

Zeszyty Naukowe
Politechniki Śląskiej

P.3353/04

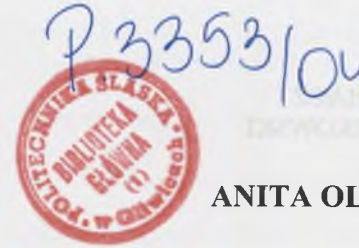
Anita Olszówka-Myalska

**Struktura połączenia
między osnową aluminiową
i cząstkami wzmacniającymi
w kompozytach**



Gliwice 2004

Politechnika Śląska
Zeszyty Naukowe
Nr 1636



ANITA OLSZÓWKA-MYALSKA

**Struktura połączenia
między osnową aluminiową
i cząstkami wzmacniającymi
w kompozytach**

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Jan SIENIAWSKI
Prof. dr hab. inż. Stefan WOJCIECHOWSKI

Kolegium redakcyjne

Redaktor naczelny - Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ
Redaktor działu - Prof. dr hab. inż. Stanisław SERKOWSKI
Sekretarz redakcji - Mgr Elżbieta LEŚKO

Redakcja

Mgr Roma ŁOŚ

Redakcja Techniczna

Alicja NOWACKA

Projekt okładki

Leszek WOJNAR

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

© Copyright by
ANITA OLSZÓWKA- MYALSKA
Gliwice 2004



Struktura połączenia
mocy w układach aluminiowych
i czepkach wzmocnionych
w kompozycjach

Pamięci Rodziców

PODZIĘKOWANIE

Realizacja badań własnych, będących podstawą przedstawionej monografii, była możliwa dzięki finansowaniu ich przez Komitet Badań Naukowych, głównie w ramach projektów 7 T08C 001 16 „Wpływ fizykochemicznej modyfikacji powierzchni cząstek Al_2O_3 na strukturę powierzchni rozdziału, umocnienie i dekohezję kompozytu cząstki ceramiczne-stop Al” i 4 T08C 007 22 „Metody inżynierii powierzchni w kształtowaniu struktury kompozytów z osnowa aluminiową”, a także prac statutowych macierzystej Katedry Nauki o Materiałach Politechniki Śląskiej. W trakcie wykonywania badań korzystano również z doświadczeń Pracowników i aparatury Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN im. Krupkowskiego w Krakowie oraz Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

SPIS TREŚCI

<i>Indeks użytych skrótów</i>	7
1. Wprowadzenie	9
2. Wpływ technologii wytwarzania kompozytu na mikrostrukturę połączenia osnowa aluminiowa-cząstka	13
2.1. Metody odlewnicze	14
2.2. Metody metalurgii proszków PM	15
2.3. Modyfikacja przez zmianę składu chemicznego osnowy	16
2.4. Modyfikacja fizykochemiczna powierzchni cząstek umacniających	18
2.5. Zwilżalność a właściwości powierzchni rozdziału	20
2.6. Klasyfikacja połączeń osnowa-cząstka	21
3. Mikrostruktura i właściwości połączenia osnowa-cząstka	23
4. Połączenie osnowa aluminiowa-cząstka w wybranych kompozytach	33
4.1. Połączenie aluminium-cząstka ceramiczna w kompozycie odlewanym	37
4.1.1. Charakterystyka połączenia po odlaniu i walcowaniu	37
4.1.2. Charakterystyka połączenia po długotrwałym wygrzewaniu	41
4.2. Połączenie aluminium-cząstka ceramiczna w kompozycie prasowanym na gorąco	51
4.2.1. Charakterystyka połączenia $Al-(Al_2O_3)_p$ bez modyfikacji niklem	53
4.2.2. Charakterystyka połączenia $Al-(Al_2O_3)_p$ modyfikowanego niklem	58
4.3. Połączenie aluminium-cząstka ceramiczna w proszku kompozytowym i kompozytach z niego wytworzonych	75
4.3.1. Charakterystyka połączenia w proszku kompozytowym $(Al-Al_2O_3)_{cp}$	75
4.3.2. Charakterystyka połączenia w kompozycie prasowanym $S(Al-Al_2O_3)_{cp}$	77
4.3.3. Charakterystyka połączenia w kompozycie odlewanym $LAlMg_4-(Al-Al_2O_3)_{cp}$	78
4.4. Połączenie aluminium-cząstka fazy międzymetalicznej w kompozycie prasowanym na gorąco	81
4.5. Połączenie aluminium-cząstka fazy międzymetalicznej w kompozycie odlewanym	97
5. Podsumowanie	101
BIBLIOGRAFIA	107
Streszczenie	116

CONTENTS

<i>List of symbols</i>	7
1. Introduction	9
2. The influence of manufacture methods on microstructure of aluminium matrix-particle interface	13
2.1. Casting methods	14
2.3. Powder metallurgy methods	15
2.3. Modification of matrix chemical composition	16
2.4. Modification of reinforced particles surface	18
2.5. Wettability and properties of interface	20
2.6. Classification of matrix-particle interface	21
3. Microstructure and properties of matrix-particle interface	23
4. Aluminium matrix-particle interface in some composites	33
4.1. Aluminium matrix-ceramic particle interface in cast composite	37
4.1.1. Interface after casting and rolling	37
4.1.2. Interface after prolonged heating	41
4.2. Aluminium matrix-ceramic particle interface in hot pressed composite	51
4.2.1. Interface Al-(Al ₂ O ₃) _p without nickel modification	53
4.2.1. Interface Al-(Al ₂ O ₃) _p modified with nickel	58
4.3. Aluminium-ceramic particle interface in composite powder and composites obtained from composite powder	75
4.3.1. Interface in composite powder (Al-Al ₂ O ₃) _{cp}	75
4.3.2. Interface in hot pressed composite S(Al-Al ₂ O ₃) _{cp}	77
4.3.3. Interface in cast composite LA1Mg4-(Al-Al ₂ O ₃) _{cp}	78
4.4. Aluminium-intermetallic particle interface in hot pressed composite	81
4.5. Aluminium-intermetallic particle interface in cast composite	97
5. Summary	101
BIBLIOGRAPHY	107
Abstract	116

INDEKS UŻYTYCH OZNACZEŃ

<i>BEI</i> – obraz elektronów wstecznie rozproszonych (Backscattered Electron Image)
<i>DSC</i> – różnicowa kalorymetria skaningowa (Differential Scanning Callorimetry)
<i>DTA</i> – termiczna analiza różnicowa (Differential Thermal Analyse)
<i>EDP</i> – dyfraktogram elektronów (Electron Diffraction Pattern)
<i>ED S</i> – spektroskopia rentgenowska z dyspersją elektronów (Energy Disspersive X-ray Spectroscopy)
<i>EPMA</i> – mikroanaliza rentgenowska (Electron Probe Microanalysis)
<i>HRTEM</i> – wysokorozdzielcza elektronowa mikroskopia transmisyjna (High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
<i>HVTEM</i> – wysokonapięciowa mikroskopia transmisyjna (High-Voltage Transmission Electron Microscopy)
<i>MMCs</i> – kompozyty z osnową metalową (Metal Matrix Composites)
<i>PM</i> – metalurgia proszków (Powder Matallurgy)
<i>PRMMCs</i> – kompozyty z osnową metalową umocnione cząstkami (Particles Reinforced Metal Matrix Composites)
<i>PRAIMCs</i> – kompozyty z osnową aluminiową umocnione cząstkami (Particles Reinforced Aluminium Matrix Composites)
<i>SAED</i> – dyfrakcja elektronów (Selected Area Electron Diffraction)
<i>SEI</i> – obraz elektronów odbitych (Secondary Electron Image)
<i>SEM</i> – elektronowa mikroskopia skaningowa (Scanning Electron Microscopy)
<i>TEM</i> – elektronowa mikroskopia transmisyjna (Transmission Electron Microscopy)
<i>WDS</i> – spektroskopia rentgenowska z dyspersją długości fali (Wavelength Dispersive Spectroscopy)
<i>XRD</i> – dyfrakcja rentgenowska (X-Ray Diffraction)
<i>XRP</i> – dyfraktogram rentgenowski (X-Ray Pattern)

1. WPROWADZENIE

Przedmiotem monografii jest struktura kompozytów z osnową aluminiową umacnianych cząstkami. Skoncentrowano się na charakterystyce struktury połączenia pomiędzy osnową i cząstką umacniającą, które w kompozytach powstaje z dwóch różnych materiałów o różnych właściwościach. Połączenie takie określane jest najczęściej jako powierzchnia rozdziału (*interface*), rzadziej granica rozdziału lub strefa międzyfazowa (*interphase region*), i jest trójwymiarowe. W rozprawie używany będzie termin *powierzchnia rozdziału*, która zdefiniowana została jako „obszar kompozytu o zmienionym składzie chemicznym, zapewniający połączenie osnowy ze zbrojeniem, niezbędny do przenoszenia obciążeń między komponentami” [1, 2].

Zagadnienie kształtowania struktury powierzchni rozdziału w kompozytach jest istotne, gdyż właściwości połączenia pomiędzy komponentami stanowią, obok właściwości osnowy i zbrojenia, podstawowy czynnik determinujący właściwości kompozytu. Na przykład, w kompozycie umacnianym cząstkami przy 25% udziale objętościowym cząstek kulistych o średnicy $10\ \mu\text{m}$ w 1m^3 kompozytu powierzchnia rozdziału osnowa-cząstka zajmuje $150\ 000\ \text{m}^2$. Dlatego w monografii, stanowiącej podsumowanie dorobku autorki w zakresie badań strukturalnych i technologicznych kompozytów z osnową aluminiową umacnianych cząstkami, podjęto próbę syntetycznego przedstawienia zagadnień kształtowania struktury występującego w nich połączenia. Brak było bowiem znanych sekwencji zmian struktury połączenia osnowa-cząstka, występujących podczas wytwarzania tej grupy kompozytów różnymi metodami, jak i podczas ich eksploatacji. Dokonano zatem szczegółowej analizy problemu i przedstawiono własne schematy strukturalne.

Wiele z zagadnień dotyczących badań własnych poszczególnych typów kompozytów zaprezentowano w publikacjach krajowych i zagranicznych, które stanowią uzupełnienie prowadzonych rozważań i zostały podane w zestawieniu publikacji wyników prac własnych. Natomiast inne zagadnienia badawcze, wynikające również z własnych eksperymentów, zostały w pracy rozszerzone, usystematyzowane i przedstawione w odniesieniu do danych literaturowych. Dotyczą one w szczególności kompozytów z osnową aluminiową, otrzymanych za pomocą różnych metod łączenia komponentów – odlewania zawiesiny, prasowania w podwyższonej temperaturze, mechanicznego aglomerowania, a także z zastosowaniem różnych procesów przygotowania powierzchni zbrojenia, np. pokrywania warstwą niklu lub preparacji w związkach sodu i boru.

Materiały do badań wytworzono w Politechnice Śląskiej, w przeważającej większości w ramach prac własnych. *Podstawowym kryterium doboru warunków wytwarzania materiału badawczego była możliwość analizy wpływu wybranych czynników na strukturę powierzchni rozdziału osnowa-cząstka.* Uwzględniono m.in. wpływ metody łączenia komponentów, różne warianty modyfikacji powierzchni cząstek, wpływ temperatury w metodzie prasowania oraz wpływ długotrwałego wygrzewania izotermicznego kompozytu.

W przeprowadzonych badaniach zastosowano dostępne metody charakterystyki mikrostruktury. Były to głównie metody skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz komplementarne metody transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) na cienkich foliach.

Skoncentrowanie się na metodach SEM umożliwiło na różnych etapach procesu wytwarzania szybką charakterystykę cech budowy determinujących właściwości kompozytu: morfologii powierzchni komponentów, rozmieszczenia cząstek w osnowie, mikrostruktury osnowy i połączenia, charakteru przełomu, składu chemicznego w mikroobszarach itd. Badania SEM stosowano z powodzeniem w rozwiązywaniu zagadnień związanych z wytwarzaniem i oceną kompozytów aluminium-cząstki ceramiczne, aluminium-fazy międzymetaliczne, szczegółowo omówionych w monografii, jak i kompozytów aluminium-włókna węglowe, magnez-cząstki ceramiczne, Al_2O_3 -Mo, Al_2O_3 -Fe, kompozyty cierne z węglem szklстым [W-1 – W-61]. Poprawność stosowanej metodyki i uzyskane wyniki dotyczące struktury kompozytów weryfikowano uczestnicząc w konferencjach specjalistycznych, m.in. Microscopy of Composites organizowanych przez brytyjskie Royal Microscopical Society [W-11, W-18, W-39, W-44].

Podstawowym celem prezentowanej rozprawy jest przedstawienie występujących w kompozytach *zależności mikrostruktury powierzchni rozdziału osnowa-cząstka od technologii wytwarzania kompozytu.* Wyniki badań własnych dotyczących otrzymywania kompozytów wykazały bowiem, że *warunki wytwarzania i eksploatacji kompozytów z osnową aluminiową zbrojonych cząstkami umożliwiają występowanie złożonych zjawisk fizycznych i chemicznych, których efektem jest zróżnicowana mikrostruktura połączenia cząstek z osnową.* Natomiast próba usystematyzowania wyników badań własnych powierzchni rozdziału osnowa-cząstka pozwoliła stwierdzić, że *zróżnicowanie mikrostruktury powierzchni rozdziału może występować nie tylko w połączeniach aluminium-cząstka wytwarzanych różnymi metodami i przy zastosowaniu różnych warunków procesu, ale także w materiałach technicznych wytworzonych w ustalonych warunkach procesu wytwarzania.*

W treści pracy wyróżniono pięć rozdziałów. W pierwszych dwóch przedstawiono informacje ogólne oraz syntezę danych dotyczących wpływu różnych technologii

wytwarzania kompozytów z osnową aluminiową na mikrostrukturę. W ich opracowaniu oprócz studiów literaturowych, jak i wyników wieloletnich własnych prac eksperymentalnych wykorzystano doświadczenia zdobyte w renomowanych ośrodkach zajmujących się tą tematyką, m.in. University of Michigan w Ann Arbor, Department of Materials University of Oxford, EMPA Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research.

W rozdziale 2. przedstawiono również przyjętą w literaturze klasyfikację połączeń osnowa-zbrojenie i wyodrębniono metody kształtowania ich mikrostruktury. W rozdziale 3. dokonano krytycznej analizy wybranych zaawansowanych metod badań połączeń osnowa-cząstka, a także omówiono procesy dekohezji połączenia metal-ceramika w układach modelowych oraz uzasadniono zastosowaną procedurę badawczą. Taki układ rozdziałów 2. i 3. przyjęto ze względu na brak w kraju opracowań porządkujących omawiane zagadnienia. Stanowią one również podstawę do przedstawionej w rozdziale 4. szczegółowej charakterystyki mikrostruktury połączeń w kompozytach i jej zmian w wybranych materiałach pod wpływem różnych czynników.

W rozdziale 4. przedstawiono wyniki badań własnych mikrostruktury połączenia cząstka-osnowa powstałej w różnych warunkach procesu wytwarzania, w kompozytach z osnową aluminiową umacnianych cząstkami ceramicznymi i cząstkami aluminidku niklu powstałego *in situ*. Charakterystyka obejmuje wyniki obserwacji mikrostruktury metodami SEM i TEM oraz opracowane modele zmian mikrostruktury połączenia. Uzyskane wyniki porównano z danymi literaturowymi dotyczącymi eksperymentów na zbliżonym materiale badawczym. Rozdział ten składa się z pięciu części. Przedstawiono wpływ wygrzewania izotermicznego na mikrostrukturę konwencjonalnych odlewanych kompozytów z osnową ze stopu aluminium z magnezem i cząstkami SiC oraz cząstkami Al_2O_3 modyfikowanymi związkami sodu. Omówiono wpływ temperatury prasowania oraz warstwy niklu nałożonej na cząstki Al_2O_3 na mikrostrukturę połączenia w kompozycie aluminium-cząstki Al_2O_3 , otrzymanym w wyniku jednoosiowego prasowania w próżni. Przedstawiono zastosowania półproduktu w postaci proszku kompozytowego Al- Al_2O_3 do wytwarzania kompozytów odlewanych i prasowanych na gorąco – scharakteryzowano mikrostrukturę połączenia osnowa-cząstka zarówno w proszku kompozytowym w stanie wyjściowym, jak i w kompozytach. Zaprezentowano kompozyty otrzymane w procesie prasowania na gorąco mieszanin proszków oraz proszku kompozytowego zawierających aluminidki niklu powstałe *in situ* z proszku niklu. Podano wyniki badań wpływu warunków prasowania na mikrostrukturę cząstek oraz scharakteryzowano połączenie. Przedmiotem rozważań tego

fragmentu rozprawy jest także odlewany kompozyt z osnową aluminiową, zawierający aluminidki niklu powstałe *in situ*.

Rozważania podsumowujące uzyskane wyniki badań i poglądy własne dotyczące mikrostruktury powierzchni rozdziału badanej grupy materiałów oraz jej zależności od zastosowanej technologii zaprezentowano w rozdziale 5.

Publikacje własne, związane z tematyką monografii, wyodrębniono w załączonej bibliografii i oznaczono liczbą poprzedzoną literą W [W-1 – W-61].

2. WPLYW TECHNOLOGII WYTWARZANIA KOMPOZYTU NA MIKROSTRUKTURĘ POŁĄCZENIA OSNOWA ALUMINIOWA-CZĄSTKA

Kompozyty z osnową aluminiową umacnianą cząstkami (*PRAIMCs* – *Particles Reinforced Aluminium Matrix Composites*) można podzielić na dwie podstawowe grupy, przyjmując za kryterium sposób powstania fazy umacniającej. Grupa najwcześniej wytwarzana – to materiały z cząstkami o ustalonych przed połączeniem z osnową składzie chemicznym i fazowym oraz morfologii, nazywana czasami dla podkreślenia zasady otrzymywania kompozytami *ex situ* albo *in vivo*. Druga grupa to kompozyty, których cząstki umacniające powstają jako produkt oddziaływania pomiędzy osnową a komponentem, będącym prekursorem zbrojenia – nazywane kompozytami *in situ*. Dotychczas, zarówno w technice, jak i w problematyce publikowanych wyników prac badawczych, dominują *PRAIMCs* typu *ex situ* [3-13]. Na rynku światowym potentatem i prekursorem w zakresie ich wytwarzania jest firma Duralcan. W Polsce przez dwie minione dekady również prowadzono prace dotyczące tych materiałów, co uzasadnia zarówno rodzima baza surowcowa, jak i możliwości techniczne [14-25, W-1 – W-5, W-17 – W-58]. W prowadzonych aktualnie badaniach szczególnie intensywne zainteresowanie skupione jest na *PRAIMCs* typu *in situ* [26-30, W-45 – W-56].

Do otrzymywania kompozytów *PRAIMCs* stosuje się różne techniki wytwarzania oraz modyfikacje składu chemicznego osnowy, jak i stanu powierzchni cząstek umacniających, które mają wpływ na połączenie powstałe pomiędzy komponentami.

Podstawowa klasyfikacja metod wytwarzania kompozytów z osnową metalową uwzględniająca stan fizyczny komponentów opracowana przez Chawłę [5] wyróżnia:

- wytwarzanie z komponentów w stanie stałym,
- wytwarzanie z udziałem fazy ciekłej,
- wytwarzanie *in situ*.

W praktyce, procesy wytwarzania kompozytów są złożone, z udziałem różnych zjawisk fizycznych i chemicznych, i dlatego wszelkie przyjęte podziały są umowne. W rozprawie przyjęto stosowany najczęściej podział technologii otrzymywania kompozytów z osnową aluminiową, wyodrębniający dwie podstawowe grupy: odlewniczą i metalurgii proszków [7].

2.1. Metody odlewnicze

Metody odlewnicze, ze względów ekonomicznych, uznawane są za najbardziej uzasadnione do otrzymywania kompozytów konstrukcyjnych z osnowa metalową. Dają możliwość produkcji masowej wyrobów o zadanych, złożonych kształtach. Głównym zadaniem w metodach odlewniczych jest wytworzenie zawiesiny fazy umacniającej w stopie osnowy, który następnie krystalizuje w przestrzeni między cząstkami. Otrzymuje się materiały o różnym udziale objętościowym i rozmieszczeniu komponentów. Ze względu na obecność fazy umacniającej następują również zmiany mikrostruktury osnowy, dotyczące mikrosegregacji, makrosegregacji i rozmiarów ziaren [31,32, W-41, W-42].

Podstawowym zadaniem procesu jest otrzymanie bezpośredniego połączenia fazy ceramicznej z ciekłym stopem. Ze względu na słabą zwilżalność większości materiałów ceramicznych ciekłymi metalami bezpośredni kontakt jest wymuszany przez zmianę zwilżalności zarówno przez modyfikację chemiczną, jak i zastosowanie siły zewnętrznej (podwyższonego ciśnienia).

W pracach własnych nad kształtowaniem mikrostruktury stosowano metodę wytwarzania kompozytów z zawiesin cząstek w ciekłym stopie osnowy, odlewanych konwencjonalnie. W przypadku kompozytów *ex situ* do osnowy ze stopu aluminium wprowadzano cząstki SiC i Al₂O₃ [W-17 – W-21] oraz proszek kompozytowy (Al-Al₂O₃)_{cp} [W-36 – W42], natomiast w kompozytach *in situ* cząstki prekursora nowej fazy – proszek niklu [W-54] oraz ilmenit [W-58].

Analiza warunków wytwarzania kompozytów metodami odlewniczymi występujących zarówno podczas eksperymentów własnych, jak i danych literaturowych wykazała, że w rozważaniach dotyczących *możliwości kształtowania struktury kompozytu* należy uwzględnić:

- oddziaływanie chemiczne pomiędzy ciekłym metalem i fazą umacniającą w funkcji temperatury i czasu;
- zwilżalność fazy umacniającej ciekłym metalem;
- wpływ dodatków stopowych wprowadzonych do osnowy na chemiczne i fizyczne oddziaływanie pomiędzy komponentami;
- wpływ modyfikacji powierzchni cząstek fazy umacniającej na oddziaływanie pomiędzy komponentami;
- tarcie pomiędzy komponentami i oddziaływanie erozyjne osnowy na fazę umacniającą;

- oddziaływanie gazów w całej objętości odlewów, w tym na granicy osnowa-faza umacniająca;
- segregację fazy umacniającej wynikającą z różnicy gęstości komponentów oraz warunków odprowadzenia ciepła;
- tworzenie skupisk fazy zbrojącej (klasterów);
- pękanie cząstek fazy umacniającej pod wpływem zwiększonego ciśnienia,
- skurcz osnowy;
- różnicę wartości współczynników cieplnej rozszerzalności komponentów;
- zarodkowanie heterogeniczne stopu osnowy związane z obecnością cząstek;
- zmianę składu chemicznego stopu osnowy spowodowaną rozpuszczaniem się fazy umacniającej i przejściem pierwiastków do roztworu, a także tworzeniem się nowych faz;
- procesy rozpuszczania i wydzielania w stanie stałym zarówno w osnowie, jak i na granicy rozdziału.

2.2. Metody metalurgii proszków PM

Metody metalurgii proszków są alternatywnymi do odlewniczych metodami wytwarzania kompozytów z osnową aluminiową umacnianych cząstkami. Wyodrębnia się [7,12,33-38] dwa rodzaje procesów ich wytwarzania – podstawowy i uzupełniające. Na proces podstawowy składają się: mieszanie proszków komponentów, prasowanie na zimno, kapsułowanie i/lub odgazowanie oraz łączenie na gorąco z udziałem fazy ciekłej lub bez. Procesy uzupełniające stosuje się celem usunięcia porowatości pozostałej po procesie podstawowym lub/i dla nadania wyrobom końcowego kształtu. Zalicza się do nich: wyciskanie i ciągnięcie, walcowanie i prasowanie, kucie oraz izostatyczne prasowanie na gorąco.

Metodami metalurgii proszków otrzymywane są również kompozytowe półprodukty tzw. *proszki kompozytowe* – zgodnie z normą ISO 3252 są to „proszki, w których każda cząstka składa się z co najmniej dwóch różnych materiałów, z których każdy musi mieć rozmiar (zwykle > 0,5 μm) zachowujący indywidualne właściwości makroskopowe” [39]. W tej grupie mieszczą się kompozytowe proszki aluminium z cząstkami ceramicznymi, metalami i fazami międzymetalicznymi. Jedną z metod wytwarzania tych proszków jest proces syntezy mechanicznej, podczas której następuje mechaniczne łączenie oraz oddziaływanie chemiczne [29, 30, 39-43].

W badaniach własnych do otrzymywania kompozytów z osnową aluminiową metodami *PM* zastosowano jednoosiowe, zwykle dwustopniowe, prasowanie na gorąco w próżni oraz trzy rodzaje wsadu: mieszaniny proszku osnowy z cząstkami ceramicznymi [W-23 – W-20], mieszaniny proszku osnowy z cząstkami faz będących prekursorem cząstek faz międzymetalicznych [W-45 – W-53, W-55 – W-57] oraz proszek kompozytowy [W-39, W-43]. Wyniki tych badań potwierdzone studiami literaturowymi wykazały, że mikrostruktura kompozytów z osnową aluminiową wytwarzanych metodami *PM*, w tym połączenia osnowa-cząstka umacniająca, zależy od:

- odkształcenia plastycznego osnowy i sprężystego fazy umacniającej, zwykle kruchej;
- tarcia na granicy osnowa-cząstki umacniającej;
- tarcia pomiędzy ziarnami proszku aluminium;
- dyfuzji w stanie stałym na granicy ziaren proszek aluminium - proszek fazy umacniającej oraz pomiędzy ziarnami proszku osnowy;
- dyfuzji i reakcji chemicznych pomiędzy ciekłym aluminium i cząstkami fazy umacniającej w stanie stałym;
- występowania warstwy tlenkowej na ziarnach proszku aluminium.

Wymienione zjawiska często prowadzą w kompozytach wytworzonych metodami *PM* do:

- niejednorodności rozmieszczenia cząstek fazy umacniającej i tworzenia przez nią skupisk lub pasm;
- pęknięcia cząstek fazy umacniającej;
- powstania defektów makroskopowych i mikroskopowych;
- powstania produktów oddziaływania fizykochemicznego na granicy rozdziału.

Mikrostruktura kompozytu oraz połączenia osnowa-cząstka zależy od technik wytwarzania, jak i składu osnowy oraz stanu powierzchni cząstek fazy umacniającej, które mogą być poddane modyfikacji.

2.3. Modyfikacja przez zmianę składu chemicznego osnowy

Wprowadzenie do aluminium krzemu i/lub magnezu jest najbardziej rozpowszechnionym rozwiązaniem [4,18-20]. Pierwiastki te poprawiają zwilżalność osnowy cząstek SiC oraz Al₂O₃. Jest to szczególnie istotne w procesach łączenia z udziałem fazy ciekłej. W badaniach własnych modyfikację składu chemicznego osnowy stosowano

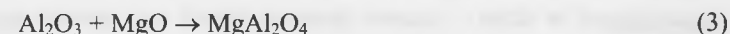
w przypadku metod odlewniczych. Osnowy aluminiowej wzbogaconej w magnez używano w materiałach z cząstkami SiC oraz Al₂O₃ oraz z proszkiem kompozytowym Al-Al₂O₃ [W-17 – W-22]. Stop aluminium z krzemem wykorzystano natomiast w kompozytach zbrojonych włóknami węglowymi [W-1 – W-5]. Takie wzbogacenie osnowy pierwiastkami stopowymi związane jest ze zmianami oddziaływania pomiędzy komponentami, przede wszystkim w czasie procesu wytwarzania.

Zwilżanie ceramiki SiC czystym Al do temperatury mniejszej od ok. 730°C jest słabe. Stwierdzono, że dopiero w temperaturze powyżej 900°C, w próżni tworzy się gazowy Al₂O eliminujący warstwę tlenkową z powierzchni ciekłego aluminium. Umożliwia to bezpośredni kontakt Al-SiC i zmniejsza kąt zwilżania θ [64]. Wprowadzenie do aluminium krzemu lub magnezu pozwala prowadzić proces w niższej temperaturze, ponieważ zmniejsza wartość kąta zwilżania θ . Jest to szczególnie istotne, gdyż efektem oddziaływania pomiędzy SiC i ciekłym Al jest kruchy i higroskopijny węgiel Al₄C₃, tworzący się zgodnie z reakcją:



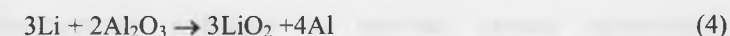
Cechą charakterystyczną tego węgla jest wzrost w uprzywilejowanym kierunku krystalograficznym i w konsekwencji jego obecność na granicy rozdziału w postaci igieł lub płytek [45]. W pracy [46] wykazano, że zawartość krzemu w osnowie aluminiowej większa od 12.3% wag. nie tylko poprawia zwilżalność, ale również ogranicza tworzenie się Al₄C₃.

Zwilżanie ceramiki Al₂O₃ przez czyste aluminium w temperaturze poniżej 800°C jest również słabe. W temperaturze powyżej 900°C w próżni tworzy się gazowy Al₂O usuwający warstwę tlenku z powierzchni ciekłego aluminium i kąt zwilżania θ jest mniejszy od 90°. Dodatek Mg zmniejsza kąt zwilżania θ w zakresie temperatury 700-1100°C. Magnez reaguje z tlenem z powierzchni rozdziału i tworzy MgO oraz MgAl₂O₄, zgodnie z reakcjami :



Warstwa spinelu MgAl₂O₄ tworzy się podczas zwilżania tlenku po upływie czasu inkubacji, a jej grubość zwiększa się wraz ze wzrostem koncentracji magnezu w stopie. W przypadku zastosowania umocnienia cząstkami SiC i modyfikacji składu osnowy magnezem produktem oddziaływania może być również faza Mg₂Si [47].

Lit wprowadzany do aluminium w ilości 2-3%wag. podobnie jak magnez poprawia zwilżalność Al₂O₃ stopem aluminium [5]. Powoduje oddziaływanie na granicy rozdziału zgodnie z reakcjami:





Dane literaturowe [47] wskazują także na możliwość zastosowania miedzi jako dodatku stopowego do aluminium, co prowadzi do tworzenia się spinelu CuAl_2O_4 w wyniku oddziaływania z cząstkami Al_2O_3 .

Wprowadzony do osnowy pierwiastek stopowy może pełnić również inną rolę – umożliwić wytworzenie *in situ* warstwy na komponencie umacniającym, np. dodatek tytanu tworzy z materiałami węglowymi węglak TiC [6], zwiększając jednocześnie stabilność mikrostruktury w podwyższonej temperaturze.

Wprowadzenie dodatków stopowych do aluminium oprócz zmian mikrostruktury powierzchni rozdziału, wynikającej z poprawy zwilżalności i/lub zwiększenia stabilności, zmian właściwości samej osnowy w porównaniu z czystym aluminium (możliwość występowania procesów rozpuszczania i wydzielania w stanie stałym), powoduje zmiany właściwości technologicznych samego kompozytu – leżności i zdolności do odkształcania plastycznego.

2.4. Modyfikacja fizykochemiczna powierzchni cząstek umacniających

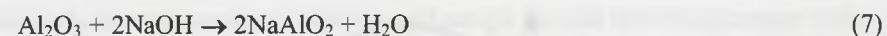
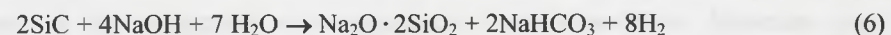
Zmiana stanu powierzchni cząstek umacniających przed połączeniem z osnową może polegać na usunięciu z ich powierzchni niekorzystnych pozostałości z procesu wytwarzania i/lub rozwinięciu powierzchni (trawienie chemiczne). Zagadnienia te analizowane są na wczesnym etapie projektowania procesu wytwarzania i dlatego nie są przedmiotem szczegółowych rozważań w monografii. Modyfikacja stosowana w procesach technologicznych polega natomiast na wytworzeniu cienkiej warstwy zapewniającej lepsze zwilżanie materiałem osnowy i/lub zwiększającej wytrzymałość i stabilność strukturalną połączenia.

W badaniach własnych stosowano następujące metody modyfikacji powierzchni fazy umacniającej: preparację cząstek Al_2O_3 , SiC i proszku kompozytowego $(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$ związkami sodu oraz boru [W-17 – W-22, W-36] oraz pokrywanie cząstek Al_2O_3 i SiC warstwą niklu [W-25 – W-30]. Ponadto, prowadzono prace doświadczalne nad zastosowaniem powłok TiC oraz TiN na włóknach węglowych [W-1 – W-5].

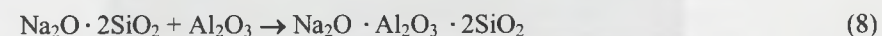
Pokrycie powierzchni fazy umacniającej powłoką o odmiennych właściwościach fizykochemicznych jest problemem zdecydowanie trudniejszym od modyfikacji składu chemicznego osnowy zarówno ze względów teoretycznych, jak i technicznych.

Podstawowym zagadnieniem jest dobór powłoki pod względem jej składu fazowego i morfologii oraz dobór skutecznej metody jej wytworzenia.

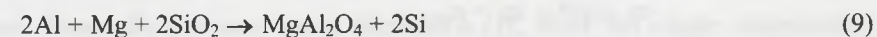
Stosowanie do preparacji cząstek ceramicznych (SiC i Al_2O_3) wodnego roztworu NaOH [18,48] powoduje wytworzenie na ich powierzchni produktów reakcji, zgodnie z równaniami:



Po usunięciu wody z powierzchni tak preparowanych cząstek, w wyniku wygrzewania w temperaturze 400°C , ich zwilżanie jest ułatwione [48]. W przypadku cząstek SiC modyfikowanych związkami sodu możliwa jest dalsza reakcja z warstwą tlenkową pokrywającą aluminium:



Znane są przykłady używania w kompozytach z osnową aluminiową trwałych powłok ceramicznych TiC , TiN , BN , TiO_2 , MgO , Al_2O_3 i SiO_2 [47,49, W-4]. Na uwagę, ze względu na swoją skuteczność, zasługuje pokrywanie cząstek SiC powłoką SiO_2 poprzez utlenianie [20,49,50]. Dzięki temu na granicy rozdziału cząstek ze stopem aluminium z magnezem zamiast niekorzystnego Al_4C_3 tworzy się spinel MgAl_2O_4 :

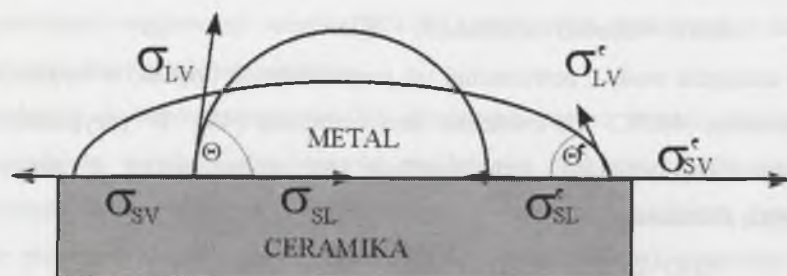


Zwilżanie cząstek ceramicznych osnową umożliwia również ich pokrycie mikrowarstwą metalu. Dane literaturowe podają przykłady używania warstw miedzi, niklu, kobaltu, strontu wytwarzanych metodami elektrochemiczną, chemiczną oraz sol-gel [47, 51-55]. Podczas ich kontaktu z osnową rozpuszczają się oraz tworzą nowe fazy. Tym samym warstwa metalu może ulegać degradacji w sensie geometrycznym, jak i transformacji strukturalnej. O intensywności tych procesów decydują będą warunki technologiczne. W pracy szczególną uwagę poświęcono funkcji powłoki metalu – niklu w kształtowaniu struktury połączenia (rozdz. 4.2) ze względu na brak w literaturze kompleksowego opisu tego zagadnienia.

Studia literaturowe i przyjęte założenia potwierdzone badaniami eksperymentalnymi dotyczącymi wprowadzenia warstw metalu na granicy cząstka-osnowa dowiodły, że rozwiązanie to ma ograniczyć niekorzystne reakcje chemiczne lub/i poprawić zwilżalność, ale przede wszystkim umożliwić korzystne mechaniczne zachowanie połączenia, co nie jest jednoznaczne z całkowitym wyeliminowaniem obecności produktów oddziaływania.

2.5. Zwilżalność a właściwości powierzchni rozdziału

W wielu pracach możliwość wytworzenia połączenia ceramika - metal oceniana jest na podstawie analizy zwilżania w układzie płytka ceramiczna - kropla metalu (rys. 1) [4,5, 11,44,56-61].



Rys. 1. Schemat określania zwilżalności metodą leżącej kropli ciekłego metalu na podkładce ceramicznej

Fig. 1. Wettability determination pattern by the method of liquid metal droplet on ceramic substrate

Zależność pomiędzy kątem zwilżania θ i napięciem powierzchniowym opisuje równanie:

$$\sigma_{LV} \cos \theta + \sigma_{SL} = \sigma_{SV} \quad (10)$$

gdzie: σ_{LV} – napięcie powierzchniowe ciec-zgaz, σ_{SL} – napięcie powierzchniowe ciało stałe-ciecz, σ_{SV} – napięcie powierzchniowe ciało stałe-gaz.

Charakterystyka połączenia ceramiczna cząstka-osnowa metaliczna na podstawie badań układu płytka-kropla metalu może być jednak tylko elementem pomocniczym, gdyż zwilżalność jest miarą możliwości uzyskania bezpośredniego kontaktu pomiędzy cieczą a ciałem stałym, ale nie jest gwarancją powstania silnego połączenia. Dobre zwilżanie umożliwia utworzenie połączenia uznawanego za jednorodne, które w zależności od pary komponentów zmienia się – od słabego Van der Waalesa do mocnego kowalencyjnego [9].

Równanie (10) dotyczy układu idealnego, tzn. powierzchni jednorodnych chemicznie i topograficznie. Powierzchnia często jest chropowata, zawiera ostre bruzdy i dla tej samej pary metal-ceramika może występować tylko częściowe zwilżanie. Podobnie wpływają defekty w cienkiej warstwie nałożonej na ceramikę celem polepszenia zwilżalności. Wpływ mikrostruktury komponentu umacniającego na jego zwilżalność i tym samym strukturę połączenia potwierdziły prace własne, dotyczące otrzymywania kompozytów z osnową aluminiową umacnianych włóknami węglowymi [W-1 – W-5].

Kształtowanie powierzchni rozdziału w kompozytach z osnową aluminiową umacnianych fazami powstałymi *in situ*, w przeciwieństwie do omówionych kompozytów typu *ex situ*, nie zostało dotychczas wystarczająco scharakteryzowane w dostępnej literaturze. Założenia technologiczne procesów wytwarzania tych materiałów przedstawione m.in. w pracach [15,26] wskazują, że powstające połączenie powinno być zdecydowanie mniej zdefektowane od występujących w kompozytach konwencjonalnych. Natomiast jego mikrostrukturę będą determinowały warunki prowadzonego procesu technologicznego: rodzaj prekursora fazy umacniającej i osnowy oraz temperatura, ciśnienie i czas oddziaływania pomiędzy prekursorem fazy umacniającej a osnową. Doświadczenia dotyczące tego zagadnienia częściowo omówiono w pracach [W-43, W-48 – W-57], a w niniejszej zostaną rozwinięte w rozdziałach 4.4 i 4.5.

2.6. Klasyfikacja połączeń osnowa-cząstka

Mnogość czynników wpływających na kształtowanie mikrostruktury powierzchni rozdziału doprowadziła do konieczności opracowania jej klasyfikacji. Badania naukowe dotyczące kompozytów rozpoczęto najwcześniej i w szerokim zakresie w Stanach Zjednoczonych. Stanowiły podstawę pracy Metcalfe'a [1], która jest ciągle odniesieniem rozważań dotyczących tej tematyki badawczej, niezależnie od postępu w nowych technologiach i metodach badań. Metcalfe wprowadził podział ze względu na rodzaj oddziaływania pomiędzy komponentami na trzy klasy:

Klasa I – zbrojenie i osnowa nie reagują chemicznie ze sobą i nie rozpuszczają się wzajemnie;
 Klasa II – zbrojenie i osnowa nie reagują chemicznie ze sobą, ale rozpuszczają się wzajemnie;
 Klasa III – zbrojenie i osnowa reagują chemicznie ze sobą i na powierzchni rozdziału powstaje produkt lub kilka produktów tej reakcji.

Inna, zaproponowana również przez Metcalfe'a [1], klasyfikacja połączeń pomiędzy komponentami w kompozytach zawiera sześć typów:

- mechaniczne – powstaje wyniku oddziaływania mechanicznego, np. podczas zagęszczania osnowy jako efekt tarcia i klinowania;
- przez zwilżanie i rozpuszczanie;
- reaktywne;
- w wyniku reakcji wymiany – jest odmianą połączenia reaktywnego z występowaniem kilku reakcji;

- tlenkowe, wyodrębnione dla połączeń tlenek-metal, gdzie powstaje cienka warstwa spinelu;
- mieszane, wyodrębnione dla materiałów, w których charakter oddziaływania pomiędzy komponentami może ulegać zmianie w zależności od temperatury.

Monografie dotyczące kompozytów z osnową metalową opracowane później [5] zawierają najczęściej klasyfikację uproszczoną, wyróżniająca tylko *dwa podstawowe typy połączenia* :

- *mechaniczne* – powstałe w wyniku klinowania (*keying*) zbrojenia w osnowie i jego zaciskania (*gripping*) przez osnowę. Wytrzymałość tego połączenia rośnie ze wzrostem mikrochropowatości powierzchni zbrojenia;
- *chemiczne* – wytworzone dzięki gradientowi potencjału chemicznego i odpowiednio dobranym warunkom kinetycznym, umożliwiającym dyfuzję i/lub reakcje chemiczne; w efekcie powstaje warstwa lub warstwy o właściwościach innych od komponentów. Obecność tych warstw umożliwia powstanie silnego połączenia, ale zbyt duża ich grubość może wpływać niekorzystnie na właściwości połączenia i tym samym kompozytu.

3. MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI POŁĄCZENIA

OSNOWA-CZĄSTKA

Właściwości technicznych materiałów kompozytowych odbiegają od wynikających z reguły mieszania. Za efekt ten głównie odpowiedzialne są struktura i właściwości powierzchni rozdziału. Kompozyty konstrukcyjne charakteryzują przede wszystkim właściwości mechaniczne. Jednak metodyka bezpośredniej oceny właściwości mechanicznych połączenia osnowa-zbrojenie została opracowana tylko dla kompozytów warstwowych i umacnianych włóknami [4,7]. Ze względu na rodzaj próbek wyróżnia się dwie podstawowe grupy prób – dla płaskich układów komponentów i układów pojedyncze włókno otoczone osnową. Pierwszy rodzaj próbek stosuje się m.in. w próbach czteropunktowego zginania, drugi wariant używany jest m.in. w próbach wciskania włókna oraz wyciągania włókna.

W przypadku kompozytów umacnianych cząstkami brak jest próby umożliwiającej bezpośrednią ilościową ocenę właściwości połączenia. Wynika to z przestrzennych cech materiału umacnianego cząstkami, charakteryzującego się zróżnicowanym rozmieszczeniem kształtem i rozmiarem cząstek o średniej średnicy zwykle mniejszej od średnicy używanych obecnie włókien. W nielicznych publikacjach zastosowano nową metodę oceny właściwości połączenia, polegającą na pomiarze nanotwardości strefy połączenia [62]. Przydatność tej metody jest jednak jeszcze słabo rozpoznana i wymaga dalszych badań.

Zakres charakteryzowania struktury powierzchni rozdziału w kompozytach rozszerza się wraz z rozwojem możliwości badawczych. W początkowym okresie badań tych materiałów za wystarczającą metodę charakteryzującą połączenia pomiędzy komponentami uznawano mikroskopię świetlną. Często jednak ograniczenia tej metody uniemożliwiały interpretację występujących różnic właściwości materiału. Obecnie mikroskopia świetlna może być stosowana na wstępnym etapie badań wpływu warunków procesu technologicznego na mikrostrukturę połączenia. Pozwala ujawnić wady w postaci porów oraz obecność stref produktów oddziaływania wynikających z intensywnych procesów fizykochemicznych na granicy rozdziału. Obserwowane pod mikroskopem świetlnym na granicy rozdziału pory oraz kruche warstwy o rozmiarach rzędu kilku mikrometrów, występujące w postaci otoczek wokół cząstek, są miejscem inicjacji dekohezji. Dlatego ich obecność wskazuje na konieczność zasadniczych zmian warunków procesu technologicznego już na wstępnym etapie jego projektowania.

Różnice w właściwościach zaawansowanych materiałów kompozytowych występują przy zmianach mikrostruktury powierzchni rozdziału obserwowanych głównie przy dużych powiększeniach. Dlatego od kilku lat standardem stały się badania kompozytów metodami mikroskopii elektronowej [62-70].

W pracach własnych stosowano badania metodami skaningowej mikroskopii elektronowej (*Scanning Electron Microscopy SEM*), prowadzono obserwacje za pomocą sygnału elektronów wtórnych (*Secondary Electron Image SEI*), sygnału elektronów wstecznie rozproszonych (*Backscattered Electron Image BEI*) oraz wykonano analizy składu chemicznego w mikroobszarach, rozkłady liniowe i powierzchniowe rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego pierwiastków [*W-1 – W-61*]. Jako komplementarne stosowano badania metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej (*Transmission Electron Microscopy TEM*) na cienkich foliach – obserwacje w polu jasnym, analizy składu chemicznego w mikroobszarach, rozkłady liniowe i powierzchniowe promieniowania charakterystycznego pierwiastków, identyfikację fazową metodą dyfrakcji elektronów [*W-28, W-43, W-49, W-52*]. Doświadczenia własne, jak i dane literaturowe dotyczące stosowania metody dyfrakcji rentgenowskiej (*X-Ray Diffraction XRD*) do opisu składu fazowego kompozytów [*W-54, W-56, W-57*], wskazują, że nie jest to metoda przydatna do analizy zmian struktury na granicy rozdziału. Wynika to przede wszystkim z jej niewystarczającej czułości.

Rozwój mikroskopii elektronowej umożliwił w zakresie badań kompozytów charakterystykę:

- mikrostruktury płaskiego przekroju połączenia metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) za pomocą sygnału elektronów odbitych (SEI), sygnału elektronów wstecznie rozproszonych (BEI) oraz analizę składu chemicznego w mikroobszarze metodą spektroskopii promieniowania X z dyspersją energii (*Energy Dispersive Spectroscopy EDS*) i spektroskopii promieniowania X z dyspersją długości fali (*Wavelength Dispersive Spectroscopy WDS*);
- przelomu kompozytu, w tym charakterystykę osnowy, strefy połączenia i cząstek zbrojących, także metodą *in situ* (SEI);
- połączenia pomiędzy komponentami metodą TEM za pomocą technik pola ciemnego i pola jasnego, w tym ujawnienie charakterystycznej struktury dyslokacyjnej, oraz analizę składu chemicznego (EDS i WDS) i składu fazowego metodą dyfrakcji elektronów w mikroobszarach (*Selected Area Electron Diffraction SAED*);

- połączenia pomiędzy komponentami na poziomie atomowym metodami wysokorozdzielczej mikroskopii transmisyjnej (*High Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM*) i wysokonapięciowej mikroskopii transmisyjnej (*High Voltage Transmission Electron Microscopy HVTEM*), które umożliwiają charakterystykę struktury krystalicznej.

Wobec tak dużych możliwości badawczych w zakresie opisu budowy połączenia osnowa-cząstka i jednoczesnym braku możliwości bezpośredniego określenia właściwości tego połączenia powstaje problem: *jaki poziom uszczegółowienia badań strukturalnych zapewnia poprawną ocenę wpływu mikrostruktury połączenia na właściwości kompozytu?* Rozwiązanie tego problemu ma również duże znaczenie w przypadku analizy wpływu zmian parametrów procesu wytwarzania kompozytu na mikrostrukturę powierzchni rozdziału. W literaturze brak jest bowiem jednoznacznych procedur – albo charakteryzuje się właściwości kompozytu z powołaniem na proces technologiczny bez analizy mikrostruktury połączenia, albo charakteryzuje się szczegółowo mikrostrukturę na preparatach wymagających żmudnego przygotowania, ale bez analizy jej wpływu na właściwości.

W pracach zarówno przeglądowych, jak i szczegółowych do oceny wpływu powierzchni rozdziału na właściwości kompozytów z osnową aluminiową umacnianych cząstkami stosuje się najczęściej metody jakościowe. Charakteryzuje się strukturę połączenia, wyznacza właściwości kompozytu, a następnie poszukuje cech charakterystycznych mikrostruktury wpływających na zmiany właściwości.

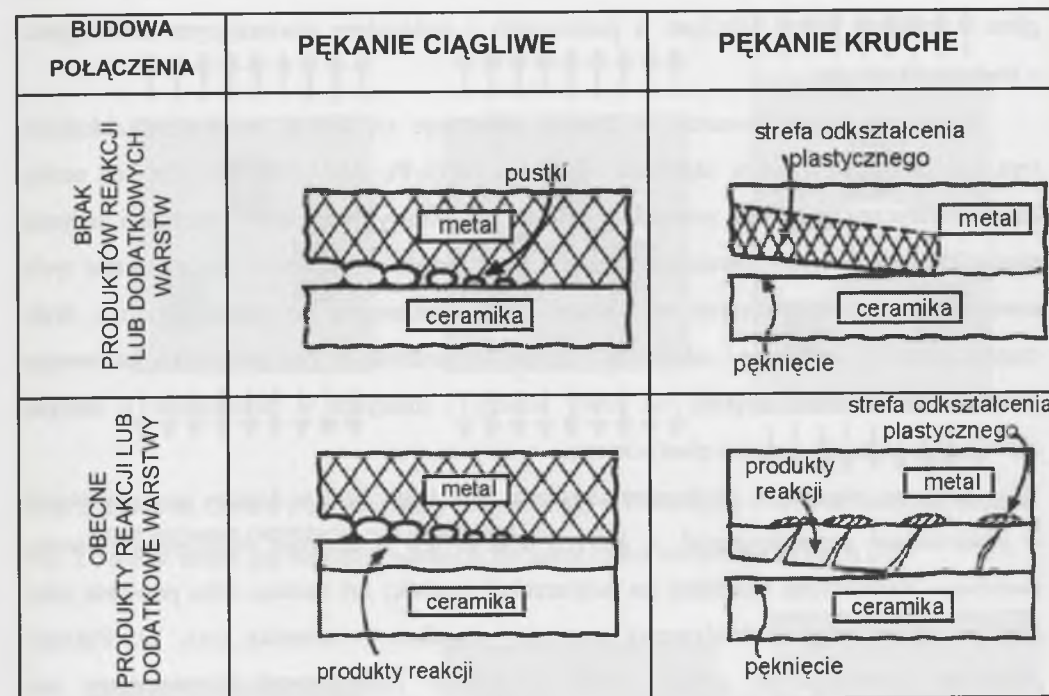
Możliwości badań strukturalnych i aktualny zakres zastosowania metalografii ilościowej skłaniają jednak do poszukiwania ilościowych zależności struktura → właściwości kompozytu. Badania własne dotyczące tych zagadnień, opisane m.in. w pracach [*W-8, W-40 – W-42, W-47, W-56*], oraz studia literaturowe [31, 32, 37, 38, 71] wykazały, że dobre wyniki zastosowania metod metalografii ilościowej uzyskuje się dla: ilościowego opisu udziału komponentów, charakterystyki cząstek umacniających i ich rozmieszczenia, oraz charakterystyki wielkości ziaren osnowy. Natomiast *sformułowanie prostych, jednoznacznych ilościowych zależności pomiędzy parametrami stereologicznymi mikrostruktury powierzchni rozdziału w kompozycie zawierającym cząstki a jego właściwościami, przy obecnych możliwościach badawczych nie jest możliwe*. Podstawową przyczyną jest konieczność uzyskania pełnego obrazu i szczegółowego rozpoznania mikrostruktury połączenia wraz z jej statystyczną oceną.

Nie ma uniwersalnej zasady doboru metodyki badań struktury połączenia osnowa-cząstki. Musi być jednak spełniony podstawowy warunek – „aby zinterpretować elementy obrazu, potrzebna jest nam wiedza na temat zobrazonego przedmiotu” [72]. Badania

mikroskopowe powierzchni rozdziału prowadzone są na dwóch typach preparatów: przekrojach płaskich i przełomach. Przekroje płaskie umożliwiają opis rozmieszczenia faz i ich identyfikację, określenie składu chemicznego i rozkładu pierwiastków. Na podstawie takich wyników możemy wnioskować o oddziaływaniu na granicy osnowa-cząstka podczas tworzenia połączenia, jak i w trakcie eksploatacji materiału. Natomiast *obserwacje przełomów, oprócz informacji o rozmieszczeniu komponentów w kompozycie, wskazują na rolę poszczególnych komponentów oraz połączenia pomiędzy nimi w dekohezji kompozytu.* Istnieje zatem możliwość wnioskowania na podstawie obserwacji przełomów, powstałych w takich samych warunkach, o zmianie właściwości tego samego układu osnowa-cząstka pod wpływem zmiennych warunków oddziaływania fizykochemicznego pomiędzy komponentami podczas wytwarzania kompozytu. Zagadnienie to zostanie szerzej przedstawione w rozdziałach 4.2 i 4.4.

W grupie konstrukcyjnych kompozytów aluminiowych, będącej przedmiotem rozważań, występuje plastyczna osnowa i kruche cząstki. Można więc oczekiwać, że powierzchnia rozdziału ulegać będzie dekohezji, zgodnie z mechanizmem plastycznym lub kruchym. Analizę tego zagadnienia powinny ułatwić wyniki badań SEM modelowych połączeń metal-ceramika przedstawione w literaturze, gdzie próbę uogólnienia dekohezji podjęto dla dwóch typów połączeń – płaskiego połączenia metal-ceramika oraz połączenia osnowa metaliczna-cząstka ceramiczna.

Połączenia modelowe płaskich par metal-ceramika, najbardziej dogodne metodycznie, zastosowali Evans i Dalglais, którzy w pracy [73] wykazali wpływ na właściwości powierzchni rozdziału takich czynników, jak: odporność na pękanie, częstość wad strukturalnych oraz zróżnicowanie właściwości sprężystych, plastycznych i cieplnych składników. Na podstawie przytoczonych wyników prac własnych oraz prac innych autorów wyodrębnili oni podstawowe mechanizmy, które mogą występować podczas rozwoju pęknięcia na płaskiej granicy rozdziału metal-ceramika (rys. 2). Rozwój pęknięcia może nastąpić poprzez odkształcenie, wywołujące wzrost pustek w metalu bezpośrednio przylegającym do ceramiki lub poprzez utratę połączenia wzdłuż powierzchni rozdziału, czemu może towarzyszyć obecność strefy odkształcenia plastycznego w metalu. Obecność w połączeniu metal-ceramika warstwy powstałej z dodatkowych faz wprowadza dodatkowy mechanizm dekohezji – koalescencję mikropęknięć utworzonych w warstwie pośredniej. Zarówno w przypadku bezpośredniego połączenia metal-ceramika, jak i połączenia zawierającego dodatkową warstwę technologiczną lub warstwę produktów reakcji wyróżnia się dwa podstawowe mechanizmy pękania: plastyczny i kruchy.



Rys. 2. Schemat mechanizmów dekohezji występujących na powierzchni rozdziału metal-ceramika przedstawiony przez Evansa i Dalglaisa [73]

Fig. 2. Metal – ceramics interface decohesion patterns by Evans and Dalglais [73]

Plastyczny mechanizm dekohezji powierzchni rozdziału został zaobserwowany w cytowanej pracy [73] w połączeniach Al_2O_3/Al oraz Al_2O_3/Cu , gdzie zarodkowanie, wzrost i koalescencja pustek występowały w wyniku plastycznego pęknięcia metalu w strefie przylegającej do ceramiki. Mechanizm ten charakteryzują cechy typowe dla pękania plastycznego polikryształów, jednak występują w nim pewne ograniczenia związane z grubością warstwy metalu pomiędzy dwoma elementami ceramicznymi i gęstością miejsc zarodkowania pustek. W przypadku gdy warstwa metalu pomiędzy dwoma elementami ceramicznymi jest zbyt cienka, powstają w nim naprężenia hydrostatyczne uniemożliwiające poślizg i tym samym odkształcenie plastyczne. W kompozytach umacnianych cząstkami taki lokalny brak odkształcenia plastycznego osnowy występuje tylko w skupiskach cząstek wcześniej rozdzielonych metalem.

Stwierdzono, że uprzywilejowanymi miejscami zarodkowania pustek w metalu są potrójne granice ziaren ceramiki na granicy rozdziału metal-ceramika i świadczy to o wpływie rozmiarów ziarna na energię pękania. Eksperymentalnym potwierdzeniem tej

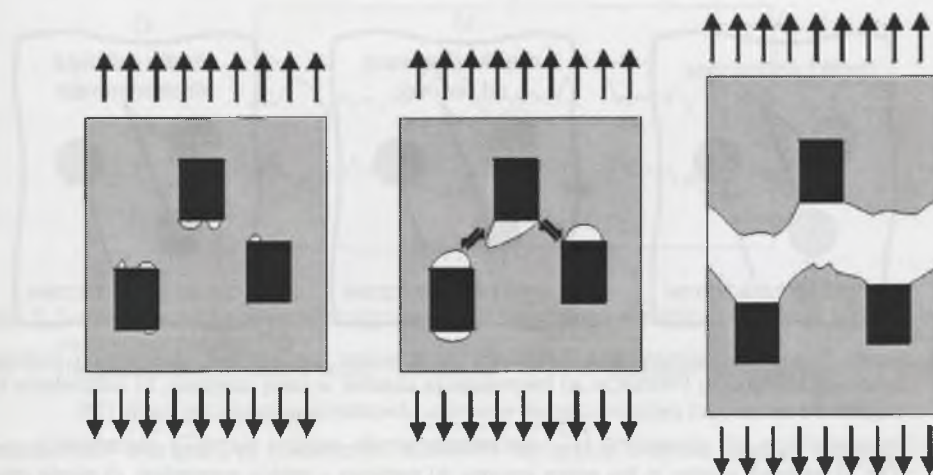
zależności dla układu Al_2O_3/Al jest większa praca pęknięcia w materiale zawierającym tlenek glinu o średnicy ziaren $D < 2 \mu m$ w porównaniu z materiałem zawierającym tlenek glinu o średnicy $D > 10 \mu m$.

Połączenia ceramika-metal, w których obserwuje się *kruchy mechanizm dekohezji* (rys. 2), zaobserwowano w układach Al_2O_3/Au , Al_2O_3/Pt , Al_2O_3/Nb , SiO_2/Cu . Ich cechą charakterystyczną jest brak produktów reakcji na granicy rozdziału – zachodzi jedynie niewielkie rozpuszczanie ceramiki w metalu i/lub metalu w ceramice. Na przełomie tych materiałów występuje wyraźne oddzielenie części ceramicznej od metalicznej, tzn. brak cząstek metalu w ceramice i odwrotnie. Ogólnie stwierdzono w tym przypadku, że energia pęknięcia jest znacznie większa od pracy adhezji i mniejsza w porównaniu z energią charakterystyczną dla pęknięcia plastycznego.

Zarówno *plastyczny mechanizm dekohezji*, jak i *mechanizm kruchy* mogą wystąpić w połączeniach ceramika-metal, w których obecna jest dodatkowa rozdzielająca cienka warstwa – wytworzona wcześniej na powierzchni ceramiki lub metalu, albo powstała jako produkt wzajemnego oddziaływania pomiędzy metalem i ceramiką (rys. 2). Pęknięcie *plastyczne* przebiega na granicy strefa produktów reakcji-metal i towarzyszy mu rozprzestrzenianie się pustek spowodowane odkształceniem plastycznym metalu, a pęknięcie *kruche*, gdy przebiega na granicy strefy produktów reakcji i ceramiki.

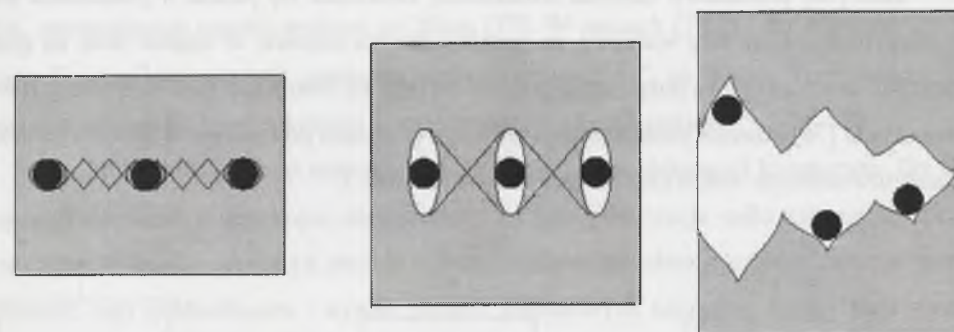
Obecność na granicy rozdziału warstwy amorficznej, która pozostaje głównie na ceramicznej powierzchni przełomu, świadczy o dominującym przebiegu pęknięcia na granicy metal-warstwa i możliwości wystąpienia przełomu plastycznego. Podobnie w przypadku obecności cienkiej warstwy tlenkowej w połączeniu ceramika-metal pęknięcie przebiega po granicy tlenek-metal i następuje pęknięcie plastyczne. Możliwe jest także pęknięcie powierzchni rozdziału polegające na tworzeniu i koalescencji mikropęknięć w warstwie – występuje wówczas pęknięcie kruche (rys. 2). Koalescencja mikropęknięć może być stłumiona, gdy strefa produktów reakcji jest bardzo cienka lub występują ścisnąjące naprężenia resztkowe.

Dekohezja połączenia osnowa metalowa-cząstki ceramiczne jest bardziej złożona w porównaniu z dekohezją połączeń warstwowych. Cząstki ceramiczne są elementami trójwymiarowymi o rozwiniętej powierzchni i często ostrych krawędziach, a także mają zróżnicowaną orientację. Dlatego stan naprężeń występujący na granicy rozdziału metal-ceramika utrudnia rozważania ilościowe dotyczące przebiegu procesu dekohezji. Pęknięcie w tych materiałach rozprzestrzenia się głównie przez wcześniej powstałe w osnowie i łączące się ze sobą pustki. Schematy Clyne'a [7] oraz Browna i Embury'ego [74] ilustrujące tworzenie przełomu w kompozycie przedstawiono na rysunkach 3 i 4.



Rys. 3. Schemat Clyne'a przedstawiający tworzenie się w kompozycie z osnową metalową szczeliny pod wpływem naprężenia rozciągającego [7]

Fig. 3. Tension stress gap formation pattern in the metal matrix composites by Clyne [7]



Rys. 4. Schemat Browna i Embury'ego ilustrujący tworzenie się szczeliny poprzedzone całkowitą utratą połączenia osnowy z cząstką [74]

Fig. 4. Matrix – particle decohesion pattern followed by the gap formation by Brown and Embury [74]

Prace eksperymentalne, w tym badania własne [W-20, W-23, W-24, W-46] wykazały, że pęknięcie w kompozycie może przebiegać nie tylko w osnowie i po granicach rozdziału, ale również może być połączone z dekohezją samych cząstek. Tong i Ravichandran [75] na podstawie badań przełomów *PRMMCs* wyróżnili trzy rodzaje zachowania się cząstek sferycznych podczas pęknięcia kompozytu (rys. 5):

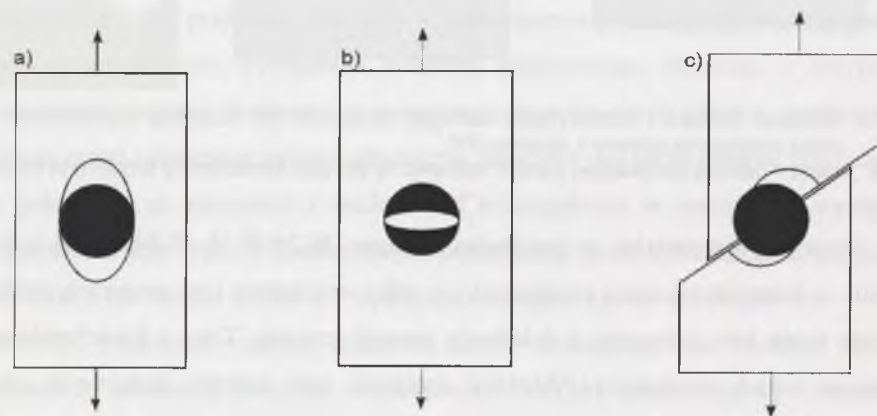
- fragmentację cząstek na drobniejsze elementy w wyniku tworzenia się w nich pustek wielokierunkowych,
- oddzielanie się cząstek od osnowy bez ich degradacji,
- pęknięcie cząstek poprzez tworzenie się pojedynczej pustki.



Rys. 5. Model Tonga i Ravichandrana ilustrujący zachowanie się cząstek sferycznych podczas dekohezji kompozytu PRMMCs: a) fragmentacja cząstek w całej objętości, b) oddzielanie się cząstek od osnowy, c) pęknięcie cząstek w wyniku utworzenia pojedynczej pustki [75]

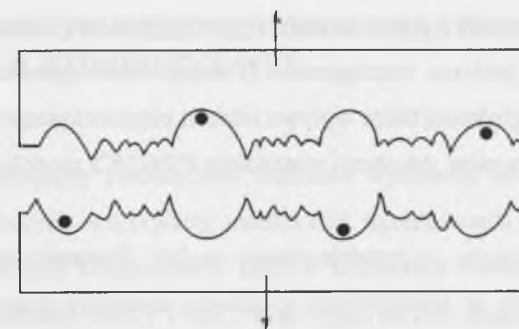
Fig. 5. Spherical particles behavior during the PRMMCs decohesion by Tong and Ravichandran [75]: a) particles shatter in the entire volume, b) particles – matrix separation, c) single crack formation followed by a particle fracture

Hull [76] przedstawił schemat strukturalny tworzenia się pustek w połączeniu metal-cząstka, rozróżniając trzy warianty: na granicy cząstka-osnowa, w cząstce oraz na granicy rozdziału cząstka-osnowa połączone z poślizgiem (rys. 6). Natomiast zaproponowany również przez Hulla [76] schemat przekroju poprzecznego przelomu powstałego w wyniku połączenia pustek utworzonych wokół cząstek przedstawia rysunek 7.



Rys. 6. Schemat Hulla ilustrujący zarodkowanie pustek w PRMMCs: a) na granicy osnowa-cząstka, b) w cząstce, c) na granicy osnowa-cząstka związane z odkształceniem plastycznym przez poślizg lub poślizgiem granic ziaren [76]

Fig. 6. Nucleation of voids in the PRMMCs by Hull [76]: a) at the matrix – particle boundary, b) inside the particle, c) at the matrix – particle boundary but associated with the plastic deformation slip or grain boundaries slip



Rys. 7. Schemat przekroju poprzecznego przelomu powstałego w wyniku połączenia pustek utworzonych wokół cząstek [76]

Fig. 7. The pattern of the fracture cross – section formed by consolidation of circum-particle voids [76]

Obliczenia [7], jak i dane eksperymentalne [77] wskazują, że występują różnice w charakterze przelomu PRMMCs w zależności od rozmiaru cząstek. W materiałach z cząstkami o rozmiarach rzędu kilku mikrometrów przelom przebiega głównie po granicach rozdziału, a rzadko przez cząstki. Pęknięcie cząstek może być natomiast dominujące, np. w kompozycie Al-SiC zawierającym cząstki większe od 20µm [77]. W pracach [78,79] dla kompozytów z osnową Ti określono wartość graniczną średnicy cząstek SiC na 10µm. Przy większych rozmiarach cząstek podczas dekohezji kompozytu dominuje ich pęknięcie.

W pracy [7] analizowano rolę powierzchni rozdziału w dekohezji kompozytu. Do tej oceny wykorzystano mikroskopię elektronową, w tym obserwacje odkształcenia *in situ*. Stwierdzono, że pustki tworzą się zwykle w bezpośrednim sąsiedztwie cząstek. Sprzyja temu umocnienie tego mikroobszaru i wysoki poziom trójosiowych naprężeń. Jednak nadal brak jest ilościowych zależności charakteryzujących ten proces i tym samym możliwości prognozowania na tej podstawie właściwości kompozytu.

Określono natomiast czynniki sprzyjające powstawaniu pustek na granicy cząstka-osnowa podczas dekohezji kompozytu, do których zaliczono:

- duży rozmiar cząstek umacniających;
- dużą wartość granicy plastyczności osnowy;
- dużą wartość zadanego odkształcenia plastycznego;
- kontakt cząstek z podwójnymi i potrójnymi granicami ziaren osnowy;
- tworzenie przez cząstki skupisk, tzw. klasterów;
- małą pracę adhezji na granicy cząstka-osnowa;
- względnie dużą powierzchnię cząstki prostopadłą do kierunku obciążenia;
- małą średnią średnicę ziarna osnowy;
- duże wydłużenie cząstki, zgodnie z układem naprężeń.

Opracowane modele energetyczne i uwzględniające stan naprężeń, opisujące powstawanie pustek podczas rozciągania [7] mają wiele ograniczeń i dotyczą cząstek sferycznych. Nie uwzględniają także wpływu udziału objętościowego cząstek w kompozycie. Dlatego w analizie procesów dekohezji materiałów *PRAlMCs* modele te mają tylko charakter poglądowy.

Wnioski wynikające z przedstawionej analizy literaturowej, dotyczącej pęknięcia i tworzenia przełomów w kompozytach z osnową metalową umacnianych cząstkami, są zbieżne z charakterystyką podaną przez Wyrzykowskiego i współautorów [80] dla tworzyw metalicznych. W materiałach tych koncentracja naprężeń zwiększa się ze wzrostem wartości ilorazu modułu sprężystości cząstek (np. węglików, azotków, siarczków) i osnowy, a utworzenie pustki jest łatwiejsze, gdy rozmiary cząstek są większe. Ponadto, zarodkowanie pustki zachodzi po osiągnięciu przez cząstkę rozmiaru krytycznego.

4. POŁĄCZENIE OSNOWA ALUMINIOWA-CZĄSTKA W WYBRANYCH KOMPOZYTACH

Charakterystykę struktury powierzchni rozdziału wykonano na podstawie wyników badań własnych dotyczących weryfikacji możliwości kształtowania struktury połączenia cząstka-osnowa w wybranych kompozytach. Były to kompozyty z osnową aluminiową typu *ex situ* umacniane cząstkami Al_2O_3 i SiC, oraz typu *in situ* umacniane aluminidkami, otrzymane metodą odlewniczą lub metodami metalurgii proszków. Kompozyty odlewane wytworzono z zawiesin – zastosowano urządzenie technologiczne zapewniające tworzenie zawiesiny w atmosferze argonu, przy użyciu mieszadła o regulowanej prędkości i nachyleniu, szczegółowo opisane w pracy Śleziony [18]. Zawiesiny następnie odlewano grawitacyjnie do form grafitowych lub metalowych. Do wytworzenia kompozytów metodami metalurgii proszków użyto prasy Degussa. Komponentami były materiały komercyjne, a w niektórych wariantach procesu odlewania i prasowania zastosowano proszek kompozytowy otrzymany zgodnie z procedurą Formanka [29].

Występowanie zmian mikrostruktury na granicy rozdziału metal-cząstka było podstawowym kryterium wyboru materiałów do badań. Opisywane kompozyty wyszczególniono w tabelach 1 i 2, gdzie podano ich oznaczenia, użyte do ich wytworzenia komponenty oraz podstawowe parametry zastosowanej technologii. Wobec braku norm na oznaczanie tego typu materiałów *kompozyty oznaczono zgodnie z konwencją: technologia* → *osnowa* → *faza umacniająca*. (np. $LAlMg4-(Al_2O_3)_p$ – kompozyt odlewany z osnową ze stopu AlMg4 umocniony cząstkami Al_2O_3), przyjmując następujące oznaczenia:

- *L* – kompozyt odlewany,
- *S* – kompozyt prasowany na gorąco, liczba przy tych literach oznacza wariant procesu w tabeli 2;
- *p* – jako indeks oznacza cząstkę (*particle*);
- *cp* – jako indeks oznacza proszek kompozytowy (*composite powder*);
- *Ni* – jako indeks oznacza warstwę niklu na cząstce ceramicznej.

W oznaczeniach kompozytów zawierających cząstki faz międzymetalicznych z układu równowagi fazowej Al-Ni powstałe *in situ*, dla uproszczenia podano składniki wyjściowe (Al i Ni). Wynika to z możliwości tworzenia z tego samego składu wyjściowego, w zależności od warunków procesu, różnego składu fazowego materiału. W praktyce powstaje głównie aluminidek Al_3Ni .

Podstawowe narzędzie badawcze zastosowane w badaniach mikrostruktury kompozytów stanowił elektronowy mikroskop skaningowy z zimną katodą (FE SEM) Hitachi S-4200, wyposażony w energetyczny spektrometr rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego (EDS) z systemem Noran 3500. Preparaty stanowiły zgłądy metalograficzne, proszki (umieszczone na przewodzących podkładkach) oraz przełomy otrzymane w wyniku zginania. Niektóre preparaty napyłano próżniowo złotem, a zgłądy materiałów zawierających fazy hydrofilowe przygotowywano w środowiskach nie zawierających wody (nafta, alkohol). Obserwacje prowadzono głównie techniką elektronów odbitych (SEI). Niektóre badane mikroobszary (np. rys. 8,14,16,18) zarejestrowano przy dwóch różnych powiększeniach – prawa część rysunku jest powiększeniem obszaru ograniczonego ramką w części lewej. Na niektórych rysunkach w celu podkreślenia istotnych szczegółów wprowadzono dodatkowo strzałki.

Badania mikrostruktury prowadzono również przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego firmy Philips CM-20 wyposażonego w energetyczny spektrometr rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego EDAX Phoenix system. Preparaty stanowiły cienkie folie. Jako metodę uzupełniającą badania zastosowano rentgenowską analizę fazową przy użyciu dyfraktometru JDX-7S oraz różnicową analizę termiczną termoanizatorem firmy SETARAM GDTD16.

Tabela 1. Materiały do badań otrzymane metodą odlewniczą – charakterystyka technologii wytwarzania i ich oznaczenia

OZNACZENIE MATERIAŁU	OSNOWA	FAZA UMACNIAJĄCA	ZASTOSOWANA OBRÓBKA POW. FAZY UMACNIAJĄCEJ	METODA ŁĄCZENIA KOMPONENTÓW	RODZAJ ODLEWANIA	INFORMACJE DODATKOWE
L1AlMg1-(SiC) _p	stop Al z 1% wag. Mg	proszek SiC, 500 mesh	preparowanie w związkach sodu	wytworzenie zawiesiny w atmosferze argonu	grawitacyjne do form grafitowych	walcowanie, wygrzewanie izotermiczne 1) 400°C do 1500h 2) 550°C do 1500h
L1AlMg1-(Al ₂ O ₃) _p	stop Al z 1% wag. Mg	proszek Al ₂ O ₃ , 500 mesh	preparowanie w związkach sodu	wytworzenie zawiesiny w atmosferze argonu	grawitacyjne do form grafitowych	walcowanie, wygrzewanie izotermiczne 1) 400°C do 1500h 2) 550°C do 1500h
L1AlMg1-(Al ₂ O ₃) _{Ni}	stop Al z 1% wag. Mg	proszek Al ₂ O ₃ , 500 mesh	pokrywanie warstwą niklu metodą chemiczną	wytworzenie zawiesiny w atmosferze argonu	grawitacyjne do form grafitowych	
L1AlMg4-(Al ₂ O ₃) _{ep}	stop Al z 4% wag. Mg	proszek kompozytowy (Al-Al ₂ O ₃) _{ep} 160-380 μm	preparowanie w związkach sodu	wytworzenie zawiesiny w atmosferze argonu	grawitacyjne do form grafitowych	
L2AlMg4-(Al ₂ O ₃) _{ep}	stop Al z 4% wag. Mg	Proszek kompozytowy (Al-Al ₂ O ₃) _{ep} 160-380 μm	preparowanie w związkach boru	wytworzenie zawiesiny w atmosferze argonu	grawitacyjne do form grafitowych	
L3AlMg4-(Al ₂ O ₃) _{ep}	stop Al z 4% wag. Mg	proszek kompozytowy (Al-Al ₂ O ₃) _{ep} 160-380 μm	bez dodatkowej preparacji	wytworzenie zawiesiny w atmosferze argonu	grawitacyjne do form grafitowych	
L4AlNi _p	stop AlNi około eutektyczny	proszek Ni tworzący <i>in situ</i> z Al aluminidek Al ₃ Ni	bez dodatkowej preparacji	wytworzenie zawiesiny w atmosferze argonu	grawitacyjne do form grafitowych lub stalowych	

Tabela 2. Materiały otrzymane metodą metalurgii proszków – charakterystyka technologii wytwarzania i ich oznaczenia

OZNACZENIE MATERIAŁU	OSNOWA	FAZA UMACNIAJĄCA	ZASTOSOWANA OBRÓBKA POWIERZCHNIOWA FAZY UMACNIAJĄCEJ	METODA ŁĄCZENIA KOMPONENTÓW	INFORMACJE DODATKOWE
$SAl-(Al_2O_3)_p$ dodatki oznaczone ze względu na czas prasowania $S1Al-(Al_2O_3)_p$, $S2Al-(Al_2O_3)_p$, $S3Al-(Al_2O_3)_p$, $S4Al-(Al_2O_3)_p$	proszek Al	proszek Al_2O_3 500 mesh	odtłuszczanie i wygrzewanie	dwustopniowe jednokierunkowe prasowanie w próżni mieszaniny proszków	Prasowanie wstępne - 1,5 MPa, 400°C, 30 min; prasowanie zasadnicze - 15 MPa, 50 min, temp.: 1) 500°C, 2) 550°C, 3) 600°C, 4) 640°C
$SAl-(Al_2O_3)_pNi$ dodatki oznaczone ze względu na czas prasowania $S1Al-(Al_2O_3)_pNi$, $S2Al-(Al_2O_3)_pNi$, $S3Al-(Al_2O_3)_pNi$, $S4Al-(Al_2O_3)_pNi$	proszek Al	proszek Al_2O_3 500 mesh	pokrywanie warstwą nikiłu metodą chemiczną	dwustopniowe jednokierunkowe prasowanie w próżni mieszaniny proszków	Prasowanie wstępne - 1,5 MPa, 400°C, 30 min; prasowanie zasadnicze - 15 MPa, 50 min, temp.: 1) 500°C, 2) 550°C, 3) 600°C, 4) 640°C
proszek kompozytowy (Al-Al₂O₃)_{cp}	proszek Al	proszek Al_2O_3	brak danych	mechaniczne aglomerowanie w młynie rotacyjno- wibracyjnym	
$S(Al-Al_2O_3)_cp$	Al z proszku kompozytowego (Al-Al ₂ O ₃) _{cp}	Al_2O_3 z proszku kompozytowego (Al-Al ₂ O ₃) _{cp}	bez dodatkowej obróbki	jednostopniowe jednokierunkowe prasowanie w próżni proszku kompozytowego (Al-Al ₂ O ₃) _{cp}	15 MPa, 15 min, temp. 640°C
$S(Al-Al_2O_3-Ni)_cp$	Al z proszku kompozytowego (Al-Al ₂ O ₃ -Ni) _{cp}	Al_2O_3 i aluminiumiki nikiłu z proszku kompozytowego (Al-Al ₂ O ₃ -Ni) _{cp}	bez dodatkowej obróbki	jednostopniowe jednokierunkowe prasowanie w próżni proszku kompozytowego (Al-Al ₂ O ₃ -Ni) _{cp}	15 MPa, 15 min, temp. 600-640°C
$SAl-(Ni)_p$	proszek Al	proszek Ni	trawienie	dwustopniowe jednokierunkowe prasowanie w próżni	prasowanie wstępne - 1,5 MPa, 30 min, temp. 400°C; prasowanie zasadnicze - 15 MPa, 50 min, temp.: 1) 460°C, 2) 480°C, 3) 500°C, 4) 510°C, 5) 530°C, 6) 540°C
$SAl-(Al_2O_3-Ni)_p$ dodatki oznaczone ze względu na czas prasowania $S1Al-(Al_2O_3-Ni)_p$, $S2Al-(Al_2O_3-Ni)_p$, $S3Al-(Al_2O_3-Ni)_p$, $S4Al-(Al_2O_3-Ni)_p$	proszek Al	proszek Al_2O_3 , proszek Ni	trawienie, wygrzewanie	dwustopniowe jednokierunkowe prasowanie w próżni	Prasowanie wstępne - 1,5 MPa, 30 min, temp. 400°C; prasowanie zasadnicze - 15 MPa, 50 min, temp.: 1) 500°C, 2) 550°C, 3) 600°C, 4) 640°C

4.1. Połączenie aluminium-cząstka ceramiczna w kompozycie odlewanym

W tej części pracy scharakteryzowane zostaną zmiany struktury powierzchni rozdziału w odlewanych kompozytach typu $Al-(SiC)_p$ i $Al-(Al_2O_3)_p$ pod wpływem podwyższonej temperatury. Niektóre zagadnienia dotyczące tej problematyki opisane zostały wcześniej w pracach własnych [W-17 – W-22].

4.1.1. Charakterystyka połączenia po odlaniu i walcowaniu

Do wytworzenia kompozytów umacnianych cząstkami ceramicznymi SiC i Al_2O_3 najczęściej stosowane są cząstki otrzymywane metodą mielenia mechanicznego, które niezależnie od granulacji charakteryzuje nieregularny kształt i zdefektowana powierzchnia (rys. 8 i 9). Taka budowa cząstek ma wpływ na tworzące się połączenie ceramika-metal bez względu na zastosowaną technikę łączenia. W przypadku metody z ciekłą osnową rozwinięta powierzchnia cząstek ceramicznych dodatkowo utrudnia zwilżanie, które samoistnie nie zachodzi nawet dla układu modelowego: płaska pastylka ceramiczna-kropla ciekłego metalu.

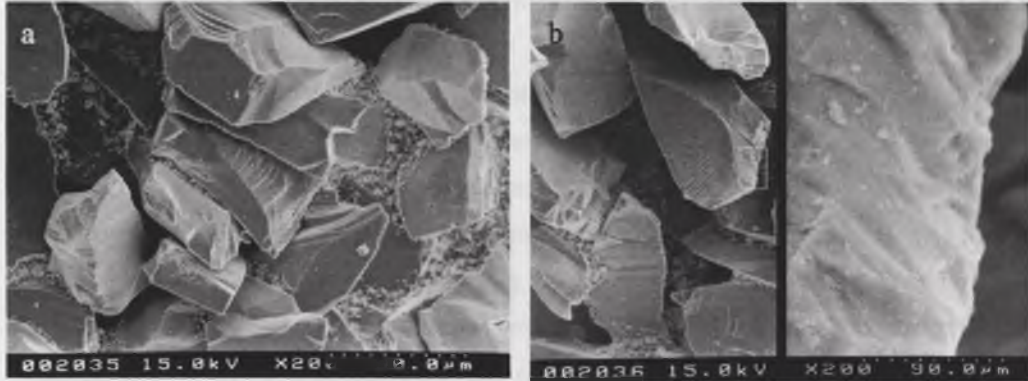
W materiale własnym – kompozytach $LAlMg1-(SiC)_p$ i $LAlMg1-(Al_2O_3)_p$ po odlaniu i walcowaniu (tab. 1) nie stwierdza się na obrazach BEI obecności strefy o innym kontraście na powierzchni rozdziału, świadczącej o oddziaływaniu chemicznym (rys. 10). Natomiast na przełomach (rys. 11-13) uzyskanych w wyniku zginania obserwuje się:

- pękanie ciągłe w osnowie;
- pękanie transkryystaliczne części cząstek;
- cząstki częściowo odłonięte i miejscowo pokryte odkształconą plastycznie osnową.

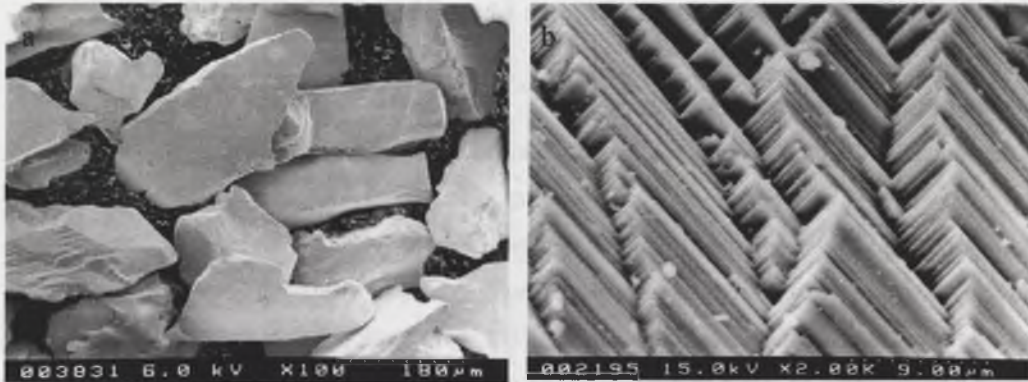
Struktura i przełom kompozytu świadczą o uzyskaniu dobrego połączenia pomiędzy komponentami. Potwierdziły to właściwości tych kompozytów scharakteryzowane w pracy [18]. Obserwuje się zróżnicowanie mechanizmu dekohezji w zależności od wielkości cząstek analogiczne do przedstawionego w pracach [7,77], w których pękanie cząstek dominuje przy granulacji powyżej 10-20 μm , a przy mniejszej przebiega na granicy cząstka-osnowa.

Cechą charakterystyczną badanych połączeń metal-ceramika jest możliwość ich wzajemnego oddziaływania w podwyższonej temperaturze. Pomiędzy cząstkami SiC i Al może wystąpić reakcja (1) prowadząca do wytworzenia hydrofilowego węgla aluminium Al_4C_3 [5,6,66]. Podobnie pomiędzy cząstkami Al_2O_3 i magnezem zawartym w stopie osnowy aluminiowej mogą wystąpić reakcje (2) i (3) prowadzące do wytworzenia spinelu Al_2MgO_4 [5]. W kompozytach wytwarzanych na skalę techniczną produkty oddziaływania, Al_4C_3

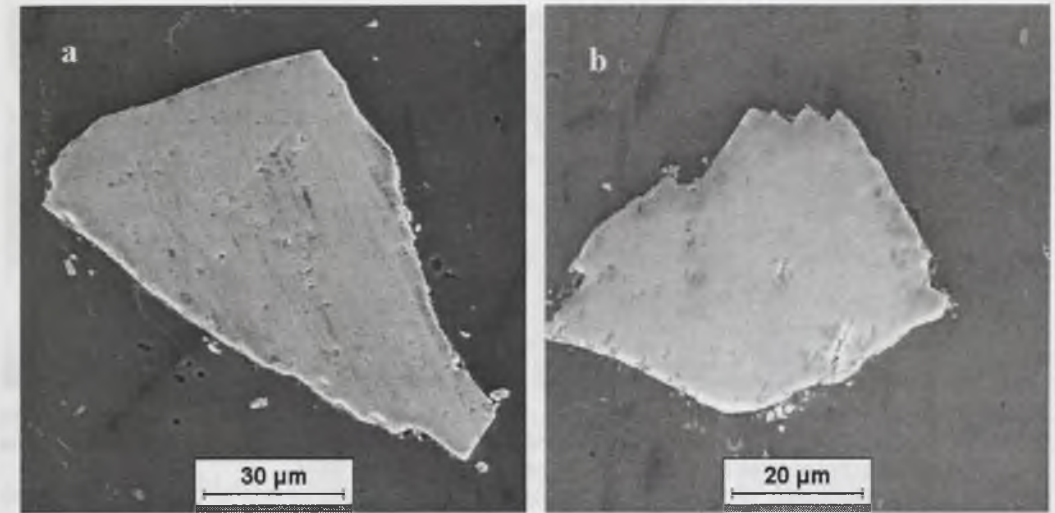
i Al_2MgO_4 na granicach rozdziału ujawniono wyłącznie metodami TEM i HREM [66-70]. Przedstawiona w tych pracach mikrostruktura połączeń ceramika-osnowa zawierających produkty oddziaływania pomiędzy komponentami była zróżnicowana w zależności od powstałego produktu – tzn. węgiel Al_4C_3 występował w postaci igieł wyrastających z cząstek SiC, a strefa zawierająca Al_2MgO_4 była fazą umiejscowioną równoległe do powierzchni cząstek Al_2O_3 .



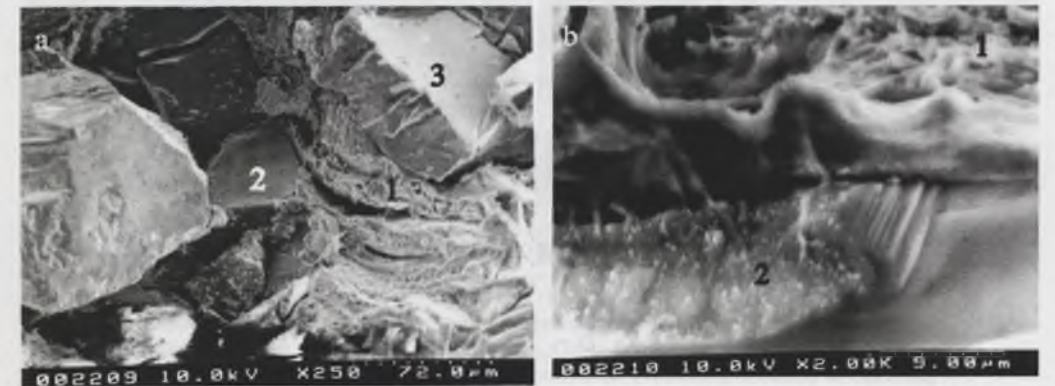
Rys. 8. Proszek SiC w stanie dostawy: a) i b) cząstki charakteryzuje nieregularny kształt i rozwinięta powierzchnia; SEM
 Fig. 8. SEM micrograph of the as-supplied SiC powder: a) and b) particles of irregular shapes with developed surface



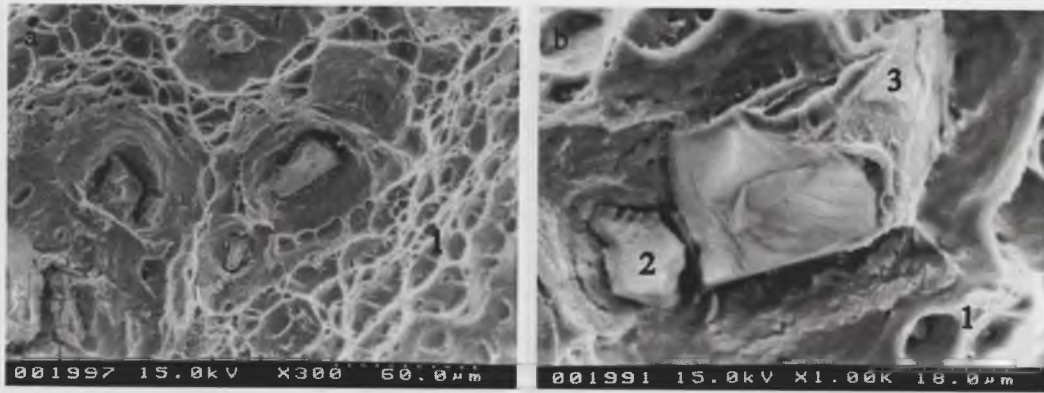
Rys. 9. Proszek Al_2O_3 w stanie dostawy: a) cząstki charakteryzuje nieregularny kształt i rozwinięta powierzchnia, b) lokalnie występują regularne uskoki; SEM
 Fig. 9. SEM micrograph of the as-supplied Al_2O_3 powder: a) particles of irregular shapes with developed surface, b) local regular faults are visible



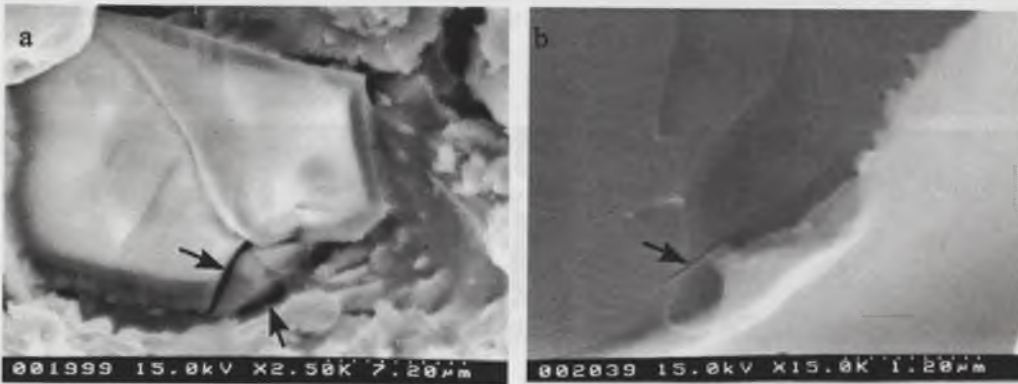
Rys. 10. Mikrostruktura kompozytów po odlaniu i walcowaniu: a) LAIMg1-(SiC)_p i b) LAIMg1-(Al₂O₃)_p; nie obserwuje się strefy produktów oddziaływania pomiędzy komponentami; SEM
 Fig. 10. SEM micrograph of the composites microstructure after casting and rolling: a) LAIMg1-(SiC)_p and b) LAIMg1-(Al₂O₃)_p; interaction zone between components is invisible



Rys. 11. Przełom kompozytu LAIMg1-(SiC)_p : a) osnowa (1) odkształcona plastycznie, przełom przechodzi przez cząstkę (2) lub po granicy z pozostawieniem odkrytej cząstki (3), b) pomiędzy osnową (1) odkształconą plastycznie i cząstką (2) obecne pustki; SEM
 Fig. 11. SEM micrograph of the LAIMg1-(SiC)_p composite fracture: a) plastic deformation of the matrix (1), trans-particle (2) or matrix-particle boundary fracture (3), b) voids are visible between the plastically deformed matrix (1) and the particle (2)



Rys. 12. Przełom kompozytu LAlMg1-(Al₂O₃)_p: a) i b) osnowa (1) odkształcona plastycznie, przełom przechodzi przez cząstki (2) lub po granicy cząstka-osnowa z zachowaniem miejscowo na powierzchni cząstek odkształconej plastycznie osnowy (3); SEM
 Fig. 12. SEM micrograph of the LAlMg1-(Al₂O₃)_p composite fracture: a) and b) plastically deformed matrix (1), trans-particle (2) or matrix-particle boundary fracture (3). Fragments of the plastically deformed matrix are visible at the particle surface



Rys. 13. Przełom kompozytu LAlMg1-(Al₂O₃)_p: a) i b) widoczne oznaczone strzałkami mikropęknięcia pomiędzy cząstką i odkształconą plastycznie osnową oraz w cząstkach; SEM
 Fig. 13. SEM micrograph of the LAlMg1-(Al₂O₃)_p composite fracture: a) and b) micro-cracks inside particles or between plastically deformed matrix and the particle indicated by arrows

4.1.2. Charakterystyka połączenia po długotrwałym wygrzewaniu

Określenie warunków stabilności połączenia pomiędzy komponentami w podwyższonej temperaturze i mechanizmu jej utraty stanowi podstawę do sprecyzowania możliwości poddania kompozytu dalszym zabiegom technologicznym, np. przeróbka plastyczna i obróbka cieplna, a także ustalenia maksymalnej temperatury eksploatacji kompozytu.

Zmiany mikrostruktury, które występują w kompozycie w podwyższonej temperaturze, przedstawione zostaną na podstawie eksperymentu polegającego na długotrwałym (do 1500h) wygrzewaniu materiałów LAlMg1-(SiC)_p oraz LAlMg1-(Al₂O₃)_p w temperaturze 400°C oraz 580°C. Degradacja mikrostruktury powierzchni rozdziału w tych materiałach obserwowana była metodą SEM na zglądach i przełomach (rys. 14-22), bez konieczności zastosowania wysokorozdzielczych technik mikroskopowych. Ustalono, że zmiany mikrostruktury zależą od temperatury i czasu wygrzewania. Charakter tych zmian zależy od rodzaju cząstek umacniających. Cechą wspólną jest *powstawanie na granicy cząstka-osnowa strefy zawierającej produkty reakcji* zarówno w kompozycie AlMg1-SiC, jak i AlMg1-Al₂O₃. W zaawansowanym stadium wzrostu tej strefy (np. po 1000h wygrzewania w temp. 580°C) obserwowano znaczące zmniejszenie rozmiarów cząstek SiC i Al₂O₃ oraz zmianę kształtu cząstek, szczególnie wyraźną w przypadku SiC (rys. 16b).

Strefa produktów reakcji pomiędzy komponentami w kompozycie LAlMg1-(SiC)_p występuje zarówno po wygrzewaniu w temperaturze 400°C, jak i 580°C. Cechy morfologiczne tej strefy i ich zmiany wraz z czasem wygrzewania są podobne. W wyższej temperaturze – 580°C wzrost strefy jest bardziej intensywny w porównaniu z występującym w temperaturze 400°C. Ponadto, występuje efekt „puchnięcia” strefy produktów oddziaływania pomiędzy komponentami (rys. 16) podczas kontaktu z wodą i wydzielanie gazu o charakterystycznym zapachu. Wskazuje to na obecność w materiale hydrofilowego węgla Al₄C₃, reagującego z wodą zgodnie z równaniem:



Zwiększenie czasu wygrzewania kompozytu powoduje zróżnicowanie mikrostruktury strefy oddziaływania pomiędzy cząstkami SiC i osnową ze stopu AlMg1. Na podstawie badań SEM-EDS wyróżniono *trzy podstawowe stadia zmian mikrostruktury połączenia stop Al-cząstka SiC*:

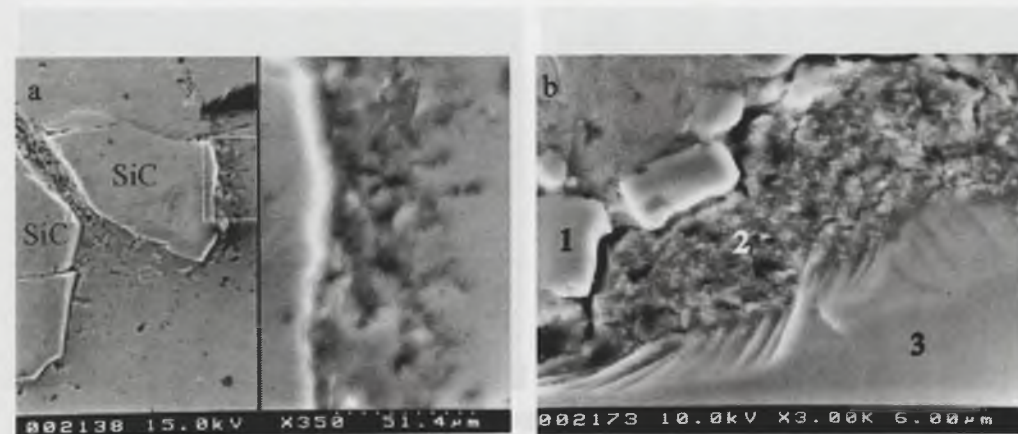
1. *Początkowe* – na granicy rozdziału występują mikroobszary o igłowej/płytkowej budowie, które wyrastają z cząstek SiC w kierunku osnowy Al (rys. 14a). Zidentyfikowano w nich Al oraz C metodą EDS, co wskazuje na obecność Al₄C₃. Fazę o analogicznej budowie w

pracach [6,68,70] metodą dyfrakcji elektronów zidentyfikowano jako Al_4C_3 . Na granicy rozdziału nie stwierdzono obecności kryształów krzemu. Taki typ mikrostruktury uzasadnia bardzo prawdopodobna w tym stadium oddziaływania pomiędzy komponentami reakcja glinu z nadmiarowym węglem występującym w technicznym węglu krzemu.

2. *Pośrednie* – na granicy rozdziału występują: igły/płytki rosnące pod różnymi kątami w kierunku osnowy, w których zidentyfikowano Al oraz C i przyjęto, że jest to Al_4C_3 ; mikroobszary aluminium wzbogaconego w Si oraz mikroobszary stopu osnowy (rys. 14b, 15). Rozwój strefy oddziaływania cząstka-osnowa w tym stadium jest zróżnicowany. Obserwowane są miejscowe ubytki w cząstkach węgliku krzemu, co wskazuje na reakcję tego węgliku z glinem, a w innych miejscach mikrostruktura jest podobna do występującej w stadium początkowym.

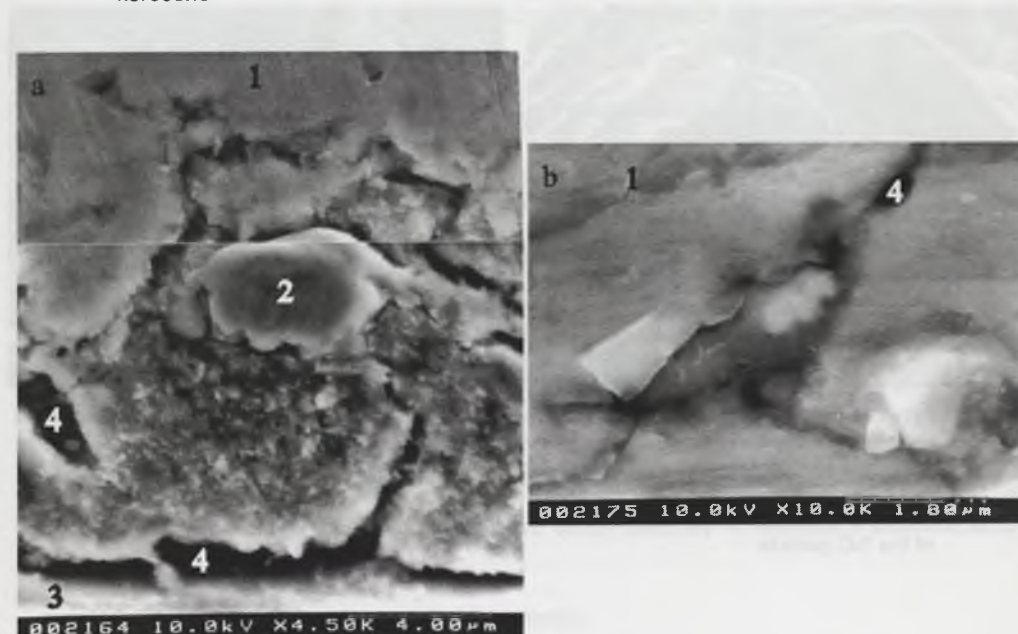
3. *Zaawansowane* – strefa oddziaływania ma grubość zróżnicowaną, rzędu kilkunastu mikrometrów (rys. 16). Zawiera te same fazy, które występują w stadium pośrednim (igły/płytki Al_4C_3 krzyżujące się ze sobą, osnowę z mikroobszarami zawierającymi Si) oraz fragmenty SiC oddzielone od cząstki macierzystej. Rozmiar cząstek SiC uległ zmniejszeniu, a ostre krawędzie zaokrągleniu.

Nieregularny wzrost strefy produktów, w każdym stadium dyfuzyjnego oddziaływania cząstka SiC-stop Al, wynika z mechanizmu wzrostu kryształów Al_4C_3 , który ma charakter dyfuzyjny i następuje spiralnie w uprzywilejowanym kierunku krystalograficznym [0001], co opisano w pracach [45,69].



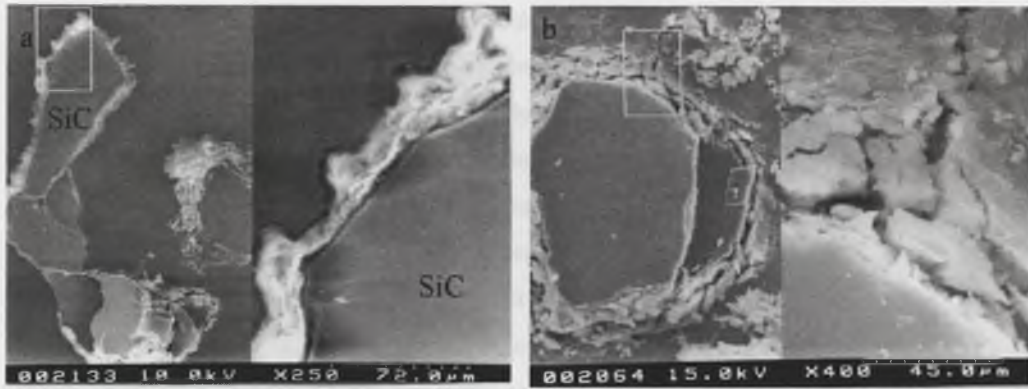
Rys. 14. Mikrostruktura powierzchni rozdziału w kompozycie LAlMg1-(SiC)_p po wygrzewaniu w temperaturze 400°C w czasie: a) 16h, strefa oddziaływania wokół cząstek nieregularna, b) 48h, widoczne fragmenty cząstki SiC (1) oddzielone przez produkty reakcji (2) od cząstki macierzystej (3), zglądy przygotowane w nafcie; SEM

Fig. 14. SEM micrograph of the LAlMg1-(SiC)_p composite interface microstructure after heating at 400°C: a) 16h, irregular interaction zone around particles, b) 48h, visible fragments of SiC particle (1) separated by the reaction products (2) from the mother particle (3), polished in kerosene



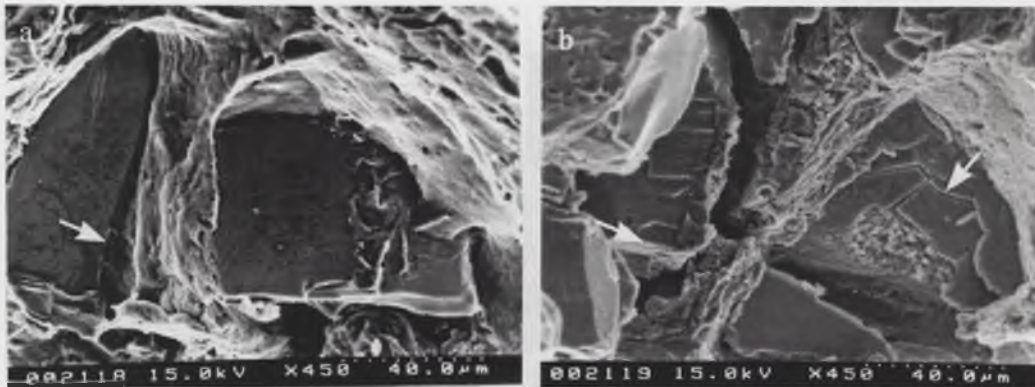
Rys. 15. Mikrostruktura strefy produktów oddziaływania stop AlMg1 - SiC powstałej po 48h wygrzewania w temperaturze 400°C w kompozycie LAlMg1-(SiC)_p: a) pomiędzy osnową (1) i cząstką SiC (3) widoczny oddzielony fragment SiC (2) o zaokrąglonych krawędziach oraz Al_4C_3 (4) produkt reakcji, b) w bezpośrednim sąsiedztwie z osnową (1) strefa zawierająca Al_4C_3 (4); zgląd przygotowany w nafcie; SEM

Fig. 15. SEM micrograph of the SiC - AlMg1 alloy products interaction zone microstructure after 48h heating at 400°C in the LAlMg1-(SiC)_p composite: a) separated SiC fragment with rounded edges (2) is visible between the matrix (1) and the SiC particle (3) as well as the Al_4C_3 plate, b) the zone containing Al_4C_3 (4) closest to the matrix (1); polished in kerosene



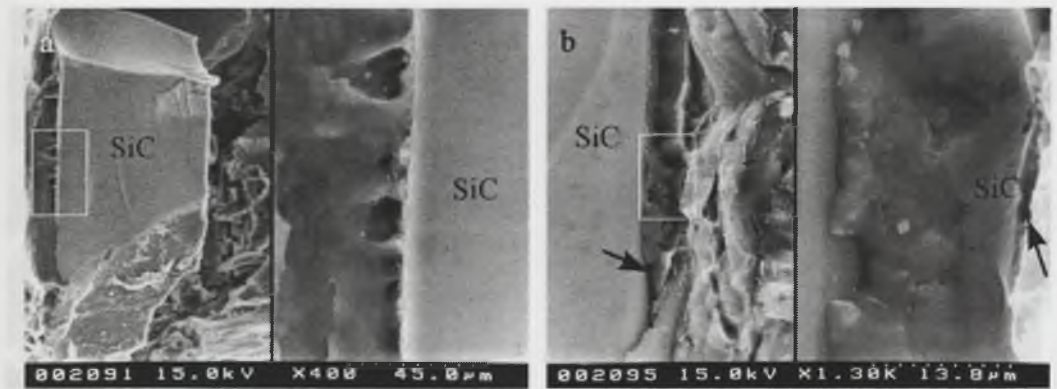
Rys. 16. Mikrostruktura kompozytu $LAlMg1-(SiC)_p$ po wygrzewaniu w temperaturze $580^{\circ}C$ w czasie: a) 72h, wokół cząstek SiC obecna strefa produktów oddziaływania pomiędzy komponentami zdegradowana pod wpływem reakcji z wodą; b) 288h efekt podobny do (a), dodatkowo widoczna degradacja cząstki SiC, zglądy przygotowane w wodzie; SEM

Fig. 16. SEM micrograph of the $LAlMg1-(SiC)_p$ composite microstructure after heating at $580^{\circ}C$: a) 72h, the degraded by the reaction with water products interaction zone visible around SiC particles; b) 288h, similar effect, additionally the SiC particle degradation is observed, polished in water



Rys. 17. Przełom kompozytu $LAlMg1-(SiC)_p$ po wygrzewaniu w temperaturze $400^{\circ}C$, 5h widoczna warstwa produktów oddziaływania oznaczona strzałkami: a) na granicy rozdziálu, b) na odkrytej powierzchni cząstki SiC; SEM

Fig. 17. SEM micrograph of the $LAlMg1-(SiC)_p$ composite fracture after heating at $400^{\circ}C$ by 5h; products interaction layer indicated by arrows: a) at the interface, b) at the exposed surface of the SiC particle



Rys. 18. Przełom kompozytu $LAlMg1-(SiC)_p$ po wygrzewaniu w temperaturze $400^{\circ}C$: a) w czasie 24h, b) w czasie 48h; na granicy cząstka-osnowa obecna warstwa produktów reakcji, na granicach cząstka-warstwa oraz warstwa-osnowa widoczne mikropęknięcia oznaczone strzałkami; SEM

Fig. 18. SEM micrograph of the $LAlMg1-(SiC)_p$ composite fracture after heating at $400^{\circ}C$: a) 24h, b) 48h; the products reaction layer is visible at the matrix-particle boundary, micro-cracks at both particle-layer and matrix-layer boundaries indicated by arrows

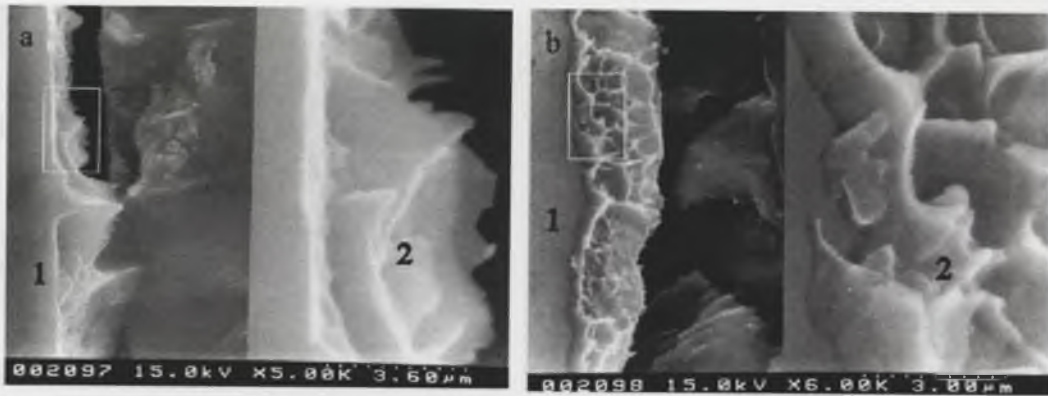
Podczas dekohezji kompozytu $LAlMg1-(SiC)_p$ poddanego wcześniej długotrwałemu wygrzewaniu następuje pękanie transkrystaliczne cząstek (rys. 17a) oraz pękanie połączenia cząstka-osnowa w dwóch wariantach, tj. po granicach strefa produktów oddziaływania-cząstka (rys. 17a, 18a) i strefa produktów oddziaływania-osnowa (rys. 17b, 18b).

W kompozycie $LAlMg1-(Al_2O_3)_p$, w przeciwieństwie do $LAlMg1-(SiC)_p$, po wygrzewaniu w temperaturze $400^{\circ}C$ metodami SEM na zglądach nie identyfikuje się strefy produktów oddziaływania pomiędzy komponentami, a na przełomie (rys. 19) na cząstkach występuje strefa odkształconej plastycznie osnowy. Wyraźne efekty oddziaływania pomiędzy osnową a cząstkami widoczne są w materiale wygrzewanym w temperaturze $580^{\circ}C$, a grubość strefy produktów oddziaływania rośnie wraz z czasem, co świadczy o dyfuzyjnym charakterze jej wzrostu (rys. 20).

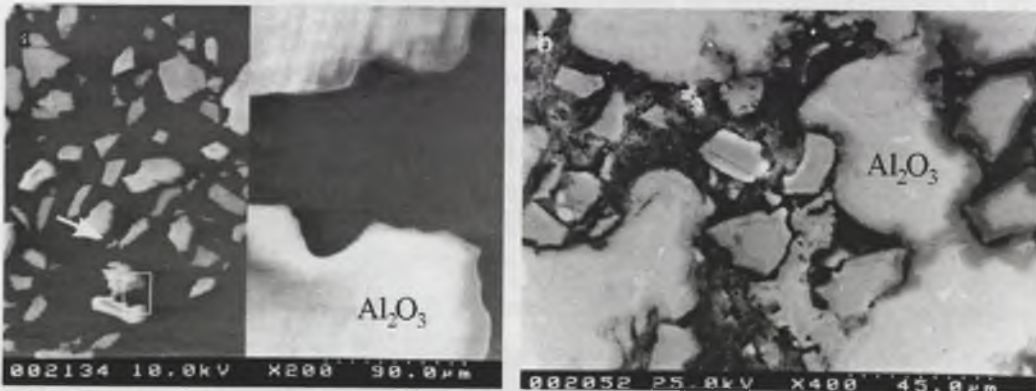
Strefę oddziaływania pomiędzy cząstkami Al_2O_3 i stopem $AlMg1$ powstającą pod wpływem wygrzewania wyróżniają następujące cechy ustalone w badaniach mikrostruktury metodą SEM-EDS:

- zwarta i regularna budowa niezależnie od grubości,
- obecność Al, Mg i O, co wskazuje na spinel $MgAl_2O_4$.

Ponadto, w wyniku wygrzewania następuje zmniejszenie rozmiarów cząstek Al_2O_3 , ale w przeciwieństwie do cząstek SiC nie ulegają one fragmentacji.

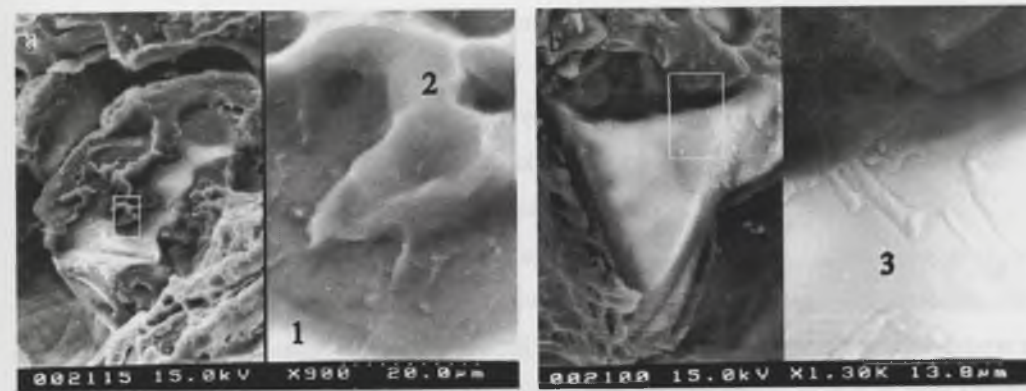


Rys. 19. Przełom kompozytu LA1Mg1-(Al₂O₃)_p po wygrzewaniu w temperaturze 400°C w czasie 16h, a) i b) widoczna na powierzchni cząstki (1) strefa odkształcona plastycznie (2); SEM
 Fig. 19. SEM micrograph of the LA1Mg1-(Al₂O₃)_p composite fracture after heating at 400°C by 16h: a) and b) plastic deformation zone (2) is visible at the particle surface (1)

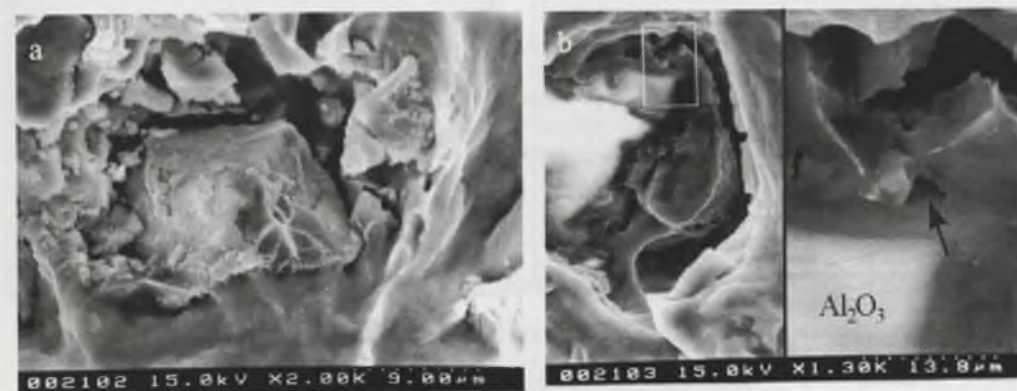


Rys. 20. Mikrostruktura kompozytu LA1Mg1-(Al₂O₃)_p po wygrzewaniu w temperaturze 580°C w czasie: a) 48h, brak efektów degradacji połączenia, b) 1220h, widoczna wokół cząstek strefa produktów oddziaływania; SEM
 Fig. 20. SEM micrograph of the LA1Mg1-(Al₂O₃)_p composite microstructure after heating at 580°C: a) 48h, the junction degradation effects absent, b) 1220h, products interaction zone is visible around particles

Dekohezja w kompozycie LA1Mg1-(Al₂O₃)_p poddanym wcześniej długotrwałemu wygrzewaniu następuje na granicy cząstka-osnowa oraz przez cząstki (rys. 21 i 22). W pierwszym przypadku na przełomie na powierzchni cząstek obserwuje się fragmenty powstałej strefy oddziaływania cząstek z osnową (rys. 21a, 22a), w drugim – w strefie produktów oddziaływania obecne są pustki (rys. 22b).



Rys. 21. Przełom kompozytu LA1Mg1-(Al₂O₃)_p po wygrzewaniu w temperaturze 580°C w czasie: a) 5h, na powierzchni cząstki (1) widoczna odkształcona plastycznie osnowa (2); b) w czasie 14h, cząstka oddzielona od osnowy z widocznymi na powierzchni śladami oddziaływania z osnową (3); SEM
 Fig. 21. SEM micrograph of the LA1Mg1-(Al₂O₃)_p composite fracture after heating at 580°C: a) 5h, plastically deformed matrix (2) visible at the particle surface (1); b) 14h, particle separated from the matrix; particle-matrix interaction evidence visible at the surface

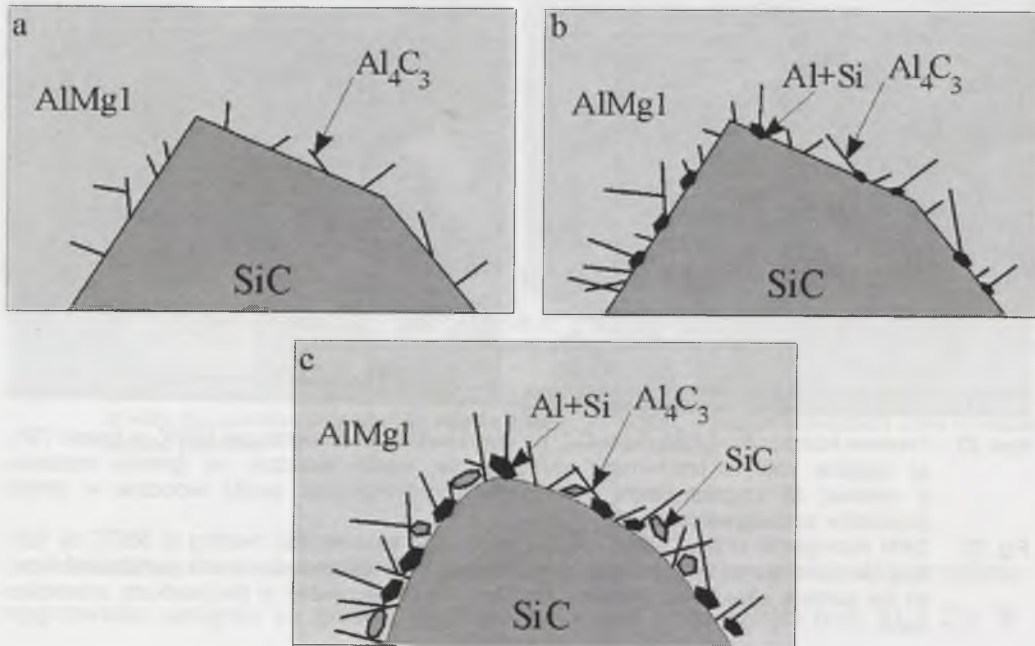


Rys. 22. Przełom kompozytu LA1Mg1-(Al₂O₃)_p po wygrzewaniu w temperaturze 580°C w czasie 72h: a) cząstka pokryta produktami oddziaływania, pustki widoczne na granicy rozdzielenia z osnową; b) cząstka uległa pękaniu transkryształicznemu, pustki widoczne w strefie produktów oddziaływania; SEM
 Fig. 22. SEM micrograph of the LA1Mg1-(Al₂O₃)_p composite fracture after heating at 580°C by 72h: a) a particle covered by interaction products, voids are visible at the matrix-particle interface; b) the particle after transcrystalline cracking, voids are visible in the products interaction zone

Przeprowadzone badania połączenia metodami SEM pozwalają wyróżnić w skali mikroskopowej dwa mechanizmy wzrostu warstw będących produktem oddziaływania cząstka ceramiczna-osnowa – nierównomierny i równomierny. Odpowiadające im schematy zmian mikrostruktury przedstawiono na rysunkach 23 i 24.

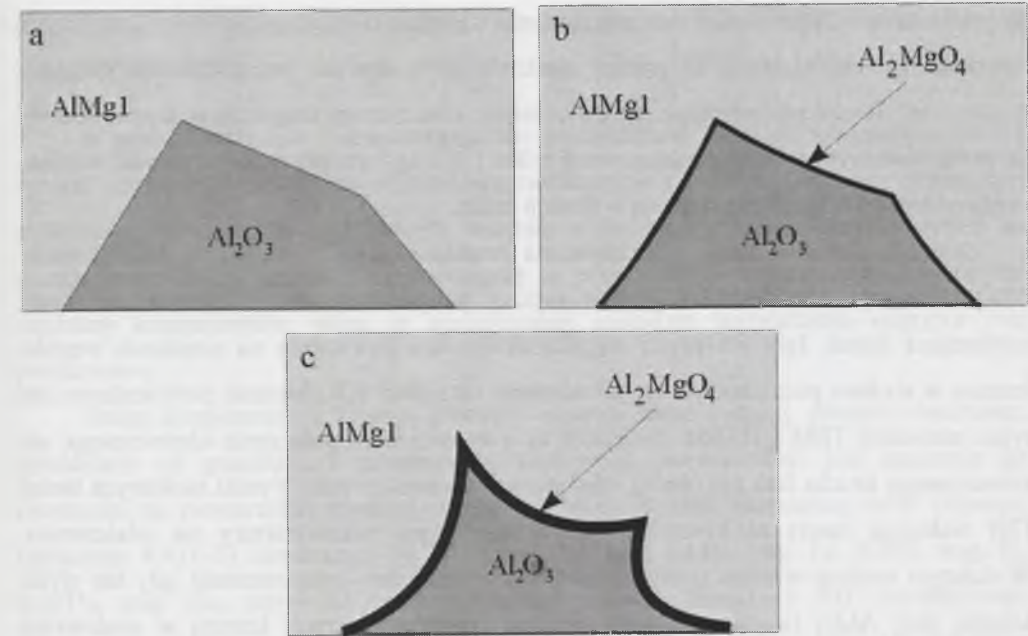
Nierównomierny wzrost strefy produktów oddziaływania cząstka-osnowa występuje w połączeniu stop Al-cząstki SiC. Polega on na dyfuzyjnym wzroście fazy Al_4C_3 w charakterystycznych dla niej uprzywilejowanych krystalograficznie kierunkach, z wydzielaniem Si. W wyniku tego powstaje rozwinięta powierzchnia rozdziału zawierająca kruche fazy, w tym rozdrobnione fragmenty macierzystej cząstki SiC (rys. 23).

Równomierny wzrost strefy produktów oddziaływania cząstka-osnowa obserwowany jest w połączeniu stop Al z dodatkiem Mg - cząstki Al_2O_3 i polega na dyfuzyjnym równomiernym wzroście warstwy, której topografia powierzchni uzależniona jest od rozwinięcia powierzchni cząstek w stanie wyjściowym (rys. 24).



Rys. 23. Model nieregularnego wzrostu strefy produktów reakcji na granicy rozdziału osnowa-cząstka zachodzącego pod wpływem wygrzewania, obserwowanego w kompozycie AlMg1-(SiC)_p: a) stadium początkowe, b) stadium pośrednie, c) stadium zaawansowane

Fig. 23. Model of irregular growth of the products reaction zone at the particle-matrix interface in the AlMg1-(SiC)_p composite during heating: a) initial stage, b) intermediate stage, c) progressive stage



Rys. 24. Model regularnego wzrostu strefy produktów reakcji na granicy rozdziału osnowa-cząstka zachodzącego podczas wygrzewania, obserwowanego w kompozycie AlMg1-(Al_2O_3)_p: a) stadium początkowe, b) stadium pośrednie, c) stadium zaawansowane

Fig. 24. Model of regular growth of the products reaction zone at the particle-matrix interface in the AlMg1-(Al_2O_3)_p composite during heating: a) initial stage, b) intermediate stage, c) progressive stage

Przedstawione na podstawie badań SEM procesy wzrostu strefy oddziaływania na granicy osnowa aluminiowa-cząstka ceramiczna w podwyższonej temperaturze i zaproponowane schematy zmian mikrostruktury są zgodne z wynikami badań mikrostruktury powierzchni rozdziału podobnych materiałów uzyskanymi metodami TEM i HREM [6,66-70]. W pracach tych zidentyfikowano spinel Al_2MgO_4 , który występuje w postaci drobnych płytek przylegających do cząstek lub tworzy wokół nich warstwę ciągłą. Węglik Al_4C_3 ma natomiast kształt igieł lub płytek nierównoległych do płaszczyzny cząstki.

Wobec możliwości występowania zmian mikrostruktury połączenia osnowa aluminiowa-cząstka ceramiczna, zgodnie z różnymi mechanizmami wynikającymi ze składu chemicznego cząstek (Al_2O_3 , SiC), powstaje problem kontroli mikrostruktury z uwagi na obecność w połączeniu kruchych produktów oddziaływania (odpowiednio: spinel, węgiel). Warstwa spinelu rośnie wolno, równomiernie i w stosunkowo wysokiej temperaturze. Możliwa zatem jest kontrola jej grubości i określenie warunków granicznych,

po przekroczeniu których powstała warstwa może istotnie obniżać właściwości kompozytu. Powstanie spinelu Al_2MgO_4 na granicy rozdziału spowodowane jest obecnością magnezu w osnowie. Należy przypuszczać, że zwiększenie koncentracji magnezu w stopie osnowy (w przedstawionym materiale zastosowano tylko 1% wag.) zwiększy intensywność wzrostu strefy oddziaływania cząstka-osnowa w funkcji czasu.

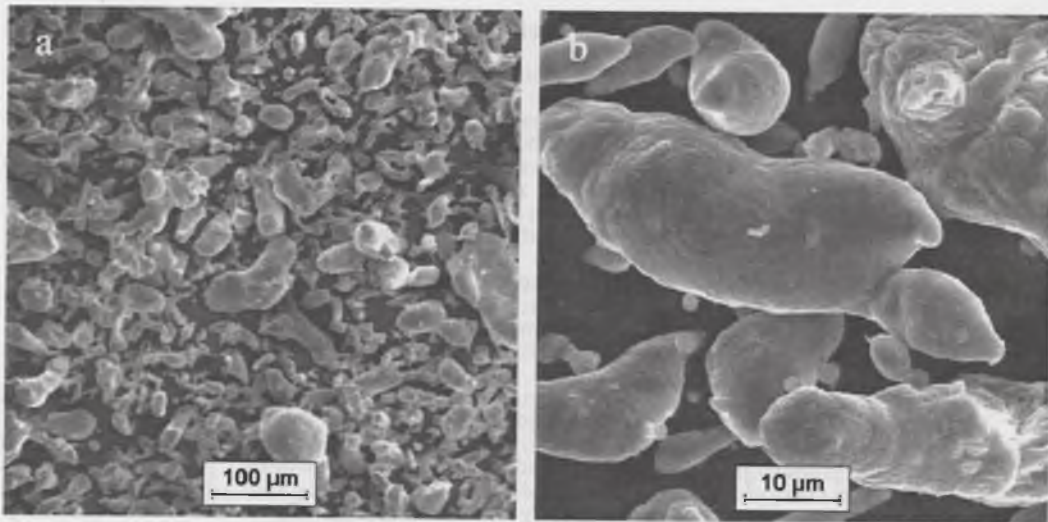
Natomiast wzrost strefy oddziaływania cząstka-osnowa zawierającej higroskopijny Al_4C_3 następuje nierównomiernie i w niższej temperaturze w porównaniu ze strefą zawierającą spinel. Igły lub płytki węgla aluminium powstające na cząstkach węgla krzemu w stadium początkowym są odizolowane od siebie. Ich obecność potwierdzona jest tylko metodami TEM i HREM. Świadczy to o wytworzeniu połączenia chemicznego, ale równocześnie krucha faza nie obniża właściwości mechanicznych. Wyniki niektórych badań [70] wskazują nawet na korzystny wpływ tego typu mikrostruktury na właściwości. W dalszym stadium wzrostu strefy oddziaływania pomiędzy komponentami igły lub płytki kruchej fazy Al_4C_3 tworzą połączoną sieć, co umożliwia rozwój korozji w środowisku zawierającym H_2O . Równocześnie w zaawansowanym stadium oddziaływania cząstki SiC stanowiące fazę umacniającą ulegają intensywnemu zdefektowaniu. Charakterystyczny dla tego typu połączenia osnowa-cząstka ceramiczna nierównomierny przebieg procesu rozrostu strefy oddziaływania oznacza znacznie trudniejsze do przewidzenia gwałtowne obniżenie właściwości kompozytu. Szczególnie destrukcyjny wpływ obecności Al_4C_3 na właściwości kompozytu potwierdzają bardzo ostre wymagania temperaturowe dotyczące przetwórstwa i użytkowania tych materiałów wprowadzone przez firmę Duralcan – komercyjnego producenta kompozytów z cząstkami SiC.

4.2. Połączenie aluminium-cząstka ceramiczna w kompozycie prasowanym na gorąco

W podrozdziale tym scharakteryzowano powierzchnię rozdziału powstałą w dwóch typach kompozytów z osnową aluminiową zawierających cząstki Al_2O_3 bez dodatkowej modyfikacji powierzchni oraz pokryte warstwą niklu, otrzymane metodą prasowania na gorąco proszków w próżni. Charakterystykę tę poprzedzono informacjami dotyczącymi struktury komponentów, która w zastosowanej metodzie wytwarzania odgrywa rolę podstawową.

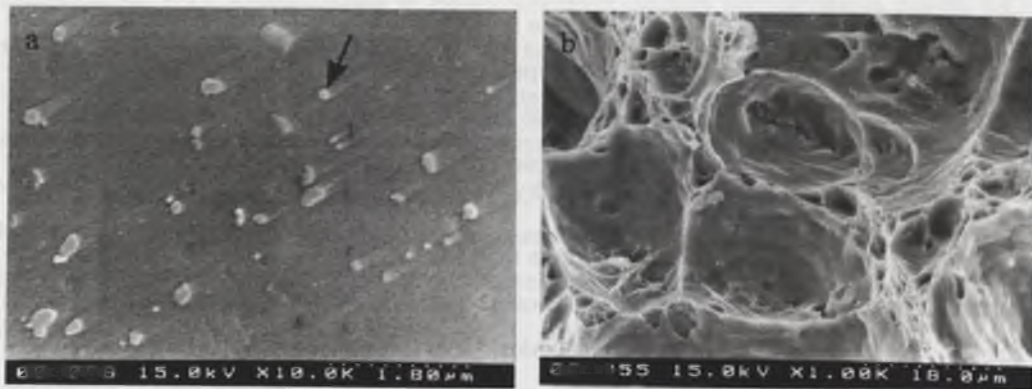
Cechą komponentu, z którego powstaje osnowa kompozytu, tj. proszku aluminium, niezależnie od granulacji i zawartości dodatkowych pierwiastków, jest tendencja do tworzenia na powierzchni cienkiej warstwy tlenku. Proszek aluminium AGF (dawniej oznaczany RAIL-1) zawierający 99,70 % wag. Al oraz 0,13% wag. Fe, 0,06% wag. Si, 0,001% wag. Cu, użyty do wytworzenia kompozytów metodami *PM* charakteryzuje nieregularny obły kształt i obecność na powierzchni mikrowyrostków (rys. 25). Strukturę materiału otrzymanego w wyniku prasowania na gorąco tego proszku bez żadnych dodatków (rys. 26) charakteryzuje obecność drobnodispersyjnych tlenków. Mikroanaliza rentgenowska EDS potwierdziła w tym materiale obecność Fe w mikroobszarach. Cząstkami najczęściej używanymi jako zbrojenie w *PRAIMCs* są proszki Al_2O_3 oraz SiC, których budowę przedstawiono w rozdziale 4.1. (rys. 8 i 9).

Do ilustracji zagadnienia kształtowania mikrostruktury połączenia cząstka ceramiczna-aluminium podczas prasowania na gorąco posłużyły materiały $SAl-(Al_2O_3)_p$ i $SAl-(Al_2O_3)_{pNi}$ (tab.2). Warunki wytwarzania tych materiałów dobrano na podstawie badań wstępnych dotyczących procedury przygotowania mieszanin, wpływu warunków prasowania wstępnego oraz ciśnienia i czasu prasowania zasadniczego na mikrostrukturę. Zastosowano zmienną temperaturę prasowania zasadniczego (500-640°C, tab. 2). Połączenie metal-ceramika zostało utworzone w wyniku oddziaływania pomiędzy aluminiową osnową w stanie stałym i cząstkami ceramicznymi – proszek Al_2O_3 EB-500 Centroszlif (rys. 9), przygotowany dwoma sposobami. W materiale $SAl-(Al_2O_3)_p$ zastosowano proszek płukany ultradźwiękowo w alkoholu i suszony, bez dodatkowej obróbki chemicznej; natomiast w materiale $SAl-(Al_2O_3)_{pNi}$ proszek pokryty warstwą niklu metodą elektrochemiczną.



Rys. 25. Proszek Al AGF: a) cząstki o kształcie nieregularnym, b) mikrowyrostki na powierzchni cząstek, SEM

Fig. 25. SEM micrograph of Al AGF powder: a) particles of an irregular shape, b) micro-appendages at the particles surface



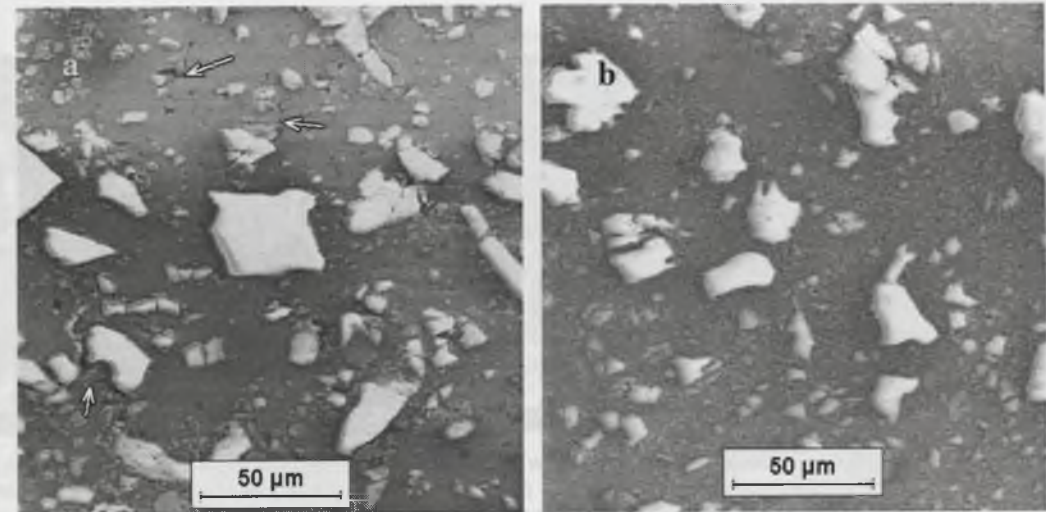
Rys. 26. Materiał otrzymany z prasowanego na gorąco proszku AGF: a) zgląd z widocznymi tlenkami (strzałka), b) przełom o typowo plastycznym charakterze; SEM

Fig. 26. SEM micrograph of the sample obtained by hot pressing of AGF powder: a) oxides are visible (arrow) at finely polished surface, b) typical ductile fracture

Przedmiotem rozważań był wpływ temperatury prasowania oraz modyfikacji struktury powierzchni cząstek ceramicznych Al_2O_3 na mikrostrukturę powierzchni rozdziału i wybrane właściwości kompozytu. Zagadnienia dotyczące tej problematyki opisane zostały również w pracach własnych [W-23–W-30].

4.2.1. Charakterystyka połączenia $Al-(Al_2O_3)_p$ bez modyfikacji niklem

Mikrostruktura kompozytu $SAI-(Al_2O_3)_p$ (rys. 27) wykazuje różnice w zależności od temperatury prasowania. W kompozytach prasowanych w niższej temperaturze ($500-600^\circ C$) występują mikropory o różnym kształcie i lokalizacji. Początkowo ($S1Al-(Al_2O_3)_p$) są one obecne zarówno w samej osnowie, jak i na granicy cząstka-osnowa. Podwyższenie temperatury prasowania ($S2Al-(Al_2O_3)_p$, $S3Al-(Al_2O_3)_p$) prowadzi do ich usuwania z osnowy – pozostają jednak na granicy rozdziału cząstka-osnowa, głównie w pobliżu ostrych krawędzi cząstek. Dalszy wzrost temperatury prasowania (kompozyt $S4Al-(Al_2O_3)_p$) zapewnia uzyskanie materiału, w którym pory rejestrowane są bardzo rzadko.



Rys. 27. Mikrostruktura kompozytów typu $SAI-(Al_2O_3)_p$ prasowanych w temperaturze: a) $500^\circ C$ ($S1Al-(Al_2O_3)_p$), widoczne pory w osnowie i na granicy rozdziału, b) $640^\circ C$ ($S4Al-(Al_2O_3)_p$); SEM

Fig. 27. SEM micrograph of the hot-pressed $SAI-(Al_2O_3)_p$ composites microstructure: a) $S1Al-(Al_2O_3)_p$ pressed at $500^\circ C$, pores are visible in the matrix and at interface, b) $S4Al-(Al_2O_3)_p$ pressed at $640^\circ C$

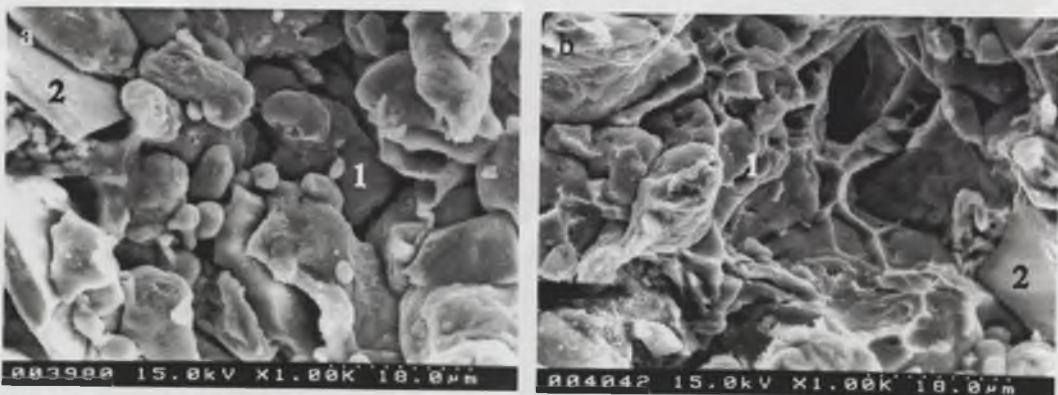
Temperatura prasowania kompozytu ma również wpływ na charakter przełomów (rys. 28-30). Zmiany morfologii przełomu kompozytu osnowa aluminiowa-cząstki Al_2O_3 ze wzrostem temperatury prasowania można opisać następująco:

I – pękanie w osnowie następuje po pierwotnych granicach ziaren proszku Al z niewielkim jej odkształceniem plastycznym, cząstki Al_2O_3 są odsłonięte i mechanicznie zakleszczone w osnowie z lokalnymi śladami odkształconego plastycznie aluminium (rys. 28a);

II – pękanie w osnowie ma charakter mieszany – częściowo następuje po granicach ziaren oraz częściowo przez pustki powstałe w wyniku odkształcenia plastycznego, cząstki są wyrwane lub odsłonięte ze śladami odkształconego plastycznie aluminium (rys. 28b);

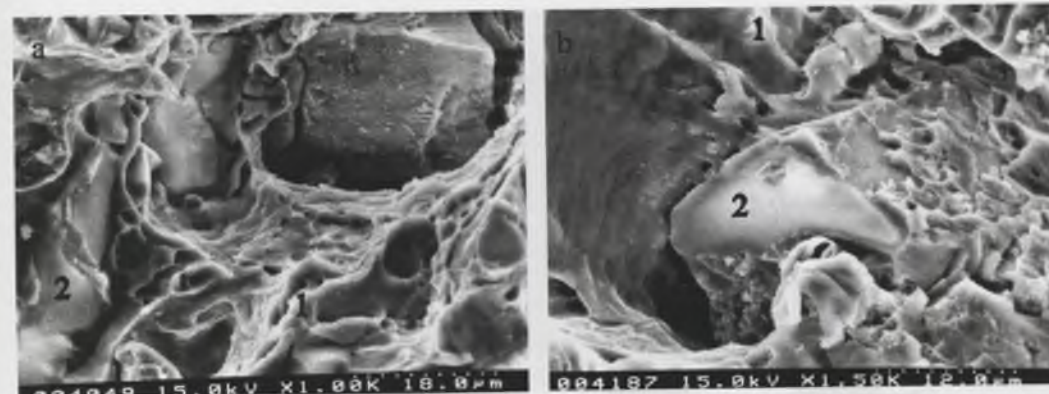
III – pękanie jest ciągłe w osnowie, następuje przez kruche cząstki lub po granicy cząstka/osnowa z zachowaniem na powierzchni cząstek odkształconego plastycznie aluminium (rys. 29).

Pustki powstałe w połączeniu osnowy z cząstką podczas pękania kompozytu ilustruje rysunek 30. Obserwowane zróżnicowanie budowy przełomów kompozytu $SAl-(Al_2O_3)_p$ w zależności od temperatury prasowania wskazuje na występowanie zróżnicowanych typów połączenia ceramika-metal: mechanicznego, mechaniczno-chemicznego i chemicznego (rozdz. 2.).



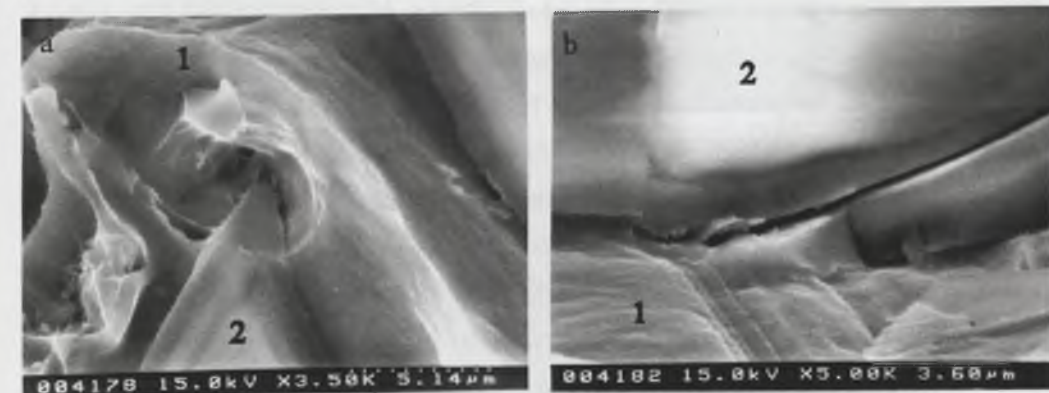
Rys. 28. Przełomy kompozytów prasowanych w temperaturze: a) 500°C – kompozyt S1Al-(Al₂O₃)_p widoczne częściowo połączone ziarna proszku aluminium (1) i zakleszczone pomiędzy nimi cząstki Al₂O₃ (2), b) 550°C – kompozyt S2Al-(Al₂O₃)_p widoczna częściowo odkształcona plastycznie osnowa (1) i cząstki Al₂O₃ (2); SEM

Fig. 28. SEM micrograph of the hot-pressed composites fractures: a) S1Al-(Al₂O₃)_p composite pressed at 500°C, partially joined Al powder grains (1) are visible and Al₂O₃ particles (2) seized between them, b) S2Al-(Al₂O₃)_p pressed at 550°C, plastic deformation of the matrix (1) is observed and Al₂O₃ (2) particles are visible



Rys. 29. Przełomy kompozytów prasowanych w temperaturze: a) 600°C – kompozyt S3Al-(Al₂O₃)_p, widoczna osnowa (1) odkształcona plastycznie i cząstki Al₂O₃ (2); b) 640°C – kompozyt S4Al-(Al₂O₃)_p, widoczna osnowa (1) odkształcona plastycznie, pęknięcie przechodzi przez cząstkę Al₂O₃ (2) i po granicy rozdziálu z pozostawieniem odkształconej plastycznie osnowy na cząstce; SEM

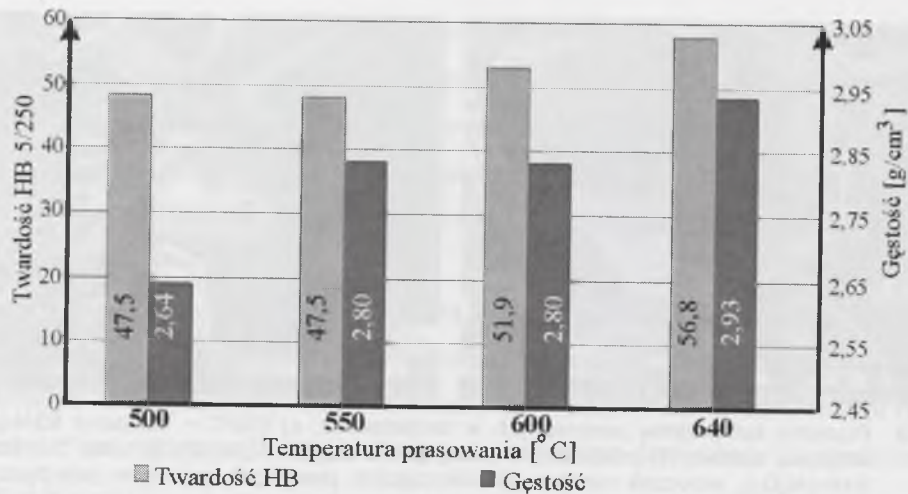
Fig. 29. SEM micrograph of the hot-pressed composites fractures: a) S3Al-(Al₂O₃)_p composite pressed at 600°C, plastic deformation of the matrix (1) is observed and Al₂O₃ (2) particles are visible; b) S4Al-(Al₂O₃)_p composite pressed at 640°C, plastic deformation of the matrix (1) is observed, Al₂O₃ (2) trans-particle crack is visible and another one along interface; a part of plastically deformed matrix is visible at the particle surface



Rys. 30. Przełom kompozytu S4Al-(Al₂O₃)_p, połączenie osnowy (1) z cząstką (2): a) pustki w osnowie przy ostrej krawędzi cząstki, b) pęknięcie na granicy rozdziálu i w cząstce; SEM

Fig. 30. SEM micrograph of the S4Al-(Al₂O₃)_p composite fracture, matrix (1) - particle (2) junction: a) matrix voids at the sharp particle edge, b) interface and trans-particle cracks

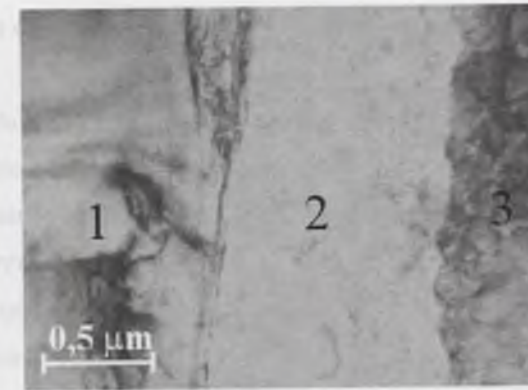
Występujące zmiany mikrostruktury połączenia osnowa-cząstka wpływają na zmiany właściwości kompozytu, m.in. gęstości i twardości, które dla opisywanego eksperymentu ilustruje rysunek 31.



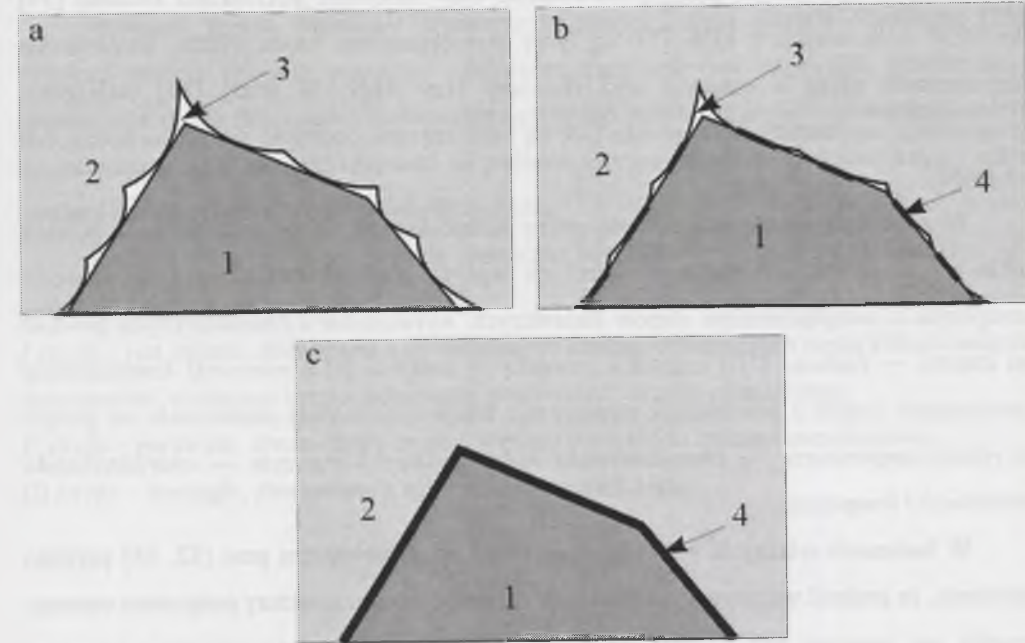
Rys. 31. Zmiany twardości i gęstości kompozytu typu SAI-(Al₂O₃)_p w funkcji temperatury prasowania
Fig. 31. SAI-(Al₂O₃)_p composite hardness and density versus pressing temperature

Weryfikację wyników badań połączenia cząstka-osnowa uzyskanych metodami SEM oraz ich interpretacji można przeprowadzić metodą TEM. Podstawowe uzasadnienie zastosowania tej metodyki w tym przypadku wynika ze składu chemicznego badanego kompozytu (glin i tlen), co przy rozdzielczości EPMA na poziomie 1 μm³ i fizykalnych problemach z detekcją tlenu nie pozwala bezpośrednio potwierdzić dyfuzyjnego charakteru granicy rozdziálu. Przeprowadzone badania TEM z EDS materiału charakteryzującego się najlepszymi właściwościami, tj. S4Al-(Al₂O₃)_p, uzyskanego w wyniku prasowania w najwyższej temperaturze (640°C), dowiodły, że pomiędzy cząstką a osnową może występować dodatkowa warstwa (rys. 32). Mikroanaliza wykazała, że zawiera ona aluminium i tlen, przy czym zawartość tlenu w tej warstwie jest mniejsza niż w Al₂O₃. Mechanizm tworzenia obserwowanej strefy przejściowej pomiędzy cząstką Al₂O₃ a osnową Al trudno jest jednoznacznie wyjaśnić. Może być ona produktem oddziaływania dyfuzyjnego osnowy aluminiowej z cząstką Al₂O₃ lub oddziaływania układu potrójnego osnowa aluminiowa - warstwa tlenku pokrywającego osnowę - cząstka Al₂O₃.

Wytworzenie materiału w kontrolowanych warunkach oraz otrzymane wyniki badań mikroskopowych były podstawą określenia sekwencji zmian mikrostruktury osnowa aluminiowa-cząstka Al₂O₃ następujących ze wzrostem temperatury prasowania kompozytu otrzymywanego metodą PM (rys. 33).



Rys. 32. Mikrostruktura połączenia cząstki Al₂O₃ (1) z osnową Al (3) w kompozycie SAI-(Al₂O₃)_p, na granicy rozdziálu obecna strefa przejściowa (2); cienka folia, pole jasne, TEM
Fig. 32. TEM micrograph of the Al matrix (3) - Al₂O₃ particle (1) junction in the SAI-(Al₂O₃)_p composite, intermediate zone (2) is observed at the interface; thin foil, bright field



Rys. 33. Model zmian mikrostruktury połączenia pomiędzy osnową Al (2) i cząstką Al₂O₃ (1) w kompozycie prasowanym na gorąco, zachodzących ze wzrostem temperatury prasowania: a) cząstka zakleszczona mechanicznie w osnowie, na granicy rozdziálu obecne pory (3); b) na granicy rozdziálu pory znacznie mniejsze niż w (a) obecne głównie przy narożach cząstek, lokalnie występują strefy oddziaływania dyfuzyjnego (4); c) pory zostały usunięte, połączenie ma charakter dyfuzyjny

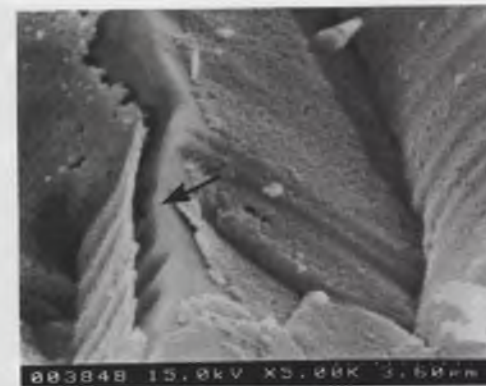
Fig. 33. Model of the microstructure evolution of the interface between Al matrix (2) and the Al₂O₃ particle (1) in hot-pressed composite versus pressing temperature growth: a) a particle mechanically gripped in the matrix, voids present at the interface (3); b) voids at the interface are considerably smaller than in a), observed mainly at particles corners, local appearance of diffusive interaction zones (4) is visible; c) voids disappeared, a bonding becomes diffusive

4.2.2. Charakterystyka połączenia Al-(Al₂O₃)_p modyfikowanego niklem

Pokrycie ceramiki cienką warstwą niklu przed łączeniem jej z aluminium jest jedną z koncepcji uzyskania korzystnej mikrostruktury połączenia ceramika-aluminium (rozd. 2). W literaturze to rozwiązanie wymieniane jest zarówno w odniesieniu do cząstek ceramicznych [47, 52, 80], jak i włókien [47, 51, 53-55]. Zbrojenie pokrywano warstwą niklu o grubości 0,8 μm [54], 0,5-1,5 μm [52], 1,5 μm [55], 1-3 μm [53] oraz stosowano osnowę o różnym składzie – technicznie czyste aluminium [52] i jego stopy zawierające Si, Cu, Mg, Ti. Komponenty łączono przy udziale fazy ciekłej – metodą infiltracji [51,52], metodą prasowania z udziałem fazy ciekłej [54], w temperaturze do 900°C. Stwierdzono poprawę zwilżania w porównaniu z procesami, w których zbrojenie nie było pokryte powłoką. Badania strukturalne w cytowanych pracach prowadzone były metodami mikroskopii świetlnej [55] lub SEM połączonych z EDS [51-55], przy powiększeniach rzędu 1000x. Stwierdzono rozpuszczanie niklu w osnowie oraz obecność fazy Al₃N. W pracy [53] dodatkowo przeprowadzono rentgenowską analizę fazową i stwierdzono obecność pików pochodzących od Al₃Ni.

W niniejszej monografii podjęto próbę kompleksowej oceny zastosowania powłok niklu na cząstkach ceramicznych oraz ich wpływu na mikrostrukturę i właściwości kompozytu z uwzględnieniem etapów badawczych: *wytworzenie i charakterystyka powłoki na cząstce* → *badania DTA cząstek z powłoką* → *badania DTA mieszanki kompozytowej zawierającej cząstki z powłoką* → *wytworzenie kompozytu metodą prasowania na gorąco w różnej temperaturze* → *charakterystyka mikrostruktury kompozytu* → *charakterystyka właściwości kompozytu*.

W badaniach własnych, prowadzonych przed opublikowaniem prac [52, 54] przyjęto założenie, że grubość warstwy wytworzonej w celu modyfikacji struktury połączenia osnowa-cząstka nie powinna być większa od 1 μm, warstwa powinna równomiernie pokrywać powierzchnię cząstki i dobrze do niej przylegać. Wstępnie zastosowano różne metody nakładania warstw, tj. napyłanie w próżni, pokrywanie elektrochemiczne i pokrywanie chemiczne-bezprądowe. Metoda napyłania umożliwiła uzyskanie powłok o kontrolowanej grubości i dużej czystości, ale była mało wydajna. Z kolei powłoki wytworzone metodą elektrochemiczną mają skłonność do oddzielania się od cząstek ceramicznych, zwłaszcza na ostrych krawędziach (rys. 34).



Rys. 34. Cząstka Al₂O₃ pokryta warstwą niklu metodą elektrochemiczną, widoczne oznaczone strzałką odspojenie powłoki od cząstki; SEM

Fig. 34. SEM micrograph of the Ni layer deposited electrochemically on the Al₂O₃ particle, local layer – particle gap indicated by arrow

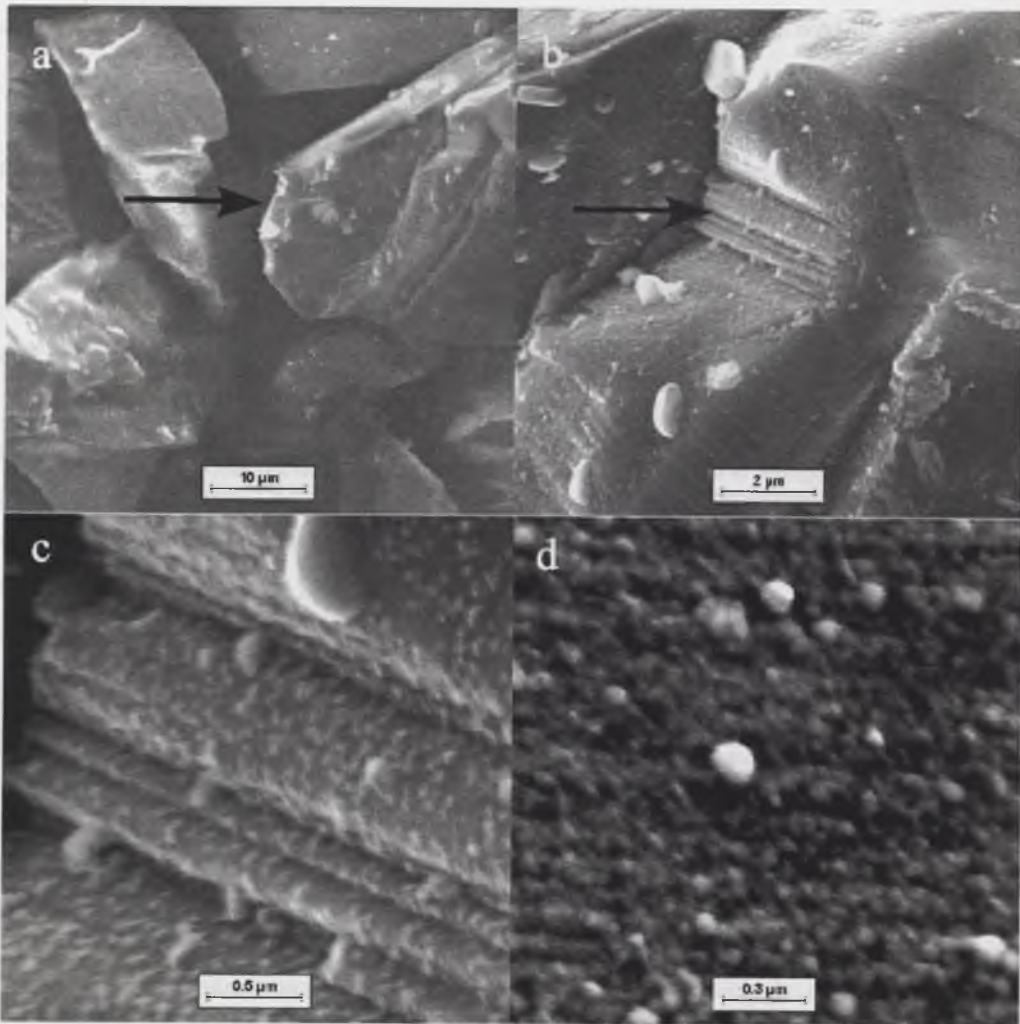
Najlepsze wyniki zapewniło wytwarzanie powłoki niklu metodą chemiczną [25]. Powłoka spełnia przyjęte założenia – równomiernie pokrywa rozwiniętą powierzchnię cząstek, również w miejscach o złożonej topografii (np. uskoki na płaszczyznach łupliwości). Charakteryzuje ją dobra przyczepność do podłoża. Oprócz składnika podstawowego – niklu zawiera również rejestrowany metodą EDS fosfor.

Powłoka niklu otrzymana metodą chemiczną bezprądową ma budowę złożoną (rys. 35) i wyróżnia się w niej trzy strefy:

I strefa – jest zwarta, zbudowana z dyspersyjnych cząstek o rozmiarach rzędu kilkudziesięciu nanometrów, występuje bezpośrednio przy powierzchni cząstki ceramicznej;

II strefa – porowata, zbudowana z cząstek o rozmiarach rzędu kilkuset nanometrów;

III strefa – nieciągła, zbudowana z aglomeratów cząstek niklu.



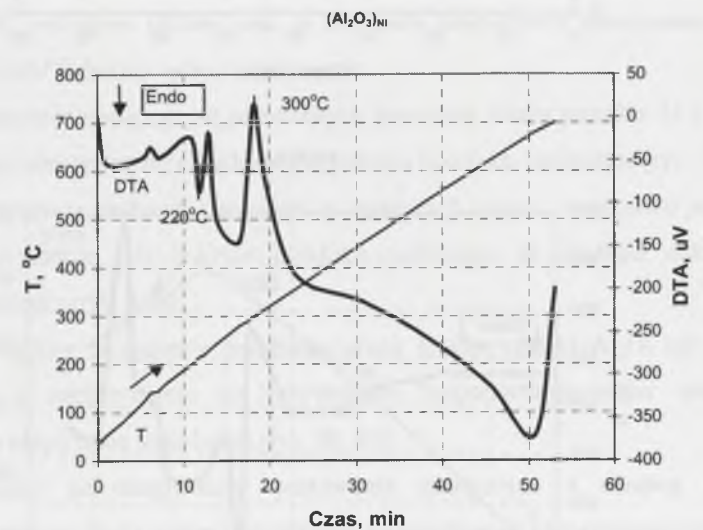
Rys. 35. Powłoka niklu nałożona na cząstki Al_2O_3 metodą chemiczną bezprądową obserwowana przy różnym powiększeniu - budowa drobnoziarnista, rozwinięte powierzchnie cząstek równomiernie pokryte, strzałkami oznaczono szczegóły powiększone na kolejnych obrazach; SEM [W-28]

Fig. 35. SEM micrograph of the Ni layer on the Al_2O_3 particle deposited by the chemical currentless method at various magnifications. Fine grain structure, developed particles surfaces covered uniformly, magnified details at consecutive images [W-28]

Kompozyt $SAl-(Al_2O_3)_pNi_s$, na przykładzie którego scharakteryzowana zostanie mikrostruktura połączenia metal-cząstka ceramiczna z warstwą niklu otrzymano metodą prasowania na gorąco (tabela 2).

Informacje wstępne o zachowaniu się w podwyższonej temperaturze komponentów i utworzonej przez nie mieszaniny uzyskano za pomocą różnicowej analizy termicznej DTA (rys. 36, 37). Na krzywej DTA cząstek Al_2O_3 z powłoką niklu (rys. 36) występuje pik egzotermiczny w temperaturze ok. $300^\circ C$, świadczący o zmianie struktury powłoki pod

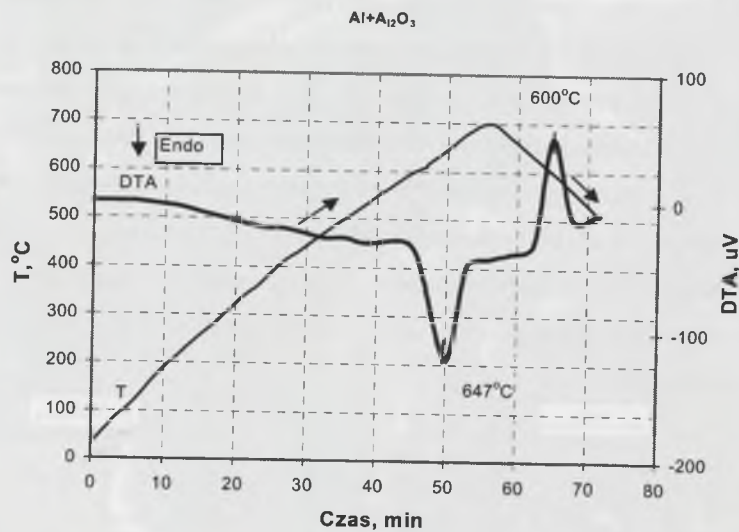
wplywem wygrzewania z amorficznej w krystaliczną, co jest zbliżone do wartości uzyskanej metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC - Differential Scanning Calorimetry) w pracy [52]. Na krzywej DTA mieszaniny proszku aluminium z proszkiem Al_2O_3 pokrytym niklem (rys. 37b) obecny jest dodatkowy pik egzotermiczny, bezpośrednio przed endotermicznym pikiem odpowiadającym topnieniu aluminium. Piki takie nie występują ani na krzywej DTA mieszaniny aluminium z proszkiem Al_2O_3 bez powłoki (rys. 37a), ani na krzywej samego proszku Al_2O_3 pokrytego niklem (rys. 36). Uzyskane wyniki badań świadczą o oddziaływaniu na granicy rozdziału cząstka-osnowa w temperaturze mniejszej od temperatury topnienia osnowy, związanym z obecnością powłoki niklu na powierzchni cząstek umacniających.



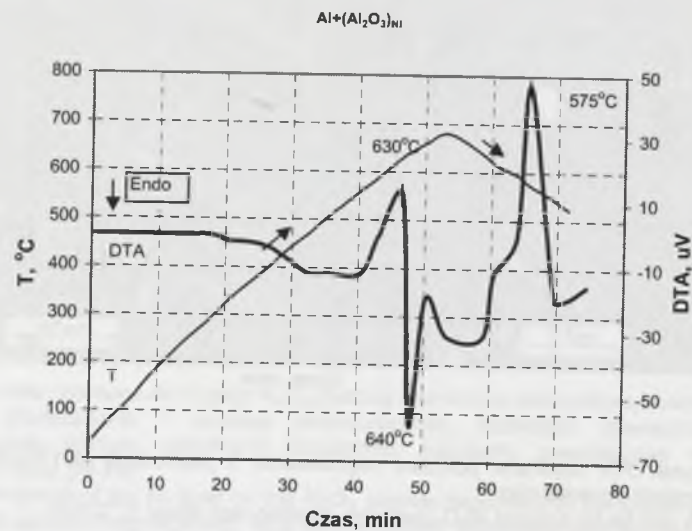
Rys. 36. Krzywa DTA uzyskana podczas nagrzewania, z prędkością ok. $13^\circ C/min$, cząstek Al_2O_3 pokrytych powłoką niklu

Fig. 36. DTA plot for Ni covered Al_2O_3 particles. Heating rate about $13^\circ C/min$

a



b



Rys. 37. Krzywe DTA uzyskane podczas nagrzewania z prędkością 13°C/min: a) mieszaniny proszków Al i Al₂O₃, b) mieszaniny proszków Al i Al₂O₃ pokrytego powłoką niklu

Fig. 37. DTA plots at heating rate of 13°C/min: a) mixture of Al powder and Ni covered Al₂O₃ powder

Wobec stwierdzonego efektu cieplnego związanego z wprowadzeniem na granicę rozdziału cząstka-aluminium warstwy niklu powstaje pytanie: *Jak powłoka wpływa na mikrostrukturę kompozytu?* Wybrane wyniki badań strukturalnych przedstawiono na rysunkach 38-41 i 44-50. Analiza zmian struktury kompozytu z cząstkami pokrytymi niklem

(SAl-(Al₂O₃)_{pNi}) ze wzrostem temperatury prasowania, ujawnionych na zglądach metalograficznych przy małych powiększeniach, wykazała, że struktura jest podobna do obserwowanej w kompozycie bez modyfikacji powierzchniowej cząstek (SAl-(Al₂O₃)_p). W materiałach S1Al-(Al₂O₃)_{pNi} i S2Al-(Al₂O₃)_{pNi} lokalnie obecne są mikropory (rys. 38a), podczas gdy w materiałach S3Al-(Al₂O₃)_{pNi}, S4SAl-(Al₂O₃)_{pNi} są nieliczne (rys. 38b). Ponadto, na granicy cząstka-osnowa lokalnie rejestruje się cienką warstwę o grubości mniejszej od 1 μm, zawierającą nikiel, a w niektórych mikroobszarach rejestruje się także sygnał promieniowania charakterystycznego żelaza pochodzącego z osnowy.

W badanym kompozycie z cząstkami pokrywanymi niklem, podobnie jak w kompozycie z cząstkami bez warstwy niklu, obserwuje się wpływ temperatury prasowania na dekohezję (rys. 39-41). *Zmiany morfologii przełomu kompozytu z osnową aluminiową i cząstkami Al₂O₃ pokrytymi niklem wraz ze wzrostem temperatury prasowania w zakresie temperatury 500-640°C można opisać następująco:*

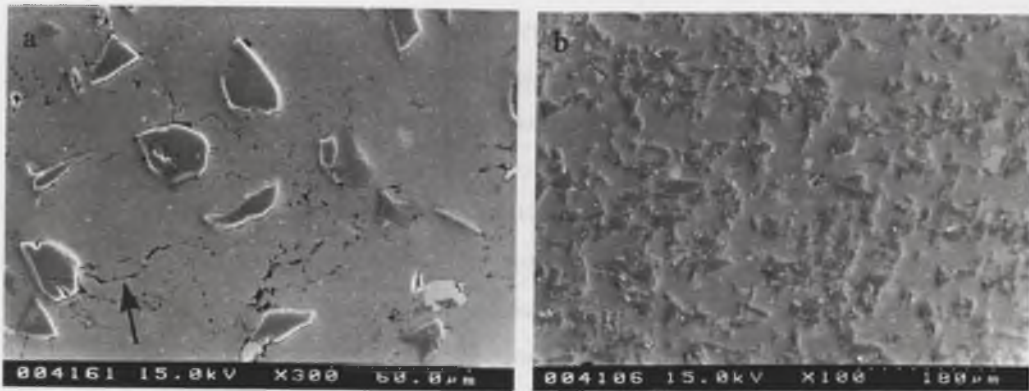
I – pękanie w osnowie następuje po pierwotnych granicach ziaren proszku Al z niewielkim jej odkształceniem plastycznym; cząstki Al₂O₃ pokryte powłoką, odsłonięte (rys. 39a).

II – pękanie w osnowie zachodzi częściowo po granicach ziaren i częściowo jest ciągliwe; cząstki Al₂O₃ wyrwane lub pokryte powłoką odsłonięte ze śladami odkształconego plastycznie aluminium (rys. 39b).

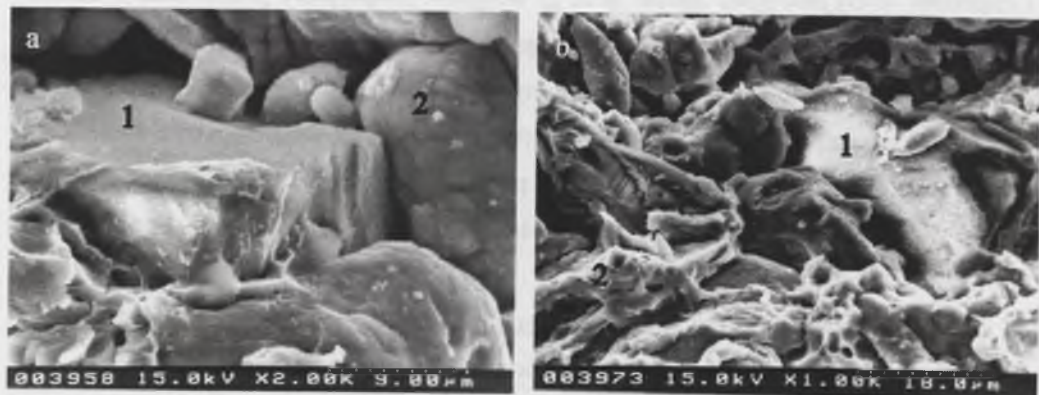
III – pękanie ciągliwe w osnowie przebiega przez kruche cząstki Al₂O₃ lub po granicy cząstka-osnowa z zachowaniem na powierzchni cząstek fragmentów warstwy, jak i odkształconego plastycznie aluminium (rys. 40, 41).

W zależności od temperatury prasowania kompozytu z osnową aluminiową umacnianego cząstkami Al₂O₃ pokrytymi niklem, na przełomach obserwowano różne rodzaje połączenia metal- ceramika:

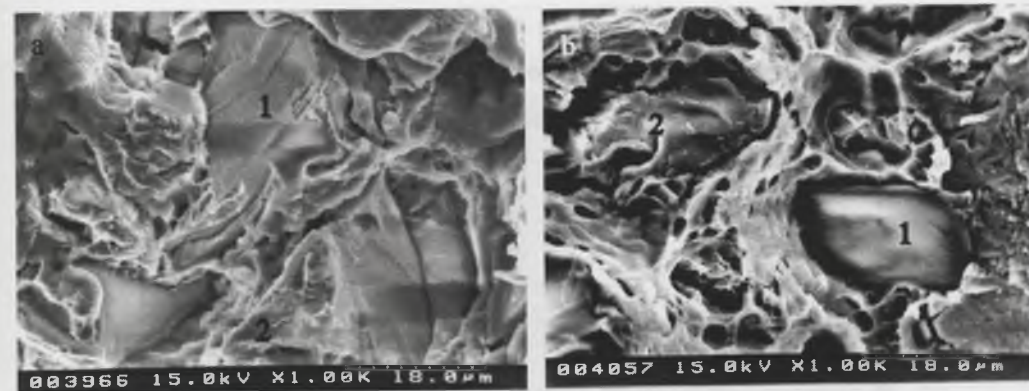
- *mechaniczne* – cząstki z powłoką zaklinowane w odkształconej plastycznie osnowie, (rys. 38a, 39a);
- *mechaniczno-chemiczne* – cząstki zaklinowane w osnowie i miejscami połączone z odkształconą plastycznie osnową (rys. 39b);
- *chemiczne* – cząstki połączone z odkształconą plastycznie osnową (rys. 38b, 40, 41).



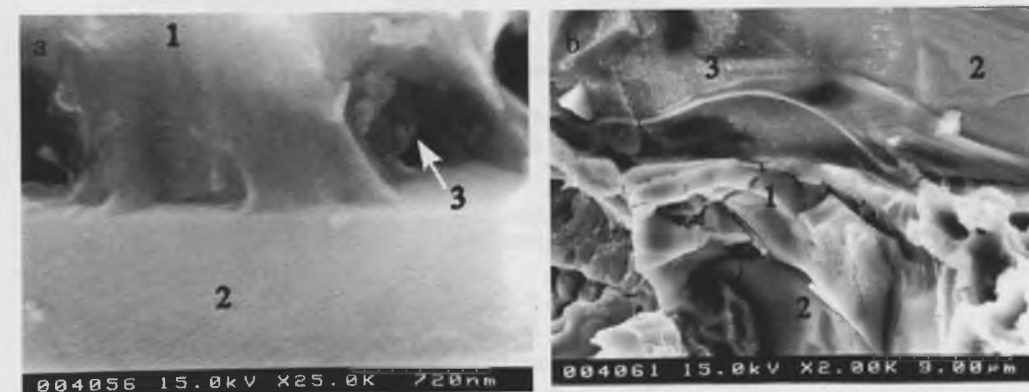
Rys. 38. Mikrostruktura kompozytu prasowanego w temperaturze: a) 500°C - materiał S1Al-(Al₂O₃)_{pNi} widoczne pory w sąsiedztwie cząstek, b) 640°C - materiał S4Al-(Al₂O₃)_{pNi}, SEM
 Fig. 38. SEM micrograph of hot-pressed composite microstructure: a) at 500°C - S1Al-(Al₂O₃)_{pNi} composite, voids visible at particles proximity, b) at 640°C - S4Al-(Al₂O₃)_{pNi} composite



Rys. 39. Przełom kompozytu prasowanego w temperaturze: a) 500°C - materiał S1Al-(Al₂O₃)_{pNi}, widoczna odsłonięta cząstka Al₂O₃ pokryta powłoką (1) częściowo połączona z osnową zakleszczona pomiędzy ziarnami proszku osnowy (2); b) 550°C - materiał S2Al-(Al₂O₃)_{pNi}, widoczna odsłonięta cząstka Al₂O₃ pokryta powłoką (1) oraz odkształcona plastycznie osnowa (2); SEM
 Fig. 39. SEM micrograph of hot-pressed composite fracture: a) at 500°C - S1Al-(Al₂O₃)_{pNi} composite, exposed Al₂O₃ particle covered by Ni layer (1), partially joined with matrix and seized between grains of powder matrix (2); b) at 550°C - S2Al-(Al₂O₃)_{pNi} composite, exposed Al₂O₃ particle covered by Ni layer (1) and plastically deformed matrix (2) are visible



Rys. 40. Przełom kompozytu prasowanego w temperaturze: a) 600°C - materiał S3Al-(Al₂O₃)_{pNi}; b) 640°C - materiał S4Al-(Al₂O₃)_{pNi}, przełom przechodzi przez cząstkę (1) oraz po granicy rozdziłu z pozostawieniem na jej powierzchni plastycznie odkształconej osnowy (2); SEM
 Fig. 40. SEM micrograph of hot-pressed composite fracture: a) at 600°C - S3Al-(Al₂O₃)_{pNi} composite; b) at 640°C - S4Al-(Al₂O₃)_{pNi} composite, trans-particle (1) and interface fractures. The zone of plastically deformed matrix (2) visible at the particle surface

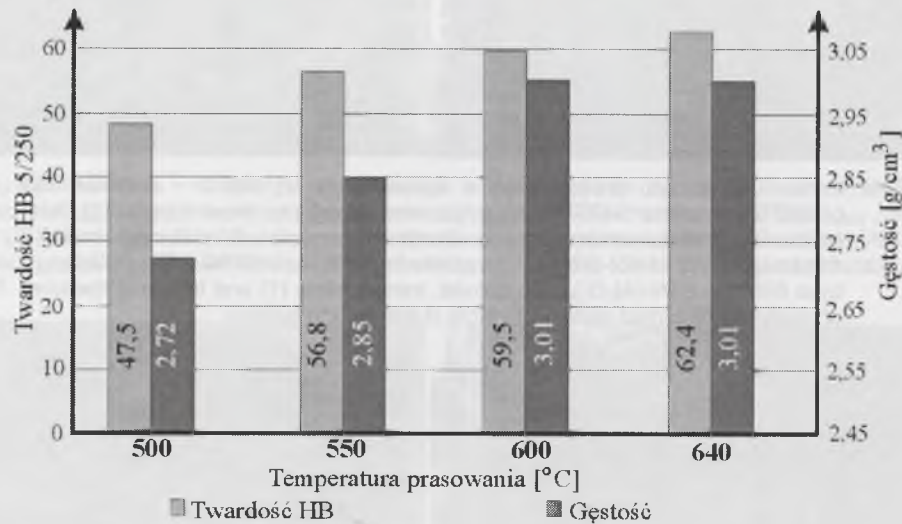


Rys. 41. Przełom kompozytu S4Al-(Al₂O₃)_{pNi} - połączenie osnowy (1) i cząstki (2): a) pomiędzy odkształconą plastycznie osnową i cząstką Al₂O₃ obecne fragmenty warstwy pośredniej (3); b) pęknięcia w osnowie, fragmenty warstwy na cząstce; SEM
 Fig. 41. SEM micrograph of the S4Al-(Al₂O₃)_{pNi} composite fracture - matrix (1) - particle (2) bonding: between plastically deformed matrix and the Al₂O₃ particle visible fragments of intermediate layer (3); b) cracks in the matrix, fragments of the layer at the particle surface

Stwierdzono także wpływ temperatury prasowania kompozytu na gęstość i twardość, których zmiany dla opisywanego eksperymentu ilustruje rysunek 42.

Wyniki pomiarów twardości i gęstości kompozytu z cząstkami bez powłoki (S1Al-(Al₂O₃)_p rys. 31) i kompozytu z cząstkami pokrytymi niklem (S1Al-(Al₂O₃)_{pNi} rys. 42) wskazują, że wpływ warstwy niklu widoczny jest dopiero po prasowaniu w wyższej temperaturze. W materiałach prasowanych w niższej temperaturze (500°C) o dekohezji decydują pory w osnowie. Twardość tych materiałów - S1Al-(Al₂O₃)_p i S1Al-(Al₂O₃)_{pNi} jest

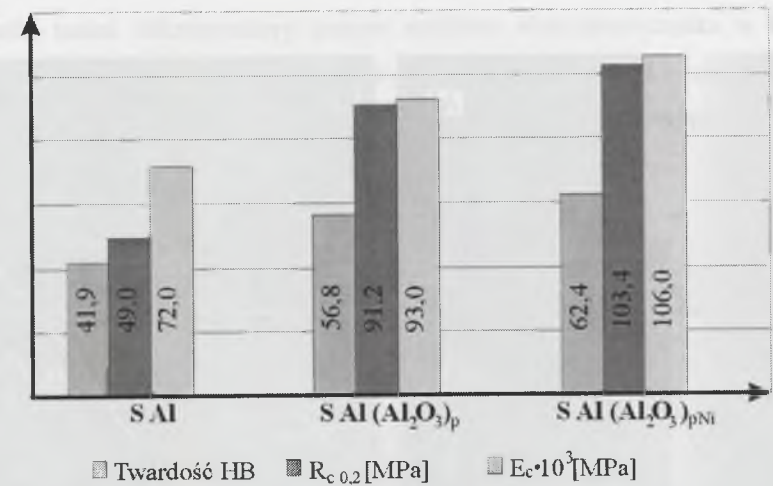
podobna. Różnice pomiędzy kompozytem z cząstkami modyfikowanymi powierzchniowo i niemodyfikowanymi pojawiają się dopiero po prasowaniu w temperaturze 550°C i wyższej. Osnowa ma wówczas lepszy kontakt z cząstkami ceramicznymi, a dyfuzja jest bardziej intensywna.



Rys. 42. Zmiany twardości i gęstości kompozytu typu SAI-(Al₂O₃)_{pNi} w funkcji temperatury prasowania
Fig. 42. SAI-(Al₂O₃)_{pNi} composite hardness and density versus pressing temperature

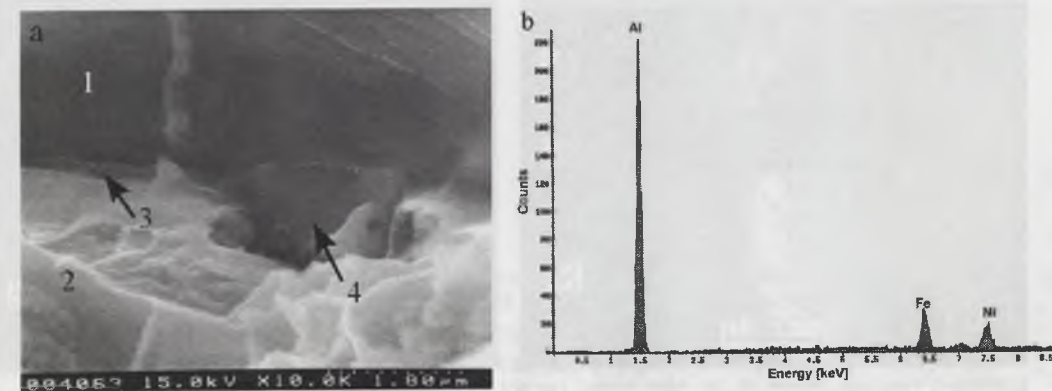
Wzrost właściwości mechanicznych kompozytu spowodowany zastosowaniem powłoki niklu na cząstkach ceramicznych potwierdzają wyniki próby ściskania [*W-25*] (rys. 43).

Wyniki badań struktury powierzchni rozdziału powstałej w kompozycie z cząstkami Al₂O₃ pokrytymi powłoką przeprowadzonych metodami SEM z EDS przedstawiono na rysunkach 44 i 45. Zarówno na przełomach, jak i zglądach, na granicy pomiędzy cząstką i osnową metodą SEM widoczna jest nieciągła warstwa o zmiennej grubości, do ok. 0,2 μm, i zróżnicowanej morfologii. W warstwie tej metodą EDS zidentyfikowano Al i Ni, ponadto występowały w niej wystające w kierunku osnowy ziarna zawierające Al, Ni i Fe (rys. 44, 45). W niektórych mikroobszarach połączenia cząstki z osnową do powierzchni cząstki ceramicznej przylegały tylko ziarna fazy z układu równowagi Al-Ni-Fe (rys. 47d), a brak było faz z układu Al-Ni, co wskazuje na rozpuszczenie niklu w osnowie.



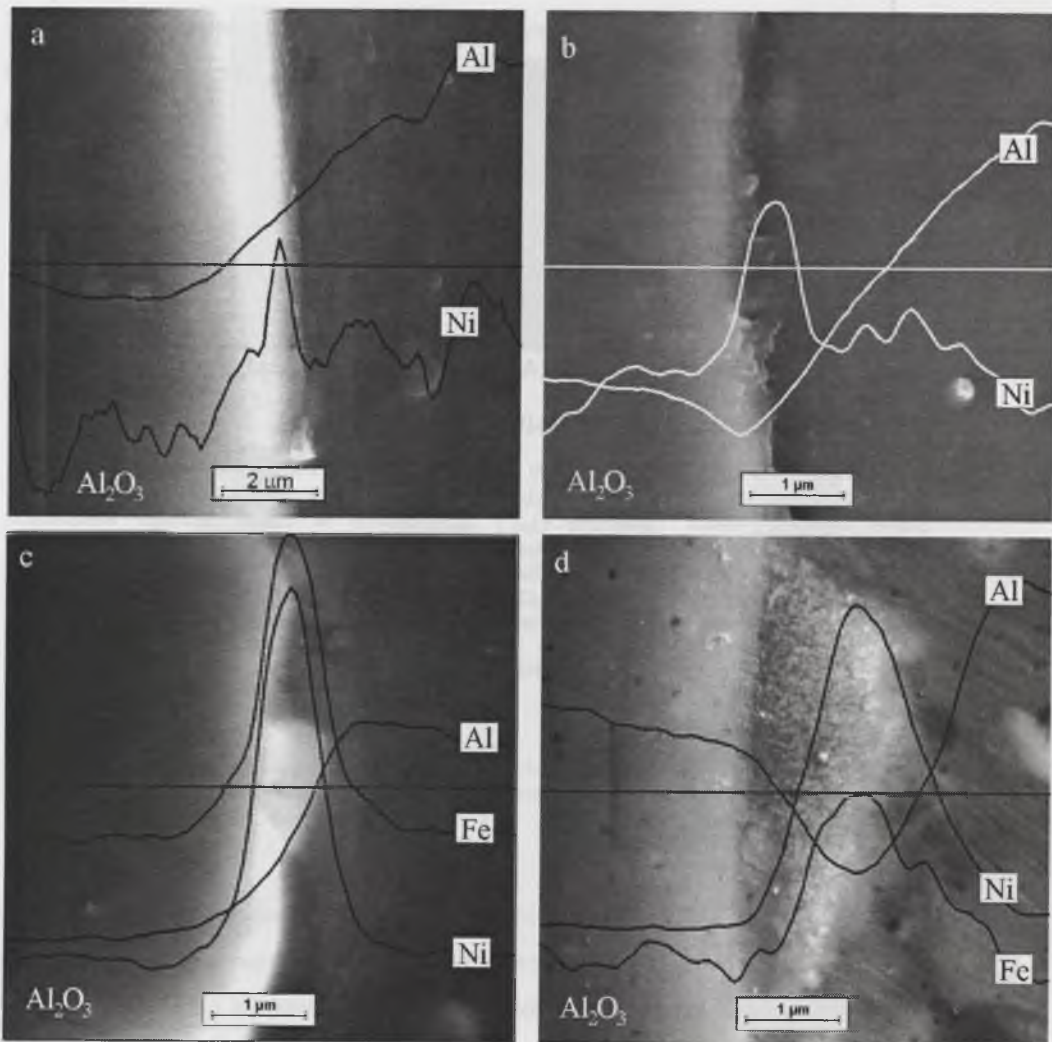
Rys. 43. Właściwości mechaniczne materiału osnowy (SAI), kompozytu bez modyfikacji powierzchniowej cząstek (S4Al-(Al₂O₃)_p) oraz kompozytu z cząstkami modyfikowanymi powierzchniowo niklem (S4Al-(Al₂O₃)_{pNi}) otrzymanych w takich samych warunkach prasowania, wyznaczone w próbie ściskania

Fig. 43. Mechanical properties of the matrix (SAI), the (S4Al-(Al₂O₃)_p) composite without particle surface modification and the (S4Al-(Al₂O₃)_{pNi}) composite with Ni surface-modified particles. All obtained in the compression test for matching pressing conditions



Rys. 44. Powierzchnia rozdziału w kompozycie S4Al-(Al₂O₃)_{pNi} scharakteryzowana metodami SEM: a) przełom – pomiędzy osnową (1) a cząstką Al₂O₃ (2) obecna warstwa zawierająca Al i Ni (3) oraz mikrocząstka (4) zawierająca Al, Ni i Fe, SEI; b) widmo EDS pochodzące z cząstki (4); SEM

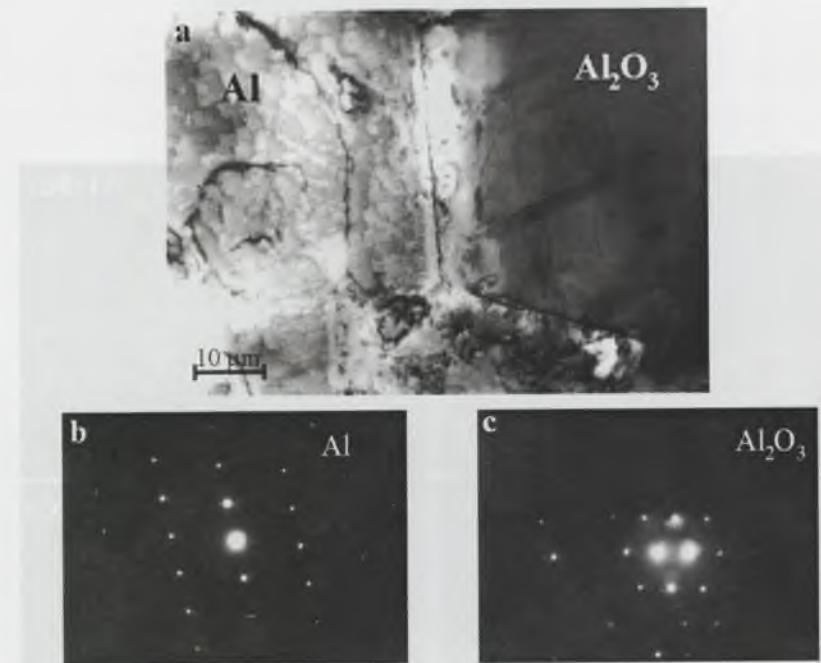
Fig. 44. SEM micrograph of the (S4Al-(Al₂O₃)_{pNi}) composite interface: a) fracture – Al and Ni containing layer (3) between the matrix (1) and the Al₂O₃ particle (2) as well as the Al, Ni and Fe containing micro-particle (4), SEI; b) the particle qualitative analysis (EDS)



Rys. 45. Połączenie osnowa Al-cząstka Al_2O_3 pokryta niklem (SEM) oraz liniowe rozkłady rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego pierwiastków: a) w kompozycie S1Al- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{pNi}}$, b) w kompozycie S2Al- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{pNi}}$, c) i d) w kompozycie S4Al- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{pNi}}$

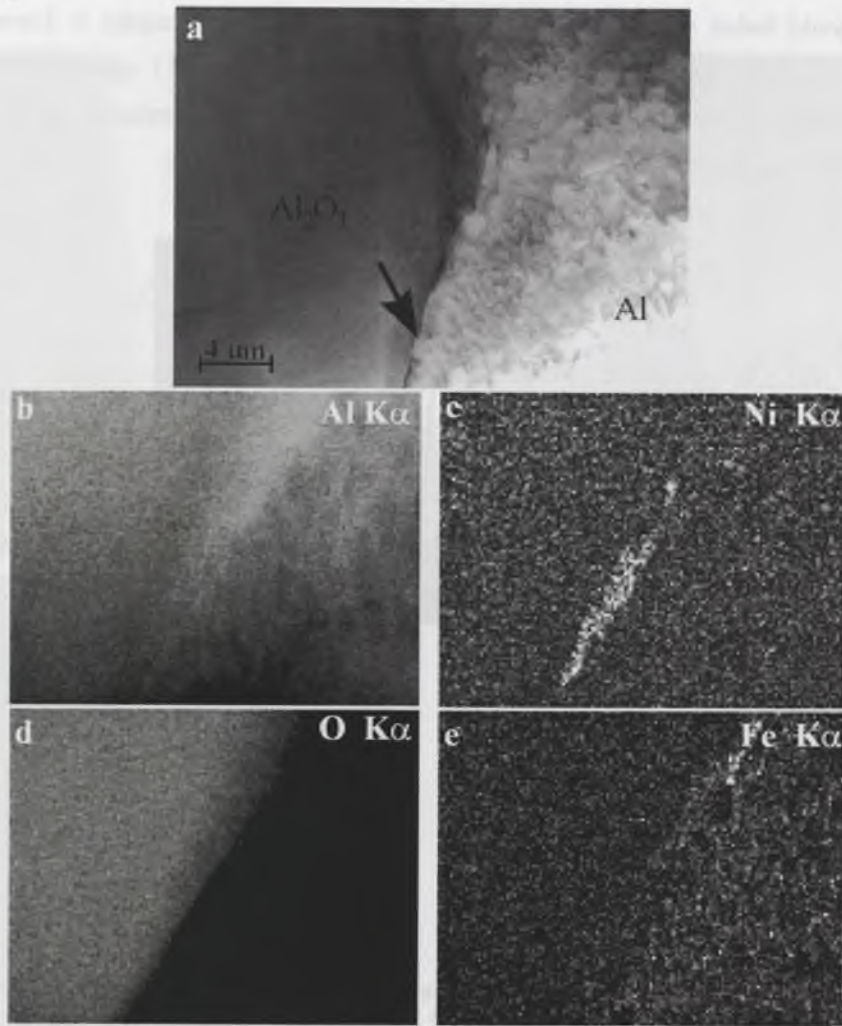
Fig. 45. SEM micrograph of the Al matrix and Ni-covered Al_2O_3 particle junction combined with characteristic X-ray line scans: a) in the (S1Al- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{pNi}}$) composite, b) in the (S2Al- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{pNi}}$) composite, c) and d) in the (S4Al- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{pNi}}$) composite

Wyniki badań mikrostruktury granicy rozdziału aluminium-cząstka w kompozycie (rys. 46 – 50) metodami TEM są zbieżne z wynikami metodami SEM i ujawniają obecność nieciągłej warstwy zawierającej Al i Ni, a lokalnie ziaren fazy zawierających Al, Ni i Fe – zidentyfikowanej na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej jako Al_9FeNi_2 .



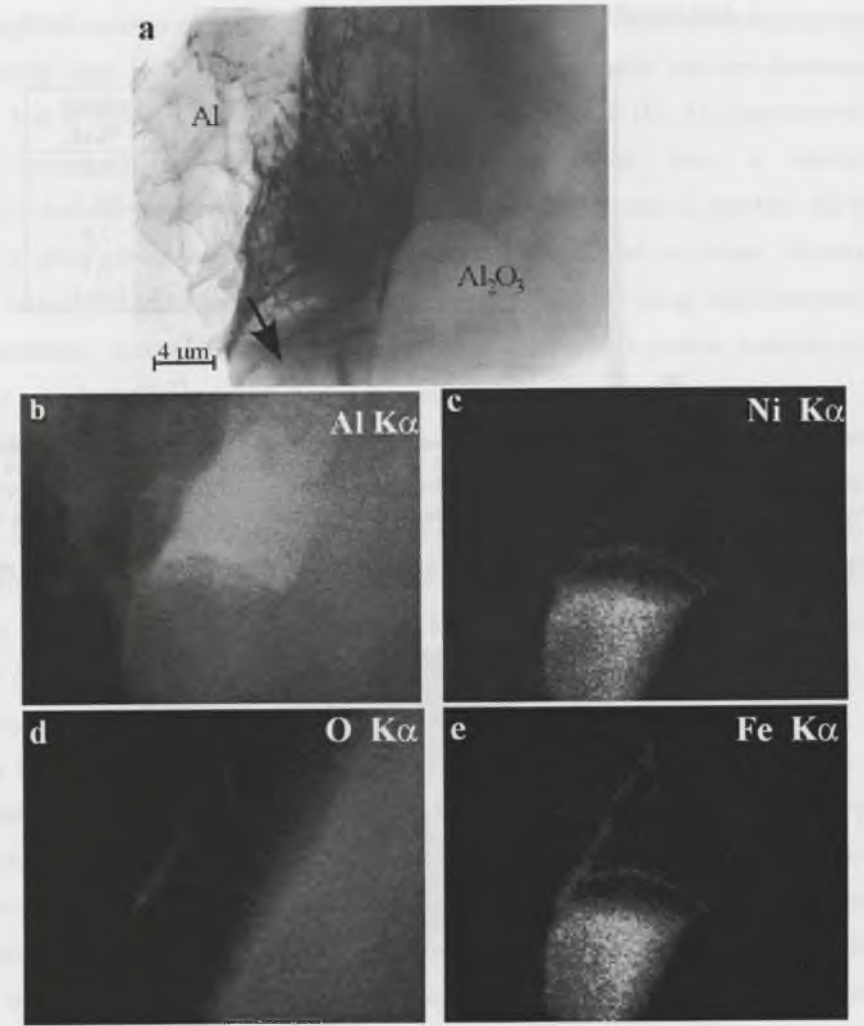
Rys. 46. Mikrostruktura połączenia osnowa-cząstka w kompozycie S4Al- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{pNi}}$, w którym nie występuje dodatkowa warstwa, TEM cienka folia: a) pole jasne, b) dyfrakcja pochodząca z osnowy Al [130], c) dyfrakcja pochodząca z cząstki Al_2O_3 [712]

Fig. 46. TEM micrograph of the matrix-particle interface (without of additional layer) microstructure in the (S4Al- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{pNi}}$) composite, thin foil: a) bright field, b) Al matrix electron diffraction pattern [130], c) Al_2O_3 particle electron diffraction pattern [712]



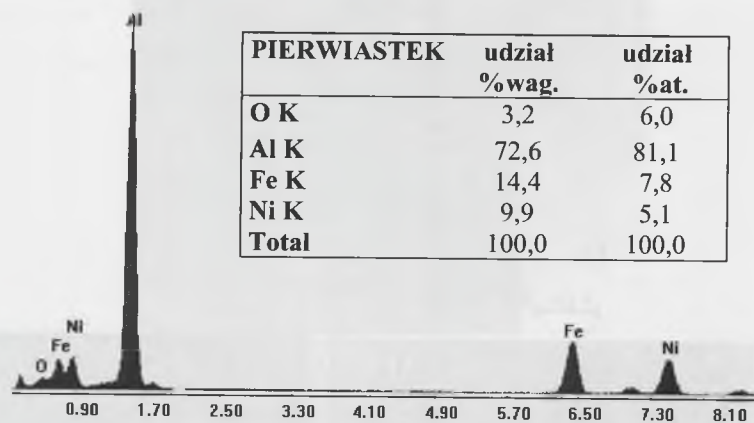
Rys. 47. Mikrostruktura połączenia osnowa-cząstka w kompozycie S4Al-(Al₂O₃)_{pNi}. TEM cienka folia: a) pole jasne, b), c), d) i e) rozkłady rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego w mikroobszarze zaznaczonym strzałką – widoczna nieciągła warstwa zawierająca Ni i Al

Fig. 47. TEM micrograph of the matrix-particle junction microstructure in the (S4Al-(Al₂O₃)_{pNi}) composite, thin foil: a) bright field, b), c), d) and e) characteristic X-ray mapping in the microvolume indicated by arrow – discontinuous layer containing Ni and Al is visible



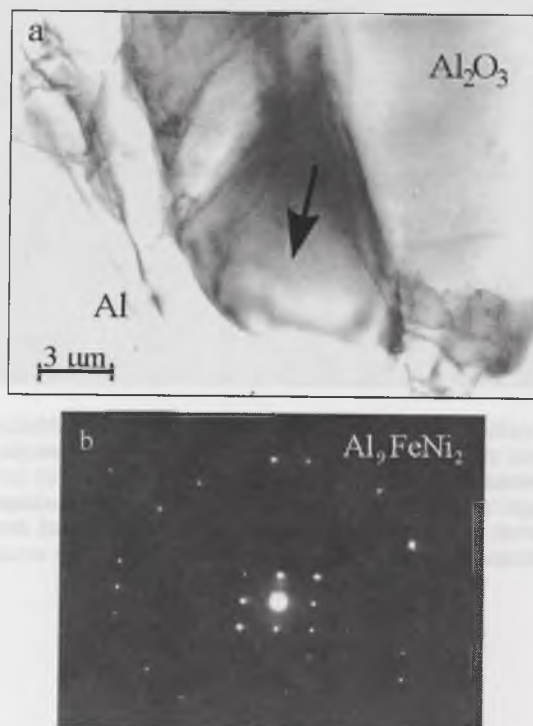
Rys. 48. Mikrostruktura połączenia osnowa-cząstka w kompozycie S4Al-(Al₂O₃)_{pNi}. TEM cienka folia: a) pole jasne, b), c), d) i e) rozkłady rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego, widoczny mikroobszar zawierający Al, Ni i Fe

Fig. 48. TEM micrograph of the matrix-particle interface microstructure in the (S4Al-(Al₂O₃)_{pNi}) composite, thin foil: a) bright field, b), c), d) and e) characteristic X-ray mapping, microvolume containing Al, Ni and Fe is visible



Rys. 49. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej w mikroobszarze zaznaczonym strzałką na rysunku 48, błąd względny ok. 10%

Fig. 49. Results of the X-ray quantitative analysis in the microvolume indicated by arrow in Fig.48, relative error about 10%



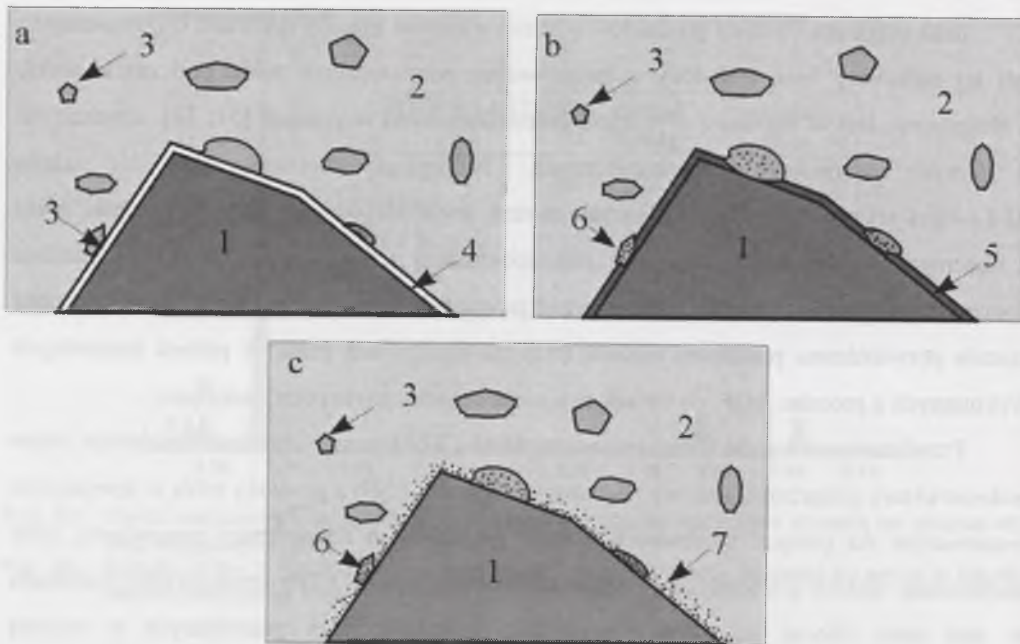
Rys. 50. Mikrostruktura połączenia osnowa-cząstka w kompozycie S4Al-(Al₂O₃)_{pNi}. TEM cienka folia: a) pole jasne, b) dyfrakcja elektronów – faza Al₃FeNi₂ [162] z miejsca zaznaczonego strzałką

Fig. 50. TEM micrograph of the matrix-particle interface microstructure in the S4Al-(Al₂O₃)_{pNi} composite, thin foil: a) bright field, b) electron diffraction pattern of the microvolume indicated by arrow – the Al₃FeNi₂ [162] phase

Brak ciągłości warstwy produktów oddziaływania na granicy rozdziału osnowa-cząstka lub jej całkowity brak świadczy o intensywnym rozpuszczeniu niklu podczas kontaktu z aluminium. Jest to zgodne z wynikami przedstawionymi w pracach [51, 53], uzyskanymi w innych warunkach technologicznych. Natomiast obecność fazy z układu Al-Fe-Ni i jej charakterystyczny kształt można wyjaśnić oddziaływaniem powłoki niklu z obecnymi w aluminiowej osnowie mikroobszarami wzbogaconymi w żelazo. Średnia koncentracja żelaza w proszku podana przez producenta wynosi 0,13 %wag. Jego obecność została potwierdzona punktowo metodą EDS na przekrojach płaskich próbek kontrolnych wykonanych z proszku AGF, co świadczy o niehomogenicznym rozmieszczeniu.

Przedstawione wyniki badań metodami SEM i TEM pozwoliły określić *schemat zmian mikrostruktury połączenia osnowa aluminiowa-cząstka Al₂O₃ z powłoką niklu w kompozycie prasowanym na gorąco, zachodzących wraz ze wzrostem temperatury prasowania*, przy zachowaniu stałych pozostałych parametrów procesu (rys. 51). Dla uproszczenia pominięto w nim pory obecne na granicy rozdziału w kompozytach prasowanych w niższej temperaturze S1Al-(Al₂O₃)_{pNi} i S2Al-(Al₂O₃)_{pNi}, podobnie jak w materiałach S1Al-(Al₂O₃)_p i S2Al-(Al₂O₃)_p (rys. 33 a,b).

Analizę wpływu powłoki niklu na tworzące się w stanie stałym połączenie aluminium - cząstka ceramiczna rozszerzono przeprowadzając eksperyment z udziałem ciekłej osnowy (materiał LAlMg4-(Al₂O₃)_{pNi}, tab.1), polegający na wytworzeniu zawiesiny pokrytych niklem cząstek w stopie AlMg4. Stwierdzono, że obecność powłoki zapewnia dobre zwilżanie cząstek jedynie na początku kontaktu ze stopem osnowy. Następuje bowiem rozpuszczenie powłoki w stopie stanowiącym osnowę, zmieniają się warunki zwilżania i powstaje niehomogeniczna mieszanina ciekłego metalu i cząstek. Po odlaniu powstaje porowate połączenie mechaniczne cząstki ze wzbogaconym w nikiel stopem. Utworzenie prawidłowego połączenia wymaga zatem prowadzenia złożonego procesu z udziałem fazy ciekłej, uwzględniającego dodatkowe ciśnienie zewnętrzne.



Rys. 51. Model zmian mikrostruktury połączenia cząstka Al_2O_3 - powłoka Ni - osnowa Al w kompozycie $SAI-(Al_2O_3)_{pNi}$ zachodzących ze wzrostem temperatury prasowania: a) struktura wyjściowa - cząstka Al_2O_3 (1) oddzielona od osnowy Al (2) zawierającej mikroobszary wzbogacone w Fe (3), warstwą Ni (4); b) cząstka Al_2O_3 (1) oddzielona od osnowy Al (2) zawierającej mikroobszary wzbogacone w Fe (3), warstwą zawierającą fazy z układu Al-Ni (5) oraz fazę z układu Al-Ni-Fe (6); c) cząstka Al_2O_3 (1) oddzielona pojedynczymi cząstkami fazy z układu Al-Ni-Fe (6) od osnowy Al (2) zawierającej mikroobszary wzbogacone w Fe (3) i Ni (7)

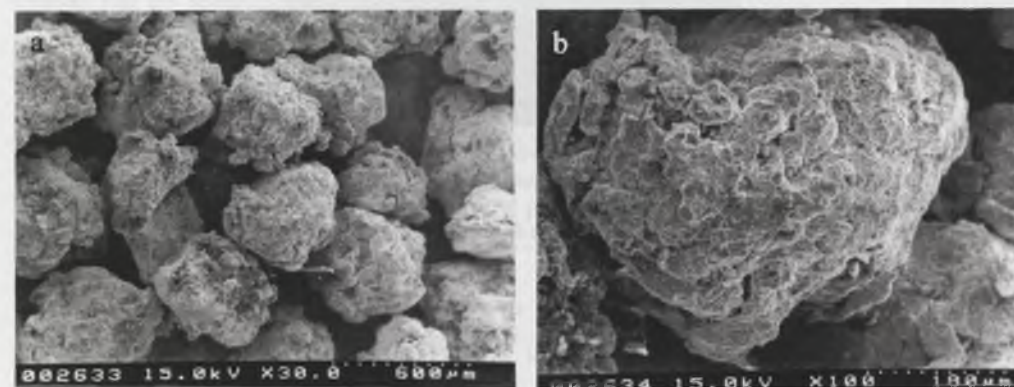
Fig. 51. Model of the microstructure evolution of the Al_2O_3 particle - Ni layer - Al matrix interface in the $SAI-(Al_2O_3)_{pNi}$ composite with the pressing temperature growth: a) initial structure - Al_2O_3 particle (1) separated from the Al matrix (2) with Fe-enriched microvolumes (3) and Ni layer; b) Al_2O_3 particle (1) separated from the Al matrix (2) with Fe-enriched microvolumes (3), the layer containing Al-Ni system phases (5) and Al-Ni-Fe system phase (6); c) Al_2O_3 particle (1) separated by single particles of the Al-Ni-Fe system phase (6) from the Al matrix (2) with Fe (3) and Ni (7) enriched microvolumes

4.3. Połączenie aluminium-cząstka ceramiczna w proszku kompozytowym i kompozytach z niego wytworzonych

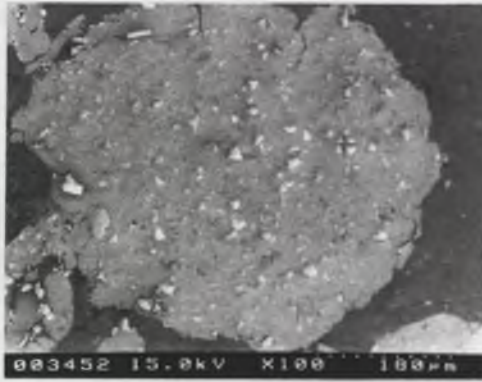
Przedstawiono charakterystykę połączenia metal-ceramika powstałego w półprodukcie - proszku kompozytowym $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ oraz w dwóch typach materiałów - kompozycie wytworzonym metodą prasowania na gorąco z proszku kompozytowego (tab. 2) i kompozycie powstałym w wyniku odlewania zawiesiny proszku kompozytowego w stopie aluminium (tab. 1). Zagadnienia dotyczące tej problematyki opisane zostały również w pracach własnych [W-31 - W-43].

4.3.1. Charakterystyka połączenia w proszku kompozytowym $(Al-Al_2O_3)_{cp}$

Wyniki obserwacji SEM powierzchni i przekroju poprzecznego cząstek proszku kompozytowego $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ przedstawiono na rysunkach 52-54. Cechą struktury aluminiowych proszków kompozytowych, niezależnie od rodzaju wprowadzonego proszku ceramicznego, jest obecność dyspersyjnych cząstek tlenku aluminium - produktu utleniania aluminium podczas wytwarzania proszku kompozytowego. Ponadto podczas wzrostu cząstki kompozytowej $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ w wyniku aglomerowania występuje tendencja do lokowania się cząstek ceramicznych pomiędzy odkształconymi plastycznie cząstkami proszku aluminium. Efektem tego jest obserwowane w mikrostrukturze lokalnie łańcuszkowe ułożenie cząstek ceramicznych wzdłuż krzywych o różnym promieniu (rys. 53).

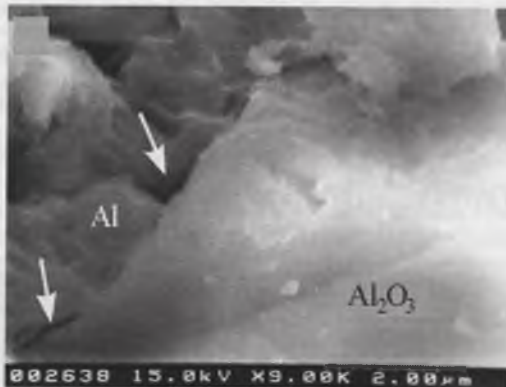


Rys. 52. Cząstki proszku kompozytowego $(Al-Al_2O_3)_{cp}$: a) widok ogólny, b) pojedyncza cząstka; SEM
Fig. 52. SEM micrograph of the $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ composite powder: a) general view, b) single particle



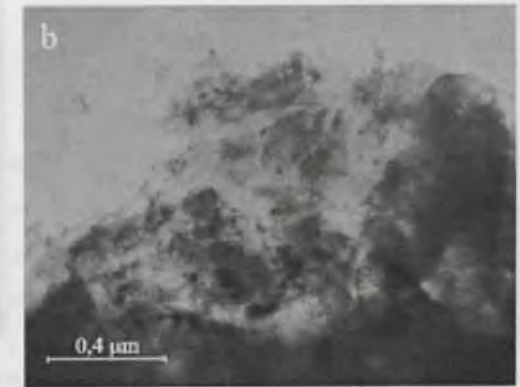
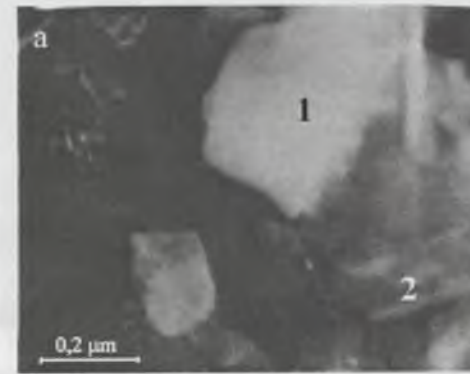
Rys. 53. Mikrostruktura pojedynczego ziarna proszku kompozytowego $(Al-Al_2O_3)_{cp}$; SEM
 Fig. 53. SEM micrograph of the $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ composite powder single grain microstructure

Na powierzchni rozdziału metal-cząstka ceramiczna w proszku kompozytowym występują mikropory oraz charakterystyczne mostki odkształconej plastycznie osnowy (rys. 54). Taki sposób połączenia wynika z mechanizmu łączenia cząstek, polegającego na równoczesnym klinowaniu mechanicznym cząstek ceramicznych w odkształcanym plastycznie metalu oraz mikrogrzewaniu na zimno.



Rys. 54. Połączenie $Al-Al_2O_3$ w aglomeracie proszku kompozytowego $(Al-Al_2O_3)_{cp}$, obserwowane na powierzchni, widoczne pustki na granicy rozdziału; SEM
 Fig. 54. SEM micrograph of the $Al-Al_2O_3$ bonding (observed at surface) in the $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ composite powder agglomerate, voids visible at the interface

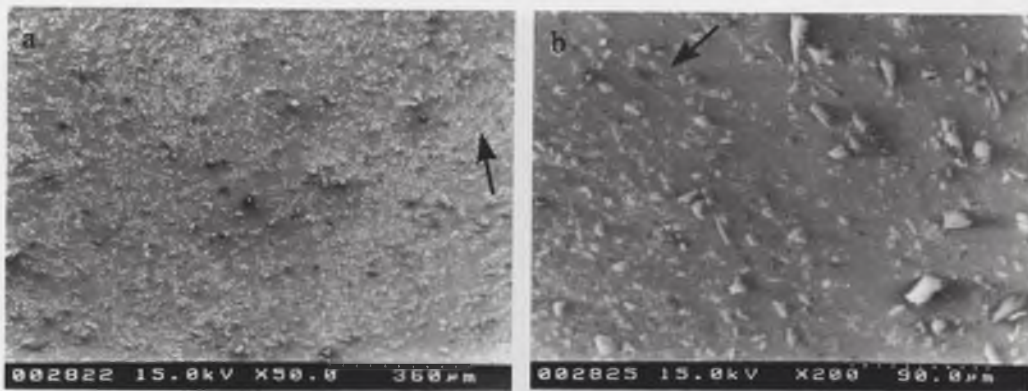
Obecność w proszku kompozytowym dyspersyjnych cząstek Al_2O_3 oraz drobnych ziaren aluminium, które powstały w wyniku aglomerowania ceramiki i metalu w młynie wysokoenergetycznym, potwierdzona została w trakcie obserwacji mikrostruktury proszku kompozytowego $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ prowadzonych metodami TEM z wykorzystaniem cienkich folii (rys. 55).



Rys. 55. Mikrostruktura proszku kompozytowego $(Al-Al_2O_3)_{cp}$: a) ziarna Al_2O_3 (1) w osnowie aluminium (2), b) drobne ziarna osnowy, cienka folia; TEM
 Fig. 55. TEM micrograph of the $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ composite powder: a) Al_2O_3 grains (1) in the Al matrix (2), b) the matrix fine grains, thin foil

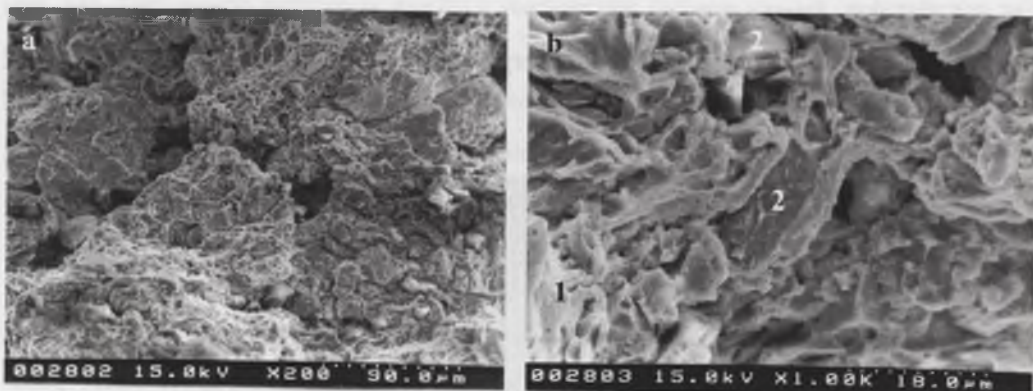
4.3.2. Charakterystyka połączenia w kompozycie prasowanym $S(Al-Al_2O_3)_{cp}$

Mikrostruktura połączenia metal-ceramika (rys. 56), obserwowana metodą SEM w kompozycie $S(Al-Al_2O_3)_{cp}$ wytworzonym z proszku kompozytowego w wyniku jednokierunkowo prasowania na gorąco, jest podobna do powstałej w kompozycie otrzymanym z mieszanin proszków, np. $S4Al-(Al_2O_3)_p$. Mikropory, obecne na granicy rozdziału w proszku kompozytowym, pod wpływem prasowania w podwyższonej temperaturze zostają wypełnione osnową. Dekohezja kompozytu następuje zatem przez cząstki lub po granicy metal-cząstki z pozostawieniem na nich odkształconej plastycznie osnowy (rys. 57). Podstawowa różnica pomiędzy mikrostrukturą materiałów $S(Al-Al_2O_3)_{cp}$ i $SAl-(Al_2O_3)_p$ dotyczy obecności w kompozycie wytworzonym z proszku kompozytowego licznych dodatkowych dyspersyjnych tlenków. Ponadto, częściowo zachowane zostaje łańcuszkowe ułożenie pierwotnych cząstek ceramicznych Al_2O_3 w osnowie, powstałe podczas wytwarzania proszku kompozytowego (rys. 56).



Rys. 56. Mikrostruktura kompozytu $S(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$ otrzymanego metodą prasowania na gorąco proszku kompozytowego: a) i b) widoczne miejscowo łańcuszkowe ułożenie cząstek ceramicznych zaznaczone strzałką; SEM

Fig. 56. SEM micrograph of the $S(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$ composite microstructure. Material obtained by hot pressing of composite powder: a) and b) chains of ceramic particles indicated by arrow are visible



Rys. 57. Przełom kompozytu $S(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$ otrzymanego metodą prasowania na gorąco proszku kompozytowego: a) widok ogólny, b) widoczna plastycznie odkształcona osnowa (1) i cząstki (2); SEM

Fig. 57. SEM micrograph of the $S(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$ composite fracture. Material obtained by hot pressing of composite powder: a) general view, b) plasticly deformed (strained) matrix (1) and particles (2) are visible.

4.3.3. Charakterystyka połączenia w kompozycie odlewanym $L\text{AlMg4}-(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$

Jednym z możliwych zastosowań proszków kompozytowych są materiały odlewane. Ich cechą charakterystyczną jest zróżnicowana makrostruktura w zależności od zastosowanych warunków mieszania i odlewania. Uzyskuje się odlewy zarówno z homogenicznym, jak i gradientowym rozmieszczeniem proszku kompozytowego w osnowie, a proszek kompozytowy podczas kontaktu z ciekłą osnową ulega częściowej

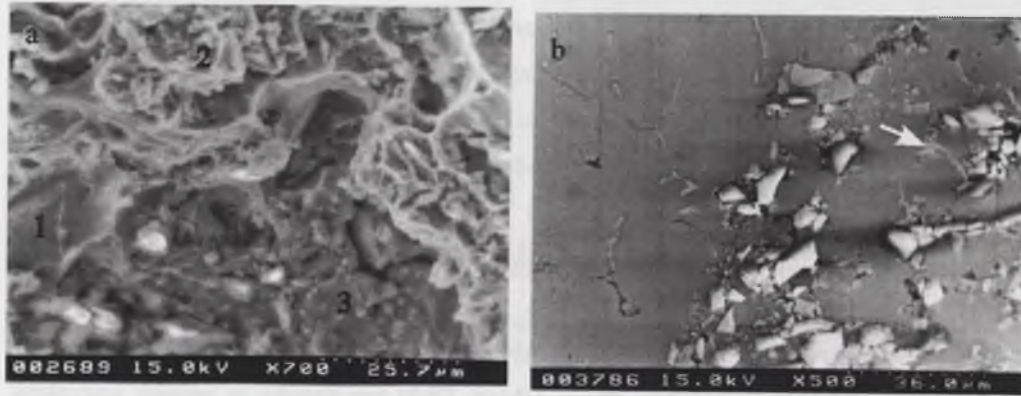
deglomeracji [W-36 – W-42]. Ponadto, w odlewach zawierających proszek kompozytowy metodami metalografii ilościowej wykazano zwiększenie jednorodności rozmiarów ziarna osnowy i równocześnie brak statystycznie istotnych różnic średniego rozmiaru ziarna [W-42].

Przeprowadzone badania (tab. 1) dotyczące kształtowania struktury połączenia osnowa-cząstka wykazały prawidłowe zwilżenie cząstek proszku kompozytowego $(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$ stopem AlMg4 po ich preparacji związkami sodu ($L_1\text{AlMg4}-(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$), związkami boru ($L_2\text{AlMg4}-(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$), a także bez dodatkowej preparacji ($L_3\text{AlMg4}(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$). W przypadku preparacji związkami sodu i boru otrzymany efekt jest analogiczny do obserwowanego w konwencjonalnych procesach wytwarzania zawiesin z cząstkami Al_2O_3 i SiC po takiej preparacji [18]. Istotna różnica występuje w przypadku cząstek kompozytowych $(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$ bez dodatkowej preparacji, które w odróżnieniu od cząstek Al_2O_3 tworzą stabilną zawiesinę w stopie AlMg4 . Efekt ten wynika ze zmiany warunków zwilżania. W konwencjonalnym procesie występuje zwilżanie homogeniczne (układ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlMg4}$), natomiast w przypadku proszku kompozytowego zwilżanie heterogeniczne (układ $(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}/\text{AlMg4}$).

Dlatego analizę zagadnienia kształtowania mikrostruktury połączenia osnowa-cząstka przeprowadzono dla kompozytu $L_3\text{AlMg4}(\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3)_{cp}$ wytworzonego z zastosowaniem proszków kompozytowych bez dodatkowej preparacji. Proszek kompozytowy w procesie przygotowania zawiesiny zostaje zwilżony przez stop AlMg4 i ulega niewielkiej deglomeracji. W kompozycie występują zatem dwa rodzaje połączenia metalu z cząstkami ceramicznymi: połączenie stop osnowy $\text{AlMg4}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (rys. 58) oraz połączenie $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ w obrębie zachowanych w odlewie aglomeratów proszku kompozytowego (rys. 59).

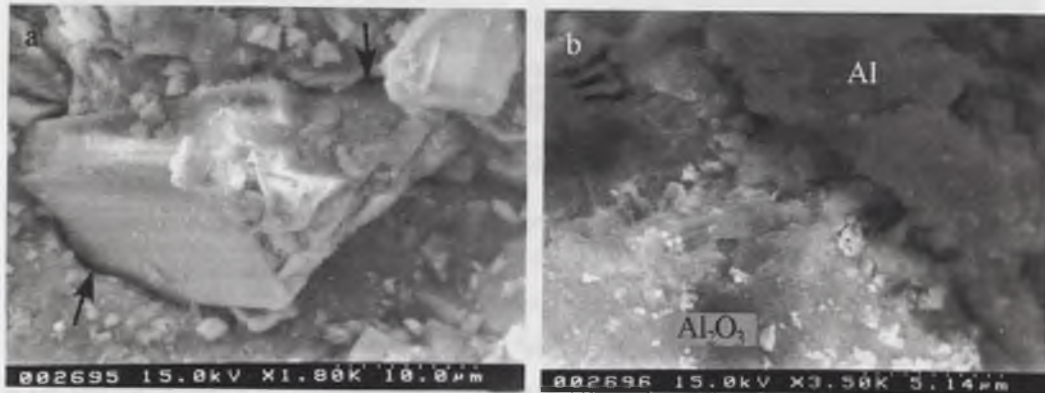
Cechą charakterystyczną przełomów tego kompozytu (rys. 58a) jest zachowanie połączenia plastycznej osnowy AlMg4 z częścią zewnętrzną cząstki kompozytowej i rozprzestrzenianie się pęknięcia przez te cząstki. Potwierdza to, że obecność w proszku kompozytowym technicznie czystego glinu wokół cząstek ceramicznych poprawia ich zwilżanie stopem AlMg4 i tym samym zostają one wprowadzone do osnowy. Jednocześnie następuje dyfuzja magnezu z osnowy AlMg4 do aluminium w proszku kompozytowym, o czym świadczy obecność w aglomeratach lokalnie wydzielonej fazy Al_3Mg_2 (rys. 58b). Dekohezja kompozytu w cząstkach kompozytowych przebiega w aluminium, co wynika głównie z zachowania zdefektowanego połączenia mechaniczno-chemicznego pomiędzy cząstkami Al_2O_3 i aluminium, ukształtowanego wcześniej podczas wytwarzania proszku kompozytowego. Ponadto osnowa cząstki kompozytowej, ze względu na rozdrobnienie ziarna

i obecność dyspersyjnego tlenku powstałego podczas procesu jej aglomerowania (rys. 59), wykazuje zdecydowanie mniejszą zdolność do odkształcenia plastycznego w porównaniu ze stopem AlMg4 w stanie lanym.



Rys. 58. Połączenie stop AlMg4 - cząstka kompozytowa $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ w kompozycie $L_3AlMg_4-(Al-Al_2O_3)_{cp}$: a) przełom, cząstka Al_2O_3 (1) w plastycznie odkształconej osnowie AlMg4 (2) oraz fragment cząstki kompozytowej $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ (3); b) zgląd trawiony, w mikroobszarze cząstki kompozytowej $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ pomiędzy ziarnami Al_2O_3 obecna oznaczona strzałką faza Al_3Mg_2 ; SEM

Fig. 58. SEM micrograph of the AlMg4 alloy - $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ composite particle interface in the $L_3AlMg_4-(Al-Al_2O_3)_{cp}$ composite: a) fracture; the Al_2O_3 particle (1) in the plastically strained AlMg4 matrix (2) and a fragment of the $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ composite particle (3); b) etched finely polished surface; Al_3Mg_2 phase indicated by arrow visible between Al_2O_3 grains in the $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ composite particle microvolume



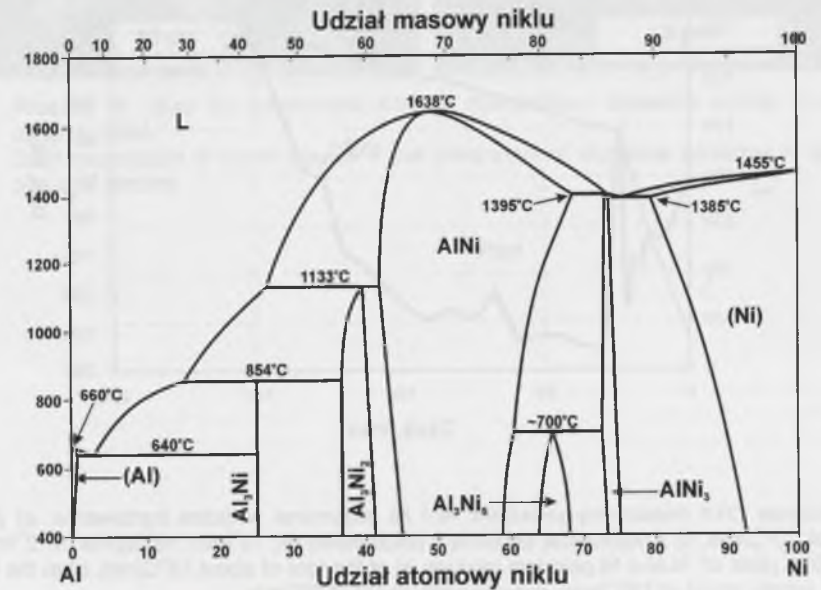
Rys. 59. Połączenie Al- Al_2O_3 w kompozycie $L_3AlMg_4-(Al-Al_2O_3)_{cp}$ w mikroobszarze cząstki kompozytowej: a) odsłonięte ziarno Al_2O_3 , na granicy rozdziłu widoczne zaznaczone strzałką mikroszczeliny; b) widoczny dyspersyjny tlenek aluminium; przełom, SEM

Fig. 59. SEM micrograph of the Al- Al_2O_3 interface in the $L_3AlMg_4-(Al-Al_2O_3)_{cp}$ composite (composite particle microvolume): exposed Al_2O_3 grain, visible micro-cracks at the interface indicated by arrow; b) dispersive aluminum oxide is visible; fracture

4.4. Połączenie aluminium - cząstka fazy międzymetalicznej w kompozycie prasowanym na gorąco

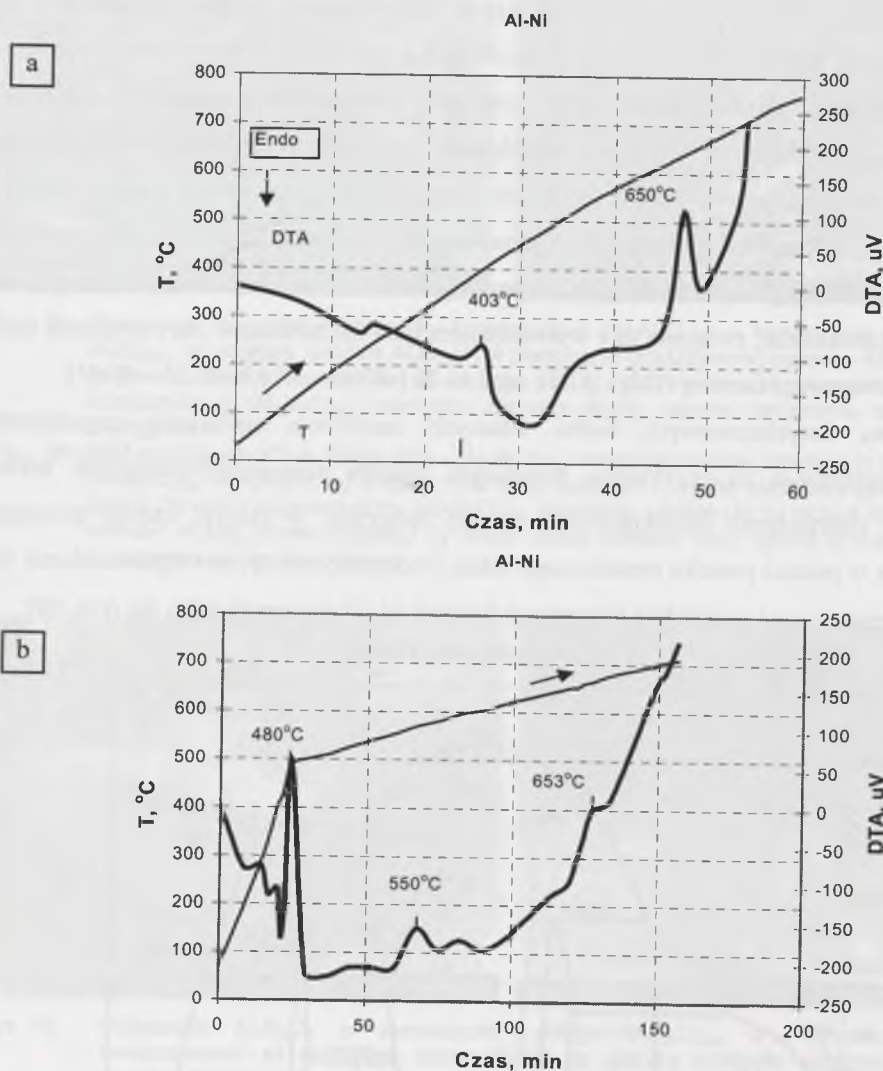
Kompozyty osnowa aluminiowa-faza międzymetaliczna mogą być wytworzone metodą prasowania na gorąco dwoma sposobami: z mieszaniny osnowy i fazy międzymetalicznej o wcześniej określonej morfologii [81-85] oraz z mieszaniny osnowy z prekursorem, z którego *in situ* powstaje faza międzymetaliczna będąca produktem jego oddziaływania z osnową [86-95]. Warunki łączenia komponentów w pierwszym przypadku powinny zapewnić uzyskanie korzystnego połączenia i nieporowatej osnowy o założonej mikrostrukturze. Natomiast w drugim zagadnienie jest bardziej złożone, gdyż podczas prasowania na gorąco komponentów występuje jednocześnie kształtowanie mikrostruktury: nowej fazy, jej połączenia z osnową oraz samej osnowy. Doświadczenia własne, dotyczące wytwarzania metodą prasowania na gorąco kompozytów z osnową aluminiową zawierających fazy międzymetaliczne, związane są z wytwarzaniem tych faz metodą *in situ* i obejmują fazy z układów równowagi fazowej Al-Ni, Al-Fe oraz Al-Ti [W-43 - W-53 i W-55 - W-61].

Zakres dotychczasowych badań własnych umożliwia omówienie zagadnienia tworzenia połączenia na przykładzie kompozytu osnowa aluminiowa-aluminidek niklu. Zostanie to poprzedzone charakterystyką samego materiału, w którym cząstki powstały z prekursora w postaci proszku metalicznego niklu. Podkreślić należy, że rozpuszczalność Ni w Al jest ograniczona i w układzie równowagi fazowej Al-Ni występuje kilka faz (rys. 60).



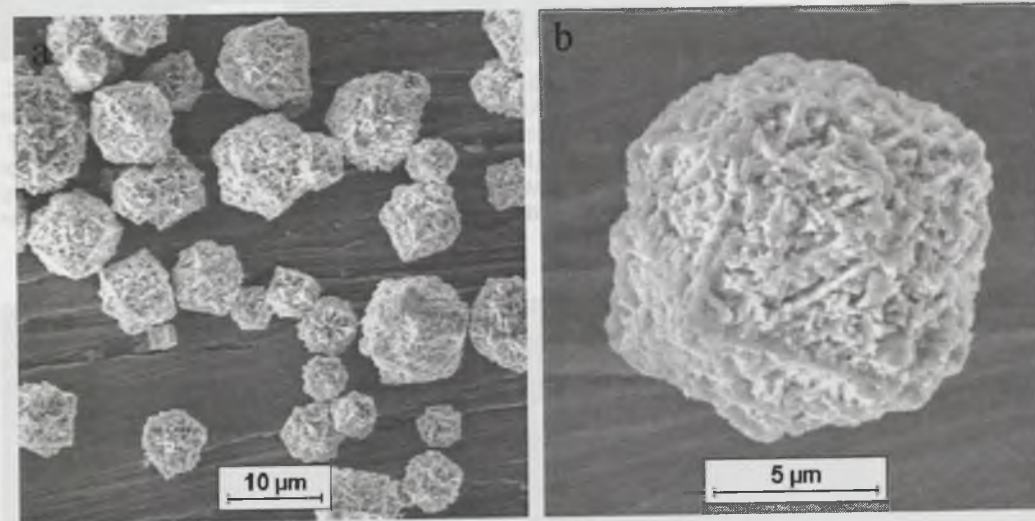
Rys. 60. Układ równowagi fazowej Al-Ni [96]
Fig. 60. Al-Ni phase equilibrium diagram [96]

Można zatem spodziewać się w kompozycie cząstek o różnym składzie w zależności od warunków procesu. Potwierdzeniem tej hipotezy są wyniki różnicowej analizy termicznej DTA mieszaniny zawierającej 55% wag. proszku aluminium i 45% wag. niklu (rys. 61). Obecność pików egzotermicznych w temperaturze mniejszej od pików endotermicznego odpowiadającego topnieniu aluminium świadczy o oddziaływaniu pomiędzy komponentami w stanie stałym.

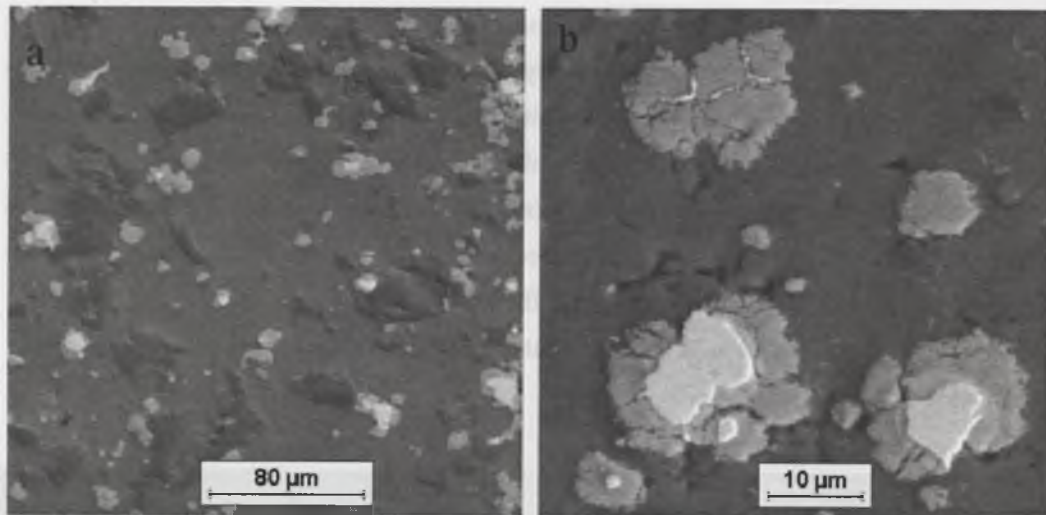


Rys. 61. Krzywe DTA mieszaniny proszków Al i Ni otrzymane podczas ogrzewania: a) z prędkością ok. 13°C/min, b) z prędkością zmienną – początkowo ok. 13°C/min, następnie ok. 2°C/min
 Fig. 61. DTA plots of Al and Ni powders mixture: a) at the rate of about 13°C/min, b) at the variable rate - initially about of 13°C/min, subsequently about of 2°C/min

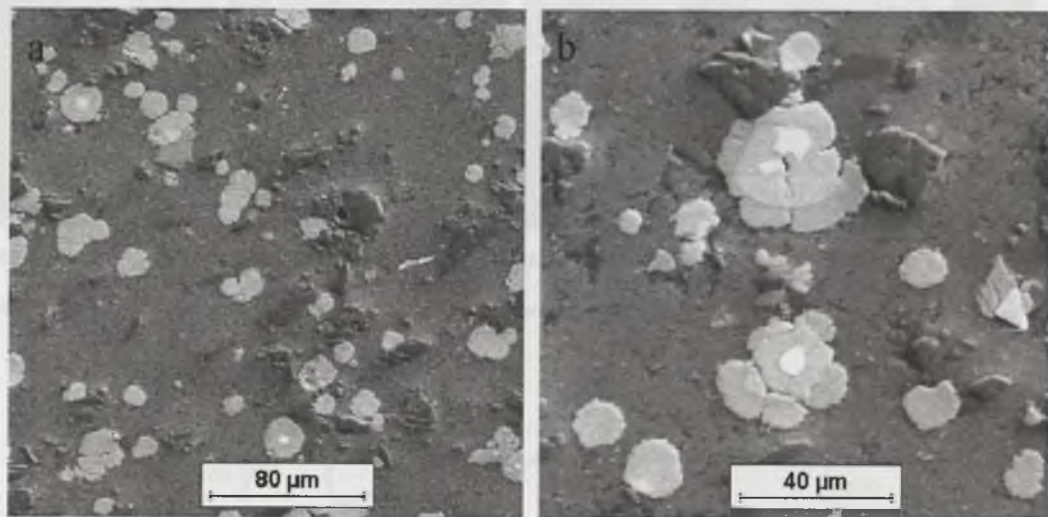
Do wytworzenia cząstek aluminidków niklu w kompozytach z osnową aluminiową jako prekursora cząstek użyto proszku niklu (rys. 62). Kompozyty otrzymano z mieszanin proszków, zgodnie z opisem podanym w tabeli 2. Charakteryzuje je obecność w osnowie cząstek – produktu oddziaływania niklu z aluminium. Morfologia tych cząstek zależy od parametrów procesu prasowania na gorąco (rys. 63-65), co potwierdza wyniki badań DTA (rys. 61). Zmiany mikrostruktury wynikające z różnej temperatury prasowania wykazała również rentgenowska analiza fazowa XRD (rys. 67-68) – we wszystkich badanych materiałach obecna jest faza Al₃Ni. Jej udział w materiale rośnie z temperaturą, a udział Al zmniejsza się [W-47].



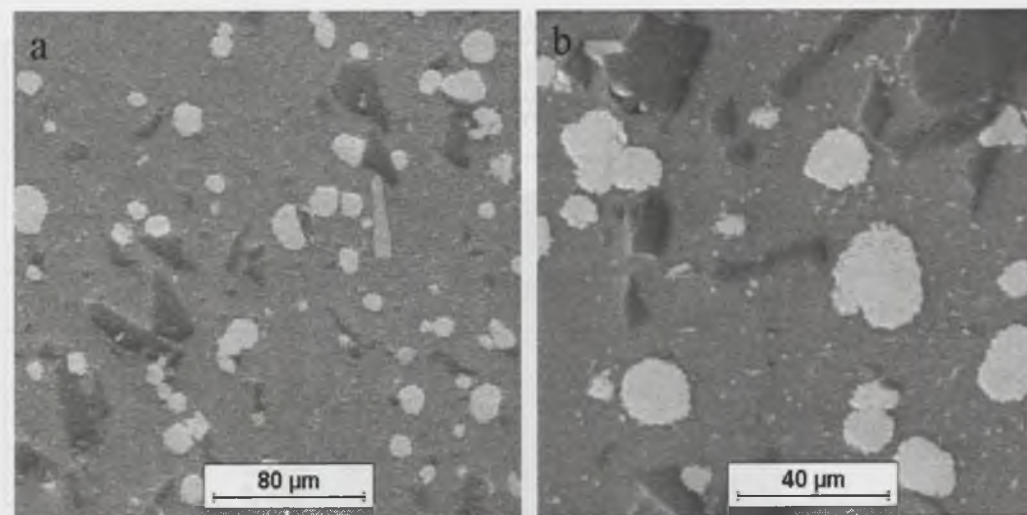
Rys. 62. Proszek Ni użyty do wytwarzania cząstek aluminidków: a) widok ogólny, b) pojedyncza cząstka; SEM
 Fig. 62. SEM micrograph of the Ni powder – the component of aluminide particles: a) general view, b) single particle



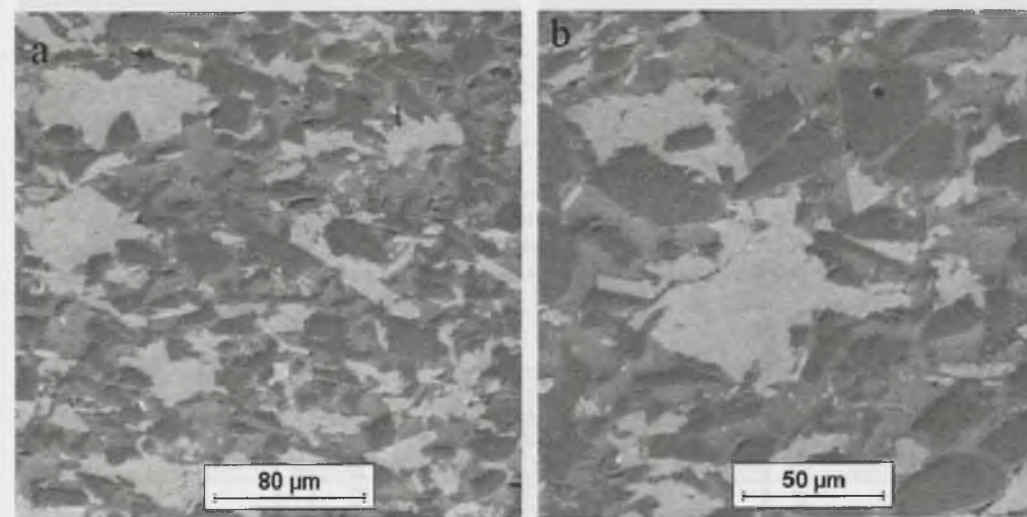
Rys. 63. Mikrostruktura kompozytu S1Al-(Al₂O₃,Ni)_p prasowanego w temperaturze 500°C: a) zaokrąglone cząstki faz z układu Al-Ni i cząstki Al₂O₃ o ostrych krawędziach w osnowie Al, b) warstwowe i jednorodne cząstki faz z układu Al-Ni w porowatej osnowie Al; SEM, BEI
 Fig. 63. SEM micrograph of the S1Al-(Al₂O₃,Ni)_p composite microstructure after hot pressing at 500°C: a) Al-Ni phases system particles of rounded shape and Al₂O₃ particles with sharp edges in the Al matrix, b) multilayered and homogeneous Al-Ni phase system particles in the porous Al matrix; BEI



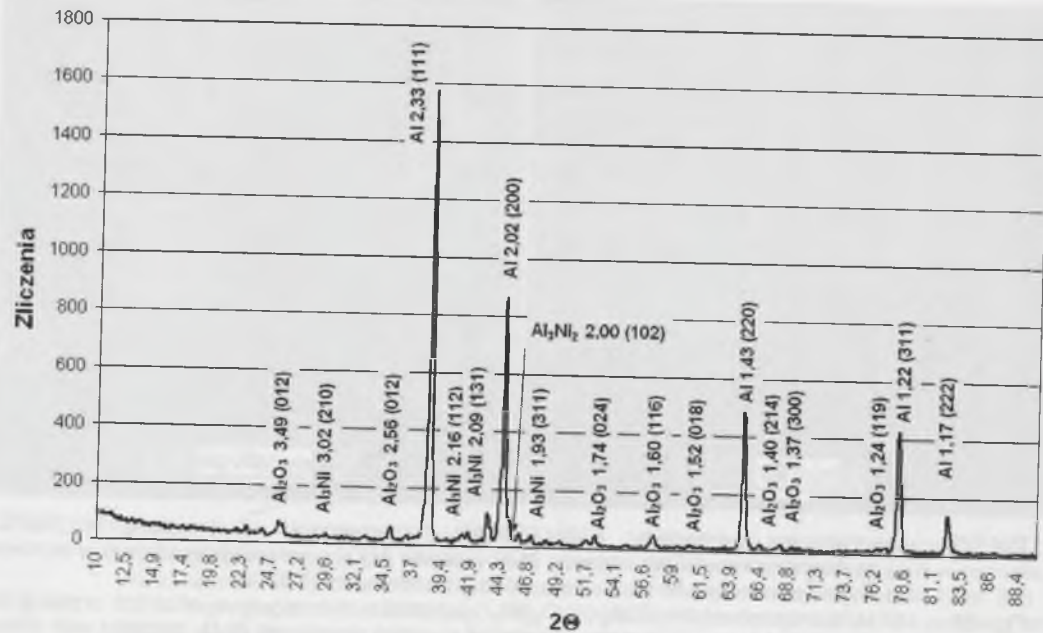
Rys. 64. Mikrostruktura kompozytu S2Al-(Al₂O₃,Ni)_p prasowanego w temperaturze 550°C: a) zaokrąglone cząstki faz z układu Al-Ni i cząstki Al₂O₃ o ostrych krawędziach w osnowie Al, b) warstwowe i jednorodne cząstki faz z układu Al-Ni w porowatej osnowie Al; SEM, BEI
 Fig. 64. SEM micrograph of the S2Al-(Al₂O₃,Ni)_p composite microstructure after hot pressing at 550°C: a) Al-Ni phases system particles of rounded shape and Al₂O₃ particles with sharp edges in the Al matrix, b) multilayered and homogeneous Al-Ni phase system particles in the porous Al matrix; BEI



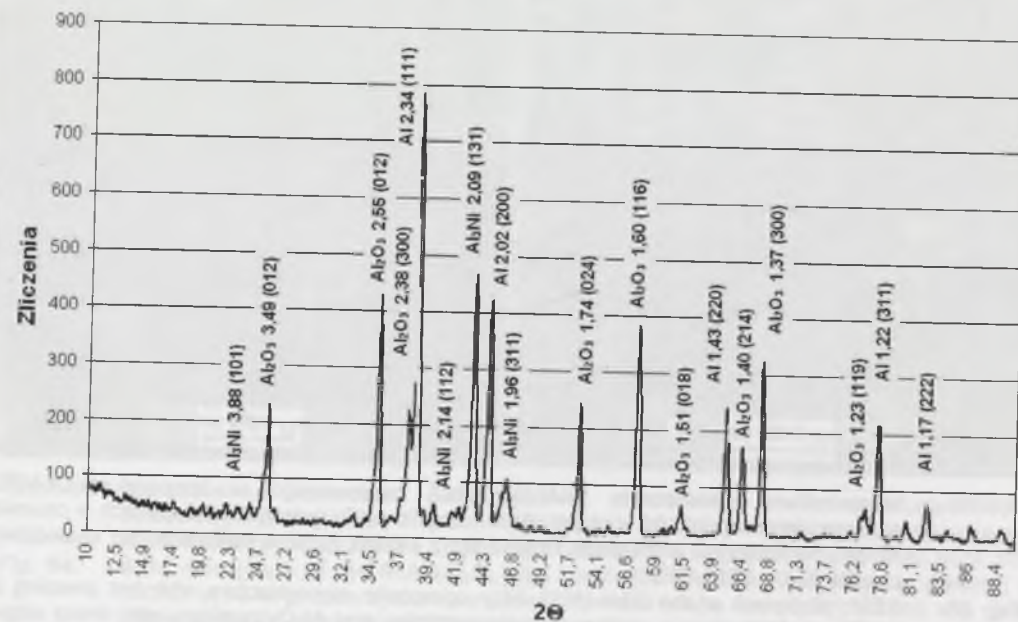
Rys. 65. Mikrostruktura kompozytu S3Al-(Al₂O₃,Ni)_p prasowanego w temperaturze 600°C: a) zaokrąglone cząstki faz z układu Al-Ni i cząstki Al₂O₃ o ostrych krawędziach w osnowie Al, b) jednorodne cząstki faz z układu Al-Ni w osnowie Al; SEM, BEI
 Fig. 65. SEM micrograph of the S3Al-(Al₂O₃,Ni)_p composite microstructure after hot pressing at 640°C: a) Al-Ni phases system particles of rounded shape and Al₂O₃ particles with sharp edges in the Al matrix, b) homogeneous Al-Ni phase system particles in the porous Al matrix; BEI



Rys. 66. Mikrostruktura kompozytu S4Al-(Al₂O₃,Ni)_p prasowanego w temperaturze 640°C: a) nieregularne cząstki faz z układu Al-Ni i cząstki Al₂O₃ o ostrych krawędziach w osnowie Al, b) nieregularne, jednorodne cząstki faz z układu Al-Ni w bezpośrednim sąsiedztwie cząstek Al₂O₃; SEM, BEI
 Fig. 66. SEM micrograph of the S4Al-(Al₂O₃,Ni)_p composite microstructure after hot pressing at 640°C: a) Al-Ni phases system irregular particles and Al₂O₃ particles with sharp edges in the Al matrix, b) irregular, homogeneous Al-Ni phase system particles in the proximity of Al₂O₃ particles; BEI

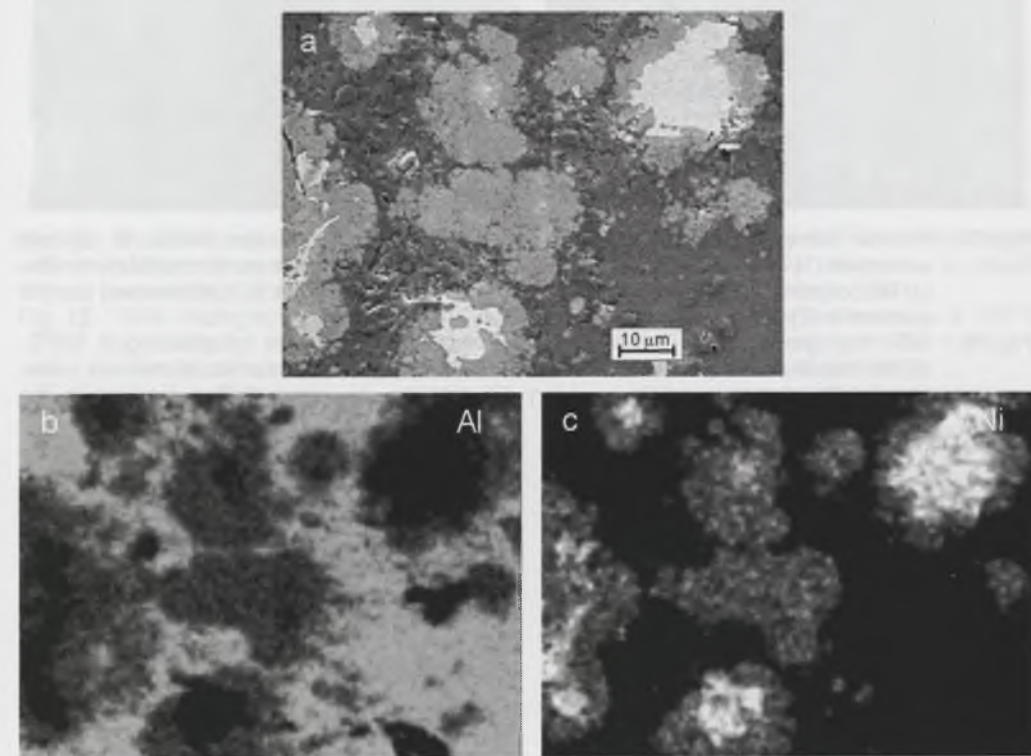


Rys. 67. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu S1Al-(Al₂O₃,Ni)_p, XRD
 Fig. 67. X-ray diffraction pattern (XRD) of the S1Al-(Al₂O₃,Ni)_p composite



Rys. 68. Dyfraktogram rentgenowski kompozytu S4Al-(Al₂O₃,Ni)_p, XRD
 Fig. 68. X-ray diffraction pattern (XRD) of the S4Al-(Al₂O₃,Ni)_p composite

Zróznicowanie koncentracji Ni i Al w poszczególnych warstwach cząstek warstwowych stwierdzone na podstawie analiz punktowych EDS potwierdzają rozkłady rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego (rys. 69).

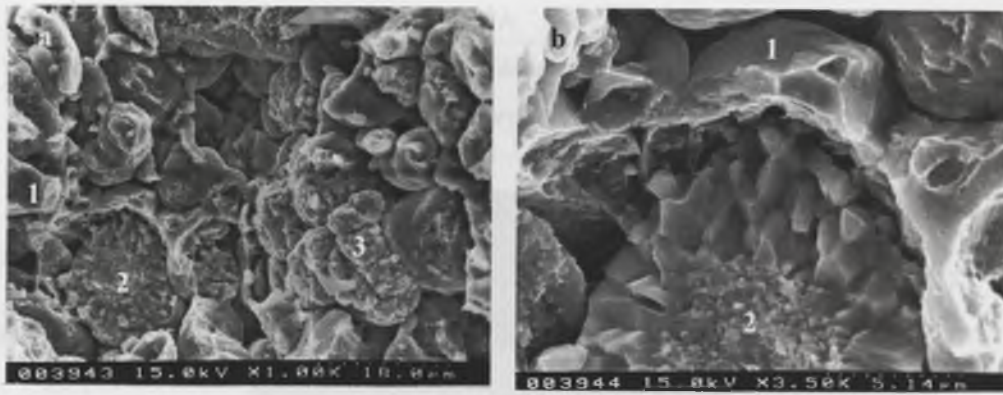


Rys. 69. Mikrostruktura kompozytu S1Al-(Al₂O₃,Ni)_p: a) obraz SEI, b) i c) rozkłady powierzchniowe rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego Al, Ni
 Fig. 69. The S1Al-(Al₂O₃,Ni)_p composite microstructure: a) secondary electron image (SEI), b) and c) Al and Ni X-ray mapping

Ze wzrostem temperatury prasowania kompozytu zachodzi zmiana morfologii cząstek powstałych *in situ* z niklu, zgodnie z następującą sekwencją:

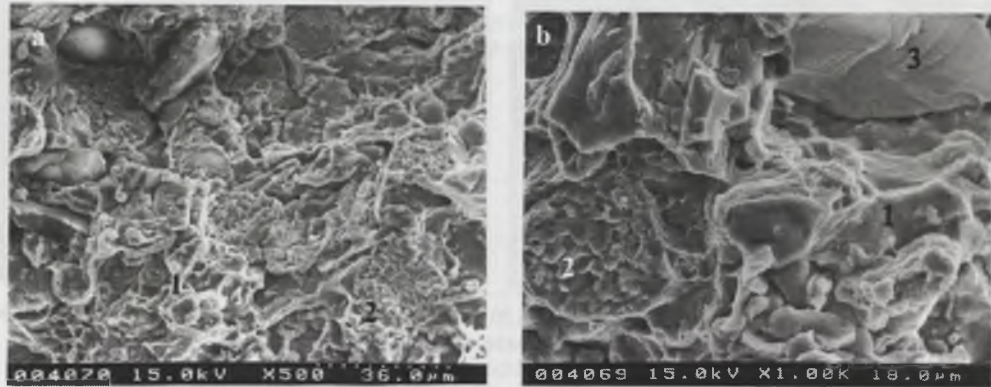
cząstki niklu kuliste → *cząstki aluminidku niklu kuliste warstwowe* → *cząstki aluminidku niklu kuliste jednorodne* → *cząstki aluminidku niklu nieregularne jednorodne*.

Ponadto, ze wzrostem temperatury prasowania kompozytu zmienia się charakter przełomu osnowy (rys. 70-73). Początkowo pękanie w osnowie następuje po pierwotnych granicach ziaren proszku Al z niewielkim jej odkształceniem plastycznym, a cząstki aluminidków pękają międzykrystalicznie lub są wyrywane z osnowy.



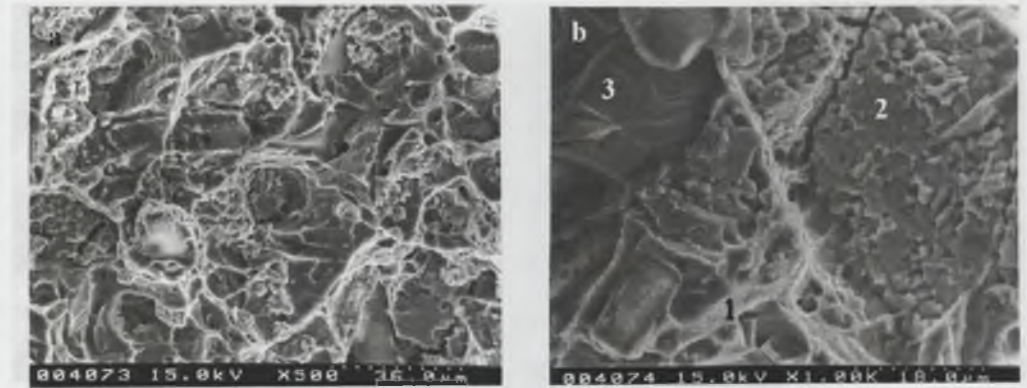
Rys. 70. Przełom kompozytu S1Al-(Al₂O₃,Ni)_p prasowanego w temperaturze 500°C: a) pękanie w osnowie (1) po pierwotnych granicach ziaren proszku aluminium, przez cząstki aluminidku (2) lub po granicy cząstka-osnowa (3), b) pękanie międzykrystaliczne w warstwowej cząstce aluminidku (2) połączonej z osnową (1); SEM

Fig. 70. SEM micrograph of the S1Al-(Al₂O₃,Ni)_p composite fracture after hot pressing at 500°C: a) the matrix cracking (1) at the Al powder primary grain boundaries, aluminides transparticle (2) or matrix-particle boundary (3) cracking, b) intercrystalline cracking in the aluminide particle (2), (1) matrix



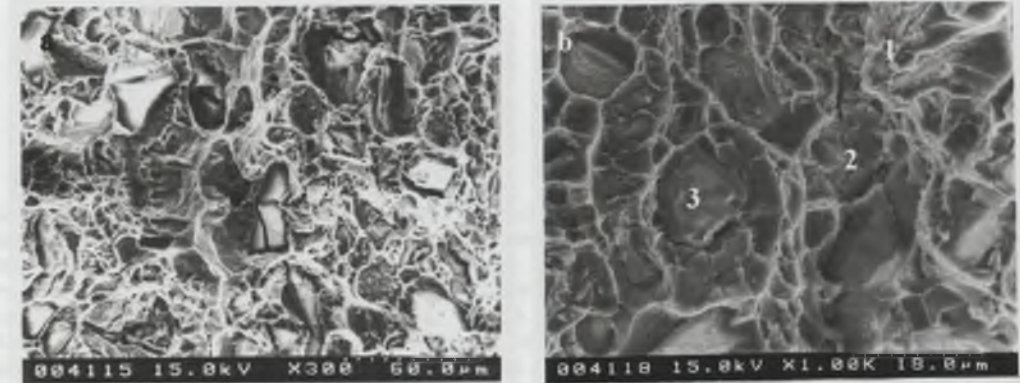
Rys. 71. Przełom kompozytu S2Al-(Al₂O₃,Ni)_p prasowanego w temperaturze 550°C: a) pękanie w osnowie (1) mieszane, w cząstkach aluminidku międzykrystaliczne (2); b) pękanie międzykrystaliczne w cząstce aluminidku (2), na granicy osnowy (1) z cząstką Al₂O₃ (3) obecne pustki; SEM

Fig. 71. SEM micrograph of the S2Al-(Al₂O₃,Ni)_p composite fracture after hot pressing at 550°C: a) cracking of mixed type in the matrix (1), intercrystalline in aluminide particles (2); b) intercrystalline cracking in the aluminide particle (2), voids visible at the matrix (1) - Al₂O₃ particle (3) interface



Rys. 72. Przełom kompozytu S3Al-(Al₂O₃,Ni)_p prasowanego w temperaturze 600°C: a) odkształcona plastycznie osnowa i kruche cząstki, b) pękanie w osnowie (1) plastyczne, w cząstce aluminidku (2) międzykrystaliczne, w cząstce Al₂O₃ (3) transkrystaliczne; SEM

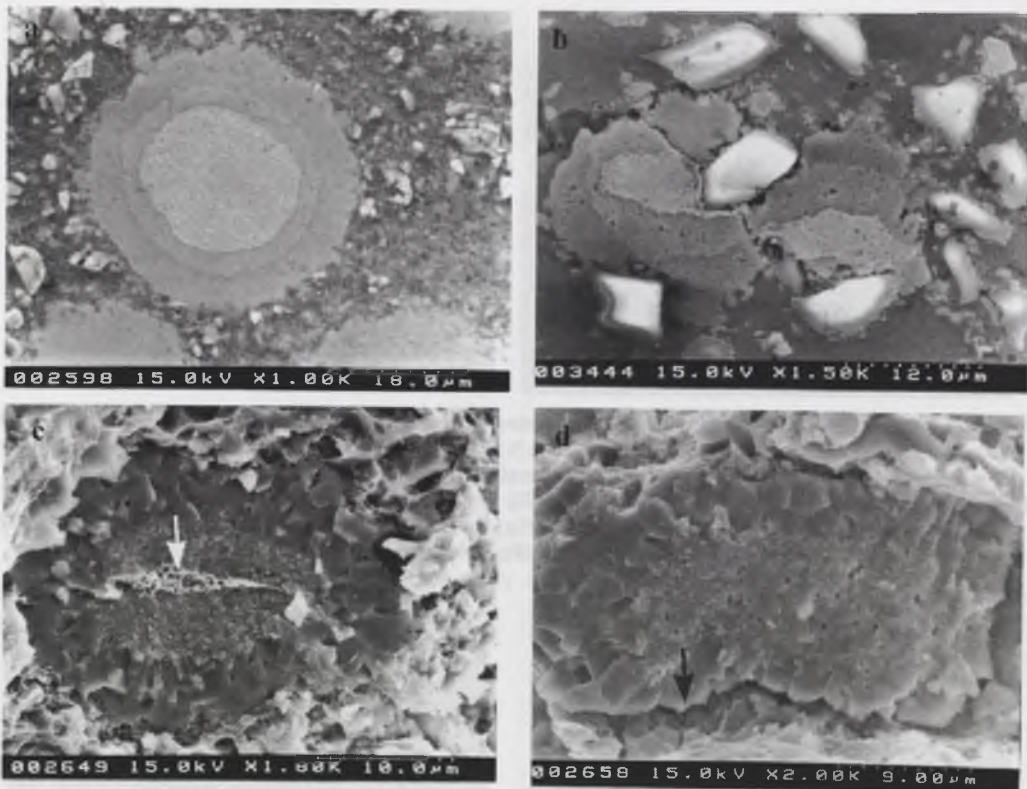
Fig. 72. SEM micrograph of the S3Al-(Al₂O₃,Ni)_p composite fracture after hot pressing at 550°C: a) plastically strained matrix and brittle particles, b) ductile cracking in the matrix (1), intercrystalline in the aluminide particle (2), transcrystalline in the Al₂O₃ particle (3)



Rys. 73. Przełom kompozytu S4Al-(Al₂O₃,Ni)_p prasowanego w temperaturze 640°C: a) odkształcona plastycznie osnowa i kruche cząstki, b) pękanie w osnowie (1) plastyczne, w cząstce aluminidku (2) międzykrystaliczne, w cząstce Al₂O₃ (3) transkrystaliczne; SEM

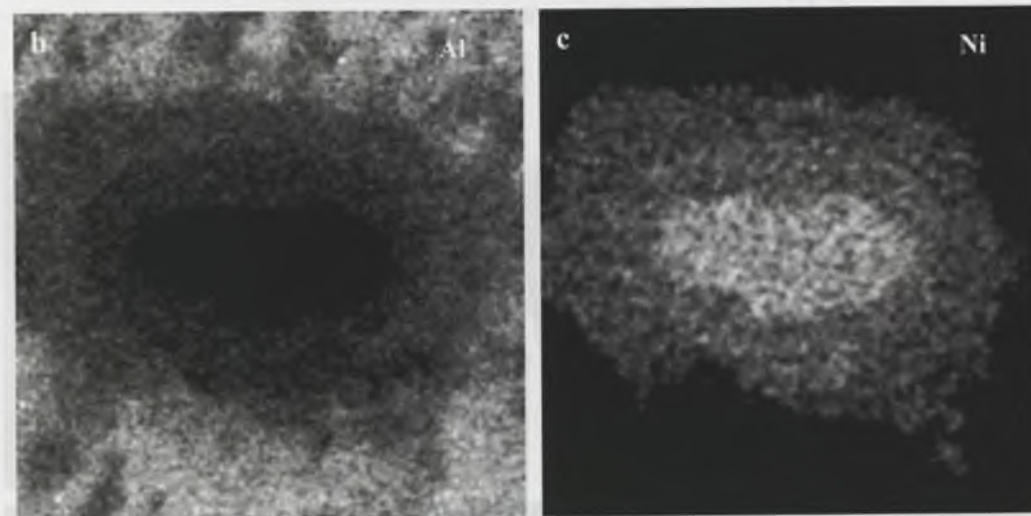
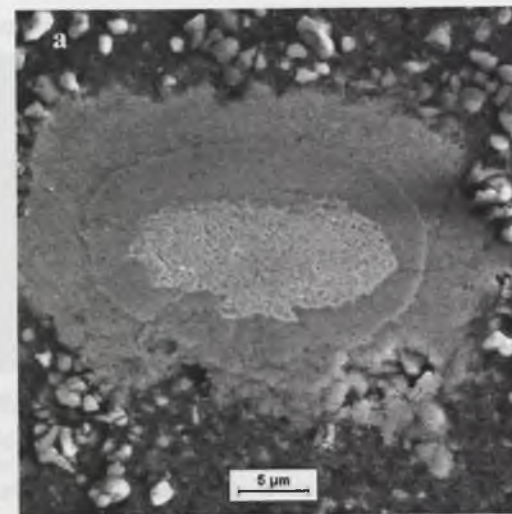
Fig. 73. SEM micrograph of the S4Al-(Al₂O₃,Ni)_p composite fracture after hot pressing at 640°C: a) plastically strained matrix and brittle particles, b) ductile cracking in the matrix (1), intercrystalline in the aluminide particle (2), transcrystalline in the Al₂O₃ particle (3)

Cząstki z faz z układu równowagi Al-Ni, które powstają w materiale otrzymanym przez prasowanie na gorąco proszku kompozytowego (Al-Al₂O₃-Ni)_{cp} (kompozyt S(Al,Al₂O₃,Ni)_{cp}, tab. 2), charakteryzują się podobną morfologią jak w materiałach otrzymanych z mieszanin proszków (rys. 74 i 75).



Rys. 74. Kompozyt $S(\text{Al},\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Ni})_{\text{cp}}$: a) warstwowa cząstka z układu Al-Ni w osnowie Al zawierającej drobne cząstki Al_2O_3 , zgląd; b) warstwowa cząstka z układu Al-Ni, której wzrost został zaburzony sąsiedztwem cząstek Al_2O_3 , zgląd; c) przełam warstwowej cząstki z układu Al-Ni o różnym charakterze w każdej warstwie, w środku zaznaczony strzałką odkształcony plastycznie Ni; d) przełam warstwowej cząstki z układu Al-Ni, widoczne oznaczone strzałką pęknięcia w zewnętrznej warstwie cząstki z pozostawieniem jej fragmentów w osnowie; SEM

Fig. 74. SEM micrograph of the $S(\text{Al},\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Ni})_{\text{cp}}$ composite: a) the Al-Ni system layered particle in the Al matrix containing fine Al_2O_3 particles, finely polished surface; b) the Al-Ni system layered particle, its growth affected by Al_2O_3 particles proximity, finely polished surface; c) the Al-Ni system layered particle fracture of various character in each layer, plastically strained Ni indicated by arrow in the center; d) the Al-Ni system layered particle fracture, visible cracking in the outer particle layer indicated by arrow; particle fragments remained in the matrix



Rys. 75. Mikrostruktura warstwowej cząstki z układu Al-Ni w kompozycie $S(\text{Al},\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Ni})_{\text{cp}}$: a) SEI, b) i c) rozkłady powierzchniowe rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego Al i Ni

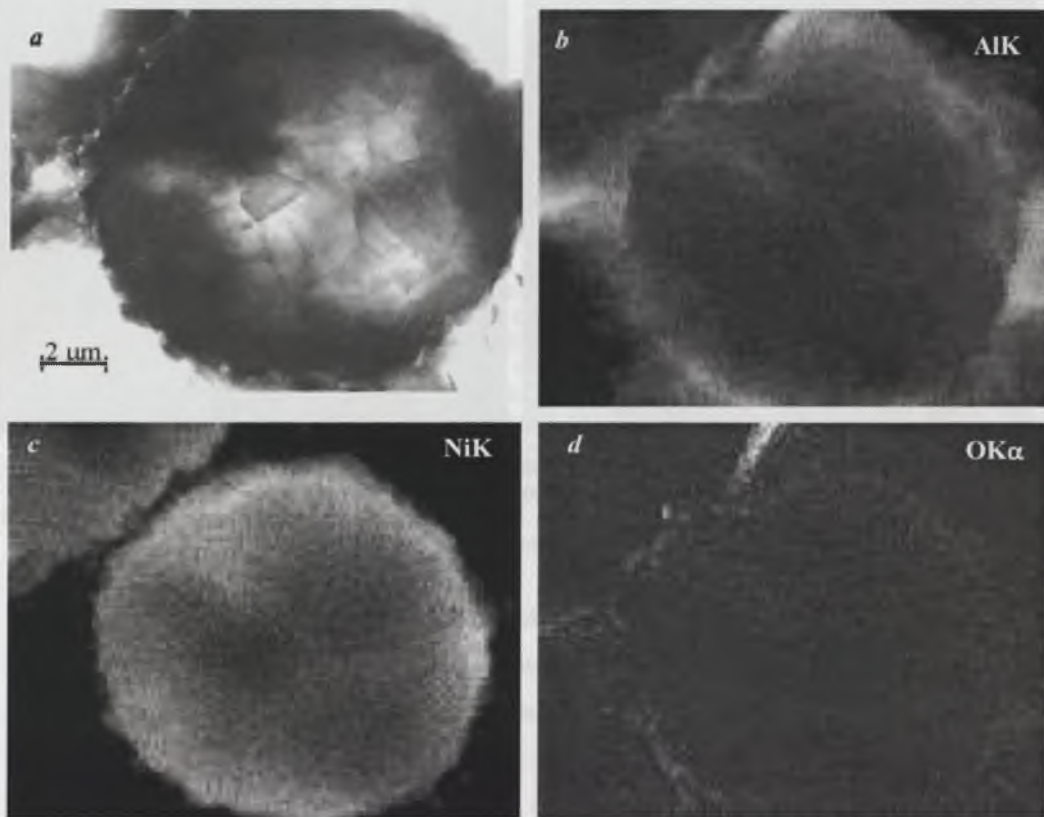
Fig. 75. Microstructure of the layered Al-Ni system particle in the $S(\text{Al},\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Ni})_{\text{cp}}$ composite: a) secondary electron image (SEI), b) and c) Al and Ni X-ray mapping

Wyniki badań własnych metodami SEM pozwoliły na uogólnienie charakteryzujące podstawowe cechy mikrostruktury materiałów kompozytowych z osnową aluminiową otrzymanych metodą prasowania na gorąco komponentów zawierających cząstki metalicznego niklu:

- obecne są cząstki zawierające fazy z układu równowagi fazowej Al-Ni, które mają budowę warstwową lub jednorodną – zachowują one kształt cząstek proszku prekursora (Ni) po prasowaniu w niższej temperaturze;

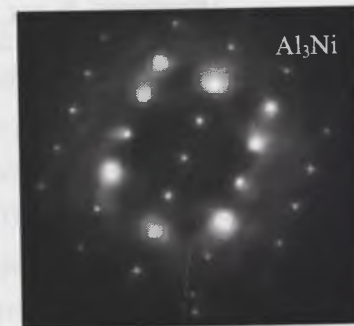
- przełom cząstek warstwowych oraz skład chemiczny i fazowy w poszczególnych warstwach zróżnicowane;
- średnia objętość cząstek wytworzonych z tego samego proszku prekursora zależy od warunków dyfuzji, a obecność komponentu, który nie bierze udziału w tworzeniu cząstek *in situ* (np. cząstki Al_2O_3), wpływa na ich wzrost i kształt;
- udział objętościowy aluminiowej osnowy w kompozycie zmniejsza się wraz z dyfuzyjnym wzrostem cząstek nowej fazy.

Wyniki badań mikrostruktury cząstek aluminidków niklu metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej potwierdzają wyniki badań metodami skaningowej mikroskopii elektronowej. Cząstki mają budowę jednorodną (rys. 76) lub warstwową (rys. 78 i 79). Cząstki jednorodne tworzy faza Al_3Ni , a w cząstkach o budowie warstwowej faza ta występuje bezpośrednio przy granicy z osnową.



Rys. 76. Mikrostruktura jednorodnej cząstki aluminidku niklu w kompozycie $SAI-(Al_2O_3,Ni)_p$, cienka folia, TEM: a) pole jasne, b),c),d) rozkłady powierzchniowe rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego Al, Ni, O

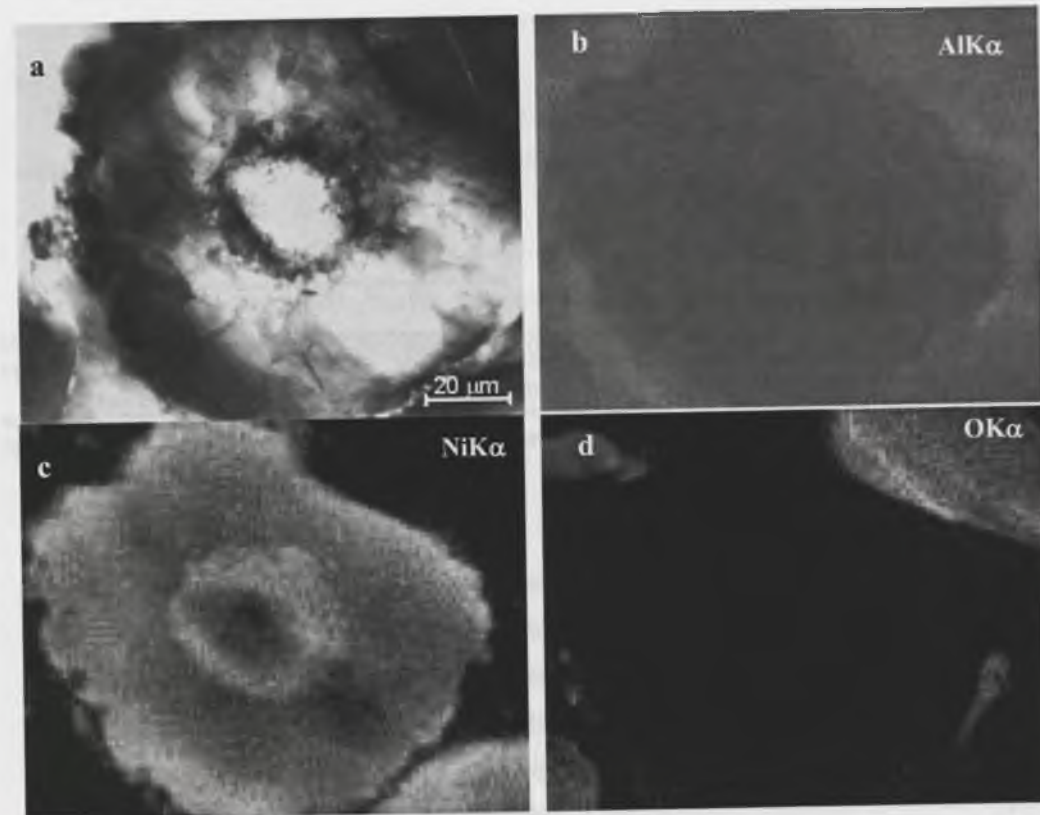
Fig. 76. Microstructure of the homogeneous nickel aluminide particle in the $SAI-Al_2O_3,Ni)_c$ composite, thin foil, TEM: a) bright field, b), c) and d) Al, Ni and O X-ray mapping



Pierwiastek	%wag.	%at.
Al K	68,5	82,6
Ni K	31,5	17,4

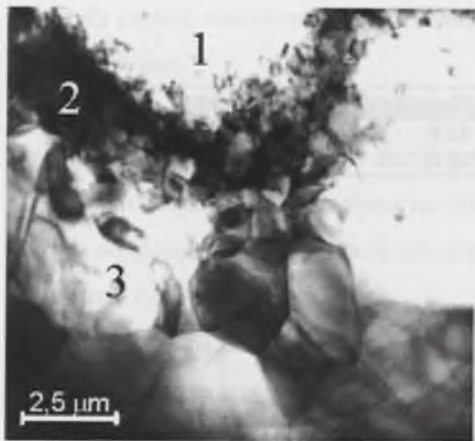
Rys. 77. Charakterystyka cząstki z rys. 76 – dyfrakcja elektronów z fazy Al_3Ni [120] oraz wyniki analizy składu chemicznego, TEM

Fig. 77. TEM characterization of the Fig. 76 particle – Al_3Ni phase [120] electron diffraction pattern and X-ray quantification results

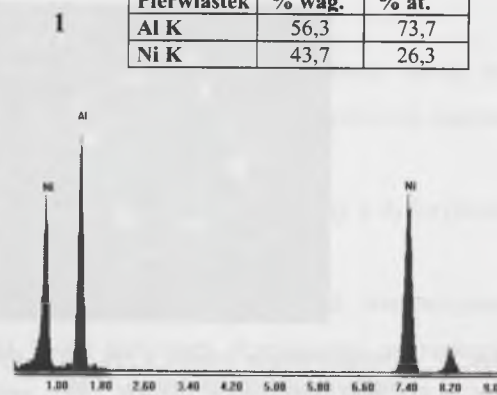


Rys. 78. Mikrostruktura cząstki warstwowej aluminidku w kompozycie $SAI-(Al_2O_3,Ni)_p$, cienka folia, TEM: a) pole jasne, b), c), d) rozkłady powierzchniowe rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego Al, Ni i O

Fig. 78. TEM micrograph of the layered aluminide particle in the $SAI-(Al_2O_3,Ni)_p$ composite, thin foil: a) bright field, b), c) and d) Al, Ni and O X-ray mapping

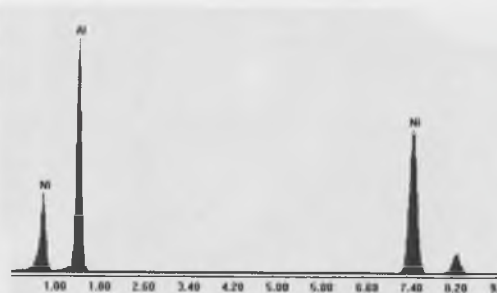


Pierwiastek	% wag.	% at.
Al K	56,3	73,7
Ni K	43,7	26,3



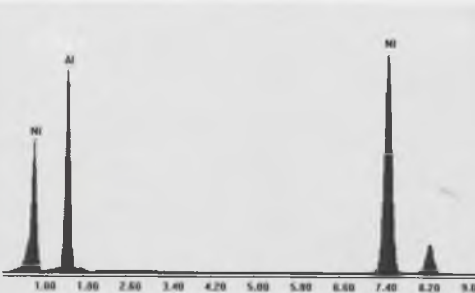
Pierwiastek	% at.	% at.
Al K	59,8	76,4
Ni K	40,2	23,6

3



Pierwiastek	% wag.	% at.
Al K	47,9	66,6
Ni K	52,1	33,4

2



Rys. 79. Mikrostruktura warstwowej cząstki aluminidku w kompozycie SAl-(Al₂O₃,Ni)_p: fragment cząstki zawierający trzy strefy, cienka folia, TEM pole jasne; wyniki mikroanalizy rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego w miejscach 1, 2 i 3

Fig. 79. TEM micrograph of the layered aluminate particle in the SAl-(Al₂O₃,Ni)_p composite: the particle fragment containing three zones, thin foil, bright field; X-ray quantification results at points No. 1, 2 and 3

Możliwość kształtowania mikrostruktury cząstek powstałych in situ w kompozycie nasuwa pytanie – czy istnieje możliwość kształtowania mikrostruktury ich połączenia z osnową? Analiza charakteru przełomów wszystkich badanych materiałów, w których proszek osnowy został prawidłowo połączony, wykazała, że ich dekohezja jest wynikiem ciągłego pęknięcia w osnowie oraz pęknięcia międzykrystalicznego w cząstkach lub po granicy cząstka-osnowa (rys. 71–73). W mikroobszarach, w których pęknięcie następuje w połączeniu osnowy z cząstką aluminidku, obserwuje się pękającą krucho cząstkę i odkształconą plastycznie osnowę, a także zachowanie pojedynczych ziaren aluminidku w osnowie (rys. 73b, 74d), potwierdzające dobre ich połączenie z osnową. Badania składu chemicznego powierzchni rozdziału metodą mikroanalizy rentgenowskiej prowadzone na zgładach i cienkich foliach

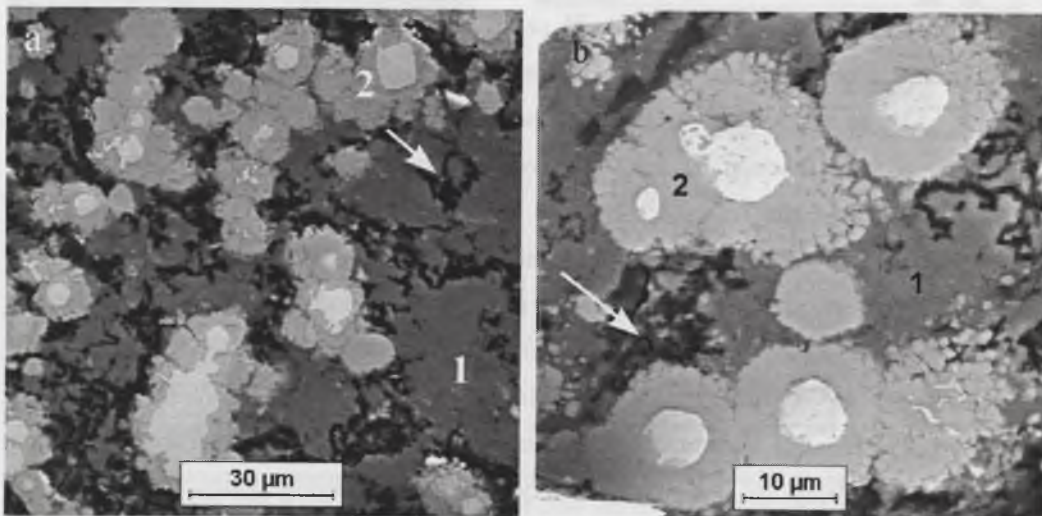
wykazały, że niezależnie od budowy cząstek zawierających fazy z układu Al-Ni, warstwowej lub jednorodnej, faza aluminidkowa na granicy rozdziału cząstka-osnowa zawsze ma skład chemiczny podobny, zbliżony do składu stechiometrycznego Al₃Ni.

Ponadto, na powierzchni rozdziału lokalnie rejestruje się mikroobszary zawierające tlen i jego brak wewnątrz cząstek na poziomie koncentracji wykrywanej zastosowaną metodą (rys. 76, 78). Tlen w komponentach użytych do wytworzenia kompozytów SAl-(Al₂O₃,Ni)_p występuje na powierzchni cząstek proszku aluminium w postaci cienkiej warstwy Al₂O₃ oraz w cząstkach ceramicznych Al₂O₃ użytych jako komponent. Śladowe ilości tlenu mogą występować również na powierzchni proszku niklu. Obserwowana zwiększona lokalnie koncentracja tlenu w kompozycie wokół cząstek aluminidków wskazuje na źródło jego pochodzenia z osnowy i świadczy o dominującym mechanizmie wzrostu cząstek przez dyfuzję glinu do niklu. Taki rozkład tlenu na granicy rozdziału potwierdza istotny wpływ wyjściowego stanu powierzchni proszku osnowy na kształtowanie struktury połączenia z fazą zbrojącą powstałą *in situ*.

Innym efektem obserwowanym na granicy rozdziału w kompozytach wytwarzanych metodą PM z fazami wytworzonymi *in situ* jest powstanie porowatości związanej z nierównoważonym strumieniem dyfuzji, tzw. efektem Kirkendalla-Frenkla [97]. Obserwowano go w kompozytach S1Al-(Al₂O₃,Ni)_p i S2Al-(Al₂O₃,Ni)_p (rys. 63 i 64) oraz innych materiałach wytworzonych z udziałem proszku niklu jako prekursora nowej fazy. Szczególnie dotyczy to kompozytów otrzymanych w procesie prasowania w niższej temperaturze (tab. 2), np. 460–480°C (rys. 80). Porowatość tego typu widoczna jest na zgładach w postaci charakterystycznych regularnych schodkowo ułożonych luk, promieniście otaczających cząstkę aluminidku. Takiego zdefektowania powierzchni rozdziału nie obserwuje się w materiałach otrzymanych w warunkach, gdzie osnowa jest wystarczająco plastyczna, by zastosowane ciśnienie zrównoważyło lokalne niedobory glinu spowodowane dyfuzją (np. S3Al-(Al₂O₃), S4Al-(Al₂O₃,Ni)_p oraz S(Al-Al₂O₃-Ni)_{cp}). Efekt Kirkendalla może wystąpić również w aluminiowych kompozytach *ex situ* zawierających jako komponent wyjściowy aluminidek niklu Ni₃Al [84] oraz w innego typu układach reaktywnych [98].

Przeprowadzone badania własne i analiza literatury pozwoliły wyodrębnić podobieństwa pomiędzy mikrostrukturą kompozytów aluminiowych zawierających aluminidki niklu powstałe *in situ* a mikrostrukturą kompozytów aluminiowych z aluminidkami niklu ukonstytuowanymi *ex situ* [81–85]:

- Aluminidki niklu powstałe *in situ* z proszku niklu mogą mieć budowę warstwową, która wystąpi również po transformacji jednorodnych cząstek aluminidków AlNi i AlNi₃ wprowadzonych *ex situ* spowodowanej ich dyfuzyjnym oddziaływaniem z aluminium.
- Na granicy rozdziału cząstka-osnowa w kompozycie z cząstkami powstałymi *in situ* zawsze obecna jest faza Al₃Ni, a w kompozytach *ex situ* zawierających AlNi i AlNi₃ wtedy, gdy wytworzono je w zbyt wysokiej temperaturze lub poddano wygrzewaniu.
- W obu typach kompozytów może nastąpić zdefektowanie granicy rozdziału w postaci charakterystycznych porów, wynikające z efektu Kirkendalla.

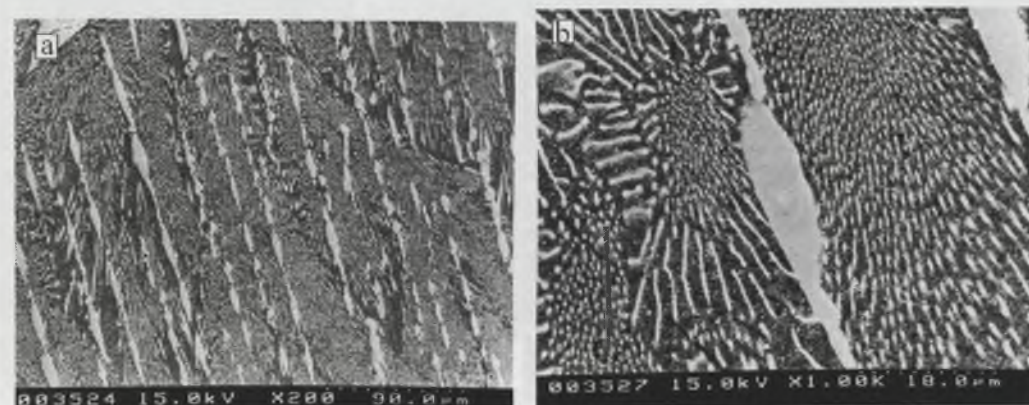


Rys. 80. Zdefektowanie powierzchni rozdziału w kompozycie spowodowane przez efekt Kirkendalla-Frenkla w osnowie (1), wokół cząstek aluminidków (2) obecne pory o regularnej schodkowej budowie oznaczone strzałkami: a) materiał S2Al-(Ni)_p, b) materiał S1Al-(Ni)_p, SEM
 Fig. 80. SEM micrograph of the composite interface damaged by the Kirkendall-Frenkel effect in the matrix (1), voids of regular staircase structure around aluminide particles indicated by arrows: a) the S2Al-(Ni)_p composite, b) the S1Al-(Ni)_p composite

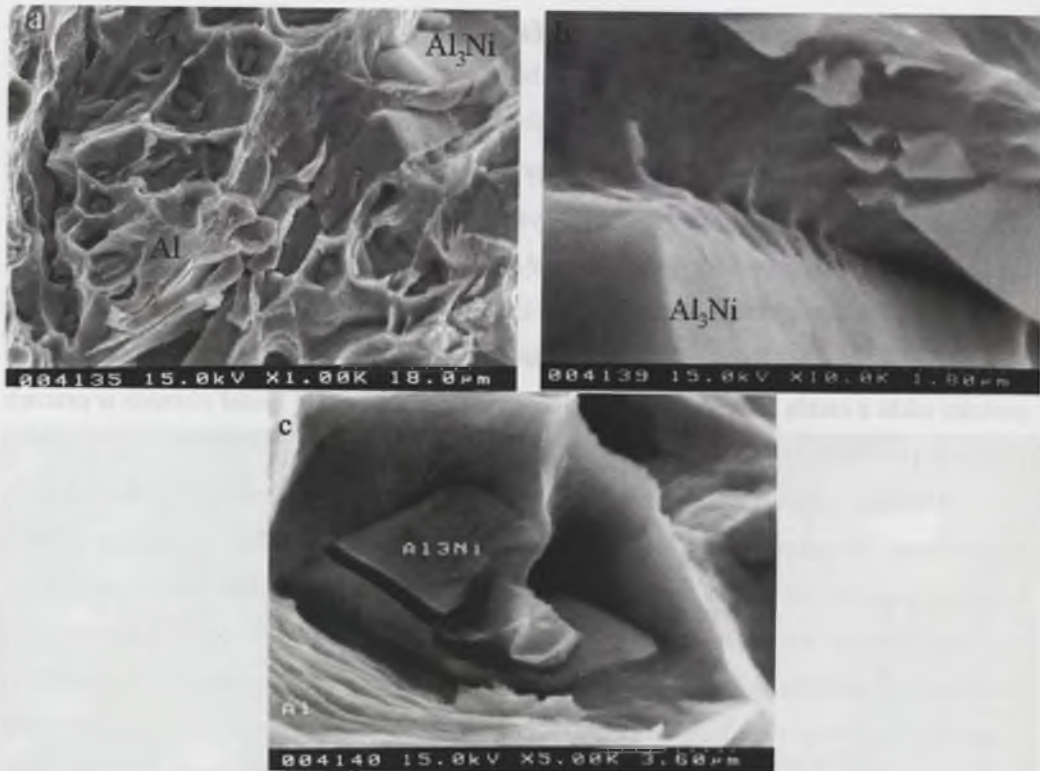
4.5. Połączenie aluminium-cząstka fazy międzymetalicznej w kompozycie odlewanym

Kompozyty odlewane zawierające fazy międzymetaliczne, podobnie jak otrzymywane metodami metalurgii proszków, mogą być wytwarzane zarówno metodami *ex situ*, jak i *in situ*. Charakterystyka mikrostruktury połączenia cząstka-osnowa przeprowadzona zostanie na podstawie wyników badań kompozytu z osnową ze stopu aluminium zawierającego fazy z układu równowagi fazowej Al-Ni, powstałe w wyniku oddziaływania proszku niklu z ciekłą osnową. Ten typ kompozytu przedstawiony został również w pracach własnych [W-46, W-53 i W-54].

Materiał wytworzono z zawiesiny proszku niklu w stopie aluminium (tab.1). Proces prowadzono dwustopniowo – najpierw wprowadzano nikiel do osiągnięcia składu eutektycznego, a następnie dodawano proszek niklu, szybko mieszano i odlewano. W zależności od warunków procesu, m.in. zawartości składników, czasu i temperatury, otrzymuje się materiał o dwóch podstawowych typach mikrostruktury. Jeden – to kompozyt z osnową o składzie eutektycznym i cząstkami Al₃Ni, powstałymi w wyniku rozpuszczania niklu w ciekłej osnowie i wydzielania aluminidku podczas krzepnięcia (rys. 81, 82). W drugim typie materiału obecne są dodatkowo cząstki Al₃Ni o kształcie odpowiadającym kształtowi cząstek prekursora, powstałe w wyniku dyfuzyjnego oddziaływania pozostałego w zawieszynie proszku niklu w stanie stałym ze stopem osnowy (rys. 83b i 84).

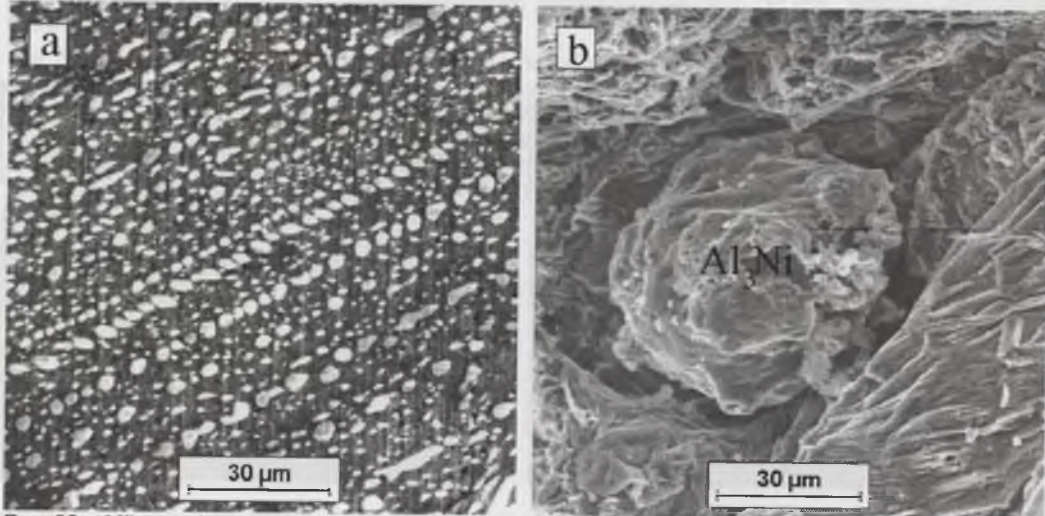


Rys. 81. Mikrostruktura kompozytu LAI-(Ni)_p: a) i b) w eutektycznej osnowie widoczne płytkowe aluminidki Al₃Ni powstałe podczas krystalizacji, SEM
 Fig. 81. SEM micrograph of the LAI-(Ni)_p composite microstructure: a) and b) in the eutectic matrix visible lamellar Al₃Ni aluminides formed during crystallization process



Rys. 82. Przełom kompozytu LAI-(Ni)_p: a), b) i c) w odkształconej plastycznie osnowie widoczne powstałe podczas krystalizacji cząstki fazy Al₃Ni, które uległy pękaniu transkrystalicznemu; SEM

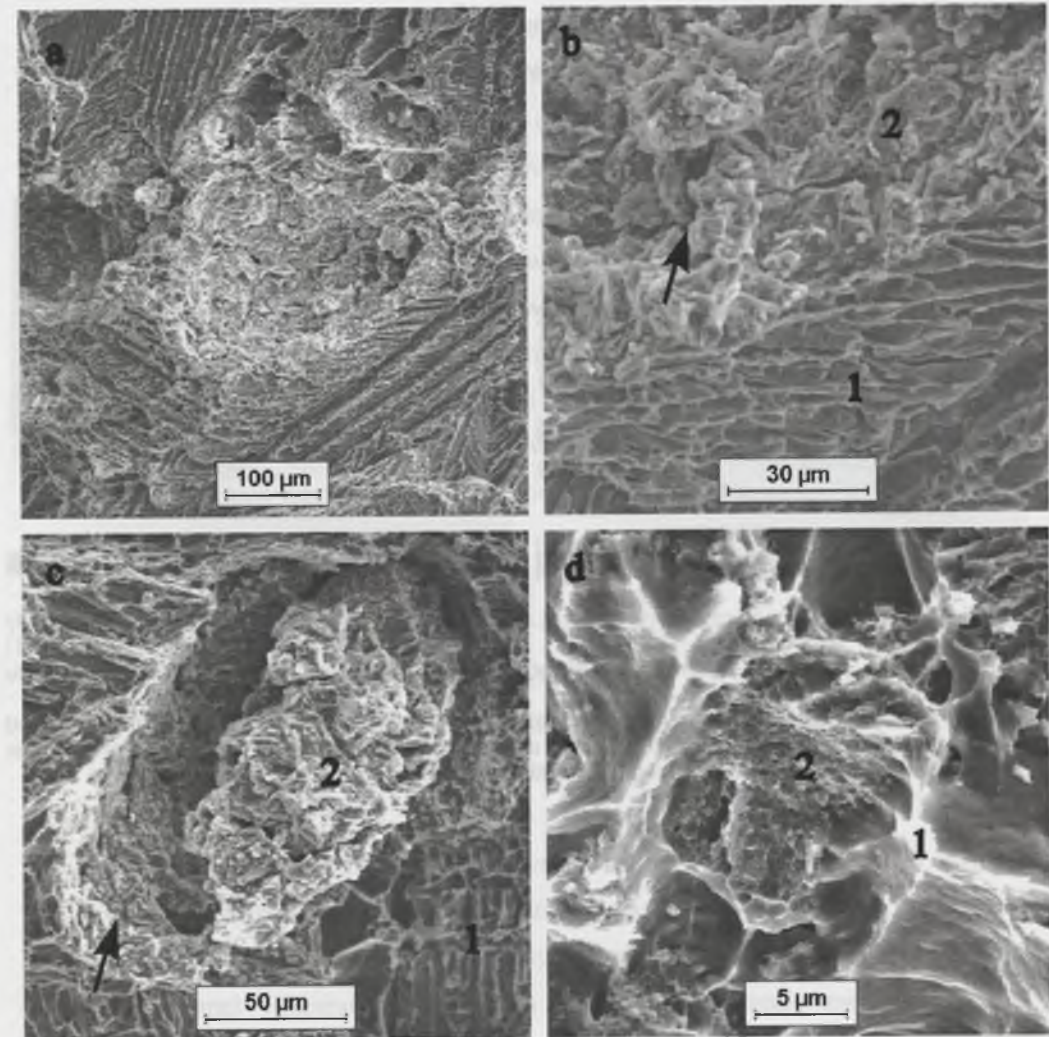
Fig. 82. SEM micrograph of the LAI-(Ni)_p composite fracture: a), b), c) crystallized Al₃Ni particles with transcrystalline cracking visible in the plastically deformed matrix



Rys. 83. Mikrostruktura osnowy ze stopu Al-Ni do którego wprowadzano cząstki niklu (rys.62), zgląd (a) oraz przełom kompozytu LAI-(Ni)_p z cząstką Al₃Ni powstałą z niklu w wyniku dyfuzji (b), SEM

Fig. 83. SEM micrograph of the Al-Ni alloy microstructure with inserted Ni particles (Fig.62), finely polished surface (a). The LAI-(Ni)_p composite fracture with Al₃Ni particle formed in the way of diffusion (b)

Mikrostruktura cząstek fazy Al₃Ni obecnych w kompozycie obserwowana metodami SEM jest różna w zależności od mechanizmu ich powstania. Cząstki powstałe podczas krzepnięcia w wyniku wydzielenia mają budowę płytkową i pękają transkrystaliczne. Natomiast cząstki powstałe w wyniku dyfuzji mają budowę ziarnistą i pękają międzykrystalicznie. Pękaniu na granicy osnowa-cząstka, niezależnie od typu cząstki towarzyszy odkształcenie plastyczne osnowy (rys. 82, 84).



Rys. 84. Przełom kompozytu LAI-(Ni)_p : a) widok ogólny, b), c) i d) osnowa ze stopu Al-Ni (1) i cząstki Al₃Ni (2) powstałe w wyniku dyfuzji, przełom przechodzi przez cząstkę (2) po granicach jej ziaren – jej fragmenty oznaczone strzałką pozostają połączone z osnową; osnowa na granicy z cząstką odkształcona plastycznie, SEM

Fig. 84. SEM micrograph of the LAI-(Ni)_p composite fracture: a) general view, b), c) and d) the Al-Ni alloy matrix (1) and Al₃Ni particles (2) formed in the way of diffusion, trans-particle fracture (2) fragments of particles joined to the matrix indicated by arrow; matrix at the interface plastically deformed

Świadczy to o korzystnym połączeniu osnowa-cząstka. W przypadku cząstek powstałych w wyniku dyfuzji pękanie następuje jednak głównie w cząstkach fazy Al_3Ni – po granicach ich ziaren, przy czym fragmenty cząstek zachowują połączenie z osnową (rys. 84d).

W kompozytach odlewanych zawierających cząstki aluminidku niklu Al_3Ni powstałe *in situ*, podobnie jak w prasowanych na gorąco (rys. 80), może wystąpić zdefektowanie powierzchni rozdziału spowodowane dyfuzją (rys. 85). Takie zdefektowanie powstaje podczas chłodzenia odlewu, gdy parametry procesu umożliwiają intensywne oddziaływanie aluminium z cząstkami aluminidkowymi zawierającymi nadmiarowy nikiel – na granicy rozdziału powstają pory Kirkendalla-Frenkla.



Rys. 85. Mikrostruktura kompozytu typu $LAI(Ni)_p$, w którym prekursorem nowej fazy był gruboziarnisty proszek Ni o nieregularnej budowie: a) i b) na powierzchni rozdziału osnowa Al (1) – faza Al_3Ni (2) zaznaczone strzałkami, regularne pory powstałe w wyniku efektu Kirkendalla-Frenkla; SEM
Fig. 85. SEM micrograph of the $LAI(Ni)_p$ composite (coarse-grained Ni powder of irregular shape used as the new phase precursor): a) and b) at the Al matrix (1) – Al_3Ni (2) interface visible regular pores formed as a result of the Kirkendall-Frenkel effect (indicated by arrows)

5. PODSUMOWANIE

Mikrostruktura połączenia osnowa-cząstki w kompozytach z osnową aluminiową determinowana jest warunkami procesu wytwarzania kompozytu, co oznacza, że prawidłowy dobór komponentów wyjściowych nie gwarantuje uzyskania materiału o właściwościach wynikających z reguły mieszania. Sekwencja zmian mikrostruktury występujących w określonych warunkach technologicznych nie była dotychczas scharakteryzowana.

Analizę wpływu warunków wytwarzania na mikrostrukturę połączenia, przeprowadzoną w rozprawie, umożliwiło wytworzenie kilku rodzajów materiałów z osnową aluminiową, zawierających cząstki ceramiczne i aluminidkowe, zgodnie z procedurą przyjętą na podstawie wcześniejszych badań własnych. Próby technologiczne i badania strukturalne wykazały, że w kompozytach z osnową aluminiową utworzenie prawidłowego połączenia pomiędzy komponentami wymaga spełnienia warunków wstępnych. W procesie odlewania zawieszin jest to zwilżenie zbrojenia osnową, któremu towarzyszy powstawanie produktów oddziaływania fizykochemicznego. W procesie prasowania w podwyższonej temperaturze mieszanin proszków, jak i proszków kompozytowych wymagany jest dobór ciśnienia, temperatury i czasu, który najpierw umożliwi eliminację porów pomiędzy ziarnami proszku, zapewniając bezpośredni kontakt pomiędzy komponentami, a następnie oddziaływanie fizykochemiczne.

W rozprawie wykazano możliwość wystąpienia zróżnicowanej mikrostruktury połączenia osnowa aluminiowa-cząstka, powstałego z tych samych podstawowych komponentów zarówno w wyniku zastosowania różnych parametrów procesu wytwarzania, jak i w materiale wytworzonym w jednoznacznie określonych warunkach. Potwierdziły to wyniki badań:

- kompozytu $AlMg1-(SiC)_p$ odlewane i walcowane, w którym na granicy rozdziału może powstać płytkowy węgiel Al_4C_3 , wykazujący uprzywilejowany kierunek wzrostu;
- kompozytu $Al-(Al_2O_3)_p$ prasowanego w podwyższonej temperaturze, w którym w zależności od zastosowanej temperatury prasowania występuje połączenie mechaniczne i/lub chemiczne;
- kompozytu $Al-(Al_2O_3)_{pNi}$ prasowanego w podwyższonej temperaturze, w którym w wyniku oddziaływania powłoki niklu z osnową na granicy rozdziału powstaje aluminidek niklu lub aluminidek niklu i żelaza, a także występuje bezpośrednie połączenie cząstki z osnową wzbogaconą w rozpuszczony materiał powłoki;

- kompozytu $\text{AlMg4-(Al-Al}_2\text{O}_3)_{cp}$ odlewanych, w którym obok połączenia powstałego w wyniku heterogenicznego zwilżania cząstek kompozytowych $(\text{Al-Al}_2\text{O}_3)_{cp}$ stopem AlMg4 , zachowane zostaje połączenie mechaniczno-chemiczne ukształtowane podczas aglomerowania proszku kompozytowego;
- kompozytu $\text{Al-aluminidek niklu}$ powstały *in situ*, otrzymanego metodą prasowania w podwyższonej temperaturze, w którym w na granicy rozdziału mogą występować mikroobszary o podwyższonej koncentracji tlenu oraz dodatkowa faza, która stanowiła komponent wyjściowy (np. cząstki Al_2O_3) i nie tworząc z pozostałymi komponentami nowych faz wpływa na kierunek wzrostu oraz morfologię cząstek powstałych *in situ*.
- kompozytów $\text{Al-aluminidek niklu}$ powstały *in situ*, otrzymanych metodą prasowania w podwyższonej temperaturze lub odlewania, w których obok niezdefektowanego połączenia mogą wystąpić pory spowodowane efektem Kirkendalla-Frenkla.

Obserwowane metodami skaningowej mikroskopii elektronowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej zmiany mikrostruktury zachodzące w kompozytach pod wpływem różnych czynników pozwoliły na *opracowanie autorskich modeli mikrostruktury połączeń osnowa aluminiowa-cząstka i sekwencji ich zmian*.

Dla kompozytów $\text{AlMg-(Al}_2\text{O}_3)_p$ oraz AlMg-(SiC)_p odlewanych i walcowanych przedstawiono *modele wzrostu stref oddziaływania osnowa-cząstka pod wpływem długotrwałego wygrzewania* (rys. 23, 24). Wyróżniono model regularnego wzrostu, dotyczący kompozytów $\text{AlMg-(Al}_2\text{O}_3)_p$, oraz model nieregularnego wzrostu – wynikający z uprzywilejowanego kierunku wzrostu jednego z produktów oddziaływania, odnoszący się do kompozytów AlMg-(SiC)_p . Stwierdzono równocześnie, że pomimo różnicy rozmiarów pomiędzy mikroobszarami obserwowanymi metodą SEM, TEM i HREM istnieje duże podobieństwo mikrostruktury. Dotyczy ono strefy oddziaływania powstałej podczas długotrwałego wygrzewania w stanie stałym, obserwowanej metodami SEM i mikrostruktury kompozytu po odlaniu, opisanej w literaturze [96-99], obserwowanej metodami TEM oraz HREM. Podobieństwo związane jest z obecnością i charakterystyczną budową fazy Al_3C_4 .

Dla kompozytów $\text{AlMg-(Al}_2\text{O}_3)_p$ i $\text{AlMg-(Al}_2\text{O}_3)_{pNi}$ prasowanych na gorąco przedstawiono *modele zmian mikrostruktury połączenia pod wpływem wzrostu temperatury prasowania* (rys. 33, 51). W przypadku materiału z cząstkami pokrytymi niklem model uwzględni wpływ powłoki i zanieczyszczenia osnowy żelazem.

Zdaniem autorki przedstawione sekwencje zmian mikrostruktury połączeń, opracowane na podstawie eksperymentu własnego, mogą dotyczyć tworzenia połączeń aluminium - cząstka ceramiczna w innych warunkach, w których występuje dyfuzja w stanie stałym. O intensywności tych zmian decydować będą temperatura, czas i ciśnienie.

Do istotnych wyników rozprawy należy przeprowadzona na podstawie badań przełomów metodą SEM analiza *dekohezji połączenia aluminiowa osnowa-cząstka ceramiczna oraz aluminiowa osnowa-cząstka aluminidku niklu powstałego in situ z niklu*. Wykazano podobieństwa pomiędzy dekohezją połączeń metal-cząstka w kompozytach i dekohezją modelowych połączeń płaskich metal-ceramika, scharakteryzowaną przez Evansa i Dalgleisha (rys. 2) [73].

Kruche pękanie po granicy osnowa - cząstka występuje w kompozytach:

- $\text{Al-(Al}_2\text{O}_3)_p$ i $\text{Al-(Al}_2\text{O}_3)_{pNi}$ prasowanych na gorąco w temperaturze i czasie, które nie zapewniają wytworzenia połączenia chemicznego pomiędzy metalem i ceramiką;
- $\text{AlMg1-(Al-Al}_2\text{O}_3)_{cp}$ odlewanych, lokalnie w mikroobszarach, które zachowały strukturę pierwotną proszku kompozytowego.

W kompozytach odlewanych LAlMg1-(SiC)_p i $\text{LAlMg1-(Al}_2\text{O}_3)_p$ poddanych długotrwałemu wygrzewaniu, powodującemu rozrost strefy produktów oddziaływania na granicy rozdziału, jednoznacznego mechanizmu dekohezji nie ustalono. Dominuje mechanizm plastyczny, ale występują także mikropęknięcia na granicy cząstka-strefa produktów oraz w strefie produktów wskazujące na mechanizm kruchy.

Plastyczne pękanie połączenia jest charakterystyczne dla pozostałych badanych kompozytów typu Al(SiC)_p i $\text{Al(Al}_2\text{O}_3)_p$ odlewanych lub prasowanych. Pęknięcie przechodzi przez cząstkę lub po granicy osnowa-cząstka – z pozostawieniem na cząstce odkształconych fragmentów osnowy. Dotyczy to również kompozytu zawierającego produkty transformacji strukturalnej warstwy niklu.

W kompozytach *in situ* zawierających cząstki aluminidków niklu dekohezja połączenia następuje zgodnie z mechanizmem plastycznym – w przypadku cząstek utworzonych w wyniku krystalizacji, lub w cząstce z zachowaniem jej fragmentów w osnowie odkształconej plastycznie – w przypadku cząstek utworzonych w wyniku dyfuzji.

W monografii wykazano *różnice zachowania się cząstek podczas dekohezji kompozytów*. Stanowi to rozszerzenie modelu Tonga i Ravichandrana (rys. 5) [75], opracowanego dla ceramicznych cząstek kulistych. *Oddzielanie się cząstek od osnowy* bez ich degradacji zachodzi we wszystkich badanych kompozytach, w których występuje kruchy

mechanizm dekohezji połączenia. Obserwowane jest także w kompozytach z cząstkami Al_2O_3 i SiC wykazujących plastyczny mechanizm dekohezji połączenia. W tych kompozytach występuje ponadto *pękanie cząstek z utworzeniem w nich pojedynczych szczelin*. Taka dwoistość zachowania wynika ze zróżnicowanej ziarnistości cząstek oraz ich nieregularnego kształtu. Jest zgodna z danymi literaturowymi [77], wskazującymi na występowanie progowej wielkości cząstki, po przekroczeniu której w wyniku koncentracji naprężenia pękanie rozwija się przez cząstkę. *Rozpad cząstek na drobne elementy* obserwowano w kompozycie odlewanym – zawierającym proszek kompozytowy, który nie uległ deglomeracji. Dotyczył tylko cząstek proszku kompozytowego $(Al-Al_2O_3)_{cp}$, które zachowały swoją mikrostrukturę podczas kontaktu z ciekłą osnową.

Podczas pękania kompozytów zawierających cząstki aluminidku niklu powstałe *in situ* występuje: pękanie międzykrystaliczne cząstek, oddzielanie cząstek od osnowy oraz ich pękanie transkrystaliczne. Mogą zatem występować wszystkie rodzaje zachowania się cząstek aluminidkowych, które obserwowane są w kompozytach zawierających cząstki ceramiczne. Decydują o tym warunki tworzenia *in situ* fazy międzymetalicznej i jej połączenia z osnową.

Badania własne kompozytów i opracowana ich metodyka wykazały uniwersalny charakter technik SEM i EPMA stosowanych do opisu mikrostruktury kompozytu uwzględniającego połączenie osnowa-cząstka. Są szczególnie przydatne do charakterystyki zmian mikrostruktury połączenia pod wpływem temperatury prasowania i wygrzewania oraz do ustalenia mechanizmu dekohezji. Bardziej szczegółowy opis mikrostruktury połączenia wymaga zastosowania technik wysokorozdzielczych (TEM, HREM). W prowadzonych badaniach wyniki uzyskane techniką TEM były komplementarne do SEM (np. połączenie $Al-Al_2O_3$). Natomiast w niektórych przypadkach jedynie potwierdziły wyniki obserwacji metodą SEM (np. połączenia $Al-(Al_2O_3)_{Ni}$, $Al-Al_3Ni$). Należy podkreślić, że duże możliwości badawcze technik wysokorozdzielczych nie są równoznaczne z możliwością ich rutynowego stosowania do charakterystyki struktury połączenia w kompozycie konstrukcyjnym. Wynika to z czasochłonności przygotowania cienkich folii, ograniczeń objętości przeanalizowanego materiału i kosztów aparaturowych.

Do istotnych wyników rozprawy należy charakterystyka możliwości wytwarzania i kształtowania mikrostruktury kompozytów z osnową aluminiową, zawierających aluminidki niklu powstałe *in situ*. Wykazano, że zarówno metoda odlewnicza, jak i prasowania na gorąco prowadzą do wytworzenia z niklu cząstek Al_3Ni . Uzyskanie kompozytu zawierającego

jednorodne cząstki aluminidkowe o większej zawartości niklu, np. $AlNi$, $AlNi_3$, nie jest możliwe.

Na podstawie wyników badań mikrostruktury połączenia cząstka-osnowa w kompozytach wytworzonych zgodnie z opracowaną procedurą *ustalono wpływ warunków prowadzenia wybranych procesów wytwarzania na mikrostrukturę kompozytu i połączenia pomiędzy komponentami* – tego typu syntetyczne informacje nie były dotychczas publikowane w dostępnej literaturze naukowo-technicznej.

1. W kompozytach otrzymywanych metodą metalurgii proszków zarówno z mieszaniny proszków $Al-Al_2O_3$, jak i mieszaniny $Al-Al_2O_3$ pokrytego warstwą niklu, ze wzrostem temperatury prasowania zmienia się charakter połączenia. W niższej temperaturze prasowania uzyskuje się połączenie mechaniczne i pękanie następuje po granicach ziaren proszku aluminium i cząstek Al_2O_3 . Zwiększenie temperatury prasowania pozwala uzyskać połączenie, dzięki któremu pękanie przebiega przez cząstki lub po granicach osnowa-cząstka z pozostawieniem na cząstkach śladów odkształconej plastycznie osnowy.

2. Zastosowanie powłoki niklu na cząstkach ceramicznych wprowadzanych do osnowy aluminiowej wywołuje różne efekty zależne od sposobu łączenia komponentów. W kompozytach odlewanym warstwa niklu poprawia zwilżalność cząstek, ale jest to efekt krótkotrwały, ograniczony czasem rozpuszczenia niklu w ciekłym stopie osnowy. Natomiast w kompozytach otrzymanych w wyniku prasowania w próżni w podwyższonej temperaturze obecność powłoki niklu na cząstkach powoduje tworzenie na granicy rozdziału aluminidków oraz wzbogacenie osnowy w rozpuszczone składniki powłoki zmieniające również właściwości osnowy.

3. W procesie wytwarzania kompozytów z użyciem proszku kompozytowego możliwa jest zmiana połączenia metal-ceramika ukształtowanego w proszku kompozytowym podczas aglomerowania w młynach wysokoenergetycznych – decyduje o tym rodzaj stosowanej technologii. W kompozytach powstałych przez prasowanie proszku kompozytowego można wytworzyć połączenie podobne jak w otrzymanych z mieszanin proszków Al i Al_2O_3 . Natomiast w wytworzonych z zawiesiny proszku kompozytowego w stopie aluminium obecne są dwa rodzaje połączenia. Jedno to połączenie stop osnowy-cząstka ceramiczna, powstające w wyniku zwilżania heterofazowego. Drugie to zachowane pierwotne połączenie aluminium-cząstka o charakterze mechaniczno-chemicznym, ukształtowane podczas wytwarzania proszku kompozytowego, które nie jest korzystne i powinno ulec transformacji do stanu osiąganego w materiałach prasowanych, np. przez zastosowanie ciśnieniowego odlewania.

4. Na morfologię aluminidków niklu powstałych *in situ* w osnowie aluminiowej ma wpływ temperatura wytwarzania. Metoda odlewnicza wymaga zastosowania wyższej temperatury w porównaniu z *PM*. Cząstki powstają w tych warunkach w wyniku rozpuszczania się niklu w ciekłej osnowie i wydzielania fazy Al_3Ni podczas krzepnięcia – mają wydłużony kształt, ostre krawędzie i pękają transkrystalicznie, albo w wyniku dyfuzji pomiędzy proszkiem niklu i osnową – mają kształt zbliżony do proszku prekursora i pękają międzykrystalicznie. Charakter przełomu wskazuje, że korzystniej jest zastosować materiał odlewany z cząstkami powstałymi w wyniku wydzielania. Ich rozdrobnienie może być zwiększone poprzez złożony proces przeróbki plastycznej kompozytu. Możliwości kształtowania mikrostruktury cząstek powstałych w wyniku dyfuzji w kompozytach wytworzonych metodami odlewniczymi są ograniczone.

Kompozyty Al-aluminidek niklu uzyskane metodą prasowania osiowego na gorąco charakteryzuje przedział temperatury, w którym występuje zależność pomiędzy kształtem cząstek powstałych *in situ* i kształtem cząstek proszku niklu. Ponadto, dzięki dyfuzyjnemu wzrostowi cząstek powstałych *in situ* możliwa jest kontrola ich rozmiarów, jak i udziału objętościowego przy zadanym składzie mieszanek komponentów. Zewnętrzna część cząstek niezależnie od tego, czy mają mikrostrukturę warstwową, czy jednorodną, zbudowana jest z fazy Al_3Ni . W niektórych warunkach prasowania tych kompozytów może wystąpić wada mikrostruktury powierzchni rozdziału – porowatość wynikająca z efektu Kirkendalla.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Metcalfe A.G., *Interfaces in Metal Matrix Composites*, red. Kreider K.C., Academic Press, New York 1978.
- [2] Hyla I., *Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych*, PWN, Warszawa 1978.
- [3] Hull D., *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, Cambridge 1990.
- [4] Hull D., Clyne T.W., *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, Cambridge 1996.
- [5] Chawla K.K., *Composite Materials Science and Engineering*, Springer Verlag, New York 1987.
- [6] Taya M., Arsenault R.J., *Metal Matrix Composites Thermomechanical Behavior*, Pergamon Press, Oxford 1989.
- [7] Clyne T.W., Withers P.J., *An Introduction to Metal Matrix Composites*, Cambridge University Press, Cambridge 1993.
- [8] Lee S.M., *Handbook of Composites*, VCH, Weinheim 1993.
- [9] *Engineered Materials Handbook*, t.1. *Composites*, wyd.V, ASM, Metals Park Ohio, Cleveland 1998.
- [10] *The Advanced Composites Industry Worldwide 1998-2003 – a Market/Technology Report*, Materials Technology Publications 1998.
- [11] Tsu-Wei Chou, *Structure and Properties of Composites*, (t. 13) w *Materials Science and Technology*, red. R.W. Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer, VCH Weinheim 1993.
- [12] *Aluminium*, ed. Davis J. R., ASM International Handbook Committee, 1994.
- [13] Devis R.L., Subramanian C., Yellup J.M., *Abrasive wear of aluminium composites-a review*, *Wear*, 201, 1996, p.132-144.
- [14] Hyla I., Śleziona J., *Podstawy procesów fizykochemicznych w wybranych technologiach wytwarzania kompozytów metalicznych*, Politechnika Śląska z. 1751, Gliwice 1993.
- [15] *Kompozyty z osnową metalową, praca zbiorowa*, red. Suchy J., CIATF, Opole 1995.
- [16] Sobczak J., *Kompozyty metalowe*, Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa i Instytutu Transportu Samochodowego, Kraków-Warszawa 2001.
- [17] Braszczyński J., *Problemy technologii odlewanych kompozytów metalowych*, Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001, s.11-19.
- [18] Śleziona J., *Kształtowanie właściwości kompozytów stop Al - cząstki ceramiczne otrzymywanych metodami odlewniczymi*, *Hutnictwo 47*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1994.
- [19] Górny Z., Sobczak J., *Metal matrix composites fabricated by the squeeze casting process*, *Transaction of the Foundry Research Institute*, XLV, 42, Kraków 1995.
- [20] Braszczyński J., Zyska A., *Analysis of the influence of ceramic particles on the solidification process of metal matrix composites*, *Materials Science and Engineering A278*, 2000, p. 195-203.
- [21] Śleziona J., Hyla I., Myalski J., *Formation of layers structure in Al.-ceramic particles composites*, *Science and Engineering of Composite Materials*, nr 4, 1998, p. 287-295
- [22] Gawroński J., Cholewa M., Szajnar J., Guzierowicz A., *Aluminium SiC ceramic particles composites*, II Intern. Scientific Conf., Achievements in the Mechanical and Material Engineering, red. L.Dobrzański, Gliwice 1993, p. 105-112.
- [23] Mitko M., Tomczyński S., *Właściwości kompozytów AK7-SiC odlewanych grawitacyjnie*, *Kompozyty*, nr 4, 2002, s. 220-222.

- [24] Konopka Z., Cisowska M., *Mikrostruktura grawitacyjnie odlewanych kompozytów na osnowie stopu AlMg10 z cząstkami grafitu*, Kompozyty, nr 2, 2001, s. 86-90.
- [25] Myalski J., *Materiały kompozytowe z osnową aluminiową zbrojone cząstkami węgla szklatego*, Inżynieria Materiałowa, nr 6, 2002, s. 745-748.
- [26] Tjong S.C., Ma Z.Y., *Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites*, Materials Science and Engineering A, 29, 2000, p. 49-113.
- [27] Fraś E., Janas A., Wierzbiński S., Kolbus A., *Synteza i ocena właściwości mechanicznych kompozytu in situ Ni₃Al-TiC*, Kompozyty, 4, 2002, s. 171-175.
- [28] Fraś E., Kolbus A., Janas A., *Porównanie niektórych właściwości mechanicznych kompozytów ex situ typu Duralcan z kompozytami in situ*, Kompozyty, 4, 2002, s. 176-179.
- [29] Formanek B., Szopiński K., Gierek A., *The Al-Ni-SiC, Al-Ti-SiC composite powders formed in the mechanical alloying process*, 8-th International Scientific Conference Achievements in Mechanical and Materials Engineering, 1999, p. 205-208.
- [30] Formanek B., Maciejny A., Szymański K., Szala J., Pająk L., Przeliorz R., *Wysokotemperaturowa synteza SHS kompozytowych proszków zawierających aluminidki żelaza i tytanu oraz tlenek glinu – warunki syntezy i struktura proszków*, Inżynieria Materiałowa, nr 3-4, 1999, s. 150-158.
- [31] Dutta B., Surappa M., *Microstructure evolution during multidirectional solidification of Al-SiC composites*, Composites 29A, 1998, p. 565-573.
- [32] Karnezis P.A., Durrant G., Cantor B., *Characterization of Reinforcement Distribution in Cast Al-Alloy/SiC_p Composites*, Materials Characterization, 40, 1998, p. 97-109.
- [33] Schatt W., Wieters K.P., *Powder Metallurgy – Processing and Materials*, European Powder Metallurgy Association, 1998.
- [34] Lis J., Pampuch R., *Spiekanie*, AGH Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2000.
- [35] Bukat A., Rutkowski W., *Teoretyczne podstawy procesów spiekania*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1974.
- [36] Szczepanik S., Wojtaszek M., *Kompozyty otrzymane przez wyciskanie na gorąco z proszku aluminium z włóknami ceramicznymi*, Rudy i Metale Nieżelazne, 11, 1999, s. 622-627.
- [37] Stone I.C., Tsakirooulos P., *The effect of the spatial distribution of reinforcement on the fabrication and heat treatment of (Al-4wt.%Cu)-SiC particle metal matrix composites*, Materials Science and Engineering, A189, 1994, p. 285-290.
- [38] Stone I.C., Tsakirooulos P., *Characterisation of spacial distribution of reinforcement in powder metallurgy route Al/SiC_p metal matrix composites Part 1 – techniques based on microstructure*, Materials Science and Technology, Vol.11, 1995, p. 213-221.
- [39] Meddings B., *Production of the Composite Powders*, ASM Handbook, 9-th ed., Powder Metallurgy, t.7, ed. Klar E., p.173-175, The Materials Information Soc., USA 1997.
- [40] Kuhn W.E. i współautorzy, *Milling of Brittle and Ductile Materials*, ASM Handbook, wyd.9, Powder Metallurgy, t.7, ed. Klar E., p. 56-70, The Materials Information Soc., USA 1997.
- [41] Koch C.C., Whittenberger J.D., *Review mechanical milling/alloying of intermetallics*, Intermetallics, 4, 1996, p. 339-335.
- [42] Dutkiewicz J., Maziarz W., *Mechaniczna synteza i prasowanie na gorąco stopów na osnowie fazy γ -TiAl*, Inżynieria Materiałowa, 1, 2001, s. 32-37.
- [43] Lee J.H. i współautorzy, *Characteristic of ceramic particle reinforced Al composite powder manufactured by a stone mill type crusher using twin roll cast alloy flake: model on the formation of composite powder*, Materials Science and Engineering A304-306, 2001, p. 632-636.

- [44] Asthana R., *Review reinforced cast metals, Part II Evolution of the interface*, Journal of Materials Science, 33, 1998, p. 1959-1980.
- [45] Feldhoff A., *Beiträge zur Grenzschoichtoptimierung im Metall-Matrix-Verbund Carbonfaser/Magnesium*, praca doktorska, Shaker Verlag, Aachen 1998.
- [46] Ferro A.C., Derby B., *Wetting behaviour in the Al-SiC/SiC system: interface reactions and solubility effects*, Acta Metallurgica Materiala, Vol.43, 8, 1995, p. 3061-3073.
- [47] Rajan T.P.D., Pillai R.M., Pai B.C., *Review Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites*, Journal of Materials Science, 33, 1998, p. 3491-350.
- [48] Moustafa S.F., *Casting of Particulate Al-base Composites*, Zeitschrift zum Metallkunde, 88, 1997, 3, p. 209-215.
- [49] Urena A., Escalera M.D., Rodrigo P., Baldonado J.L., Gil L., *Active coatings for SiC particles to reduce the degradation by liquid aluminium during processing of aluminium matrix composites: study of interfacial reactions*, Journal of Microscopy, Vol. 201, Pt2, 2001, p. 122-126.
- [50] Shi Z., Yang J.-M., Lee J. C., Zhang D., Lee H.I., Wu R., *The interfacial characterization of oxidized SiC_p/20014 Al composites*, Materials Science and Engineering A303, 2001, p. 46-53.
- [51] Asthana R., Rohatgi P.K., *On the melt infiltration of plain and nickel-coated reinforcements with aluminium alloys*, Journal of Materials Science Letters, 11, 1993, p. 442-445.
- [52] Leon C.A., Drew R.A.L., *Preparation of nickel-coated powders as precursor to reinforce MMCs*, Journal of Materials Science, 35, 2000, p. 4763-4768.
- [53] Chen H., Alpas A.T., *Wear of aluminium matrix composites reinforced with nickel-coated carbon fibres*, Wear 192, 1996, p. 186-198.
- [54] Ryu Y.M., Yoon E.P., *The behavior of the nickel layer in an aluminium matrix composite reinforced with nickel coated carbon fiber*, Journal of Materials Science Letters 19, 2000, p. 1103-1105.
- [55] Chung Wen-Sheng, Chang Shou-Yi, Lin Su-Jien, *Low volume fraction SiC_p/AA380 composites fabricated by vacuum infiltration*, Journal of Materials Research, 3, 1999, p. 381-396.
- [56] Missol W., *Energia powierzchni rozdziału faz w metalach*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1974.
- [57] Szwecyner M., *Surface phenomena in metal-matrix cast composites technology*, CIATF Commission 8.1 Cast Composites, Poznań University of Technology, Poznań 1998.
- [58] Włosiński W., *Połączenia ceramiczno-metalowe*, PWN, Warszawa 1984.
- [59] Sobczak N., *Effect of Alloying Elements on Wettability and Interfaces in Aluminium-Carbon System*, Proc. Int. Conf. Light Alloys and Composites, Zakopane 1999, p. 341-349.
- [60] Sobczak N., Takahashi K., Shibayama T., *HRTEM studies of titanium on interaction in Al-Si₃N₄ system*, Proceedings of 3-rd Japanese-Polish Joint Seminar on Materials Analysis, Zakopane, 2000, p. 41-44.
- [61] Pietrzak K., *Formowanie się warstw pośrednich w kompozytach metalowo-ceramicznych i ich złączach*, Prace Naukowe-Mechanika z.170, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
- [62] Morawiec H., Kostka A., Lelątko J., Gigla M., *Struktura granicy rozdziału faz w kompozycie Al-TiC*, Kompozyty, nr 2, 2001, s. 228-232.
- [63] Amelinckx S., van Dyck D., van Landuyt J., van Tendeloo G., *Handbook of Microscopy - Applications in Metallic Science*, Solid-State Physics and Chemistry, VCH, New York 1997.

- [64] Czyrska-Filemonowicz A., *Transmisyjna mikroskopia elektronowa w badaniach poznawczych i stosowanych*, Postępy nauki o materiałach i inżynierii materiałowej, red. Hetmańczyk M., Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002, s. 95-166.
- [65] Czyrska-Filemonowicz A., *Rozwój transmisyjnej mikroskopii elektronowej i jej zastosowania w badaniach materiałów*, Inżynieria Materiałowa, 4, 2002, s. 149-153.
- [66] Zhou Z., Fan Z., Peng H.X., Li D.X., *High-resolution electron microscope observation of interface microstructure of a cast Al-Mg-Si-Bi-Pb(6262)/Al₂O₃ composite*, Journal of Microscopy, 201, Pt2, 2001, p. 144-152.
- [67] Lee J.-C., Shim J.-H., Seok H.K., Lee H.-I., *Interfacial reaction and its influence on the mechanical properties of the ASZ short fibre-reinforced Al alloy composite*, Journal of Microscopy, Vol. 201, Pt2, 2001, p. 291-298.
- [68] Urena A., Gomez J.M.de Salazar, Escalera M.D., *Interfacial characterization using transmission electron microscopy examination of the diffusion bonding of SiC whisker-reinforced aluminium alloys*, Journal of Materials Research, 3, 1990, p. 811-816.
- [69] Feldhoff A., Pippel E., Woltersdorf J., *Interface reactions and fracture behaviour of fibre-reinforced Mg/Al alloys*, Journal of Microscopy, 185, 1997, p. 122-131.
- [70] Tham L.M., Gupta M., Cheng L., *Effect of limited matrix-reinforcement interfacial reaction on enhancing the mechanical properties of aluminium-silicon carbide composites*, Acta Materialia, 49, 2001, p. 3243-3253.
- [71] Cwajna J., *Metody badawcze współczesnej metalografii*. Postępy nauki o materiałach i inżynierii materiałowej, red. Hetmańczyk M., Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2002, s. 15-94.
- [72] Wojnar L., Kurzydłowski K.J., Szala J., *Praktyka analizy obrazu*, Polskie Towarzystwo Stereologiczne, Kraków 2002.
- [73] Evans A.G., Dalgleish B.J., *The fracture resistance of metal-ceramic interfaces*, Acta Metal. Mater., 40, Suppl., 1992, p. 295-306.
- [74] Brown L.M., Embury J.D., *The Initiation and Growth of Voids at Second Phase Particles*, Proc. ICSM, Cambridge, UK, 1973, p. 164-168.
- [75] Tong W., Ravichandran G., *Effective elastic moduli and characterization of a particulate metal-matrix composite with damaged particles*, Composites Science and Technology, 52, 1994, p. 247-252.
- [76] D.Hull, *Fractography observing, measuring and interpreting fracture surface topography*, Cambridge University Press, Cambridge 1999.
- [77] Lloyd D., *Aspects of Particle Fracture in Particulate Reinforced MMCs*, Acta Metallurgica et Materialia, 39, 1991, p. 59-72.
- [78] Magnusen P.E., Srolowitz D.J., Koss D.A., *A simulation of void linking during ductile fracture*, Acta Metallurgica Materialia, 38, 1990, p. 113-119.
- [79] Rees D.W.A., *Deformation and fracture of metal matrix particulate composites under combined loadings*, Composites 29A, 1998, p. 171-182.
- [80] Wyrzykowski J.W., Pleszakow E., Sieniawski J., *Odształcanie i pękanie metali*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.
- [81] Liebllich M., González-Carrasco J.L., Garuana G., *Thermal stability of an Al/Ni₃Al composite processed by powder metallurgy*, Intermetallics 5, 1997, p. 515-524.
- [82] Liebllich M., González-Carrasco J.L., Garcia-Cano F., *Asymmetrical phase growth in a PMAl/Ni₃Al composite*, Journal of Materials Science Letters 18, 1999, p. 905-908.
- [83] Varin R.A., Metelnic M., Wronski Z., *Structure of a As-Cast Aluminium Matrix Composite Containing Ni₃Al-Type Intermetallic Ribbons*, Metallurgical Transactions, 20A, 1989, p. 1153-1161.

- [84] Metelnic M., Varin R.A., Wronski Z., *As-Cast Structure and the effects of Temperature on an Al-Si Metal Matrix Composite Reinforced with Ni₃Al-Type Ribbons*, Zeitschrift für Metallkunde, 4, 1992, p. 227-235.
- [85] Yang T.Y., Wu S.K., Shiue R.K., *Interfacial reaction of infrared brazed NiAl/Al/NiAl and Ni₃Al/Al/Ni₃Al joints*, Intermetallics, 9, 2001, p. 341-347.
- [86] Garcia V.H., Mors P.M., Sherer C., *Kinetics of phase formation in binary thin films: the Ni/Al case*, Acta Materialia, 48, 2000, p. 1201-1206.
- [87] López G.A., Sommadossi S., Gust W., Mittemeier E.J., Zięba P., *Phase Characterization of Diffusion Soldered Ni/Al/Ni Interconnection*, Interface Science, 10, 2002, p. 13-19.
- [88] Xia Z., Liu J., Zhu Z., Zhago Y., *Fabrication of laminated metal-intermetallic composites by interlayer in situ reaction*, Journal of Materials Science, 34, 1999, p. 3731-3735.
- [89] Padmavardhani D., Gomez A., Abbaschian R., *Synthesis and microstructural characterization of NiAl-Al₂O₃ functionally gradient composites*, Intermetallics, 6, 1998, p. 229-242.
- [90] Duszczyc J., Zhou J., Marvina L., Zhuang L., *The characteristics of the diffusion between the as-reaction-formed Ni₃Al intermetallic compound and pure nickel for interfacial bonding*, Journal of Materials Science Letters, 18, 1999, p. 111-113.
- [91] Inoue M., Watanabe H., Niihara K., Sukanuma K., *Synthetic processes of uniform nickel aluminides by reactive infiltration and post hot-pressing of infiltrated precursors*, Materials Letters, 34, 1998, p. 55-59.
- [92] Sengelhoff D., Köster U., *On the peritectoid formation of Ni₃Al₃*, Intermetallics 5, 1979, p. 633-640.
- [93] Miura S., Ohashi T., Mishima Y., *Amount of liquid phase during reaction synthesis of nickel aluminides*, Intermetallics, 5, 1997, p. 45-59.
- [94] K.Morsi, H. McShane, M.McLean, *Effect of specimen size on the composition of hot extrusion reaction synthesized NiAl*, Journal of Materials Science Letter, 19, 2000, p. 331-332.
- [95] Watanabe Y., Nakamura T., *Microstructures and wear resistances of hybrid Al-(Al₃Ti+Al₃Ni) FGMs fabricated by centrifugal method*, Intermetallics, 9, 2001, p. 33-43.
- [96] Morsi K., *Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials*, Materials Science and Engineering, A299, 2001, p. 1-15.
- [97] Mrowec S., *Teoria dyfuzji w stanie stałym*, PWN, Warszawa 1989.
- [98] van Dal M.J.H., Kodentsov A.A., van Loo F.J.J., *Formation of Co-Si intermetallics in bulk diffusion couples. Part II. Manifestations of the Kirkendall effect accompanying reactive diffusion*, Intermetallics, 9, 2001, p. 451-456.

Publikacje własne związane z tematem monografii

- [W-1] Hyla I., **Olszówka-Myalska A.**, Structure and properties of carbon fibres coated with TiN and TiC by the CVD method, Sixth International Symposium on Composite Metallic Materials, Stara Lesna 1986, Slovak Academy of Science, 1986, p. 96-100.
- [W-2] **Olszówka-Myalska A.**, Rola węgliku tytanu i azotku tytanu jako międzywarstw w kompozycie włókna węglowe-stop aluminium, praca doktorska, Politechnika Śląska, Katowice 1988.
- [W-3] **Olszówka-Myalska A.**, Wettability as a criterion for the selection of inter-layers in metal matrix-fiber composites produced by the infiltration method, Conf. New Materials and Technologies, Ostrava-Trojanowice 1995, p. 39-45.
- [W-4] **Olszówka-Myalska A.**: Study of interface of aluminium-carbon fibre composite produced by the infiltration method, International Conference - Cast Composites'95, Zakopane, CIAFT, 1995, p. 205-212.
- [W-5] **Olszówka-Myalska A.**, Criteria for the selection of inter-layers in metal matrix fiber composites produced by the infiltration methods, Proceedings of Topical Symposium III on Advanced Structural Fiber Composites of 8th Cimtec-World Ceramics Congress, and Forum of New Materials, TECHNIA, Faenza, 1995, p. 201-208.
- [W-6] Cwajna J., **Olszówka-Myalska A.**, Research possibilities of cold field emission microscope in the light of own investigations, IX Conference of Electron Microscopy of Solids, Kraków-Zakopane, 1996, p. 609-616.
- [W-7] Szala J., Cwajna J., **Olszówka-Myalska A.**, Veit P., Wykorzystanie wybranych technik elektronowej mikroskopii skaningowej dla potrzeb metalografii ilościowej, Inżynieria Materiałowa, 6, 1996, s. 220-223.
- [W-8] Szala J., **Olszówka-Myalska A.**, Application of SEM to quantitative evaluation of multiphase materials, International Conference Q-MAT'97, Warszawa 1997, p. 529-534.
- [W-9] **Olszówka-Myalska A.**, Braszczyńska K., Structure of the Cu-SiC composite interface, Inżynieria Materiałowa, 4, 1998, p. 739-744.
- [W-10] Braszczyńska K., **Olszówka-Myalska A.**, Bochenek A., The study of interface in cast composite SiC particles – MgAl matrix, II Cast Composites Congress '98, Opole-Polanica, CIAFT, 1998, p. 81-86.
- [W-11] **Olszówka-Myalska A.**, Myalski J., Using of FE-SEM to the investigation of the interfaces in nonasbestos friction materials, Materials Congress'98, Cirencester, UK, The Institute of Materials, Londyn 1998, p. 111.
- [W-12] Konopka K., **Olszówka-Myalska A.**, Crack propagation in ceramic matrix-metal particles composites", La Revue de Metallurgie – SF2M-JA 2000, p. 139.
- [W-13] Konopka K., Matysiak H., Mizera J., **Olszówka-Myalska A.**, Olszyna A., Effect of molybdenum on fracture toughness of α -Al₂O₃ ceramic, Archiwum Nauki o Materiałach, t. 21, 2, 2000, s. 81-91.
- [W-14] Konopka K., **Olszówka-Myalska A.**, Szafran M., Composites ceramic-metal with interpenetrating network, XI International Conference on Electron Microscopy of Solids, Krynica 2002, Abstracts, p. 131.
- [W-15] Konopka K., **Olszówka-Myalska A.**, Composites ceramic-metal with interpenetrating network, Materials Chemistry and Physics, 2003, p. 329-332.
- [W-16] Konopka K., **Olszówka-Myalska A.**, Characteristic of ceramic-metal interface in Al₂O₃-Fe composites, Inżynieria Materiałowa, 3, 2004, p. 149-151.

- [W-17] **Olszówka-Myalska A.**, Śleziona J., Zjawiska na granicy cząstka SiC-stop aluminium jako czynniki determinujące parametry wytwarzania i eksploatacji kompozytu, 7-th International Scientific Conference AMTTE'98, Gliwice-Zakopane 1998, s. 395-398.
- [W-18] **Olszówka-Myalska A.**, Śleziona J., Structure of interface in SiC-Al matrix and Al₂O₃-Al matrix composite after prolonged annealing, Materials Congress'98, Cirencester, The Institute of Materials, Londyn 1998, p. 110.
- [W-19] **Olszówka-Myalska A.**, Węgliki aluminium jako destrukcyjny element struktury powierzchni rozdziału w kompozytach z osnową aluminiową", III Seminarium KOMPOZYTY'98 – teoria i praktyka, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 1998, s. 115-123.
- [W-20] **Olszówka-Myalska A.**, Degradation of interface in SiC_p-AlMg and Al₂O₃-AlMg composites at elevated temperature, Metal Matrix Composites and Metallic Foams EUROMAT'99, Vol. 5, ed. Clyne T.W. I Simancik F., WILEY-VCH, Weinheim 2000, p. 302-307.
- [W-21] **Olszówka-Myalska A.**, Struktura połączenia ceramika-metal w wybranych kompozytach z osnową metalową, Inżynieria Materiałowa, nr 3-4, 1999, s. 144-149.
- [W-22] **Olszówka-Myalska A.**, Wybrane mechanizmy degradacji struktury połączenia w kompozytach z osnową aluminiową zbrojonych cząstkami ceramicznymi, Konferencja KOMPOZYTY'2000, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000, s. 268-274.
- [W-23] **Olszówka-Myalska A.**, Wpływ temperatury spiekania na mechanizm dekohezji kompozytu Al-(Al₂O₃)_p, Kompozyty, 1, 2001, s. 64-67.
- [W-24] **Olszówka-Myalska A.**, Influence of sintering temperature on decohesion of Al-(Al₂O₃)_p composite modified with nickel, Inżynieria Materiałowa, 5, 2001, p. 683-686.
- [W-25] **Olszówka-Myalska A.**, Wpływ preparacji cząstek Al₂O₃ niklem na właściwości kompozytu Al-(Al₂O₃)_p, Kompozyty, 2, 2002, s. 199-203.
- [W-26] **Olszówka-Myalska A.**, Przeliorz R., Zastosowanie badań termicznych do opisu powstawania połączenia reaktywnego w kompozycie Al-(Al₂O₃)_{Ni}, Materiały IX Seminarium Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Śląska, 2001, s. 249-254.
- [W-27] **Olszówka-Myalska A.**, Study of Al-(Al₂O₃)_p composite interface modified with nickel, EMAS 2001, 7-th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Tampere, EMAS, 2001, p. 356.
- [W-28] **Olszówka-Myalska A.**, Interface of Al-(Al₂O₃)_p Composite Modified with Nickel, Microchimica Acta, 139, 2002, p. 119-123.
- [W-29] **Olszówka-Myalska A.**, The influence of nickel layer with nanosize grains on aluminium-ceramic interface structure, European Materials Research Society Fall Meeting, Warszawa, E-MRS, 2003, p. 234.
- [W-30] **Olszówka-Myalska A.**, The influence of nickel layer with nanosize grains on aluminium-ceramic interface structure, Solid State Phenomena, Bulk and Graded Nanometals, Trans Tech Publications Ltd, nr 3, 2004, p. 231-234.
- [W-31] Formanek B., Szopiński K., **Olszówka-Myalska A.**, Aluminiowe proszki utwardzane dyspersyjnie cząstkami Al₂O₃ i SiC otrzymywane metodą mechanicznego stopowania, 7-th International Scientific Conference AMTTE'98, Gliwice-Zakopane 1998, Politechnika Śląska, s. 169-172.

- [W-32] Formanek B., Szopiński K., **Olszówka-Myalska A.**, Kompozytowe proszki Al-A₂O₃ i Al-SiC otrzymywane metodą MA (Mechanical Alloying), III Seminarium KOMPOZYTY'98 – teoria i praktyka, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 1998, s. 115-123.
- [W-33] Formanek B., Maciejny A., Szopiński K., **Olszówka-Myalska A.**, Kompozytowe materiały proszkowe otrzymywane metodą mechanicznego stopowania, Inżynieria Materiałowa, 3-4, 1999, s. 137-143.
- [W-34] Szopiński K., Formanek B., **Olszówka-Myalska A.**, Berdej K., Strukturalny model kompozytowych proszków z osnową aluminiową otrzymywanych metodą mechanicznego stopowania, materiały konferencyjne VII Seminarium Naukowego Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Śląska, Katowice 1999, s. 383-388.
- [W-35] Formanek B., Szymański K., Babiak Z., **Olszówka-Myalska A.**, Berdej K., Pająk L. Mechanochemical synthesis of composite powders containing aluminide and aluminium oxide”, 8th Int. Scientific Conference Achievements in Mechanical and Materials Engineering, Gliwice-Rydzyna, Politechnika Śląska, 1999, p. 209-212.
- [W-36] **Olszówka-Myalska A.**, Śleziona J., Formanek B., Myalski J., Structure of bonding between composite powder and aluminium alloy formed during casting, 8th Int. Scientific Conference Achievements in Mechanical and Materials Engineering, Gliwice-Rydzyna, Politechnika Śląska, 1999, p. 437-442.
- [W-37] **Olszówka-Myalska A.**, Śleziona J., Formanek B., Myalski J., Wpływ modyfikacji powierzchniowej cząstek na strukturę kompozytów odlewanych AlMg4-(Al-Al₂O₃)_p, Inżynieria Materiałowa, 6, 2000, s. 379-382.
- [W-38] **Olszówka-Myalska A.**, Śleziona J., Formanek B., Myalski J., Struktura odlewów kompozytowych stop Al-(Al-Al₂O₃)_p, Materiały VII Seminarium Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Śląska 2000, s. 357-362.
- [W-39] **Olszówka-Myalska A.**, Śleziona J., Structure of Al-(Al₂O₃)_p sintered and cast composites produced from composite powders, Abstracts of Conference Microscopy of Composite Materials V, University of Oxford, Oxford 2000, p. 64.
- [W-40] **Olszówka-Myalska A.**, Szala J., Cwajna J., Characterization of reinforcement distribution in Al-(Al₂O₃)_p composites, Proceedings of International Conference Stereology in Materials Science STERMAT'2000, Kraków Fotobit, 2000, p. 291-300.
- [W-41] **Olszówka-Myalska A.**, Szala J., Cwajna J., Characterization of reinforcement distribution in Al-(Al₂O₃)_p composites obtained from composite powder, Materials Characterization, 46, 2001, p. 189-195.
- [W-42] **Olszówka-Myalska A.**, Szala J., Śleziona J., Formanek B., Myalski J., Influence of Al-Al₂O₃ composite powder on the matrix microstructure in composite casts, Materials Characterization, 49, 2002, p. 165-169.
- [W-43] **Olszówka-Myalska A.**, Formanek B., Maciejny A., Szopiński K., Microstructure of sinters produced from Al-Ni-Al₂O₃ composite powders, w Ceramics – Processing, Reability, Tribology and Wear, EUROMAT'99, Vol. 12 ed. Müller, WILEY-VCH, Weinheim, 2000, p. 94-98.
- [W-44] **Olszówka-Myalska A.**, Structure of reactive bonding formed in Al-(Al₂O₃,Ni)_p MMC, Abstracts of Conference Microscopy of Composite Materials V, University of Oxford, Oxford 2000, p. 63.
- [W-45] **Olszówka-Myalska A.**, Fazy z układu Al-Ni jako element struktury kompozytów z osnową aluminiową, Ogólnopolskie Sympozjum Naukowe – Stopy na osnowie faz międzymetalicznych, Politechnika Warszawska, Warszawa 2000, s. 79.
- [W-46] **Olszówka-Myalska A.**, Aluminidki niklu w kompozytach z osnową aluminiową, Inżynieria Materiałowa, 1, 2001, s. 57-62.
- [W-47] **Olszówka-Myalska A.**, Szala J., Cwajna J., Quantitative description of nickel aluminide structure evolution in Al-(Al₂O₃)_p composite, Inżynieria Materiałowa, 5, 2001, p. 687-690.
- [W-48] **Olszówka-Myalska A.**, Structure of nickel aluminide particle-aluminium matrix interface in hot pressed composite, XI Conference on Electron Microscopy of Solids, Kraków-Krynica 2002, Book of Abstracts, p. 132.
- [W-49] **Olszówka-Myalska A.**, Microstructural study of the aluminium/nickel aluminide interface formed in hot-pressed in situ composite, Materials Chemistry and Physics, 2003, p. 333-335.
- [W-50] **Olszówka-Myalska A.**, Nikiel jako prekursor cząstek aluminidków w kompozycie z osnową aluminiową, Archiwum Nauki o Materiałach, t. 23, nr 3, 2002, s. 235-246.
- [W-51] **Olszówka-Myalska A.**, Morphology of nickel aluminides in situ formed in aluminum matrix composites, EMAS 2003, 8-th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Kadyks 2003, p. 324.
- [W-52] **Olszówka-Myalska A.**, Microstructure of Nickel Aluminides Formed in Situ in Aluminium Matrix Composites, Microchimica Acta, nr 1-4, 2004, p. 133-137.
- [W-53] **Olszówka-Myalska A.**, Efekt Kirkendalla-Frenkla w kompozytach z osnową aluminiową zawierających aluminidki niklu, Kompozyty, 6, 2003, s. 88-91.
- [W-54] **Olszówka-Myalska A.**, Charakterystyka mikrostruktury cząstek aluminidku niklu powstałych in situ w odlewanych kompozycie z osnową aluminiową, Inżynieria Materiałowa, 1, 2004, s. 29-32.
- [W-55] **Olszówka-Myalska A.**, Konopka K., Przeliorz R., Wpływ temperatury prasowania na mikrostrukturę i wybrane właściwości kompozytu zawierającego aluminidki żelaza, Kompozyty, 12, 2004, s. 359-362.
- [W-56] **Olszówka-Myalska A.**, Szala J., Moskal G., Cwajna J., Mikrostruktura cząstek aluminidków żelaza powstałych in situ w kompozytach z osnową aluminiową, Inżynieria Materiałowa, 4, 2004, s. 756-760.
- [W-57] **Olszówka-Myalska A.**, Adamiec J., Konopka K., Moskal G., Przeliorz R., Microstructure of hot pressed aluminium matrix composite with iron aluminide particles, EUROMAT'2003, Lozanna 2003.
- [W-58] Śleziona J., Formanek B., **Olszówka-Myalska A.**, Wytwarzanie kompozytów na osnowie stopów aluminium zbrojonych dyspersyjnymi cząstkami ceramicznymi, Inżynieria Materiałowa, 3, 2002, s. 122-128.
- [W-59] Śleziona J., Formanek B., **Olszówka-Myalska A.**, Wprowadzanie dyspersyjnych cząstek ceramicznych do ciekłych stopów aluminium, Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji, 21, 2001, s. 177-183.
- [W-60] Śleziona J., **Olszówka-Myalska A.**, Formanek B., Myalski J., Structure of AlTiFe-Al₂O₃ composite preparing by in situ method, Materials Week, Monachium 2002.
- [W-61] Śleziona J., **Olszówka-Myalska A.**, Formanek B., Zastosowanie ilmenitu do wytwarzania kompozytów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Al-Fe i Al-Ti, Inżynieria Materiałowa, 4-5, 2003, s. 188-194.

Struktura połączenia między osnową aluminiową i cząstkami wzmacniającymi w kompozytach

Streszczenie

Mikrostruktura powierzchni rozdziału w kompozytach decyduje o ich właściwościach. W rozprawie skoncentrowano się na zagadnieniach kształtowania mikrostruktury połączenia osnowa-cząstka w kompozytach z osnową aluminiową wytworzonych metodami odlewniczymi i metalurgii proszków.

Przedstawiono, na podstawie studiów literaturowych i doświadczeń własnych, wpływ procesów wytwarzania kompozytu na mikrostrukturę kompozytów. Omówiono wpływ technologii odlewania i metalurgii proszków oraz metody modyfikacji składu chemicznego osnowy i przygotowania powierzchni cząstek. Przedstawiono klasyfikację połączeń metal-zbrojenie oraz krytyczny opis metod charakterystyki powierzchni rozdziału w kompozytach.

Na podstawie przygotowanego eksperymentu, umożliwiającego analizę zależności mikrostruktury powierzchni rozdziału od technologii wytwarzania, przedstawiono charakterystykę mikrostruktury połączenia osnowa aluminiowa-cząstka ceramiczna oraz osnowa aluminiowa-aluminidek niklu w materiałach otrzymanych metodami odlewniczymi i metalurgii proszków. Do opisu mikrostruktury zastosowano techniki SEM, TEM, EPMA i SAED.

W rozprawie przedstawiono autorskie modele mikrostruktury połączenia osnowa aluminiowa-cząstka ceramiczna oraz sekwencje jej zmian. Dla kompozytów odlewanych Al-SiC i Al-SiC modele dotyczą wpływu długotrwałego wygrzewania materiału. Zaproponowano model nieregularnego wzrostu strefy produktów oddziaływania Al-SiC związany z nieregularnym wzrostem fazy Al_4C_3 oraz model regularnego wzrostu strefy produktów oddziaływania Al- Al_2O_3 związany ze wzrostem spinelu Al_2MgO_4 . Dla kompozytów Al- Al_2O_3 otrzymanych metodą prasowania na gorąco proszków modele strukturalne opisują wpływ temperatury prasowania oraz zastosowania powłoki niklu na cząstkach.

Opisano wpływ temperatury prasowania na morfologię cząstek aluminidków niklu powstałych *in situ* z proszku niklu. Wykazano możliwość zdefektowania powierzchni rozdziału aluminium-aluminidek niklu w wyniku efektu Kirkendalla. Scharakteryzowano wpływ proszku kompozytowego $(Al-Al_2O_3)_{cp}$ na mikrostrukturę kompozytu odlewane go i prasowanego na gorąco.

Zaprezentowano charakterystykę dekohezji połączeń aluminium-cząstka, która stanowi rozszerzenie modelu Evansa i Dalgleisha opracowanego dla połączeń płaskich. Opisano zachowanie się cząstek ceramicznych i aluminidkowych podczas pęknięcia kompozytów. Charakterystyka ta stanowi uzupełnienie modelu Tonga i Ravichandrana opracowanego dla ceramicznych cząstek kulistych.

W rozprawie wykazano, że mikrostruktura połączenia osnowa-cząstka w kompozycie otrzymanym z takich samych komponentów wyjściowych może być zróżnicowana. Zróżnicowanie to dotyczy materiałów otrzymanych różnymi metodami, tymi samymi metodami przy różnych parametrach, jak i różnych mikroobszarów tego samego materiału.

Structure of interface between aluminium matrix and reinforcement particles in composites

Abstract

The properties of composite materials depend on the interface microstructure. The dissertation focuses on the problems concerning formation of matrix-particle interface microstructure in aluminium matrix composites obtained by means of casting and powder metallurgy methods.

The influence of the composite formation processes on composites microstructure was presented on the basis of literature and own experiments. The influence of casting technology and powder metallurgy methods as well as modification of matrix chemical composition and surface preparation of particles methods were described. The classification of metal-reinforcement interfaces and the critical description of interface characterization methods were presented.

On the basis of a special experiment allowing for the analysis of relationships between interface microstructure and formation technology, the characteristics of aluminium matrix-ceramic particles microstructure and aluminum matrix-nickel aluminide composites microstructure obtained by casting and hot pressing were provided. SEM, TEM, EPMA and SAED methods were used for the microstructure characterization.

The author's models of aluminium matrix-ceramic particle interface microstructure and sequences of their changes were presented in the dissertation. The models developed for Al-SiC and Al-Al₂O₃ composites present the influence of prolonged heating on the growth of the zone of interaction products. The irregular model of zone growth considered with Al₄C₃ irregular growth was proposed for Al-SiC composite and the regular model of zone growth considered with Al₂MgO₄ spinel formation was proposed for Al-Al₂O₃. The structural models of interface microstructure in hot pressed Al-Al₂O₃ composites describe the influence of hot pressing temperature and nickel coating for ceramic particles.

The influence of pressing temperature on *in situ* formed nickel aluminides morphology was shown. The possibility of the presence of interface defects considered with Kirkendall effect was proved. The influence of composite powder (Al-Al₂O₃)_{cp} on microstructure of composites obtained by casting and hot pressing was characterised.

The characteristic of decohesion of aluminium-particle interface was presented. It constitutes an extension of a model developed by Evans and Dalgleish for the layered systems. The damage of ceramic and nickel aluminides particles during composites fracture was described. This characteristic is an extension of the Tong and Ravichandran model for globular ceramic particles.

In the dissertation, it was proved that differences between the interface matrix-particle composite microstructures formed from the same components may occur. The differences can be observed in materials obtained by different methods, by the same methods but with different parameters and in the same composite in different places.

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
<http://loki.polsl.pl/wydawnictwo>

Sprzedaż i Marketing
Tel. (032)237-18-48
[Wydawnictwo mark@polsl.pl](mailto:Wydawnictwo_mark@polsl.pl)

Nakład 100+50. Ark. wyd. 8,5. Ark. druk. 7,5

Druk i oprawa
DjaF, 30-092 Kraków, ul. Kmiotowicza 1

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P.3353/04/70

Druk. Drukarnia Gliwice, ul. Zarywalska 27, tel. 230 48 80

PL ISSN 0324-802X