

Załącznik nr 2

Autoreferat

**przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych,
w szczególności określonych w art. 16 ust. 2
ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym
oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki**

dr inż. Marcin Chmielewski

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych,
Zakład Kompozytów Ceramiczno-Metalowych i Złączy

Warszawa, 2018

Spis treści

1. Imię i nazwisko	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Wskazanie osiągnięcia naukowego	3
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	3
4.2. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe	4
4.3. Omówienie celu naukowego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników	6
4.4. Omówienie możliwości wykorzystania przedstawionych wyników	37
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	40

1. Imię i nazwisko:

MARCIN CHMIELWSKI

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca oraz roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

doktor nauk technicznych w obszarze Inżynierii Materiałowej

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH, 2005

Tytuł rozprawy: *Wpływ składu chemicznego i granulometrycznego proszków Al_2O_3 i Cr na strukturę i wybrane właściwości materiałów gradientowych*

magister inżynier, specjalność: Projektowanie procesów materiałoozczędnych

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Wydział Inżynierii Produkcji, kierunek: Technologia Maszyn, 1999

Tytuł pracy magisterskiej: *Wykorzystanie plazmy w procesach nanoszenia gradientowych warstw wierzchnich*

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1999-2000 Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Zakład Ceramiki i Złączy, inżynier

2000-2006 Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Zakład Ceramiki i Złączy, asystent

2006-obecnie Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Zakład Kompozytów Ceramiczno-Metalowych i Złączy, adiunkt

2015-obecnie Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Zakład Kompozytów Ceramiczno-Metalowych i Złączy, pełniący obowiązki Kierownika Zakładu

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

Jako osiągnięcie naukowe w rozumieniu art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) wskazuję cykl 16 publikacji powiązanych tematycznie pod wspólnym tytułem:

„Czynniki umożliwiające kształtowanie właściwości materiałów kompozytowych o osnowie metalowej wzmacnianych fazą ceramiczną”.

4.2. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:

Publikacje stanowiące cykl prac „Czynniki umożliwiające kształtowanie właściwości materiałów kompozytowych o podstawie metalowej wzmacnianych fazą ceramiczną”	Procentowy udział habilitanta
MCH1. M.Chmielewski , K.Pietrzak: Processing, microstructure and mechanical properties of Al ₂ O ₃ -Cr nanocomposites, Journal of European Ceramic Society, 27(2-3) 1273-1279 2007. (IF = 1.58)	80%
MCH2. K.Pietrzak, D.Kaliński, M.Chmielewski : Interlayer of Al ₂ O ₃ -Cr functionally graded material for reduction of thermal stresses in alumina – heat resisting steel joints, Journal of European Ceramic Society, 27(2-3) 1281-1286 2007. (IF = 1.58)	50%
MCH3. M.Chmielewski , K.Pietrzak, D.Kaliński: Mechaniczna synteza proszków AlN-Cu z wykorzystaniem młynka planetarnego, Inżynieria Materiałowa, 5 483-488 2008.	75%
MCH4. M.Chmielewski , D.Kaliński, K.Pietrzak, W.Włosiński: Relationship between mixing conditions and properties of sintered 20AlN/80Cu composite materials, Archives of Metallurgy and Materials, 55(2) 579-585 2010. (IF = 0.262)	70%
MCH5. M.Chmielewski , W.Weglewski: Comparison of experimental and modelling results of thermal properties in Cu-AlN composite materials, Bulletin of the Polish Academy of Sciences - Technical Sciences, 61(2) 507-514 2013. (IF = 1.00)	75%
MCH6. M.Chmielewski , K.Pietrzak, A.Strojny-Nedza, B.Dubiel, A.Czyrska-Filemonowicz: Effect of rhenium addition on the strengthening of chromium-alumina composite materials, International Journal of Materials Research 105(2) 200-207 2014. (IF = 0.639)	60%
MCH7. M.Chmielewski , S.Nosewicz, K.Pietrzak, J.Rojek, A.Strojny-Nędzka, S.Mackiewicz, J.Dutkiewicz, Sintering behavior and mechanical properties of NiAl, Al ₂ O ₃ , and NiAl-Al ₂ O ₃ composites, Journal of Materials Engineering and Performance, 23 3875-3886 2014. (IF = 0.998)	50%
MCH8. M.Chmielewski , S.Nosewicz, J.Rojek, K.Pietrzak, S.Mackiewicz, B.Romelczyk, A study of densification and microstructure evolution during hot pressing of NiAl/Al ₂ O ₃ composite, Advanced Composite Materials, 24(1) 57-66 2015. (IF = 1.029)	50%
MCH9. M.Chmielewski , A.Piątkowska, Effect of rhenium addition on wear behaviour of Cr-Al ₂ O ₃ metal matrix composites, Journal of Materials Engineering and Performance, 24(5) 1871-1880 2015. (IF = 1.094)	80%
MCH10. M.Chmielewski , K.Pietrzak, M.Basista, W.Weglewski, Rhenium doped chromium-alumina composites for high-temperature applications, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 54 196-202 2016. (IF = 2.155)	70%
MCH11. M.Chmielewski , S.Nosewicz, L.Kurpaska, B.Romelczyk, Evolution of material properties during the sintering process of Cr-Re-Al ₂ O ₃ composites, Composites Part B, 98 88-96 2016. (IF = 4.727)	60%
MCH12. M.Chmielewski , S.Nosewicz, D.Jakubowska, M.Lewandowska, J.Mizera, J.Rojek, P.Bazarnik, The influence of sintering time on the microstructural properties of chromium-rhenium matrix composites, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 59 78-86 2016. (IF = 2.155)	50%

MCH13. M.Chmielewski , K.Pietrzak, Metal-ceramic functionally graded materials – manufacturing, characterization, application, Bulletin of the Polish Academy of Sciences - Technical Sciences, 64(1) 151-160 2016. (IF = 1.156)	80%
MCH14. M.Chmielewski , K.Pietrzak, A.Strojny-Nędza, D.Jarząbek, S.Nosewicz, Investigations of interface properties in copper-silicon carbide composites, Archives of Metallurgy and Materials, 62(2B) 1315-1318 2017. (IF = 0.571)	60%
MCH15. M.Chmielewski , K.Pietrzak, M.Teodorczyk, S.Nosewicz, D.Jarząbek, R.Zybała, P.Bazarnik, M.Lewandowska, A.Strojny-Nędza, Effect of metallic coating on the properties of copper-silicon carbide composites, Applied Surface Science, 421A 159-169 2017. (IF = 3.387)	60%
MCH16. M.Chmielewski , K.Pietrzak, A.Strojny-Nędza, K.Kaszycza, R.Zybała, P.Bazarnik, M.Lewandowska, S.Nosewicz, Microstructure and thermal properties of Cu-SiC composite materials depending on the sintering technique, Science of Sintering, 49 11-22 2017. (IF = 0.736)	60%

Sumaryczny Impact Factor (IF) ww. prac według listy *Journal Citation Reports* (JCR) zgodnie z rokiem opublikowania wynosi: **23,1**.

We wszystkich wymienionych w tabeli pracach byłem twórcą ich koncepcji oraz autorem scenariusza badań. Planowałem i kierowałem pracami technologicznymi mającymi na celu uzyskanie materiału do badań, których znaczna część została wykonana przeze mnie osobiście bądź z moim bezpośrednim udziałem. Ponadto kierowałem procesem powstawania publikacji, które przed opublikowaniem były przedmiotem dyskusji i konsultacji z pozostałymi współautorami. Byłem również odpowiedzialny za przygotowanie ostatecznych wersji manuskryptów z uwzględnieniem pytań i uwag recenzentów.

Kopie wymienionych prac stanowiących jednotematyczny zbiór publikacji wraz z oświadczeniami współautorów o ich udziale w procesie powstawania publikacji zamieszczono w Załączniku 5.

4.3. Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Motywacja podjęcia badań i ich cel naukowy

Zagadnienia związane z projektowaniem i wytwarzaniem nowych materiałów stanowią siłę napędową determinującą rozwój współczesnego świata. Wykorzystanie dostępnych zasobów materiałowych w ich naturalnej formie w sposób znaczący ograniczałoby możliwości ich stosowania w nowoczesnych rozwiązaniach praktycznych. Stąd od lat obserwuje się ciągły postęp w zakresie miniaturyzacji ściśle powiązany z wytwarzaniem i zastosowaniem nowych rozwiązań materiałowych. Szczególnie ważną grupę materiałów stanowią materiały kompozytowe, a wśród nich kompozyty metalowo-ceramiczne. Zgodnie z definicją „kompozyt” – to materiał wytworzony (nie występujący w środowisku naturalnym), składający z co najmniej dwóch składników, oddzielonych wyraźną granicą fazową, rozmieszczonych w sposób kontrolowany w całej objętości, posiadający właściwości unikatowe w stosunku do właściwości jego składników osobno. W praktyce przemysłowej można znaleźć wiele przykładów wykorzystania materiałów kompozytowych jako elementy konstrukcji np. łopatkę silników lotniczych, tarcze hamulcowe, poszycia kadłubów samolotów, elementy silników spalinowych (zawory, tłoki), wykładziny komór spalania w piecach energetycznych, itp.

Właściwości metalowo-ceramicznych materiałów kompozytowych zależą od rodzaju materiału osnowy i jego udziału objętościowego, a w głównej mierze od rodzaju, postaci, rozmiaru, orientacji oraz sposobu rozmieszczenia fazy wzmacniającej w kompozycie. Niemniej istotny wpływ odgrywa rodzaj i jakość połączenia w obszarze metal-ceramika (tzw. interfejsu). W przypadku kompozytów ceramika-metal możliwe są różne rodzaje połączenia tych dwóch faz. W literaturze przedmiotu można wyróżnić następujące przypadki: (i) połączenie mechaniczne, rzadko spotykane w materiałach kompozytowych, (ii) połączenie, które jest efektem zwilżania i częściowego tworzenia roztworów stałych, (iii) połączenie formowane w wyniku reakcji na granicy komponentów, (iv) podobnie jak (iii) z tą różnicą, że następuje zmiana składu chemicznego osnowy, (v) gdy wzmocnienie ma charakter tlenkowy, a połączenie jest efektem wytworzenia odmiennego tlenku w warstwie przejściowej. O jakości wszystkich wymienionych rodzajów połączeń, a tym samym o właściwościach samego kompozytu decyduje mechanizm formowania, może to być zatem połączenie mechaniczne, adhezyjne, dyfuzyjne czy też reakcyjne. Szczególnym przypadkiem materiałów kompozytowych są materiały gradientowe. Zgodnie ze swoją definicją materiały te charakteryzują się zmiennością właściwości wzdłuż jednego ze swoich wymiarów liniowych, na skutek ciągłej zmiany składu, morfologii bądź struktury. Jako gradient danej cechy (właściwości) materiału należy rozumieć systematyczne jej zmiany obserwowane wzdłuż kierunku decydującego o zachowaniu się materiału podczas jego eksploatacji. W efekcie można uzyskać np. materiał o wytrzymałej i twardej powierzchni zewnętrznej oraz plastycznym rdzeniu. Metalowo-ceramiczne materiały gradientowe znajdują duże zastosowanie przy wytwarzaniu m.in. narzędzi o podwyższonej odporności na pękanie, wysokotemperaturowych komponentów o podwyższonej odporności na ścieranie i utlenianie do zastosowań w automatyce i lotnictwie, lekkich materiałów o wysokiej sprawności balistycznej np. amunicja, itp.

W swojej pracy koncentrowałem się nad wytwarzaniem różnych materiałów kompozytowych w oparciu o techniki spiekania proszków. Wszystkie rozpatrywane zagadnienia dotyczą procesów zachodzących w fazie stałej, z wykluczeniem spiekania w obecności cieczy. Wyniki przedstawione w zebranych cyklu publikacji dotyczą następujących grup materiałów:

- kompozyty o osnowie chromu z dodatkiem tlenku glinu, w tym w postaci nanoproszku, spiekane swobodnie lub pod ciśnieniem,
- kompozyty Cr-Al₂O₃ z dodatkiem modyfikującym właściwości osnowy w postaci proszku renu, spiekane pod ciśnieniem oraz natryskiwane plazmowo,
- kompozyty o osnowie miedzianej z dodatkiem azotku glinu o różnym udziale fazy ceramicznej, spiekane pod ciśnieniem oraz prasowane na gorąco,
- kompozyty o osnowie z aluminidku niklu (NiAl) z dodatkiem tlenku glinu spiekane pod ciśnieniem,
- kompozyty o osnowie miedzianej wzmocnione fazą ceramiczną w postaci węgla krzemu, którego powierzchnię modyfikowano cienką warstwą metali (Cr, Ti, W), wytwarzane technikami spiekania pod ciśnieniem (ang. *Hot Pressing*) oraz spiekania wspomaganego przepływem prądu elektrycznego (ang. *Spark Plasma Sintering*).

Dla wybranych grup materiałowych wytworzone zostały również materiały gradientowe, zaprojektowane pod kątem ich wykorzystania w rzeczywistych rozwiązaniach praktycznych.

Jednak droga jaką musi przejść materiał, aby mógł znaleźć swoje miejsce w konkretnej aplikacji jest długa i skomplikowana. Wiąże się to z koniecznością zaprojektowania odpowiedniej kompozycji materiałowej, opracowania optymalnych warunków wytwarzania, charakteryzacji ich struktury i kluczowych właściwości, a ostatecznie czaso- i kosztochłonnych testów aplikacyjnych. Każdy przypadek należy traktować indywidualnie, co wynika z wachlarza trudności jakie można napotkać na poszczególnych etapach procesu wytwórczego. O końcowym efekcie decyduje szereg czynników związanych zarówno z samym materiałem (traktowanym jako zbiór komponentów go tworzących), zjawiskami towarzyszącymi jego formowaniu, jak i innymi czynnikami zewnętrznymi (materiały dodatkowe, procesy z zakresu obróbki termicznej, rzeczywiste środowisko pracy i inne), które wpływają na określenie przydatności opracowanych tworzyw.

Wyniki prowadzonych przeze mnie badań dotyczących wytwarzania i charakteryzacji metalowo-ceramicznych materiałów kompozytowych zebrano w jednotematyczny cykl publikacji mojego autorstwa lub współautorstwa zatytułowany: „**Czynniki umożliwiające kształtowanie właściwości materiałów kompozytowych o osnowie metalowej wzmocnianych fazą ceramiczną**”. Przedstawiony zbiór publikacji o charakterze naukowym dotyczy zagadnień związanych z wytwarzaniem materiałów kompozytowych, zjawiskami towarzyszącymi procesom ich zagęszczania, procesami mającymi na celu optymalizację ich właściwości, jak i obejmuje szeroką charakteryzację struktury oraz właściwości użytecznych z punktu widzenia możliwych aplikacji. W pracach tych oparto się o różne systemy materiałowe, tak aby zweryfikować i zunifikować tezy szczegółowe na ogół zaawansowanych materiałów wielofazowych. Jako cele nadrzędne w przypadku wytwarzania materiałów złożonych technikami metalurgii proszków określono:

- uzyskanie jednorodnego (kompozyty) lub kontrolowanego (materiały z gradientem składu) rozmieszczenia fazy wzmocniającej w osnowie,
- ograniczenie bądź wyeliminowanie porowatości resztkowej w strukturze kompozytów po procesie spiekania,
- uzyskanie trwałego połączenia na granicy metal-ceramika.

Przedstawiony cykl tematyczny poświęcony wytwarzaniu i charakteryzacji metalowo-ceramicznych materiałów kompozytowych zawiera w sobie trzy grupy czynników, którymi można sterować pod kątem optymalizacji ich struktury i właściwości. Pierwsza grupa dotyczy wpływu czynników związanych z morfologią komponentów stanowiących materiał wyjściowy dla uzyskania

materiałów kompozytowych. Wśród nich można wymienić: ilość, kształt, rodzaj oraz postać (proszki, włókna) fazy wzmacniającej, a także wielkość stosowanych materiałów oraz ich powierzchnię właściwą. W tym przypadku na ostateczne właściwości materiału wpływamy już na etapie przygotowawczym cyklu technologicznego. Znajomość wpływu poszczególnych czynników pozwala w sposób świadomy dążyć do uzyskania materiału o jak najkorzystniejszych (z punktu widzenia przewidywanego zastosowania) właściwościach. W grupie tej należy uwzględnić również zmiany jakim poddawany jest materiał wsadowy na etapie przygotowania mieszanin np. proszków metali i ceramiki. W trakcie tego procesu możliwe są zmiany w morfologii proszków, a nierzadko wielogodzinne procesy mieszania/mielenia niewątpliwie mogą prowadzić do istotnego zróżnicowania parametrów geometrycznych lub składu chemicznego w zależności od warunków procesu. Druga grupa czynników związana jest z metodą oraz parametrami technologicznymi procesu otrzymywania materiałów kompozytowych. W przypadku metalurgii proszków, najczęściej stosowanej do otrzymywania kompozytów, można wyróżnić szereg metod: spiekanie swobodne, spiekanie pod ciśnieniem, spiekanie z udziałem ciśnienia izostaticznego, spiekanie wspomagane przepływem prądu elektrycznego, wyciskanie na gorąco, itd. Każdą z tych technik opisuje określony zestaw parametrów technologicznych, który umożliwia sterowanie procesem zagęszczania oraz zjawiskami towarzyszącymi spiekaniu materiałów. Temperatura spiekania, czas, ciśnienie prasowania, rodzaj atmosfery ochronnej, szybkość nagrzewania i studzenia to najważniejsze z czynników, które wpływają na jakość uzyskiwanych materiałów. Modyfikując odpowiednie z nich można optymalizować proces technologiczny pod kątem uzyskania materiału o założonej strukturze, a przez to o najkorzystniejszych właściwościach. Trzecia grupa czynników wiąże się z wprowadzeniem do kompozytu materiałów dodatkowych. W tym przypadku możliwe jest wprowadzanie dodatków do osnowy bądź modyfikacja powierzchni fazy wzmacniającej. Takie działania powinny skutkować umocnieniem materiału lub poprawą jakości połączenia na granicy metal-ceramika.

Poniżej przedstawiono najważniejsze wyniki badań dotyczące wpływu poszczególnych czynników, umożliwiających sterowanie właściwościami dla wybranych przykładów metalowo-ceramicznych materiałów kompozytowych.

Osiągnięte wyniki badań własnych

Proces spiekania można zdefiniować w następujący sposób: „*Spiekanie to proces cieplny mający na celu łączenie luźnych cząstek proszku w spójną strukturę, w wyniku mechanizmów transportu masy, zachodzących zazwyczaj w skali atomowej; spiekanie cząstek prowadzi do zwiększenia wytrzymałości oraz zmniejszenia energii swobodnej badanego układu*” [1]. Spiekanie jest więc złożonym procesem fizycznym i chemicznym, aktywowanym termicznie, który zachodzi w podwyższonej temperaturze. W przypadku spiekania materiałów jednofazowych istnieje określona ilość czynników wpływających na postęp spiekania. Ich liczba oraz stopień złożoności oddziaływania na przebieg procesu znacząco rośnie dla materiałów wielofazowych. Poznanie i zrozumienie zależności łączących zjawiska towarzyszące spiekaniu z jego efektami stanowi niezwykle istotną wiedzę umożliwiającą projektowanie materiałów zaawansowanych.

Wstępnie zagęszczone mechanicznie lub luźno zasypane proszki poddawane są procesowi wygrzewania w wysokiej temperaturze, w której następują aktywowane cieplnie zjawiska transportu masy. Siłą napędową procesów transportu masy w trakcie spiekania są naprężenia występujące w miejscach styku cząstek, będące skutkiem małych wartości promieni krzywizny powierzchni formującej się w obrębie szyjki. Gradienty naprężeń pomiędzy przypowierzchniową warstwą cząstek a przypowierzchniową warstwą szyjki oraz na przekroju szyjki są przyczyną transportu masy [2].

W zakresie wysokich temperatur, kiedy na skutek dyfuzji ruchliwość atomów jest duża, obserwuje się zwiększenie powierzchni styku w czasie [3]. Miarę postępu spiekania określają dwa zjawiska [4]:

- powiększenie przekroju szyjki międzyziarnowej,
- zbliżanie środków dwu sąsiednich ziaren.

Zwiększenie powierzchni styku możliwe jest na skutek działania mechanizmów transportu masy, do których zalicza się: (i) lepkościowe płynięcie, (ii) dyfuzja objętościowa, (iii) mechanizm dyfuzji powierzchniowej, (iv) przenoszenie masy przez fazę gazową. Każdy z nich ma inną dynamikę, zależy od rodzaju materiału oraz warunków procesu. Niezależnie od tego odpowiednie dobór czynników powinien zapewnić uzyskanie materiału, który będzie spełniał założone właściwości. Poniżej przedstawiono znaczenie wybranych czynników na podstawie przeprowadzanych prac własnych.

Czynniki związane z właściwościami komponentów

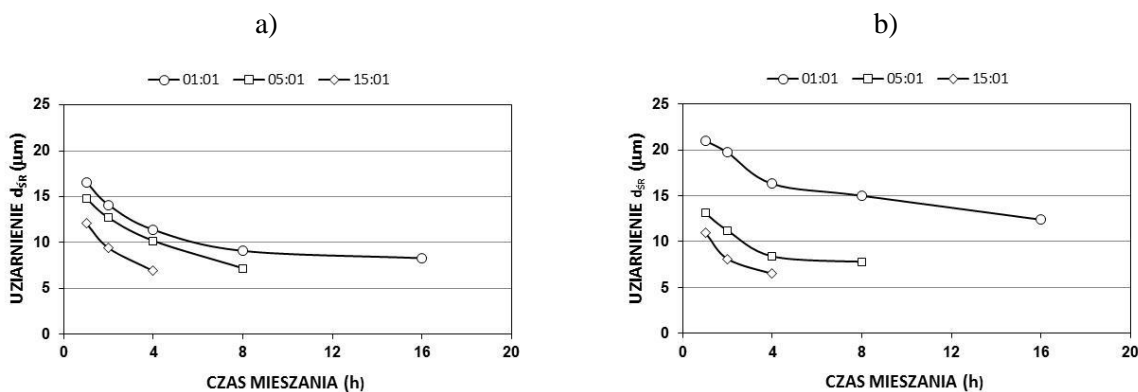
Przed przystąpieniem do procesu spiekania niezbędnym zabiegiem technologicznym jest odpowiednie przygotowanie mieszanin stosowanych proszków. W zależności od stosowanych urządzeń mielących istnieje szereg metod umożliwiających wytworzenie mieszanin (mieszanie w młynach kulowych, mieszanie w młynach wibracyjnych, mieszanie w attritorze, mieszanie z dodatkiem środków poślizgowych, na sucho lub mokro, itp.). Niezależnie od stosowanej metody nadrzędnym celem procesu jest uzyskanie odpowiedniego (jednorodnego) rozmieszczenie składników kompozytu w mieszance. Jednorodność, jako cecha jest właściwością struktury materiału, która objawia się w postaci mało istotnych statystycznie różnic, zarejestrowanych w różnych miejscach badanego materiału [5].

Zarówno z teoretycznego, jak i praktycznego (technologicznego) punktu widzenia, poza takimi zagadnieniami jak podstawy procesów fizycznych i chemicznych towarzyszących procesowi formowania warstw przejściowych na granicy faz, uwarunkowanymi termodynamiką procesu, właściwościami fazy ceramicznej i metalicznej, bardzo istotnym problemem jest zrozumienie wpływu przygotowania mieszanin proszków na właściwości otrzymywanych spieków. Technika mieszania determinuje wielkość, kształt i równomierność rozkładu poszczególnych faz, a równocześnie może prowadzić do powstawania nowych faz, co może być zarówno zjawiskiem pozytywnym, jak i negatywnym. Jedną z popularnych metod otrzymywania metalowo-ceramicznych proszków kompozytowych jest proces mechanicznej syntezy (ang. *mechanical alloying*) opracowany w latach 60-tych ubiegłego stulecia przez J.S. Benjamina [6]. Pomimo tego, że technika mechanicznej syntezy stosowana jest od wielu lat, to za każdym razem jej zastosowanie w odniesieniu do nowej pary materiałów wymaga szeregu prac eksperymentalnych, uwzględniających morfologię proszków i ich właściwości. Proces mechanicznej syntezy jest zależny od wielu, często powiązanych ze sobą czynników, wśród których należy wymienić m.in.: rodzaj stosowanego młynka, materiał wykładziny młynka oraz kulek, stosunek wagowy kulek do proszku, czas i prędkość mieszania, rodzaj stosowanej atmosfery oraz temperaturę w jakiej proces mieszania zachodzi [7].

W pracy [MCH3] analizowano wpływ warunków procesu mieszania na mikrostrukturę oraz właściwości proszków. Analiza wpływu poszczególnych czynników na właściwości uzyskiwanych proszków pozwala optymalizować proces mieszania pod kątem uzyskiwania materiałów o najlepszym zagęszczeniu, co było przedmiotem badania w pracy [MCH4] oraz najkorzystniejszych właściwościach cieplnych [MCH5].

Kluczowym zagadnieniem dla uzyskania jednorodnego rozmieszczenia fazy wzmacniającej w osnowie kompozytu jest dostarczenie odpowiedniej energii, umożliwiającej odpowiednie zdyspergowanie materiału. Energia kinetyczna ruchu obrotowego zależy od prędkości oraz masy wsadu, rozumianej jako sumę masy kulek mielących oraz samego proszku. W praktyce wykorzystywany jest tzw. *ball-to-powder ratio* (BPR), określający wagowy stosunek kulek do proszku. Im wyższe są prędkość obrotowa młynka i współczynnik BPR, tym wyższa jest energia dostarczana do proszku i szybkość przetwarzania materiału rośnie. Teoretycznie zatem powinno stosować się wysokie prędkości obrotowe w celu uzyskania sproszkowanego materiału o odpowiedniej strukturze w maksymalnie skróconym czasie trwania procesu. Jednak istnieją ograniczenia, które należy uwzględnić na etapie projektowania procesu technologicznego. Pierwszym z nich jest sama konstrukcja urządzenia mielącego, ograniczająca prędkość maksymalną, możliwą do wykorzystania. W przypadku młynów kulowych energia dostarczona do elementów mielących w wyniku ruchu obrotowego młynka jest przekazywana do materiału mielącego w wyniku serii następujących po sobie zderzeń. Powyżej pewnej prędkości krytycznej, elementy mielące nie będą przemieszczać się w komorze, przez co proces ich kolizji z cząstkami proszku zostanie zatrzymany. Zderzeniom towarzyszy wydzielanie się energii cieplnej, co prowadzi do wzrostu temperatury w komorze mielącej. Takie zmiany mogą mieć wpływ na końcowy efekt procesu mieszania. W podwyższonej temperaturze może dochodzić do chemicznych oddziaływań (np. na drodze dyfuzji) pomiędzy składnikami w określonej atmosferze procesu. Zmiany te mogą prowadzić do pożądanych zachowań (procesów), na przykład dla wytworzenia czy modyfikacji stopów. Jednak w przypadku roztworów czy też faz metastabilnych wyższa temperatura może prowadzić do nieodwracalnych zmian w strukturze materiału. Dodatkowo należy uwzględnić oddziaływanie materiału mielonego z wykładziną młynka czy materiałem, z którego wykonano elementy mielące oraz atmosferą, w jakiej proces przebiega (np. utlenianie wsadu).

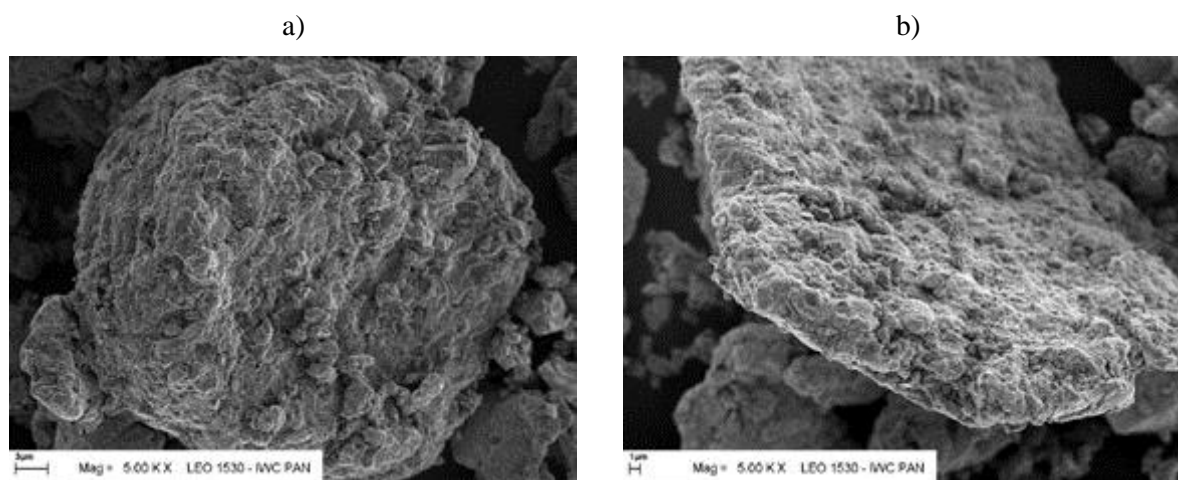
Analizę wpływu prędkości obrotowej, czasu mieszania oraz wielkości współczynnika BPR prowadzono na przykładzie proszków miedzi i azotku glinu [MCH3]. Ustalono kształt i średnią wielkość ziaren proszków Cu ($d=19,2 \mu\text{m}$) i AlN ($d=2,8 \mu\text{m}$) w stanie przed mieleniem. Analizowano zmiany uziarnienia i morfologię mieszanin proszków w funkcji parametrów procesu (prędkość obrotowa $\omega=100\div 200$ obr/min, współczynnik BPR w zakresie od 1:1 do 15:1, czas mieszania $t=1\div 16$ h). Na rysunku 1 przedstawiono zmiany uziarnienia mieszaniny proszków wraz ze zmianą parametrów procesu.



Rys. 1. Zmiany uziarnienia mieszaniny proszków Cu-20%AlN w funkcji parametrów procesu mieszania: a) $\omega_1=100$ obr/min, b) $\omega_2=200$ obr/min.

Na podstawie obserwacji mikrostrukturalnych stwierdzono, że w początkowej fazie procesu mieszania następuje nieznaczny wzrost średniej wielkości ziaren na skutek zgrzewania się poszczególnych ziaren pomiędzy sobą. W dalszych etapach charakterystyczny jest spadek uziarnienia proszków na skutek łamania ziaren oraz ujednorodnienia proszku w całej objętości. Przeprowadzone badania z wykorzystaniem elektronowej mikroskopii skaningowej wykazały, że w przypadku niskiej energii procesu mieszania proces homogenizacji zachodzi w bardzo ograniczonym zakresie. W strukturze można wyodrębnić pojedyncze ziarna kompozytowe już w początkowej fazie mieszania, jednak ich liczba nie zwiększa się znacząco wraz z czasem trwania procesu. Proszek fazy ceramicznej tworzy aglomeraty, co może niekorzystnie wpływać na właściwości gotowego materiału. Wzrost energii mieszania na skutek zwiększenia udziału kulek mielących oraz prędkości obrotowej prowadzi do znacznego wzrostu liczby ziaren kompozytowych. Oba wymienione czynniki wpływają na czas potrzebny do uzyskania ujednorodnionej mieszaniny, im są wyższe, tym wymagany czas jest krótszy. Jednocześnie stwierdzono, że wyższa prędkość obrotowa prowadzi do wzrostu temperatury wewnątrz pojemnika, co skutkuje utlenianiem powierzchni miedzi, mogących prowadzić do pogorszenia właściwości materiału po procesie spiekania. W celu uniknięcia tych niekorzystnych zmian możliwe jest prowadzenie procesu mieszania w atmosferze ochronnej np. azotu, bądź poddanie uzyskanej mieszaniny proszków dodatkowemu procesowi wygrzewania w atmosferze redukującej.

Zmiany morfologii mieszanin proszków Cu-AlN w zależności od parametrów procesu mieszania przedstawiono w pracy [MCH4]. Przykładowe obrazy proszków przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Obrazy SEM mieszaniny proszku Cu-20%AlN po procesie mieszania: a) prędkość obrotowa $\omega_1=100$ obr/min, BPR 5:1, czas $t=1h$, b) prędkość obrotowa $\omega_2=200$ obr/min, BPR 5:1, czas $t=1h$.

Parametry procesu mieszania wpływają w sposób zdecydowany na szybkość i charakter zmian w strukturze proszku. W przypadku stosowania niskich energii mieszania kształt ziaren miedzi stanowiącej plastyczną osnowę kompozytu nie ulega zmianom, pozostają one zbliżone do kształtu sferycznego. Jednocześnie zaobserwowano, że ziarna azotku glinu układają się na powierzchni ziaren miedzi, w skrajnych przypadkach nie są związane z osnową i występują jako luźne pojedyncze ziarna proszku. Zwiększenie energii powoduje plastyczne odkształcenia ziaren, a w wyniku oddziaływania z elementami mielącymi są one łamane. W wyniku tego procesu pojawiają się ostre krawędzie, a ziarna przybierają kształt płatków. Niezwykle ważnym aspektem tego procesu jest mechaniczne związanie ziaren ceramiki z miedzią, przez co uzyskuje się jej odpowiednie rozmieszczenie w całej objętości.

Wylimitowanie skupisk proszku ceramicznego powinno prowadzić do ograniczenia porowatości resztkowej w materiale po spiekaniu.

Jest to szczególnie istotne w przypadku, gdy spiekane materiały znacząco różnią się temperaturą topnienia, co bezpośrednio wiąże się z temperaturą spiekania. W pracy [MCH5] zaprezentowano wyniki zagęszczania mieszanin proszków Cu-AlN o różnej zawartości fazy ceramicznej techniką prasowania na gorąco. Mieszaniny proszków spiekano w próżni (10^{-3} Tr) w temperaturze 600°C w czasie 30 min, stosując ciśnienie 415 MPa.

Tabela 1. Gęstość i przewodność cieplna kompozytów Cu-AlN prasowanych na gorąco.

Materiał (%obj.)	Gęstość teoretyczna (g/cm ³)	Gęstość zmierzona (g/cm ³)	Gęstość względna (%)	Przewodność cieplna (W/mK)
90Cu-10AlN	8,38	8,27	98,6	304,45
80Cu-20AlN	7,81	7,69	98,4	238,75
70Cu-30AlN	7,23	7,08	97,9	223,36
60Cu-40AlN	6,66	6,45	96,9	164,40

Kompozyty otrzymywane z proszków mieszanych przy wykorzystaniu wyższej energii charakteryzowały się wyższą gęstością względną, co przekładało się na uzyskanie odpowiednio wyższych wartości przewodności cieplnej. Jest to efektem lepszego rozmieszczenia ceramiki w miedzianej osnowie.

Jak widać z przedstawionej Tabeli 1 o właściwościach materiału decyduje udział poszczególnych komponentów (materiału osnowy i wzmocnienia). Dla kompozytów składających się z metali i ceramiki, zasadniczo różniących się temperaturą spiekania, obserwuje się wzrost udziału porów w strukturze wraz ze wzrostem udziału fazy ceramicznej. Uzyskanie struktury perkolacyjnej, w której poszczególne ziarna ceramiki stanowią pojedyncze wtrącenia otoczone materiałem osnowy jest niezwykle trudne. W takich przypadkach faza ceramiczna tworzy skupiska, a pomiędzy poszczególnymi ziarnami jedynie w ograniczonym zakresie może dochodzić do zmian o charakterze dyfuzyjnym (szybkość dyfuzji zależy od temperatury). Efektem tego jest obserwowana nieciągłość struktury w tych obszarach. Ma to swoje odzwierciedlenie we właściwościach materiału. Można stwierdzić zatem, że dla określonych warunków procesu spiekania istnieje pewna graniczna zawartość fazy wzmacniającej pozwalająca w sposób synergiczny wykorzystać potencjał stosowanych komponentów. Zatem dobór ilości składników stanowi część procesu projektowania materiału i musi uwzględniać (przewidywać) oczekiwania w stosunku do kompozytu z punktu widzenia planowanych zastosowań.

Kolejnym niezwykle ważnym parametrem w równaniach kinetycznych jest rozmiar ziaren. Można stwierdzić, że postęp spiekania jest bezpośrednio uzależniony od wyjściowego uziarnienia proszków. Przy rozpatrywaniu wpływu wymiaru cząstek na kinetykę spiekania istotne są [3]:

- zależność czasu spiekania, potrzebnego do osiągnięcia określonego zagęszczenia materiału, od liniowego wymiaru cząstek przy danym mechanizmie przenoszenia masy w obszarze strefy styku,
- zmiana udziału mechanizmów spiekania ze zmianą liniowego wymiaru cząstek.

Teoretycznie można stwierdzić, że czas potrzebny do osiągnięcia określonego stopnia zagęszczenia materiału przy danym mechanizmie procesu spiekania zwiększa się ze wzrostem

liniowego wymiaru cząstek. W przypadku spiekania dwóch różnych proszków o średniej wielkości ziarna R_1 i R_2 czas potrzebny do osiągnięcia stopnia zagęszczenia x wynosi odpowiednio t_1 i t_2 . Herring zaproponował następującą zależność (tzw. prawo wymiarów Herringa) (1):

$$t_2 = k^h \cdot t_1 \quad (1)$$

gdzie: t – czas spiekania, k – stała geometryczna ($k=R_1/R_2$), $R_{i=1,2}$ – średnia wielkość spiekanych cząstek, h – współczynnik zależny od mechanizmu spiekania, $1,2$ – indeksy.

Wielkość h przyjmuje wartość w zależności od mechanizmu przenoszenia masy, a mianowicie: $h=1$ – lepkościowe płynięcie, $h=2$ – przenoszenie przez fazę gazową, $h=3$ – dyfuzja objętościowa, $h=4$ – dyfuzja powierzchniowa oraz po granicach międzyziarnowych [4]. Jeżeli zatem dwa wyjściowe proszki różnią się uziarnieniem, to stosunek czasów potrzebnych do uzyskania tego samego stopnia postępu spiekania (stopnia spieczenia, skurczu) jest proporcjonalny do stosunku średnich rozmiarów ziaren w potęgze zależnej od mechanizmu przenoszenia masy.

Z kształtem i rozmiarem cząstek jest nierozłącznie związany kolejny ważny parametr charakteryzujący proszek, zwany powierzchnią właściwą. Powierzchnia właściwa proszku jest stosunkiem powierzchni swobodnej wszystkich cząstek zbioru do łącznej ich masy. Z powierzchnią wiąże się energia swobodna, podwyższona w stosunku do wnętrza materiału, na skutek m.in. większego stężenia defektów strukturalnych. Dążność każdego układu do możliwie najmniejszej energii całkowitej jest siłą napędową procesu spiekania. Ogólna zasada mówi, że im większa jest powierzchnia właściwa, tym procesy dyfuzyjne przebiegają szybciej. Ma to ścisły związek z ilością styków pomiędzy poszczególnymi ziarnami, a co za tym idzie kinetyki tworzenia się szybek międzyziarnowych stanowiących swoiste kanały transportu masy.

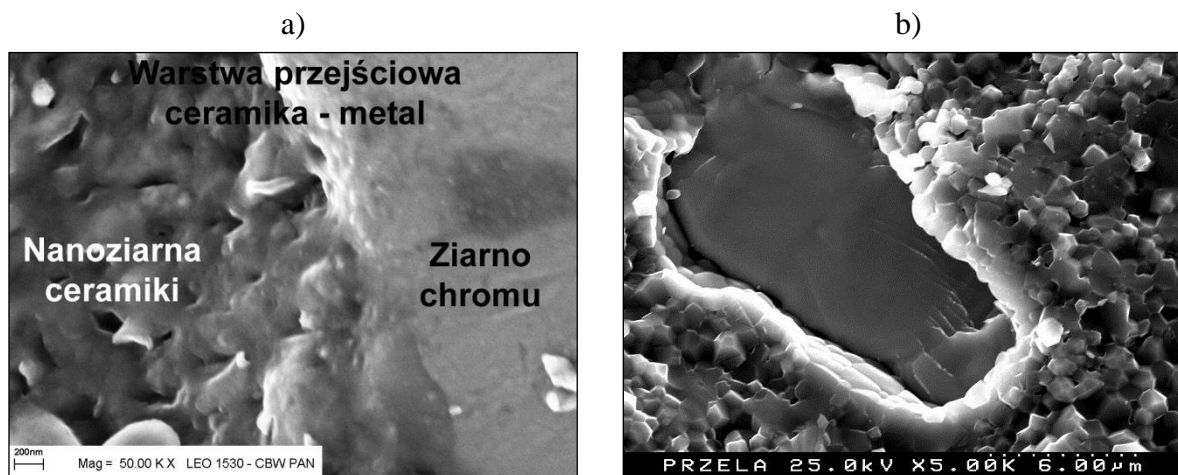
Jak zatem w praktyce przekłada się możliwość wykorzystania mniejszych cząstek (np. w skali nano) na strukturę i właściwości materiałów kompozytowych badano w pracy [MCH1] porównując wyniki z danymi przedstawionymi w publikacji [8]. Na przykładzie kompozytów Cr-Al₂O₃ określono zależność pomiędzy wielkością proszku ceramicznego a właściwościami spieków otrzymywanych w identycznych warunkach technologicznych stosując technikę spiekania pod ciśnieniem. Porównano dwie granulacje proszku tlenku glinu: (i) nanoproszek o średnim uziarnieniu 80 nm oraz (ii) mikoproszek o średniej wielkości ziaren 1 µm. Próby spiekania prowadzono w matrycy grafitowej w temperaturze 1400°C stosując ciśnienie 30 MPa, a czas przetrzymania w temperaturze maksymalnej wynosił 60 min. Badano kompozyty o następujących objętościowych udziałach składników wyjściowych: 75% Cr – 25% Al₂O₃, 50% Cr – 50% Al₂O₃ oraz 25% Cr – 75% Al₂O₃.

Tabela 2. Gęstość i twardość kompozytów Cr-Al₂O₃ prasowanych na gorąco.

Udział objętościowy (% obj.)	Rodzaj proszku	Gęstość teoretyczna (g/cm ³)	Gęstość (g/cm ³)	Gęstość względna (%)	Twardość HV ₁₀ (GPa)
25% Al ₂ O ₃ – 75% Cr	MICRO	6,38	6,28	98,4	2,7
	NANO		6,31	98,8	2,8
50% Al ₂ O ₃ – 50% Cr	MICRO	5,58	5,41	96,9	4,6
	NANO		5,44	97,5	5,3
75% Al ₂ O ₃ – 25% Cr	MICRO	4,78	4,61	96,5	8,3
	NANO		4,64	97,2	9,1

Dla obu badanych rodzajów kompozytu stwierdzono obecność porowatości w obszarze fazy ceramicznej. Mniejsza ilość porów występuje w przypadku spiekania kompozytów zawierających nanoprośzek tlenku glinu. Wynika to ze zwiększonej liczby styków międzyziarnowych pomiędzy nanocząstkami Al_2O_3 , przez co w określonych warunkach termodynamicznych zwiększa się liczba kanałów dyfuzji i rośnie szybkość transportu masy. Zatem w określonej jednostce czasu stopień zagęszczenia materiału będzie większy. Istotną obserwacją był znaczny rozrost ziaren nanoprośzku Al_2O_3 z początkowych 80 nm do około 200 nm po procesie spiekania.

Ilość pustych przestrzeni w materiale wpływa na jego właściwości (np. twardość – Tabela 2). Pewnym zmianom ulegają również mechanizmy zniszczenia materiału. Obserwacje powierzchni przelomów po próbie zginania trójpunktowego kompozytów wykazały niewielkie różnice w przebiegu pęknięcia. W przypadku kompozytów zawierających większe ziarna tlenku glinu (i większą porowatość) pęknięcie materiału następowało głównie poprzez obszary ceramiki, a także lokalnie na granicy metal-ceramika. Zastosowanie nanoprośzku spowodowało poprawę wytrzymałości zarówno połączeń ziaren tlenku glinu, jak i wzrost wytrzymałości interfejsu metal-ceramika, którego strukturę przedstawiono na rys. 3a. Poprawa wytrzymałości interfejsu związana jest z dyfuzją atomów chromu do ceramiki. Stąd w strukturze zaobserwowano zniszczenie poprzez ziarna chromu – rys. 3b.



Rys. 3. Struktura interfejsu metal-ceramika (a) oraz obraz powierzchni przelomu kompozytu zawierającego nanoprośzek tlenku glinu (b).

Przedstawione wyniki badań jednoznacznie wskazują jak istotna jest preparatyka materiałów wyjściowych. Wybór materiałów wyjściowych oraz ich dalsze przetwórstwo w wyniku procesów mieszania w sposób znaczący oddziałuje na uzyskiwany efekt końcowy. Kształtowanie geometrii układu, rozumianej jako zbiór parametrów opisujących zarówno wielkość i kształt zbioru ziaren tworzących mieszaninę, a także odpowiednie rozmieszczenie fazy wzmacniającej poprzez mechaniczne oddziaływanie w urządzeniu mielącym, pozwala już na wstępnym etapie procesu technologicznego wpływać na oczekiwane właściwości materiału kompozytowego.

Czynniki związane z procesem wytwarzania kompozytów

Jak wspomniano wcześniej spiekanie jest procesem aktywowanym termicznie, zachodzącym w podwyższonej temperaturze, w wyniku którego luźne cząstki przekształcają się w lity materiał. Miarę postępu spiekania określają dwa zjawiska: powiększenie przekroju szyjki międzyziarnowej oraz zbliżanie środków dwu sąsiednich ziaren. Natomiast wymiernym efektem tych zjawisk jest wzrost gęstości materiału, definiowanej jako stosunek masy do jednostki objętości. W literaturze można znaleźć wiele przykładów opisujących zależność zmiany gęstości w funkcji czasu spiekania, który jest jednym z najważniejszych parametrów procesu. Opis tych zależności przedstawiany jest w postaci równań kinetycznych np. [9]:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{\eta(T)} \cdot [p + \sigma(r)] \quad (2)$$

gdzie: ρ – gęstość materiału, t – czas, T – temperatura, p – ciśnienie, η – lepkość, σ – naprężenia występujące w szyjce o promieniu r .

Na podstawie tej zależności widać wyraźnie, że zagęszczenia materiału jest bezpośrednią funkcją temperatury T i czasu spiekania t . Wśród pozostałych czynników ważną rolę odgrywają: (i) ciśnienie p , towarzyszące procesowi przegrupowania cząstek, (ii) szybkość grzania i studzenia, wywołujące lokalne gradienty temperatur, (iii) rodzaj atmosfery. Ilość parametrów oraz sposób ich oddziaływania na materiał zależna jest od stosowanej metody procesu spiekania. Do najpopularniejszych metod zalicza się: spiekania swobodne, prasowanie na gorąco (ang. *Hot Pressing*), spiekanie izostatyczne (ang. *Hot Isostatic Pressing*), spiekanie wspomagane przepływem prądu (ang. *Spark Plasma Sintering*), spiekanie mikrofalowe (ang. *Microwave Sintering*), etc. Jednak we wszystkich wymienionych kluczową rolę odgrywa temperatura procesu.

Temperatura spiekania jest uzależniona od właściwości fizykochemicznych spiekanych proszków, stopnia rozdrobnienia i kształtu cząstek proszku oraz czasu spiekania. W przypadku układów jednoskładnikowych zazwyczaj stosuje się temperaturę z zakresu 0,6÷0,8 temperatury topnienia.

Stosowana w danym procesie maksymalna temperatura spiekania powinna zapewnić zakończenie procesów zagęszczania i uzyskania przez wyrób wymaganych właściwości użytkowych w ekonomicznie uzasadnionym czasie. Charakter zjawisk fizykochemicznych związanych z procesami transportu masy podczas spiekania zależy od temperatury. Dla wszystkich procesów dyfuzyjnych o zależności ich szybkości od temperatury decydują odpowiednie współczynniki dyfuzji, które dla fazy stałej są wykładniczą funkcją temperatury [3]:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_d}{kT}} \quad (3),$$

gdzie: D – współczynnikiem proporcjonalności dyfuzji, D_0 – maksymalny współczynnikiem proporcjonalności dyfuzji, E_d – energia aktywacji dyfuzji, k – stała Boltzmana, T – temperatura.

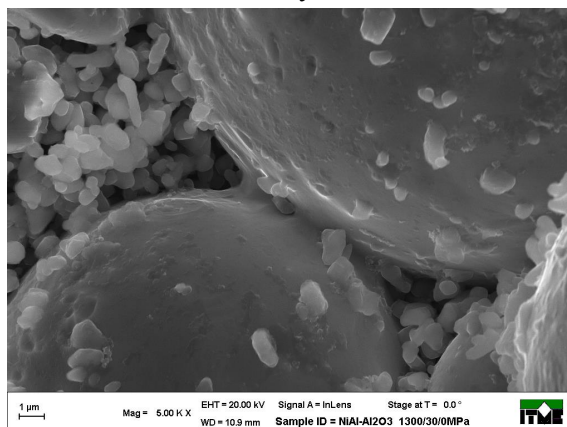
Dla procesów dyfuzji można przyjąć, że dominującym strumieniem dyfuzji jest ten, dla którego współczynnik dyfuzji jest najwyższy w danej temperaturze, a to z kolei zależy od energii aktywacji dyfuzji. Dla trzech podstawowych procesów dyfuzyjnych: dyfuzji po swobodnych powierzchniach, dyfuzji po granicach międzyziarnowych oraz dyfuzji objętościowej, odpowiednie energie aktywacji E_d^{pow} , E_d^{gr} i E_d^{obj} spełniają zależność (4):

$$E_d^{\text{pow}} < E_d^{\text{gr}} < E_d^{\text{obj}} \quad (4).$$

W rezultacie w niskich temperaturach, masa jest przenoszona głównie po swobodnych powierzchniach, a w wysokich, decydującą rolę odgrywa mechanizm dyfuzji objętościowej.

Analizę wpływu temperatury na strukturę i właściwości materiałów prowadzono w pracy [MCH8] na przykładzie kompozytu NiAl-Al₂O₃, a wraz z uwzględnieniem spiekania czystych składników w pracy [MCH7].

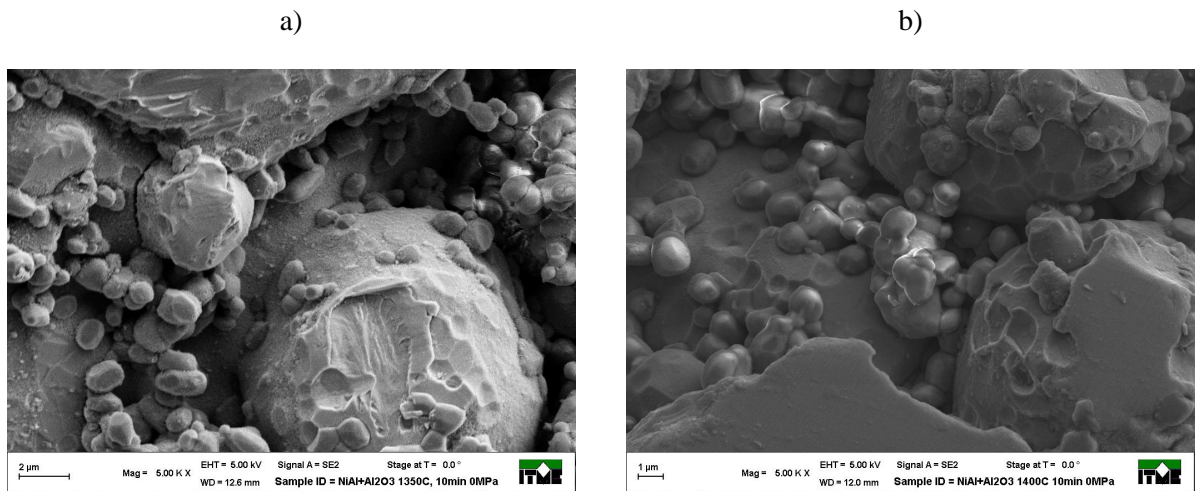
Generalnie, celem procesu spiekania jest przekształcenie luźnych ziaren proszku w materiał o zwartej i wytrzymałej strukturze. W procesie zagęszczania można określić pewne typowe etapy, takie jak: kontakty adhezyjne ziaren, przegrupowania ziaren w celu zwiększania ich upakowania, tworzenie szyjek w początkowym etapie spiekania, następnie w etapie pośrednim wzrost przekroju szyjek i zaokrąglenia porów, a ostatecznie ich eliminacja. Czas trwania i intensywność na każdym etapie może być różna dla różnych materiałów i różnych warunków technologicznych procesu spiekania. Jako punkt startowy procesu spiekania zwykle przyjmuje się układ stykających się sąsiednich ziaren proszku. Po przyłożeniu obciążenia zewnętrznego następuje ruch cząstek w kierunku ich gęstszego upakowanie. Wraz ze wzrostem temperatury następuje powiększenie powierzchni styku ziaren i zmniejszenie wielkości i udziału porów w strukturze. Formowanie pierwszych szyjek pomiędzy cząstkami metalicznymi można zaobserwować na Rysunku 4.



Rys. 4. Formowanie się szyjek pomiędzy ziarnami NiAl w początkowym etapie spiekania.

Na początku (temperatura 1300°C) wielkość szyjek jest mała, a ich wytrzymałość niewielka. Wraz ze wzrostem temperatury powierzchnia ich przekroju rośnie. Na tym etapie spiekania indywidualne ziarna tlenku glinu są umieszczone na powierzchni cząstek metalu. Są one mechanicznie wciśnięte w ziarna NiAl, lokalnie widoczne są deformacje powierzchni fazy metalicznej. Z uwagi na duże zróżnicowanie średniej wielkości cząstek osnowy i wzmocnienia, ziarna tlenku glinu układają się w trójkątnych obszarach styku, dążąc tym samym do większego upakowania materiału w danej objętości.

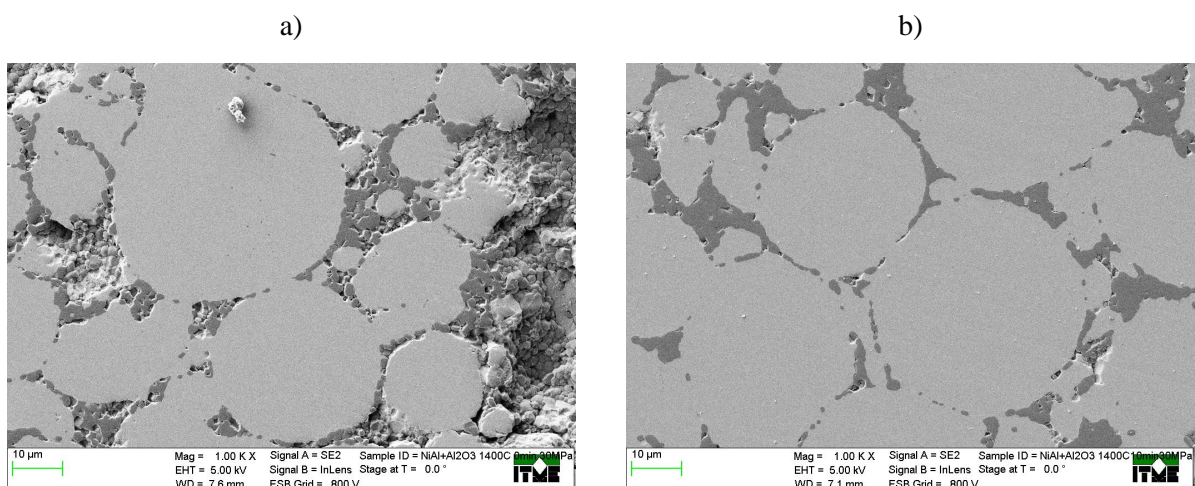
Etap pośredni jest niezwykle istotny dla zagęszczenia materiału oraz uzyskania odpowiednich jego właściwości. Charakteryzuje się jednoczesnym zaokrągleniem porów, wzrostu wielkości ziaren, a w konsekwencji zwiększeniem gęstości materiału spiekane [1]. Ten etap spiekania jest kontrolowany przez procesy dyfuzyjne. Jak można zobaczyć na Rysunku 5a wraz ze wzrostem temperatury (T=1350°C) szyjki rosną i struktura staje się bardziej zwarta. Widoczne są utworzone połączenia w systemach składających się z większej niż dwa liczby ziaren. Średnia odległość pomiędzy sąsiednimi ziarnami zmniejsza się, a wielkość szyjek rośnie. Wzrost temperatury do 1400°C powoduje spiekanie poszczególnych cząstek Al₂O₃ pomiędzy sobą, jak również z metalicznymi ziarnami osnowy (Rysunek 5b).



Rys. 5. Struktura kompozytu $NiAl-Al_2O_3$ na pośrednim etapie spiekania a) $T=1350^\circ C$, b) $T=1400^\circ C$.

Na początku tego etapu ilość porów występujących w strukturze materiału wynosi ponad 20%obj. Dominującym mechanizmem transportu masy na tym etapie jest dyfuzja objętościowa. Pory o nieregularnym kształcie przekształcają się w pory kanalikowe tworząc sieć, która jest ograniczona przez powierzchnie trzech sąsiadujących ziaren. Na skutek transportu masy ilość porów na tym etapie zmniejsza się do kilku procent.

Końcowy etap spiekania charakteryzuje się eliminowaniem porów ze struktury kompozytu. W porównaniu ze wstępnym i pośrednim etapem, końcowe stadium spiekania jest procesem stosunkowo wolnym. Złożona interakcja między ziarnami, porami i granicami ziaren ma decydujące znaczenie dla ostatecznego zagęszczania materiału. Pory przemieszczają się wzdłuż granic ziarnowych w kierunku zewnętrznej powierzchni materiału. Zwiększenie zagęszczenia materiału następuje na drodze ich eliminacji z obszarów składających się z fazy ceramicznej kompozytu na skutek spiekania ziaren tlenku glinu pomiędzy sobą. Ostatecznie możliwe jest uzyskanie materiałów o całkowitej porowatości poniżej 1% (Rysunek 6).

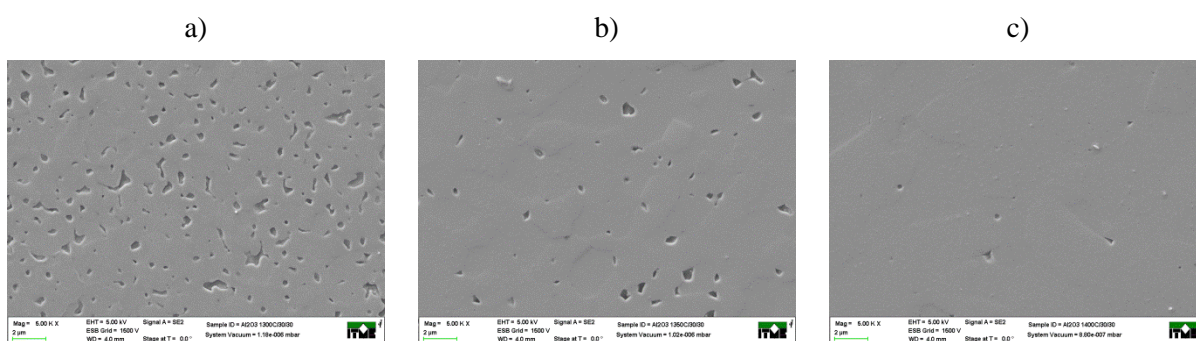


Rys. 6. Eliminacja porów w strukturze kompozytu $NiAl-Al_2O_3$ w końcowym etapie spiekania.

Indywidualne zachowanie się komponentów wchodzących w skład kompozytu (Al_2O_3 i $NiAl$) badano w pracy [MCH7].

W zależności od rodzaju, składu chemicznego i wymaganych właściwości ceramiki na bazie tlenku glinu mogą być spiekane w różnych warunkach technologicznych i, co najważniejsze, w szerokim zakresie temperatur (w zależności od metody zagęszczania), to jest pomiędzy 1400 a 1900°C [10]. Istotną przesłanką do zainicjowania procesu spiekania proszków jest ich upakowanie w sposób umożliwiający zarówno ich interakcje, a także na osiągnięciu temperatury, w której aktywność atomowa byłaby wystarczająca, aby rozpocząć proces.

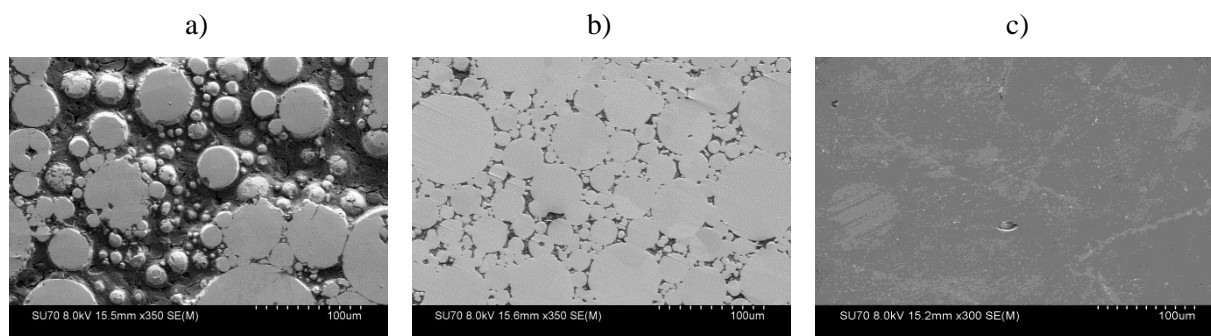
W końcowym etapie spiekania obserwowane geometryczne zmiany w kształcie i wymiarach ziaren tlenku glinu są wynikiem procesów dyfuzyjnych. Dyfuzyjne przenoszenie atomów jest bezpośrednio związane z ruchem defektów (wakansów, dyslokacji), które przemieszczają się w kierunku granic ziarnowych, a następnie migrują przez nie do porów, powodując tym samym zagęszczenie materiału. Rysunek 7 przedstawia zmiany struktury materiału wraz ze wzrostem temperatury spiekania tlenku glinu.



Rys. 7. Obrazy SEM struktury tlenku glinu na poszczególnych etapach spiekania:

a) $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T=1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Podobne obserwacje przeprowadzono dla fazy stanowiącej osnowę kompozytu (NiAl). Ewolucja mikrostruktury podczas spiekania jest pokazana na Rysunku 8. W początkowym etapie między cząstkami tworzą się wiązania kohezyjne. Wraz ze wzrostem temperatury powiększa się przekrój szyjki pomiędzy cząstkami, na skutek dyfuzji powierzchniowej oraz dyfuzji po granicach ziaren, które są dominującymi mechanizmami transportu masy w przypadku spiekania NiAl [11]. Wskutek naprężeń występujących w szyjce ziarna są przyciągane do siebie nawzajem, co prowadzi do niemal całkowitej eliminacji porowatości w strukturze materiału.



Rys. 8. Obrazy SEM struktury NiAl na poszczególnych etapach spiekania:

a) $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T=1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analiza zjawisk towarzyszących procesowi spiekania materiałów wchodzących w skład projektowanego kompozytu stanowi niezwykle istotną wiedzę umożliwiającą dobór np. w wyniku procesów modelowania [51-52], warunków procesu umożliwiających uzyskanie materiału o odpowiedniej strukturze i właściwościach. Należy pamiętać, że takie uogólnione podejścia może mieć zastosowanie w przypadkach, gdy nie dochodzi do oddziaływań chemicznych pomiędzy składnikami kompozytu, mogących powodować zmiany w składzie fazowym spiekanych materiałów.

Przebieg zmian gęstości oraz wynikających z niego zmian właściwości materiałów kompozytowych NiAl-Al₂O₃ spiekanych w różnych technologicznych warunkach przedstawiono szczegółowo w pracy [MCH7]. W tabeli 3 zaprezentowano zmiany gęstości spieku NiAl-20%Al₂O₃ w funkcji temperatury, ciśnienia i czasu spiekania.

W świetle przedstawionych informacji kolejnymi po temperaturze czynnikami wpływającymi na przebieg procesu spiekania materiałów są zatem czas i ciśnienie. Czas jest niejako czynnikiem uzupełniającym temperaturę i pomiędzy tymi wartościami istnieje ścisła zależność. Jest oczywiste, że wobec istnienia zakresu temperatur spiekania, dla osiągnięcia tego samego celu (np. gęstości) przy różnych temperaturach czasy przebiegu procesu spiekania w każdym przypadku będą różne. Wiele czynników wpływa na dobór właściwego układu czas – temperatura. Są to czynniki nie tylko technologiczne, ale i ekonomiczne. Można założyć, że w przypadku obniżenia temperatury spiekania np. o 100°C konieczne jest wydłużenie czasu spiekania nieraz kilkakrotnie. Należy również uwzględnić fakt, że istnieje zawsze minimum temperatury spiekania dla każdego układu, poniżej której proces spiekania zachodzi w sposób niezauważalny.

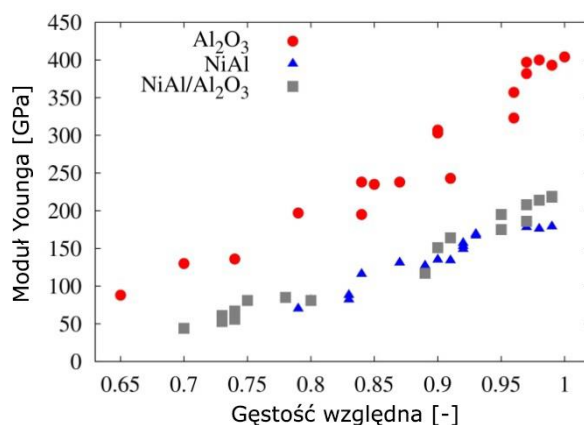
Podobnie istotną rolę odgrywa ciśnienie zewnętrzne, które bezpośrednio wpływa na mechanizmy spiekania, intensyfikując zjawiska zachodzące w trakcie trwania procesu oraz zwiększając szybkość spiekania. Zachodzi to na skutek m.in. łatwiejszego przegrupowania ziaren, aktywizacji zjawisk płynięcia dyfuzyjnego oraz ułatwionych procesów eliminacji porów w końcowych etapach spiekania. Wielkość stosowanego ciśnienia w trakcie procesu spiekania decyduje o rodzajach mechanizmów towarzyszących zagęszczaniu materiału. W przypadku niskich ciśnień odkształcenia ziaren są wynikiem lepkościowego płynięcia, natomiast w przypadku wysokich wartości ciśnienia cała osnowa może odkształcać się plastycznie.

Tabela 3. Zmiany gęstości materiału kompozytowego NiAl-20%Al₂O₃ w zależności od temperatury, ciśnienia i czasu spiekania (gęstość teoretyczna kompozytu NiAl/20%Al₂O₃ - $\rho = 5,52 \text{ g/cm}^3$).

temperatura/ciśnienie T_s (°C)/ p (MPa)	czas $t_1 = 0$ min		czas $t_2 = 10$ min		czas $t_3 = 30$ min	
	ρ (g/cm ³)	ρ_{wzg}	ρ (g/cm ³)	ρ_{wzg}	ρ (g/cm ³)	ρ_{wzg}
1300/5	3,86	0,70	4,01	0,73	4,10	0,74
1350/5	4,02	0,73	4,16	0,75	4,42	0,80
1400/5	4,11	0,74	4,28	0,78	4,92	0,89
1300/30	4,99	0,90	5,03	0,91	5,44	0,99
1350/30	5,24	0,95	5,35	0,97	5,50	1,00
1400/30	5,27	0,95	5,37	0,97	5,51	1,00

Z przeprowadzonych badań można wywnioskować, że poprzez zmiany parametrów spiekania możliwe jest sterowanie strukturą i właściwościami końcowego wyrobu. Wszystkie trzy parametry technologiczne (temperatura, czas i ciśnienie) mają znaczący wpływ na stopień zagęszczenia materiału. Znaczenie każdego z nich jest inne, i trudno analizować ich wpływ oddzielnie, ponieważ tylko ich właściwa kombinacja pozwala na uzyskanie pełnowartościowego materiału.

Wpływ stopnia zagęszczenia materiału na właściwości (w tym przypadku na wartości modułu sprężystości wzdłużnej Young'a) przedstawiono na Rysunku 9.



Rys. 9. Zmiany modułu Younga materiałów (Al_2O_3 , NiAl i NiAl-20% Al_2O_3) w funkcji gęstości względnej.

Można zauważyć, że materiały wytwarzane w teoretycznie najmniej sprzyjających warunkach spiekania wykazują niskie i niezadowalające wartości sztywności materiału. W szczególności materiały ceramiczne wymagają stosowania wyższych wartości parametrów spiekania. Przykładowo moduł Younga materiału spiekanego w następujących warunkach ($T = 1300^\circ C$, $t = 0$ min, $p = 5$ MPa) osiąga zaledwie 22% wartości modułu Young'a dla materiału w pełni spieczonego. Na ogół, wszystkie materiały spiekane pod niskim ciśnieniem (5 MPa) mają bardzo niski moduł Younga, niezależnie od innych parametrów procesu spiekania (temperatura i czas). Oczywiście, głównym powodem tak niskiej sztywności materiału jest niewystarczające jego zagęszczenie. Ponadto duże znaczenie odgrywa kształt porów. Materiały spiekane wykazują niską wytrzymałość (i sztywność), gdy kształt porów staje się nieregularny. Pory stanowią miejsca karbu, które mogą być przyczynkiem do powstawania mikropęknięć. Małe pory kuliste o odpowiednim rozmieszczeniu w strukturze materiału mogą korzystnie wpływać na ich właściwości [12]. Na podstawie obserwacji i wyników badań wykonanych z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej *TEM* można stwierdzić, że połączenie pomiędzy ziarnami fazy międzymetalicznej a tlenkiem glinu wykazuje charakter adhezyjny. Jakość wiązania NiAl- Al_2O_3 zależy od zastosowanego ciśnienia. Stosowanie wyższego ciśnienia zewnętrznego (30 MPa) wpływa na przemieszczanie się cząstek w strukturze materiału, większe ujednorodnienie fazy wzmacniającej w kompozycie, a tym samym lepsze wzajemne związanie składników kompozytu.

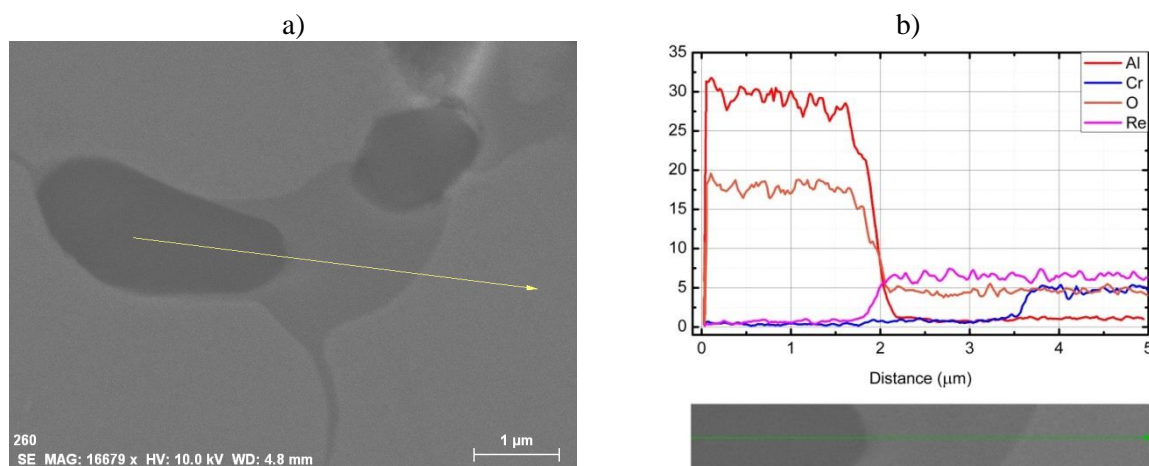
Przeprowadzoną analizę można rozszerzyć na różne grupy materiałów, składających się z metali i ceramiki, pod jednym warunkiem: w trakcie procesu spiekania nie mogą zachodzić interakcje pomiędzy komponentami, mogące powodować zmiany składu chemicznego. Jaką zatem rolę odgrywają parametry procesu w przypadku spiekania materiałów wykazujących wzajemną rozpuszczalność w podwyższonych temperaturach? Takie zagadnienie było przedmiotem badań w

pracach [MCH6], [MCH11] i [MCH12]. Analizę prowadzono w układzie trójskładnikowym chrom-ren-tlenek glinu. Kompozyty Cr-Al₂O₃ charakteryzują się dużą odpornością na nagłe zmiany temperatury w zakresie od 25°C do 1300°C, dużą odpornością na utlenianie w wysokich temperaturach, nawet do 1500°C, podwyższoną wytrzymałością mechaniczną w wysokich temperaturach oraz wysoką twardością. Z tego względu materiały te znajdują szereg zastosowań m.in. jako pokrycia dysz silników odrzutowych, pokrycia dysz palnikowych, wykładziny pieców z atmosferami ochronnymi, tygle, ekrany ciepłne [13,14]. W literaturze można znaleźć szereg informacji, które wskazują na poprawę właściwości metali takich jak Ni, Fe, W, Mo [15-17] poprzez dodatek niewielkiej ilości renu. W niewielkim stopniu dotyczą one pary chrom-ren [18]. Na podstawie diagramu fazowego Cr-Re można zaobserwować trzy rodzaje struktur w całym zakresie stężenia [19]. W zakresie do 50%at. chrom tworzy roztwór stały z renem. Faza σ , identyfikowana jako Cr₂Re₃ powstaje, gdy zawartość renu wynosi od 58 do 65at.%. Dla najwyższej zawartości stwierdzono występowanie roztworu stałego ren-chrom.

Ren znajduje szereg zastosowań w nowoczesnych rozwiązaniach technologicznych np. katalizatory, termoelementy, elektrody półprzewodnikowe, łopatkę turbin [20-23]. Jest to metal o bardzo wysokiej temperaturze topnienia (3186°C) i wysokiej stabilności termicznej, charakteryzujący się wysoką twardością. Z uwagi na bardzo dużą gęstość (21,2 g/cm³), jego wykorzystanie w zaprojektowanych materiałach kompozytowych należy ograniczyć do niewielkiego dodatku. Modyfikacja kompozytu Cr-Al₂O₃ poprzez dodatek renu powinna zapewnić poprawę właściwości mechanicznych oraz odporność na utlenienie w podwyższonych temperaturach, co powinno umożliwić ich stosowanie w aplikacjach wysokotemperaturowych.

W pracy [MCH6] przeprowadzono analizę wpływu udziałów objętościowych poszczególnych składników na mikrostrukturę, skład fazowy, właściwości fizyczne i mechaniczne spiekanych kompozytów chromowo-korundowych z dodatkiem renu. Przygotowano materiały o następujących udziałach objętościowych składników wyjściowych: (i) 95%(75Cr/25Al₂O₃)-5%Re, (ii) 95%(60Cr/40Al₂O₃)-5%Re, (iii) 98%(75Cr/25Al₂O₃)-2%Re, (iv) 98%(60Cr/40Al₂O₃)-2%Re, (v) 100%(75Cr/25Al₂O₃)-0%Re oraz (vi) 100%(60Cr/40Al₂O₃)-0%Re. Mieszaniny proszków poddano procesowi zagęszczenia metodą spiekania pod ciśnieniem. Proces prowadzono w atmosferze argonu, stosując następujące parametry: temperatura spiekania 1450°C, czas spiekania 30 min, ciśnienie 30 MPa, szybkość grzania 10°C/min. W efekcie uzyskano materiały charakteryzujące się gęstością względną na poziomie 97-98% gęstości teoretycznej.

Badania mikrostrukturalne metodą skaningowej mikroskopii elektronowej ujawniły różnice w kontraście w obszarach osnowy metalowej. Szczegółowa analiza wykazała tworzenie się roztworu stałego, jednocześnie stwierdzono obecność renu jedynie w obszarze fazy metalicznej. Zaobserwowano tendencję do segregacji renu w matrycy chromu (Rysunek 10). Zróżnicowanie stężenia wynika z warunków procesu spiekania. Proces rozpuszczania renu w strukturze chromu jest procesem dynamicznym, a proces całkowitego ujednorodnienia osnowy, wymaga odpowiedniego czasu. W przypadku zastosowania przedstawionych powyżej warunków spiekania, czas okazał się niewystarczający na pełną homogenizację struktury.



Rys. 10. Obraz SEM struktury kompozytu $Cr-Re-Al_2O_3$ (a) oraz rozkład koncentracji pierwiastków (Cr , Re , Al , O) wzdłuż linii analizy.

Przeprowadzona analiza fazowa metodą XRD wykazała, że zidentyfikowane pozycje pików są bardzo zbliżone do czystego chromu. Badania rentgenowskie umożliwiły wyznaczenie stałej sieci fazy metalowej. Wykorzystując ekstrapolację graficzną za pomocą funkcji Nelson-Riley ustalono, że stała sieciowa matrycy chromowo-renowej wynosi 0,29075 nm i jest nieco wyższa niż dla czystego chromu (0,28839 nm), co potwierdza uformowanie się roztworu stałego $Cr-Re$.

W celu określenia wpływu dodatku renu na właściwości badanych materiałów kompozytowych, przeprowadzono pomiary twardości, modułu Younga i pomiary wytrzymałości na zginanie kompozytów. Wyniki przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Właściwości spiekanych kompozytów $Cr-(Re)-Al_2O_3$.

Material (%obj.)	Moduł Younga (GPa)	Wytrzymałość na zginanie (MPa)	Twardość HV_{10} (GPa)
100% (75Cr-25Al ₂ O ₃)-0%Re	246,7±7,2	437,7±7,3	2,7±0,1
100% (60Cr-40Al ₂ O ₃)-0%Re	249,9±10,1	386,0±6,9	3,9±0,1
98% (75Cr-25Al ₂ O ₃)+2%Re	272,6±12,7	475,7±12,5	4,0±0,1
98% (60Cr-40Al ₂ O ₃)+2%Re	294,8±6,6	427,1±9,1	4,9±0,2
95% (75Cr-25Al ₂ O ₃)+5%Re	278,3±7,3	525,4±1,6	4,2±0,1
95% (60Cr-40Al ₂ O ₃)+5%Re	299,3±2,1	436,9±7,0	5,1±0,2

Wyniki pokazują, że zarówno wzmocnienie ceramiczne kompozytu, jak i modyfikacja osnowy chromu przez ren silnie oddziałują na właściwości kompozytowe. Pomimo nie uzyskania pełnego ujednorodnienia metalicznej osnowy możliwa jest znacząca poprawa parametrów mechanicznych materiału poprzez modyfikację składu o dodatek renu.

Jednakże wartości modułu Younga badanych materiałów kompozytowych są niższe niż teoretycznie przewidywano. Wartościami nominalnymi E dla czystych komponentów są $E_{Cr} = 276$ GPa, $E_{Re} = 469$ GPa i $E_{Al_2O_3} = 320$ GPa. Wyznaczone wartości modułu Younga (stosując dolną granicę Reussa) dla kompozytów 100%(75Cr-25Al₂O₃)-0%Re i 95%(75Cr-25Al₂O₃)-5% Re wynoszą odpowiednio 287 GPa i 296 GPa. Stwierdzono, że przyczyn takiego zachowania się materiałów należy

upatrywać w dwóch przyczynach. Pierwsza to obecność porów w mikrostrukturze kompozytowej. Porowatość badanych materiałów kompozytowych wynosiła ok. 2%, co niewątpliwie wpływa na obniżenie wartości modułu Younga. Druga przyczyna wydaje się wynikać z generowania mikropęknięć w kompozytach. Są one skutkiem naprężeń termicznych generowanych podczas chłodzenia z temperatury spiekania do temperatury pokojowej. Jak wykazali autorzy pracy [24] właśnie naprężenia cieplne, powodujące powstawanie mikropęknięć, są przyczyną zmniejszenia modułu Younga w materiałach kompozytowych. Różnica między oczekiwanymi i mierzonymi wartościami modułu Young'a zmniejsza się wraz z dodatkiem renu. Wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej renu znajduje się pomiędzy odpowiednimi współczynnikami dla chromu i tlenku glinu. Może to być powodem zmniejszenia naprężeń termicznych, uzyskując stosunkowo wysokie wartości modułu Younga. Niemniej należy podkreślić, że poprzez niewielki dodatek renu możliwe jest sterowanie właściwościami kompozytów metal-ceramiki, celem ich optymalizacji pod kątem możliwych rozwiązań aplikacyjnych.

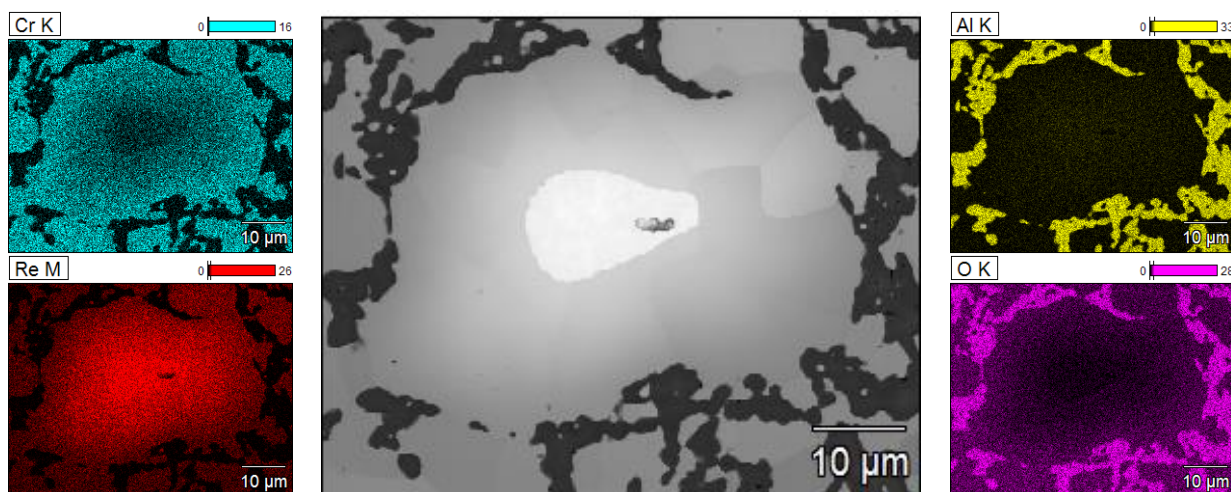
Kontynuację badań dotyczących ujednorodnianiu struktur kompozytowych zawierających ren przedstawiono w pracach [MCH11] i [MCH12].

W pracach tych przeprowadzono analizę wpływu czasu wygrzewania materiałów kompozytowych Cr-Re-Al₂O₃ na mikrostrukturę [MCH12] oraz ich właściwości [MCH11]. Stwierdzono, że wraz z wydłużaniem czasu wytrzymania materiału w temperaturze spiekania, struktura materiału kompozytowego staje się bardziej jednorodna, co wpływa korzystnie na właściwości mechaniczne.

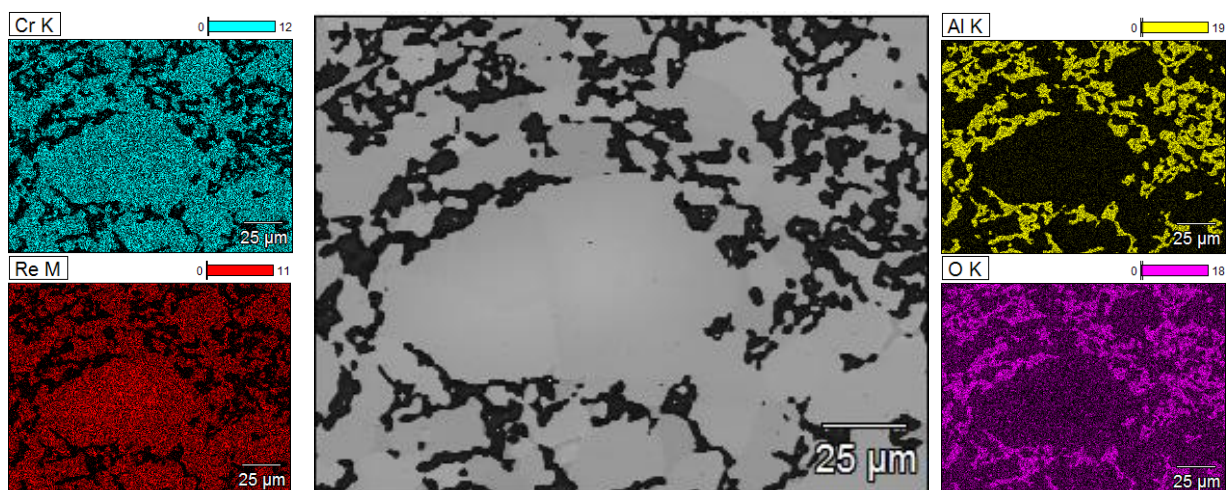
W eksperymencie wykorzystano kompozyt o następującym składzie: 95%(75Cr-25Al₂O₃)-5%Re (w %obj.). We wszystkich badanych przypadkach zastosowano takie same parametry spiekania, a mianowicie temperaturę (1450°C), ciśnienie spiekania (30 MPa) i szybkość nagrzewania (10°C/min). Jediną zmienną była czas spiekania, który wahał się od 0 do 120 minut: (odpowiednio 0, 15, 30, 60 i 120 minut).

Wykonana analiza porównawcza mikrostruktury struktur materiałów dla dwóch skrajnych czasów spiekania, wskazuje jak istotną rolę odgrywa właśnie czas. Przykładowe obrazy struktur przedstawiono na Rysunkach 11 i 12.

Rozkłady powierzchniowe pierwiastków dwóch rozważanych mikrostruktur są podobne w przypadku zawartości pierwiastków Al i O, a różnią się koncentracją dla Cr i Re. W przypadku zastosowania czasu spiekania $t_s=0$ min korelacja obrazowania SEM mikrostruktury z mapami SEM-EDS wykazała zmienną zawartość fazy Cr i Re na przekroju ziaren stanowiących osnowę metaliczną. Ten etap procesu spiekania wydaje się być punktem wyjścia, od którego zapoczątkowany zostaje proces rozpuszczania renu w chromie. Mapy powierzchniowego rozkładu elementów (Cr i Re) uzupełniają się wzajemnie (Rysunek 11). Zróżnicowanie koncentracji pierwiastków stopniowo się zaciera wraz ze wzrostem czasu spiekania, a ostatecznie ten szczególny efekt nie jest widoczny w mikrostrukturze kompozytu spiekane przez 120 minut (Rysunek 12), gdzie osnowa jest jednorodna i równomiernie nasycona renowym w roztworze Cr-Re.



Rysunek 11. Obraz SEM struktury kompozytu Cr-Re-Al₂O₃ oraz powierzchniowe rozkładu pierwiastków w materiale spiekany w temperaturze 1450°C i czasie wytrzymania 0 min.



Rysunek 12. Obraz SEM struktury kompozytu Cr-Re-Al₂O₃ oraz powierzchniowe rozkładu pierwiastków w materiale spiekany w temperaturze 1450°C i czasie wytrzymania 120 min.

Powyższe obserwacje potwierdzono również wykonaną analizą punktową. Początkowe wyraźne zmiany w stężeniu renu zanikają wraz ze zwiększaniem się czasu, a uzyskane odchylenia w jego udziale w materiałach spiekalnych z maksymalnie długim czasem wahają się w granicach 10%.

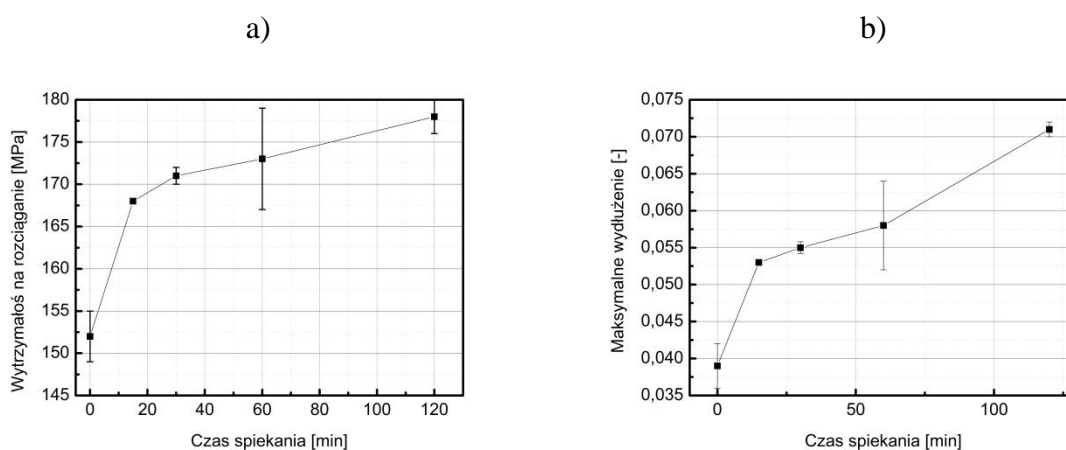
Analiza z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazała, że osnowę w pobliżu ziaren renu w kompozycie spiekany, niezależnie od czasu przetrzymania w temperaturze spiekania stanowił roztwór stały renu chromie. Jego ilość wzrastała wraz ze zwiększaniem się czasu spiekania. Wyznaczono lokalny parametr sieci $a = 2,993 \text{ \AA}$. Uzyskana wartość jest większa niż czystego chromu, dla którego $a = 2,88 \text{ \AA}$ i jest dość zbliżona do danych literaturowych dla roztworu stałego Cr-Re ($a = 2,969 \text{ \AA}$) [25, 26]. Atomy renu wbudowują się w strukturę komórki chromu, co prowadzi do wzrostu parametru sieci. Należy również zauważyć, że rozszerzenie siatki nie pociąga za sobą zmiany struktury krystalograficznej, która dla roztworu stałego Cr-Re pozostaje typu A2.

Ponadto zauważono, że wydłużony czas wytrzymania materiału w temperaturze maksymalnej ma wpływ na wielkość ziaren osnowy kompozytu. Średnia wielkość ziaren kompozytu spiekane go przez 120 min wzrosła o 42% w porównaniu do minimalnego czasu spiekania 0 min. Podczas wyżarzania metali w wysokich temperaturach mogą wystąpić procesy takie jak zdrowienie,

rekrytalizacja i rozrost ziaren. Materiały proszkowe po procesie mieszania charakteryzuje silne zdeformowanie struktury, spowodowane odkształceniem plastycznym, towarzyszącym procesowi homogenizacji, potwierdzone przez analizę XRD i TEM. Podczas wyżarzania gęstość dyslokacji znacznie się zmniejsza, a wszystkie efekty umocnienia materiału są eliminowane. W tym przypadku magazynowana energia zdeformowanej struktury jest siłą napędową zarówno dla procesów zdrowienia, jak i rekrytalizacji. Nowa struktura wolna od naprężeń może ulegać dalszym transformacjom w wyniku wyżarzaniu w podwyższonej temperaturze, co potwierdzają autorzy pracy [27]. W wyniku tych zmian widoczny jest postępujący proces wzrostu wielkości ziaren, którego siłą napędową jest spadek energii swobodnej wynikającej ze zmniejszenia ilości granicy ziarnowych. Podczas tego procesu sąsiadujące cząstki mogą być łatwo łączyć się ze sobą, a proces homogenizacji renu następuje w całej objętości materiału. Proces ten ma również silny wpływ na jednorodność właściwości materiałów kompozytowych, np. wytrzymałość mechaniczną.

Analiza wpływu czasu spiekania na właściwości materiałów kompozytowych Cr-Re-Al₂O₃ była przedmiotem badań w pracy [MCH11]. Badania wytrzymałości na rozciąganie materiałów przeprowadzono wykorzystując tzw. test brazylijski (zgodnie z normą ASTM [28]). Natomiast twardość i moduł Younga mierzono techniką nanoindentacji.

Ogólnie można stwierdzić, że wytrzymałość spiekane materiału wzrasta wraz ze wzrostem czasu spiekania, co wyraźnie widać na Rysunku 13, przedstawiającym zależność wytrzymałości na rozciąganie oraz maksymalnego odkształcenia w funkcji czasu spiekania kompozytów.



Rys. 13. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie (a) oraz maksymalnego odkształcenia w funkcji czasu spiekania kompozytu Cr-Re-Al₂O₃.

Wpływ czasu spiekania na wytrzymałość można wyjaśnić w oparciu o zmiany zachodzące w strukturze materiału. Po pierwsze, w wyniku wydłużenia czasu spiekania, rozpuszczony dodatek Re tworzy roztwór stały poprawiający wytrzymałość materiału kompozytowego. Badania SEM na przelomach kompozytu ujawniły, że wraz ze zwiększaniem czasu spiekania zmianie ulega mechanizm pęknięcia materiału. Początkowo, gdy czas spiekania jest niewystarczający do rozpuszczenia renu w osnowie, występuje on w postaci pojedynczych rozproszonych w strukturze ziaren, nie umacniając osnowy, które ulegają pękaniu poprzez ziarna. Dłuższy czas wytrzymania, zapewniający jednorodne umocnienie osnowy, powoduje, że proces pęknięcia następuje głównie po granicach ziaren, a odchylenie drogi pęknięcia powoduje wzrost wytrzymałości materiału. Jednocześnie stwierdzono, że wraz z czasem następuje eliminacja porów oraz mikropęknięć początkowo występujących w strukturze kompozytu.

Ponadto przyczyn we wzroście wytrzymałości można upatrywać w generowaniu naprężeń termicznych podczas fazy chłodzenia. Ponieważ ziarna osnowy metalowej charakteryzują się różnym stężeniem Re (nawet w obrębie pojedynczych ziaren), wykazują również różne wartości współczynników rozszerzalności cieplnej. Ren, charakteryzujący się wyższym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej od fazy ceramicznej, może skutkować powstawaniem lokalnych stanów o podwyższonych wartościach naprężeń termicznych, co prowadzi do pojawiania się w strukturze mikropęknięć. Poprzez dłuższe przetrzymanie materiału w temperaturze maksymalnej, następuje eliminacja gradientów stężenia renu oraz jego ujednorodnienie w osnowie kompozytu. Ujednorodnienie struktury skutkuje ujednoceniem w skurczu materiału w trakcie chłodzenia i ograniczeniem poziomu naprężeń własnych.

Uzyskane wyniki modułu Younga i twardości w funkcji czasu spiekania przedstawiono w Tabeli 5. Obserwuje się znaczną poprawę właściwości mierzonych w skali nano (moduł Younga i twardość) o około 15-25% wraz z wydłużeniem czasu.

Tabela 5. Wyniki modułu Younga oraz twardości kompozytu Cr-Re-Al₂O₃ w funkcji czasu spiekania.

Czas spiekania (min)	Faza ceramiczna		Osnowa metaliczna	
	Twardość (GPa)	Moduł Younga (GPa)	Twardość (GPa)	Moduł Younga (GPa)
0	15.6±1.4	343±19	4.2±0.2	256±50
30	27.4±1.4	377±15	4.5±0.1	275±19
120	23.8±0.5	420±10	4.9±0.1	323±10

Warto zauważyć, że wartość odchylenia standardowego zmniejsza się w miarę wydłużania czasu spiekania kompozytów. To sugeruje homogenizację struktury kompozytowej wynikającą z ciągłego procesu rozpuszczania renu w chromie, a to z kolei powoduje zmniejszenie rozrzutu otrzymanych wyników.

Na podstawie przeprowadzonych rozważań można stwierdzić, że oddziaływanie pomiędzy składnikami kompozytu oraz formowanie nowych składników prowadzi do poprawy właściwości materiałów wielofazowych. Niestety nie jest to regułą. Czasem powinowactwo składników kompozytu negatywnie wpływa na synergiczne właściwości wytwarzanych materiałów. Wtedy należy tak zaprojektować proces technologiczny, aby ograniczyć zasięg niekorzystnych zmian strukturalnych. Takim przykładem może być para materiałów miedź-węgiel krzemu. W przypadku wytwarzania kompozytów na bazie miedzi wzmacnianych cząstkami fazy ceramicznej (np. typu Cu-AlN, Cu-SiC, Cu-C) pojawia się szereg ograniczeń natury fizycznej i chemicznej, które należy pokonać, aby otrzymać materiał o odpowiedniej ciągłości i jednorodności struktury, a co za tym idzie np. wysokiej przewodności cieplnej. Przy założeniu konkretnych technik wytwarzania, do podstawowych problemów należy zaliczyć: (i) brak zwilżalności materiałów ceramicznych przez ciekły metal, (ii) znaczny poziom generowanych naprężeń własnych wynikający z różnic we właściwościach ceramiki i metali (moduł Young'a, współczynnik rozszerzalności cieplnej), (iii) ograniczony zakres możliwych do stosowania temperatur (niska, w porównaniu z temperaturą spiekania ceramiki, temperatura topnienia miedzi - 1083°C, może przyczyniać się do powstawania znacznej porowatości pomiędzy ziarnami fazy ceramicznej). W przypadku kompozytów Cu-SiC pojawia się jeszcze jeden problem. W podwyższonej temperaturze dochodzi do reakcji pomiędzy miedzią a węglikiem krzemu, w wyniku której dochodzi do dekompozycji SiC i powstania czystych

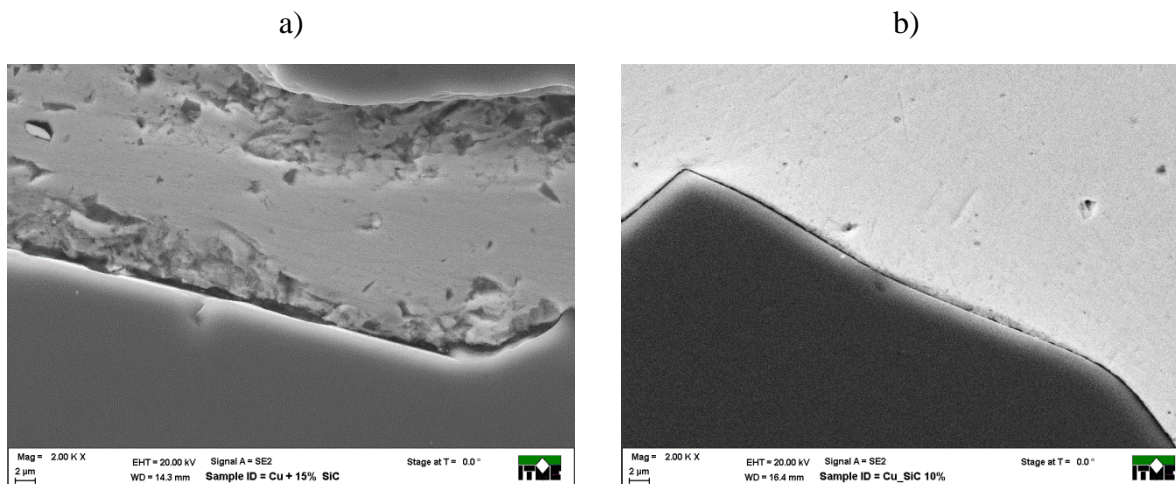
składników (Si i C) [29]. W efekcie powstaje wolna warstwa węgla, a krzem rozpuszcza się w miedzi, co ma duży wpływ na spadek przewodnictwa cieplnego układu. Dodatkowo, zarówno powinowactwo chemiczne węgla w stosunku do miedzi, jak i ich wzajemna rozpuszczalność są nieznaczne [30]. Pozostała warstwa węgla na granicy metal-ceramika nie sprzyja uzyskaniu dobrego połączenia w obszarze warstwy przejściowej [31].

W pracy [MCH16] przedstawiono zależność między mikrostrukturą a właściwościami termicznymi kompozytów miedź-węgiel krzemu o różnym udziale fazy ceramicznej, uzyskiwanych dwoma technikami: (i) prasowania na gorąco (ang. *Hot pressing HP*) oraz (ii) spiekania wspomaganego przepływem prądu elektrycznego plazmowej (ang. *Spark Plasma Sintering SPS*). Warunki technologiczne obu procesów dobrano eksperymentalnie, jako kryterium przyjmując maksymalne zagęszczanie materiału spiekane. Proces prasowania na gorąco w atmosferze argonu w temperaturze 1050°C pod ciśnieniem 30 MPa, stosując czas spiekania 30 minut. Proces spiekania SPS prowadzono w atmosferze próżniowej (5×10^{-5} mbar), stosując następujące parametry: temperatura spiekania 950°C, szybkość ogrzewania 100°C/min, czas przetrzymania 10 minut, a ciśnienie 50 MPa. W ten sposób zbadano sumaryczny wpływ trzech kluczowych parametrów procesu spiekania: temperatury, czasu oraz ciśnienia.

W wyniku przeprowadzonych prac eksperymentalnych stwierdzono, że kompozyty Cu-SiC wytworzone techniką HP wykazują znacznie niższe zagęszczenie w porównaniu z materiałami spiekany z techniką SPS. Gęstość względna kompozytów oscyluje pomiędzy 88-90% gęstości teoretycznej we wszystkich badanych przypadkach, pomimo zastosowania wyższej temperatury podczas prasowania na gorąco (1050°C).

Lepsze zagęszczanie materiałów kompozytowych otrzymanych w procesie SPS w porównaniu z materiałami prasowanymi na gorąco jest spowodowane mechanizmem nagrzewania wsadu w matrycy grafitowej. W metodzie HP ciepło jest przenoszone do matrycy przez konwekcję i promieniowanie. Dlatego rozkład temperatur na przekroju poprzecznym próbki jest nierównomierny i wymagane są dłuższe czasy, aby uzyskać jej jednorodność. W przypadku stosowania metody SPS, prąd elektryczny przepływa przez stemple, matrycę i materiał spiekany (zarówno Cu, jak i SiC są dobrymi przewodnikami energii elektrycznej) nagrzewając cały system ze względu na występowanie efektu Joule'a. W rezultacie obserwuje się miejscowy wzrost temperatury na styku pomiędzy ziarnami. Ma to wpływ na szybkość transportu masy na drodze odparowywania i konwekcji, przy jednoczesnym usunięciu tlenków z powierzchni cząstek miedzi. W efekcie tych złożonych oddziaływań energia aktywacji procesów dyfuzji jest zmniejszona, co poprawia szybkość zagęszczenia materiału.

Z punktu widzenia możliwości zastosowania tych materiałów w układach rozpraszających ciepło, kluczowym staje się uzyskanie ich wysokiej przewodności cieplnej. Niewątpliwie ogromny wpływ na szybkość i skuteczność transportu ciepła ma jakość połączenia metal-ceramika. Szczegółowa analiza z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej wykazała znaczne różnice w obszarze interfejsu w zależności od stosowanej techniki spiekania (Rys. 14).



Rys. 14. Obrazy SEM struktury warstwy przejściowej miedź-węgiel krzemu w kompozytach spiekanych techniką HP (a) i SPS (b).

W obu przypadkach na podstawie analizy struktury stwierdzono jednorodne rozmieszczenie fazy ceramicznej w całej objętości kompozytów. Lokalnie zaobserwowano występowanie obszarów zaglomerowanego proszku SiC. Puste przestrzenie (pory) występują w miejscach, gdzie poszczególne ziarna ceramiczne stykają się ze sobą. Wynika to z braku możliwości spiekania ziaren ceramicznych w warunkach procesu (zbyt niska temperatura spiekania dla ceramiki). Szczegółowa analiza mikrostruktury w obszarze warstwy przejściowej metal-ceramika wskazuje, że granica ta jest wysoce zdefektowana (Rys. 14a). Interfejs ma nieregularny kształt, co może wskazywać na jakąś formę reakcji zachodzącą podczas procesu prasowania na gorąco. Obserwuje się szereg porów i brak jednorodności w strukturze warstwy metalicznej. Badania z wykorzystaniem technik transmisyjnej mikroskopii elektronowej potwierdziły proces dekompozycji SiC. Badania wykazały, że część krzemu rozpuszcza się w miedzi. Jest to w zgodne z wynikami przedstawionymi w pracy [32], w której stwierdzono, że SiC w kontakcie z Cu ulega rozkładowi na krzem i węgiel w temperaturze około 1100°C. Inne badania potwierdzają także reakcję Si i Cu w podwyższonej temperaturze [33]. Autorzy [34] zbadali kinetykę powstawania fazy Cu_3Si w wykorzystując skaningową kalorymetrię różnicową. Odkryli, że Cu_3Si został powstaje w temperaturze 450-500 K w wyniku mechanizmu dyfuzji po granicach ziaren. Ponadto, w pracy [35] autorzy wykazali utworzenie Cu_3Si poniżej 900°C w obszarze interfejsu metal-ceramika po rozkładzie SiC. W pracy [MCH16] nie stwierdzono obecności warstwy węglowej (jako produktu rozkładu SiC). Prawdopodobnie jego grubość jest bardzo mała i nie pozwala potwierdzić swojej obecności za pomocą dostępnych technik.

Podsumowując można stwierdzić, że uzyskanie materiału o oczekiwanych właściwości stanowi niezwykle skomplikowany proces, który zależy od wielu czynników. Ogólna znajomość zjawisk występujących w analizowanym układzie osnowa-wzmocnienie w trakcie procesu prowadzonego w podwyższonej temperaturze pozwala przewidywać jego zachowanie, a modyfikacja kluczowych parametrów procesu umożliwia jego optymalizację pod kątem uzyskiwania pożądanych właściwości materiałów wielofazowych.

Czynniki modyfikujące założony skład chemiczny kompozytów

Znając podstawowe właściwości materiałów można w sposób stosunkowo dowolny tworzyć ich pary, otrzymując w ten sposób synergiczny zespół cech nowego tworzywa. Ilość możliwych kombinacji dwóch składników jest jednak ograniczona. Co zatem zrobić, aby w uzyskać większą efektywność kompozytów oraz poprawić ich parametry użytkowe? W literaturze można znaleźć wiele przykładów potwierdzających wytwarzanie coraz to lepszych materiałów, charakteryzujących się wyższą wytrzymałością, wyższą odpornością na pękanie, wyższym przewodnictwem elektrycznym, bardziej trwałych na zużywanie w określonych warunkach eksploatacyjnych, etc. Postęp w zakresie wytwarzania proszków powoduje, że składniki z jakich możemy korzystać charakteryzuje coraz większa czystość, powtarzalność w zakresie wymiarów i kształtu [36]. Jak wykazano wcześniej stosowanie nanoproszków pozwala przy stosowaniu niższych temperatur uzyskiwać poprawę np. właściwości mechanicznych [37]. Powszechnie stosuje się różne postacie fazy wzmacniającej (włókna, cząstki, wiskersy) lub jej różne formy krystaliczne np. węgiel (grafit, diament czy ostatnio grafen), w celu modyfikacji właściwości wynikowych materiałów z nich złożonych [38-42].

Naturalnym zatem wydaje się być wprowadzenie trzeciego składnika do podstawowych komponentów stanowiącego niewielki (w sensie udziału objętościowego) dodatek powodujący znaczącą poprawę właściwości materiału w porównaniu z materiałem bez domieszki. Celem modyfikacji właściwości kompozytu poprzez stosowanie trzeciego składnika może być:

- wzmocnienie właściwości osnowy, a tym samym poprawa właściwości samego kompozytu,
- zapobieżenie przed niekorzystnym oddziaływaniem pomiędzy składnikami kompozytu na granicy faz.

W badaniach zaprezentowanych w pracach [MCH6], [MCH9] oraz [MCH10] analizowano rolę renu w kształtowaniu właściwości materiałów kompozytowych na bazie chromu i tlenku glinu. Prace [MCH14] i [MCH15] skoncentrowane były na poprawie właściwości cieplnych kompozytów miedź-węgiel krzemu poprzez pokrywanie powierzchni SiC metaliczną warstwą zabezpieczającą.

Możliwość poprawy właściwości fizycznych i mechanicznych przedstawiono w pracy [MCH6]. Zastosowanie 5% dodatku renu spowodowało uformowanie nowej osnowy w postaci roztworu stałego, co z kolei wpłynęło m.in. na zwiększenie wytrzymałości kompozytu.

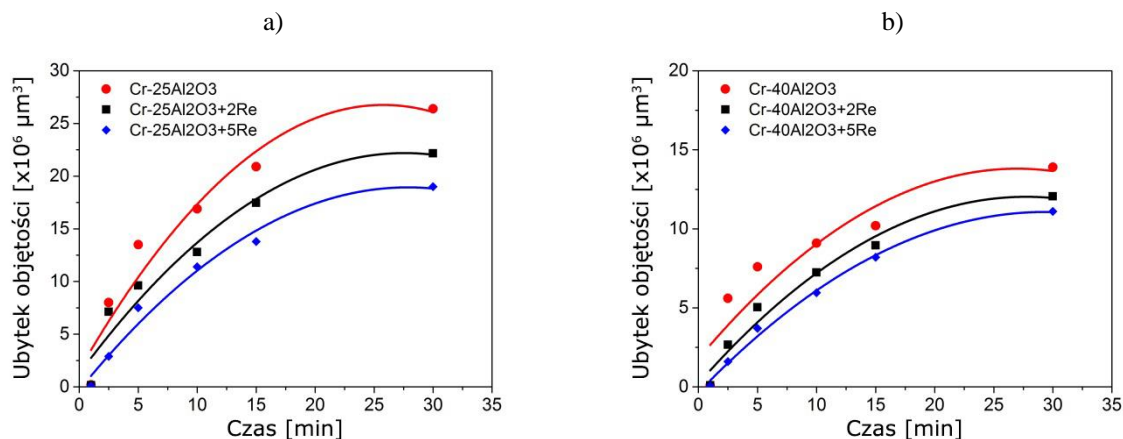
W pracy [MCH9] analizowałem wpływ dodatku renu właściwości trybologiczne kompozytów Cr-Re-Al₂O₃ z 25% i 40% udziałem objętościowym fazy ceramicznej. Na podstawie testów określono współczynnik tarcia i odporność na zużycie ścierane. Próby trybologiczne przeprowadzono w konfiguracji kulka-powierzchnia płaska (ang. *pin on disc*). Zastosowano kulkę szafirową o średnicy 6,5 mm, obciążoną siłą normalną $F_n = 10$ N obciążoną badaną powierzchnią. Podczas badań zarejestrowano chwilową wartość siły tarcia F_t , a następnie określono współczynnik tarcia μ z zależności:

$$\mu = F_t/F_n \quad (5).$$

Po badaniu mierzono odporność na ścieranie próbek za pomocą profilometru skanującego 3D, a zmiany współczynnika tarcia wyznaczono w funkcji czasu ścierania.

Przebiegi zmian współczynnika tarcia w funkcji czasu obserwowane dla obu typów kompozytów różnią się nieznacznie. Kompozyt z 25% zawartością Al₂O₃ charakteryzuje nieco niższy współczynnik tarcia niż kompozyt z udziałem 40% Al₂O₃, odpowiednio 0,9 i 0,8. Dodatek renu powoduje wzrost współczynnika tarcia. Obserwowane zjawisko jest wynikiem zwiększenia twardości materiału kompozytowego wraz ze wzrostem udziału renu w kompozycie, co powoduje zwiększenie

oporów ruchu na styku kulka-powierzchnia badana. Oszacowane średnie wartości współczynnika tarcia dla materiałów 98%(Cr-25%Al₂O₃)-2%Re oraz 98%(Cr-40%Al₂O₃)-2%Re, wynoszą odpowiednio 1,1 oraz 1,25. Analizę zjawisk towarzyszących procesowi zużywania się materiału przeprowadzono w oparciu o badania mikroskroturalne w trakcie przebiegu procesu tarcia. Wyznaczone krzywe zużycia materiałów w zależności od składu kompozytu przedstawiono na rysunku 15.



Rysunek 15. Odporność na zużycie ściernie kompozytów Cr-(Re)-25%Al₂O₃ (a) and Cr-(Re)-40%Al₂O₃ (b) w funkcji czasu tarcia.

Na podstawie obserwacji mikrostrukturalnych, analiz fazowych i profili zużycia uzyskanych dla materiałów kompozytowych Cr-(Re)-Al₂O₃ opisano ich mechanizmy zużywania się na poszczególnych etapach:

- 1) Odkształcenia plastyczne. Oddziaływanie cierne pomiędzy materiałami współpracującymi powoduje powstawanie naprężenia stycznego. W obszarach ich podwyższonego natężenia występują wyraźne początkowe objawy uplastycznienia materiały, a lokalny wzrost temperatury (w kontakcie pomiędzy tymi dwoma materiałami) sprzyja dalszym deformacjom plastycznym metalicznej osnowy. Wielkość deformacji powierzchni zależy od właściwości sprężysto-plastycznych osnowy, a zatem od składu kompozytu.
- 2) Zużycie adhezyjne następuje przede wszystkim przez materiał przenoszący. Usunięte luźne cząstki pokrywają całą powierzchnię rowka, tworząc film smarny, jednocześnie oddziałując z badanym materiałem. Powstały tribofilm zawiera cząstki ceramiczne, roztwór stałego Cr-Re oraz tlenki chromu i renu. W szczególności twarde cząstki potęgują zużycie materiału w początkowym etapie tarcia.
- 3) Utlenianie. Podczas tarcia temperatura materiału wzrasta, a po osiągnięciu pewnej wartości krytycznej chrom ulega utlenianiu. Z uwagi na dobre dopasowanie sieci krystalograficznych Cr₂O₃ i Al₂O₃ w materiale nie są generowane znaczne naprężenia własne, a powstała warstwa tlenków zabezpiecza materiał przed utlenianiem w głębi. W trakcie procesu następuje również utlenianie renu, ich identyfikacja jest jednak bardzo utrudniona z uwagi na ich dużą zmienność [43]. Jednakże ich obecność jest korzystna dla przebiegu tarcia, powodując redukcję współczynnika tarcia [44].
- 4) Propagacja i rozwój mikropęknięć. Działanie mechanicznego obciążenia przenieszonego na materiał poprzez przeciwpróbkę powoduje powstanie mikropęknięć, początkowo na powierzchni lub w pobliżu powierzchni. Powstanie pęknięć jest rezultatem superpozycji dwóch mechanizmów [45], a mianowicie zmian strukturalnych i fazowych wywołanych

naprężeniami termicznymi oraz uszkodzeniem kruchych wtrąceń ceramicznych spowodowanych bardzo wysokim ciśnieniem powierzchniowym. Wystąpienie pęknięć silnie wpływa na zużycie materiału, ponieważ tlen z powietrza może przeniknąć do mikro-pęknięć powodujących korozję materiału (Cr_2O_3).

- 5) *Wykruszanie*. Rozwój pęknięć prowadzi do utraty spójności materiału w jego warstwie wierzchniej, a tym samym do jego łuszczenia i rozdrabniania. Rozluźnione cząstki mogą działać jako ścierniwo i biorą udział w dalszym zużyciu materiału przez zarysowanie jego powierzchni, a tym samym inicjując nowe pęknięcia, które ułatwiają zużycie kolejnych warstw próbki.

Jak przedstawiono na Rysunku 15 dodatek renu do kompozytów $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ poprawia odporność na zużycie ściernie kompozytów. Jest on również korzystny z wielu innych względów. Wyniki badań, które przedstawiono w pracy [MCH10] wskazują, że kompozyty z dodatkiem renu mogą znaleźć zastosowanie w aplikacjach wysokotemperaturowych, dodatkowo narażonych na agresywne środowisko pracy. W publikacji [MCH10] zaprezentowano wyniki badań wytrzymałościowych, odporności na korozję chemiczną oraz odporności na utlenianie w podwyższonych temperaturach. Przykładowo, dodanie 2 i 5% renu powoduje zwiększenie wytrzymałości na ściskanie odpowiednio o 10 i 20% w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla materiału kompozytowego $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ nie zawierającego renu. Wyniki testów potwierdziły wysoką odporność korozyjną kompozytów $\text{Cr-Re-Al}_2\text{O}_3$. Badania prowadzono w roztworze 0,5 M NaCl, określając charakterystyki prąd-napięcia i oraz potencjał korozji próbek w czasie 1 godziny. We wszystkich przypadkach (tj. $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Cr-Re-Al}_2\text{O}_3$) nie stwierdzono korozji wżerowej na badanych próbkach. Dla wszystkich próbek współczynnik korozji prądowej malał wraz ze zwiększaniem się udziału renu w kompozycie i wynosił 0,034, 0,029 i 0,021 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dla kompozytów odpowiednio o dodatku 0, 2 i 5% renu i był znacznie niższy niż dla czystego chromu, $i_{\text{cor}} = 0,073 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Wyniki te potwierdzają doskonale właściwości antykorozyjne renu.

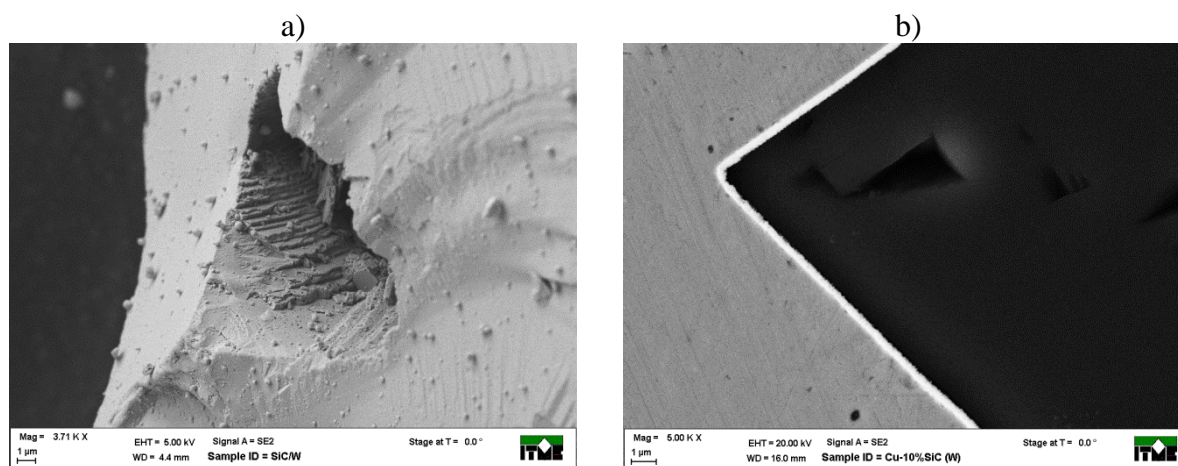
Analiza krzywych DSC i TG pozwoliła stwierdzić, że dla materiałów $\text{Cr-(Re)-Al}_2\text{O}_3$ występuje pojedyncza reakcja utleniania (w temperaturze $\sim 900^\circ\text{C}$) niezależnie od ich składu chemicznego. Jest to reakcja endotermiczna. Na podstawie analizy fazowej po procesie utleniania stwierdzono, że na powierzchni próbki uformowana została warstwa Cr_2O_3 o grubości kilkunastu mikrometrów, zwarta w swojej budowie i hamująca korozję w głąb materiału. Warstwa ta jest trwała i dobrze związana z materiałem kompozytowym, ponieważ struktura krystalograficzna i komórka elementarna tlenku chromu jest taka sama jak tlenku glinu. Wygrzewanie materiału w temperaturach powyżej 1200°C powoduje utratę przyczepności warstwy tlenkowej i ostatecznie jej odspojenie od materiału bazowego. Jest to związane z dyfuzją O i N przez warstwę tlenku i wzdłuż granic granicznych ziarnowych, a następnie wytrącanie się związków potrójnych Cr-Re-O lub Cr-Re-N o niskiej temperaturze topnienia [43].

Na podstawie przedstawionych wyników badań możliwe jest sterowanie właściwościami materiałów kompozytowych poprzez modyfikację właściwości osnowy, stosując niewielki dodatek trzeciego składnika. Takie rozwiązanie pozwala na poprawę użytkowych cech planowanych wyrobów, jednak jego ilość powinna stanowić kompromis pomiędzy kosztami związanymi z jego stosowaniem a zyskiem w parametrach jakościowych oraz trwałości i żywotności potencjalnego wyrobu.

Drugim celem stosowania materiałów dodatkowych w kompozytach jest ograniczenie niekorzystnych zmian mogących zachodzić pomiędzy składnikami kompozytu w trakcie ich formowania. Jak przedstawiono w pracy [MCH16] w układzie Cu-SiC dochodzi do wzajemnego oddziaływania na granicy pomiędzy metalem i ceramiką, co negatywnie wpływa na właściwości kompozytu. W pracach

[MCH14] i [MCH15] zaprezentowano sposób pokrywania ziaren węgliku krzemu metalami (wolfram, chrom, tytan) przed procesem spiekania z miedzią oraz wpływ rodzaju pokrycia na strukturę i tym samym właściwości kompozytów.

W celu zabezpieczenie przed dekompozycją węgliku krzemu w kontakcie z miedzią w warunkach podwyższonej temperatury, proszki SiC pokrywano warstwą wolframu stosując metodę próżniowego osadzania plazmą (ang. *Plasma Vapour Deposition PVD*). Na rysunku 16 przedstawiono morfologię warstwy wolframu na powierzchni ziarna SiC oraz strukturę granicy metal-ceramika w kompozycie.



Rys. 16. Obrazy SEM ziarna SiC pokrytego warstwą wolframu (a) oraz kompozytu Cu-SiC z węglikiem krzemu pokrywany wolframem (b).

Obserwacje mikrostruktury świadczą o braku kontaktu między miedzią a węglikiem krzemu, co zabezpiecza SiC i zapobiega jego rozkładowi. Zastosowany materiał (wolfram) zapewnia trwałe i ciągle pokrycie powierzchni ziaren fazy ceramicznej, zapobiegając możliwości niepożądanych reakcji między składnikami materiału kompozytowego.

Stan materiału na granicy komponentów kompozytu odgrywa niezwykle ważną rolę w kształtowaniu jego właściwości np. cieplnych. Wyniki przewodności cieplnej materiałów kompozytowych (Tabela 6) potwierdzają skuteczność i celowość stosowania warstwy zabezpieczającej.

Tabela 6. Wyniki gęstości kompozytów Cu-SiC.

Skład chemiczny (vol.%)	Materiał i metoda wytwarzania	Gęstość (g/cm ³)	Gęstość względna (%)	Przewodność cieplna (W/mK)
Cu-10%SiC	SiC niepokrywany, HP	7,50	90,0	267,4
	SiC niepokrywany, SPS	8,22	98,7	323,9
	SiC pokrywany W, SPS	8,24	99,0	336,0
Cu-20%SiC	SiC niepokrywany, HP	6,81	87,7	234,8
	SiC niepokrywany, SPS	7,71	99,3	283,4
	SiC pokrywany W, SPS	7,73	99,6	302,0

Rozszerzoną analizę znaczenia budowy warstwy przejściowej w kształtowaniu właściwości kompozytów Cu-SiC przeprowadzono w pracy [MCH15]. W ramach prac technologicznych wykonano pokrycia proszku węgliku krzemu trzema materiałami: wolframem, chromem i tytanem. Na podstawie badań mikrostrukturalnych określono skuteczność zabezpieczenia SiC przed

niekorzystnymi zmianami fazowymi. Jednocześnie analizowano jak poszczególne pokrycie wpływa na globalną przewodność cieplną materiału oraz wytrzymałość połączenia metal-ceramika.

W przypadku pokrywania ziaren SiC stwierdzono, że wybór materiału pokrycia stanowiącego barierę dyfuzyjną, która zapobiega przemieszczaniu atomów pomiędzy miedzianą osnową a węglikiem krzemu, ma decydujący wpływ na uzyskiwane właściwości. Potwierdzono, że dzięki zastosowaniu tytanu nie następuje dekompozycja SiC i nie dochodzi do rozpuszczania Si w osnowie Cu. Szczegółowe obserwacje z wykorzystaniem mikroskopii transmisyjnej uzupełnione analizą EDX ujawniły obecność obszarów zawierających miedź zlokalizowanych wewnątrz warstwy tytanu. Na podstawie analizy EDX określono w tych obszarach stosunek pierwiastków Cu do Ti na poziomie 4:1, co sugeruje obecność związku międzymetalicznego Cu_4Ti . Podobne obserwacje potwierdzają wyniki przedstawione w pracy [46], gdzie zidentyfikowano powstanie tego związku na skutek wygrzewania układu Cu-Ti w temperaturze 900°C . Autorzy potwierdzili również, że grubość strefy reakcyjnej wzrasta wraz z czasem reakcji i była mniejsza niż 200 nm podczas wyżarzania przez 10 minut. Obecność miedzi w warstwie tytanu wynika z występowania niewielkiej porowatości otwartej warstwy Ti, co umożliwia penetrację miedzi poprzez warstwę. Długotrwałe wygrzewanie materiału mogłoby w skrajnym przypadku doprowadzić do niekorzystnych zmian w obszarze inetrfejsu, czego efektem byłoby ograniczenie zdolności materiału do szybkiego rozpraszania strumienia cieplnego.

Budowa warstwy chromowej ma bardziej złożony charakter. Struktura tej powłoki ma postać hierarchiczną i może w niej wyodrębnić kilka stref. W obszarze bezpośredniego kontaktu miedzi z warstwą chromu można zaobserwować znaczną porowatość. Umożliwia to wnikanie miedzi w obszar warstwy. Zgodnie z wykresami fazowymi Cu-Cr w tym układzie mogą tworzyć się tylko stałe roztwory Cu-Cr [47]. W warstwie wewnętrznej wykazano obecność chromu i krzemu. W świetle danych literaturowych możliwe jest tworzenie nowych faz np. Cr_3Si_5 i CrSi_2 [48]. Co więcej, można zauważyć niewielką ilość miedzi, co może sugerować powstawanie roztworu Cu-Si. Strefa występująca na granicy chrom-SiC jest najbardziej zwarta, jednak lokalne zmiany stężenia krzemu poprzez warstwę wskazują, że chrom nie w pełni zapobiega rozkładowi węglika krzemu. Jakość jego struktury (złożona, niejednorodna, porowata) może mieć negatywny wpływ na termiczne i mechaniczne właściwości kompozytu w skali makroskopowej.

Natomiast w przypadku stosowania wolframu struktura połączenia jest zdecydowanie najbardziej jednorodna, a wolfram spełnia rolę warstwy zabezpieczającej. Niemniej jednak można obserwować pewną porowatość resztkową. Struktura warstwy składa się z małych, równoosiowych nanoziaren. Pomiędzy zbrojeniem SiC i nanoziarnami W, można wyodrębnić lokalne cienkie obszary, w których możliwe jest występowanie węglików. Potwierdzają to badania przedstawione w pracy [49], gdzie badania rentgenowskie wykryły powstawanie węglika wolframu W_2C w wyniku wygrzewania w temperaturze 923 K.

Przedstawione modyfikacje struktury inetrfejsu mają wyraźny wpływ na właściwości kompozytów. Jednoznacznie stwierdzono, że wybór materiału warstwy ochronnej umożliwia optymalizację materiału pod kątem uzyskiwanych właściwości cieplnych. Każdy z trzech wybranych materiałów różni się znacznie pod względem jego przewodnictwa cieplnego: wolframu - $\lambda_{\text{W}} = 174$ W/mK, chrom - $\lambda_{\text{Cr}} = 94$ W/mK, tytan - $\lambda_{\text{Ti}} = 22$ W/mK. Z uwagi na niewielki udział materiału pokrycia w całej objętości materiału różnice te tylko nieznacznie wpływają na uzyskane właściwości kompozytów Cu-SiC. Kluczową rolę odgrywa jednorodność, zwarta budowa i grubość powłoki. Uzyskane wyniki potwierdzają skuteczność pokrywania węglika krzemu z wolframem, w przeciwieństwie do materiału zawierającego SiC bez powłoki.

Podobne wnioski można wyciągnąć analizując wyniki badań wytrzymałości na rozrywanie. Analizując uzyskane wyniki wytrzymałości oraz obrazy struktury w miejscu rozdzielenia materiałów można stwierdzić, że we wszystkich przypadkach rozerwanie następuje na granicy miedź-pokrycie, ewentualnie lokalnie z naruszeniem struktury warstwy (Cr, Ti). Wskazuje to na wyższą wytrzymałość połączenia SiC-warstwa niż Cu-warstwa. Z uwagi na wysoką aktywność chemiczną zastosowanych pierwiastków w stosunku do węgla możliwe jest powstawanie węglików w obszarze interfejsu o podwyższonej wytrzymałości. Autorzy pracy [49] wskazują na tworzenie się faz Cr_{23}C_6 i Cr_3C_2 w układzie miedź-włókno SiC w wyniku wygrzewania w temperaturze 850°C w czasie 1 godziny. Podobnie w przypadku zastosowania wolframu możliwe jest tworzenie węgla W_2C [49]. W przypadku stosowania wolframu nie dochodzi do reakcji pomiędzy miedzią a materiałem pokrycia, co wynika z układów równowagi fazowej [50]. Na tej podstawie można wnioskować o adhezyjnym charakterze połączenia miedź-wolfram.

Obserwacje poczynione w trakcie prowadzenia badań potwierdzają możliwość kształtowania właściwości materiałów kompozytowych w wyniku świadomego ingerowania w strukturę materiału poprzez modyfikację składu o trzeci składnik.

Wszystkie wymienione zabiegi technologiczne pokazują jak ogromne istnieją możliwości w kształtowaniu właściwości materiałów złożonych. Aby móc to czynić w sposób skuteczny niewątpliwie niezbędna jest wiedza teoretyczna, ale również doświadczenie praktyczne pozwalające na stosowanie rozwiązań optymalnych z punktu widzenia realizacji postawionych celów czy wymagań. Na uwagę zwraca mnogość czynników, którymi można operować w trakcie procesu technologicznego i istnienie pomiędzy nimi licznych zależności, które niewątpliwie wpływają na uzyskiwany efekt końcowy, w postaci gotowego wyrobu.

Literatura

- [1] Randall M. German: „Sintering – Theory and Practice”, A Wiley Interscience Publications, New York, (1996),
- [2] A.Cyunczyk: „Podstawy inżynierii spieków metalowych”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, (2000),
- [3] A.Bukat, W.Rutkowski: „Teoretyczne podstawy procesów spiekania”, Biblioteka Metalurga,
- [4] F.Nadachowski, S.Jonas, W.Ptak: „Wstęp do projektowania technologii ceramicznych”, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo – Dydaktyczne AGH, Kraków, (1999),
- [5] K. Gawdzińska, L. Wojnar, M. Maliński, J. Chrapoński: Structure homogeneity as a parameter for evaluation of composite casting quality, *Archives of Foundry Engineering*, 10, (2010), 187-192.
- [6] J.Benjamin, T.Volin: „The mechanism of mechanical alloying”, *Metalurgical Transactions A*, (1974)
- [7] C. Suryanarayana: Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46, 1-184, (2001),
- [8] K.Pietrzak, M.Chmielewski, W.Włosiński: „Sintering of Al₂O₃-Cr composites made from micro- and nanopowders”, *Science of Sintering*, No.36, s.171-177, 2004
- [9] E.Peiner, Die attach using pressure-assisted sintering for high-temperature applications, Opening Ceremony Elsold GmbH & Co KG, Ilsenburg, 27 Jun 2013
- [10] E.K.H.Li, P. D.Funkenbusch, Hot Isostatic Pressing (HIP) of Powder Mixtures and Composites, *Metallurgical Transactions*, 1993, 24A, p 1345-1354.
- [11] Tuan WH, Pai YP. Mechanical properties of Al₂O₃-NiAl composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999;82:1624–1626.
- [12] Molina, J.-M.; Rodríguez-Guerrero, A.; Louis, E.; Rodríguez-Reinoso, F.; Narciso, J. Porosity Effect on Thermal Properties of Al-12 wt % Si/Graphite Composites. *Materials* 2017, 10, 177.
- [13] X.Zeng, G.Sun, S.Zhang: „Combustion synthesis of Al₂O₃(-Cr₂O₃)-Cr cermets”, *Scripta Materialia*, No.42, 1167-1172, (2000),
- [14] J.L.Guichard, O.Tillement, A.Mocellin: „Alumina-chromium cermets by hot-pressing of nanocomposite powders”, *Journal of the European Ceramic Society*, No.18, 1743-1752, (1998),
- [15] R.A. MacKay, T.P. Gabb, A. Garg, R.B. Rogers, M.V. Nathal, Influence of composition on microstructural parameters of single crystal nickel-base superalloys, *Mater. Charact.* 70 (2012) 83–100.
- [16] B. Dubiel, M. Chmielewski, T. Moskalewicz, A. Gruszczyński, A. Czyrska-Filemonowicz, Microstructural characterization of novel Mo-Re-Al₂O₃ composite, *Mater. Lett.* 124 (2014) 137–140.
- [17] S. Shamsuddin, S.B. Jamaludin, Z. Hussain, Z.A. Ahmad, Characterization of Fe-CrAl₂O composites fabricated by powder metallurgy method with varying weight percentage of alumina, *J. Phys. Sci.* 19 (2008) 89–95.
- [18] L. Gimeno-Fabra, Design, Manufacture and Properties of Cr-Re Alloys for Application in Satellite Thrusters Doctoral Thesis Universitat Politècnica de Catalunya, 2006.
- [19] A.V. Gritsiv, A.A. Bondar, T.Y. Velikanova, V.M. Vereshchak, The Cr-Re phase diagram, *Powder Metall. Met. Ceram.* 38(1999)166–171
- [20] P. Caron, T.Khan: Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications, *Aerosp. Sci. Technol.*, 3, 513–523, 1999,
- [21] V.Petrovich, M.Haurylau, S.Volchek: Rhenium deposition on silicon surface at the room temperature for application in Microsystems, *Sensors and Actuators A*, 99, 45-48, 2002,
- [22] R. Kojima, H. Enomoto, M. Muhler, K. Aika: Cesium-promoted rhenium catalysts supported on alumina for ammonia synthesis, *Applied Catalysts A: General*, 246, 311-322, 2003,
- [23] J. Roger, F. Audubert, Y. Le Petitcorps: Thermal reactions of SiC films with Mo, Re and Mo-Re alloys, *Journal of alloys and Compounds*, 475, 635-642, 2009,
- [24] W. Węglewski, M. Basista, M. Chmielewski, K. Pietrzak, Modelling of thermally induced damage in the processing of Cr-Al₂O₃ composites, *Compos. Part B-Eng.*, 43, 2012, p 255–264,
- [25] A.V. Gritsiv, A.A. Bondar, T.Y. Velikanova, V.M. Vereshchak, The Cr-Re phase diagram, *Powder Metall. Met. Ceram.* 38(1999)166–171.
- [26] M. Venkatraman, J.P. Neumann, The Cr-Re (Chromium-Rhenium) System, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 8 (1987) 105–107.
- [27] P.A.O. Adegbuyi, A. Atiri, The effect of annealing on the microstructure of mechanical properties of a rolled steel product, *Pac. J. Sci. Technol.* 10 (2009) 149–162.
- [28] ASTM D3967-95a. Standard test method for splitting tensile strength of intact rock core specimens, 1996.
- [29] Z. Lin, Q. Xuan-Hui, D. Bai-Hua, H. Xin-Bo, Q. Ming-Li, R. Shu-Bin, Wettability and pressureless infiltration mechanism in SiC-Cu systems, *Int J. Miner. Metal. Mater.*, 16 (3) (2009) 327.
- [30] J. Grzonka, M.J. Kruszewski, M. Rosiński, Ł. Ciupiński, A. Michalski, K.J. Kurzydłowski, Interfacial microstructure of copper/diamond composites fabricated via a powder metallurgical route, *Mater. Charact.*, 99 (2015) 188.

- [31] Th. Schubert, B. Trindade, T. Weißgarber, Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications, *Mater. Sci. Eng. A* 475 (2008) 39-44.
- [32] K. Suganuma, K. Nogi, I. Interface Structure Formed by Characteristic Reaction between α -SiC Single Crystal and Liquid Cu, *J. Jpn. I. Met. Mater.*, 59 (1995) 1292-1298.
- [33] H.K. Kang, S.B. Kang, Thermal decomposition of silicon carbide in a plasma-sprayed Cu/SiC composite deposit, *Mater. Sci. Eng. A*, 428 (2006) 336-345.
- [34] R.R. Chromik, W.K. Neils, E.J. Cotts, Thermodynamic and kinetic study of solid state reactions in the Cu-Si system, *J. Appl. Phys.*, 86 (8) (1999) 4273-4281.
- [35] B. Derby, C.-D. Qin, Metal-ceramic interfaces: Sources and sinks for mass transfer, *Acta Metallurgica et Materialia* Volume 40, Supplement, Pages S53-S58 (1992)
- [36] S.S. Satheesh Kumar, T. Raghu, Structural and mechanical behaviour of severe plastically deformed high purity aluminium sheets processed by constrained groove pressing technique, *Materials & Design*, Volume 57, May 2014, Pages 114–120
- [37] Muhammad Razlan Zakaria, Muhammad Helmi Abdul Kudus, Hazizan Md. Akil, Mohd Zharif Mohd Thirmizir, Comparative study of graphene nanoparticle and multiwall carbon nanotube filled epoxy nanocomposites based on mechanical, thermal and dielectric properties, *Composites Part B: Engineering*, Volume 119, 15 June 2017, Pages 57–66
- [38] Strojny-Nędzza, A., Pietrzak, K. & Węglewski, W. The Influence of Al_2O_3 Powder Morphology on the Properties of Cu- Al_2O_3 Composites Designed for Functionally Graded Materials (FGM), *J. of Mater Eng and Perform* (2016) 25: 3173. doi:10.1007/s11665-016-2204-3
- [39] Junbo Xie, Jun Liang, Guodong Fang, Zhen Chen, Effect of needling parameters on the effective properties of 3D needled C/C-SiC composites, *Composites Science and Technology*, Volume 117, 29 September 2015, Pages 69–77
- [40] Ming-Wei Lee, Tai-Yuan Wang, Jia-Lin Tsai, Characterizing the interfacial shear strength of graphite/epoxy composites containing functionalized graphene, *Composites Part B: Engineering*, Volume 98, 1 August 2016, Pages 308–313
- [41] M. Miranda-Hernández, M.E. Rincón, I. González, Characterization of carbon–fullerene–silicone oil composite paste electrodes, *Carbon*, Volume 43, Issue 9, August 2005, Pages 1961–1967
- [42] Przemysław Sadowski, Katarzyna Kowalczyk-Gajewska, Stanisław Stupkiewicz, Classical estimates of the effective thermoelastic properties of copper–graphene composites, *Composites Part B: Engineering*, Volume 80, October 2015, Pages 278–290
- [43] D. Mikhailova, H. Ehrenberg, D. Trots, G. Brey, S. Oswald, H. Fuess, $Cr_xRe_{1-x}O_2$ oxides with different rutile-like structures: changes in the electronic configuration and resulting physical properties, *J. Solid. State Chem.*, 182, 2009, p 1506–1514,
- [44] C. Zhimin, L. Xinchun, H. Dannong, Atomic layer deposition of zinc oxide films: Effects of nanocrystalline characteristics on tribological performance, *Surf. Coat. Technol.*, 207, 2012, p 361–366,
- [45] Y. Ji and J.A. Yeomans, Processing and Mechanical Properties of Al_2O_3 -5%Cr (vol.%) Nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002,22, p1927–1936
- [46] A. Dziadoń, M. Konieczny, M. Gajewski, M. Iwan, Z. Rzączyńska, Microstructure evolution at the Cu-Ti interface during high temperature synthesis of copper-intermetallic phases layered composite, *Arh. Metall. Mater.* 54 (2009) 455-466
- [47] D.J. Chakrabarti and D.E. Laughlin, The Cr-Cu (Chromium-Copper) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5 (1984), 59-68
- [48] E. G. Colgan, B. Y. Tsaur, and J. W. Mayer, Phase formation in Cr-Si thin-film interactions, *Appl. Phys. Lett.* 37 (1980) 938-940
- [49] T. Kock, A. Brendel and H. Bolt, Interface reactions between silicon carbide and interlayers in silicon carbide–copper metal–matrix composites, *Journal of Nuclear Materials* 362 (2007) 197–201
- [50] P.R. Subramanian, D.E. Laughlin, Cu-W (Copper-Tungsten), *Phase Diagrams of Binary Tungsten Alloys*, Calcutta (1991) 76-79
- [51] S.Nosewicz, J.Rojek, K. Pietrzak, M. Chmielewski: Viscoelastic discrete element model of powder sintering, *Powder Technology*, 246 (2013) 157-168.
- [52] S. Nosewicz, J. Rojek, M. Chmielewski, K. Pietrzak, Discrete element modeling and experimental investigation of hot pressing of intermetallic NiAl powder, *Advanced Powder Technology* 28(7) (2017) 1745-1759.

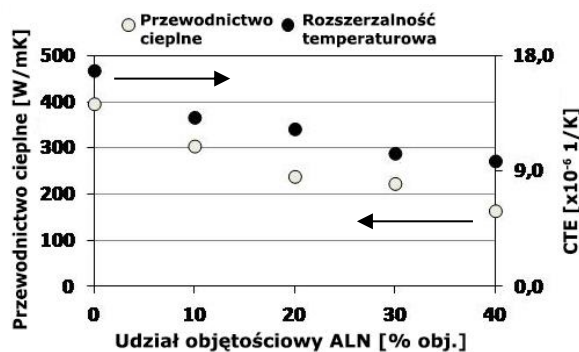
4.4. Omówienie możliwości wykorzystania przedstawionych wyników

Z uwagi na charakter prowadzonych badań w zakresie wytwarzania i charakterystyki metalowo-ceramicznych materiałów kompozytowych uzyskane w ich wyniku rezultaty mogą zostać wykorzystane w sposób dwojaki. Po pierwsze uzyskane wiedza o zachowaniu się materiałów wielofazowych w trakcie procesu technologicznego (tj. na etapie mieszania oraz zagęszczania w procesie spiekania) ma charakter badań podstawowych. Uzyskane wyniki i opisane relacje oraz zjawiska zachodzące w strukturze materiałów złożonych można wykorzystać na etapie projektowania nowych rozwiązań technologicznych dla innych grup materiałowych. Uzyskane wyniki badań właściwości wytrzymałościowych, cieplnych, trybologicznych, etc., stanowią źródło danych, możliwych do wykorzystania w bazach materiałowych. Drugim niezwykle istotnym zagadnieniem jest możliwość praktycznego wykorzystania opracowanych technologii i materiałów w konkretnych rozwiązaniach przemysłowych. Przykładowo przedstawiony w pracy [MCH10] materiał kompozytowy Cr-Re-Al₂O₃ charakteryzuje się właściwościami umożliwiającymi jego wykorzystanie w kotłach energetycznych. Powierzchnie robocze kotłów narażone są na działanie ekstremalnie uciążliwych warunków w trakcie ich eksploatacji. Obecnie stosowane materiały, muszą spełniać szereg często wykluczających się szczególnych wymagań, m.in. muszą być odporne na szoki cieplne, złożony stan naprężeń mechanicznych oraz na korozję chemiczną i erozję. Główne przyczyny korozji kotłów to: (i) stopień agresywności środowiska określony przez skład paliwa i warunki spalania, (ii) temperatura pracy wymiennika i temperatura spalin, które wynikają z konstrukcji samego kotła, (iii) niewystarczające właściwości materiału wymiennika. Zużycie erozyjne ekranów kotłów fluidalnych jest bezpośrednio związane z przemieszczaniem materiału sypkiego wewnątrz komory paleniskowej. Intensywność erozji zależy od warunków eksploatacji kotła, właściwości materiału przesypywanego oraz rozwiązań konstrukcyjnych kotła. W celu ochrony powierzchni grzewczych kotłów przed korozyjnym działaniem spalania lub współspalania biomasy wykorzystuje się powłoki ochronne oraz dodatki neutralizujące korozyjne działanie chlorku potasu i ograniczające zużłowanie.

Powłoki ochronne to skuteczny sposób ochrony przed korozją chlorkową, wypróbowany w kotłach do spalania odpadów. Najbardziej skuteczne i najczęściej stosowane są powłoki ze stopów chromu i niklu, które są jednak bardzo kosztowne. Obiecującą alternatywą dla powłok metalicznych są znacznie tańsze powłoki hybrydowe tworzone na bazie tlenków np. glinu. Opracowane materiały zawierające ren wytworzone w postaci powłok nanoszonych na podłoża stalowe techniką natryskiwania plazmowego charakteryzują się wysoką odpornością na korozję chemiczną oraz odpornością na zużycie ściernie, co predysponuje je do stosowania jako powłoki ochronne elementów grzewczych kotłów energetycznych. Prace aplikacyjne w tym zakresie są obecnie realizowane w ramach projektu we współpracy z krajowym producentem kotłów w programie M.Era-Net Call 2016, a habilitant jest jednym z jego współautorów i wykonawców.

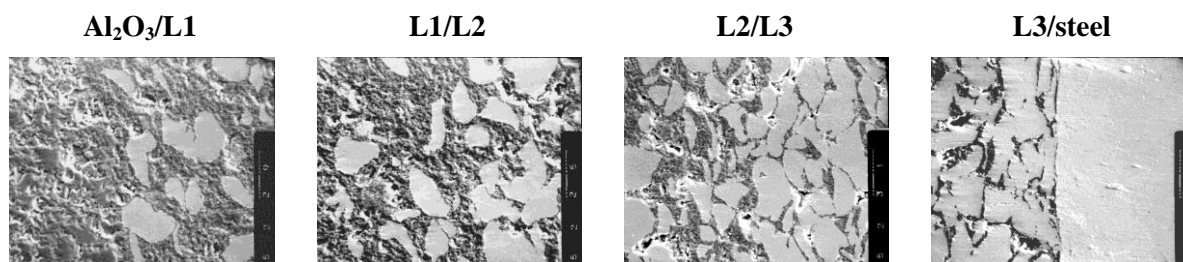
Innym przykładem mogą być materiały odprowadzające ciepło z układów elektronicznych. Odprowadzanie ciepła generowanego podczas pracy w elektronicznych elementach wysokiej mocy (np. diody, tyrystory, lasery) ma zasadnicze znaczenie dla skuteczności ich działania. Dobre warunki chłodzenia zapewnić można m.in. poprzez stosowanie materiałów o bardzo wysokim przewodnictwie cieplnym oraz poprzez odpowiednią konstrukcję układu odprowadzającego ciepło. Poza wysoką przewodnością cieplną materiały przeznaczone na podłoża muszą charakteryzować się zblizoną do materiałów półprzewodnikowych wartością współczynnika rozszerzalności cieplnej. Takie wymagania można spełnić poprzez stosowanie materiałów o wysokim przewodnictwie cieplnym (miedź, srebro) modyfikowanych wzmocnieniem ceramicznym. Najczęściej stosowane rozwiązania to węglík krzemu azotek glinu czy też diament. Stosowanie ceramiki powoduje obniżenie współczynnika

rozszerzalności w stosunku do czystej miedzi, co ma kluczowe znaczenia ze względu na generowania termicznych naprężeń własnych w trakcie eksploatacji układu, bezpośrednio wpływające na jego efektywną pracę oraz żywotność. W pracy [MCH13] przedstawiono rozwiązanie umożliwiające wykorzystanie podłoży na bazie metalu i ceramiki o budowie gradientowej. Dzięki temu rozwiązaniu uzyskano materiał o odpowiednio wysokim przewodnictwie cieplnym (ok. 300W/mK) oraz obniżonym w stosunku do czystej miedzi współczynniku rozszerzalności cieplnej – Rysunek 17.



Rys.17. Zmiany przewodności cieplnej oraz współczynnika rozszerzalności liniowej dla kompozytów Cu-ALN.

Kompozyty o osnowie metalicznej (chrom, aluminidek niklu) modyfikowane tlenkiem glinu mogą być stosowane w przemyśle samochodowym. W ramach prac prowadzonych w projekcie Komcermet (POIG.01.03.01-14-013/08-00) opracowane materiały Cr-Al₂O₃ testowano jako gniazda zaworowe w silniku spalinowym. W wyniku testów potwierdzono ich szczelność oraz wytrzymałość w długotrwałym okresie eksploatacji. W pracy [MCH13] zaprezentowano zmodyfikowaną konstrukcję popychacza zaworu w silniku spalinowym z wykorzystaniem materiału gradientowego na bazie kompozytu NiAl-Al₂O₃. Uzyskane materiały charakteryzowały się jednorodną i zwartą strukturą w obszarze każdej warstwy stanowiącej materiał gradientowy oraz niską porowatością (poniżej 1%). Dodatek fazy ceramicznej powodował poprawę parametrów wytrzymałościowych materiału w obszarze o najwyższym stopniu narażenia na działanie obciążeń eksploatacyjnych, a zastosowanie krokowego materiału gradientowego minimalizację poziomu termicznych naprężeń własnych. Szczegółne wykorzystanie materiału gradientowego do minimalizacji negatywnych skutków generowania naprężeń własnych termicznych przedstawiono w pracy [MCH2]. W ramach przeprowadzonych prac modelowych i technologicznych wykazano, że możliwe jest uzyskanie połączenia pomiędzy stalą a ceramiką wykorzystujące jako warstwę pośrednią materiał gradientowy Cr-Al₂O₃. Zastosowanie 3-warstwowego materiału gradientowego pozwoliło na uzyskanie obniżenia maksymalnych wartości naprężeń własnych σ_{MAX} , w obszarze ich największej koncentracji w ceramice, do poziomu ok. 260MPa, co oznacza spadek o ponad 50% w stosunku do naprężeń w złączu bezpośrednim. Strukturę złącza z zastosowanym materiałem gradientowym przedstawiono na Rysunku 18.



Rys. 18. *Struktura złącza ceramika/FGM/stal: L1 – 75Al₂O₃/25Cr, L2 – 50Al₂O₃/50Cr, L3 – 25Al₂O₃/75Cr.*

Przedstawione wyniki prac technologicznych oraz badań pokazują szerokie spektrum możliwości wykorzystania opracowanych tworzyw kompozytowych w praktyce przemysłowej. Zainteresowanie prowadzonymi badaniami potwierdzają liczby cytowań przedstawionych prac (wg Web of Science – na dzień 30.10.2017 liczba cytowań wynosi 180). Autor pracy współpracuje z wieloma podmiotami zajmującymi się wytwarzaniem i wykorzystaniem nowych materiałów konstrukcyjnych, co potwierdza potencjał jaki niosą w sobie kompozyty metal-ceramika.

Do najważniejszych osiągnięć z przeprowadzonych badań należy zaliczyć:

- Określenie wpływu oraz wzajemnych zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami procesu technologicznego na właściwości metalowo-ceramicznych materiałów kompozytowych,
- Opracowanie warunków mieszania proszków metalicznych i ceramicznych umożliwiających uzyskiwanie jednorodnego rozmieszczenia fazy wzmacniającej w osnowie kompozytu,
- Opis przebiegu procesu zagęszczania materiałów kompozytowych NiAl-Al₂O₃ na poszczególnych etapach spiekania, ewolucję struktury oraz kształtowanie się właściwości materiału w zależności od stopnia ich spiekania,
- Określenie roli dodatku renu w umocnieniu kompozytów chrom-tlenek glinu oraz przedstawienie jego zachowania w strukturze osnowy materiału kompozytowego w funkcji czasu spiekania,
- Opracowanie sposobu zabezpieczania węgla krzemu przed dekompozycją w trakcie spiekania z miedzią poprzez pokrywanie powierzchni SiC warstwą metaliczną, a także określenie wpływu rodzaju warstwy metalicznej na jakość połączenia metal-ceramika oraz właściwości cieplne kompozytów objętościowych Cu-SiC,
- Opracowanie technologii wytwarzania materiałów z gradientem składu na bazie metalowo-ceramicznych materiałów kompozytowych o zbliżonym stopniu zagęszczenia oraz zmiennych właściwościach materiału na przekroju próbki,
- Rozpoznanie możliwości stosowania i wytypowanie konkretnych rozwiązań dla praktycznego wykorzystania opracowanych metalowo-ceramicznych materiałów kompozytowych.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Badania naukowe poświęcone wytwarzaniu i charakteryzacji materiałów kompozytowych oraz gradientowych rozpocząłem podczas studiów na Wydziale Inżynierii Produkcji Politechniki Warszawskiej. Ich wymiernym efektem była obrona pracy magisterskiej zatytułowanej „Wykorzystanie plazmy w procesach nanoszenia gradientowych warstw wierzchnich”, której promotorem był prof. dr hab. inż. Władysław Włosiński. Jej celem było wytworzenie metodą natryskiwania plazmowego kompozytowej warstwy wierzchniej o budowie gradientowej na stalowym podłożu, co pozwoliło na uzyskanie powierzchni o zwiększonej twardości oraz o podwyższonej odporności na zużycie ściernie. Praca ta została wyróżniona przez grono naukowe Politechniki Warszawskiej oraz firmę FIAT Polska. Znalazła się w gronie nagrodzonych w III edycji konkursu na najlepszą pracę magisterską i doktorską wykonaną na Politechnice Warszawskiej w 1999 roku.

Po ukończeniu studiów rozpocząłem pracę w Zakładzie Ceramiki i Złączy Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Tutaj w sposób praktyczny zetknąłem się rzeczywistymi problemami występującymi w technologii wytwarzania i spajania materiałów zaawansowanych (metale, ceramika, kompozyty), a przede wszystkim ze zjawiskami fizycznymi i chemicznymi towarzyszącymi tym procesom. Okres ten zaowocował zdobyciem wiedzy oraz praktycznego doświadczenia z zakresu projektowania procesów technologicznych. Praca w zespole prowadzącym badania zarówno o charakterze badań podstawowych, jak i ich wykorzystania w praktyce przemysłowej zaowocowała pierwszymi publikacjami oraz przygotowaniem zgłoszenia patentowego, dedykowanego wytwarzaniu warstw metalicznych na podłożach ceramicznych przeznaczonych do spajania z metalami. Wiedza ta jest wykorzystywana również obecnie w kierowanych przeze mnie pracach o charakterze usługowym dla odbiorców zewnętrznych ITME, a dotyczących wytwarzania próżnioszczelnych złączy metal-ceramika (tj. izolatory, przepusty, okna mikrofalowe). Prace nad zagadnieniami związanymi z naprężeniami generowanymi w trakcie spajania realizowałem w kierowanym przeze mnie projekcie pt. „Kompensacja naprężeń w spajanych elementach ceramicznych czujników ciśnienia” finansowanym przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu Nr 7T08C 054 19. Prace w tym temacie prowadzone były we współpracy z Przemysłowym Instytutem Automatyki i Pomiarów w Warszawie.

Jednocześnie głównym kierunkiem aktywności naukowej pozostało projektowanie materiałów wielofazowanych o unikatowych właściwościach, w oparciu o metale i materiały ceramiczne. Ze szczególnym zainteresowaniem zająłem się tematyką dotyczącą wytwarzania i charakteryzacji kompozytów Al_2O_3 -Cr z uwagi na ich korzystne właściwości i szeroki potencjał możliwości ich praktycznego wykorzystania. Prace te były realizowane w ramach prac statutowych ITME oraz grantu promotorskiego finansowanego przez Komitet Badań Naukowych. Ich ostatecznym wynikiem była rozprawa doktorska pt. „Wpływ składu chemicznego i granulometrycznego proszków Al_2O_3 i Cr na strukturę i wybrane właściwości materiałów gradientowych” napisana pod kierunkiem pani dr hab. inż. Katarzyny Pietrzak. W dniu 17.10.2005r. w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych odbyła się publiczna obrona przedstawionej pracy. Decyzją Rady Naukowej ITME uzyskałem stopień doktora, a praca została uznana za wyróżniającą.

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałem prace badawcze pod kątem wytwarzania materiałów gradientowych w oparciu o kompozyty metalowo-ceramiczne. W tym czasie uczestniczyłem w pracach zespołu badawczego ITME w realizacji projektów pt. „Projektowanie i technologia wytwarzania metalowo-ceramicznych funkcjonalnych materiałów gradientowych spełniających określone wymagania cieplno-mechaniczne oraz badanie ich własności” (projekt zamawiany PBZ-KBN-100/T08/2003), a także w projekcie pt. „Opracowanie technologii

otrzymywania kompozytów związki międzymetaliczne-ceramika oraz ich spajania ze stopami metali” (projekt rozwojowy NR08-0011-04/2008). W projektach tych aktywnie uczestniczyłem jako główny wykonawca w pracach poświęconych technologii wytwarzania i spajania materiałów złożonych. W tym czasie uczestniczyłem w licznych konferencjach naukowych (krajowych i międzynarodowych). W roku 2007 odbyłem staż naukowy w Imperial College of London, w ramach Summer School organizowanej przez wirtualną sieć naukową KMM-Noe. Zdobyta wiedza i praktyczne umiejętności jej wykorzystania przyczyniły się do przygotowania wniosku grantowego pt. „*Opracowanie podstaw technologii kompozytów AlN-Cu przeznaczonych na odbiorniki ciepła*”, którego byłem pomysłodawcą i kierownikiem. Decyzją Ministerstwa Nauki i Informatyzacji projekt uzyskał finansowanie w ramach Umowy N N508 3086 33. W ramach projektu rozpocząłem współpracę z zespołami badawczymi innych jednostek naukowych m.in. Instytutem Podstawowych Problemów Techniki PAN, Instytutem Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Politechniki Warszawskiej. Nawiązane kontakty pozwoliły na podjęcie kolejnych wspólnych działań, które zaowocowały realizacją projektów o charakterze rozwojowym w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, 7. Programu Ramowego czy też Programu GRAFTECH. W latach 2008-2013 realizowałem zadania badawcze oraz współpracowałem z uznanymi ośrodkami naukowymi w kraju i zagranicą m.in. Centro Reserche Fiat w Turynie czy też firmą EADS w Ottobrun. Głównym celem wymienionych projektów było opracowanie technologii wytwarzania nowych materiałów na potrzeby przemysłu samochodowego, lotniczego czy też energetyki. Wyniki uzyskane w trakcie realizacji wymienionych projektów uwidocznił w szeregu publikacji w renomowanych czasopismach z listy JCR (tzw. listy filadelfijskiej), takich jak: „*Composites Part B-Engineering*” (IF=4.7), „*Powder Technology*” (IF=2.9) czy też: „*Materials and Design*” (IF=4.3).

Obecnie jestem wykonawcą w realizowanych 2 projektach o charakterze badań podstawowych tj. projekt pt. „*Korelacja pomiędzy morfologią warstwy przejściowej a transportem ciepła w kompozytach Cu-SiC, w zależności od formy stosowanego materiału wzmocnienia*” (OPUS NCN, kierownik prof. Katarzyna Pietrzak) oraz „*Wieloskalowe numeryczne modelowanie procesów spiekania*” (OPUS NCN, kierownik prof. Jerzy Rojek). W projektach tych jestem odpowiedzialny za zagadnienia związane z wytwarzaniem i charakteryzacją właściwości materiałów wielofazowych, a posiadana wiedza i zdobyte doświadczenie pozwalają mi na samodzielne projektowanie procesów technologicznych oraz prac eksperymentalnych, przyczyniających się do skutecznego realizowania postawionych celów badawczych. Praktyczne wykorzystanie wyników badań podstawowych potwierdzają realizowane projekty o charakterze wdrożeniowym. Wykorzystanie nauki na rzecz przemysłu, a przez to potencjału polskiej gospodarki realizowane jest w dwóch projektach, obecnie trwających, których jestem współtwórcą i głównym wykonawcą: „*Innowacyjne moduły termoelektryczne do konwersji energii*” (Program Badań Stosowanych, współpraca z firma Novago) oraz „*Innovative Ni-Cr-Re coatings with enhanced corrosion and erosion resistance for high temperature applications in power generation industry*” (Program M.Era-Net Call 2016, współpraca z firmą Sefako). Ich realizacja jest wynikiem wieloletniej pracy w dziedzinie Inżynierii Materiałowej, niezliczonych rozmów z gronem uznanych autorytetów ze świata nauki, jak i bezpośrednich kontaktów z technologami i konstruktorami reprezentującymi szeroko rozumiany sektor przemysłowy. Efektem tych działań jest tworzenie nowych rozwiązań, które poprzez swoją innowacyjność pozwolą na zwiększenie potencjału technologicznego oraz poprawę konkurencyjności przedsiębiorstw.

Mój dorobek naukowy od czasu uzyskania stopnia naukowego doktora stanowi ponad 30 publikacji w krajowych i międzynarodowych czasopismach indeksowanych w bazie Web of Science. Sumaryczny Impact Factor wymienionych publikacji wynosi obecnie IF~87, a łączna liczba punktów

MNiSW wynosi około 1400 (wg specyfikacji za rok 2016). Według bazy danych Web of Science mój indeks Hirscha wynosi $h=12$, a łączna liczba cytowań publikacji mojego autorstwa wynosi 222 (bez autocytowań, stan na 01.02.2018).

Moją wiedzę merytoryczną w zakresie Inżynierii Materiałowej docenili również wydawcy międzynarodowych czasopism naukowych takich jak: „Applied Surface Science” (IF=3.387), „Materials and Design” (IF=4.364), „Materials Characterization” (IF=2.714), dla których wielokrotnie wykonywałem recenzje artykułów naukowych (szczegóły w Załączniku 4). Łączna liczba recenzowanych artykułów z listy JCR wynosi 15.

Dzięki zdobytej wiedzy i doświadczeniu w dziedzinie wytwarzania i charakteryzacji zaawansowanych materiałów kompozytowych jestem odpowiedzialny od roku 2012 za prowadzenie wykładów o tematyce „Spajanie Materiałów Zaawansowanych” w ITME dla studentów Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej oraz Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Wielokrotnie byłem opiekunem praktyk studenckich odbywanych przez studentów w Zakładzie Kompozytów Ceramiczno-Metalowych i Złączy. W roku 2016 dr inż. Agata Strojny-Nęcza obroniła pracę doktorską, której byłem promotorem pomocniczym. W czerwcu 2017 decyzją Rady Naukowej Wydziału Inżynierii Produkcji otwarto przewód doktorski mgr inż. Michała Hudycza, którego wspieram opieką naukową jako promotor pomocniczy.

Chmielewski Marcin

.....
Marcin Chmielewski