



**WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ W GLIWICACH
KATEDRA SPAWALNICTWA**

PRACA DOKTORSKA

Temat: Zwilżanie klasycznych oraz nanostrukturalnych materiałów węglowych przez ciekłe metale

WYKONAŁ: MGR INŻ. MAREK BURDA

PROMOTOR:
dr hab. inż. ANDRZEJ GRUSZCZYK,
prof.nzw.w Pol.Śl.

GLIWICE 2013

I. STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono przebieg badań zwilżania klasycznych jak i nanostrukturalnych materiałów węglowych przez ciekłe metale oraz stopy ze szczególnym uwzględnieniem wpływu pierwiastków stopowych, wybranych z grupy metali przejściowych.

W pierwszej kolejności, wykorzystując procesy chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD oraz FC-CVD, przeprowadzono syntezę nanorurek węglowych w postaci mat o prostopadłej orientacji uporządkowanych MWCNTs względem podłoża, filmów o orientacji równoległej do podłoża, a także włókien kondensowanych bezpośrednio w trakcie syntezy w pionowym reaktorze CVD. Wybór formy syntezowanego materiału podyktowano jego przydatnością do dalszych badań.

Dzięki syntezie mat oraz filmów o odmiennej orientacji uporządkowanych CNTs względem podłoża, oraz wykorzystaniu metody Owensa-Wendta, określono energię powierzchniową płaszczyzn odpowiadających zakończeniom jak i ścianom uporządkowanych nanorurek węglowych. Wynik badań porównano z energią powierzchniową bloku grafitu pirolitycznego HOPG, w płaszczyznach odpowiadających powierzchni oraz krawędziom warstw grafenowych. W dalszej kolejności określono stabilność termiczną nanorurek jak i włókien węglowych w powietrzu a także opracowano eksperyment umożliwiający wyznaczenie zależności zakresu reakcji chemicznych od cykli cieplnych spawania jak i składu chemicznego ciekłego stopu.

Na podstawie wykonanych badań wykazano, że podstawowym utrudnieniem w zwilżaniu klasycznych jak i nanostrukturalnych materiałów węglowych przez wysokotopliwe metale oraz ich stopy jest konieczność nagrzania materiału do temperatury przekraczającej temperaturę jego utleniania a także ryzyko niekontrolowanej reakcji ze składnikami stopu aktywnymi względem węgla.

W celu ustalenia warunków zapewniających zwilżenie (przez ciekłe metale) klasycznych jak i nanostrukturalnych materiałów węglowych w zakresie ich stabilności termicznej w powietrzu, przeprowadzono analizę niskotopliwych stopów na osnowie cyny z dodatkiem pierwiastków stopowych, wybranych z grupy metali przejściowych. Opierając się na zdolności silnej interakcji metali przejściowych z węglem, oraz ich aktywności względem węgla w analizowanej osnowie, zaprojektowano oraz wykonano serię stopów w układzie

Sn-X oraz SnAgCu-X (gdzie X stanowi Ti, Cr oraz Ni), a także opracowano metodę lutowania umożliwiającą łączenie klasycznych jak i nanostrukturalnych materiałów węglowych bez konieczności stosowania topników oraz atmosfer ochronnych.

II. ABSTRACT

This dissertation presents the results of the research on wetting of classic and nanostructural carbon materials by liquid metals and metal alloys with particular emphasis on the role of alloying elements selected from transition metal group.

First, carbon nanotubes (CNTs) were synthesised using chemical vapour deposition (CVD) and floating catalyst CVD (FC—CVD) processes. Material was synthesised in the form of vertically aligned multiwalled carbon nanotube (MWCNTs) carpets, horizontally aligned MWCNTs films, and CNTs fibres densified during the FC-CVD synthesis process. The choice of a type of the synthesized material was dictated by its suitability for further research.

Wendt-Owens method, CNT carpets and films have been used to calculate surface free energy of planes corresponding to ends and walls of aligned carbon nanotubes. Thanks to the synthesis of CNT carpets and films with varying orientation of ordered CNTs with regard to the substrate, and the use of Owens-Wendt method, the surface energy of the planes corresponding to the endings as well as walls of ordered CNTs was determined. Test results have been compared to the surface free energy of highly oriented pyrolytic graphite block (HOPG), in planes corresponding to the surfaces and edges of the graphene layers. Next, thermal stability of carbon nanotubes and carbon fibres in air was determined. Finally, the dependence of the range of chemical reactions on the welding thermal cycles and chemical composition of liquid alloy was defined, with the aid of a purpose-designed experiment.

Based on the performed research it was shown that the main difficulty in the wetting of the classic and nanostructural carbon materials by high-melting metals and metal alloys is the necessity of using temperatures higher than the oxidation temperature of the carbon materials and the risk of uncontrolled chemical reactions active components of the alloy with welded carbon.

In order to enable wetting of classic and nanostructural carbon materials by liquid metals, in the range of their thermal stability in air, an analysis of tin-based low-melting

alloys with the addition of alloying elements selected from the transition metals was performed. Taking into consideration the ability of strong interaction between transition metals and carbon materials and their activity towards carbon in the tin-based matrix, series of Sn-X and SnAgCu-X alloys (where X is Ti, Cr and Ni) was designed and manufactured. Additionally, the soldering method enabling the joining classic and nanostructural carbon materials without using fluxes and controlled gas atmospheres has been developed.