwości fizycznych

Pomiar gęstości metodą hydrostatyczną

W celu określenia poprawności doboru parametrów procesu wytwarzania kompozytów wyznaczono gęstość względną materiałów metodą hydrostatyczną (Archimedes) za pomocą wagi elektronicznej Radwag PS1000/C2. Metoda ta polega na porównaniu masy próbki w powietrzu i wodzie.

Na początku wyznaczono gęstość pozorną próbek d_p , którą obliczono zgodnie ze wzorem:

$$d_p [g/cm^3] = \frac{m_s}{m_n - m_w} \cdot d_{H_2O} \quad (3.3.1)$$

gdzie:

m_s - masa suchej próbki w powietrzu

m_n - masa próbki nasyconej wodą, ważonej w powietrzu

m_w - masa próbki ważonej w wodzie

d_{H_2O} - gęstość wody w temperaturze pomiaru

Następnie wyliczono gęstość względną d_w , będącą stosunkiem gęstości pozornej do gęstości teoretycznej kompozytu zgodnie ze wzorem:

$$d_w = \frac{d_p}{d_T} \cdot 100\% \quad (3.3.2)$$

gdzie:

d_p - gęstość pozorna

d_T - gęstość teoretyczna kompozytu.

Różnica między gęstością teoretyczną d_T , a pozorną d_p jest miarą porowatości materiału. Gęstość teoretyczna kompozytu została obliczona z reguły mieszanin, znając gęstości teoretyczne składników i ich udziały objętościowe w kompozycie.

Pomiar twardości metodą Vickersa

Pomiary twardości wykonano przy pomocy twardościomierza Durascan 20 firmy Emco-Test zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:2018-05 [152]. Do pomiarów użyto diamentowego wgłębnika w kształcie ostrosłupa. Zmierzono długość przekątnych d_1 i d_2 , czworokąta powstałego po odciążeniu próbki w celu obliczenia jego powierzchni (Rys. 24). Następnie obliczono twardość, którą wyraża stosunek siły obciążającej F do pola powierzchni odcisku A , zgodnie z następującym wzorem:

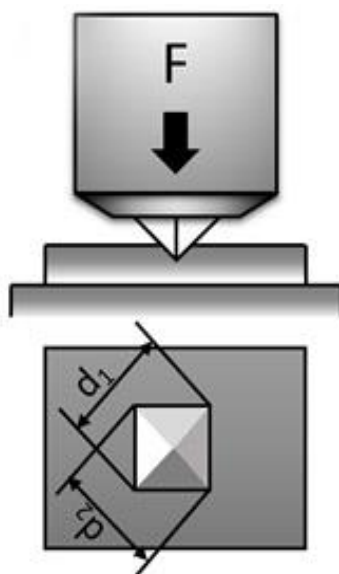
$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{1,8544F}{d} \quad (3.3.3)$$

gdzie:

F - siła nacisku przyłożona na wgłębnik [N],

A - pole powierzchni odcisku [mm²],

d - średnia arytmetyczna przekątnych d_1 i d_2 [mm].



Rys. 24. Schemat pomiaru twardości metodą Vickersa.

3.4. Badania właściwości cieplnych

Przewodnictwo cieplne

Przewodnictwo cieplne kompozytów i materiałów referencyjnych zostało zmierzone laserową metodą impulsową na urządzeniu LFA 457 MicroFlash Netzsch. Do pomiarów zastosowano próbki o wymiarach 8x8x3mm o równoległych powierzchniach bocznych. Próbki nagrzewano do określonych temperatur (50°C, 100°C, 200°C, 300°C) w komorze izotermicznej pieca. Następnie na powierzchnię próbki skierowano krótką wiązkę impulsu laserowego Nd-YAG o wysokiej mocy. Wytworzone ciepło absorbowano po całej objętości materiału, powodując wzrost temperatury tylnej powierzchni próbki. Zmiany temperatury w czasie zostały zarejestrowane za pomocą detektora podczerwieni, sensora InSb. Wraz ze wzrostem dyfuzyjności cieplnej próbki, następował wzrost intensywności sygnału na detektorze.

Dyfuzyjność cieplna α próbki o grubości d była wyznaczana na podstawie czasu połówkowego - $t_{1/2}$, zgodnie z następującym wzorem [153]:

$$\alpha = 0,1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (3.4.1)$$

gdzie: d oznacza grubość próbki, a $t_{1/2}$ jest czasem osiągnięcia połowy wartości sygnału.

Znając wartość dyfuzyjności cieplnej α , można wyznaczyć przewodność cieplną według poniższego wzoru [154]:

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T) \quad (3.4.2)$$

gdzie: λ - przewodność cieplna, α - dyfuzyjność cieplna, C_p - ciepło właściwe, ρ - gęstość materiału, T – temperatura.

Gęstość materiałów wyznaczono na podstawie bezpośredniego pomiaru ich masy oraz wymiarów.

Badanie odporności na wstrząsy cieplne

Badania odporności na wstrząsy (szoki) cieplne przeprowadzono na próbce gradientowej wytworzonej metodą prasowania w stanie ciekłym, a także na materiale referencyjnym - żeliwie szarym. Badania zostały zrealizowane przy użyciu specjalistycznej aparatury dostępnej w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych. Ich celem było określenie odporności materiału na uszkodzenie spowodowane nagłą zmianą temperatury podczas eksperymentu. Materiały poddano 500 cyklom nagrzewania i chłodzenia. Próbki użyte do badań miały wymiary 20x20x10 mm. Materiały były cyklicznie nagrzewane do temperatur: 100°C, 200°C, 300°C, po czym gwałtownie chłodzone w wodzie. Dobrane parametry procesu miały odzwierciedlać warunki nagłych zmian temperatury na jakie narażona jest tarcza hamulcowa podczas eksploatacji. Nagrzewanie materiałów realizowane było przy użyciu nagrzewnicy indukcyjnej. Temperatura próbek była rejestrowana za pomocą termopary. W celu zobrazowania pęknięć na powierzchni próbek poddanych zmęczeniowi cieplnemu, wykorzystano mikroskop optyczny, a także przeprowadzono pomiary ich długości na zglądzie metalograficznym korzystając z oprogramowania mikroskopu.

3.5. Badania właściwości mechanicznych

Wytrzymałość na zginanie oraz odporność na kruche pękanie (K_{IC})

Badania wytrzymałości na zginanie oraz odporności na kruche pękanie przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Roell ProLine Z050 (Zwick) w próbie czteropunktowego zginania (Rys. 25). Wybrano test czteropunktowy, a nie trójpunktowy, gdyż zapewnia on bardziej równomierny rozkład obciążenia na całej długości próbki.



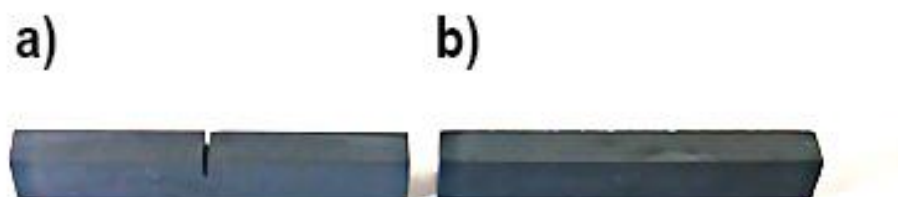
Rys. 25. Układ próbka – podpory w próbie czteropunktowego zginania na maszynie Zwick/Roell ProLine Z050.

Próbki o wstępnych wymiarach 2,5x3,5x20 mm zostały wycięte na mikroprzecinarce stołowej Secotom-15. Następnie przy pomocy szlifierko – polerki Presi Mecatech 334 ich grubość zredukowano do 2 mm, a szerokość do 3 mm, aby uzyskać w ten sposób dokładną równoległość powierzchni. Powierzchnie próbek wyszlifowano oraz wypolerowano zgodnie z etapami przedstawionymi w tabeli 6.

Tab. 6. Etapy szlifowania i polerowania próbek.

	Etap 1	Etap 2	Etap 3	Etap 4	Etap 5	Etap 6
Tarcza szlifierska /polerska	MAX 54	MAX 18	STA	RAM	NT	SUPRA
Płyn abrazyjny	–	–	LDP 9 μ	LDP 3 μ	LDP 1 μ	SPM 0,05 LDP 9 μ + woda 66%
Lubrykant /woda	woda	woda	lubrykant	lubrykant	lubrykant	–
Prędkość obrotowa tarczy (rpm)	300	300	170	170	150	150

Odporność na kruche pękanie wyznaczono w próbie czteropunktowego zginania na próbkach z karbem jednostronnym SEVNB (Rys. 26a), natomiast wytrzymałość na zginanie na próbkach bez karbu (Rys. 26b).



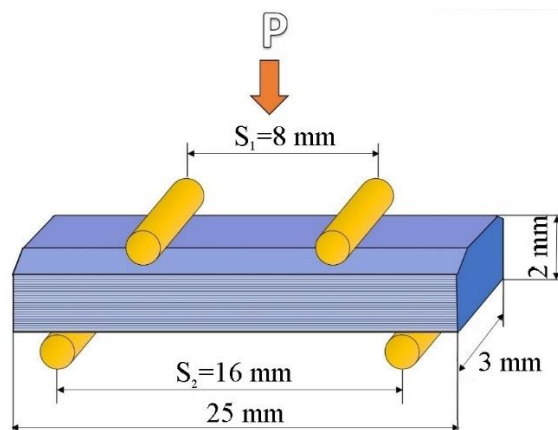
Rys. 26. Próbką a) z jednostronnym karbem V - kształtnym, b) bez karbu.

Karby na belkach zostały wycięte przy użyciu specjalnie zaprojektowanej nacinarki (Rys. 27) na głębokość około 0,13 mm. Natomiast krawędzie boczne próbek przeznaczonych do badania wytrzymałości na zginanie zostały sfazowane przy powierzchni, na której przyłożona była siła.



Rys. 27. Nacinarka stosowana do wykonania korbów w próbce SEVNB.

Pomiar wytrzymałości na zginanie przeprowadzono przy odległości podpór dolnych $S_2 = 16 \text{ mm}$ i górnych rolek naciskających $S_1 = 8 \text{ mm}$. Szybkość przesuwu głowicy wynosiła $0,5 \text{ mm/min}$, zgodnie z normą ISO 14704:2016 [155].



Rys. 28. Schemat obciążenia i wymiary próbki przy wyznaczaniu wytrzymałości na zginanie (test czteropunktowy).

Wytrzymałość na zginanie obliczono ze wzoru [155]:

$$\sigma = \frac{3PS_2}{4BW^2} \quad (3.5.1)$$

gdzie:

P - maksymalna zarejestrowana siła,

S_2 - odległość między dolnymi podporami,

B - szerokość próbki,

W - grubość próbki.

Pomiary odporności na kruche pękanie K_{IC} , przeprowadzono na próbkach z karbem jednostronnym (SEVNB) w tym samym układzie zginania czteropunktowego (Rys. 28), zgodnie z normą ISO 23146:2012 [156].

Wartość K_{IC} wyznaczono ze wzoru [156]:

$$K_{IC} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \cdot \frac{S_2 - S_1}{W} \cdot \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1 - \alpha)^{1,5}} Y \quad (3.5.2)$$

gdzie:

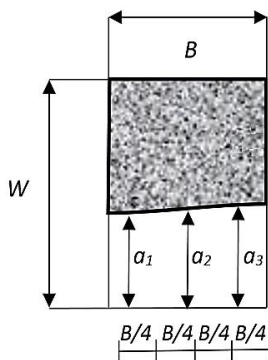
F – siła potrzebna do zniszczenia próbki (ang. *fracture load*), S_1, S_2 – rozstaw podpór ($S_2 > S_1$)

$$\alpha = \frac{a}{W} \quad (3.5.3)$$

$$a = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{3} \quad (3.5.4)$$

$$Y = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)^2} \quad (3.5.5)$$

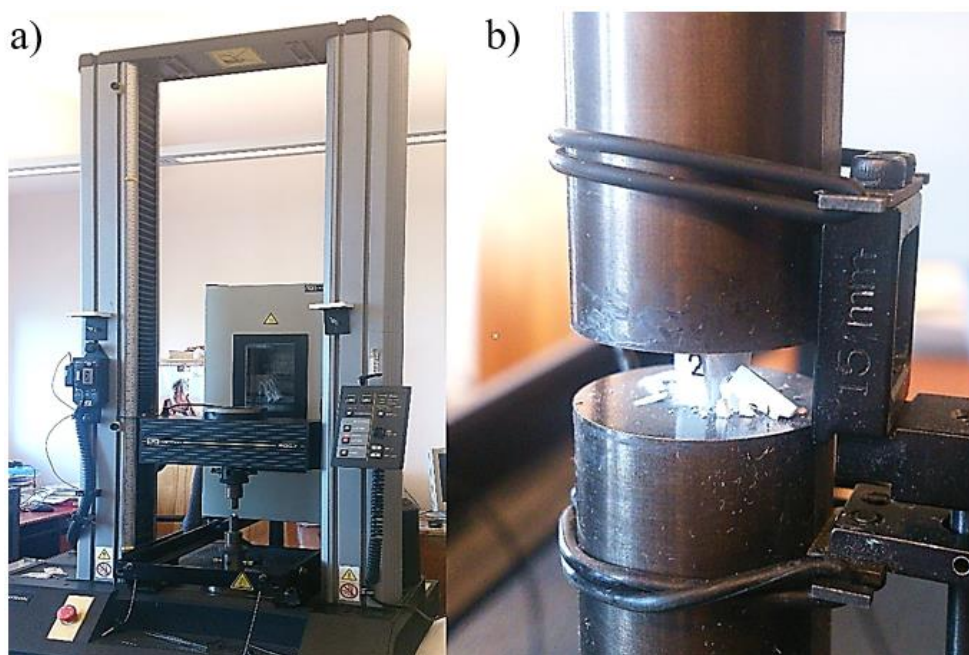
Wielkości a_1, a_2, a_3 występujące w równaniach (3.5.3)-(3.5.5) są zdefiniowane na rysunku 29.



Rys. 29. Schemat przekroju próbki SEVNB w miejscu karbu. Rysunek wykonany na podstawie [156].

Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie próbek ceramicznych preform o wymiarach 4x4x6 mm zmierzono na maszynie wytrzymałościowej Instron 586 (Rys. 30). Zmiana wysokości próbki rejestrowana była przy użyciu ekstensometru. Prędkość przesuwu głowicy wynosiła 0,001 mm/s. Urządzenie pozwoliło na zarejestrowanie maksymalnej wartości siły F_s , przy której próbka uległa zniszczeniu.



Rys. 30. a) Próba ściskania ceramicznej preformy przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 586, b) zniszczona próbka.

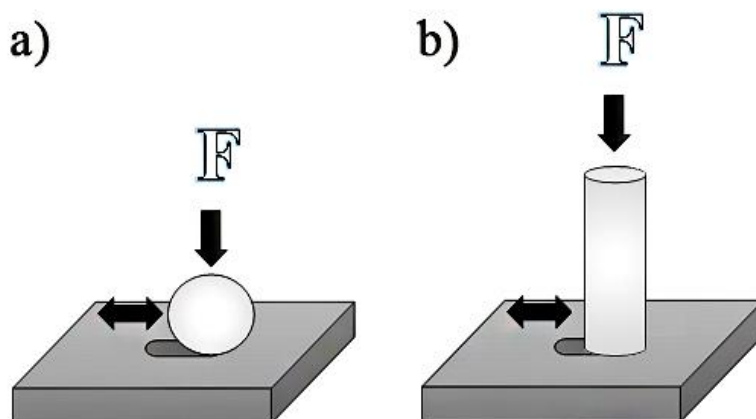
Wytrzymałość na ściskanie wyznaczono ze wzoru [157]:

$$R_S = \frac{F_S}{S} \quad (3.5.6)$$

gdzie F_S [N] oznacza obciążenie niszczące przy ściskaniu, a S [mm²] jest polem przekroju próbki zmierzonym przed przyłożeniem obciążenia.

3.6. Badania właściwości tribologicznych

Materiały kompozytowe oraz referencyjne poddano testom na zużycie tribologiczne punktowe kula – tarcza (ang. *ball-on-flat*) oraz powierzchniowe trzpień – tarcza (ang. *pin-on-flat*), których schemat przedstawia rysunek 31.



Rys. 31. Schematy testów zużycia tribologicznego: a) kula – tarcza (ang. *ball-on-flat*), b) trzpień – tarcza (ang. *pin-on-flat*).

Przed pomiarami powierzchnię próbek płasko-równoległych wyszlifowano papierami ściernymi o gradacji 320, 600, 1200.

Testy zużycia tribologicznego metodą kula – tarcza przeprowadzono na stanowisku zaprojektowanym w Pracowni Warstwy Wierzchniej IPPT PAN. Zastosowano następujące parametry testów:

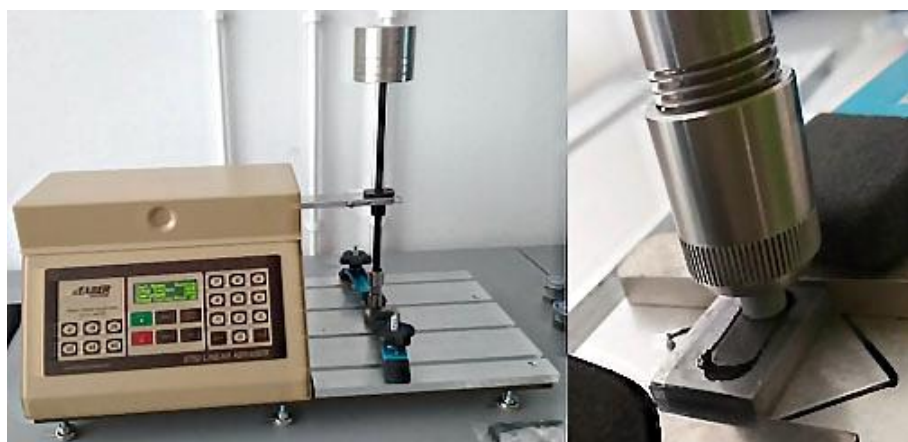
- kula szafirowa o średnicy 6 mm,
- ruch posuwisto – zwrotny,
- długość skoku 3,5 mm,
- siła nacisku kuli 1N i 0,25N,
- czas badania 0,5 h i 1,5 h,
- częstotliwość 268 cykli/min.

W celach porównawczych przeprowadzono również testy zużycia typu *ball-on-flat* w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu na stanowisku SRV firmy Optimol, stosując przy tym inne parametry procesu. Test przeprowadzono w warunkach ruchu oscylacyjnego ślizgowego o częstotliwości 10 Hz. Przeciwpółka była wykonana z materiału Si_3N_4 o średnicy 10 mm. Testy zrealizowano przy stałym nacisku

wynoszącym 20N. Jednostkowy skok (długość przemieszczania się przeciwpróbki) wynosił 1 mm. Test zużycia tribologicznego przeprowadzono w czasie 5 minut. Maksymalną głębokość zużycia materiału oraz zużycie objętościowe zmierzono z wykorzystaniem interferometru Talysurf CCI (L5xZ1B1S1F5Hps).

Odporność na zużycie tribologiczne powierzchniowe zbadano w IPPT PAN za pomocą techniki trzpień – tarcza (ang. *pin-on-flat*) (Rys. 32) na urządzeniu Taber Linear Abraser – Model 5750. Próbkę umocowano w specjalnym zacisku i przyłożono obciążenie o wartości 19,61 N. Przeciwpróbką był ceramiczny walec (H-10) o średnicy 6,35 mm i płaskiej powierzchni kontaktu, który poruszał się ruchem posuwisto-zwrotnym z prędkością 60 cykli na minutę. Test zakładał 360 cykli. Długość skoku dla wszystkich prób była jednakowa i wynosiła 2,54 cm. Przed każdym kolejnym pomiarem powierzchnię trącą przeciwpróbki szlifowano papierem ściernym o gradacji 180.

Topografia powierzchni po testach zużycia *ball-on-flat* i *pin-on-flat* przeprowadzonych w IPPT PAN została zbadana za pomocą skaningowego profilometru Nanoscan T8000 firmy Hommel-Etamic i następnie analizowana za pomocą specjalnego oprogramowania Hommelmap.



Rys. 32. Badanie odporności na ścieranie metodą trzpień-tarcza (ang. *pin-on-flat*) za pomocą urządzenia Taber Linear Abraser – Model 5750.

3.7. Badania właściwości korozyjnych

Badania korozyjne wykonano metodą zanurzeniową wg normy EN ISO 11130:1999 [158]. Badania przeprowadzono dla kompozytów otrzymanych metodą prasowania w stanie ciekłym. Do celów porównawczych badaniu korozji poddano również materiał referencyjny - żeliwo szare. Próbki do badań miały wymiary 13x13x2mm. Powierzchnie cięcia próbek zabezpieczono powłoką antykorozyjną. Następnie próbki wyszlifowano na papierach ściernych o ziarnistości 600. Powierzchnię oczyszczono izopropanolem i wysuszono. Na wadze analitycznej PS1000/C2 (Radwag) wykonano pomiar masy wszystkich próbek przed i po nałożeniu powłoki antykorozyjnej. Aby lepiej odzwierciedlić rzeczywiste warunki eksploatacji tarcz hamulcowych zastosowano stechiometrię soli drogowej. Na każdy materiał przeznaczono oddzielną szklaną zlewkę, którą wypełniono 3,5% wag. roztworem NaCl. Temperatura roztworu wynosiła 20°C. Próbki zamocowano na sznurku z tworzywa sztucznego i umieszczono w roztworze tak, aby dostęp roztworu do materiału nie był ograniczony, po czym zanurzono je na głębokość ok. 3 cm. Materiały po badaniu przemyto bieżącą wodą i zanurzono do roztworu trawiącego. W przypadku próbek kompozytowych produkty korozji usuwano chemicznie poprzez zanurzenie w roztworze 3,5% kwasu ortofosforowego i 2% bezwodnika chromowego w temperaturze 98°C przez 10 s (Tab. 7).

Tab. 7. Skład chemiczny roztworów do usuwania produktów korozji wg PN-78/H-04610 [159].

Materiał	Skład chemiczny roztworu	Temperatura [°C]
Żeliwo	kwas solny ($d = 1,18 \text{ g/cm}^3$) 500 ml urotropina 5 g woda destylowana 500 ml	15÷25
Aluminium i stopy aluminium	kwas fosforowy ($d = 1,7 \text{ g/cm}^3$) 35 ml bezwodnik chromowy CrO_3 20 g woda destylowana 245 ml	98÷100

Po wytrawieniu próbki przemyto bieżącą wodą, aż do momentu usunięcia luźnych produktów korozji. Następnie materiały przemyto wodą destylowaną, szybko osuszono i umieszczono w ekzykatorze. Wszystkie próbki wysuszono i ważono z dokładnością $\pm 0,0001 \text{ g}$ na wadze analitycznej Radwag PS1000/C2.

Ubytek korozyjny masy (K_m) wyrażony w mg/cm^3 wyznaczono ze wzoru:

$$K_m = \frac{\Delta m}{A} \cdot 100\% \quad (3.7.1)$$

gdzie:

$$\Delta m = m_0 - m_1,$$

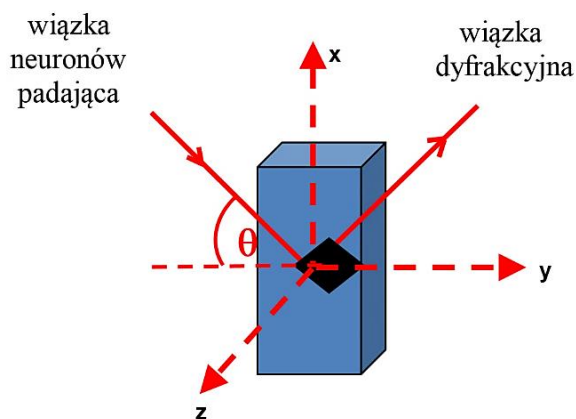
m_0 – masa próbki przed badaniem [mg],

m_1 – masa próbki po badaniu w czasie t i po usunięciu produktów korozji [mg],

A – powierzchnia próbki [cm^2].

3.8. Pomiary cieplnych naprężeń resztkowych

Pomiary naprężeń resztkowych zostały wykonane na dwóch warstwach kompozytowych wytworzonych metodą prasowania w stanie ciekłym $\text{Al}_2\text{O}_3(0\% \text{RS})/\text{AlSi12}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3(40\% \text{RS})/\text{AlSi12}$ oraz dla materiałów wyjściowych w stanie swobodnym – proszków AlSi12 i Al_2O_3 . Badania wykonane zostały metodą dyfrakcji neutronów w Paul Scherrer Institut w Villigen w Szwajcarii. Pomiary przeprowadzono na pryzmatycznych próbkach o wymiarach $30 \times 10 \times 5$ mm, natomiast powierzchnia pomiarowa wynosiła 55cm^2 . Naprężenia zmierzono w sześciu punktach w trzech prostopadłych kierunkach: x, y i z (Rys. 33).



Rys. 33. Schemat ugięcia padającej wiązki neutronów.

Pozycje pików Bragga zostały wyznaczone z dopasowania profilu gaussowskiego do zadanych punktów. Naprężenia resztkowe σ_i określono z prawa Hooke'a, po uprzednim wyznaczeniu odpowiednich odkształceń, na podstawie prawa Bragga $n\lambda = 2d \sin\theta$ i zależności $d = 2\pi/q$ zgodnie z poniższym równaniem:

$$\varepsilon_i = \frac{d_i - d_0}{d_0} = \frac{q_0}{q_i} - 1 \quad i = x, y, z \quad (3.8.1)$$

gdzie:

- d_0 oznacza odległość międzypłaszczyznową otrzymaną z pomiarów dyfrakcji neutronowej czystych proszków (AlSi12 , Al_2O_3),
- d_i jest odległością międzypłaszczyznową otrzymaną z pomiarów dyfrakcji neutronowej kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$,
- q_0 jest odpowiadającą pozycją pików Bragga w przestrzeni odwrotnej wyznaczoną przez dopasowanie do profilu Gaussa danych uzyskanych z pomiarów proszków
- q_i są odpowiadającymi pozycjami pików Bragga w kierunkach x, y, z.

Rozdział 4. Proces wytwarzania kompozytów gradientowych

Al₂O₃/AlSi12

4.1. Charakterystyka materiałów wyjściowych

Materiały wyjściowe, tzn. stop aluminium i tlenek glinu zostały dobrane w taki sposób, aby zapewnić określone właściwości kompozytów Al₂O₃/AlSi12, tj. wysoką gęstość względną, przewodność cieplną oraz odporność na zużycie ściernie. Materiałem użytym do infiltracji metodą prasowania w stanie ciekłym, a także materiałem referencyjnym do badań wytrzymałościowych był stop aluminium EN AC - 44200 (AlSi12), dostarczony przez firmę Alumetal o składzie chemicznym w tabeli 8.

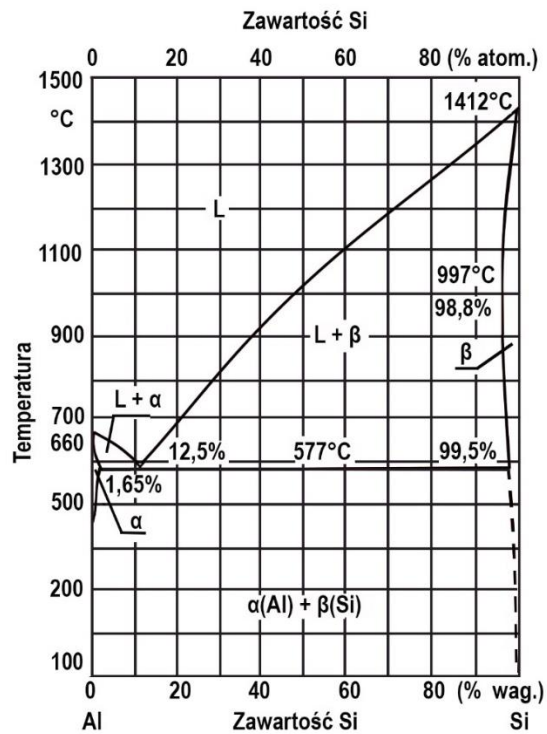
Tab. 8. Skład chemiczny stopu EN AC - 44200 (AlSi12) zgodny z normą [160].

Skład chemiczny	Si [%]	Fe [%]	Cu [%]	Mn [%]	Al [%]
EN AC - 44200 (AlSi12)	10,5 – 13,5	0,55	0,05	0,35	reszta

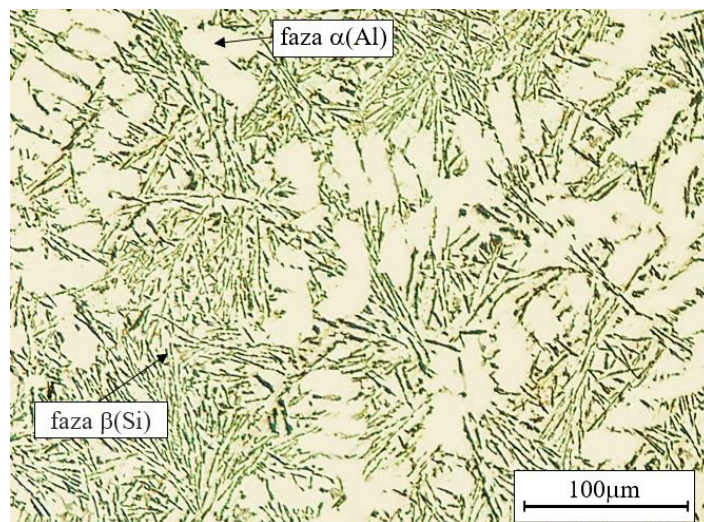
Stop aluminium EN AC - 44200 jest często stosowany w przemyśle samochodowym jako materiał na elementy silników spalinowych, tj. tłoki, głowice [161]. Ze względu na skład chemiczny zaliczany jest do siluminów okołoeutektycznych, które zawierają 10-13% Si [162]. Własności mechaniczne stopu EN AC - 44200 determinuje jego mikrostruktura, którą stanowi ograniczony roztwór stały krzemu w aluminium - faza α (Al) oraz roztwór aluminium w krzemie - faza β (Si).

Położenie punktu eutektycznego w układzie równowagi aluminium - krzem odpowiada zawartości 12,5% wag. Si [163], [164]. Zgodnie z rysunkiem 34, krystalizuje on w temperaturze 577°C. W temperaturze eutektycznej rozpuszczalność krzemu w aluminium w roztworze stałym wynosi 1,65% wag. i redukuje się do 0% wraz ze spadkiem temperatury, dlatego też przyjmuje się, że roztwór α (Al) w temperaturze pokojowej występuje w postaci kryształu aluminium. Faza α (Al) jest plastyczna dzięki obecności składników stopowych, bądź wpływowi obróbki cieplnej. Natomiast roztwór β (Si) jest twardy i kruchy. Dominującym składnikiem w β (Si) jest krzem. Aluminium w temperaturze pokojowej jest nierozpuszczalne

w tej fazie. Na rysunku 35 przedstawiono mikrostrukturę stopu AlSi12 (EN AC - 44200). Widoczna jest rozdrobniona faza α (Al) oraz krystality β (Si).



Rys. 34. Układ równowagi Al-Si. Rysunek wykonany na podstawie [163].



Rys. 35. Mikrostruktura stopu EN AC - 44200 (AlSi12) (obraz z mikroskopu optycznego Nikon MA200).

Stop EN AC - 44200 (AlSi12) wykazuje bardzo dobre właściwości odlewnicze, które wynikają z jego krystalizacji w stałej temperaturze. Następstwem tej cechy jest tworzenie się skupionej jamy skurczowej oraz niewielkiego skurczu liniowego (ok. 1,15%) w czasie krystalizacji, co znacznie redukuje powstawanie wad [162].

Jak już wspomniano, jednym z głównych składników stopu EN AC – 44200 jest krzem, który również poprawia właściwości odlewnicze. Najlepsze właściwości obserwuje się przy zawartości krzemu zbliżonej do eutektycznej. Wzrost zawartości krzemu powoduje spadek współczynnika rozszerzalności cieplnej, mogąc powodować zmiany wymiarów części pracujących w podwyższonej temperaturze. Żelazo stanowi zanieczyszczenie stopu. Według normy PN-EN 1706:2001 [165], zawartość żelaza w siluminie powinna mieścić się w zakresie 0,4÷1,4%. Za umocnienie fazy $\alpha(\text{Al})$ odpowiada miedź. Pierwiastek ten podwyższa wytrzymałość na rozciąganie, zwiększa twardość, polepsza skrawalność i odporność na obciążenia cieplne. Obecność miedzi oddziałuje także negatywnie na właściwości stopu - powoduje redukcję wydłużenia i zmniejsza odporność na korozję.

Użycie manganu jako składnika stopowego przyczynia się do neutralizacji zanieczyszczeń stopu żelazem, poprzez zmianę morfologii wydzielonych kruchych faz. Długie igły fazy na bazie żelaza zamieniają się w drobne zwarte kryształki, które są mniej szkodliwe dla właściwości mechanicznych [162].

W procesie wytwarzania kompozytów metodą prasowania w stanie ciekłym zastosowano stop AlSi12 (EN AC- 44200) o czystości 99% i średniej wielkości ziarna $\leq 10 \mu\text{m}$ (dane wg specyfikacji producenta NewMet). Do wytworzenia porowatych preform ceramicznych, które były następnie infiltrowane ciekłym stopem AlSi12, zastosowano proszek ceramiczny Al_2O_3 o czystości 99,97%, HVA FG (Almatis GmbH).

Tab. 9. Właściwości proszku HVA FG (specyfikacja producenta Almatis GmbH).

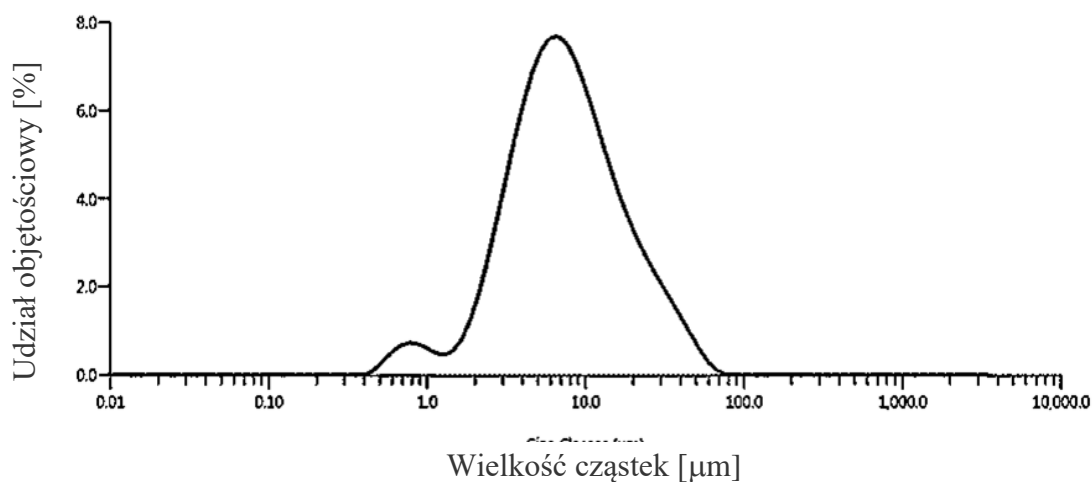
Właściwość	HVA FG
Czystość [%]	99,97
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	0,7
Średnia wielkość ziarna/D50 [μm]	5,3
Gęstość spieku [g/cm^3]	3,9

Dobierając proszek Al_2O_3 do wytworzenia ceramicznej preformy, opierano się na wynikach i wnioskach zaczerpniętych z projektu MATRANS³. W projekcie tym zastosowano dwa rodzaje proszków CT 1200 SG o średniej wielkości ziarna $1,3\ \mu\text{m}$ oraz HVA FG o średniej wielkości ziarna $5,3\ \mu\text{m}$. Użycie drobnoziarnistego proszku nie pozwoliło uzyskać założonej wartości porowatości otwartej. Pełna infiltracja wytworzonych porów wymagałaby użycia wyższego ciśnienia, które mogłoby uszkodzić szkielet ceramiczny. Ponadto podczas produkcji preform z proszku CT 1200 SG, występowały problemy związane z pojawianiem się delaminacji oraz pęknięć.

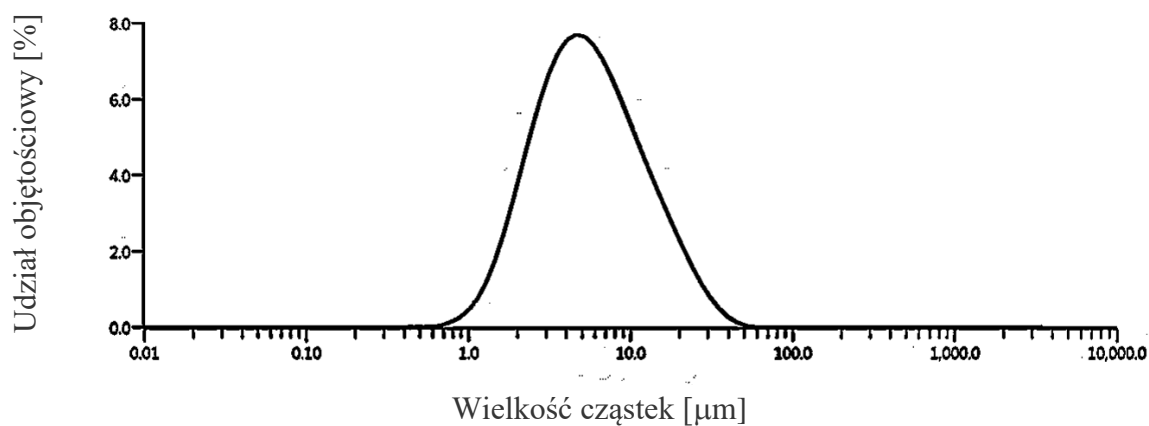
Rozmiar cząstek ceramiki wpływa również na gęstość kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$, otrzymanego metodą metalurgii proszków (por. podrozdział 4.3). Zgodnie z danymi literaturowymi [76], wielkość cząstek Al_2O_3 powinna mieścić się w przedziale od 3 do $12\ \mu\text{m}$. Taki rozmiar cząstek zapewnia ściśliwość dzięki dużej powierzchni właściwej cząstek. Ponadto w tym przedziale wielkości cząstek zauważalne jest większe oddziaływanie ciśnienia podczas procesu spiekania, niż w przypadku zastosowania cząstek większych od $12\ \mu\text{m}$. Ponieważ średni rozmiar cząstek proszku HVA FG ($5,3\ \mu\text{m}$), zastosowanego do produkcji preform w metodzie prasowania w stanie ciekłym mieści się w zakresie 3 - $12\ \mu\text{m}$, w pracy postanowiono zastosować ten sam proszek ceramiczny zarówno do metody prasowania w stanie ciekłym (ang. *squeeze casting*) – jak i metody porównawczej - spiekania pod ciśnieniem (ang. *hot pressing*, HP).

W celu dokładnej charakteryzacji materiałów wyjściowych, wykonano pomiary wielkości cząstek proszków za pomocą analizatora Malvern Mastersizer 3000. Rozkład wielkości cząstek AlSi12 i Al_2O_3 HVA FG przedstawiają rysunki 36 i 37 oraz tabela 10.

³ *Micro- and Nanocrystalline Functionally Graded Materials for Transport Applications* (MATRANS), 2010-2013, 228869 (7. PR UE)



Rys. 36. Statystyka rozkładu wielkości cząstek proszku Al_2O_3 HVA FG.



Rys. 37. Statystyka rozkładu wielkości cząstek proszku AlSi12.

Tab. 10. Rozkład wielkości cząstek proszków (średni rozmiar określa wartość $Dv50$).

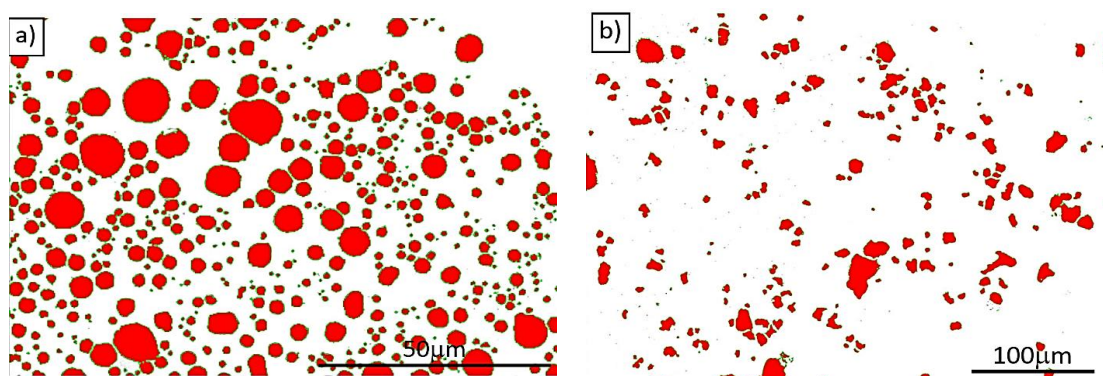
Proszek	$Dv10$ [μm]	$Dv50$ [μm]	$Dv90$ [μm]
AlSi12	2,11	5,31	15,5
Al_2O_3 HVA FG	2,63	7,11	22,4

W celach porównawczych zastosowano mikroskopową metodę pomiaru wielkości cząstek proszków oraz wyznaczono parametry charakteryzujące kształt cząstek przy pomocy specjalnego oprogramowania mikroskopu Nikon Eclipse MA200.

Wygenerowano obraz binarny (Rys. 38), na podstawie którego określono wartości EqDiameter, Perimeter, Circularity oraz długość i szerokość cząstek. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 11.

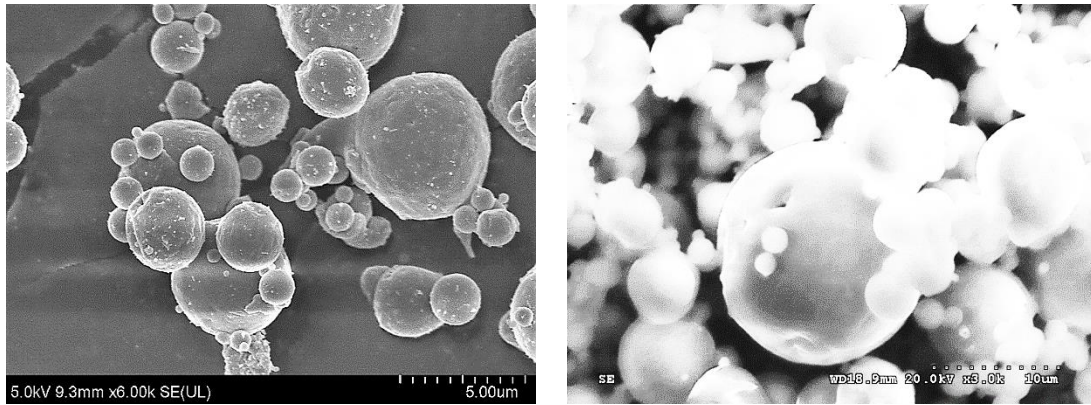
Tab. 11. Wyniki analizy wielkości i kształtu cząstek proszków uzyskane za pomocą oprogramowania mikroskopu Nikon Eclipse MA200.

Material	EqDiameter [μm]	Perimeter [μm]	Okrągłość [%]	Długość [μm]	Szerokość [μm]
Al_2O_3	7,08	26,42	82	9,57	4,31
AlSi12	2,24	7,81	90	2,86	1,44

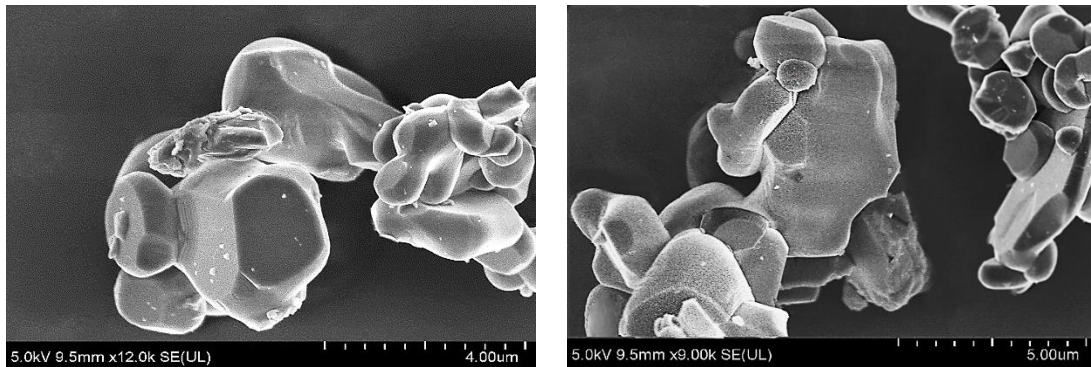


Rys. 38. Analiza binarna proszków a) AlSi12, b) HVA Al_2O_3 (obrazy z mikroskopu optycznego Nikon MA200).

Wyniki otrzymane powyższymi metodami różnią się między sobą. Pomiar przy pomocy analizatora wielkości cząstek jest pomiarem trójwymiarowym, natomiast metoda analizy obrazów mikroskopowych pozwala jedynie na określenie wielkości cząstek na jednej płaszczyźnie. Dodatkowo przeprowadzono obserwacje mikrostruktury proszków AlSi12 i Al_2O_3 na skaningowym mikroskopie elektronowym (Rys. 39, 40).



Rys. 39. Morfologia proszku AlSi12 – obrazy z mikroskopów skaningowych (Hitachi S-5500, SU-70).



Rys. 40. Morfologia proszku Al₂O₃ HVA FG obraz z mikroskopu skaningowego (Hitachi S-5500).

Na podstawie analizy obrazów mikrostruktury można stwierdzić, że cząstki metalu są sferyczne (Rys. 39), natomiast ceramiczne mają nierównomierny kształt poligonalny (Rys. 40). Ponadto cząstki tlenku glinu są aglomeratami kryształów Al₂O₃, co wpływa na porowatość materiału.

Do wytworzenia porowatości w preformie Al₂O₃ zastosowano organiczny środek porotwórczy w postaci skrobi ryżowej firmy Remy (Rys. 41). Właściwości skrobi przedstawia tabela 12. Dane literaturowe [166] wskazują, że zastosowanie skrobi ryżowej w procesie wypalania preformy prowadzi do wytworzenia porów w kształcie zbliżonym do sferycznego.

Tab. 12. Właściwości skrobi ryżowej [167].

Właściwość	Skrobia ryżowa
Gęstość [g/cm ³]	1,5
Średnia wielkość ziarna [μm]	5
Zakres wielkości ziarna [μm]	3-8
Kształt	poligonalny



Rys. 41. Morfologia skrobi ryżowej Remy (SEM Hitachi SU-70).

Podczas realizacji projektu MATRANS skrobia ryżowa została wyselekcjonowana spośród kilku rodzajów środków porotwórczych. Przykładowo zastosowanie skrobi ziemniaczanej prowadziło do powstawania pęknięć podczas procesu suszenia. Ponadto, w wyniku znacznej adhezji Al_2O_3 , część środka porotwórczego została wciągnięta do istniejących już porów, prowadząc do osłabienia wytrzymałości wypraski. Efekt ten był również widoczny w przypadku skrobi kukurydzianej oraz ryżowej (o wielkości cząstek odpowiednio 15 i 5 μm), lecz był znacznie mniej destrukcyjny, niż w przypadku skrobi ziemniaczanej, której wielkość cząstek wynosiła 30 μm. Zastosowanie skrobi ryżowej w porównaniu do skrobi kukurydzianej, pozwoliło w znacznym stopniu zredukować porowatość zamkniętą [166].

4.2. Wytwarzanie kompozytów gradientowych Al₂O₃/AlSi12 metodą prasowania w stanie ciekłym

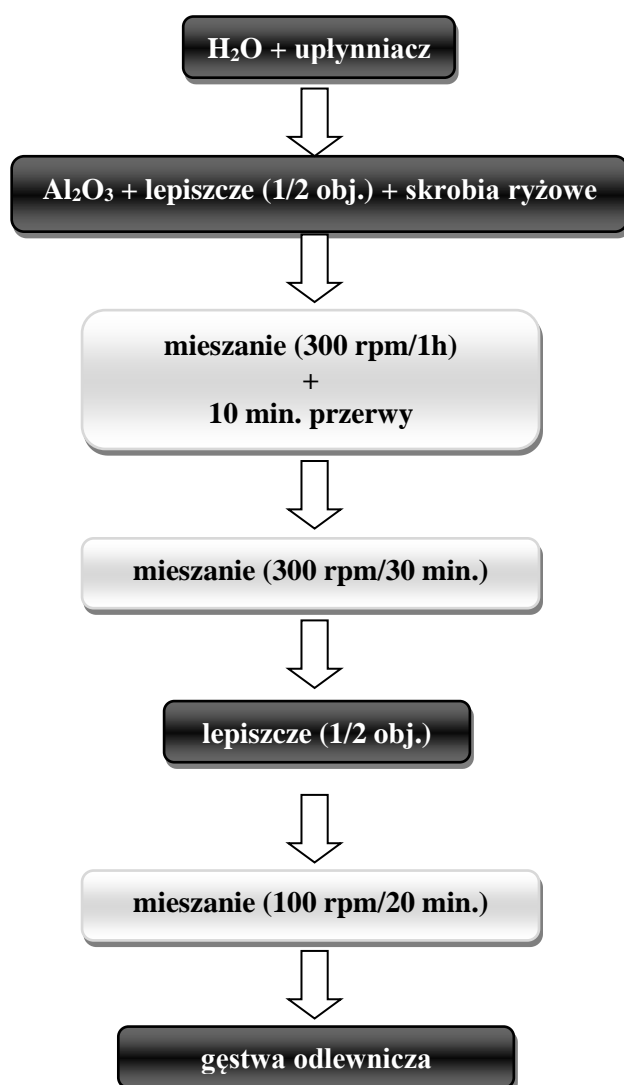
Metoda prasowania w stanie ciekłym (ang. *squeeze casting*) polega na wytworzeniu porowatej preformy, która jest zalewana ciekłym metalem, a następnie prasowana tłokiem pod wysokim ciśnieniem. Preforma będąca przedmiotem badań była wytwarzana w dwóch ośrodkach badawczych - w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych, gdzie otrzymano laminaty oraz Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN, w którym przeprowadzono procesy wypalania oraz spiekania preform.

Pierwszym etapem produkcji kompozytów Al₂O₃/AlSi12 metodą prasowania w stanie ciekłym był proces odlewania folii, który polegał na przygotowaniu gęstwy ze zmielonego proszku ceramicznego w wodnym roztworze składającym się z lepiszcza, środka porotwórczego i upłynniacza. Otrzymana w ten sposób masa lejna została odlana na taśmę. Używany do procesu odlewania rozpuszczalnik, charakteryzował się niewielką lepkością oraz niską temperaturą wrzenia. Co ważne, nie wchodził w reakcję z proszkiem ceramicznym. Zastosowane lepiszcze miało za zadanie nadać wytrzymałość mechaniczną, niezbędną zwłaszcza podczas oddzielania folii od taśmy. Nieodpowiednio dobrane lepiszcze mogło spowodować powstawanie pęknięć oraz pęcherzy powietrza. Z kolei upłynniacz zapewniał stabilność masy, utrzymując cząstki w odpowiedniej odległości [51]. Gęstość ziarna proszku ceramicznego była większa od rozpuszczalnika. Wprowadzenie substancji upłynniających pozwoliło na utrzymanie przewagi oddziaływań między cząstkami nad siłami grawitacyjnymi, co zapobiegło zjawisku sedymentacji [168]. Skład masy lejnej przedstawia tabela 13.

Tab. 13. Skład masy lejnej stosowanej w procesie odlewania folii.

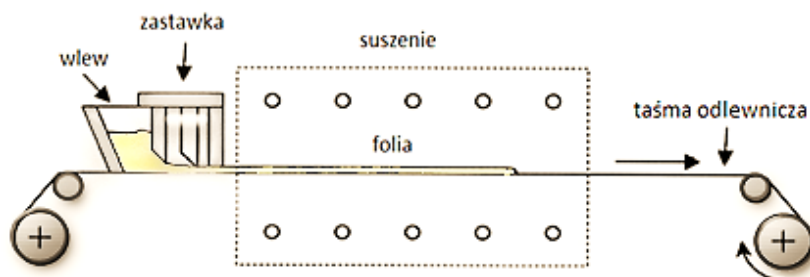
Substancja	Nazwa
Lepiszczce	Latex DM765A, dyspersja akrylowo – styrenowa, roztwór wodny 50% Mowilith DM 765, Celanese GmbH
Środek porotwórczy	skrobia ryżowa Remy
Upłynniacz	Duramax D-3005 – Rohm&Haas
Rozpuszczalnik	woda dejonizowana

W procesie odlewania folii, jak już wcześniej wspomniano, zastosowano proszek HVA Al_2O_3 firmy Almatix GmbH, którego zawartość w masie lejnjej wynosiła 64-80% wag. Masa upłynniacza stanowiła 0,8% masy proszku Al_2O_3 , natomiast lepiszcza 15-20% wag. masy lejnnej. Na początku procesu przeprowadzano proces mieszania proszku z rozpuszczalnikiem oraz upłynniaczem w młynku kulowym, przy prędkości 300 obrotów na minutę w ciągu 1 godziny. W kolejnym kroku do masy dodano lepiszcza oraz przeprowadzono ponownie proces mieszania. Zastosowano przy tym niższą prędkość i krótszy czas mieszania. Proces wytwarzania gęstwy jest schematycznie przedstawiony na rysunku 42.



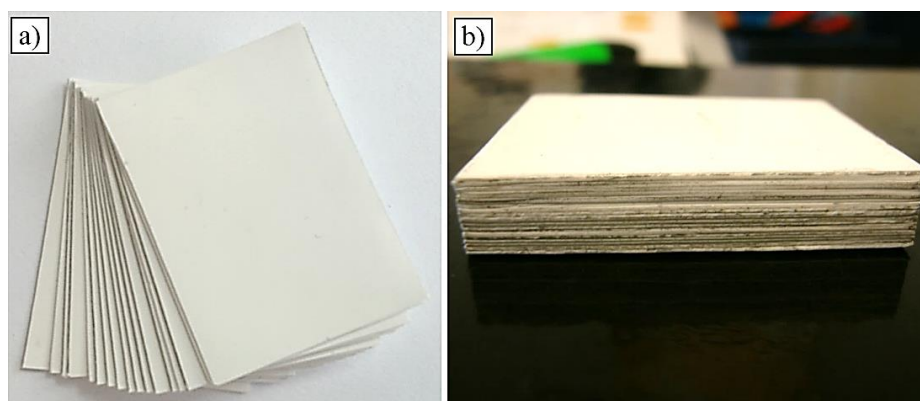
Rys. 42. Etapy wytwarzania gęstwy odlewniczej.

Gęstwę odlewniczą umieszczono we wlewie. Zawiesina przeszła przez zastawkę, która wyrównała ją do grubości około 0,2 – 0,4 mm [51]. Grubość folii nie powinna być zbyt duża. Skrobia ryżowe mają skłonność do unoszenia się w zawieszynie, ponieważ mają niższą gęstość niż Al_2O_3 (odpowiednio 1,50 g/cm³ i 3,96 g/cm³). Różnica gęstości może prowadzić do powstania niejednorodności struktury folii. Schemat procesu odlewania folii przedstawia rysunek 43.



Rys. 43. Schemat procesu odlewania folii.

Folia suszyła się jeden dzień, po czym została usunięta z taśmy. Z tak otrzymanego materiału wycięto prostokąty o rozmiarach 28x36 mm, które następnie ułożono w pakiety (Rys. 44a). Liczba warstw decydowała o końcowej grubości próbki (Rys. 44b).



Rys. 44. Pakiety folii odlewniczych a) przed procesem, b) po procesie laminowania.

Materiał poddano procesowi wygrzewania w metalowej matrycy w temperaturze 100°C przez godzinę. Następnie folie w stanie surowym (ang. *green tape*) były laminowane poprzez przyłożenie ciśnienia rzędu 30-40 MPa w temperaturze pokojowej przez 5 minut.

Wytworzono laminaty gradientowe składające się z pięciu warstw różniących się między sobą zawartością Al_2O_3 i skrobi ryżowej, jak i laminaty bez gradientu o składzie odpowiadającym poszczególnym warstwom gradientowym. Liczba oraz grubość poszczególnych warstw (Tab. 14) została zaprojektowana podczas realizacji projektu MATRANS, w którym preformy ceramiczne były infiltrowane miedzią. Ze względu na problemy związane ze zwilżalnością układu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$, w niniejszej pracy miedź zastąpiono stopem aluminium AlSi12 (EN AC – 44200).

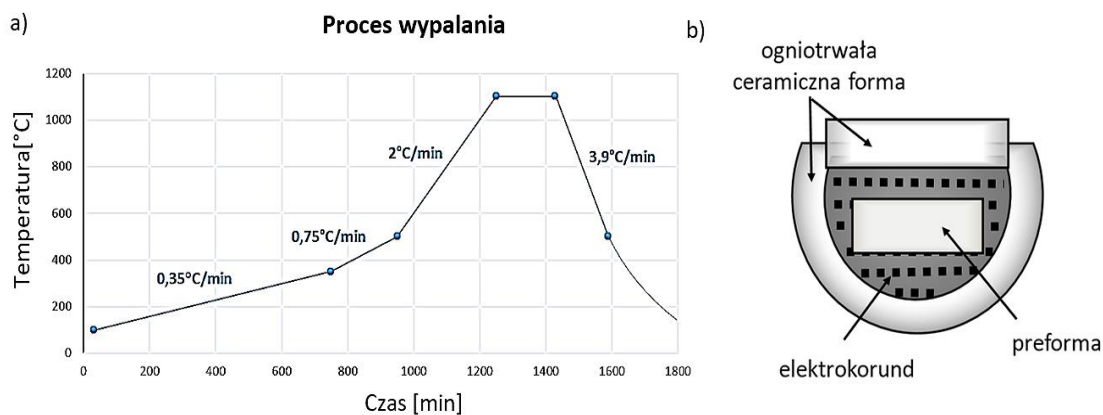
Tab. 14. Skład poszczególnych warstw w kompozycie gradientowym.

Skład [%]	Grubość warstwy [mm] (liczba warstw)
100% obj. Al_2O_3 - 0% obj. RS*	4,0 (12)
90% obj. Al_2O_3 - 10% obj. RS*	1,5 (7)
80% obj. Al_2O_3 - 20% obj. RS*	1,5 (7)
70% obj. Al_2O_3 - 30% obj. RS*	1,5 (7)
60% obj. Al_2O_3 - 40% obj. RS*	3 (9)

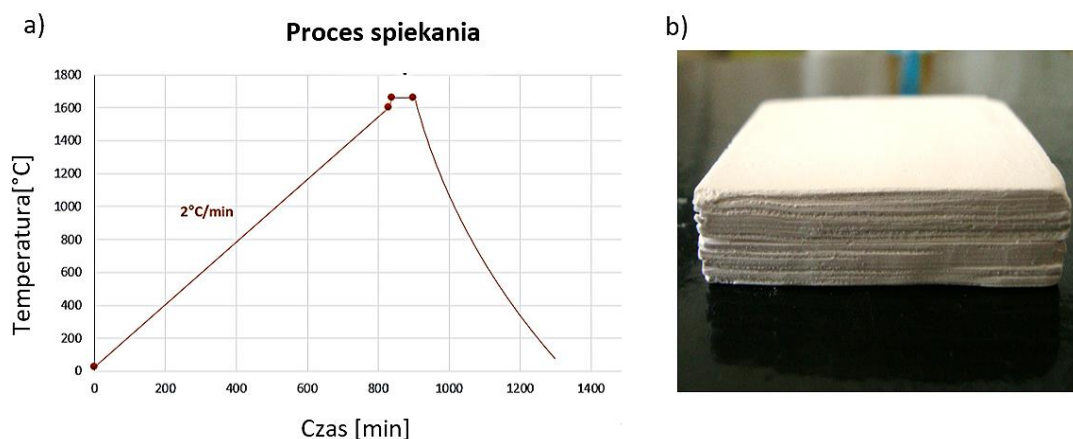
*RS oznacza skrobię ryżową (ang. rice starch)

Po spiekaniu dyski preform nie były całkowicie płaskie, w wyniku czego co najmniej 1 mm z grubości preformy był tracony w dalszych etapach procesu (po procesie infiltracji). Dlatego, aby zminimalizować efekty obróbki warstwa wierzchnia oraz spodnia w przypadku materiału gradientowego są grubsze niż warstwy wewnątrz FGM (Tab. 14).

W celu odprowadzenia dodatków organicznych laminaty poddano wypalaniu. Proces ten przeprowadzono w temperaturze 1100°C , przy stopniowej zmianie szybkości nagrzewania od $0,35$ do $2^\circ\text{C}/\text{min}$ (Rys. 45a). Czas wygrzewania próbek wynosił 3h, natomiast całkowity czas procesu wynosił około 30h. Próbki dodatkowo obciążono, zasypując je elektrokorundem, aby w ten sposób uniknąć delaminacji (Rys. 45b).

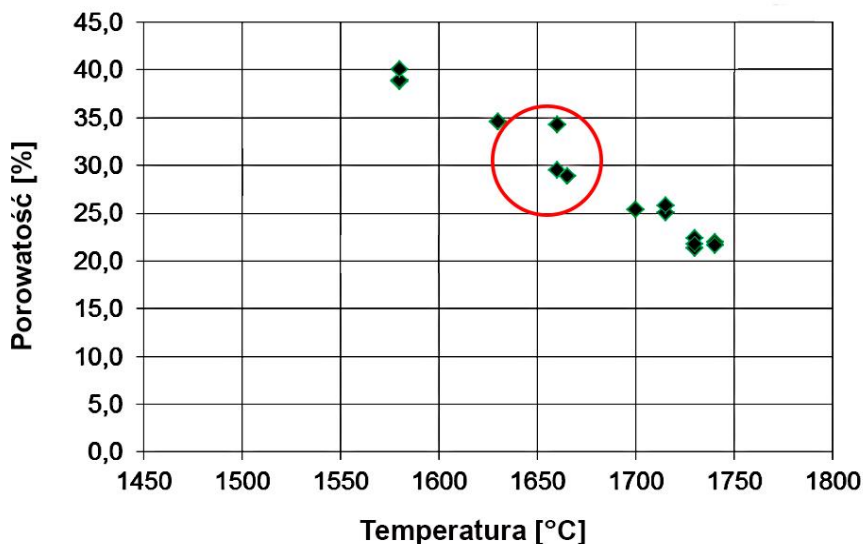


Rys. 45. a) Cykl temperaturowy procesu wypalania dodatków organicznych w preformie, b) schemat ułożenia preformy ceramicznej podczas procesu wypalania.



Rys. 46. a) Cykl temperaturowy procesu spiekania preformy, b) spieczony laminat.

Wypalanie oraz spiekanie preform nie mogło być przeprowadzane w jednym procesie, gdyż elektrokorund którym zostały zasypane próbki mogłyby do nich przywrzeć w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury. W związku z tym spiekanie przeprowadzano bez dodatkowego nacisku. Próbkę nagrzewano z prędkością $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do temperatury ok. 1650°C przez 1h. Temperaturę spiekania dobrano na podstawie zdobytych doświadczeń [169] w taki sposób, aby uzyskać porowatość otwartą powyżej 30%, co odpowiadało przekroczeniu progu perkolacji w przypadku losowego rozkładu pustek sferycznych w ceramicznej matrycy 3D (Rys. 47).



Rys. 47. Porowatość ceramicznej preformy Al_2O_3 w funkcji temperatury spiekania.

4.1. Charakterystyka preform Al_2O_3

W celu oceny przydatności ceramicznej preformy Al_2O_3 do kolejnego etapu wytwarzania kompozytu, czyli prasowania w stanie ciekłym, niezbędna była charakterystyka porowatości materiału, określenie jej parametrów mechanicznych oraz sprawdzenie czy struktura materiału nie posiada wad.

W tabeli 15 zestawiono wartości modalnych średnic porów, gęstości pozornej, porowatości i powierzchni właściwej wyznaczonych metodą porozymetrii rtęciowej. Dodatkowo w celach porównawczych umieszczono wyniki pomiarów porowatości, otrzymanej metodą telewizyjnej analizy obrazu Clemex i metodą eksperymentalną, bazującą na poniższym wzorze:

$$Porowatość = 1 - \left(\frac{masa\ zważona}{\rho_{Al_2O_3} \cdot V_{próbki}} \right) \cdot 100\% \quad (4.1.1)$$

gdzie: $\rho_{Al_2O_3}$ – oznacza gęstość Al_2O_3 , $V_{próbki}$ – objętość preformy

Wyniki badań dotyczące zawartości objętościowej porów otrzymane metodą porozymetrii rtęciowej oraz metody laboratoryjnej są zbliżone do siebie (Tab. 15). Obie metody określają pomiar porowatości w całej objętości materiału. Metodą znacznie mniej dokładną jest metoda telewizyjnej analizy obrazu Clemex. Zakres pomiarowy

tej metody obejmuje tylko jedną płaszczyznę, co może być przyczyną rozbieżności otrzymanych wyników. Ponadto na zaniżenie wyników mogły mieć wpływ błędy identyfikacji progów szarości oprogramowania Clemex.

Warstwa $Al_2O_3(0\%RS)$, do wytworzenia której nie została użyta skrobia ryżowa, wykazuje jednak znaczną porowatość (Tab. 15). Porowatość ta mogła powstać w wyniku niepełnego spieczenia proszku Al_2O_3 w temperaturze $1640^\circ C$, bądź też mogła być wytworzona podczas wypalania lepiszcza dodanego do gęstwy odlewniczej. Średnia wielkość ziarna skrobi ryżowej wynosi ok. $5 \mu m$, natomiast średnia wielkość porów w przypadku warstw $Al_2O_3(10-30\%RS)$ jest znacznie niższa. Wy tłumaczeniem tego zjawiska jest proces kurczenia się skrobi podczas procesu suszenia i wypalania laminatów, o którym donosiła również Winzer [166]. Na otrzymane wyniki wpłynął też wspomniany w podrozdziale 4.2 efekt wchłaniania skrobi ryżowej w istniejące pory, w wyniku wysokiej adhezji skrobi względem ceramiki Al_2O_3 .

Tab. 15. Charakterystyka porowatości preform Al_2O_3 .

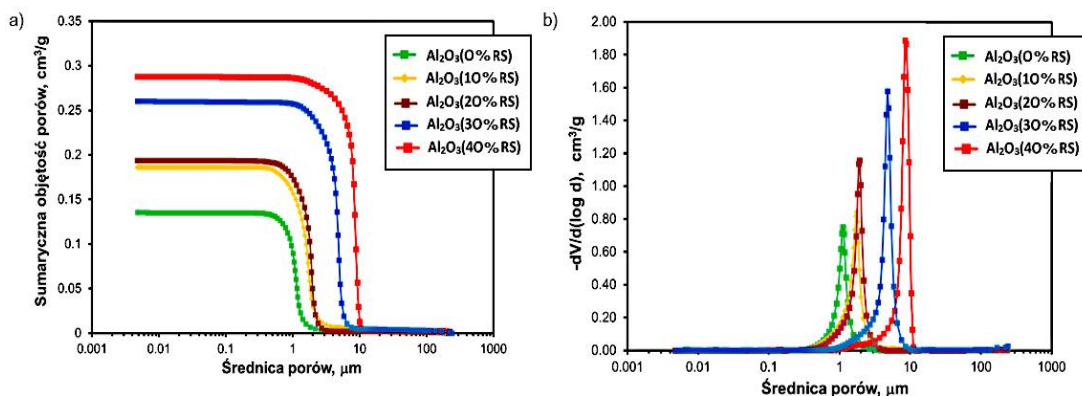
	Porozymetria rtęciowa			Metoda Clemex	Metoda eksperymentalna	
	Modalna średnica porów [μm]	Gęstość pozorna [g/cm^3]	Powierzchnia właściwa [m^2/g]	Porowatość całkowita** [%]	Porowatość całkowita** [%]	Porowatość całkowita** [%]
$Al_2O_3(0\%RS)^*$	1,12	2,578	0,66	34,8	24,4	35,4
$Al_2O_3(10\%RS)$	1,75	2,264	0,53	42,7	27,1	42,2
$Al_2O_3(20\%RS)$	1,93	2,234	0,51	43,5	34,6	47,1
$Al_2O_3(30\%RS)$	4,78	1,959	0,44	50,4	39,0	49,0
$Al_2O_3(40\%RS)$	8,86	1,801	0,06	54,4	43,8	53,2

* konwencja zapisu $Al_2O_3(X\%RS)/AlSi12$, gdzie $X = 0, 10, 20, 30, 40$, będzie stosowana w dalszej części pracy dla oznaczenia warstw kompozytowych wytwarzanych metodą prasowania w stanie ciekłym

** przy obliczaniu porowatości całkowitej przyjęto gęstość $Al_2O_3 = 3,95 g/cm^3$

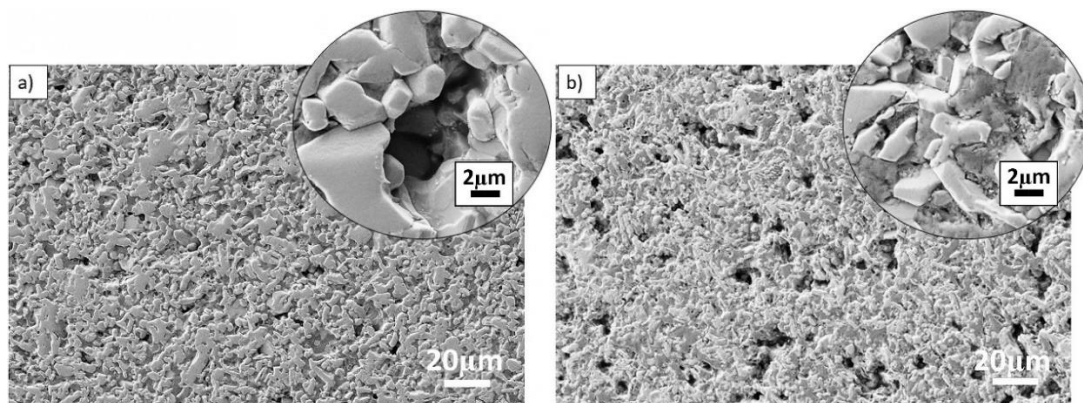
Rozpatrując wyniki modalnej średnicy porów należy również zwrócić uwagę na geometrię kanałów porowatości. Powstały one w wyniku połączenia wypalonych wypustek po skrobi o kształcie poligonalnym. W miejscu połączenia wypustek prawdopodobnie występują przewężenia, o których obecności wspominał Mattern

[170], nazywając te miejsca wąskimi gardłami blokującymi płynny przepływ ciekłego metalu. Ponadto na podstawie krzywych sumacyjnych i krzywych różniczkowych (Rys. 48) można stwierdzić, że nie występuje duży rozrzut wielkości porów, co sprzyja procesowi infiltracji preformy.



Rys. 48. Wyniki porozymetrii rtęciowej a) krzywe sumacyjne rozkładu wielkości porów w próbkach, b) krzywe różniczkowe rozkładu wielkości porów w próbkach.

Poniższe rysunki przedstawiają przykładowe zdjęcia obrazu mikrostruktury porowatych preform bez skrobi ryżowej (Rys. 49a) oraz z 20% zawartością skrobi (Rys. 49b).



Rys. 49. Obraz SEM preformy ceramicznej Al_2O_3 w przypadku: a) 0% obj. skrobi ryżowej, b) 20% obj. skrobi ryżowej.

Na podstawie obserwacji mikroskopowych, pomiarów porowatości metodą porozymetrii rtęciowej, metodą laboratoryjną oraz telewizyjną analizą obrazu Clemex można stwierdzić, że widoczna jest korelacja między użytą ilością skrobi ryżowej (RS), a otrzymaną porowatością spieku - większa ilość skrobi zwiększa porowatość preformy.

Zależność ta umożliwia kontrolowanie udziału poszczególnych faz kompozytu. Przyjmuje się, że prawidłowo przeprowadzony proces infiltracji umożliwia całkowite wypełnienie porowatości otwartej. Zatem udział objętościowy porów otwartych powinien odpowiadać udziałowi fazy metalicznej AlSi12.

Proces prasowania w stanie ciekłym realizowany był poprzez przyłożenie wysokiego ciśnienia, którego wartość mieściła się w zakresie 50 - 200 MPa [93], [94]. Podczas realizacji procesów istniały obawy, że siła tak znacznej wartości może uszkodzić ceramiczną preformę. Aby zweryfikować odporność preformy na nacisk wywierany przez tłok prasujący podczas procesu infiltracji, przeprowadzono test wytrzymałości preform na ściskanie. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 16.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że ceramiczne preformy o większej porowatości i wielkości porów, cechują się niższą wytrzymałością na ściskanie. Warstwa powierzchniowa $Al_2O_3(0\%RS)$, czyli ta od strony przyłożenia tłoka prasującego w procesie infiltracji, ma największą wytrzymałość na ściskanie, przewyższającą nieznacznie zakres wartości ciśnień (50 - 200 MPa), stosowanych w procesie prasowania w stanie ciekłym.

Tab. 16. Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie preform Al_2O_3 dla różnych zawartości skrobi ryżowej (RS)

Preforma	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
$Al_2O_3(0\%RS)$	201,67
$Al_2O_3(10\%RS)$	179,33
$Al_2O_3(20\%RS)$	95,03
$Al_2O_3(30\%RS)$	80,33
$Al_2O_3(40\%RS)$	65,50

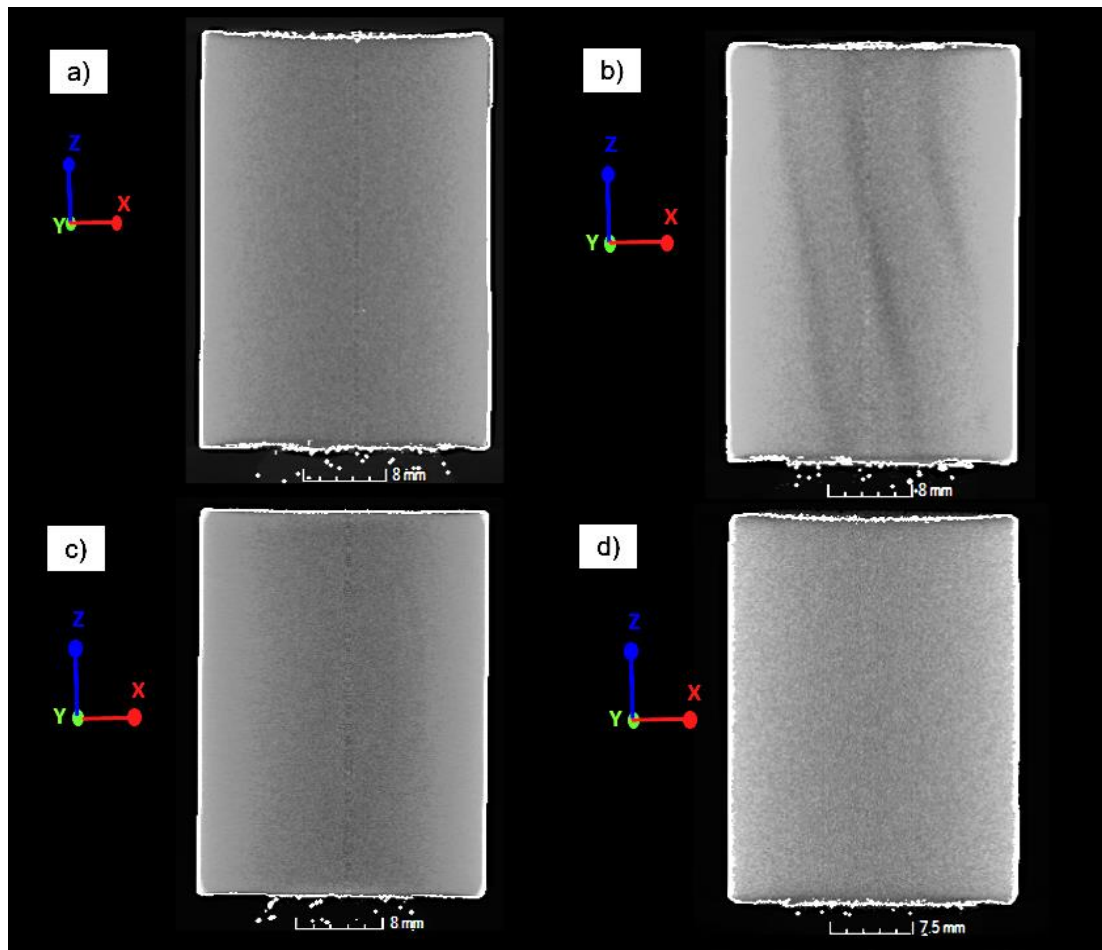
Zbadano również wytrzymałość preform na zginanie i odporność na kruche pękanie. Na podstawie otrzymanych wyników (Tab. 17), można stwierdzić, że użycie większej ilości środka porotwórczego podczas procesu wytwarzania skutkuje spadkiem wytrzymałości preform na zginanie i odporności na kruche pękanie. Największą zmianę

zaobserwowano między preformami zawierającymi 10% i 20% środka porotwórczego (RS). Warto zauważyć, że pomimo stosunkowo niewielkiego przyrostu porowatości całkowitej (około 1%, Tab. 15), wartości wytrzymałości na ściskanie (Tab. 16) i odporności na kruche pękanie (Tab. 17) spadły o połowę. Spadki te mogą być spowodowane utratą ciągłości szkieletu ceramicznego. Zwiększanie dodatku środka porotwórczego doprowadziło do dalszej redukcji wytrzymałości preformy na zginanie - 10,81 MPa dla $Al_2O_3(40\%RS)$ w stosunku do 36,87 MPa dla $Al_2O_3(0\%RS)$.

Tab. 17. Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie i odporności na kruche pękanie K_{IC} ceramicznych preform Al_2O_3 w zależności od udziału objętościowego środka porotwórczego (% RS)

Preforma	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Odporność na kruche pękanie K_{IC} [MPa m ^{1/2}]
$Al_2O_3(0\%RS)$	36,87	1,20
$Al_2O_3(10\%RS)$	32,07	0,93
$Al_2O_3(20\%RS)$	27,10	0,53
$Al_2O_3(30\%RS)$	16,51	0,36
$Al_2O_3(40\%RS)$	10,81	0,24

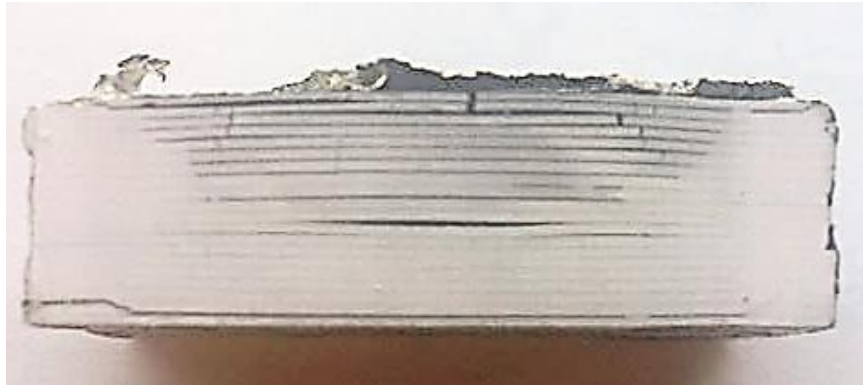
W celu wykrycia ewentualnych wad preform gradientowych przed przystąpieniem do ich infiltracji stopem AlSi12 wykonano badania mikrotomograficzne. Badania zostały przeprowadzone przy użyciu mikrotomografu GE Phoenix Nanotom M 180 w Instytucie Materiałów i Mechaniki Maszyn Słowackiej Akademii Nauk w Bratysławie. Na rysunku 50 przedstawiono przykładowe skany mikrotomograficzne preform na poszczególnych etapach ich wytwarzania. Nie stwierdzono obecności wad w części środkowej laminatu, preformy po wypaleniu, jak i spieku. Badaniu poddano również preformę gradientową (Rys. 50d). Obserwacja mikrostruktury dowiodła, że w przekroju poprzecznym preformy nie występują nieciągłości. Stwierdzono, że opracowana technologia pozwoli na otrzymanie preform, które mogą być poddane procesowi infiltracji (prasowaniu w stanie ciekłym) stopem AlSi12.



Rys. 50. Obrazy mikrotomograficzne preformy ceramicznej na poszczególnych etapach wytwarzania: a) laminat, b) preforma po wypaleniu, c) spiek warstwy Al_2O_3 (20%RS), d) spiek materiału gradientowego.

4.2. Wytwarzanie kompozytów gradientowych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ metodą prasowania w stanie ciekłym

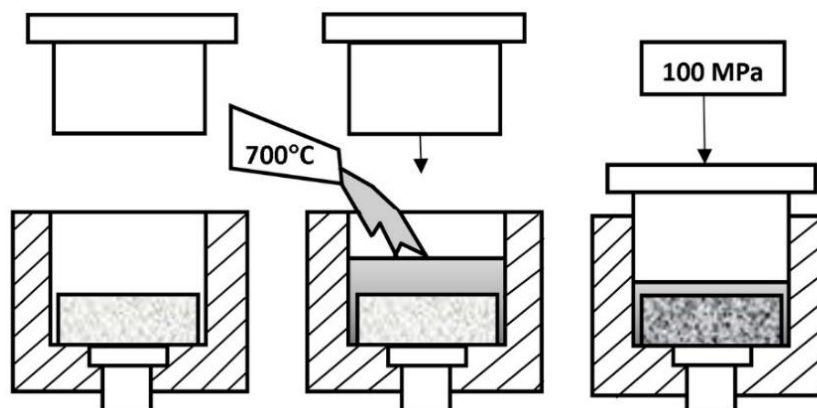
Proces infiltracji gradientowych preform ceramicznych metodą prasowania w stanie ciekłym (ang. *squeeze casting*) zrealizowano na Politechnice Wrocławskiej w Katedrze Odlewnictwa, Tworzyw Sztucznych i Automatyki Wydziału Mechanicznego. Wcześniejsze doświadczenia wykazały, że pełna infiltracja nie zajdzie bez użycia ciśnienia. Również zastosowanie techniki infiltracji wspomaganego ciśnieniem gazu (6 MPa), nie przyniosło oczekiwanych rezultatów. Preforma nie tylko nie została zainfiltrowana, ale pojawiły się również wady w postaci rozwarstwień (Rys. 51).



Rys. 51. Preforma Al_2O_3 po procesie infiltracji gazowej pod ciśnieniem 6MPa z widocznymi rozwarstwieniami.

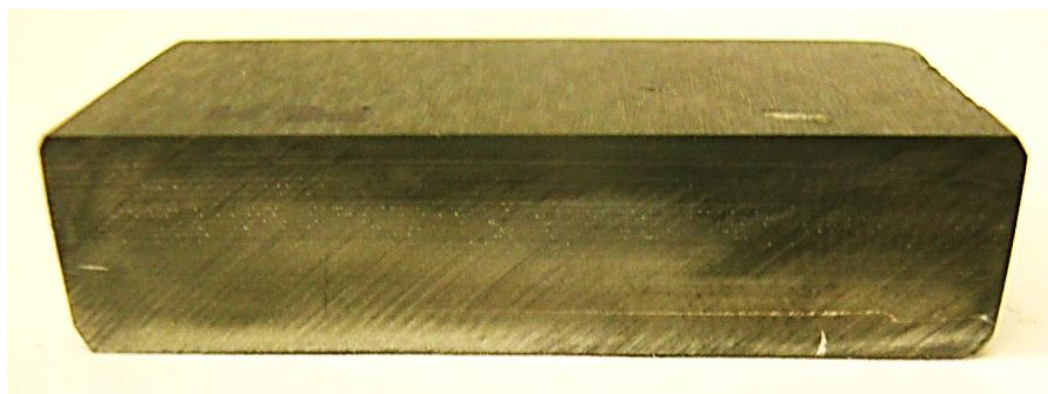
Po przeprowadzeniu szeregu prób technologicznych stwierdzono, że jedynie bezpośrednia infiltracja ciekłego stopu pod odpowiednio wysokim ciśnieniem, jakie zapewnia metoda prasowania w stanie ciekłym, pozwoli na pokonanie oporu kapilarnego porów, sprężając uwięzione w nich powietrze, umożliwiając w ten sposób pełną infiltrację. Wysokie ciśnienie daje możliwość infiltracji nawet bardzo małych porów. Metoda ta dzięki szybkiemu przebiegowi (trwającemu kilka sekund), ogranicza możliwość tworzenia się reakcji na granicy ceramika – metal, co zmniejsza ryzyko powstawania warstwy tlenkowej mogącej mieć negatywny wpływ nie tylko na zwilżalność układu, ale również na właściwości cieplne kompozytu. Ponadto stosowanie tej metody redukuje możliwość tworzenia się niewielkich pustek pochodzenia skurczowo-gazowego w strukturze kompozytu.

Przed procesem infiltracji preformę nagrzano w piecu do temperatury ok. $700^{\circ}C$, aby uniknąć przedwczesnego krzepnięcia metalu w wyniku dużej różnicy temperatur ceramiki i ciekłego metalu. Rozgrzaną preformę umieszczono we wnęce formy. Następnie kształtkę zalano ciekłym stopem aluminium AlSi12 o temperaturze $700^{\circ}C$. Za pomocą tłoka prasującego wytworzono ciśnienie o wartości 100 MPa (Rys. 52). Całkowity czas procesu infiltracji wyniósł 10 s.



Rys. 52. Schemat wytwarzania i parametry procesu infiltracji kompozytu $Al_2O_3/AlSi12$ metodą prasowania w stanie ciekłym

Po zakrzepnięciu stopu aluminium kompozyt został wypchnięty z formy. Otrzymany w ten sposób materiał przedstawia rysunek 53.

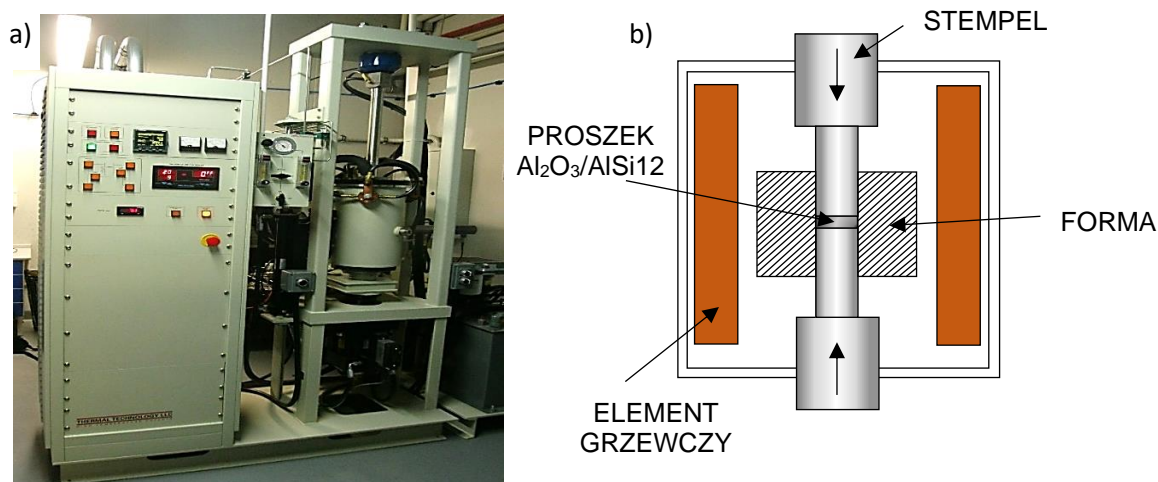


Rys. 53. Przykładowy kompozyt FGM $Al_2O_3/AlSi12$, otrzymany metodą prasowania w stanie ciekłym pod ciśnieniem 100 MPa.

4.3. Wytwarzanie kompozytów gradientowych $Al_2O_3/AlSi12$ metodą metalurgii proszków

W celach porównawczych, do wytworzenia kompozytu gradientowego $Al_2O_3/AlSi12$ zastosowano również metodę metalurgii proszków. Procesy mielenia i spiekania proszków wykonano w IPPT PAN. Mieszanki proszków Al_2O_3 i $AlSi12$ (firmy NewMet) o odpowiednich proporcjach dobranych na podstawie wyników badań porozymetrycznych (Tab. 15) przygotowano w procesie mielenia w młynku planetarnym, a następnie poddano konsolidacji techniką prasowania pod ciśnieniem

(HP). Do spiekania warstw kompozytowych i kompozytu gradientowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ została wykorzystana prasa HP20-4560-34 (Rys. 54).



Rys. 54. a) Prasa wysokotemperaturowa HP20 - 4560 FP34 Thermal Technology LLC do spiekania pod ciśnieniem, b) schemat komory grzewczej prasy.

Skład chemiczny i zawartość objętościowa poszczególnych faz została dobrana analogicznie do składu kompozytu gradientowego wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym. Bazując na danych otrzymanych z porozymetrii rtęciowej i pomiaru gęstości metodą objętościową, przyjęto następujące składy mieszanin proszków (w nawiasach podano równoważne składy kompozytów infiltrowanych wg konwencji oznaczeń opisanej pod tabelą 15):

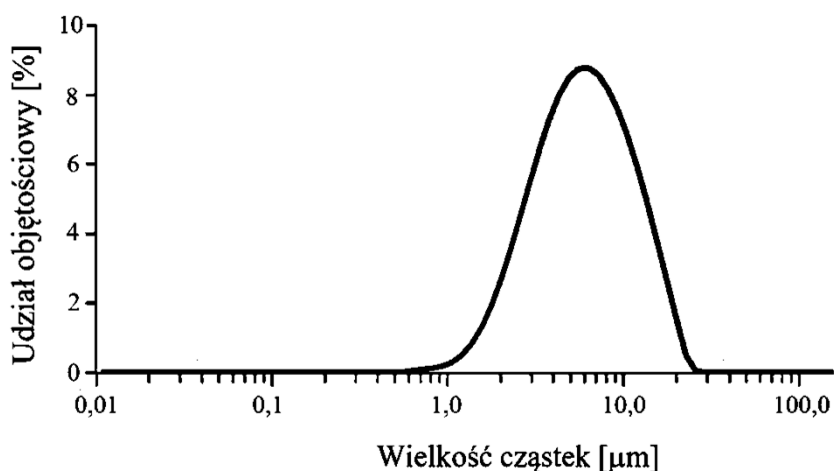
Tab. 18. Oznaczenia poszczególnych warstw materiałów gradientowych.

Metoda wytwarzania	
Spiekanie pod ciśnieniem	Prasowanie w stanie ciekłym
66% Al_2O_3 /34% AlSi12	[Al_2O_3 (0% RS)/ AlSi12]
58% Al_2O_3 /42% AlSi12	[Al_2O_3 (10% RS)/ AlSi12]
55% Al_2O_3 /45% AlSi12	[Al_2O_3 (20% RS)/ AlSi12]
51% Al_2O_3 /49% AlSi12	[Al_2O_3 (30% RS)/ AlSi12]
47% Al_2O_3 /53% AlSi12	[Al_2O_3 (40% RS)/ AlSi12]

Do wytworzenia mieszanin zastosowano proszek ceramiczny Al_2O_3 o czystości 99,98%, HVA FG (Almatis GmbH), gęstości $3,986 \text{ g/cm}^3$ (ten sam, który został użyty do wytworzenia preform ceramicznych metodą prasowania w stanie ciekłym) oraz proszek metaliczny stopu AlSi12 o czystości 99% (NewMet).

Ze względu na stosunkowo niską temperaturę topnienia AlSi12 wynoszącą 577°C [171], proszek Al_2O_3 przed procesem mieszania spieczono w piecu rurowym Czyłok PRC60/180 w temperaturze 1640°C , w czasie 1 godziny w warunkach swobodnych. Dobrane parametry odpowiadały parametrom użytym podczas procesu spiekania ceramicznej preformy w metodzie wytwarzania kompozytów przez prasowanie w stanie ciekłym.

W celu określenia wpływu procesu spiekania na wielkość cząstek ponownie zmierzono ich wielkość przy pomocy urządzenia Malvern Mastersizer 3000 (Rys. 55).



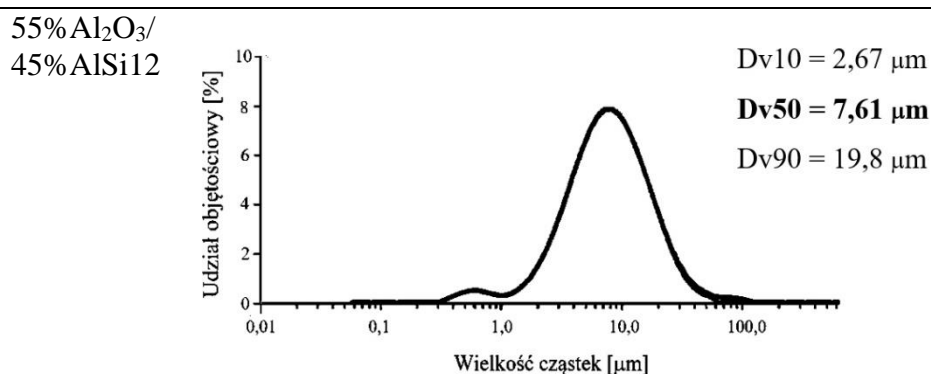
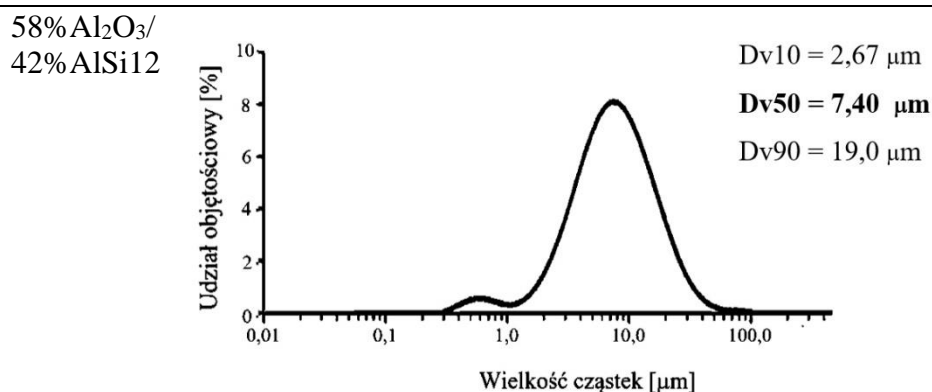
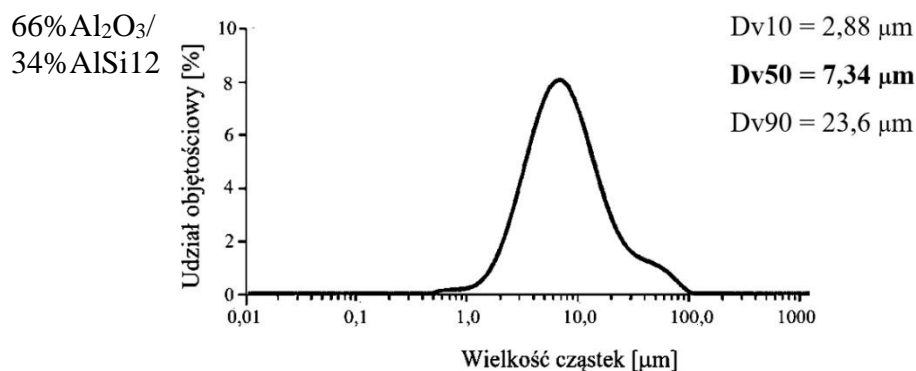
Rys. 55. Rozkład wielkości ziaren Al_2O_3 HVA FG po procesie spiekania.

Otrzymano następujące wyniki: $Dv10 = 3,76 \text{ µm}$, $Dv50 = 8,90 \text{ µm}$, $Dv90 = 21,1 \text{ µm}$. Średnia wielkość ziarna ceramiki wyniosła $8,9 \text{ µm}$, czyli nieznacznie wzrosła (o $1,79 \text{ µm}$) w porównaniu do stanu przed procesem spiekania. Jak już wspomniano, aby otrzymać wysoką gęstość względną kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$, wielkość cząstek ceramiki powinna zawierać się w przedziale $3\text{-}12 \text{ µm}$ [76].

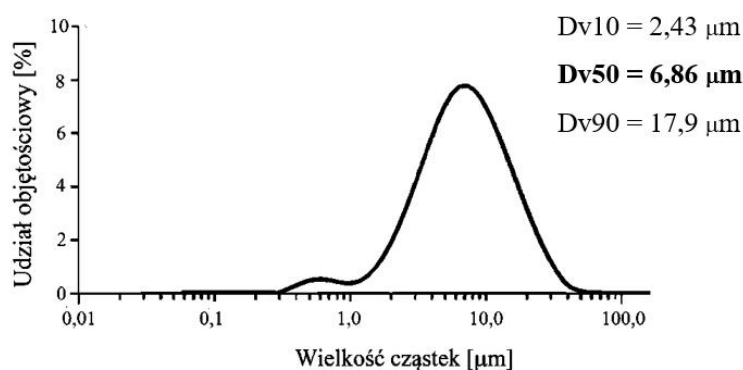
Do procesu mieszania zastosowano kulki stalowe średnicy 10 mm . Stosunek wagowy kulek do proszku wynosił $1:5$. Aby uzyskać jednorodną mikrostrukturę spieku proszki były mieszane w młynku planetarnym z prędkością obrotową 100 rpm , w czasie

15 minut w atmosferze próżni oraz w roztworze heksanu. Ze względu na szybkie nagrzewanie się proszku aluminium, czas przerwy pomiędzy pięcioma cyklami wynosił 45 minut. Cały proces trwał 5h. Zmierzono wielkość cząstek otrzymanych w ten sposób mieszanin (Tab. 19) przy pomocy urządzenia Malvern Mastersizer 3000.

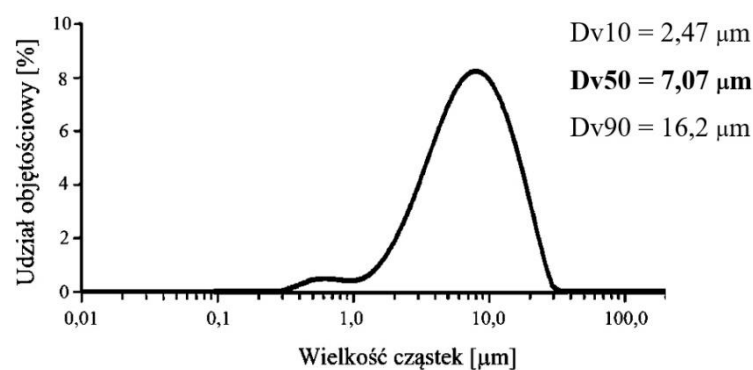
Tab. 19. Rozkład wielkości cząstek proszku mieszanin $Al_2O_3/AlSi12$.



51% Al₂O₃/
49% AlSi12

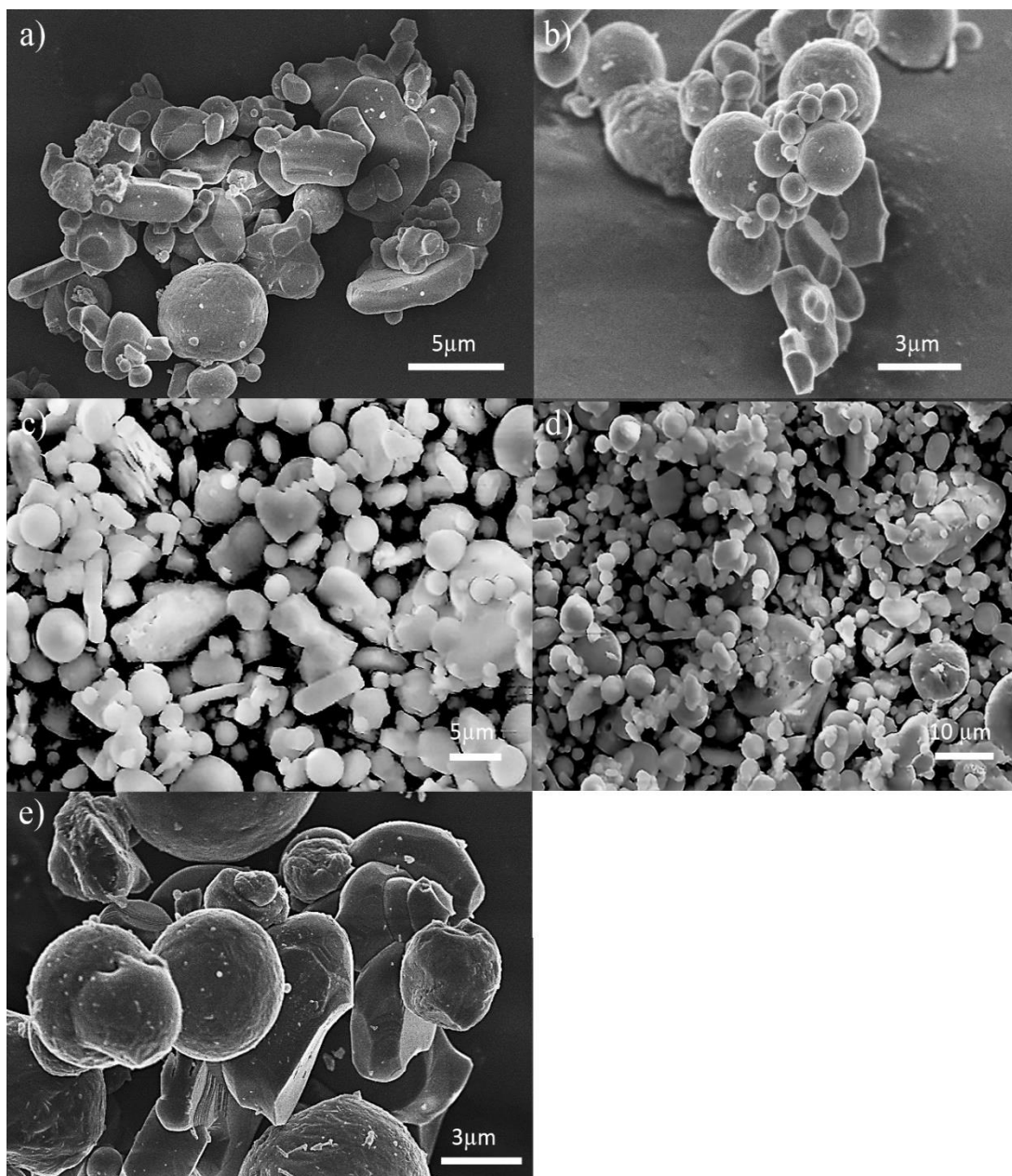


47% Al₂O₃/
53% AlSi12



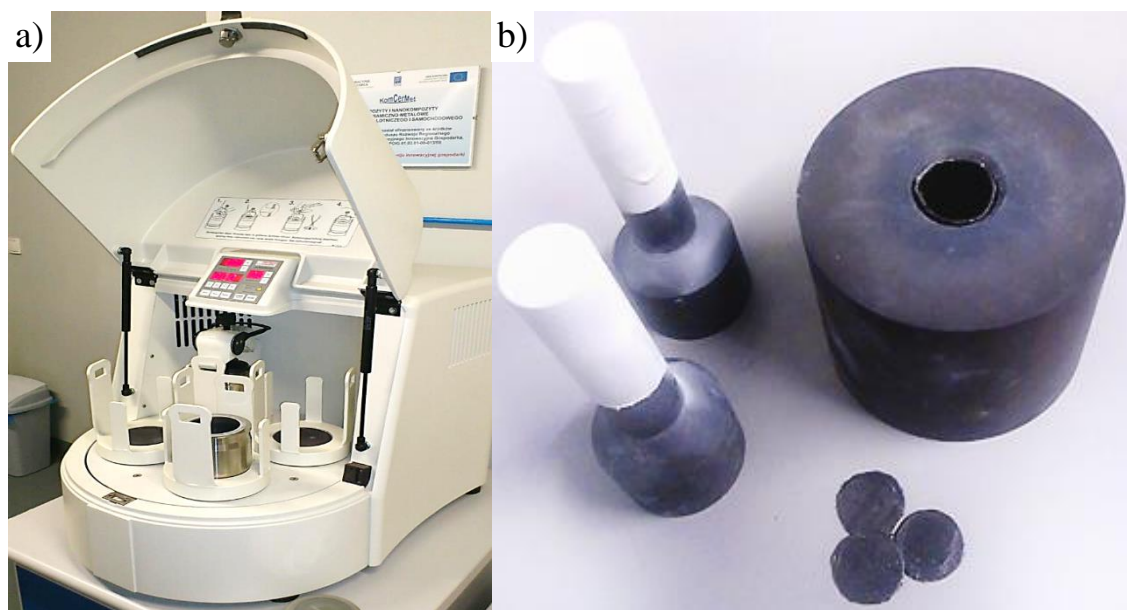
Rozkład wielkości cząstek mieszanin wykazuje więcej niż jedną wartość modalną. Występują rozkłady dwumodalne w wyniku znacznego rozrzutu wielkości cząstek Al₂O₃ i AlSi12. Średnia wielkość cząstki mieści się w zakresie 6,86-7,61 μm.

Obserwacje morfologii wszystkich mieszanin proszków wykonano na skaningowych mikroskopach elektronowych S-5500, SU-70 Hitachi. Analiza otrzymanych wyników pozwoliła stwierdzić, że w mieszaninach proszków nie występują aglomeraty fazy ceramicznej. Mieszaniny są jednorodne, widoczny jest równomierny rozkład proszków ceramiki i metalu (Rys. 56).



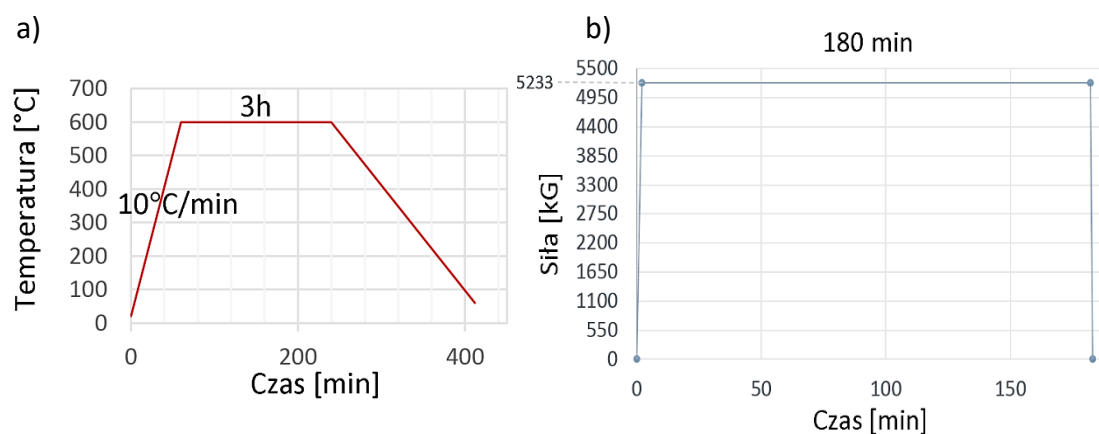
Rys. 56. Morfologia proszków kompozytowych po procesie mieszania:
 a) 66%Al₂O₃/34%AlSi12, b) 58%Al₂O₃/42%AlSi12, c) 55%Al₂O₃/45%AlSi12
 d) 51%Al₂O₃/49%AlSi12, e) 47%Al₂O₃/53%AlSi12.

Następnie mieszaninę proszków wsypano do formy grafitowej o średnicy 35 mm, którą zamontowano w komorze prasy HP. W celu zabezpieczenia formy i stempli przed przywarciem proszku zastosowano grafitową folię ochronną i podkładki grafitowe (Rys. 57a). Z kolei na stemple o średnicy 33 mm, została napylna warstwa azotku boru ułatwiająca ich wyciągnięcie z formy po procesie spiekania (Rys. 57b).



Rys. 57. a) Młynek planetarny Fritsch Pulverisette 5, b) forma, stemple, podkładki użyte do spiekania próbek $Al_2O_3/AlSi12$.

Przyłożone ciśnienie miało wartość 60 MPa, natomiast prędkość nagrzewania do temperatury spiekania ($600^{\circ}C$) wynosiła $10^{\circ}C/min$. Spieki były wygrzewane przez 3h (Rys. 58a). Podczas nagrzewania i spiekania zastosowano ochronną atmosferę argonu.



Rys. 58. Schematy przebiegu zmian temperatury a) i siły b) w czasie dla przeprowadzonych procesów spiekania.

W celu wytworzenia ciśnienia 60 MPa, w czasie 2 minut do stempli przyłożono siłę $F = 5233$ kG. Po procesie wygrzewania zredukowano ją do zera w ciągu 1 minuty (Rys. 58b).

Zastosowano następujące parametry procesu spiekania:

- temperatura spiekania (T_s) – 600°C,
- ciśnienie (p) – 60 MPa,
- czas wygrzewania (t_s) – 180 min,
- prędkość nagrzewania do temperatury spiekania (v_s) – 10°C/min,
- atmosfera ochronna – próżnia.

W przypadku wytwarzania materiału gradientowego również zastosowano powyższe parametry. Warstwy były kolejno wsypywane do formy, a następnie ubijane. Po zakończeniu spiekania próbki zostały oczyszczone z grafitu chroniącego formę, aby uniknąć błędnych wyników pomiaru gęstości.

Rozdział 5. Badania kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$

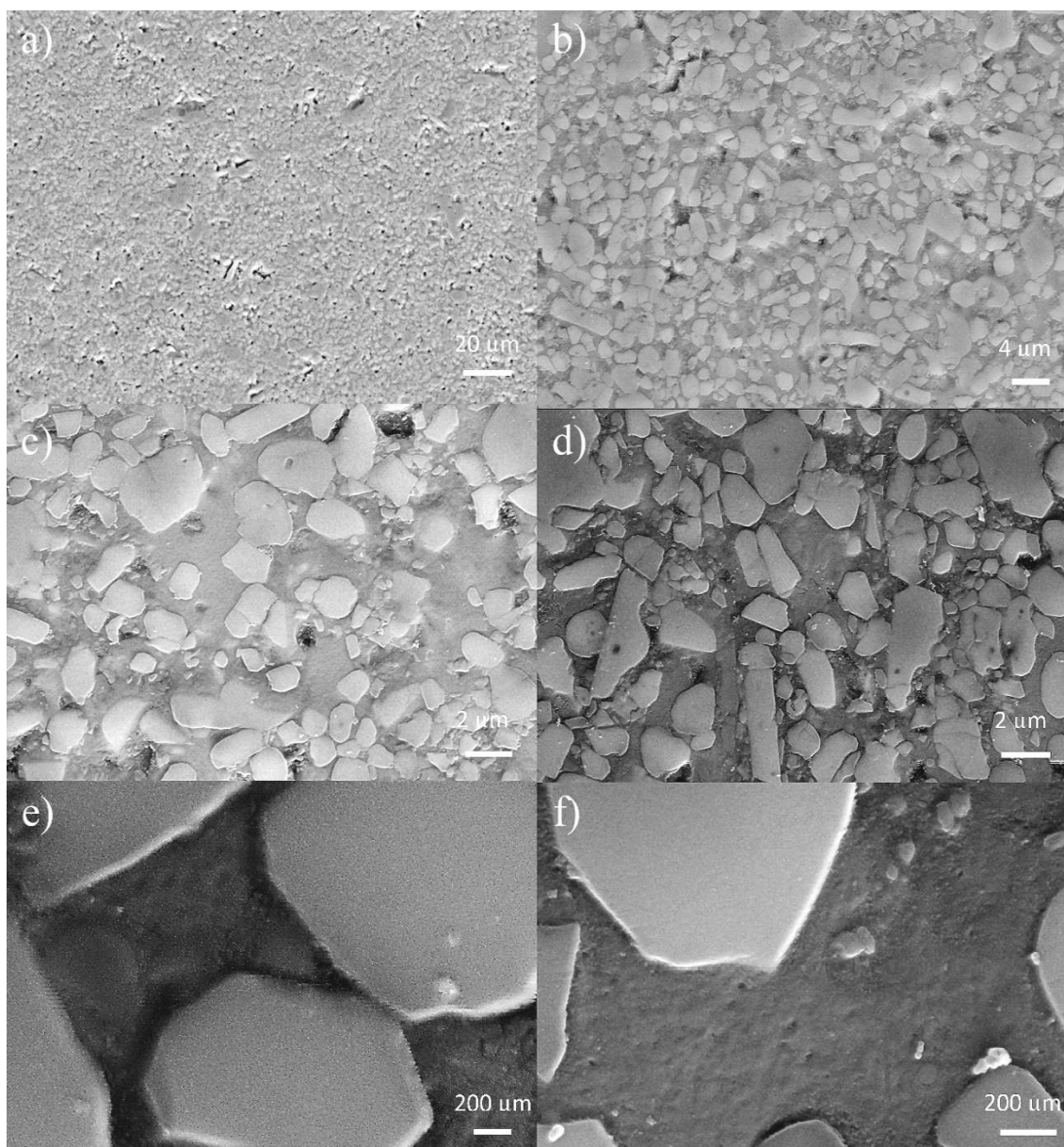
5.1. Charakterystyka mikrostruktury

5.1.1. Obserwacje mikroskopowe

Obserwacje mikrostruktury wykonano na mikroskopie optycznym oraz skaningowym. Ponadto dla kompozytu infiltrowanego wykonano analizę składu chemicznego (EDS). W celu przeprowadzenia obserwacji tego materiału, próbki przecięto w kierunkach wzdłużnym i poprzecznym do kierunku infiltracji. Na przekroju wzdłużnym obserwowano powierzchnię kompozytów, natomiast na poprzecznym warstwową strukturę materiału gradientowego. Po przecięciu próbki były szlifowane oraz polerowane na urządzeniu Presi Mecatech 334.

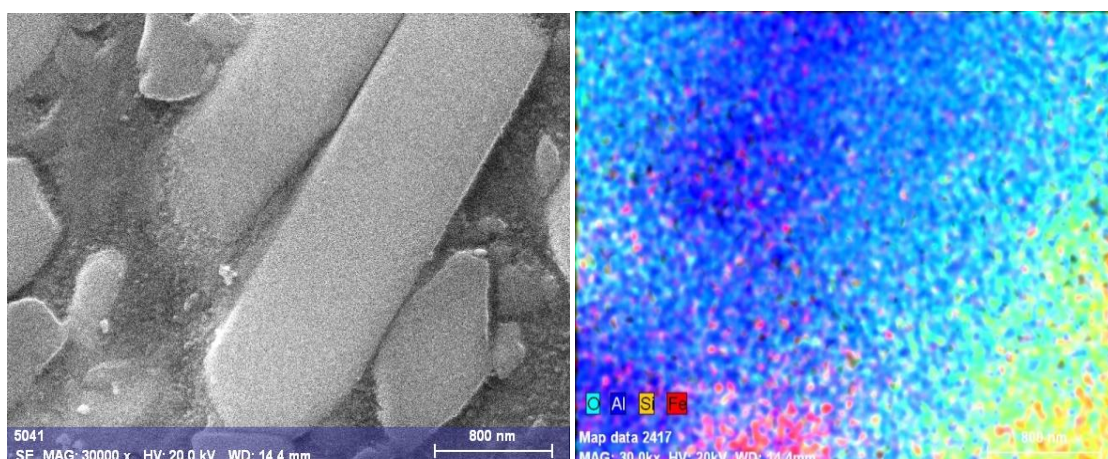
Obserwacje były przeprowadzone pod kątem oceny jakości mikrostruktury. Szczególną uwagę zwrócono na jakość połączenia pomiędzy fazą metaliczną i ceramiczną. Obserwowano również, czy nie występują wady mikrostruktury, takie jak porowatość resztkowa, pęknięcia oraz niespieczone ziarna mogące negatywnie wpływać na właściwości materiału. Na podstawie analizy obrazu przekroju poprzecznego materiału gradientowego, oceniono ciągłość połączenia pomiędzy poszczególnymi warstwami kompozytu.

Przeprowadzone obserwacje kompozytu wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym (Rys. 59) pozwalają stwierdzić, że wytworzona mikrostruktura jest jednorodna. Ziarna ceramiki (jaśniejsze), są równomiernie rozłożone w osnowie AlSi12 (ciemniejszej). Występują spójne połączenia pomiędzy fazami. Miejscami zauważalne są wgłębienia w osnowie ceramicznej. Wypustki powstały w wyniku wrywania ziaren z osnowy AlSi12 podczas procesu szlifowania.



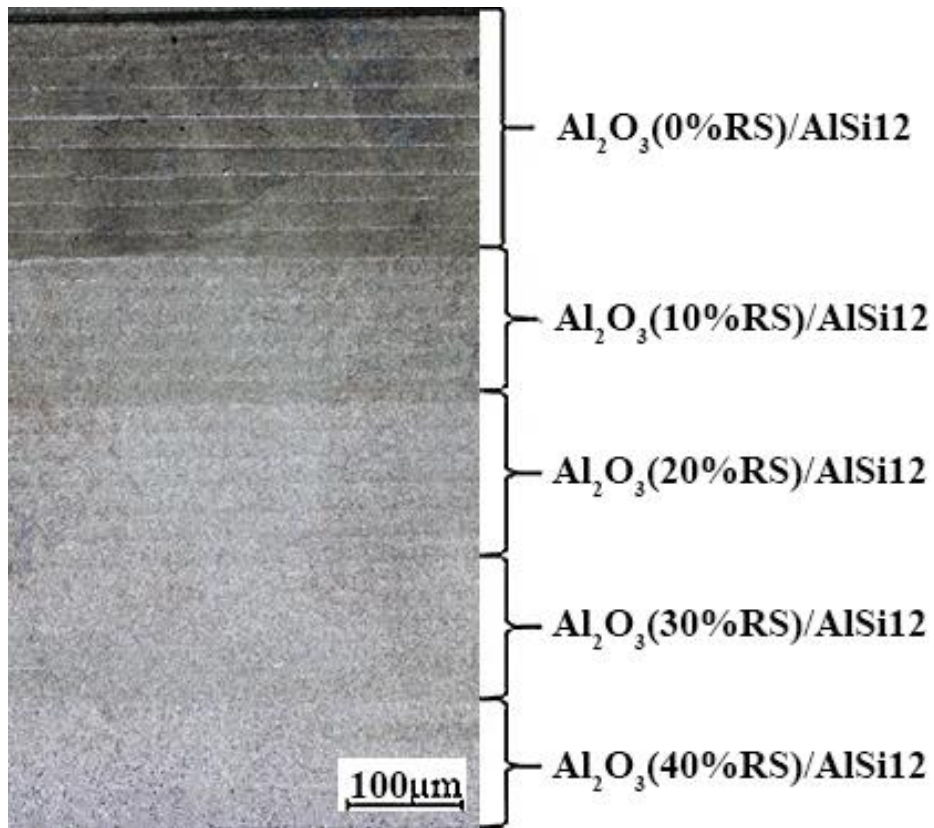
Rys. 59. Obrazy SEM mikrostruktury warstw kompozytu gradientowego wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym: a), b) $Al_2O_3(0\%RS)/AlSi12$, c) $Al_2O_3(10\%RS)/AlSi12$, d) $Al_2O_3(20\%RS)/AlSi12$, e) $Al_2O_3(30\%RS)/AlSi12$, f) $Al_2O_3(40\%RS)/AlSi12$.

Aby dokładniej zbadać granicę pomiędzy fazami wykonano analizę składu chemicznego (Rys. 60). Nie zauważono nadmiernego nagromadzenia tlenu na granicach fazowych, co może świadczyć o dobrej zwilżalności układu. Tlen występuje głównie na powierzchni ceramiki Al_2O_3 . Widoczne są śladowe ilości żelaza, które stanowi zanieczyszczenie powstałe prawdopodobnie podczas przygotowywania zglądu metalograficznego.

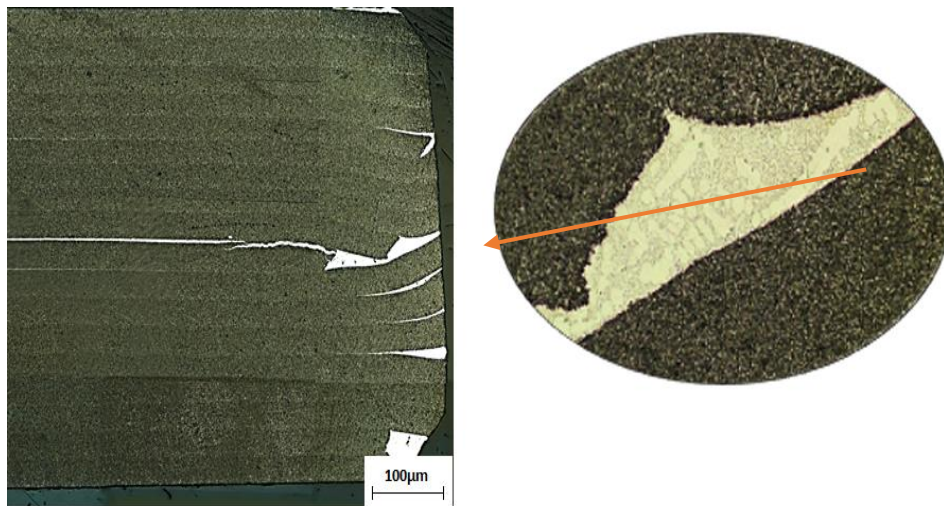


Rys. 60. Obraz SEM mikrostruktury kompozytu $Al_2O_3(20\%RS)/AlSi12$ wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym oraz jego mapa rozkładu pierwiastków.

Zdjęcie 61 wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego przedstawia strukturę materiału gradientowego wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym. Zauważalna jest warstwowość struktury, w której nie występują płynne przejścia w gradiencie. Ten typ struktury określany jest mianem gradientu skokowego (por. podrozdział 1.2). Warstwa $Al_2O_3(0\%RS)/AlSi12$ charakteryzuje się największą zawartością ceramiki, której udział maleje w kolejnych warstwach. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że materiał został poprawnie wykonany technologicznie. Jedynie nieciągłości są zauważalne w warstwie $Al_2O_3(0\%RS)/AlSi12$, co jest widoczne na przedstawionych poniżej zdjęciach (Rys. 61, Rys. 62). Podczas procesu infiltracji warstwa, do wytworzenia której nie została użyta skrobia ryżowa uległa delaminacji, a następnie została wypełniona stopem aluminium, o czym świadczy struktura dendrytyczna wypełnienia (Rys. 61). Wada ta pojawiała się w każdym procesie wytwarzania warstwy $Al_2O_3(0\%RS)/AlSi12$.

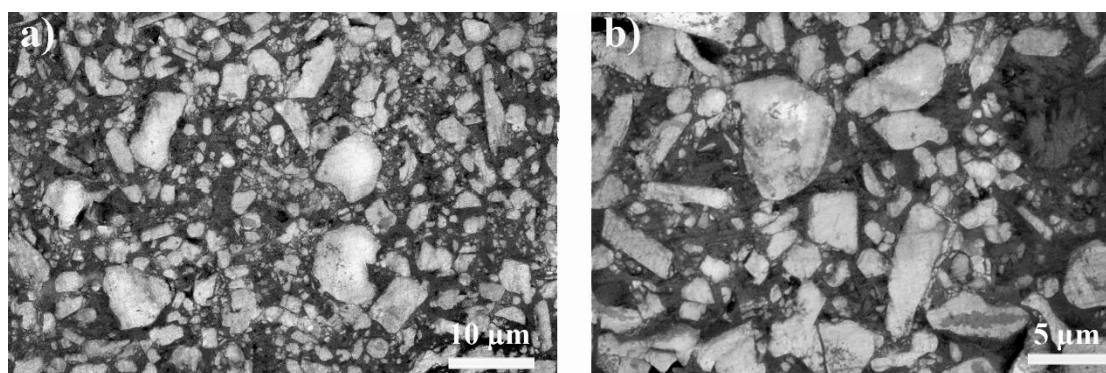


Rys. 61. Struktura materiału gradientowego Al₂O₃/AlSi12 FGM wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym.



Rys. 62. Struktura warstwy Al₂O₃(0%RS)/AlSi12 wytworzonej metodą prasowania w stanie ciekłym.

Na rysunku 63 przedstawiono kompozyt $47\%Al_2O_3/53\%AlSi12$, wytworzony metodą metalurgii proszków, która jak wspomniano była metodą porównawczą w stosunku do infiltracji (prasowania w stanie ciekłym). Spiek wykazuje dobrą jakość mikrostruktury – nie ma pęknięć. Lokalnie widoczne są ciemniejsze obszary, mogące być miejscami, gdzie zostały wyrwane ziarna oraz nieliczne drobne ciemne punkty - pory. Na podstawie obserwacji metalograficznych można stwierdzić, że wybór metody wytwarzania ma wpływ na otrzymaną mikrostrukturę (Rys. 59, Rys. 63).



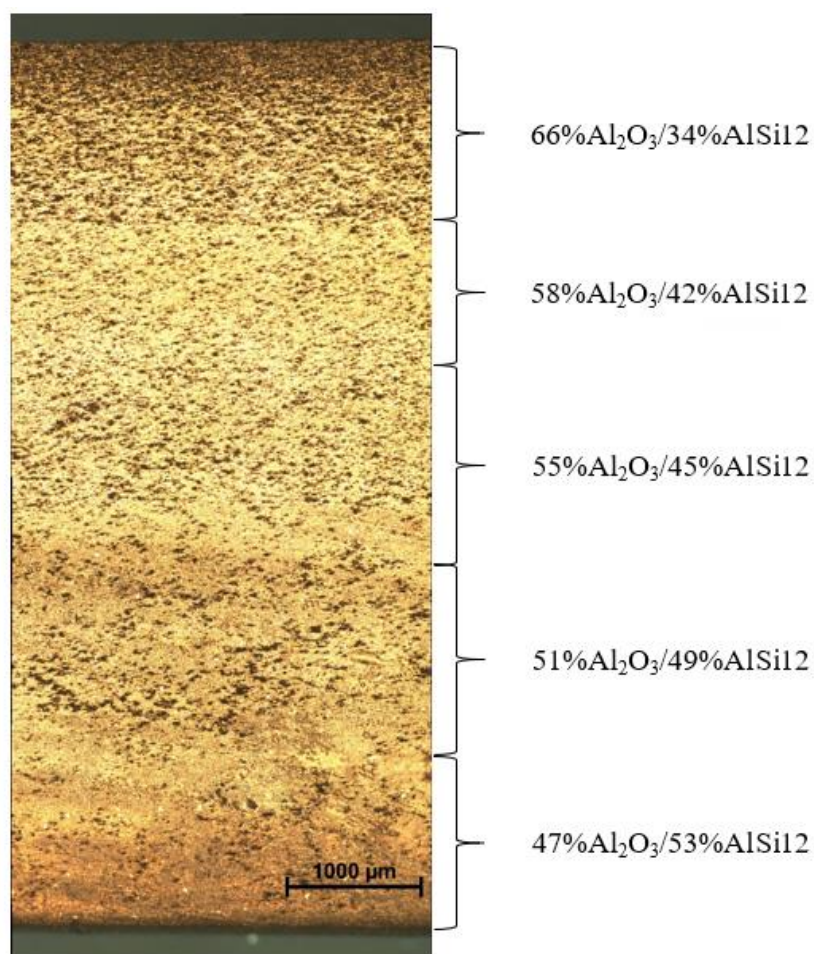
Rys. 63. Obrazy SEM mikrostruktury kompozytu $47\%Al_2O_3/53\%AlSi12$ wytworzonego metodą spiekania pod ciśnieniem (prasowania na gorąco, HP): a) powiększenie 2000x, b) 4000x.

Mikrostruktura obu materiałów wydaje się podobna, jednak infiltrowany kompozyt o przenikających się fazach metalu i ceramiki wykazuje bardziej regularne kształty na wypolerowanej powierzchni (Rys. 59). Materiał spiekany ma ostrzejsze granice ziaren i szerszy rozkład wielkości ceramicznego zbrojenia. Szczegółową charakterystykę geometryczną ziaren ceramicznych w obu kompozytach (takich jak średnica, obwód, długość, szerokość, okrągłość), uzyskano za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200 korzystając z oprogramowania NIS-Elements do analizy obrazu (Tab. 20).

Tab. 20. Wyniki analizy charakterystyki fazy Al_2O_3 przeprowadzone na mikroskopie Nikon MA 200 kompozytów wytworzonych metodami prasowania w stanie ciekłym ($Al_2O_3(40\%RS)/AlSi12$) i spiekania pod ciśnieniem ($47\%Al_2O_3/53\%AlSi12$).

Materiał	Charakterystyka mikrostruktury Al_2O_3				
	EqDiameter [μm]	Perimeter [μm]	Długość [μm]	Szerokość [μm]	Okrągłość [%]
$Al_2O_3(40\%RS)/AlSi12$	0,76	2,98	1,10	0,43	76,11
$47\%Al_2O_3/53\%AlSi12$	0,65	3,13	1,28	0,31	72,53

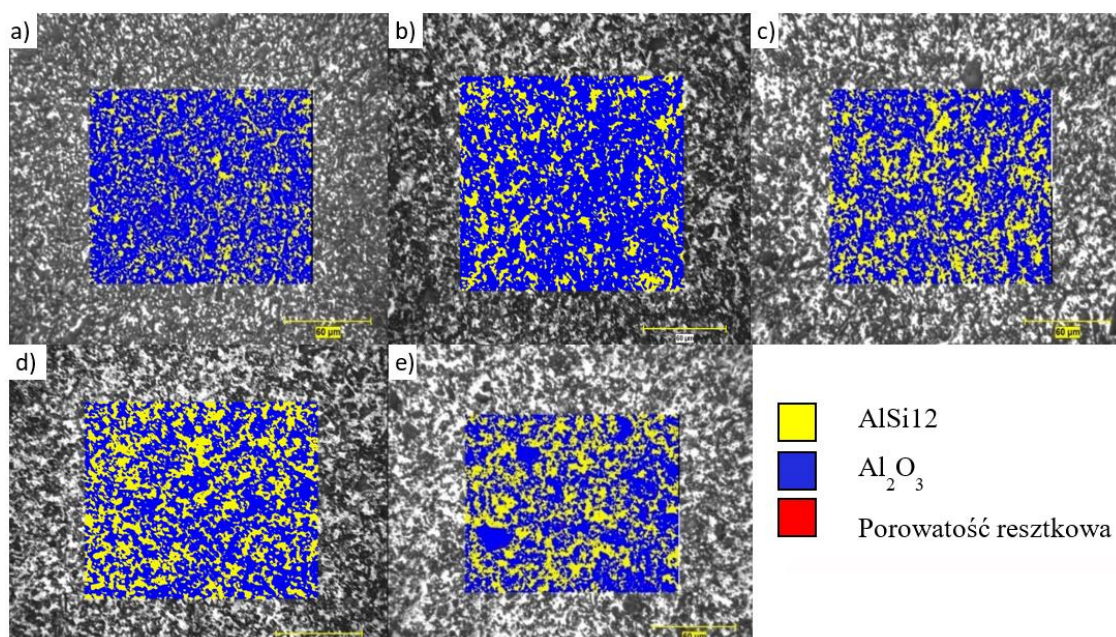
Kompozyt gradientowy (FGM) wytworzono również metodą spiekania pod ciśnieniem (HP). W tym przypadku gradient jest bardziej płynny niż w metodzie *squeeze casting*. Nie są wyraźnie widoczne granice pomiędzy poszczególnymi warstwami. Jest to raczej struktura gradientowa ciągła (por. podrozdział 1.2). Na zdjęciu (Rys. 64) widoczne są liczne ciemne obszary – wyrwane fragmenty ceramiki powstałe w wyniku przeprowadzenia procesu szlifowania, a także pory. W warstwie, gdzie jest największa zawartość ceramiki ($66\%Al_2O_3/34\%AlSi12$), koncentracja ciemnych punktów jest największa, po czym maleje wraz ze wzrostem zawartości stopu aluminium AlSi12. Występowanie wyrwanych fragmentów ceramiki związane jest ze słabym połączeniem ziaren ceramicznych i osnowy. Im większy jest udział objętościowy fazy ceramicznej, tym bardziej zauważalne jest występowanie ubytków.



Rys. 64. Struktura materiału gradientowego (Al₂O₃/AlSi12 FGM) wytworzonego metodą metalurgii proszków.

5.1.2. Analiza składu fazowego kompozytów wytworzonych metodą prasowania w stanie ciekłym

W celu oceny przebiegu procesu infiltracji przeprowadzono analizę obrazu przy pomocy oprogramowania Clemex. Program ten umożliwia identyfikację porowatości resztkowej, którą stanowią niezainfiltrowane pory po procesie prasowania w stanie ciekłym. Ponadto na podstawie analizy zdjęć struktury kompozytu oszacowano udział procentowy faz Al₂O₃ oraz AlSi12. Rysunek 65 oraz tabela 21 przedstawiają wyniki przeprowadzonej analizy.



Rys. 65. Struktura kompozytów $Al_2O_3/AlSi12$ wytworzonych metodą prasowania w stanie ciekłym z wyodrebnieniem występujących faz (Clemex).

Tab. 21. Wynik analizy obrazu Clemex składu fazowego kompozytów wytworzonych metodą prasowania w stanie ciekłym.

Udział fazy [%]	Al_2O_3 (0%RS)/ AlSi12	Al_2O_3 (10%RS)/ AlSi12	Al_2O_3 (20%RS)/ AlSi12	Al_2O_3 (30%RS)/ AlSi12	Al_2O_3 (40%RS)/ AlSi12
AlSi12	24,4	27,1	34,6	39,0	43,8
Al_2O_3	75,4	72,6	65,1	61,0	56,1
Porowatość resztkowa	0,2	0,3	0,3	0	0,1

Program Clemex wykrył obecność porowatości szczątkowej, której udział na analizowanej powierzchni jest nieznaczny (wynosi 0-0,3%). Wyniki dotyczące składu fazowego, jak już wspomniano w podrozdziale 4.1, nie są zgodne z wynikami metodą porozymetrii rtęciowej. W związku z możliwością błędnej identyfikacji progów szarości, nie należy traktować otrzymanych wyników jako w pełni wiarygodnych.

Trzeba także zwrócić uwagę, że jest to pomiar wykonywany na jednej płaszczyźnie, a nie w całej objętości materiału. Celem zastosowania tej metody było wstępne badanie możliwości wystąpienia porowatości szczątkowej, której obecność została potwierdzona.

5.2. Badania właściwości fizycznych kompozytów

5.2.1. Gęstość względna

W związku z wątpliwościami dotyczącymi wiarygodności wyników analizy obrazu uzyskanego przy pomocy oprogramowania Clemex, zmierzono gęstość względną kompozytów infiltrowanych. Wykonano również pomiary gęstości kompozytów spiekanych. Wartość gęstości względnej pozwala oszacować poprawność dobrania parametrów technologicznych procesu infiltracji ciekłym stopem AlSi12, a w przypadku kompozytów wytworzonych metodą metalurgii proszków, określa trafność doboru parametrów spiekania oraz podatność mieszaniny $Al_2O_3/AlSi12$ na zagęszczenie. Otrzymane wyniki zostały zestawione w tabeli 22.

Tab. 22. Wyniki pomiarów gęstości względnej kompozytów $Al_2O_3/AlSi12$.

Gęstość względna kompozytów wytworzonych metodą prasowania w stanie ciekłym		Gęstość względna kompozytów wytworzonych metodą metalurgii proszków	
Al_2O_3 (0%RS)/ AlSi12	98,89%	66% Al_2O_3 /34% AlSi12	88,44%
Al_2O_3 (10%RS)/AlSi12	99,38%	58% Al_2O_3 /42% AlSi12	95,58%
Al_2O_3 (20%RS)/AlSi12	98,81%	55% Al_2O_3 /45% AlSi12	92,97%
Al_2O_3 (30%RS)/AlSi12	99,98%	51% Al_2O_3 /49% AlSi12	98,22%
Al_2O_3 (40%RS)/AlSi12	98,76%	47% Al_2O_3 /53% AlSi12	97,92%

W kompozycie wytworzonym metodą prasowania w stanie ciekłym otrzymano bardzo dobre wyniki gęstość względnej. Na ich podstawie można stwierdzić, że porowatość resztkowa nie była większa niż 1,3%. W przypadku kompozytu spiekanego wartości gęstości względnej są niższe. Przeprowadzone próby technologiczne pokazały, że są to optymalne wartości gęstości jakie można było uzyskać

na drodze spiekania pod ciśnieniem przy wykorzystaniu dostępnego sprzętu (prasy wysokotemperaturowej HP20 - 4560 FP34 Thermal Technology LLC). W przypadku podwyższenia temperatury spiekania, czy też wydłużenia procesu wygrzewania, stopiony proszek AlSi12 wypływał z grafitowej formy. Istnieją również ograniczenia wytrzymałościowe, dotyczące wielkości zastosowanego ciśnienia w prasie HP. W przypadku urządzenia HP20 – 4560 przekroczenie wartości 60 MPa mogłoby spowodować uszkodzenie grafitowych stempli i formy.

5.2.2. Twardość

Pomiary twardości materiałów kompozytowych oraz materiału referencyjnego – żeliwa szarego wykonano metodą Vickersa z prędkością obciążenia 9,81N/s. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 23.

Tab. 23. Wyniki pomiarów twardości metodą Vickersa.

Materiał	Al ₂ O ₃ (0%RS)/ AlSi12	Al ₂ O ₃ (10%RS)/ AlSi12	Al ₂ O ₃ (20%RS)/ AlSi12	Al ₂ O ₃ (30%RS)/ AlSi12	Al ₂ O ₃ (40%RS)/ AlSi12	47% Al ₂ O ₃ /53% AlSi12	Żeliwo szare
Metoda wytwarzania	Prasowanie w stanie ciekłym					Metalurgia proszków	
HV10	492	368	330	274	224	155	186

Twardość kompozytów infiltrowanych wzrasta wraz z zawartością fazy ceramicznej. Największą twardość wykazał kompozyt Al₂O₃(0%RS)/AlSi12. Kompozyty infiltrowany Al₂O₃(40%RS)/AlSi12 i spiekany 47% Al₂O₃/53% AlSi12, mimo takich samych udziałów objętościowych faz, charakteryzowały się różną twardością. W przypadku kompozytu otrzymanego metodą metalurgii proszków, ceramika została niedostatecznie spieczona w wyniku zastosowania zbyt niskiej temperatury, którą ograniczała obecność stopu AlSi12. W strukturze połączenia faza ceramiczna - metal były słabe, co wpłynęło na otrzymany wynik twardości. Wszystkie warstwy kompozytu infiltrowanego są twardsze od materiału referencyjnego - żeliwa szarego.

5.3. Badania właściwości cieplnych kompozytów

5.3.1. Przewodność cieplna

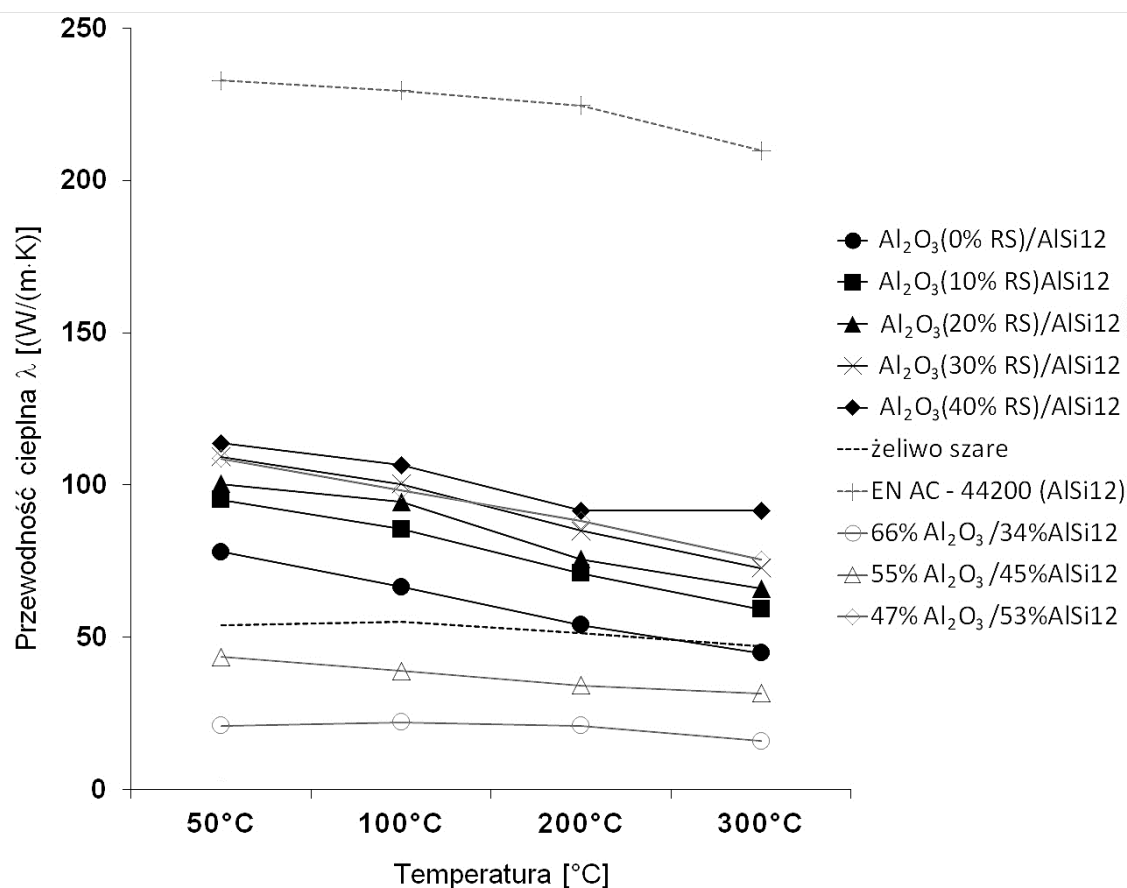
Przewodność cieplną λ warstw kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$, wyznaczono mierząc ciepło właściwe C_p oraz dyfuzyjność cieplną α (Rozdział 3.4). Tarcze hamulcowe na bazie aluminium mogą bezpiecznie pracować do temperatury 300°C , w związku z tym wartość tę przyjęto za maksymalną wartość pomiarową.

Wartości przewodności cieplnej λ kompozytów infiltrowanych są wyższe niż materiału referencyjnego - żeliwa szarego. Jedynie w przypadku warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3(0\%\text{RS})/\text{AlSi12}$ zaobserwowano wartość niższą w temperaturze 300°C (Tab. 24, Rys. 66). Przy tak niewielkiej różnicy wyników trzeba rozważyć możliwość błędu pomiarowego. Głównym przewodnikiem ciepła w przypadku kompozytów była faza AlSi12 , która jednocześnie rozpraszała nadmiar energii termicznej. Zjawisko to widoczne jest również w zmianie przewodności w funkcji temperatury dla poszczególnych warstw kompozytowych.

Tab. 24. Przewodność cieplna warstw kompozytowych infiltrowanych i spiekanych oraz materiałów referencyjnych.

Przewodność cieplna [$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$]				
Materiał / Temperatura	50°C	100°C	200°C	300°C
$\text{Al}_2\text{O}_3(0\%\text{RS})/\text{AlSi12}$	78,1	66,6	54,1	44,9
$\text{Al}_2\text{O}_3(10\%\text{RS})/\text{AlSi12}$	95,1	85,6	71,0	59,2
$\text{Al}_2\text{O}_3(20\%\text{RS})/\text{AlSi12}$	100,3	94,4	75,6	66,0
$\text{Al}_2\text{O}_3(30\%\text{RS})/\text{AlSi12}$	109,2	100,3	84,9	72,7
$\text{Al}_2\text{O}_3(40\%\text{RS})/\text{AlSi12}$	113,7	106,6	91,6	80,0
Żeliwo szare (materiał referencyjny)	54,1	55,0	51,4	47,2
Stop osnowy AlSi12 (EN AC - 44200)	232,7	229,5	224,5	209,7
$66\%\text{Al}_2\text{O}_3/34\%\text{AlSi12}$	20,98	22,09	21,02	15,98
$55\%\text{Al}_2\text{O}_3/45\%\text{AlSi12}$	43,53	38,89	34,14	31,59
$47\%\text{Al}_2\text{O}_3/53\%\text{AlSi12}$	108,7	98,38	88,32	75,52

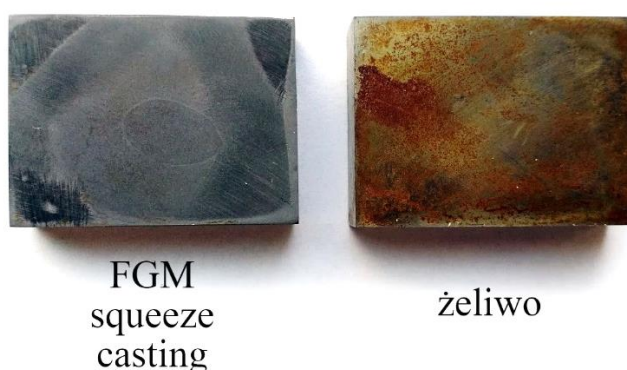
W przypadku kompozytów spiekanych wartości przewodności cieplnej są niższe niż dla żeliwa szarego. Wyjątkiem jest kompozyt 47%Al₂O₃/53%AlSi12 o największej zawartości fazy aluminiowej spośród kompozytów spiekanych. Mniejszą przewodność pozostałych spieków na tle kompozytów infiltrowanych można tłumaczyć mniejszym zagęszczeniem materiału (por. Tab. 22), a co za tym idzie większą ilością porów. Podobny efekt w kompozycie spiekany SiC_p/Al, zauważyli w swej pracy Chu i in. [172]. Wraz ze wzrostem porowatości kompozytu malała jego przewodność. Zaistniały efekt w przypadku materiału o znacznej porowatości autor tłumaczył zmniejszeniem ilości wiązań międzyfazowych pomiędzy ceramiką a metalem, co wprowadziło dodatkowe bariery termiczne zmniejszające przewodnictwo kompozytu.



Rys. 66. Przewodność cieplna warstw kompozytowych infiltrowanych (symbole pełne) i spiekanych (symbole konturowe) oraz materiałów referencyjnych (linie przerywane) w funkcji temperatury.

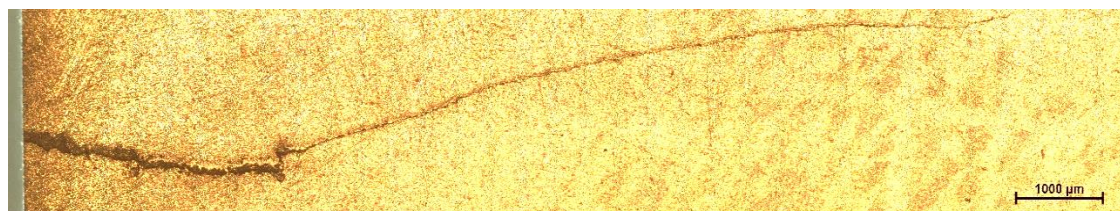
5.3.2. Odporność na wstrząsy cieplne

Do badań odporności na wstrząsy cieplne użyto próbek o wymiarach 20x20x10 mm. Materiały zamocowano do uchwytów i poddano cyklicznemu nagrzewaniu i chłodzeniu w temperaturach 100°C, 200°C, 300°C. Test przewidywał 500 cykli. Wstępne obserwacje nie wskazywały na obecność uszkodzeń materiałów poddanym szokom cieplnym (Rys. 67). Jedynie na powierzchni żeliwa pojawił się brunatny nalot świadczący o utlenieniu się powierzchni.



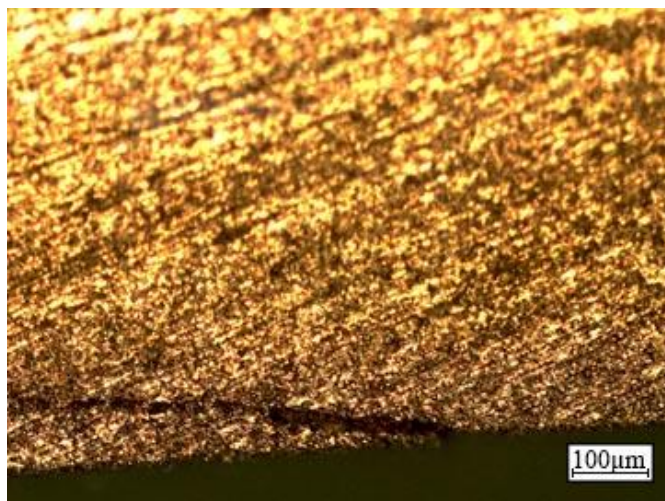
Rys. 67. Próbki po przeprowadzonych testach na wstrząsy cieplne.

Dopiero wykonanie zglądów metalograficznych i obserwacja powierzchni na mikroskopie optycznym ujawniły zmiany powstałe w mikrostrukturze materiałów. Na powierzchni materiału gradientowego wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym pojawiło się pęknięcie (Rys. 68). Za pomocą specjalnego oprogramowania mikroskopu Nikon Eclipse MA200 oszacowano długość pęknięcia, która wynosiła 11,58 mm.



Rys. 68. Pęknięcie powierzchni materiału gradientowego wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym, powstałe w wyniku przeprowadzenia testów odporności na wstrząsy cieplne (obraz z mikroskopu optycznego Nikon MA200).

Warto podkreślić, że pęknięcie nie przechodziło po całej objętości materiału. Było to pęknięcie powierzchniowe. Zniszczeniu uległa tylko warstwa wierzchnia materiału na głębokości około 100 μm (Rys. 69).



Rys. 69. Przekrój poprzeczny próbki gradientowej wytworzonej metodą prasowania w stanie ciekłym po badaniu odporności na wstrząsy cieplne. U dołu zdjęcia widoczne pęknięcia powierzchniowe (obraz z mikroskopu optycznego Nikon MA200).

Natomiast w przypadku żeliwa nie zauważono pęknięć. Jedyne widoczne są zmiany w mikrostrukturze materiału. Pogrubieniu uległy płatki grafitu oraz pojawiły się sferoidalne wydzielения grafitu (Rys. 70).



Rys. 70. Mikrostruktura żeliwa poddanego wstrząsom cieplnym (obraz z mikroskopu optycznego Nikon MA200).

5.4. Badania właściwości mechanicznych

Wytrzymałość na zginanie oraz odporność na kruche pękanie warstw kompozytu gradientowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ wyznaczono w teście czteropunktowego zginania. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 25.

Tab. 25. Wyniki badań właściwości mechanicznych warstw kompozytowych infiltrowanych, spiekanych oraz materiałów referencyjnych.

Materiał		Wytrzymałość na zginanie [MPa]	K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$]
Kompozyty infiltrowane (<i>squeeze casting</i>)	Al_2O_3 (0%RS)/AlSi12	485±140,60	6,05±0,74
	Al_2O_3 (10%RS)/AlSi12	709±25,41	6,57±0,53
	Al_2O_3 (20%RS)/AlSi12	695±59,16	6,63±1,06
	Al_2O_3 (30%RS)/AlSi12	510±13,77	8,01±1,18
	Al_2O_3 (40%RS)/AlSi12	469±45,80	10,63±0,52
Kompozyty spiekane (<i>hot pressing</i>)	66% Al_2O_3 /34%AlSi12	42±3,50	5,19±0,91
	58% Al_2O_3 /42%AlSi12	67±16,48	6,02±0,93
	55% Al_2O_3 /45%AlSi12	114±12,34	6,54±1,06
	51% Al_2O_3 /49%AlSi12	119±8,60	7,68±1,56
	47% Al_2O_3 /53%AlSi12	180±19,99	10,51±1,34
Żeliwo szare		690±7,62	12,64±1,12
Stop EN AC-44200 (AlSi12)		494±12,30	10,03±0,98

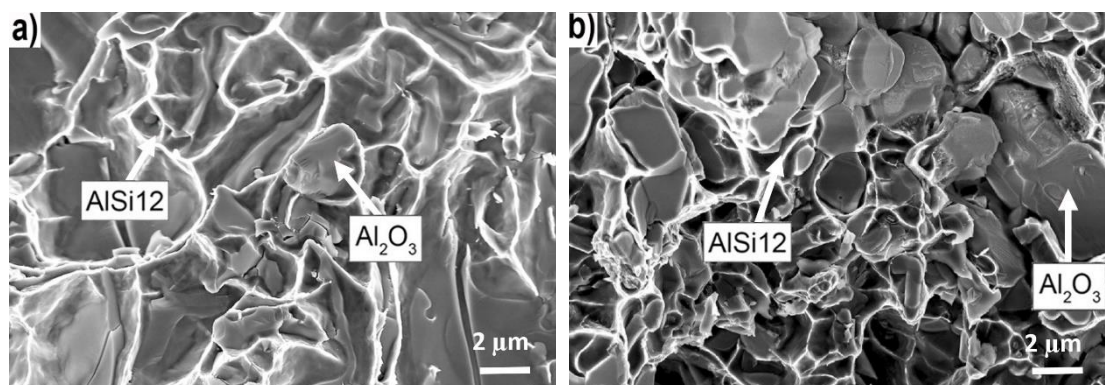
Wraz ze wzrostem zawartości ceramiki w kompozytach infiltrowanych zwiększa się wytrzymałość na zginanie. Jest to skutek utworzenia silnego połączenia międzyfazowego pomiędzy metalem a ceramiką [173]. Najwyższą wartość wytrzymałości na zginanie (709 MPa) uzyskano dla kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3(10\%RS)/\text{AlSi12}$ wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym (*squeeze casting*). W przypadku kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3(20\%RS)/\text{AlSi12}$ wartość ta była nieznacznie niższa. Wytrzymałość na zginanie pozostałych infiltrowanych kompozytów wynosiła odpowiednio 510 MPa i 469 MPa. Najprawdopodobniej spadek wytrzymałości na zginanie w kompozytach, do wytworzenia których użyto większej ilości środka porotwórczego (RS) spowodowany był nadmiernym pocienieniem szkieletu ceramicznego i utratą jego ciągłości. Przeprowadzone badania wykazują wpływ wad materiału na wytrzymałość na zginanie. Próbką $\text{Al}_2\text{O}_3(0\%RS)/\text{AlSi12}$, na powierzchni której

były widoczne defekty (Rys. 62) wykazywała niższą niż pozostałe wartość wytrzymałości na zginanie. Przy wyniku tym zauważalna jest również zwiększona wartość błędu pomiarowego. Podczas procesu infiltracji preforma się rozwarstwiła, a powstałe szczeliny zostały wypełnione stopem aluminium, co wpłynęło na otrzymany wynik.

Brak ciągłości fazy ceramicznej spowodował w tym przypadku obniżenie wytrzymałości na zginanie kompozytu do poziomu wytrzymałości stopu aluminium AlSi12. Należy jednak pamiętać, że wytrzymałość na zginanie nie jest kluczowym parametrem oceny przydatności materiału na tarcze hamulcowe, gdyż tego rodzaju siły nie są krytyczne dla układów hamulcowych w warunkach eksploatacji. Skład fazowy miał znaczący wpływ na otrzymane wyniki wytrzymałości na zginanie kompozytów spiekanych. W przypadku materiałów wytworzonych tą metodą zauważalna była tendencja zmniejszania się wytrzymałości na zginanie wraz ze wzrostem zawartości fazy ceramicznej aż do wartości minimalnej 42 MPa dla kompozytu 66%Al₂O₃/34%Al12Si. Gwałtowny skok wytrzymałości na zginanie do wartości 114 MPa był widoczny w przypadku składu 55%Al₂O₃/45%AlSi12. Najwyższe wyniki zostały odnotowane dla materiału 47%Al₂O₃/53%Al12Si, których średnia wynosiła 180 MPa. Otrzymane wartości determinuje zawartość fazy ceramicznej. Zwiększona zawartość ceramiki, która tworzy kruchy szkielet o słabo wykształconych połączeniach pomiędzy ziarnami, powoduje osłabienie wytrzymałości [174].

W przypadku odporności na kruche pękanie wyniki były zbliżone dla materiałów o tym samym składzie fazowym wytworzonych różnymi metodami. Koncentratory naprężeń, takie jak ostre krawędzie ziaren ceramicznych, były podobne w obu kompozytach (Rys. 59, Rys. 63, Tab. 20). Miały one większy wpływ na odporność na kruche pękanie niż ciągłość fazy ceramicznej w kompozycie infiltrowanym lub jej brak w spieku. Odporność na kruche pękanie wzrastała stopniowo wraz z zawartością fazy metalicznej, osiągając maksymalną wartość 10,63 MPa·m^{1/2} dla kompozytu Al₂O₃(40%RS)/AlSi12. Wartość K_{IC} spieku 47%Al₂O₃/53%AlSi12 o tym samym składzie fazowym była bardzo zbliżona i wynosiła 10,51 MPa·m^{1/2}. Wyniki te pokazują, że udział fazy metalicznej determinuje wartość odporności na kruche pękanie. Faza AlSi12 pochłania część energii w postaci odkształcenia plastycznego. Podobną zależność zaobserwował Travitzky [173].

Analizując otrzymane wyniki dla materiałów referencyjnych – żeliwa szarego i stopu aluminium AlSi12 (Tab. 25) należy zauważyć, że wartości wytrzymałości na zginanie i odporności na kruche pękanie były zbliżone do wartości otrzymanych dla kompozytu infiltrowanego. Natomiast wartość wytrzymałości na zginanie warstw wytworzonych przy użyciu metalurgii proszków znacznie odbiegała od pozostałych wyników. Niedostatecznie spieczony szkielet ceramiczny znacznie obniżył wytrzymałość na zginanie tych kompozytów. W kompozytach infiltrowanych trójwymiarowa ciągła sieć stopu aluminium spowodowała podwyższenie wartości wytrzymałościowych. Prawie wszystkie wyniki mieściły się w zakresie błędu pomiarowego, co świadczy o stabilnym zachowaniu materiałów w określonych warunkach obciążenia.



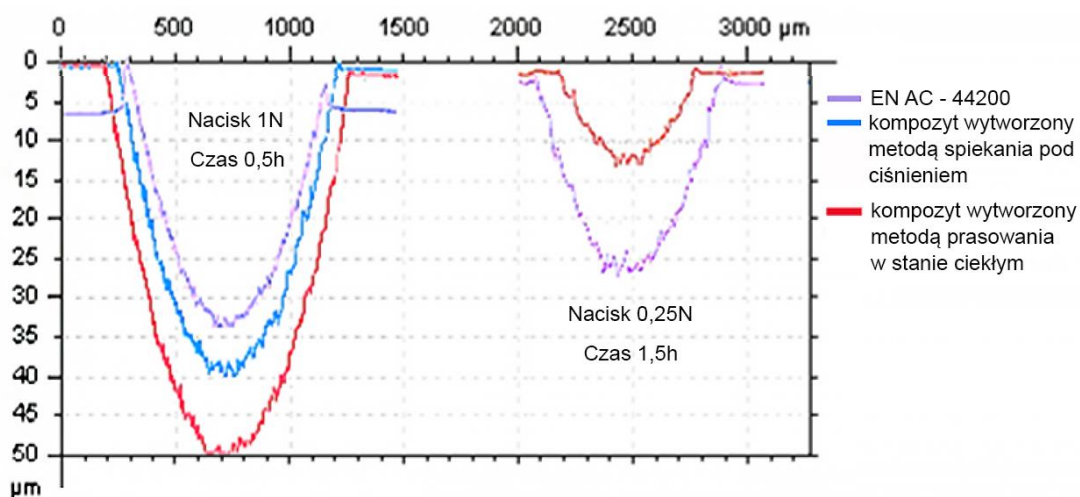
Rys. 71. Obrazy przełamów kompozytów 47% Al_2O_3 /53%AlSi12 wytworzonych metodami: a) prasowania w stanie ciekłym, b) metalurgii proszków.

Aby lepiej zrozumieć mechanizmy deformacji i pękania, przeanalizowano obrazy SEM powierzchni pęknięć (Rys. 71). W materiale infiltrowanym stwierdzono większy udział pęknięć sprężysto-plastycznych w porównaniu z materiałem spiekany. Powierzchnia przełomu infiltrowanego kompozytu była zdominowana przez międzykrystaliczne pęknięcia z wgłębieniami i znaczną deformację ścinającą. Przed złamaniem próbki nastąpiło odkształcenie plastyczne osnowy aluminiowej. Powierzchnia pęknięcia składała się z małych wgłębień związanych z ciągłym zniszczeniem osnowy AlSi12 i płaskich wgłębień związanych z ceramicznymi ziarnami Al_2O_3 . Powierzchnie tlenku glinu widoczne na Rys. 71a w postaci płaskich uskoków wskazują, że cząstki ceramiczne ulegały raczej pękaniu, niż wrywaniu z osnowy, co dowodzi, że granice międzyfazowe były bardziej wytrzymałe niż cząstki

wzmacniające. Obraz mikrostruktury spieku (Rys. 71b), przedstawia bardziej rozwiniętą powierzchnię, jedynie ze śladami kruchego pęknięcia, co znajduje odzwierciedlenie w różnicy między wartościami wytrzymałości na zginanie kompozytów. Większość ziaren została wyrwana z aluminiowej osnowy. Poza tym w całym materiale można zauważyć pory, które mogły przyspieszyć proces pęknięcia spieku.

5.5. Badania właściwości tribologicznych

Jedną z głównych wad powstających podczas eksploatacji tarcz hamulcowych jest pojawianie się rowków na jej powierzchni. Przyczyną tego typu defektów często są zanieczyszczenia dostające się pomiędzy okładzinę klocka hamulcowego a tarczę, takie jak drobne kamyki, piasek [2]. Aby sprawdzić zachowanie się warstw wierzchnich materiałów kompozytowych wytworzonych metodami prasowania w stanie ciekłym oraz spiekania pod ciśnieniem poddano je testom zużycia metodą *ball-on-flat* przy użyciu nacisków 1N oraz 0,25N, mających odzwierciedlić wpływ zanieczyszczeń gromadzących się na tarczy hamulcowej. Dodatkowym materiałem referencyjnym był stop aluminium EN AC - 44200 (AlSi12) (Rys. 72).

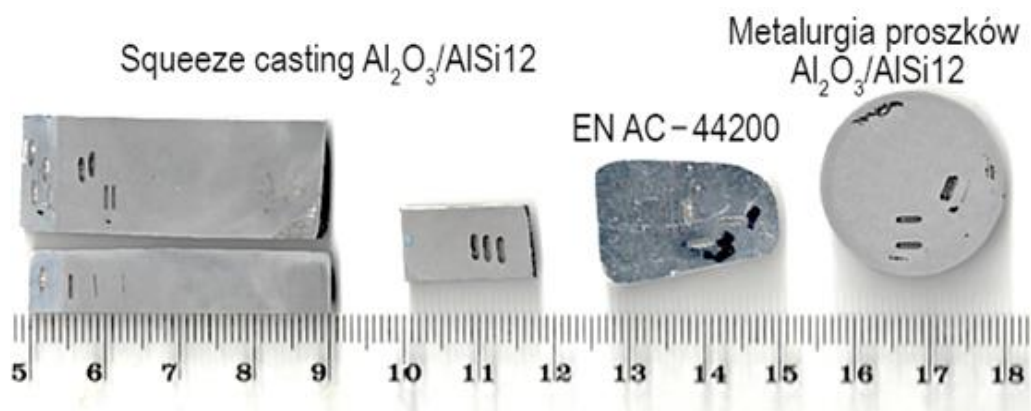


Rys. 72. Głębokość rowków powstałych w testach zużycia warstwy kompozytowej infiltrowanej $Al_2O_3(0\%RS)/AlSi12$ i jej spiekane odpowiednika $66\%Al_2O_3/34\%AlSi12$ przeprowadzonych metodą kula – tarcza (*ball-on-flat*).

Przy obciążeniu 1N i czasie trwania testu 0,5h stop AlSi12 był mniej podatny na zużycie ściernie niż kompozyt wytworzony metodą prasowania w stanie ciekłym.

Natomiast przy nacisku 0,25N i czasie 1,5h efekt był odwrotny (Rys. 72). Przyczyny tego zachowania należy szukać w mechanizmach ścierania. Uprzywilejowanym miejscem zarodkowania pęknięć są granice międzyfazowe. Podczas pracy układu przeciwpróbka – kompozyt w niższej temperaturze powstają mikropęknięcia na granicach faz, prowadząc do odrywania się cząstek ceramicznych. Co więcej, oderwane cząstki w procesie ścierania stają się częścią materiału ściernego. Prowadzi to do zwiększenia szybkości zużycia. Z tego też powodu w kompozycie infiltrowanym przy przyłożeniu nacisku 1N w czasie 0,5h, zauważalne są większe straty materiału w porównaniu ze stopem osnowy AlSi12. Podobny mechanizm odnotował Prasad [175]. Autor ten zauważył, że w niższych temperaturach pracy materiał kompozytowy zużywał się szybciej niż stop osnowy cynkowo-aluminiowej. Natomiast wyższa temperatura pracy poprawiała kompatybilność osnowy z cząstkami ceramicznymi w wyniku wzrostu plastyczności tej fazy. W ten sposób kompozyty wykazywały zmniejszoną tendencję do powstawania mikropęknięć, co w ułatwiło przenoszenie obciążenia z osnowy na cząstki ceramiczne. W badaniu kula-tarcza zilustrowanym na rysunku 72, wyższa temperatura pracy w przypadku nacisku 0,25N w porównaniu z testem pod obciążeniem 1N, wynikała ze znacznie dłuższego czasu trwania procesu tarcia (1,5h vs. 0,5h).

Przeprowadzone testy pozwalają stwierdzić, że właściwości tribologiczne kompozytu infiltrowanego $\text{Al}_2\text{O}_3(0\%\text{RS})/\text{AlSi12}$ w teście kula-tarcza zależne są od mikrostruktury. Na powierzchni próbek infiltrowanych (Rys. 73, lewa strona) widoczne są wgłębienia po przeciwpróbce o różnej szerokości, pomimo zastosowania takich samych parametrów testu zużycia. Oznacza to, że kompozyt w różnych miejscach miał inne właściwości.



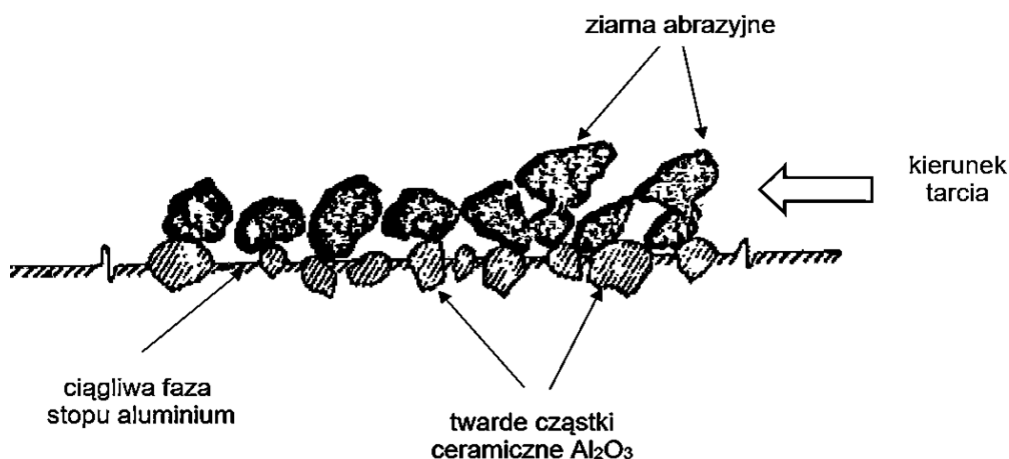
Rys. 73. Powierzchnie próbek po teście ścierania metodą ball-on-flat (nacisk 1N, czas procesu 0,5h).

Aby zrozumieć mechanizmy zużycia kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$, przeprowadzono obserwacje przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (Rys. 74). Wyniki zostały porównane z dostępnymi danymi literaturowymi.



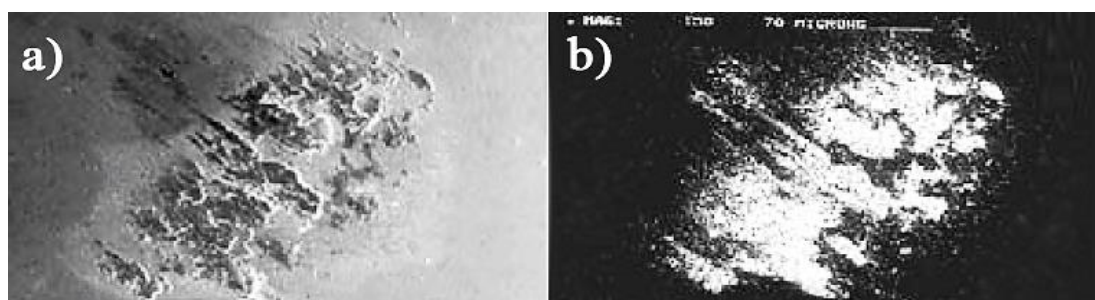
Rys. 74. Zdjęcia powierzchni zużycia tribologicznego powstałego w wyniku przeprowadzenia testów ball-on-flat: a), b) kompozyt infiltrowany utworzony metodą prasowania w stanie ciekłym; c), d) kompozyt utworzony metodą spiekania pod ciśnieniem; e), f) stop aluminium AlSi12 (EN AC – 44200).

W początkowym etapie procesu tarcia cząstki ceramiczne zapewniają odporność ścierną, natomiast aluminium zapobiega ich odrywaniu się (Rys. 75) [143]. Twarde ziarna ceramiczne chronią stop aluminium przed zużyciem aż do momentu wykruszenia się cząstek ceramicznych, dlatego też połączenie między fazą ceramiczną a metaliczną determinuje odporność na zużycie ściernie kompozytu.



Rys. 75. Schemat przedstawiający mechanizm zabezpieczenia ciągłej fazy stopu aluminium przed zużyciem w początkowym etapie procesu ścierania przez twarde ziarna ceramiczne Al_2O_3 . Rysunek wykonany na podstawie [143].

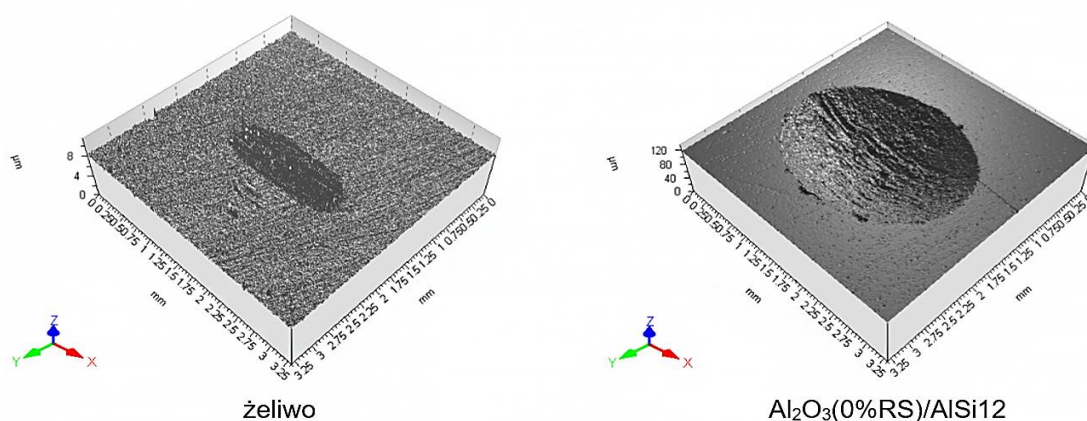
W następnym etapie procesu tarcia zachodzi odkształcenie plastyczne fazy ciągłej – stopu aluminium EN AC – 44200 (AlSi12). W wyniku oddziaływania materiał ścierny – cząstka ceramiczna Al_2O_3 zostaje uplastyczniona osnowa i następuje jej dalsza deformacja. Ziarna ceramiczne są wrywane z miękkiej osnowy, po czym wchodzi w skład materiału ściernego (Rys. 74 a-d). Aluminium się utlenia, a na powierzchni rowka tworzy się warstwa samo-smarująca (ang. *tribo-layer*) [176], widoczna na rysunku 74 a-d. Obecność takiej warstwy zauważyli również Prasad i in. [143]. Obserwacje wykonane za pomocą SEM oraz analiza składu chemicznego przeciwpróbki wskazywały na obecność aluminium na stalowej przeciwpróbce, z której składa się wspomniana warstwa (Rys. 76).



Rys. 76. Pozostałość aluminium na stalowej przeciwpróbce po teście ścierania a) zdjęcie SEM, b) rozkład Al na mapie pierwiastków przy powiększeniu $\times 200$, (reprodukowano z pracy [143] za zgodą Springer Nature).

Na podstawie obserwacji zdjęć mikrostruktury (Rys.74 a-d) można stwierdzić, że mechanizmem zniszczenia tribologicznego materiałów kompozytowych jest utlenianie powierzchni (tzw. zużycie normalne) oraz punktowe odrywanie się materiału. W przypadku stopu aluminium EN AC - 44200 (AlSi12) powierzchnia materiału podczas testu uległa utlenieniu. W wyniku procesu tarcia twarde skupiska tlenków wykruszyły się, co jest widoczne w postaci wgłębień na powierzchni (Rys.74 e-f).

Przeprowadzono również testy *ball-on-flat* pod większym naciskiem wynoszącym 20N, przy użyciu kulki Si₃N₄ o średnicy 10 mm. Materiałem badanym była warstwa wierzchnia kompozytu gradientowego Al₂O₃(0%RS)/AlSi12, wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym oraz żeliwo szare z seryjnej tarczy hamulcowej firmy Brembo. Uzyskane wyniki odporności na zużycie kompozytu były niezadawalające (Rys. 77). Jak pokazują ślady zużycia na rysunku 77, żeliwo było zdecydowanie bardziej odporne na zużycie tribologiczne niż materiał kompozytowy Al₂O₃(0%RS)/AlSi12. Po przeprowadzeniu analizy stwierdzono, że parametry tego testu nie odzwierciedlały rzeczywistych warunków pracy tarczy z klockami hamulcowymi. Przy tym poziomie siły nacisku i punktowym kontakcie w układzie kula-tarcza naprężenia kontaktu w początkowej fazie testu (wg modelu Hertza) były bardzo wysokie i nie reprezentowały rzeczywistych naprężeń kontaktu w układach hamulcowych, gdzie nacisk klocków na tarcze ma charakter powierzchniowy, nie punktowy. Ponadto na otrzymane wyniki mogły mieć wpływ wady mikrostruktury warstwy Al₂O₃(0%RS)/AlSi12 (por. Rys. 61 i 62), dlatego też postanowiono tę warstwę wyeliminować ze struktury FGM.



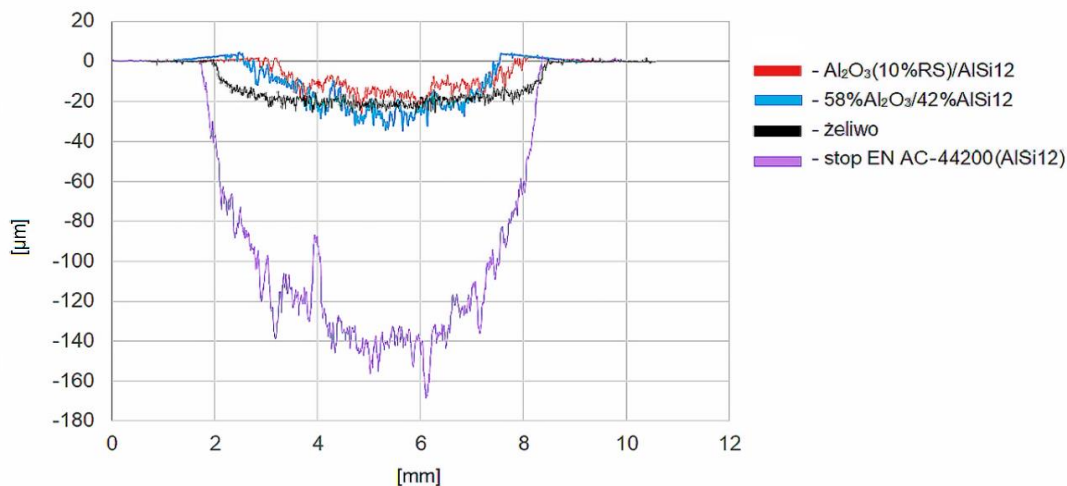
Rys. 77. Obrazy stereometryczne śladów wytarcia na tarczach z żeliwa (materiał referencyjny) i kompozytu infiltrowanego $Al_2O_3(0\%RS)/AlSi12$ w próbie *ball-on-flat* pod obciążeniem 20N.

Aby sprawdzić hipotezę, że test *ball-on-flat* pod stosunkowo dużym obciążeniem 20N nie był właściwym wyborem do oceny właściwości tribologicznych wytworzonych kompozytów w sensie ich potencjalnego zastosowania do tarcz hamulcowych, próbki kompozytowe i referencyjne poddano testowi ścierania powierzchniowego za pomocą płaskiego trzpienia (ang. *pin-on-flat*) na urządzeniu Taber Liner Abraser pod zbliżonym obciążeniem 19,61 N (por. podrozdział 3.6). Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 26.

Tab. 26. Wyniki testu zużycia tribologicznego metodą *pin-on-flat*.

	Materiał	Objęściowy ubytek masy [%]
Kompozyty infiltrowane (<i>squeeze casting</i>)	Al_2O_3 (10%RS)/AlSi12	0,255
	Al_2O_3 (20%RS)/AlSi12	0,161
	Al_2O_3 (30%RS)/AlSi12	0,099
	Al_2O_3 (40%RS)/AlSi12	0,051
Kompozyty spiekane	58% Al_2O_3 /42% AlSi12	0,241
	55% Al_2O_3 /45% AlSi12	0,210
	51% Al_2O_3 /49% AlSi12	0,190
	47% Al_2O_3 /53% AlSi12	0,168
Żeliwo szare		0,358
EN AC - 44200 (AlSi12)		1,622

W celu scharakteryzowania śladu zużycia, utworzono topografię powierzchni za pomocą skaningowego profilometru (Rys. 78).



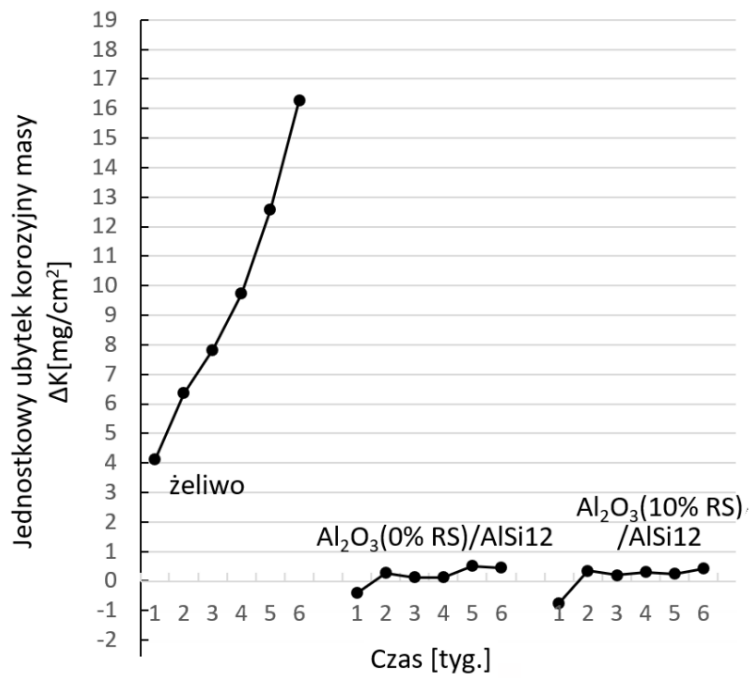
Rys. 78. Profile rowków zużycia po teście ścierania metodą płaski trzpień – tarcza (pin-on-flat) pod obciążeniem 19,61 N.

Analizując otrzymane wyniki można zauważyć odmienne zachowanie się badanych materiałów w porównaniu z wynikami testów *ball-on-flat*. Kompozyt infiltrowany $\text{Al}_2\text{O}_3(10\%RS)/\text{AlSi12}$ oraz jego spiekany odpowiednik $58\%\text{Al}_2\text{O}_3/42\%\text{AlSi12}$ zużyły się w podobnym stopniu (Tab. 26). W przypadku kompozytu infiltrowanego głębokość ubytku materiału była nieznacznie płytsza, co świadczy o większej spójności ceramicznego szkieletu. Najrównomierniej zużywała się próbka z żeliwnej tarczy Brembo, czego przyczyny można dopatrywać się w bardziej jednorodnej strukturze materiału. Jednak ubytek objętościowy próbki żeliwnej był największy w porównaniu do wszystkich warstw materiałów kompozytowych (Tab. 26). Jest to główna różnica w porównaniu z wynikami testu *ball-on-flat* 20N (Rys. 77), która jest jednocześnie potwierdzeniem hipotezy o nieadekwatności testu *ball-on-flat* do oceny właściwości tribologicznych kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ w świetle ich potencjalnego zastosowania w tarczach hamulcowych. W tabeli 26 i na rysunku 78 uwzględniono również wyniki zużycia stopu osnowy EN AC – 44200 (AlSi12). W miękkim stopie AlSi12 pod wpływem oddziaływania ciepła wytworzonego w procesie tarcia z łatwością wbijały się twarde ziarna ceramicznej przeciwpróbki, dokonując sukcesywnego ścierania powierzchni co jest widoczne w postaci głębokich ubytków na wykresie (Rys. 78). Dodatkowo wrywaniu ulegały twarde tlenki powstałe podczas procesu tarcia. W przypadku kompozytu infiltrowanego wraz ze wzrostem zawartości fazy aluminiowej poprawiała się odporność materiału na ścieranie, co związane jest z wytworzeniem grubszej warstwy samosmarującej *tribo – layer*.

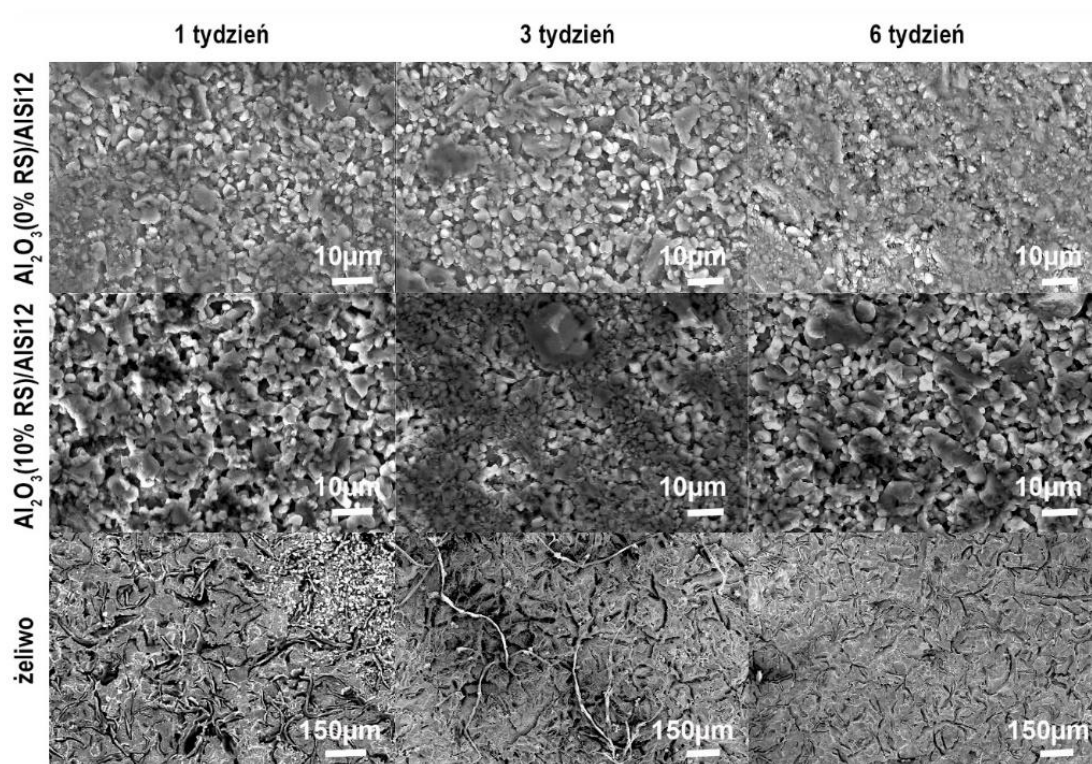
5.6. Badania właściwości korozyjnych

Tarcze hamulcowe z racji swojej funkcji i umiejscowienia w pojeździe poddane są działaniu szkodliwych warunków środowiskowych. Narażone są na działanie wysokiej temperatury oraz kontakt z solą rozpuszczoną w wodzie. Mając na uwadze specyfikę zużycia tarcz, badania należy ukierunkować na długookresowe testy korozyjne. W tym celu zaplanowano eksperyment, w którym infiltrowany materiał kompozytowy poddano oddziaływaniu środowiska wodnego, którego głównym składnikiem była sól drogowa. Dodatkowo przeprowadzono testy dla materiału referencyjnego - żeliwa szarego. Czas eksperymentu wynosił 13 tygodni.

Wyniki jednoznacznie pokazują, że kompozyty uzyskane metodą prasowania w stanie ciekłym posiadają najlepszą odporność korozyjną. W przypadku żeliwa zaobserwowano liniowy ubytek masy w funkcji czasu, podczas gdy masa infiltrowanego materiału ustabilizowała się po 1 tygodniu. Najprawdopodobniej po uzyskaniu jednolitej warstwy pasywnej, typowej dla stopów aluminium, procesy korozyjne zostały zablokowane. Obserwacje mikrostruktury po przeprowadzonym teście korozyjnym (Rys. 79) potwierdzają tę tezę. W przypadku żeliwa szarego, widoczne są znaczne ubytki materiału w okolicach występowania płytek grafitu. Z drugiej strony, dla kompozytów aluminiowych struktura w poszczególnych tygodniach jest zbliżona do stanu wyjściowego. Podobne wyniki zostały uzyskane przez Walczaka [177], nie zaobserwowano jednak korozji galwanicznej w związku z wyjątkowo słabą przewodnością ceramiki Al_2O_3 .



Rys. 79. Zależność jednostkowego ubytku korozyjnego masy badanych materiałów w funkcji czasu.



Rys. 80. Mikrostruktury materiałów na poszczególnych etapach testu korozyjnego.

5.7. Pomiary cieplnych naprężeń resztkowych

Badania naprężeń resztkowych powstających podczas procesu chłodzenia kompozytów zostały przeprowadzone metodą dyfrakcji neutronowej (por. rozdział 3.8). Z punktu widzenia niezawodności pracy elementów konstrukcyjnych wykonanych z kompozytów $Al_2O_3/AlSi12$ istotne było sprawdzenie, czy ciepłe naprężenia resztkowe (ang. *thermal residual stresses*, TRS), zwłaszcza w fazie ceramicznej pozostają na bezpiecznym poziomie. Wyniki pomiarów TRS w szkielecie ceramicznym dla dwóch warstw $Al_2O_3(0\% RS)/AlSi12$ i $Al_2O_3(40\% RS)/AlSi12$ przedstawia tabela 27. W obu analizowanych kompozytach średnie naprężenia resztkowe w ceramice ściskające i stosunkowo niskie. Można zauważyć, że w kompozycie o wyższym udziale osnowy $Al_2O_3(40\%RS)/AlSi12$ średnie naprężenia w fazie ceramiki są wyraźnie niższe niż dla $Al_2O_3(0\% RS)/AlSi12$.

Tab. 27. Wyniki pomiarów cieplnych naprężeń resztkowych (TRS) w fazie ceramicznej wybranych kompozytów wytworzonych metodą prasowania w stanie ciekłym.

Kompozyt	Naprężenie [MPa]			
	σ_x	σ_y	σ_z	średnie
$Al_2O_3(0\% RS)/AlSi12$	-132±8	-160±19	-151±11	- 147±12
$Al_2O_3(40\% RS)/AlSi12$	-35±16	-95±21	-10±8	- 46±15

Rozdział 6. Dyskusja wyników – analiza wpływu mikrostruktury na właściwości warstw kompozytowych i kompozytu gradientowego Al₂O₃/AlSi12

Podstawowym wątkiem rozprawy było wytworzenie materiału kompozytowego łączącego cechy twardej, odpornej na ścieranie i korozję ceramiki Al₂O₃ oraz dobrze przewodzącego lekkiego stopu AlSi12, mogącego mieć zastosowanie w tarczach hamulcowych. Głównym czynnikiem wpływającym na mikrostrukturę i właściwości wytworzonych materiałów były zmienne proporcje objętościowe faz kompozytu – ceramiki Al₂O₃ i stopu aluminium AlSi12. Przykładowo, wraz ze wzrostem zawartości fazy ceramicznej wzrastała twardość i wytrzymałość na zginanie. Natomiast zwiększenie udziału objętościowego fazy metalicznej, powodowało wzrost odporności na kruche pękanie oraz przewodności cieplnej.

W przypadku kompozytu wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym (*squeeze casting*) lepsze właściwości mechaniczne i cieplne zostały uzyskane dzięki ciągłości fazy (sieci) metalicznej. Podczas próby zginania ciągła sieć stopu aluminium stanowiła ośnowę, która w fazie początkowej przenosiła obciążenia powstające podczas nacisku próbki, odkształcając się plastycznie. Dopiero utrata połączenia pomiędzy fazą ceramiczną a stopem aluminium doprowadziła do ostatecznego pęknięcia próbki. Kompozyt Al₂O₃/AlSi12 wykazuje bardzo dobrą przewodność cieplną dzięki trójwymiarowości fazy metalicznej, która umożliwia szybkie odprowadzanie ciepła, w przeciwieństwie do ceramiki, która jest izolatorem w tym układzie.

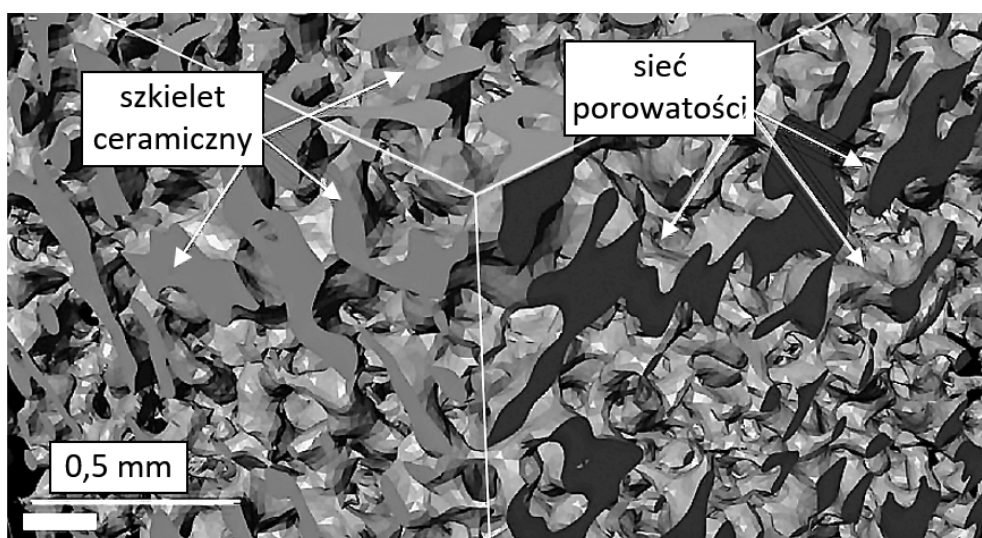
Wprowadzenie struktury gradientowej do kompozytu Al₂O₃/AlSi12 miało między innymi na celu redukcję naprężeń resztkowych mogących być przyczyną pęknięcia podczas eksploatacji elementów wykonanych z tego kompozytu. Naprężenia te są typowe dla materiałów kompozytowych, gdyż powstają w wyniku różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej ceramiki i metalu.

Otrzymane wyniki pomiarów cieplnych naprężeń resztkowych w fazie ceramicznej kompozytów uzyskanych metodą prasowania w stanie ciekłym (Tab. 27) wskazują, że dla warstwy Al₂O₃(0%RS)/AlSi12 są one znacznie wyższe niż w przypadku Al₂O₃(40%RS)/AlSi12. Ten sam efekt zaobserwowali Kesler i in. [178] dla warstw kompozytowych Ni/Al₂O₃ po procesie chłodzenia. Niższa zawartość tlenku glinu generowała niższe termiczne naprężenie resztkowe w tej fazie.

Należy również podkreślić, że w przypadku kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ ważną rolę odgrywa ciągłość strukturalna. Rozwarstwienia ceramicznej preformy powstałe podczas procesu infiltracji warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3(0\%\text{RS})/\text{AlSi12}$ (Rys. 62) spowodowały znaczne obniżenie wytrzymałości na zginanie materiału. Zauważalny był również wpływ wady na wyniki testów zużycia tribologicznego. Testy typu *ball-on-flat* zrealizowane pod naciskami 1N i 0,25N wykazały, że kompozyt infiltrowany $\text{Al}_2\text{O}_3(0\%\text{RS})/\text{AlSi12}$ ma różne właściwości tribologiczne w zależności od punktu pomiaru z powodu braku ciągłości i jednorodności struktury. Oddziaływanie delaminacji na właściwości tribologiczne w materiale kompozytowym zostało również odnotowane przez Schöna [179]. Materiał w wyniku niejednorodności strukturalnej miał inne właściwości w poszczególnych częściach kompozytu.

Właściwości kompozytów determinuje połączenie pomiędzy ceramiką, a osnową. Jakość granicy międzyfazowej decyduje o takich cechach jak, np. twardość materiału. W przypadku materiału spiekane, gdzie połączenia pomiędzy cząstkami były niedostatecznie wykształcone, otrzymano wyniki twardości znacznie niższe niż dla kompozytu infiltrowanego o tym samym składzie fazowym. Olszówka-Myalska [180] również zauważyła wpływ granicy międzyfazowej na twardość kompozytów $80\%\text{Al}/20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ wytworzonych poprzez spiekanie dwukrotnie sprasowanych mieszanin proszków pod ciśnieniem 15 MPa i 150 MPa.

Mikrostruktura kompozytu przy tych samych udziałach materiałów składowych może się różnić w zależności od zastosowanej techniki wytwarzania. W przypadku kompozytu infiltrowanego mamy do czynienia z przeplatającymi się ciągłymi „sieciami” ceramiki i metalu. Ciągłość sieci ceramicznej jest widoczna na poniższym obrazie *micro-CT* preformy (Rys. 81). Po procesie infiltracji sieć porów otwartych zostaje zastąpiona trójwymiarową strukturą ze stopu aluminium.



Rys. 81. Obraz micro-CT preformy Al_2O_3 (0% RS) po segmentacji wykonanej za pomocą programu ScanIP/FE.

Szkielet ceramiczny wytworzony metodą spiekania pod ciśnieniem nie miał wykształconych połączeń pomiędzy cząstkami ceramicznymi w wyniku zastosowania temperatury spiekania ograniczonej temperaturą topnienia stopu aluminium. Ponadto ziarna ceramiczne spieku są większe, bardziej kanciaste i wykazują większy rozrzut wielkości w porównaniu do kompozytu infiltrowanego (Rys. 59, Rys. 63, Tab. 20).

Wstępne omówienie wyników badań właściwości wytworzonych materiałów w zależności od udziału objętościowego poszczególnych faz w warstwach kompozytowych oraz techniki wytwarzania przedstawiono w Rozdziale 5. Poniżej przedstawiona jest rozszerzona dyskusja najważniejszych efektów zaobserwowanych na podstawie przeprowadzonych badań właściwości warstw kompozytów gradientowych $Al_2O_3/AlSi12$, które mają związek z mikrostrukturą analizowanych materiałów.

6.1. Właściwości mechaniczne

W ramach charakteryzacji właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych oraz referencyjnych została zmierzona wytrzymałość na zginanie oraz odporność na kruche pękanie. Wytrzymałość na zginanie kompozytów wytworzonych metodą prasowania w stanie ciekłym malała wraz ze zmniejszeniem zawartości fazy ceramicznej. Było to związane z pocienieniem szkieletu ceramicznego. Efekt ten zaobserwował także Travitzky [173]. Gwałtowny spadek wytrzymałości na zginanie był widoczny powyżej porowatości preformy 42% (Tab. 25), co mogło być związane z utratą ciągłości ceramicznego szkieletu. Warto zauważyć, że same preformy ceramiczne posiadały raczej niską wytrzymałość na zginanie (Tab. 17). Zgodnie z oczekiwaniami, wraz ze wzrostem ich porowatości wytrzymałość na zginanie preform spadała. Ceramiczny szkielet uzyskuje wysokie właściwości wytrzymałościowe dopiero po procesie infiltracji (Tab. 25).

Problemy technologiczne związane z wytwarzaniem kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3(0\%\text{RS})/\text{AlSi12}$ wpłynęły negatywnie na wynik wytrzymałości na zginanie tej warstwy. Powstałe podczas procesu infiltracji rozwarstwienia przyczyniły się do braku ciągłości ceramicznej sieci.

Porównując otrzymane wyniki materiału infiltrowanego do źródeł literaturowych [9], [173], [181-185], możemy stwierdzić, że są one zbliżone. Jedynie większą wartość wytrzymałości na zginanie uzyskali Prielipp i in. [9], co mogło być związane z większą zawartością ceramiki w porównaniu do materiału $\text{Al}_2\text{O}_3(10\%\text{RS})/\text{AlSi12}$. Najniższe uzyskane w pracy wartości wytrzymałości na zginanie na tle danych literaturowych wykazują spieki (Tab. 28). W przypadku kompozytów wytworzonych metodą spiekania pod ciśnieniem, w przeciwieństwie do materiałów infiltrowanych, wraz z zawartością fazy ceramicznej wytrzymałość na zginanie maleje, co jest związane ze słabymi wiązaniami międzyfazowymi z ceramiką, której zwiększenie udziału objętościowego w kompozycie negatywnie wpływa na uzyskane wyniki.

Tab. 28. Porównanie wyników eksperymentalnych wytrzymałości na zginanie z danymi literaturowymi.

Źródło	Kompozyt	Osnowa	Forma zbrojenia	Metoda wytwarzania	Wytrzymałość na zginanie [MPa]
Badania własne	66% Al ₂ O ₃ / 34% AlSi12	AlSi12	czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,97%, średnia wielkość ziarna ~4,8 μm	Metalurgia proszków	42
Badania własne	58% Al ₂ O ₃ / 42% AlSi12	AlSi12	czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,97%, średnia wielkość ziarna ~4,8 μm	Metalurgia proszków	67
Badania własne	55% Al ₂ O ₃ / 45% AlSi12	AlSi12	czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,97%, średnia wielkość ziarna ~4,8 μm	Metalurgia proszków	114
Badania własne	51% Al ₂ O ₃ / 49% AlSi12	AlSi12	czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,97%, średnia wielkość ziarna ~4,8 μm	Metalurgia proszków	119
Badania własne	47% Al ₂ O ₃ / 53% AlSi12	AlSi12	czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,97%, średnia wielkość ziarna ~4,8 μm	Metalurgia proszków	180
Chang et al. [181]	Al ₂ O ₃ / 65% Al	Al-8 wt% Mg	preforma Al ₂ O ₃ (wielkość ziarna 0,5 and 6 μm)	Infiltracja bezciśnieniowa	150-255
Badania własne	47% Al ₂ O ₃ / 53% AlSi12	AlSi12	czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,97%, średnia wielkość ziarna ~4,8 μm	Metalurgia proszków	180
San Marchi et al. [182]	Al ₂ O ₃ / 30% Al	Al	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ ≤99,9%, średnia wielkość ziarna 0,8 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	200
Chou et al. [183]	Al ₂ O ₃ / 40% Al	1050	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,8%, średnia wielkość ziarna ~0,3–0,5 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	405
Ewsuk et al. [184]	Al ₂ O ₃ / 22% Al	Al(Si)	prefabrykaty ceramiczne glinokrzemianowe	Infiltracja bezciśnieniowa	410
Chou et al. [183]	Al ₂ O ₃ / 40% Al	6061	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,8%, średnia wielkość ziarna ~0,3–0,5 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	435

Chou et al. [183]	Al ₂ O ₃ /40%Al	A356	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,8%, średnia wielkość ziarna ~0,3–0,5 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	443
Zimmermann et al. [185]	Al ₂ O ₃ /35%Al	Al	porowata spieczona preforma wytworzona metodą odlewania z gęstwy (α-Al ₂ O ₃ , średnia wielkość ziarna 0,2 i 1,0 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	450
Badania własne	Al ₂ O ₃ (40%RS)/AlSi12	AlSi12	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ 99,97%, średnia wielkość ziarna~4,8 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	469
Badania własne	Al ₂ O ₃ (0%RS)/AlSi12	AlSi12	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ 99,97%, średnia wielkość ziarna~4,8 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	485
Badania własne	Al ₂ O ₃ (30%RS)/AlSi12	AlSi12	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ 99,97%, średnia wielkość ziarna~4,8 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	510
Travitzky [173]	Al ₂ O ₃ /34%Al	Al	porowata spieczona preforma (99,6 wt.% α-Al ₂ O ₃ , średnia wielkość ziarna ~0,5 μm)	Infiltracja bezciśnieniowa	600
Badania własne	Al ₂ O ₃ (20%RS)/AlSi12	AlSi12	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ 99,97%, średnia wielkość ziarna~4,8 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	695
Badania własne	Al ₂ O ₃ (10%RS)/AlSi12	AlSi12	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ 99,97%, średnia wielkość ziarna~4,8 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	709
Prielipp et al. [9]	Al ₂ O ₃ /40%Al	Al	porowata spieczona preforma wytworzona metodą odlewania z gęstwy (α-Al ₂ O ₃ , średnia wielkość ziarna 0,2 i 1,0 μm)	Infiltracja bezciśnieniowa	810

W przypadku odporności na kruche pękanie dominujący wpływ ma zawartość objętościowa fazy metalicznej i ceramicznej. Wraz ze wzrostem udziału objętościowego stopu aluminium, zarówno w przypadku kompozytów infiltrowanych jak i spiekanych wzrastała odporność na kruche pękanie. Warto zauważyć, że słabe wiązania międzyfazowe w spieku nie wpłynęły na otrzymane wyniki K_{IC} . Kompozyty o tych samych proporcjach faz metalu i ceramiki wykazywały zbliżone właściwości. Koncentratory naprężeń mikrostrukturalnych, takie jak ostre krawędzie zbrojenia ceramicznego były podobne w obu kompozytach (Rys. 59, Rys. 63) i miały większy wpływ na odporność na kruche pękanie niż ciągłość zbrojenia ceramicznego w kompozycie infiltrowanym. Otrzymane wyniki na tle danych literaturowych (Tab. 29) wypadły porównywalnie.

Tab. 29. Porównanie wyników eksperymentalnych odporności na kruche pękanie z danymi literaturowymi

Źródło	Kompozyt	Osnowa	Forma zbrojenia	Metoda wytwarzania	K_{IC} [MPa·m ^{1/2}]
Badania własne	66% Al ₂ O ₃ / 34% AlSi12	AlSi12 proszek	czystość proszku <99,97%, α-Al ₂ O ₃ , średnia wielkość ziarna ~4,8 μm	Metalurgia proszków	5,19
Travitzky [173]	Al ₂ O ₃ /34% Al	Al	porowata spieczona preforma (99,6 wt.% α-Al ₂ O ₃ , średnia wielkość ziarna ~0,5 μm)	Infiltracja bezciśnien.	6,00
Badania własne	58% Al ₂ O ₃ / 42% AlSi12	AlSi12 proszek	czystość proszku <99,97%, α-Al ₂ O ₃ , średnia wielkość ziarna ~4,8 μm	Metalurgia proszków	6,02
Badania własne	Al ₂ O ₃ (0%RS)/ AlSi12	AlSi12	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ 99,97%, średnia wielkość ziarna ~4,8 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	6,05
Zimmermann et al. [185]	Al ₂ O ₃ /35% Al	Al	porowata spieczona preforma wytworzona metodą odlewania z gęstwy (α-Al ₂ O ₃ , średnia wielkość ziarna 0,2 i 1,0 μm)	Infiltracja bezciśnien.	6,50
Badania własne	55% Al ₂ O ₃ / 45% AlSi12	AlSi12 proszek	czystość proszku <99,97%, α-Al ₂ O ₃ , średnia wielkość ziarna ~4,8 μm	Metalurgia proszków	6,54

Badania własne	Al ₂ O ₃ (10%RS)/AlSi12	AlSi12	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ 99,97%, średnia wielkość ziarna~4,8 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	6,57
Badania własne	Al ₂ O ₃ (20%RS)/AlSi12	AlSi12	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ 99,97%, średnia wielkość ziarna~4,8 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	6,63
Breslin et al. [20]	Al ₂ O ₃ /35%Al	Al	preforma SiO ₂	Proces <i>in situ</i>	7,00
Prielipp et al. [186]	Al ₂ O ₃ /40%Al	Al	porowata spieczona preforma wytworzona metodą odlewania z gęstwy (α-Al ₂ O ₃ , średnia wielkość ziarna 0,2 i 1,0 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	7,00
Badania własne	51%Al ₂ O ₃ /49%Al12Si	AlSi12 proszek	czystość proszku <99,97%, α-Al ₂ O ₃ , średnia wielkość ziarna~4,8 μm	Metalurgia proszków	7,68
Badania własne	Al ₂ O ₃ (30%RS)/AlSi12	AlSi12	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ 99,97%, średnia wielkość ziarna~4,8 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	8,01
Badania własne	47%Al ₂ O ₃ /53%AlSi12	AlSi12 proszek	czystość proszku <99,97%, α-Al ₂ O ₃ , średnia wielkość ziarna~4,8 μm	Metalurgia proszków	10,51
Badania własne	Al ₂ O ₃ (40%RS)/AlSi12	AlSi12	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ 99,97%, średnia wielkość ziarna~4,8 μm)	Infiltracja ciśnieniowa	10,63
Chou et al. [183]	Al ₂ O ₃ /40%Al	1050	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,8%, średnia wielkość ziarna ~0,3–0,5μm)	Infiltracja ciśnieniowa	10,98
Chou et al. [183]	Al ₂ O ₃ /40%Al	6061	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,8%, średnia wielkość ziarna ~0,3–0,5μm)	Infiltracja ciśnieniowa	11,15
Chou et al. [183]	Al ₂ O ₃ /40%Al	A356	porowata spieczona preforma (czystość proszku α-Al ₂ O ₃ <99,8%, średnia wielkość ziarna ~0,3–0,5μm)	Infiltracja ciśnieniowa	11,35

6.2. Właściwości termiczne

Wartości przewodności cieplnej (λ) warstw kompozytowych wytworzonych metodą prasowania w stanie ciekłym oraz spiekania pod ciśnieniem były wyższe niż wyniki uzyskane dla materiału referencyjnego (żeliwa szarego) prawie w całym mierzonym zakresie temperatur. Głównym nośnikiem transportu ciepła była faza metaliczna, a wraz ze wzrostem jej zawartości wzrastała przewodność materiału. Przewodność cieplna malała wraz z temperaturą. Wynik ten różni się od wyników uzyskanych przez Scherma i in. [187] dla kompozytu o podobnym udziale objętościowym fazy ceramicznej. W pracy [187] przewodność cieplna $\lambda(T)$ była niezależna od temperatury w zakresie 50°C - 300°C. Z drugiej strony, najnowsze badania [188] wykazują 20% spadek przewodności cieplnej kompozytu Al/30SiC wytworzonego metodą metalurgii proszków (SPS) w zakresie temperatury 50°C - 300°C. Zmniejszenie przewodnictwa cieplnego o ponad 50% stwierdzono również dla powłok aluminiowo-glinowych [189]. Prawdopodobnym wyjaśnieniem takiego zachowania $\lambda(T)$ jest zarodkowanie mikropęknięć wraz ze wzrostem temperatury, powstałe w wyniku różnej rozszerzalności cieplnej ziaren AlSi12 i Al₂O₃. Zjawisko to może niekorzystnie wpłynąć na morfologię interfejsu. Przenikająca się mikrostruktura materiału infiltrowanego poprawia przewodność cieplną w porównaniu z materiałem spiekany.

W przypadku przewodności cieplnej ważne jest, aby na granicach międzyfazowych nie występowały warstwy tlenkowe, które obniżają zdolność przewodnictwa cieplnego materiału. Otrzymany obraz mapy rozkładu pierwiastków (Rys. 60) nie wykazywał nadmiernego nagromadzenia tlenu na granicach międzyfazowych, co może świadczyć o ich czystości. Warto podkreślić, że w celu uniknięcia wytworzenia się zwartej warstwy tlenkowej, zastosowano prasowanie w stanie ciekłym jako metodę wytwarzania kompozytu. Szybki przebieg procesu infiltracji, trwający zaledwie parę sekund zapobiegł utlenianiu się ciekłego stopu aluminium [190]. Wyniki dla materiału spiekanego były niższe, co mogło być spowodowane porowatością materiału. Wraz ze wzrostem fazy ceramicznej różnica ta się pogłębiała, co potwierdza słuszność założonej zależności.

6.3. Właściwości tribologiczne

W przypadku materiałów kompozytowych właściwości tribologiczne są nieodłącznie związane ze zwilżalnością układu ceramika – metal [191-194]. Silne połączenie pomiędzy fazami redukuje podatność na zużycie ściernie [195]. Natomiast w przypadku słabych wiązań międzyfazowych ziarna ceramiczne łatwo ulegają wykruszeniu, co przyczynia się do szybkiego zużywania ściernego materiału [196]. Głównymi mechanizmami zużycia materiałów kompozytowych są pękanie i odkształcenie plastyczne. Zużycie w fazie ceramicznej związane jest z powstawaniem pęknięć w miejscach koncentracji naprężeń, takich jak granice ziaren, porowatość, czy też anizotropia rozszerzalności cieplnej. W związku z powyższym, zużycie w ceramice powiązane jest z odpornością na kruche pękanie [8]. Natomiast bardziej skomplikowany, wiążący się z szeregiem różnych mechanizmów jest proces zużywania się materiałów ulegających deformacji plastycznej. Odkształcenie plastyczne może prowadzić do stopienia jednego lub obu materiałów trących i powstania połączenia adhezyjnego [197]. Jeśli jeden materiał ulega odkształceniu plastycznemu bardziej od drugiego, mechanizmem zużycia jest ścieranie, a podwyższona temperatura wytworzona w procesie tarcia może spowodować topnienie i utlenianie się materiałów. Natomiast w przypadku, kiedy główny mechanizm zużycia związany jest z odkształcaniem plastycznym, dominujący wpływ na zużycie ściernie ma twardość materiału [198]. Powyżej wymienione mechanizmy występują jednocześnie w omawianych materiałach kompozytowych. Warto zauważyć, że w przypadku kompozytów będących przedmiotem badań, wraz ze wzrostem odporności na kruche pękanie następuje wzrost odporności na zużycie tribologiczne, co pozwala stwierdzić, że mechanizm ten był dominujący podczas procesu zużycia. W czasie tarcia w materiale kompozytowym następował proces utleniania się stopu aluminium przyczyniający się do powstawania warstwy samosmarującej określanej w literaturze jako *tribo-layer*. Warstwa ta redukowała proces zużywania się kompozytu. Zgodnie z obserwacjami dokonanymi przez Winzer i in. [199], oddziaływanie warstwy *tribo-layer* pojawia się cyklicznie. W początkowej fazie procesu zużycia tribologicznego warstwa ta tworzy się, a następnie jest częściowo lub całkowicie usuwana, po czym proces tworzenia się warstwy rozpoczyna się od nowa. O pozytywnym wpływie warstwy samosmarującej w układzie hamulcowym wspominali Allazadeh i Balazsi [200]. Powłoka ta stanowiła warstwę ochronną, spowalniającą zużywanie się układu.

Przeprowadzone badania potwierdziły konieczność usunięcia ze struktury materiału gradientowej warstwy wierzchniej $\text{Al}_2\text{O}_3(0\% \text{RS})/\text{AlSi12}$, która w wyniku wadliwej struktury łatwo ulegała zużyciu tribologicznemu oraz wykazywała niejednorodne właściwości uzależnione od miejsca przyłożenia przeciwpróbki (Rys. 72, Rys. 73). Otrzymane wyniki pozwoliły stwierdzić, że kompozyty infiltrowane w mniejszym stopniu uległy zużyciu ściernemu niż spieki. Wyniki dla spieku $58\% \text{Al}_2\text{O}_3/42\% \text{AlSi12}$ i kompozytu infiltrowanego $(10\% \text{RS})/\text{AlSi12}$ o tych samych proporcjach faz metalu i ceramiki były zbliżone do siebie. Wraz ze zmniejszeniem zawartości ceramiki właściwości tribologiczne spieków stawały się gorsze w porównaniu do materiału infiltrowanego. W przypadku materiału wytworzonego metodą spiekania pod ciśnieniem nie tylko słabo spieczona ceramika mogła pogorszyć wytrzymałość materiału na zużycie, ale również porowatość resztkowa. Przeciwpróbka ścierając powierzchnię kompozytu mogła ułatwić dostęp produktów zużycia do porów, które rozdzierając je powodowały zwiększenie ich udziału objętościowego [201].

Zgodnie z dostępną literaturą [72], wzrost twardości zwiększa odporność na zużycie tribologiczne materiałów. Wyjątkiem od tej zależności jest kompozyt spiekany, który był badany w pracy doktorskiej. W tym przypadku materiał o mniejszej twardości (Tab. 23), wytrzymałości na zginanie i odporności na kruche pękanie (Tab. 25) był bardziej odporny na zużycie tribologiczne niż materiał referencyjny (żeliwo szare). W przypadku kompozytów spiekanych ubytek objętościowy wynosił 0,168-0,241% w zależności od składu (wraz ze wzrostem zawartości ceramiki zwiększał się), natomiast dla żeliwa wynosił 0,358%. Wynikało to z mechanizmu zużycia ściernego. W miękką aluminiową osnowę kompozytu wbijały się twarde ziarna materiału ściernego, pełniąc w ten sposób rolę ściernicy. Podczas próby tarcia, ziarna ceramiki odrywały się zwiększając ilość ścierniwa. W wyniku tego procesu następowało odkształcenie plastyczne stopu aluminium powodując dalsze odrywanie cząstek ceramicznych. Tym samym wraz ze wzrostem zawartości ceramiki, zmniejszała się powierzchnia stopu aluminium, do której mogłyby się wbić ziarna ceramiki. Podobny efekt zwiększenia odporności tribologicznej wraz ze zwiększeniem udziału objętościowego metalu zauważyła Winzer [166], przypisując ten efekt słabemu połączeniu ziaren ceramiki z osnową.

Wszystkie warstwy materiału kompozytowego infiltrowanego jak i spiekane uległy mniejszemu zużyciu w wyniku przeprowadzenia testu, niż materiał referencyjny

(żeliwo szare), co jest obiecujące z punktu widzenia zastosowania wytworzonych materiałów do tarcz hamulcowych.

6.4. Technika wytwarzania preform a porowatość

Struktura porowatości w ceramicznej preformie odpowiada rozkładowi fazy metalowej po poprawnie przeprowadzonym procesie infiltracji, decydując w ten sposób o udziale objętościowym jak i rozkładzie metalu w kompozycie. Już na etapie projektowania porowatości kształtowane są późniejsze właściwości materiału kompozytowego. Zgodnie z dostępną literaturą preforma ceramiczna stosowana do infiltrowania ciekłym stopem metalu powinna wykazywać porowatość otwartą, a przy tym dobre właściwości mechaniczne [86], [202], [203]. Ceramika podobnie jak wszystkie kruche materiały jest bardzo podatna na powstawanie pęknięć w mikrostrukturze, dlatego też niezbędne jest odpowiednie zaprojektowanie morfologii porów w preformie, tj. ich wielkości, kształtu i rozkładu przestrzennego [18].

Ceramiczne preformy przeznaczone do infiltracji stopem aluminium EN AC - 44200 (AlSi12) zostały w pracy doktorskiej wytworzone techniką wypalania środków porotwórczych dodanych do ceramicznej zawiesiny. Bazując na zdobytych już doświadczeniach, jako materiał na środek porotwórczy wyselekcjonowano skrobię ryżową o średniej wielkości ziarna $5\ \mu\text{m}$ [199]. Przykładowo, zastosowanie skrobi ziemniaczanej o wielkości $30\ \mu\text{m}$ powodowało powstawanie pęknięć oraz zmniejszenie wytrzymałości wypraski, natomiast mniejsze skrobia kukurydziane o wielkości $15\ \mu\text{m}$ nie pozwoliły na otrzymanie otwartej sieci porowatości [166].

Na formę kanałów porowatości ma również wpływ kształt środka porotwórczego. Skrobia ryżowe mają postać nierównomiernych poligonalnych cząstek [167], tworzących po wypaleniu sferyczne pory [166]. W miejscu łączenia się porów tworzą się newralgiczne przewężenia, które mogą blokować przepływ ciekłego metalu [170].

Porowatość preform zależy od ilości użytej skrobi. Istotne jest, aby jej zawartość objętościowa była wystarczająco duża. Winzer [166] opisała przypadek, w którym zbyt mała ilość użytej skrobi spowodowała powstanie porowatości zamkniętej. Skrobia nie mogą tworzyć lokalnych aglomeracji, a ich udział objętościowy w laminacie musi zapewniać styczność pomiędzy cząstkami porotwórczymi.

Ponadto podczas wytwarzania zawiesiny na folie odlewnicze należy mieć na uwadze, aby wytworzona masa była jednorodna w całej objętości. Skrobia wykazują niższą gęstość niż proszek Al_2O_3 , dlatego też mają tendencję do wypływania na powierzchnię zawiesiny, co oddziałuje niekorzystnie na rozkład porów w preformie.

Podczas spiekania laminatów w wyniku wypalania organicznych substancji następuje skurcz, mogący wpływać na rozmiary porów. Projektując proces wytwarzania ceramicznej preformy dobrano temperaturę spiekania w taki sposób [169], aby uzyskać wartość porowatości otwartej powyżej 30%, umożliwiającą przekroczenie progu perkolacji. Badania porozymetryczne potwierdziły trafność doboru parametrów spiekania. Wartość całkowitej porowatości wahała się od 34,8% dla preformy Al_2O_3 (0%RS) do 54,39% dla Al_2O_3 (40%RS).

Prace nad porowatością spieku proszku tlenku glinu Amatis HVA FG o średniej wielkości ziarna $5,3 \mu\text{m}$ były również prowadzone przez L. Weilera z Politechniki w Darmstadt [169]. Wstępne eksperymenty wykazały niemal liniowy spadek porowatości wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Przykładowo spiekając tlenek glinu HVA FG w temperaturze 1580°C uzyskano porowatość wynoszącą 40%, w temperaturze 1630°C 34,9%, natomiast w 1730°C 22%. Badania Weilera potwierdziły, że wielkość porowatości preformy Al_2O_3 (0%RS) wynosząca 34,8%, otrzymana w niniejszej pracy metodą porozymetrii rtęciowej była prawidłowa. Wzrost porowatości dla pozostałych warstw materiału gradientowego uzyskuje się poprzez dodawanie odpowiedniej ilości środka porotwórczego. Zależność ta nie jest liniowa, czego przyczyny należy dopatrywać się we wpływie wypalanych skrobi ryżowych i innych dodatków organicznych (Tab. 15). Badania porozymetryczne wykazały, że modalna średnica porów w warstwach kompozytowych Al_2O_3 (10-30%RS), zawierająca się w przedziale $1,75 - 4,78 \mu\text{m}$, jest mniejsza od średniej wielkości cząstki skrobi ryżowej, która wynosi $5 \mu\text{m}$. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest proces kurczenia się skrobi podczas procesu suszenia i wypalania laminatów oraz wchłanianie środka porotwórczego w istniejące już pory w wyniku jego wysokiej adhezji względem ceramiki Al_2O_3 [166].

Biorąc pod uwagę ilość czynników wpływających na wielkość porowatości otwartej w ceramicznych preformach można zaryzykować stwierdzenie, że jedynym efektywnym sposobem na zaprojektowanie porowatości otwartej o określonej wartości jest metoda eksperymentalna („prób i błędów”).

Rozdział 7. Uwagi nt. potencjalnego zastosowania $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ FGM w tarczach hamulcowych

Kompozyty o osnowie aluminiowej (AMC) są dynamicznie rozwijającą się grupą materiałów. Szczególnie rozwój ten widoczny jest w przemyśle motoryzacyjnym, gdzie prowadzone są intensywne prace nad wdrożeniem aluminiowych tarcz hamulcowych zbrojonymi cząstkami SiC, Al_2O_3 , również wytwarzanych *in situ* [148]. Podstawową zaletą AMC jest niska gęstość w porównaniu do konwencjonalnych materiałów. Zastosowanie kompozytu gradientowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ pozwoliłoby zredukować masę tarczy hamulcowej nawet o połowę, przy czym właściwości wytrzymałościowe tego materiału są zbliżone do żeliwa, które jest obecnie stosowanym materiałem w produkcji tarcz hamulcowych w samochodach seryjnych.

Ponadto zastosowanie kompozytu gradientowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$, zwiększyłyby efektywność wymiany ciepłej w porównaniu do żeliwa szarego, co jest niezwykle istotne podczas procesu hamowania. Ze względu na możliwość szybkiego odprowadzania ciepła kompozyt $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$, będzie cechował się większą stabilnością kształtu niż żeliwo, które po przegrzaniu tarcz ulega deformacji. Takie zniekształcenia tarczy są przyczyną przyspieszonego zużywania się klocków hamulcowych, w wyniku wcierania się materiału okładziny czarnej w powierzchnię zdeformowanej tarczy. Jak wykazały przeprowadzone testy, żeliwne tarcze hamulcowe są bardziej podatne na korozję w porównaniu do materiałów kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$. Korozja tarcz hamulcowych przyczynia się do tworzenia ubytków materiału, mogących powodować niestabilność zmiany momentu hamującego, a także powstawanie drgań. Podatność na korozję materiałów jest związana z właściwościami tribologicznymi. Tarcza bardziej podatna na korozję, będzie szybciej się zużywała w wyniku oddziaływania soli drogowej. Właściwości tribologiczne kompozytu infiltrowanego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ przewyższają właściwości żeliwa szarego dzięki powstawaniu warstwy samosmarującej, która zmniejsza zużycie się układu, powodując tym samym redukcję ilości pyłu hamulcowego powstającego podczas hamowania, który jest jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń występujących w postaci aerozoli atmosferycznych uznawanych za najbardziej szkodliwe dla zdrowia człowieka.

Rozdział 8. Podsumowanie, wnioski i kierunki dalszych badań

Główny cel pracy doktorskiej, jakim było opracowanie parametrów technologicznych procesu wytwarzania gradientowego kompozytu infiltrowanego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ metodą prasowania w stanie ciekłym, został zrealizowany. Parametry procesu wytwarzania zostały zoptymalizowane na poszczególnych etapach, tj. odlewania folii ceramicznych, spiekania ceramicznej preformy oraz infiltracji pod ciśnieniem. Otrzymano jednorodnie zagęszczone warstwy kompozytowe o znikomej porowatości i materiał gradientowy (FGM). Stwierdzono, że niezbędne jest wyeliminowanie warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3(0\% \text{RS})/\text{AlSi12}$ (bez udziału czynnika porotwórczego) z systemu FGM z uwagi na problemy technologiczne przy produkcji tego kompozytu i ich negatywny wpływ na właściwości mechaniczne i tribologiczne.

Równolegle do metody prasowania w stanie ciekłym opracowano również parametry procesu wytwarzania warstw kompozytowych i materiału FGM metodą spiekania pod ciśnieniem. Otrzymano materiały o dobrym zagęszczeniu. Spiek w porównaniu do kompozytu infiltrowanego wykazywał jednak niższą twardość i wytrzymałość na zginanie. Pozostałe właściwości spieków takie jak odporność na kruche pękanie, przewodność cieplna, właściwości tribologiczne, korozyjne były zbliżone do kompozytu infiltrowanego.

Na podstawie otrzymanych wyników, które generalnie potwierdziły przewagę wybranych właściwości kompozytu infiltrowanego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ nad materiałem referencyjnym (żeliwem) i kompozytem spiekającym, można stwierdzić, że teza pracy (por. Rozdział 2) została udowodniona.

Tematyka pracy wpisuje się w nurt aktualnie prowadzonych na świecie badań nad technikami wytwarzania materiałów o osnowie aluminiowej, mających zastosowanie na tarczach hamulcowych. W większości prac dostępnych w literaturze zbrojenie tego typu kompozytu występuje w postaci cząstek, co nieodłącznie wiąże się z trudnościami uzyskania jednorodnej struktury. Użyta w pracy ceramiczna preforma stanowi alternatywny sposób zbrojenia kompozytu zmniejszający prawdopodobieństwo uzyskania nierównomiernego rozmieszczenia fazy ceramicznej. Należy również zauważyć, że w literaturze nie podjęto dotychczas próby porównania metody prasowania

w stanie ciekłym ze spiekaniem pod ciśnieniem jako metod wytwarzania kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$.

Przedstawione w rozprawie badania właściwości wytworzonego kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlSi12}$ były prowadzone w skali laboratoryjnej. W celu dokładnej charakteryzacji właściwości tribologicznych materiału gradientowego wytworzonego metodą prasowania w stanie ciekłym należałoby wytworzyć demonstrator, którego wymiary odpowiadałyby wymiarom tarczy hamulcowej. Warto też przeprowadzić testy tribologiczne w warunkach eksploatacji, uwzględniających podwyższoną temperaturę w jakiej pracuje tarcza hamulcowa. Niezbędne jest również zaprojektowanie klocka hamulcowego, który tworzyłby z tarczą optymalny układ cierny, zarówno w warunkach normalnej eksploatacji, jak i maksymalnych temperaturach pracy.

Literatura

- [1] Miyamoto Y, Kaysser WA, Rabin BH, Kawasaki A, Ford RG, editors. *Functionally Graded Materials*. vol. 5. Boston, MA: Springer US; 1999.
- [2] Wojciechowski A. Wpływ obecności fazy zbrojącej kompozytu na bazie stopu aluminium na wybrane właściwości użytkowe tarczy hamulcowej. Praca doktorska. Politechnika Lubelska, Lublin 2001.
- [3] Gazda A, Homa M. Określenie przewodności cieplnej wybranych gatunków żeliwa sferoidalnego za pomocą pomiaru przewodnictwa temperaturowego metodą Laser-Flash. *Prace Instytutu Odlewnictwa* 2009;49:5–18.
- [4] Wojciechowski A, Sobczak J. *Kompozytowe tarcze hamulcowe pojazdów drogowych*, Warszawa: Instytut Transportu Samochodowego; 2001
- [5] Allison JE, Cole GS. Metal Matrix Composites in the Automotive Industry: Opportunities and Challenges. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 1993;45:19–24.
- [6] Winzer J, Weiler L, Pouquet J, Rödel J. Wear behaviour of interpenetrating alumina–copper composites. *Wear* 2011;271:2845–51.
- [7] Clarke DR. Interpenetrating phase composites. *Journal of the American Ceramic Society* 1992;75:739–58.
- [8] Sternitzke M, Knechtel M, Hoffman M, Broszeit E, Rödel J. Wear properties of alumina/aluminum composites with interpenetrating networks. *Journal of the American Ceramic Society* 1996;79:121–8.
- [9] Prielipp H, Knechtel M, Claussen N, Streiffer SK, Müllejans H, Rühle M, et al. Strength and fracture toughness of aluminum/alumina composites with interpenetrating networks. *Materials Science and Engineering: A* 1995;197:19–30.
- [10] Schön S, Prielipp H, Janssen R, Rödel J, Claussen N. Effect of microstructural scale on thermal shock resistance of aluminum-reinforced alumina. *Journal of the American Ceramic Society* 1994;77:701–4.
- [11] Raj R, Thompson LR. Design of the microstructural scale for optimum toughening in metallic composites. *Acta Metallurgica et Materialia* 1994;42:4135–42.
- [12] McMahon CJ, Weaver R. *Structural Materials: A Textbook with Animations*. Merion Books; 2004.
- [13] Wessel JK. *The handbook of advanced materials: enabling new designs*. John Wiley & Sons; 2004.

- [14] Ponížnik Z. Modelling of effective properties and fracture of metal-ceramic interpenetrating phase composites. Praca doktorska. Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa 2017.
- [15] Pietrzak K, Jach K, Kalinski D, Chmielewski M, Morgiel J. Processing and microstructure of Al₂O₃-Cu composite material interpenetrating network type. Proc. Euro PM 2011 Congress and Exhibition 2011;2:1–6.
- [16] Peng LM, Cao JW, Noda K, Han KS. Mechanical properties of ceramic–metal composites by pressure infiltration of metal into porous ceramics. Materials Science and Engineering: A 2004;374:1–9.
- [17] Dariel M, Levin L, Frage N. Graded ceramic preforms: various processing approaches. Materials Chemistry and Physics 2001;67:192–8.
- [18] Mattern A, Huchler B, Staudenecker D, Oberacker R, Nagel A, Hoffmann MJ. Preparation of interpenetrating ceramic–metal composites. Journal of the European Ceramic Society 2004;24:3399–408.
- [19] Berchem K, Mohr U, Bleck W. Controlling the degree of pore opening of metal sponges, prepared by the infiltration preparation method. Materials Science and Engineering: A 2002;323:52–7.
- [20] Breslin MC, Ringnalda J, Xu L, Fuller M, Seeger J, Daehn GS, et al. Processing, microstructure, and properties of co-continuous alumina-aluminum composites. Materials Science and Engineering: A 1995;195:113–9.
- [21] Newkirk MS, Urquhart AW, Zwicker HR, Breval E. Formation of Lanxide™ ceramic composite materials. Journal of Materials Research 1986;1:81–9.
- [22] Basista M, Jakubowska J, Węglewski W. Processing induced flaws in aluminum-alumina interpenetrating phase composites. Advanced Engineering Materials 2017;19: 1700484-1-14
- [23] Kieback B, Neubrand A, Riedel H. Processing techniques for functionally graded materials. Materials Science and Engineering: A 2003;362:81–106.
- [24] Kawasaki A, Watanabe R. Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials. Ceramics International 1997;23:73–83.
- [25] Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych materiałów gradientowych. Polska Akademia Nauk. Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej; 2007.
- [26] Roshanghias A, Barzegari M, Kokabi AH, Mirazizi M. The effects of functionally graded material structure on wear resistance and toughness of repaired weldments. Materials & Design 2011;32:892–9.
- [27] Erdogan F. Fracture mechanics of functionally graded materials. Composites Engineering 1995;5:753–70.

- [28] Pindera M-J, Aboudi J, Arnold SM. Microstructural effects in functionally graded thermal barrier coatings. *Functionally Graded Materials* 1996, Elsevier; 1997:113–21.
- [29] Bruck HA. A one-dimensional model for designing functionally graded materials to manage stress waves. *International Journal of Solids and Structures* 2000;37:6383–95.
- [30] Kaysser WA, Ilschner B. FGM Research Activities in Europe. *MRS Bulletin* 1995;20:22–6.
- [31] Dao M, Gu P, Maewal A, Asaro RJ. A micromechanical study of residual stresses in functionally graded materials. *Acta Materialia* 1997;45:3265–76.
- [32] Wang B-L, Mai Y-W, Zhang X-H. Thermal shock resistance of functionally graded materials. *Acta Materialia* 2004;52:4961–72.
- [33] Koizumi M. FGM activities in Japan. *Composites Part B: Engineering* 1997;28:1–4.
- [34] Tan T, Rahbar N, Allameh SM, Kwofie S, Dissmore D, Ghavami K, et al. Mechanical properties of functionally graded hierarchical bamboo structures. *Acta Biomaterialia* 2011;7:3796–803.
- [35] Zeng G, Kuang B, Xun W, Ren G, Wei K. Response of mandibular condyles of juvenile and adult rats to abnormal occlusion and subsequent exemption. *Archives of Oral Biology* 2017;80:136–43.
- [36] Chen Y, Fok A. Stress distributions in human teeth modeled with a natural graded material distribution. *Dental Materials* 2014;30:e337–48.
- [37] Neubrand A. *Functionally graded materials*. Oxford: Science and Technology (Second Edition). Elsevier; 2001.
- [38] Jung Y-G, Choi S-C, Oh C-S, Paik U-G. Residual stress and thermal properties of zirconia/metal (nickel, stainless steel 304) functionally graded materials fabricated by hot pressing. *Journal of Materials Science* 1997;32:3841–50.
- [39] Rahaman MN. *Sintering of ceramics*. CRC press; 2007.
- [40] Chu, J., Ishibashi, H., Hayashi, K.; Takebe, H., Morinaga K. Slip casting of continuous functionally gradient material. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 1993;101:841–4.
- [41] Nagano T, Wakai F. Fabrication of zirconia-alumina functionally gradient material by superplastic diffusion bonding. *Journal of Materials Science* 1993;28:5793–9.
- [42] Jedamzik R, Neubrand A, Rödel J. Functionally graded materials by electrochemical processing and infiltration: application to tungsten/copper composites. *Journal of Materials Science* 2000;35:477–86.

- [43] Jedamzik R, Neubrand A, Rödel J. Production of functionally graded materials from electrochemically modified carbon preforms. *Journal of the American Ceramic Society* 2000;83:983–5.
- [44] Rozmus M. Cermetalowe materiały gradientowe. *Materiały Ceramiczne* 2006;58:142–7.
- [45] Jung Y-G, Park S-W, Choi S-C. Effect of CH₄ and H₂ on CVD of SiC and TiC for possible fabrication of SiC/TiC/C FGM. *Materials Letters* 1997;30:339–45.
- [46] Dobrzański L, W Żukowska L. Gradient PVD coatings deposited on the sintered tool materials. *Archives of Materials Science and Engineering* 2011;48: 103–11.
- [47] Khor KA, Dong ZL, Gu YW. Plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings. *Materials Letters* 1999;38:437–44.
- [48] Zhou Z-J, Du J, Song S-X, Zhong Z-H, Ge C-C. Microstructural characterization of W/Cu functionally graded materials produced by a one-step resistance sintering method. *Journal of Alloys and Compounds* 2007;428:146–50
- [49] Kirihara S, Tomota Y, Tsujimoto T. Application of an intermetallic compound Ti₅Si₃ to functionally graded materials. *Materials Science and Engineering: A* 1997;239–240:600–4.
- [50] Chrysanthou A, Erbaccio G. Production of copper-matrix composites by in situ processing. *Journal of Materials Science* 1995;30:6339–44.
- [51] Pampuch R, Haberko K. Kordek M. *Nauka o procesach ceramicznych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 1992.
- [52] Lis J, Pampuch R. *Spiekanie*. Kraków: Wydaw. Akademii Górniczo-Hutniczejim. Stanisława Staszica; 2001.
- [53] Besisa DHA, Ewais EMM. Advances in functionally graded ceramics – processing, sintering properties and applications. *Advances in Functionally Graded Materials and Structures*, InTech; 2016.
- [54] Rota A. Part II Technology and controlled tailoring of KMM-NoE, Knowledge-based Multicomponent Materials; 2006
- [55] Schulz U, Peters M, Bach F-W, Tegeder G. Graded coatings for thermal, wear and corrosion barriers. *Materials Science and Engineering: A* 2003;362:61–80
- [56] Koizumi M. Functionally gradient materials the concept of FGM. *Ceramic Transactions* 1993;34:3–10
- [57] Noda N. Thermal stresses in functionally graded materials. *Journal of Thermal Stresses* 1999;22:477–512.

- [58] Lee YD, Erdogan F. Residual/thermal stresses in FGM and laminated thermal barrier coatings. *International Journal of Fracture* 1994;69:145–65.
- [59] Khor KA, Gu YW. Thermal properties of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings. *Thin Solid Films* 2000;372:104–13.
- [60] Sharafkhani N, Rezazadeh G, Shabani R. Study of mechanical behavior of circular FGM micro-plates under nonlinear electrostatic and mechanical shock loadings. *Acta Mechanica* 2012;223:579–91.
- [61] Müller E, Drašar Č, Schilz J, Kaysser WA. Functionally graded materials for sensor and energy applications. *Materials Science and Engineering: A* 2003;362:17–39.
- [62] Benvenuti C, Circelli N, Hauer M. Niobium films for superconducting accelerating cavities. *Applied Physics Letters* 1984;45:583–4.
- [63] Watari F, Yokoyama A, Omori M, Hirai T, Kondo H, Uo M, et al. Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application. *Composites Science and Technology* 2004;64:893–908.
- [64] Oxman N, Keating S, Tsai E. Functionally graded rapid prototyping. *Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping* 2012:483–9.
- [65] Sajjadi SA, Ezatpour HR, Beygi H. Microstructure and mechanical properties of Al–Al₂O₃ micro and nano composites fabricated by stir casting. *Materials Science and Engineering: A* 2011;528:8765–71.
- [66] Sajjadi SA, Ezatpour HR, Parizi MT. Comparison of microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloy/Al₂O₃ composites fabricated by stir and compo-casting processes. *Materials & Design* 2012;34:106–11.
- [67] Daoud A, Abou El-Khair MT, Abdel-Azim AN. Effect of Al₂O₃ particles on the microstructure and sliding wear of 7075 Al alloy manufactured by squeeze casting method. *Journal of Materials Engineering and Performance* 2004;13:135–43.
- [68] Chou S-N, Huang J-L, Lii D-F, Lu H-H. The mechanical properties of Al₂O₃/aluminum alloy A356 composite manufactured by squeeze casting. *Journal of Alloys and Compounds* 2006;419:98–102.
- [69] Yang Y, Li X. Ultrasonic cavitation based nanomanufacturing of bulk aluminum matrix nanocomposites. *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 2007;129:497.

- [70] Yang J, Chung DDL. Casting particulate and fibrous metal-matrix composites by vacuum infiltration of a liquid metal under an inert gas pressure. *Journal of Materials Science* 1989;24:3605–12.
- [71] Lee KB, Kim YS, Kwon H. Fabrication of Al-3 Wt pct Mg matrix composites reinforced with Al₂O₃ and SiC particulates by the pressureless infiltration technique. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1998;29:3087–95.
- [72] Chang H, Binner J, Higginson R. Dry sliding wear behaviour of Al(Mg)/Al₂O₃ interpenetrating composites produced by a pressureless infiltration technique. *Wear* 2010;268:166–71.
- [73] Syu D-GC, Ghosh AK. The effect of temperature on the fracture mechanism in 2014Al/15vol.%Al₂O₃ composite. *Materials Science and Engineering: A* 1994;184:27–35.
- [74] Rahimian M, Parvin N, Ehsani N. The effect of production parameters on microstructure and wear resistance of powder metallurgy Al–Al₂O₃ composite. *Materials & Design* 2011;32:1031–8.
- [75] Rahimian M, Ehsani N, Parvin N, Baharvandi H reza. The effect of particle size, sintering temperature and sintering time on the properties of Al–Al₂O₃ composites, made by powder metallurgy. *Journal of Materials Processing Technology* 2009;209:5387–93.
- [76] Rahimian M, Parvin N, Ehsani N. Investigation of particle size and amount of alumina on microstructure and mechanical properties of Al matrix composite made by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: A* 2010;527:1031–8.
- [77] Tatar C, Özdemir N. Investigation of thermal conductivity and microstructure of the α - Al₂O₃ particulate reinforced aluminum composites (Al/Al₂O₃-MMC) by powder metallurgy method. *Physica B: Condensed Matter* 2010;405:896–9.
- [78] Urquhart AW. Molten Metals Sire MMC's, CMC's. *Advanced Materials and Processes* 1991;140:25–9.
- [79] Liu YB, Lim SC, Lu L, Lai MO. Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques. *Journal of Materials Science* 1994;29:1999–2007.
- [80] Sajjadi SA, Torabi Parizi M, Ezatpour HR, Sedghi A. Fabrication of A356 composite reinforced with micro and nano Al₂O₃ particles by a developed compocasting method and study of its properties. *Journal of Alloys and Compounds* 2012;511:226–31.
- [81] Hong TW, Kim SK, Ha HS, Kim MG, Lee DB, Kim YJ. Microstructural evolution and semisolid forming of SiC particulate reinforced AZ91HP magnesium composites. *Materials Science and Technology* 2000;16:887–92.

- [82] Biało D. Wytwarzanie kompozytów w procesach metalurgii proszków. *Kompozyty* 2000; 1:89–92.
- [83] Konopka Z, Wasik A. Wytwarzanie odlewów o strukturze bezdendrytycznej z zastosowaniem metody RSF (Rapid Slurry Forming). *Prace Instytutu Odlewnictwa* 2015;55:3–10.
- [84] Mazen AA, Ahmed AY. Mechanical behavior of Al-Al₂O₃ MMC manufactured by PM techniques part I-scheme I processing parameters. *Journal of Materials Engineering and Performance* 1998;7:393–401.
- [85] Sobczak J. Teoretyczne i praktyczne podstawy procesu prasowania w stanie ciekłym (squeeze casting) metali żelaznych. *Prace Instytutu Odlewnictwa, Zeszyt Specjalny Wydawnictwo Naukowe DWN*; 1993.
- [86] Sobczak J. *Metal Composites*. Foundry Institute - Motor Transport Institute; 2001.
- [87] Długosz P, Darłak P, Purgert RM, Sobczak JJ. Technologiczne aspekty syntezy metalowych materiałów kompozytowych zbrojonych cenosferami. *Prace Instytutu Odlewnictwa* 2011;51:35–44.
- [88] Chadwick GA. Squeeze casting of metal matrix composites using short fibre performs. *Materials Science and Engineering: A* 1991;135:23–8.
- [89] Mykura N. Liquid pressure forming of engineered metal matrix composites (in: *Cast Reinforced Metal Composites*). American Society of Metals 1988:173–8.
- [90] Etter T, Papakyriacou M, Schulz P, Uggowitzer PJ. Physical properties of graphite/aluminium composites produced by gas pressure infiltration method. *Carbon* 2003;41:1017–24.
- [91] Reddy AC, Ztioun E. Tensile properties and fracture behavior of 6061/Al₂O₃ metal matrix composites fabricated by low pressure die casting process 2010;1:542–52.
- [92] Rübner M, Günzl M, Körner C, Singer RF. Aluminium–aluminium compound fabrication by high pressure die casting. *Materials Science and Engineering: A* 2011;528:7024–9.
- [93] Ghomashchi MR, Vikhrov A. Squeeze casting: an overview. *Journal of Materials Processing Technology* 2000;101:1–9.
- [94] Clyne TW, Mason JF. The squeeze infiltration process for fabrication of metal-matrix composites. *Metallurgical Transactions A* 1987;18:1519–30.
- [95] Wang H, Li G, Zhao Y, Zhang Z. Microstructure, billet surface quality and tensile property of (Al₂O₃+Al₃Zr)_p/Al composites in situ synthesized

- with electromagnetic field. *Journal of Alloys and Compounds* 2011;509:5696–700.
- [96] Dolata-Grosz A, Ślężiona J, Wieczorek J, Formanek B. Struktura odlewów odśrodkowych w kompozytach Al-FeOTiO₂. *Kompozyty* 2004;4:164–9.
- [97] Long S, Beffort O. Processing of Al-based MMCs by indirect squeeze infiltration of ceramic preforms on a shot-control high pressure die casting machine. *Aluminium* 2000;76:82–9.
- [98] Long S, Flower HM, Beffort O. Effects of premature melt solidification on pressurised infiltration kinetics and infiltration quality. In: Beech J, Jones H, editors. *Proc. of the 4th decennial Intern. Conf. on Solidification Processing*, Sheffield, UK: 1997: 92–7.
- [99] Naplocha K, Janus A, Kaczmar J, Samsonowicz Z. Technology and mechanical properties of ceramic preforms for composite materials. *Journal of Materials Processing Technology* 2000;106:119–22.
- [100] Despois JF, Marmottant A, Salvo L, Mortensen A. Influence of the infiltration pressure on the structure and properties of replicated aluminium foams. *Materials Science and Engineering: A* 2007;462:68–75.
- [101] Washburn EW. The dynamics of capillary flow. *Physical Review* 1921;17:273–83.
- [102] Michaud VJ, Compton LM, Mortensen A. Capillarity in isothermal infiltration of alumina fiber preforms with aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1994;25:2145–52.
- [103] Long S, Zhang Z, Flower HM. Characterization of liquid metal infiltration of a chopped fibre preform aided by external pressure-II. Modelling of liquid metal infiltration process. *Acta Metallurgica et Materialia* 1995;43:3499–509.
- [104] Sobczak J, Wojciechowski A, Rudnik D. *Infiltracja ciśnieniowa w wytwarzaniu materiałów kompozytowych*. Warszawa: Wydawnictwo Transportu Samochodowego; 2008.
- [105] Michaud V, Mortensen A. On measuring wettability in infiltration processing. *Scripta Materialia* 2007;56:859–62.
- [106] Michaud V. A review of non-saturated resin flow in liquid composite moulding processes. *Transport in Porous Media* 2016;115:581–601
- [107] Léger A, Weber L, Mortensen A. Influence of the wetting angle on capillary forces in pressure infiltration. *Acta Materialia* 2015;91:57–69.
- [108] Gupta M, Ling S. Microstructure and mechanical properties of hypo/hyper-eutectic Al–Si alloys synthesized using a near-net shape forming technique. *Journal of Alloys and Compounds* 1999;287:284–94.

- [109] J. Sobczak. Kompozyty metalowe. Kraków – Warszawa: Instytut Odlewnictwa, Instytut transportu Samochodowego; 2001.
- [110] Letellier P, Mayaffre A, Turmine M. Drop size effect on contact angle explained by nonextensive thermodynamics. Young's equation revisited. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007;314:604–14.
- [111] Książek M, Sobczak N, Mikułowski B, Radziwiłł W, Surowiak I. Wetting and bonding strength in Al/Al₂O₃ system. *Materials Science and Engineering: A* 2002;324:162–7.
- [112] Górny Z, Sobczak J. Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych. ZA-PIS; 2005.
- [113] Thethwayo BM, Cromarty RD. Wettability of graphite by synthetic and industrial PGM-furnace matte. *Cerâmica* 2015;61:219–23.
- [114] Gallois BM. Wetting in nonreactive liquid metal-oxide systems. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 1997;49:48–51.
- [115] Diemer M, Neubrand A, Trumble KP, Rödel J. Influence of oxygen partial pressure and oxygen content on the wettability in the copper-oxygen-alumina system. *Journal of the American Ceramic Society* 2004;82:2825–32.
- [116] Kubaschewski O, Hopkins B. *Oxidation of Metals and Alloys*. London: Butterworths Scientific Publications; 1968.
- [117] Sobczak N. Zwilżalność, struktura i właściwości granic rozdziału w układzie Al/Al₂O₃. *Kompozyty* 2003;3:301–13.
- [118] John H, Hausner H. Influence of oxygen partial pressure on the wetting behaviour in the system Al/Al₂O₃. *Journal of Materials Science Letters* 1986;5:549–51.
- [119] Klintner AJ, Mendoza-Suarez G, Drew RAL. Wetting of pure aluminum and selected alloys on polycrystalline alumina and sapphire. *Materials Science and Engineering: A* 2008;495:147–52.
- [120] Wang DJ, Wu ST. The influence of oxidation on the wettability of aluminum on sapphire. *Acta Metallurgica et Materialia* 1994;42:4029–34.
- [121] Naidich Y V., Chubashov YN, Ishchuk NF, Krasovskii VP. Wetting of some nonmetallic materials by aluminum. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 1983;22:481–3.
- [122] Wolf SM, Levitt AP, Brown J. Whisker-metal matrix bonding. *Chemical Engineering Progress* 1966;62:74–8
- [123] Shen P, Fujii H, Matsumoto T, Nogi K. Wetting of (0 0 0 1) α -Al₂O₃ single crystals by molten Al. *Scripta Materialia* 2003;48:779–84.

- [124] Brennan JJ, Pask JA. Effect of nature of surfaces on wetting of sapphire by liquid aluminum. *Journal of the American Ceramic Society* 1968;51:569–73.
- [125] Nicholas M. The strength of metal/alumina interfaces. *Journal of Materials Science* 1968;3:571–6.
- [126] Laurent V, Chatain D, Chatillon C, Eustathopoulos N. Wettability of monocrystalline alumina by aluminium between its melting point and 1273 K. *Acta Metallurgica* 1988;36:1797–803.
- [127] Sobczak N. Wpływ temperatury, dodatków stopowych i modyfikacji powierzchni na zwilżalność, strukturę granic rozdziału i wytrzymałość połączenia w układzie Al/Al₂O₃. *Odlewnictwo - Nauka i Praktyka* 2004;6:3–21.
- [128] Weirauch DA, Pask JA, Evans AG (eds.) *Ceramic Microstructures'86: Role of Interfaces*. New York, London: Plenum Press; 1987.
- [129] Landry K, Kalogeropoulou S, Eustathopoulos N. Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys. *Materials Science and Engineering: A* 1998;254:99–111.
- [130] Chatillion C, Coudurier L, Eustathopoulos N. Stability of oxide films on liquid metals under vacuum: influence on wetting of metals on ceramic surfaces. *Materials Science Forum* 1977;251–4:701–8.
- [131] Saiz E, Tomsia AP. Kinetics of metal-ceramic composite formation by reactive penetration of silicates with molten aluminum. *Journal of the American Ceramic Society* 1998;81:2381–93.
- [132] Sobczak N, Pietrzak K, Wojciechowski A, Radziwł W, Książek M, Stobierski L. Effect of substrate preparation on wetting in Al-TiN system. *Transactions of JWRI, Special Issue* 2001;30:173-8.
- [133] Sobczak N, Asthana R. The role of wetting phenomenon in the structure and bonding of metal-ceramic interfaces: some recent developments, *Recent Research Developments in Materials Science, Research Signpost* 2001;2:135–16.
- [134] Levi G, Kaplan WD. Oxygen induced interfacial phenomena during wetting of alumina by liquid aluminium. *Acta Materialia* 2002;50:75–88.
- [135] John H, Hausner H. Influence of oxygen partial pressure on the wetting behaviour in the system Al/Al₂O₃. *Journal of Materials Science Letters* 1986;5:549–51.
- [136] Champion JA, Keene BJ, Sillwood JM. Wetting of aluminium oxide by molten aluminium and other metals. *Journal of Materials Science* 1969;4:39–49.

- [137] Nakae H, Inui R, Hirata Y, Saito H. Effects of surface roughness on wettability. *Acta Materialia* 1998;46:2313–18.
- [138] Evans A, San Marchi C, Mortensen A. *Metal Matrix Composites. Metal Matrix Composites in Industry*; Springer, Boston 2003:9–38.
- [139] Rana R, Purohit R, Das S. Review of recent studies in Al matrix composites. *International Journal of Scientific & Engineering Research* 2012;3:1–16.
- [140] Surappa MK. Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities. *Sadhana* 2003;28:319–34.
- [141] Haligowski M, Kotowska I. Przemysłowe zastosowania aluminiowych stopów i kompozytów. *Zeszyty Naukowe/Wyższa Szkoła Morska w Szczecinie* 1998:43–52.
- [142] Ebisawa M, Hara T, Hayashi T, Ushio H. Production Process of Metal Matrix Composite (MMC) Engine Block. SAE Technical Paper, SAE International; 1991.
- [143] Prasad SV, Asthana R. Aluminum metal-matrix composites for automotive applications: tribological considerations. *Tribology Letters* 2004;17:445–53.
- [144] Rudnik D, Sobczak J. *Tłoki kompozytowe do silników spalinowych*. Instytut Transportu Samochodowego; Warszawa 2001.
- [145] Adebisi A, Maleque AM, Rahman M. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering* 2011;4:471–80.
- [146] Wojciechowski A, Pietrzak K, Sobczak J, Bojar Z. Ocena własności tribologicznych kompozytowych tarcz hamulcowych. *Kompozyty* 2002;2:223–8.
- [147] Bracamonte L, Withers J, Smith T, Lightweight, Wear resistant, high thermal conductivity metal matrix composite brake rotors, SAE Technical Paper 2018-01-1879, 2018.
- [148] Gulden F, Reinhold B, Gramstat S, Stich A, Tetzlaff U, Höppel HW. Investigation of the run-in and corrosion behavior of a PEO-coated aluminum brake disc. In: Pfeffer P. (eds) 10th International Munich Chassis Symposium 2019. Proceedings. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2020
- [149] Kurzawa A, Grodzka E, Janus A, Kaczmar JW. Tribological properties of EN AC44200 based composites strengthened with Al₂O₃ particles. *Archives of Foundry Engineering* 2012;2:33–6.
- [150] Sobczak J, Wojciechowski S. Współczesne tendencje praktycznego zastosowania kompozytów metalowych. *Kompozyty* 2002;2:24–37.

- [151] Hebda M, Warchol K. Trybologia. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; Warszawa 1980
- [152] PN-EN ISO 6507-1:2018-05 Metale - Pomiar twardości sposobem Vickersa - Część 1: Metoda badania.
- [153] www.netzsch-thermal-analysis.com
- [154] Bai H, Ma N, Lang J, Jin Y, Zhu C, Ma Y. Thermo-physical properties of boron carbide reinforced copper composites fabricated by electroless deposition process. *Materials & Design* 2013;46:740–5.
- [155] ISO 14704:2016, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for flexural strength of monolithic ceramics at room temperature.
- [156] ISO 23146:2012, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics - Single-edge V-notch beam (SEVNB) method.
- [157] Cieślowski A, Drożdż T. Badania własności mechanicznych materiałów ceramicznych. Wydawnictwo WEMA; Warszawa 1977.
- [158] PN-EN ISO 11130:2002, Korozja metali i stopów - Badanie polegające na przemiennym zanurzeniu w roztworze soli.
- [159] PN-78/H-04610 Korozja metali. Metody oceny badań korozyjnych.
- [160] Kaczmar J. Wytwarzanie, właściwości i zastosowanie elementów z materiałów kompozytowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej; Wrocław 2013.
- [161] Siedlec R, Strąk C. Zgrzewanie tarciove kompozytów Al/Al₂O₃ ze stopami Al 44200. *Materiały Elektroniczne* 2014; 42:11–9.
- [162] Wasilewski P. Krzepnięcie metali i stopów. Siluminy modyfikacja i jej wpływ na strukturę i właściwości. Polska Akademia Nauk; Katowice 1993.
- [163] Poniewierski Z. Krystalizacja, struktura i właściwości siluminów. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; Warszawa 1989.
- [164] Mondolfo LF. Aluminum alloys: structure and properties. Butterworth-Heinemann; Oxford 1976.
- [165] PN-EN 1706:2001, Aluminium i stopy aluminium - odlewy - skład chemiczny i własności mechaniczne.
- [166] Winzer JS. Production and Characterisation of Alumina-Copper Interpenetrating Composites. VVB Laufersweiler Verlag; Giessen 2011
- [167] Davidson RL. Handbook of water-soluble gums and resins. McGraw-Hill; New York 1980

- [168] Gizowska M, Szafran M. Formowanie tworzyw ceramicznych metodą odlewania. *Materiały Ceramiczne* 2009;61:173–8
- [169] Simancik F. Sprawozdanie merytoryczne, Projekt MATTRANS, D2-2.2: FGM I and FGM II by pressure assisted infiltration (1st design), 31. 07. 2011.
- [170] Mattern A. Interpenetrierende Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe mit isotropen und anisotropen Al₂O₃-Verstärkungen. Universität Karlsruhe; Karlsruhe 2005.
- [171] Makhlof MM, Guthy HV. The aluminum–silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography. *Journal of Light Metals* 2001;1:199–218.
- [172] Chu K, Jia C, Tian W, Liang X, Chen H, Guo H. Thermal conductivity of spark plasma sintering consolidated SiC_p/Al composites containing pores: Numerical study and experimental validation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2010;41:161–7.
- [173] Travitzky NA. Effect of metal volume fraction on the mechanical properties of alumina/aluminum composites. *Journal of Materials Science* 2001;36:4459–63.
- [174] Rice RW. Porosity of Ceramics. Taylor & Francis Inc; New York, 1998.
- [175] Prasad BK, Jha AK, Das S, Modi OP, Dasgupta R, Yegneswaran AH. Sliding wear response of a zinc-aluminum alloy as affected by SiC particle dispersion and test conditions. *Journal of Materials Science Letters* 1999;18:1731–4.
- [176] Veeresh GB, Rao C, Selvaraj N. Mechanical and Tribological Behavior of Particulate Reinforced Aluminum Metal Matrix Composites – a review. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 2011;10:59–91.
- [177] Walczak M, Bieniaś J, Sidor-Walczak J. Badania korozyjne aluminiowych kompozytów zbrojonych SiC wykorzystywanych do produkcji tarcz hamulcowych. *Autobusy: Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe* 2010;11:1–7.
- [178] Kesler O, Matejcek J, Sampath S, Suresh S, Gnaeupel-Herold T, Brand PC, et al. Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings. *Materials Science and Engineering: A* 1998;257:215–24.
- [179] Schön J. Coefficient of friction of composite delamination surfaces. *Wear* 2000;237:77–89.
- [180] Olszówka-Myalska A. Wpływ temperatury spiekania na mechanizm dekohezji kompozytu Al-(Al₂O₃)_p. *Kompozyty* 2001;1:64–7.

- [181] Chang H, Higginson R, Binner J. Microstructure and property characterization of 3-3 Al(Mg)/Al₂O₃ interpenetrating composites produced by a pressureless infiltration technique. *Journal of Materials Science* 2010;45:662–8.
- [182] San Marchi C, Kouzeli M, Rao R, Lewis JA, Dunand DC. Alumina–aluminum interpenetrating-phase composites with three-dimensional periodic architecture. *Scripta Materialia* 2003;49:861–6.
- [183] Chou S-N, Huang J-L, Lii D-F, Lu H-H. The mechanical properties and microstructure of Al₂O₃/aluminum alloy composites fabricated by squeeze casting. *Journal of Alloys and Compounds* 2007;436:124–30.
- [184] Ewsuk KG, Glass SJ, Loehman RE, Tomsia AP, Fahrenholtz WG. Microstructure and properties of Al₂O₃-Al(Si) and Al₂O₃-Al(Si)-Si composites formed by in situ reaction of Al with aluminosilicate ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1996;27:2122–9.
- [185] Zimmermann A, Hoffman M, Emmel T, Gross D, Rödel J. Failure of metal–ceramic composites with spherical inclusions. *Acta Materialia* 2001;49:3177–87.
- [186] Prielipp H, Knechtel M, Claussen N, Streiffner SK, Müllejans H, Rühle M, Rödel J. Strength and fracture toughness of aluminum/alumina composites with interpenetrating networks. *Materials Science and Engineering: A* 1995;197:19–30.
- [187] Scherm F, Völkl R, Neubrand A, Bosbach F, Glatzel U. Mechanical characterisation of interpenetrating network metal–ceramic composites. *Materials Science and Engineering: A* 2010;527:1260–5.
- [188] Strojny-Nędza A, Egizabal P, Pietrzak K, Zieliński R, Kaszyca K, Piątkowska A, et al. Corrosion and thermal shock resistance of metal (Cu, Al) matrix composites reinforced by SiC particles. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences* 2020;68:1227–36.
- [189] Litovsky E, Kleiman JI, Shagalov M, Heimann RB. Measurement of the thermal conductivity of cold gas dynamically sprayed alumina-reinforced aluminum coatings between –150°C and +200°C. New test method and experimental results. *Surface and Coatings Technology* 2014;242:141–5.
- [190] Huchler B. Pressure Infiltration Behaviour and Properties of Aluminium Alloy - Oxide Ceramic Preform Composites. *Praca doktorska*. University of Birmingham, Birmingham 2009.
- [191] Thakur SK, Dhindaw BK. The influence of interfacial characteristics between SiC_p and Mg/Al metal matrix on wear, coefficient of friction and microhardness. *Wear* 2001;247:191–201.

- [192] Borruto A, Crivellone G, Marani F. Influence of surface wettability on friction and wear tests. *Wear* 1998;222:57–65.
- [193] Suresh KR, Niranjana HB, Jebaraj PM, Chowdiah MP. Tensile and wear properties of aluminum composites. *Wear* 2003;255:638–42
- [194] Kok M. Production and mechanical properties of Al₂O₃ particle-reinforced 2024 aluminium alloy composites. *Journal of Materials Processing Technology* 2005;161:381–7.
- [195] Hosking FM, Portillo FF, Wunderlin R, Mehrabian R. Composites of aluminium alloys: fabrication and wear behaviour. *Journal of Materials Science* 1982;17:477–98.
- [196] Yust CS, Allard LF. Wear characteristics of an alumina-silicon carbide whisker composite at temperatures to 800°C in air. *Tribology Transactions* 1989;32:331–8.
- [197] Kong H, Ashby MF. Wear mechanisms in brittle solids. *Acta Metallurgica et Materialia* 1992;40:2907–20.
- [198] Rice RW. Micromechanics of microstructural aspects of ceramic wear. *Proceedings of the 9th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings* 1985:940–58.
- [199] Winzer J, Weiler L, Pouquet J, Rödel J. Wear behaviour of interpenetrating alumina-copper composites. *Wear* 2011;271:2845–51.
- [200] Allazadeh MR, Balazsi C. Reinforced aluminum matrix composite application in friction material. *Recent Patents on Corrosion Science* 2013;3: 39–46
- [201] Naplocha K, Kaczmar JW. Wear mechanisms of fibre reinforced composite materials based on 2024 and 7075 aluminum alloys. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 2011;49:180–7.
- [202] Kevorkijan VM. The reactive infiltration of porous ceramic media by a molten aluminum alloy. *Composites Science and Technology* 1999;59:683–6.
- [203] Hammel EC, Ighodaro OL-R, Okoli OI. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. *Ceramics International* 2014;40:15351–70.