

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

STANISŁAW SERKOWSKI

**KSZTAŁTOWANIE STRUKTURY I WŁASNOŚCI
KIERUNKOWO KRYSTALIZOWANYCH EUTEKTYK
TLENEK-METAL W UKŁADACH $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Cr - Mo$**



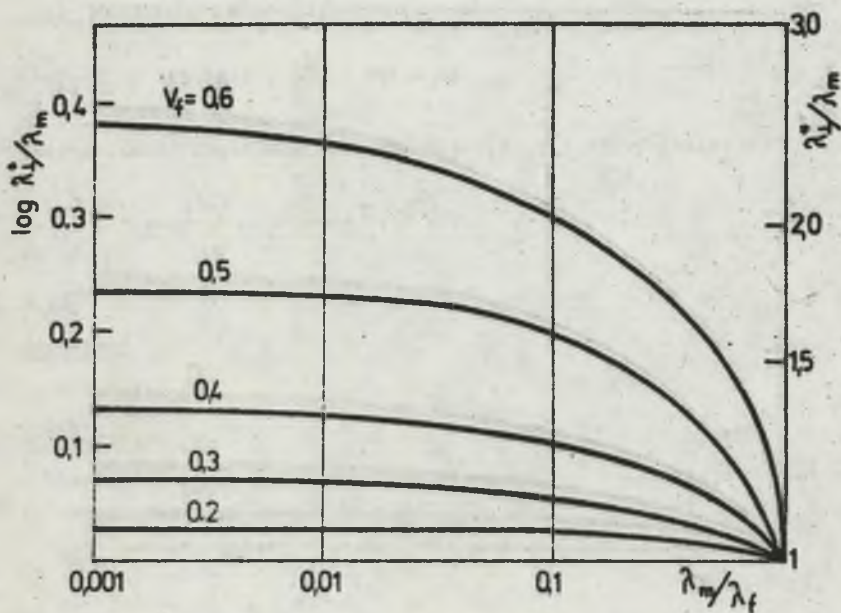
P. 3353 / 89

HUTNICTWO

**Z. 34
GLIWICE
1989**

ERRATA

| str. | jest | powinno być |
|---------|------------------------------|-------------------------------|
| 57 | rys. 27 | zdjęcia z rys. 28 |
| 57 | rys. 28 | zdjęcia z rys. 27 |
| 72 (28) | $r \leq x \leq a_x$ | $r < x \leq a_x$ |
| 72 (29) | $(1-1/LA...$ | $(1+1/LA...$ |
| 73 | rys. 45 | wykres dołączony w erracie |
| 74 (31) | $\lambda_r V - \lambda_m...$ | $\lambda_r V + \lambda_m...$ |



OPINIODAWCY

Prof. zw. dr inż. Franciszek Nadachowski
Prof. dr inż. Stanisław Pawłowski

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Jan Węgrzyn
REDAKTOR DZIAŁU — Doc. dr inż. Izabella Hyla
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Stinzing

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Mgr Roma Łoś

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 150+85 Ark. wyd. 7,38 Ark. druk 6,75 Papier offset. kl. III 70x100. 70g
Oddano do druku 16.11.88 Podpis. do druku 28.12.88 Druk ukończ. w styczniu 1989
Zam. 815/88 C-24 Cena zł 146.—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

P58/89

SPIS TREŚCI

| | Str. |
|---|------|
| 1. WSTĘP | 11 |
| 2. STUDIUM LITERATURY | 13 |
| 2.1. Kompozyty o osnowie ceramicznej zbrojone włóknami metalowymi - aktualny stan i perspektywy rozwoju | 13 |
| 2.2. Teoretyczne podstawy kierunkowej krystalizacji stopów eutektycznych | 16 |
| 2.3. Metody kierunkowej krystalizacji stopów eutektycznych | 26 |
| 2.4. Układy równowag fazowych w systemach tlenek - metal | 28 |
| 2.5. Eutektyczne kompozyty tlenek - metal | 32 |
| 3. ANALIZA DANYCH LITERATUROWYCH - ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY | 36 |
| 4. BADANIA WŁASNE | 39 |
| 4.1. Cel i program badań | 39 |
| 4.2. Dobór i charakterystyka materiałów | 39 |
| 4.3. Kierunkowa krystalizacja eutektyk tlenek - metal | 40 |
| 4.3.1. Wybór metodyki | 40 |
| 4.3.2. Konstrukcja i budowa stanowiska do kierunkowej krystalizacji | 40 |
| 4.3.3. Przygotowanie materiałów do badań | 42 |
| 4.3.4. Dobór atmosfery | 43 |
| 4.3.5. Ustalenie parametrów procesu kierunkowej krystalizacji wybranych eutektyk - badania układu Cr_2O_3 -Mo .. | 47 |
| 4.4. Charakterystyka mikrostruktury kierunkowo krystalizowanych eutektyk - wpływ szybkości krystalizacji | 50 |
| 4.5. Własności mechaniczne | 58 |
| 4.5.1. Wytrzymałość na zginanie | 58 |
| 4.5.2. Energia pęknięcia | 60 |
| 4.5.3. Mikrotwardość kierunkowo krystalizowanej eutektyki Cr_2O_3 -Cr | 61 |
| 4.5.4. Charakterystyka własności mechanicznych kierunkowo krystalizowanych eutektyk tlenek - metal i możliwości ich optymalizacji | 62 |
| 4.6. Własności cieplne | 70 |
| 4.7. Własności elektryczne | 76 |
| 4.8. Odporność na utlenianie | 80 |

| | Str. |
|--|------|
| 5. MOŻLIWOŚCI I KIERUNKI PRAKTYCZNYCH ZASTOSOWAŃ EUTEKTYCZNYCH KOMPOZYTÓW TLENEK - METAL | 84 |
| 5.1. Modyfikacja składu i procesu wytwarzania kompozytów eutektycznych tlenek - metal | 84 |
| 5.1.1. Modyfikacja składu eutektyk tlenek - metal | 84 |
| 5.1.2. Modyfikacja techniki kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal | 85 |
| 5.1.3. Spiekanie pod ciśnieniem eutektyki tlenek - metal . | 89 |
| 5.2. Kierunki praktycznych zastosowań kompozytów eutektycznych tlenek - metal | 91 |
| 6. ANALIZA WYNIKÓW | 93 |
| 7. WNIOSKI | 97 |
| 8. LITERATURA | 99 |
| STRESZCZENIA | 103 |

Str.

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| 1. ВСТУПЛЕНИЕ | 11 |
| 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 13 |
| 2.1. Композиты на керамической основе с металлическими волокнами - Настоящее состояние и перспективы развития | 13 |
| 2.2. Теоретические основы направленной кристаллизации эвтектических композитов | 16 |
| 2.3. Методы направленной кристаллизации эвтектических композитов. | 26 |
| 2.4. Системы фазовых равновесий в парах окись - металл | 28 |
| 2.5. Эвтектические композиты окись - металл | 32 |
| 3. АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ - ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ И ТЕЗИС РАБОТЫ | 36 |
| 4. СОБСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ | 39 |
| 4.1. Цель и программа исследований | 39 |
| 4.2. Подбор и характеристика материалов | 39 |
| 4.3. Направленная кристаллизация эвтектик окись - металл | 40 |
| 4.3.1. Выбор методики | 40 |
| 4.3.2. Конструкция и построение стенда для исследования направленной кристаллизации | 40 |
| 4.3.3. Подготовка материала для исследований | 42 |
| 4.3.4. Выбор атмосферы | 43 |
| 4.3.5. Определение параметров процесса направленной кристаллизации избранных эвтектик - исследование системы Cr_2O_3 -Mo | 47 |
| 4.4. Характеристика структуры направленно кристаллизованных эвтектик - влияние скорости кристаллизации | 50 |
| 4.5. Механические свойства | 58 |
| 4.5.1. Сопротивление на изгиб | 58 |
| 4.5.2. Энергия растрескивания | 60 |
| 4.5.3. Микротвердость направленно кристаллизованных эвтектик Cr_2O_3 -Cr | 61 |
| 4.5.4. Характеристика механических свойств направленно кристаллизованных эвтектик окись - металл и возможности их оптимизации | 62 |
| 4.6. Тепловые свойства | 70 |
| 4.7. Электрические свойства | 76 |
| 4.8. Сопротивление на окисление | 80 |

Стр.

| | Стр. |
|--|------|
| 5. ВОЗМОЖНОСТИ И НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ОКИСЬ-МЕТАЛЛ | 84 |
| 5.1. Модификация состава и процесса получения эвтектических композитов окись - металл | 84 |
| 5.1.1. Модификация состава эвтектик окись - металл | 84 |
| 5.1.2. Модификация техники направленной кристаллизации эвтектик окись - металл | 85 |
| 5.1.3. Спекание под давлением эвтектики окись - металл | 89 |
| 5.2. Направления практических применений эвтектических композитов окись - металл | 91 |
| 6. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ | 93 |
| 7. ВЫВОДЫ | 97 |
| 8. ЛИТЕРАТУРА | 99 |
| СОДЕРЖАНИЯ | 103 |

CONTENTS

| | Page |
|--|------|
| 1. INTRODUCTION | 11 |
| 2. LITERATURE SURVEY | 13 |
| 2.1. Metal fibres reinforced ceramic composites - state of arts and perspectives | 13 |
| 2.2. Principles of directional solidification of eutectics | 16 |
| 2.3. Methods of directional solidification | 26 |
| 2.4. Phase diagrams in metal oxide - metal systems | 28 |
| 2.5. Metal oxide - metal eutectic composites | 32 |
| 3. ASSUMPTIONS AND THESIS - ANALYSIS OF LITERATURE | 36 |
| 4. EXPERIMENTAL PROCEDURE | 39 |
| 4.1. Purpose and program of investigation | 39 |
| 4.2. Starting materials - characterisation | 39 |
| 4.3. Directional solidification of metal oxide - metal eutectics | 40 |
| 4.3.1. Processing methods | 40 |
| 4.3.2. Equipment for directional solidification | 40 |
| 4.3.3. Preparing of starting materials | 42 |
| 4.3.4. Choice of atmosphere | 43 |
| 4.3.5. Directional solidification conditions of chosen eutectics - Cr ₂ O ₃ -Mo system examination | 47 |
| 4.4. Characterisation of microstructure directionally solidified eutectics - effect of growth rate | 50 |
| 4.5. Mechanical properties | 58 |
| 4.5.1. Flexural strength | 58 |
| 4.5.2. Fracture energy | 60 |
| 4.5.3. Microhardness of directionally solidified Cr ₂ O ₃ -Cr eutectic | 61 |
| 4.5.4. Possibilities of mechanical properties improvement | 62 |
| 4.6. Heat properties | 70 |
| 4.7. Electrical properties | 76 |
| 4.8. Oxidation resistance | 80 |
| 5. POSSIBILITY OF APPLICATION | 84 |
| 5.1. Composition and production modification of eutectic composites | 84 |

| | Page |
|---|------|
| 5.1.1. Modification of composition | 84 |
| 5.1.2. Modification of process technique | 85 |
| 5.1.3. Hot-pressed eutectic material | 89 |
| 5.2. Potential uses of directionally solidified metal oxide-metal eutectics | 91 |
| 6. DISCUSSION | 93 |
| 7. CONCLUSION | 97 |
| 8. REFERENCES | 99 |
| SUMMARIES | 103 |

WYKAZ OZNACZEŃ

- † - energia powierzchniowa, J/m^2
- ε - odkształcenie
- ⊖ - kąt zwilżania, deg
- λ - odległość międzyfazowa, m
- λ - współczynnik przewodzenia ciepła, W/mK
- ρ - oporność właściwa, om·m
- σ - wytrzymałość na rozciąganie, N/m^2
- τ - wytrzymałość na ścinanie, N/m^2
- c - stężenie, mol^{-1}
- d - średnica, m
- D - współczynnik dyfuzji, m^2/s
- E - moduł sprężystości, N/m^2
- G - energia swobodna, J/mol
- H - entalpia, J/mol
- L - ciepło krystalizacji, J/m^3
- l - długość, m
- m - współczynnik kierunkowy linii likwidus, K/ułamek mol
- p - ciśnienie parcjalne, N/m^2
- Q - ciepło reakcji, J/mol
- r - promień, m
- R - szybkość przesuwu próbki w czasie kierunkowej krystalizacji, m/s
- R - opór elektryczny, om
- R_d - praca zerwania granicy włókno-osnowa, J
- R_p - praca wyciągania włókna, J
- R* - efektywna energia pęknięcia, J/m^2
- S - entropia, J/Kmol
- T - temperatura, K
- v - szybkość wzrostu, m/s
- V - udział objętościowy

INDEKSY

| | | |
|----------|-------------------------------------|----|
| α | - faza α | 24 |
| β | - faza β | 25 |
| m | - osnowa kompozytu | 26 |
| f | - włókno | 27 |
| l | - ciecz | 28 |
| s | - ciało stałe | 29 |
| e | - eutektyka | 30 |
| śr | - wartość średnia | 31 |
| sk | - wartość skorygowana | 32 |
| | - równoległe do włókien zbrojących | 33 |
| ⊥ | - prostopadle do włókien zbrojących | 34 |
| * | - wartość efektywna | 35 |

1. WSTĘP

Tworzywa kompozytowe - w tym tworzywa zbrojone włóknami - na trwałe weszły do wielu praktycznych zastosowań. Stosując jako kryterium ich podziału rodzaj osnowy, można wyróżnić trzy zasadnicze grupy: kompozyty o osnowach z tworzyw sztucznych, metali i ceramiki,

Tworzywa kompozytowe o osnowie ceramicznej stanowią najmłodszą rodzinę tworzyw złożonych, gdyż poważniejsze zainteresowanie nimi przypada na ostatnie kilkanaście lat. To zainteresowanie wynika zarówno z ich potencjalnych własności, jak i też z postępu technologicznego w zakresie wytwarzania i stosowania innych typów kompozytów. W wielu bowiem ważnych zastosowaniach chemiczna odporność i dopuszczalne temperatury pracy kompozytów o osnowach metalicznych stanowią dla nich barierę, którą z powodzeniem mogą pokonać jedynie kompozyty o osnowie ceramicznej.

Szczególne zainteresowanie i szybki rozwój badań nad tworzywami i kompozytami ceramicznymi obserwuje się w ostatnich latach w aspekcie budowy nowej generacji silników spalinowych i turbin gazowych. Tworzywa ceramiczne rano pod uwagę w tych zastosowaniach wyodrębniono w osobną grupę, określaną jako ceramika inżynierska. Uruchomienie specjalnych rządowych programów badawczych w USA, Japonii, RFN i Wielkiej Brytanii przyniosło w ostatnich latach lawinowy postęp technologiczny w tej dziedzinie i chociaż dotyczy on głównie tworzyw na bazie Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC i Si_3N_4 , dużo uwagi poświęca się tworzywom kompozytowym, w tym ceramice zbrojonej włóknami metalowymi.

W tej grupie tworzyw eutektyczne kompozyty typu tlenek-metal zajmują szczególne miejsce. Jako kompozyty "in situ", łączące w sobie zalety ceramicznej osnowy i monokrystalicznych regularnie rozmieszczonych włókien metali wysoko topliwych, stanowią niezwykle interesujący materiał do stosowania w wielu dziedzinach techniki. I chociaż zainteresowanie tymi tworzywami datuje się od około 15 lat, to ukazujące się w literaturze technicznej publikacje na ten temat podają jedynie fragmentaryczne dane, które nie dają podstaw do pełnej oceny własności tych nowych tworzyw.

Praca obejmuje wybrane zagadnienia badawcze dotyczące problematyki kształtowania struktury i oceny własności kierunkowo krystalizowanych eutektyk tlenek-metal w układach $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Cr - Mo$. W szczególności obejmuje badania wpływu szybkości krystalizacji kierunkowej tych eutektyk na mikrostrukturę i własności mechaniczne, cieplne i elektryczne oraz wpływu własności faz składowych eutektyki na użytkowe cechy kompozytu. Zwrócono uwagę na zarysowanie zakresu i możliwości kształtowania zespołu własności kompozytów eutektycznych tego typu przez

wybór odpowiednich składników eutektyki i sterowanie kierunkową krystalizacją. Wykazano, że w ten sposób można uzyskiwać tworzywo o bardzo wysokiej odporności na utlenianie, w pewnym zakresie kształtować wartość energii pęknięcia czy też anizotropii przewodnictwa cieplnego i elektrycznego. Analiza uzyskanych wyników i zależności umożliwiła sformułowanie nowych, oryginalnych koncepcji materiałowych - jak np. hybrydowy kompozyt $(Al, Cr)_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)-Cr$ - i technologicznych, do których można zaliczyć koncepcję wykorzystania swobodnie krystalizowanej eutektyki do otrzymywania tworzywa kompozytowego na drodze spiekania, czy też sposób przygotowania materiału wyjściowego do kierunkowej krystalizacji, umożliwiający bezpośrednie indukcyjne ogrzewanie.

Osiągnięte wyniki w znacznym stopniu rozszerzają dostępną w literaturze przedmiotu wiedzę o technologii otrzymywania i własnościach tych tworzyw, a opracowane modyfikacje techniki ich wytwarzania stwarzają możliwości intensyfikacji badań w tej dziedzinie.

2. STUDIUM LITERATURY

2.1. Kompozyty o osnowie ceramicznej zbrojone włóknami metalowymi - aktualny stan i perspektywy rozwoju

W ostatnich latach obserwuje się wzrastające zapotrzebowanie na materiały o wysokich parametrach mechanicznych, elektrycznych, cieplnych itp. do szerokiego zakresu zastosowań. Szczególną uwagę poświęca się materiałom mogącym pracować w wysokich temperaturach, w których stosowane dotychczas konwencjonalne stopy metali utwardzane dyspersyjnie są nietrwałe termicznie na skutek przemian strukturalnych bądź też nie są w stanie oprzeć się działaniom korozyjnym. W tych warunkach również kompozyty o osnowie metalicznej wzmocnione włóknami ceramicznymi lub metalicznymi ulegają degradacji cieplnej, zwłaszcza w warunkach cyklicznych zmian temperatury.

W przeciwieństwie do nich wiele materiałów ceramicznych wykazuje względnie wysoką wytrzymałość i trwałość w wysokich temperaturach, co w połączeniu z niską gęstością i chemiczną odpornością stanowi o ich atrakcyjności. Szerokie zastosowanie tworzyw ceramicznych ogranicza jednak ich naturalna kruchość i brak odporności na wstrząsy cieplne.

Plastyczność, czyli zdolność materiału do równomiernego plastycznego odkształcenia ponad pewien makroskopowy zakres przy temperaturach poniżej dostrzegalnej samodyfuzji, jest głównie określona stopniem swobody poślizgu w sieci krystalicznej. W kowalencyjnych sieciach tworzyw ceramicznych plastyczne zachowanie można obserwować tylko w wysokich temperaturach, kiedy uaktywnione zostają dodatkowe układy poślizgu. W niskich temperaturach plastyczność ceramiki jest tak mała, że tworzywa te pękają prawie zawsze w sprężystym zakresie próby rozciągania. Najefektywniejszym sposobem poprawy plastyczności ceramiki jest wbudowanie możliwie wielu, wzajemnie się uzupełniających, absorberów energii niszczącej, którymi mogą być: cząsteczki lub włókna ceramiczne i metalowe, a także granice kryształów, pory i rysy. Uzyskana w ten sposób poprawa plastyczności jest wynikiem działania całego zespołu mechanizmów absorpcji energii przełomu [1, 2].

Możliwe mechanizmy poprawy plastyczności ceramiki

A. Tworzenie nowych powierzchni

- plastyczne odkształcenie na ostrzu rysy,
- tworzenie i powiększanie mikrorys,
- oddzielanie drugiej fazy,
- tworzenie bocznych rys (zwielokrotnienie przełomu).

B. Plastyczne odkształcenie drugiej fazy

- gięcie, przewężanie i zrywanie włókien zbrojących,
- odkształcenie cząstek zbrojących,

C. Tarcie

- powiększanie przekroju,
- powierzchnie graniczne.

D. Elastyczne sprężanie

- pochłanianie "ujemnej" energii sprężystej.

Różny jest wpływ tych poszczególnych mechanizmów na końcowy efekt poprawy plastyczności ceramiki. W świetle dotychczasowych opracowań tworzenie i powiększanie mikrorys oraz odkształcanie drugiej fazy są szczególnie skuteczne.

Tworzenie kompozytowych struktur ceramika-włókna metalowe jest jednym z efektywniejszych sposobów podwyższenia odporności ceramiki na działanie udarów mechanicznych i cieplnych.

Jakkolwiek pierwszy patent na wytwarzanie tego typu materiału zgłoszono w Niemczech w 1927 roku (tlenek glinu zbrojony drutami metali wysokotopliwych) [3], rozwój badań nad kompozytami ceramika - włókna metalowe zauważyła się dopiero pod koniec lat sześćdziesiątych.

Krótką charakterystykę aktualnego stanu zaawansowania badań nad tymi materiałami i ich praktycznego wykorzystania przedstawiono w tab. 1-3 (przegląd danych od 1970 roku).

Przegląd ten daje obraz małego jeszcze stopnia zaawansowania badań nad kompozytami ceramika - włókno metalowe w porównaniu z takimi tworzywami, jak kompozyty o osnowach metalowych lub z tworzyw sztucznych czy też kompozytów węgiel - węgiel.

Postęp techniczny wymusza w ostatnich latach zainteresowanie kompozytami o osnowie ceramicznej. Jak wynika to z danych Departamentu Obrony USA [38], poważniejsze nakłady finansowe na badania kompozytów o osnowach ceramicznych zaczęto przeznaczać w USA dopiero w 1982 roku (rys. 1).

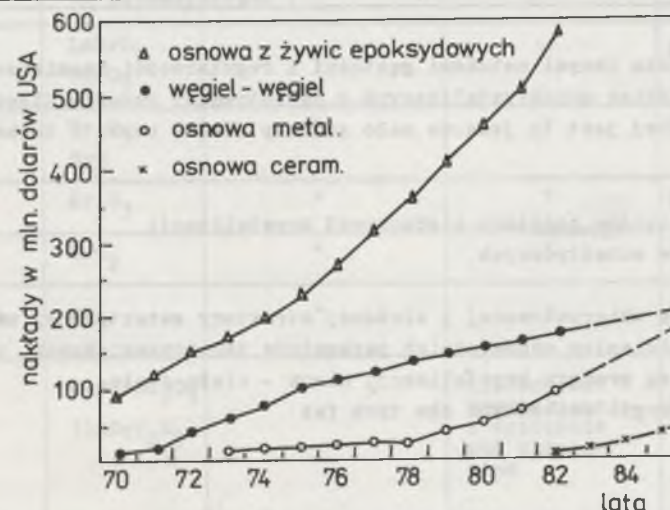
W najbliższych latach należy się więc spodziewać szybkiego rozwoju badań nad kompozytami o osnowie ceramicznej. Inżynieria materiałowa daje teoretyczne podstawy przewidywania własności kompozytów łączących cechy ceramicznej osnowy i metalicznego włókna, jednakże trudności technologiczne związane z wytwarzaniem tych materiałów, mała dostępność odpowiednich włókien zbrojących stanowią wciąż jeszcze barierę szerokiego ich wykorzystania. Przeglądowe prace R.W. Rice [39-40] wskazują, jak ogromne trudności są jeszcze do pokonania szczególnie w zakresie orientacji włókien w tworzywie kompozytowym i właściwego zagęszczenia osnowy ceramicznej.

Te problemy powodują rosnące zainteresowanie kompozytami "in situ", a wśród nich kompozytami eutektycznymi. Technika kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal umożliwia uzyskiwanie kompozytów o niemożli-

Tabela 1

Przegląd opatentowanych sposobów wytwarzania i zastosowania kompozytów ceramika - włókna metalowe

| Włókna | Osnowa | Zastosowanie lub zakres badań | Metoda wytwarzania | Autor / Firma |
|------------------|--|---|---|----------------|
| Stal Stopy Al | Al ₂ O ₃ SiO ₂ | rury wydechowe silników | natrysk plazmowy | TOYOTA [4] |
| W, Mo | stab. HfO ₂ | wykładzina dysz raketowych | spiekanie pod ciśnieniem | Fletcher [5] |
| W, Mo | HfO ₂ , ZrO ₂ Y ₂ O ₃ | odporność cieplna | spiekanie pod ciśnieniem | Szewczenko [6] |
| W | MgO | udarność | spiekanie pod ciśnieniem | Karpinos [7] |
| Ni, Fe, Co | MgO | wytrzymałość i odporność na pękanie | spiekanie pod ciśnieniem | Hing [8] |
| Cu, Be | Be ₄ B Be ₂ B | materiał kulo-odporny | spiekanie pod ciśnieniem, natrysk plazmowy i pyroliza | US ARMY [9] |
| Ta, W | Si ₃ N ₄ | turbiny gazowe | spiekanie pod ciśnieniem | UAC [10-11] |
| W, Mo | Si ₃ N ₄ | odporność chemiczna, odporność na pękanie, wytrzymałość | plamieniowy natrysk krzemu i wypalanie w atmosferze azotu | NRDC [12] |



Rys. 1. Ogólne nakłady na badania tworzyw kompozytowych w USA [38]
Fig. 1. Total costs of composites materials investigations in USA [38]

Tabela 2

Przeгляд opatentowanych sposobów wytwarzania i zastosowania kompozytów ceramika - włókna metalowe

| Włókna | Osnowa | Zastosowanie lub zakres badań | Metoda wytwarzania | Autor/Firma |
|------------------------------------|---|---|---|--------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Mo, W, Ta | Sialon Si ₃ N ₄ Si ₃ N ₄ -C | struktury zbrojone w trzech kierunkach x, y i z | spiekane pod ciśnieniem | AVCO [13-14] |
| Ta | TaC | odporność na szoki termiczne | " | US AEC [15] |
| W, W-Re | TaC | wykładziny dysz rakietowych odporność na szoki termiczne | " | Fletcher [16] |
| Nb | MOS ₂ | elementy grzejne | " | Flitzer [17] |
| W, Mo stale specjalne i węglowe | szkło szkło kryształizowane | wysoki moduł Younga wysoka wytrzymałość i udarność | nakładanie powłok szklanych na włókna i spiekanie | OWENS CORNING [18] |
| Stal | szkło ołowiowe | filtry radiacyjne, ekrany podczerwieni, rury | spiekane pod ciśnieniem i próżniowa impregnacja | OWENS CORNING [19] |
| W | UO ₂ | elektronika | kierunkowa krystalizacja | Clark [20] |

wej do uzyskania innymi metodami gęstości i regularności rozmieszczenia metalowych włókien monokrystalicznych o ogniotrwałej osnowie tlenkowej. W chwili obecnej jest to jeszcze mało zbadany obszar nauki i techniki.

2.2. Teoretyczne podstawy kierunkowej krystalizacji stopów eutektycznych

Powstawanie ukierunkowanej i złożonej struktury eutektycznej uwarunkowane jest spełnieniem odpowiednich parametrów termodynamicznych, określających przebieg procesu krystalizacji ciecz - ciało stałe.

Równość energii swobodnych obu tych faz

$$G_1 = G_2 \quad (1)$$

wyznacza temperaturę krzepnięcia, jak również określa zmianę uporządkowania, której miarą jest przyrost entropii (ΔS).

Tabela 3

Zestawienie ważniejszych publikacji na temat wytwarzania i własności kompozytów ceramika - włókna metalowe

| Włókno | Osnowa | Badane własności | Metoda wytwarzania | Autor |
|-------------|--|--|--|---------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Stal | FeO | odporność na pękanie | spiekane pod ciśnieniem | Zwissler [21] |
| W | SiO ₂ | własności mechaniczne | " | Dungan [22] |
| Ti, Cr | SiC | sposób wytwarzania | "in situ" | Lukin [23] |
| Nb | szkło B - Si | własności mechaniczne | spiekane pod ciśnieniem | Lucas [24] |
| Ni | szkło kryształiz. | wpływ rozszerzalności komponentów na własności mechaniczne | " | Donald [25] |
| Mo, W | Al ₂ O ₃ | sposób wytwarzania | natrysk plazmowy | Walton [26] |
| Ni | MgO | praca pękania | spiekane pod ciśnieniem | Hing [27] |
| W | UO ₂ | praca pękania | " | Chapman [29] |
| Ta | HfO ₂ | sposób wytwarzania mikrostruktura | kierunkowa krystalizacja | Claussen [30] |
| Ta | ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ | " | " | Claussen [31] |
| W, Mo | LaCrO ₃ YCrO ₃ | " | " | Holder [32] |
| Mo, Re W | Cr ₂ O ₃ MgO | " | " | Nelson [33] |
| Mo | Cr ₂ O ₃ | " | " | Hart [34] |
| W | HfO ₂ | " | " | Johnson [35] |
| Nb, Ta | UO ₂ | " | " | Chi-Chin [36] |
| Mo | CeO ₂ -Gd ₂ O ₃ (AlCr) ₂ O ₃ | " | kierunkowa krystalizacja i spiekane pod ciśnieniem | Claussen [37] |

Z warunku (1) wynika:

$$H_1 - T_e S_1 = H_2 - T_e S_2, \quad (2)$$

a różnica tych entalpii $H_1 - H_2 = L$ wyznacza ciepło krystalizacji i w związku z tym przyrost entropii wynosi:

$$\Delta S = \frac{L}{T_e}. \quad (3)$$

Dla układów dwuskładnikowych może zaistnieć przypadek, że przy pewnej temperaturze $T = T_e$ skład cieczy znajdującej się w równowadze termodynamicznej z fazą α staje się taki sam, jak i skład cieczy w równowadze z fazą β . Oznacza to, że krzywe energii swobodnej G_L , G_α i G_β mają wspólną styczną. Temperatura odpowiadająca takiemu stanowi jest temperaturą eutektyczną, a skład cieczy c_e jest składem eutektycznym.

O ostatecznej strukturze zakrzepłej eutektyki decyduje moment tworzenia centrów krystalizacji. Pierwszym etapem jest powstawanie kompleksu atomów o strukturze odpowiadającej strukturze fazy stałej, jest to tzw. przedzarodek.

Prawdopodobieństwo powstania zarodka związane jest natomiast z koniecznością powstania powierzchni rozdziału (fluktuacja energii) oraz z niezbędnym skupieniem atomów określonego rodzaju w objętości zarodka (fluktuacja stężenia). Zarodkowanie stopów eutektycznych jest najprawdopodobniej zarodkowaniem heterogenicznym na obcych cząstkach w cieczy [41].

Klasyczna teoria Volmera-Webera, która akcentuje ważność energii granicy faz, określa krytyczny promień zarodka

$$r^* = \frac{2 \gamma_{\alpha 1} T_e}{L \Delta T}, \quad (4)$$

gdzie:

$\gamma_{\alpha 1}$ - powierzchniowa energia międzyfazowa przypadająca na jednostkę powierzchni danej fazy,

T - przechłodzenie,

który dla $r > r^*$ staje się centrum krystalizacji. Zmiana promienia krytycznego jest funkcją przechłodzenia.

Szybkość powstawania centrów krystalizacji jest funkcją energii swobodnej określanej wzorem:

$$J = K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_1^*}{kT}\right), \quad (5)$$

gdzie:

K - stała,

k - stała Boltzmana,

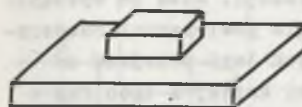
G_1^* - krytyczna energia swobodna dana wzorem:

$$G_1^* = \frac{4\pi \gamma_{\alpha 1} T_e^2}{3 \Delta T^2 L} (2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta), \quad (6)$$

gdzie: Θ - kąt zwilżania fazy stałej przez ciecz.

Ze wzorów (5) i (6) wynika zależność szybkości powstawania centrów krystalizacji od kąta zwilżania wykrystalizowanej fazy (lub zarodka) przez ciecz. Jeżeli ten kąt jest mały, atomy z cieczy łatwo tworzą warstwę fazy stałej i tym samym przechłodzenie może być mniejsze.

faza β faza α



Rys. 2. Model płytkowego zarodka

Fig. 2. Model of lamellar incipient

Warunki termodynamiczne - ciepło krystalizacji (L), równowagowa temperatura krystalizacji (T_e), a ponadto strukturalne dopasowanie sieci oraz ilość i rodzaj zanieczyszczeń w stopie wyjściowym decydują o krytycznej wielkości przechłodzenia, przy którym szybkość powstawania centrów krystalizacji staje się znacząca [42].

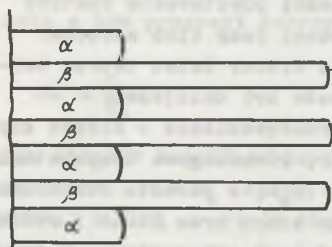
Istnieje szereg modeli opisujących etap krystalizacji - wzrostu zarodków, np. model powstawania płytkowego zarodka (rys. 2) [43], w którym wykorzystuje się

założenie Tammana o przemienym odkładaniu się faz na froncie krystalizacji. Krystalizacja rozpoczyna się od powstania i wzrostu zarodka jednej z faz, np. fazy α . Powiększenie się tego pierwotnego kryształka powoduje wzbogacenie przyległego do niego stopu o składzie eutektycznym w atomy drugiego składnika. Tym samym rośnie prawdopodobieństwo krystalizacji fazy β na pierwotnym kryształku fazy α , co uzyskuje się przez odpowiednie przechłodzenie. W ten sposób krystalizuje płytka fazy β na powierzchni fazy α . Wzrost obu zarodków zachodzi szybko w kierunku prostopadłym do linii łączącej ich środki. Fazy przyjmują więc budowę płytkową, a na kolejnych powierzchniach granicznych faz stałych i cieczy powstają na przemian warunki dogodne do krystalizacji drugiej fazy.

Przy zapewnieniu odpowiednich warunków innym sposobem krystalizacji stopu eutektycznego jest tworzenie się struktury włóknistej jednej fazy w ciągłej osnowie drugiej fazy. Jest to możliwe przede wszystkim wówczas, gdy występuje wyraźna różnica w szybkości zarodkowania obu faz ($J_\alpha \ll J_\beta$). Po wykrystalizowaniu fazy β na pierwotnej fazie stałej α nie następuje powstawanie nowych zarodków fazy α , lecz następuje wzrost pierwotnego kryształku tej fazy w ciecz, granicząc z kryształami fazy β , które periodycznie zarodkują na froncie krystalizacji (rys. 3) [44].

Połączenie się dwóch pierwotnych kryształków obu faz i stworzenie zarodka eutektycznego we wszystkich modelach i podejściach wiąże się z powstawaniem pierwszej powierzchni rozdziału faz stałych. Stosunek energii po-

wierzchni rozdziału faz stałych do energii powierzchni rozdziału każdej z faz z cieczą będzie decydował o wzroście dwóch faz stałych na powierzchni rozdziału ciało stałe - ciecz, czyli o charakterze frontu krystalizacji, a w efekcie o mikrostrukturze eutektyki.



Rys. 3. Model krystalizacji mikrostruktury włóknistej
Fig. 3. Model of fibrous microstructure solidification

Możemy rozróżnić dwa podstawowe typy mikrostruktury: prawidłową i zakłóconą. Pierwsza powstaje przy jednoczesnym wzroście dwóch faz na powierzchni rozdziału ciało stałe - ciecz. Ważnym warunkiem tego typu krystalizacji jest równość szybkości wzrostu dwóch stykających się ze sobą faz w otaczającą je cieczą, czyli płaski front krystalizacji. Może on wystąpić wówczas, gdy energia powierzchni rozdziału dwóch faz stałych jest mniejsza od energii powierzchni każdej z tych faz z cieczą. Takie minimum energii powierzchniowej uwarunkowane jest zgodnością zorientowania faz stałych - zgodnością krystalograficzną, przy której określone płaszczyzny jednej z faz byłyby równoległe do płaszczyzn drugiej fazy i posiadałyby jednakową lub bardzo zbliżoną gęstość atomową.

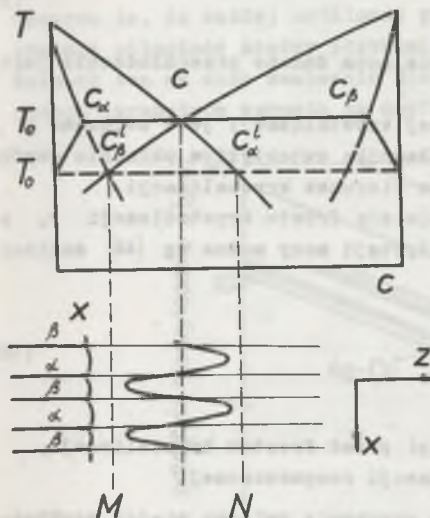
Typowa struktura eutektyki prawidłowej ma postać albo przepłatających się płytek, albo równoległe zorientowanych włókien (prętów) w ciągłej osnowie.

Struktura zakłócona eutektyki powstaje w przypadku, gdy fazy stałe mają różne szybkości wzrostu. Wówczas jeżeli faza wiodąca może swobodnie przesuwać się w kapilech, to przejmuje ona złożoną dendrytyczną formę, a faza opóźniająca się może krystalizować tylko w obszarach międzidendrytycznych [44].

Najczęściej spotyka się stopy eutektyczne, które w czasie krystalizacji tworzą strukturę prawidłową lub zakłóconą w zależności od warunków krystalizacji. Ponieważ tylko prawidłowa mikrostruktura zapewnia prawidłową budowę kompozytu, ważna jest znajomość warunków termodynamicznych, niezbędnych dla uzyskania krystalizacji kierunkowej z płaskim frontem. Podstawowym czynnikiem określającym kierunkową krystalizację stopu eutektycznego jest osiowe odprowadzanie ciepła. W.A. Tiller [45] wykazał, że dla stabilnego wzrostu płytkowej, eutektycznej struktury nieodzowne jest pewne przechłodzenie stopu poniżej równowagowej temperatury eutektycznej. Gdy granica fazowa jest płaska, to równowagowa temperatura określa równość szybkości zachodzenia dwóch procesów: przechodzenia atomów z kryształu do stopu i procesu odwrotnego.

Jeżeli założymy (rys. 4) eutektyczny front krystalizacji $x - x$, to przy temperaturze $T_0 < T_e$ skład stopu na granicy ciecz - ciało stałe leży pomiędzy M i N.

W procesie wzrostu fazy α ciecz przed frontem wzbogaca się w składnik β i przeciwnie, ciecz w kontakcie z fazą β zubaża się w ten składnik. Taka zmiana składu od c_β^l do c_α^l nie zajdzie przy równowagowej temperaturze eutektycznej T_e . Dla uzyskania warstwowego wzrostu konieczne jest pewne przechłodzenie stopu poniżej równowagowej temperatury eutektycznej. Powinno ono zapewnić podtrzymanie rozdziału składników, tzn. aby atomy składnika β wydzielającego się na froncie krystalizacji fazy α mogły przedyfundować do frontu krystalizacji fazy β i odwrotnie i aby istniała równowaga szybkości dyfuzji na powierzchniach rozdziału faz. Wielkość tego przechłodzenia jest określona przez: skład eutektyki c_e , skład cieczy c_x w punkcie x na powierzchni rozdziału fazy stałej i ciekłej, a także przez nachylenie linii likwidusu m, czyli:



Rys. 4. Schemat krystalizacji stopu eutektycznego

Fig. 4. Schema of eutectic solidification

$$\Delta T_d = m(c_e - c_x) \quad (7)$$

Rzeczywista temperatura na froncie krystalizacji jest różna zarówno od temperatury topnienia, jak i od temperatury kryształu, gdyż na froncie krystalizacji w wyniku krzepnięcia wydziela się utajone ciepło krystalizacji. Izotermiczność powierzchni rozdziału fazy ciekłej i stałej jest zapewniona dzięki lokalnym dopasowaniom promieni krzywizn powierzchni rozdziału faz.

Wynikające z tego przechłodzenie ΔT_r , związane z krzywizną powierzchni fazowej, wynosi:

$$\Delta T_r = \frac{a}{r(x)}, \quad (8)$$

gdzie:

- a - stała określona przez termodynamiczne własności faz składowych: energię powierzchniową granicy międzyfazowej i ciepła krystalizacji,
- $r(x)$ - promień krzywizny powierzchni w punkcie x.

Trzecim czynnikiem jest kinetyczne przechłodzenie, związane z szybkością wzrostu, ale jego wartość jest pomijalnie mała w porównaniu z przechłodzeniem wyszczególnionym wyżej.

Zatem, pomijając wartość przechłodzenia kinetycznego, ogólne przechłodzenie na froncie krystalizacji wynosi:

$$\Delta T = \Delta T_d + \Delta T_r \quad (9)$$

i powinno być stałe. Czynnikiem zapewniającym żądane przechłodzenie jest odprowadzanie ciepła.

Ilościowe ujęcie problemu kierunkowej krystalizacji jest związane z obliczeniem płaskiego pola stężenia składnika eutektyki w układzie współrzędnych xy , w którym oś y wyznacza kierunek krystalizacji.

Przy stałej szybkości przemieszczania się frontu krystalizacji v , a więc w warunkach ustalonych, równanie dyfuzji masy można wg [46] zapisać następująco:

$$\nabla^2 c(x,y) + \frac{v}{D} \frac{\partial c(x,y)}{\partial y} = 0, \quad (10)$$

gdzie:

$c(x,y)$ - skład cieczy w punkcie (x,y) przed frontem krystalizacji,
 D - współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej.

Rozwiązanie tego równania umożliwia uzyskanie związku między szybkością wzrostu v i odległością międzyfazową a odpowiadającym im przechłodzeniem [46]:

$$\frac{\Delta T}{m} = Av\lambda + \frac{B}{\lambda} \quad (11)$$

gdzie:

λ - odległość międzyfazowa,

$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta}$, gdzie m_α i m_β odpowiednie nachylenie krzywej likwidusu dla poszczególnych faz,

A - stała ujmująca parametry związane z dyfuzją przy danym stężeniu stopu,

B - stała określona przez termodynamiczne własności faz składowych oraz energię powierzchniową granic międzyfazowych: faza α - ciecz i faza β - ciecz.

Największe praktyczne znaczenie ma ustalenie warunków ekstremalnych, czyli minimalnego przechłodzenia przy zadanej szybkości wzrostu lub maksymalnej szybkości przy zadanym przechłodzeniu.

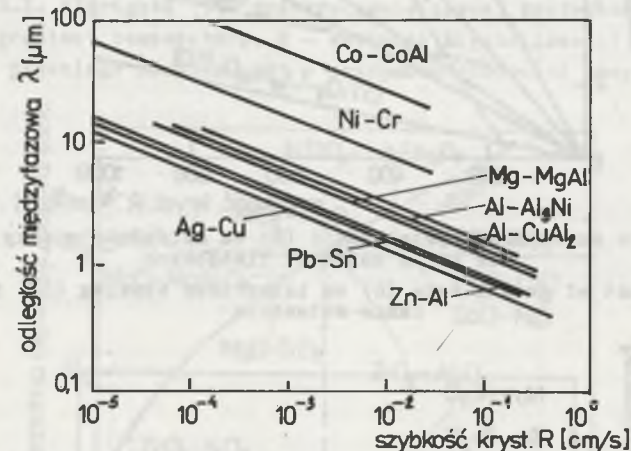
Założenie o tzw. ekstremalnych warunkach wzrostu zostało zaproponowane przez C. Zenera [48], a przyjęte również przez W.A. Tillerera [45] znalazło potwierdzenie w koncepcji J.D. Hunta i K.A. Jacksona [47], prowadzi do następujących zależności:

$$\lambda^2 \cdot v = \frac{B}{A} = \text{const} \quad (12)$$

i

$$\frac{\Delta T^2}{v} = 4 AB m^2 = \text{const} \quad (13)$$

Oznacza to, że każdej ustalonej prędkości wzrostu odpowiada określona średnia odległość między płytkami lub włóknami w strukturze eutektycznej. Wniosek ten ma duże znaczenie praktyczne, pozwala bowiem oddziaływać za pomocą parametrów wzrostu na morfologię eutektyki.



Rys. 5. Wpływ szybkości krystalizacji (R) na odległość między włóknami (λ) dla kilku eutektyk metalicznych [49]

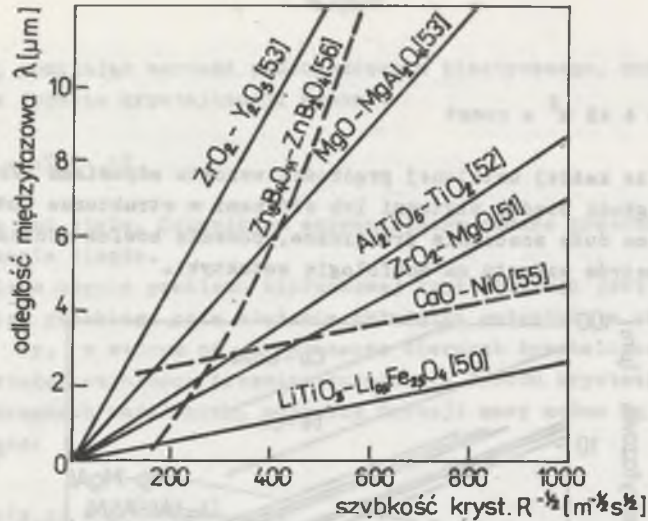
Fig. 5. Effect of growth rate (R) on interfiber spacing (λ) for same metallic eutectics [49]

Liczne dane eksperymentalne opowiadają słuszność tych równań zarówno dla metali (rys. 5) [49], jak i dla eutektyk tlenkowych (rys. 6), jakkolwiek znane są eutektyki nie spełniające tych praw.

W literaturze brak jest danych o tych zależnościach w kierunkowo krystalizowanych eutektykach tlenek - metal.

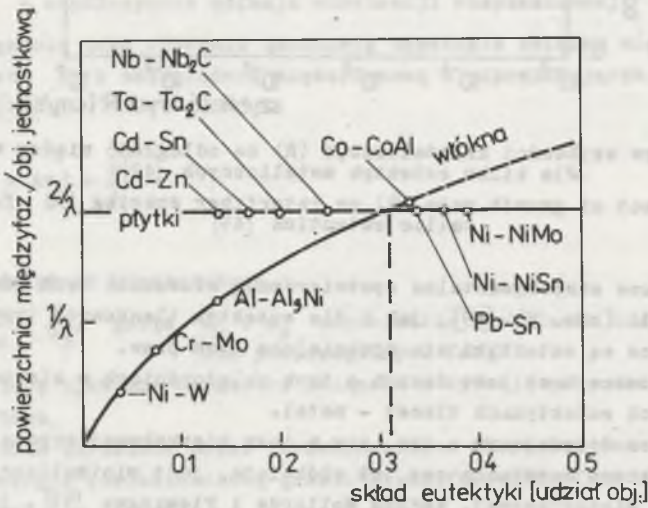
Czynnikiem decydującym o tym, czy w toku kierunkowej krystalizacji powstaje struktura warstwowa czy też włóknista, jest minimalizacja energii powierzchni międzyfazowej. Według Mollarda i Flemingsa [57], jeżeli minimum powierzchni międzyfazowej kontroluje strukturę, mikrostruktura włóknista jest spodziewana wtedy, gdy faza rozpuszczona występuje w ilości $< \frac{1}{\pi}$. Gdy zawartości fazy rozpuszczonej są wyższe, powstaje mikrostruktura warstwowa, jako że zapewnia mniejszą powierzchnię międzyfazową.

Na rys. 7 i 8 przedstawiono zależności powierzchni międzyfazowej na jednostkę objętości w funkcji składu eutektyki dla eutektyk metalicznych i tlenkowych. Odstępstwa od wyżej omówionej reguły są wynikiem silnej anizotropii powierzchniowej, i w tym wypadku brak jest danych pozwalających na ocenę zachowania się pod tym względem eutektyk tlenek - metal.



Rys. 6. Wpływ szybkości krystalizacji (R) na odległość między włóknami (λ) dla kilku eutektik tlenkowych

Fig. 6. Effect of growth rate (R) on interfiber spacing (λ) for same ceramic eutectics

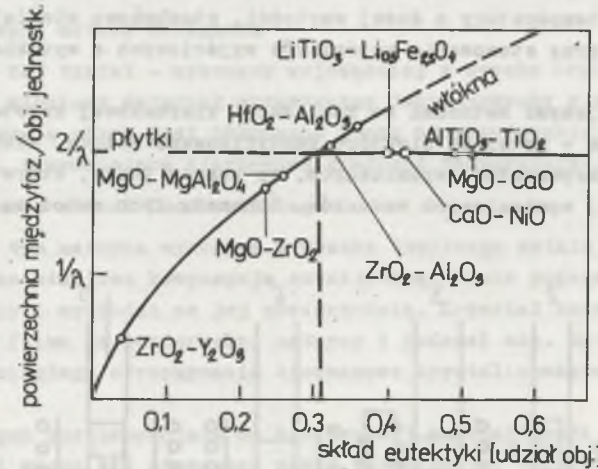


Rys. 7. Wpływ objętościowego udziału składników eutektyki na mikrostrukturę w eutektikach metalicznych [49]

Fig. 7. Influence of volume fraction of minor phase on fibrous - to - lamellar transition in metallic eutectics [49]

Jak już stwierdzono wcześniej, pełne uporządkowanie mikrostruktury w toku kierunkowej krystalizacji może być otrzymane tylko wtedy, gdy krystalizacja zachodzi w warunkach płaskiego frontu, tzn. że w skali mikroskopowej granica ciała stałe - ciecz musi przemieszczać się jako płaska po-

wierzchnia. Znaczne zniekształcenie frontu krystalizacji może być spowodowane obecnością obcych pierwiastków lub związków (zanieczyszczenia). Obecność zanieczyszczeń wywołuje efekt przechłodzenia stężeniowego na froncie krystalizacji, przy czym wraz z ruchem frontu efekt ten potęguje się w wyniku wzrostu stężenia domieszek (rafinacja strefowa). Ponieważ wzrost struktury eutektycznej odbywa się w kierunku prostopadłym do powierzchni frontu, to zakrzywienie tej powierzchni sprzyja powstawaniu struktury komórkowej złożonej z tzw. kolonii eutektycznych. Według R.W. Kraffta i D.L. Albrighta [59] przekroczenie pewnej krytycznej wartości G/R (G - gradient temperatury, R - szybkość krystalizacji) umożliwia utrzymanie płaskiego frontu nawet w przypadku obecności obcych domieszek.



Rys. 8. Wpływ objętościowego udziału składników eutektyki na mikrostrukturę w eutektikach tlenkowych [58]

Fig. 8. Influence of volume fraction of minor phase on fibrous - to - lamellar transition in oxide eutectics [58]

Przytoczone ogólne rozważania wskazują na niezwykłą wrażliwość struktury, a zatem i własności kompozytów eutektycznych na szereg czynników związanych ze składem chemicznym, a przede wszystkim z warunkami procesu krystalizacji. Odstępstwa od warunków optymalnych powodują konsekwencje w postaci defektów struktury, z których najważniejsze to struktura komórkowa, pasmowość poprzeczna i granice ziarn.

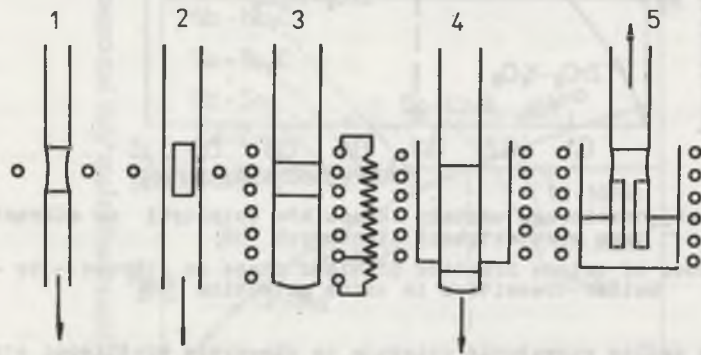
Przytoczone tu reguły były z powodzeniem sprawdzone dla wielu układów eutektycznych wśród metali, tlenków i soli nieorganicznych. Jak dotychczas nie ma w literaturze żadnych danych charakteryzujących pod tym względem eutektyki tlenek - metal. Należy jednak sądzić, że w większości przypadków wpływ poszczególnych parametrów kierunkowej krystalizacji na mikrostrukturę tych eutektik będzie podobny i znajomość tych zależności będzie mogła być efektywnie wykorzystana przy próbach wytwarzania tlenkowo-metalicznych, eutektycznych kompozytów.

2.3. Metody kierunkowej krystalizacji stopów eutektycznych

Technologiczne metody wytwarzania kompozytów eutektycznych oparte są na kierunkowym odprowadzeniu ciepła z granicy rozdziału faz ciecz - ciało stałe, wywołującym z kolei kierunkowe przesunięcie frontu krystalizacji równoległe do osi materiału wsadowego. Wywołany w próbce osiowy strumień ciepła dość szybko prowadzi do ustalenia równowagowego położenia granicy międzyfazowej przy realizacji przesuwu.

Znanych jest szereg praktycznych metod technologicznych pozwalających realizować kierunkową krystalizację stopów eutektycznych. Jednakże koniecznym warunkiem otrzymania regularnych, dobrze zorientowanych struktur eutektycznych jest zachowanie płaskiego frontu krystalizacji. Sprzyjają temu gradient temperatury o dużej wartości, stosunkowo niewielka szybkość krystalizacji oraz stosowanie materiałów wyjściowych o wysokiej czystości [60].

Najdogodniejszymi metodami do realizacji kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal są niektóre zmodyfikowane metody, służące do wytwarzania monokryształów ceramicznych, to znaczy takie, które zapewniają uzyskanie wyżej wymienionych warunków. Schematy tych metod są przedstawione na rys. 9.



Rys. 9. Metody prowadzenia kierunkowej krystalizacji
Fig. 9. Methods of growing directionally solidified eutectics

(1) Przesuwana strefa stopiona

W metodzie tej mała stopiona strefa, zwykle znacznie mniejsza niż średnica pręta, jest lokalnie podgrzewana i przemieszcza się wzdłuż pręta w wyniku przesuwu bądź pręta, bądź też grzejnika. Odbiór ciepła na jednym końcu zapewnia kierunkowy gradient temperatury [61].

(2) Wewnętrzne strefowe topienie

Wewnętrzne strefowe topienie jest metodą dogodną szczególnie dla eutektyk o dużej zawartości fazy niemetalicznej. Materiał eutektyczny jest

wprasowany do wnętrza ceramicznego pręta i może być podgrzany wstępnie do temperatury umożliwiającej dalsze ogrzewanie indukcyjne. W praktyce, tylko wnętrze ceramicznego spieczonego pręta jest ogrzewane powyżej temperatury topnienia eutektyki w celu wytworzenia małej strefy stopionej. Zewnętrzne warstwy pręta, które są studzone przez promieniowanie i są ciałem stałym, służą jako forma zawierająca stop. Przesuw pręta powoduje równoczesny ruch frontu krystalizacji [62].

(3) Krystalizacja w tyglu

Materiał eutektyczny umieszczony jest w odpowiednio dobranym tyglu i całkowicie topiony indukcyjnie. Strefę krystalizacji otrzymuje się w wyniku odbioru ciepła przez dno tygla.

(4) Zmodyfikowana metoda Bridgmana

W metodzie tej tygiel - wykonany najczęściej z wysoko topliwego metalu - zawierający stopiony materiał eutektyczny jest wysuwany z pieca. Część tygla wychodząca z pieca jest chłodzona przez promieniowanie lub chłodzenie wymuszone, zapewniające kierunkowy gradient temperatury [53].

(5) Zmodyfikowana metoda Czochralskiego

W procesie tym matryca wykonana z wysoko topliwego metalu zanurzona jest w tyglu ze stopioną kompozycją eutektyczną. Ciecz podnosi się w kapile ze matrycy i wychodzi na jej powierzchnię. Kryształ zarodkujący dotyka ciekłego filmu na powierzchni matrycy i podnosi się. Metoda ta może być użyta do ciągłego otrzymywania kierunkowo krystalizowanych eutektyk [63].

W konkretnych zastosowaniach do kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal muszą być stosowane pewne modyfikacje, uwzględniające własności wyjściowe materiału. Z uwagi na niską zawartość fazy metalicznej wyjściowe próbki nie przewodzą prądu w sposób dostateczny, aby mogły być bezpośrednio ogrzewane działaniem pola indukcyjnego, a z kolei ich skłonność do parowania w wysokich temperaturach uniemożliwia stosowanie ogrzewania elektronowego w próżni.

Najczęściej stosowane są metody: krystalizacja w tyglu, przesuwana strefa stopiona i wewnętrzne strefowe topienie, a modyfikacje tych metod polegają na stosowaniu zewnętrznych i wewnętrznych podgrzewaczy. Rolę zewnętrznego podgrzewacza spełnia rura z metalu wysokotopliwego, która w początkowym stadium podgrzewania próbki jest ogrzewana indukcyjnie i ogrzewa pośrednio próbkę. Po osiągnięciu przez próbkę temperatury, w której jej przewodnictwo jest wystarczające do bezpośredniego ogrzewania indukcyjnego - zazwyczaj 1500-1600°C - rura jest usuwana, a próbka ogrzewana jest już bezpośrednio.

Rolę podgrzewacza wewnętrznego spełnia tabletką wykonana z proszku metalu - składnika eutektyki - wprasowana w pręt poddawany kierunkowej krystalizacji. W polu indukcyjnym pastylka ta ogrzewa próbkę aż do momen-

tu, gdy cały materiał osiągnie temperaturę umożliwiającą bezpośrednie ogrzewanie.

Z uwagi na niskie przewodnictwo elektryczne materiału wsadowego konieczne jest użycie do bezpośredniego ogrzewania podgrzanych wstępnie próbek generatorów wysokiej częstotliwości w zakresie kilku MHz - najczęściej używano częstotliwości 2-5,3 MHz - [28-36].

Z uwagi na trudności materiałowe metoda Czochralskiego nie została jeszcze praktycznie wykorzystana do kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenkowych i tlenkowo-metalicznych.

2.4. Układy równowag fazowych w systemach tlenek - metal

Jakkolwiek w chwili obecnej, w 15 lat po opublikowaniu pierwszej pracy o eutektykach tlenek - metal [28], znanych jest ok. 40 układów, w których obserwuje się eutektyki między tlenkiem a metalem, to jednak tylko nieliczne układy zostały przebadane w sposób umożliwiający konstrukcję diagramu fazowego lub chociaż określenie dokładnego składu eutektyki i temperatury eutektycznej.

Zdecydowana większość prac nad eutektykami tlenek - metal ogranicza się do stwierdzenia występowania eutektyki na podstawie badań mikroskopowych przetapianych kierunkowo próbek, a fakt, że eutektyki te we wszystkich przypadkach zawierają od 10 do 20% wag. metalu, takie fragmentaryczne podejście do tego problemu znacznie ułatwia.

Analiza literatury przedmiotu wskazuje, że obecnie prowadzone badania zmierzają do poszukiwań nowych systemów tlenek - metal, w których występują eutektyki.

Na podstawie badań własnych oraz danych literaturowych J. Briggs i P.E. Hart [64] podjęli próbę usystematyzowania znanych układów eutektycznych tlenek - metal w celu poszukiwań kryteriów, wg których można by przewidywać zachowanie się innych układów. Ustalenie takiego kryterium znacznie przyspieszyłoby poszukiwanie nowych, jeszcze nie znanych układów, na bazie których możliwe jest uzyskiwanie eutektycznych struktur kompozytowych.

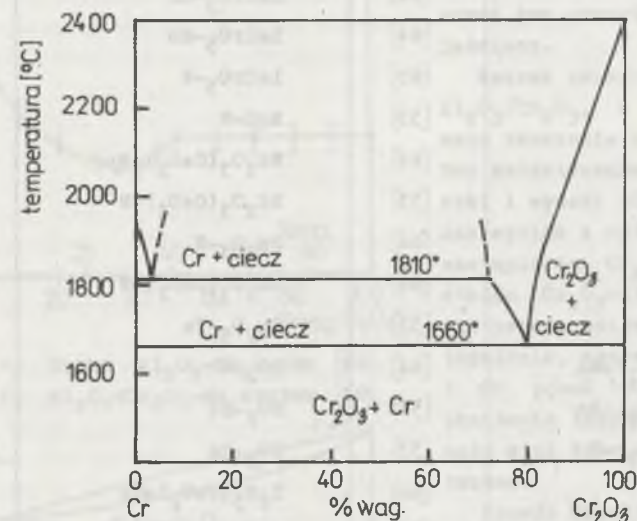
Jednakże zastosowanie w charakterze kryterium, decydującym o występowaniu w danym zestawie tlenek - metal eutektyki takich parametrów, jak stechiometria tlenku, termodynamiczne własności składników układu, siła i struktura pola jonowego, struktura krystaliczna i elektronowa tlenku i metalu nie dało pozytywnego rezultatu.

W latach późniejszych poznanie nowych układów eutektycznych nie dostarczyło nowych wskazówek dotyczących czynników determinujących fakt występowania bądź niewystępowania eutektyki w układach tlenek - metal i do dnia dzisiejszego takie kryterium nie zostało określone.

Zjawisko znacznego obniżenia temperatury topnienia przez dodatek do ogniotrwałego tlenku równie lub nawet bardziej ogniotrwałego metalu w dalszym ciągu jest zjawiskiem, którego mechanizm jest nieznan.

Dotychczas opublikowane w dostępnych źródłach prace potwierdzają występowanie eutektyk w 42 układach tlenek - metal (tab. 4).

Jednak w zdecydowanej większości tych układów występowanie eutektyk stwierdzono wyłącznie na podstawie czysto jakościowych badań mikroskopowych próbek krystalizowanych kierunkowo, stąd nawet i dla tych układów zarówno skład eutektyki, jak i temperatura eutektyczna nie są dokładnie znane.



Rys. 10. Układ Cr₂O₃-Cr [65]
Fig. 10. Cr₂O₃-Cr system [65]

Najlepiej poznanymi eutektykami są: Cr₂O₃-Cr oraz (Cr, Al)₂O₃-Cr i (Cr, Al)₂O₃-Mo. Pierwsza z tych eutektyk była badana przez J. Olszańskiego i V.K. Slepowa [65]. Temperaturę eutektyczną w układzie Cr₂O₃-Cr określano przez topienie w argonie tabletek o różnych proporcjach tych składników. Najniższa temperatura topnienia - 1660°C - odpowiadała składowi zawierającemu około 20% wag. Cr (rys. 10), Należy zwrócić uwagę na fakt, że temperatury topnienia czystych składników są wartościami przybliżonymi. Analiza literatury oraz własne doświadczenie J. Olszańskiego [65] wskazują na dość szeroki zakres, w którym leżą właściwe temperatury topnienia chromu i tlenku chromu. Szczególny wpływ na wartość temperatury topnienia tych substancji ma skład atmosfery. W cytowanych przez [69] pracach, J.W. Hulse określił temperaturę eutektyczną w tym układzie na 1735°C przy zawartości chromu 19,8% wag. (w atmosferze wilgotnego H₂).

Tabela 4

Układy tlenek - metal, w których stwierdzono występowanie eutektyk

| Skład | Źródło literat. | Skład | Źródło literat. |
|---|-----------------|---|-----------------|
| (Al,Cr) ₂ O ₃ -Cr | [37] | La ₂ O ₃ -W | [64] |
| (Al,Cr) ₂ O ₃ -Mo | [64] | La ₂ O ₃ (CeO ₂)-W | [64] |
| (Al,Cr) ₂ O ₃ -W | [64] | La ₂ O ₃ (CeO ₂)-Mo | [64] |
| CeO ₂ -Mo | [64] | LaCrO ₃ -Cr | [32] |
| CeO ₂ -W | [64] | LaCrO ₃ -Mo | [32] |
| Cr ₂ O ₃ -Cr | [65] | LaCrO ₃ -W | [32] |
| Cr ₂ O ₃ -Mo | [33] | MgO-W | [33] |
| Cr ₂ O ₃ -Nb | [64] | Nd ₂ O ₃ (CeO ₂)-Mo | [64] |
| Cr ₂ O ₃ -Re | [33] | Nd ₂ O ₃ (CeO ₂)-W | [64] |
| Cr ₂ O ₃ -Ta | [64] | Sm ₂ O ₃ -W | [64] |
| Cr ₂ O ₃ -V | [64] | Sm ₂ O ₃ (CeO ₂)-W | [64] |
| Cr ₂ O ₃ -W | [33] | Ta ₂ O ₅ -Ta | [68] |
| Er ₂ O ₃ (CeO ₂)-Mo | [64] | UO ₂ -W | [64] |
| Gd ₂ O ₃ (CeO ₂)-Mo | [33] | UO ₂ -Nb | [36] |
| Gd ₂ O ₃ (CeO ₂)-W | [33] | UO ₂ -Ta | [36] |
| GeO ₂ -Ge | [66] | Y ₂ O ₃ (CeO ₂)-Ta | [64] |
| HfO ₂ (CeO ₂)-W | [66] | Y ₂ O ₃ -Mo | [64] |
| HfO ₂ (Y ₂ O ₃)-W | [66] | YCrO ₃ -Mo | [32] |
| HfO ₂ -Ta | [30] | YCrO ₃ -Cr | [32] |
| Ho ₂ O ₃ -Mo | [64] | ZrO ₂ -Ta | [31] |
| La ₂ O ₃ -Mo | [64] | ZrO ₂ -W | [64] |

T. Schmitt i in. [69] badali temperatury topnienia w układach (Al,Cr)₂O₃-Cr i (Al,Cr)₂O₃-Mo dla różnych proporcji tlenków glinu i chromu (rys. 11 i 12).

Temperatury topnienia oceniano za pomocą pirometru optycznego. Pastylki o założonym stosunku tlenków umieszczano na taśmie molibdenowej, ogrzewanej oporowo, a moment pojawienia się fazy ciekłej identyfikowano z pojawieniem się cienkiej, świecącej warstewki na granicy metal - pastylka tlenkowa. Pomiaru były prowadzone w próżni. Wyniki badań przedstawiono w formie przekrojów układu trójskładnikowego, oceniając na podstawie badań mikroskopowych, że w składzie eutektyki występuje około 15% wag. metalu.

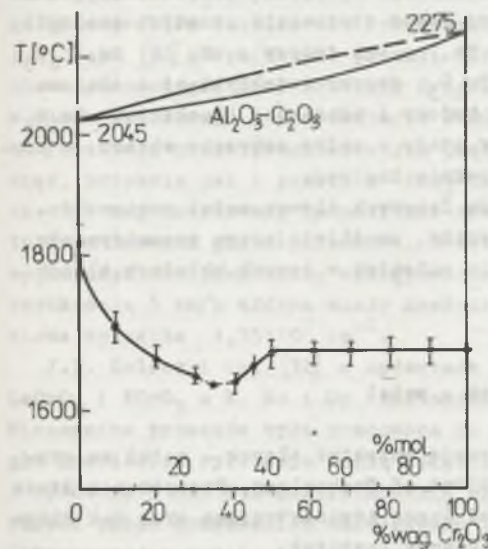
Gdy badano układ z Cr między grzejną taśmą molibdenową a pastylką tlenkową umieszczano warstewkę sproszkowanego Cr. Widoczne na wykresach obniżenie temperatury topnienia czystego Al₂O₃ do poziomu 1800-1830°C nie jest wg autorów

tych badań wynikiem tworzenia się eutektyki. Badania mikroskopowe nie dały żadnych wskazówek co do ewentualnej rozpuszczalności Cr lub Mo w Al₂O₃ i fenomen ten pozostawiono nie wyjaśniony.

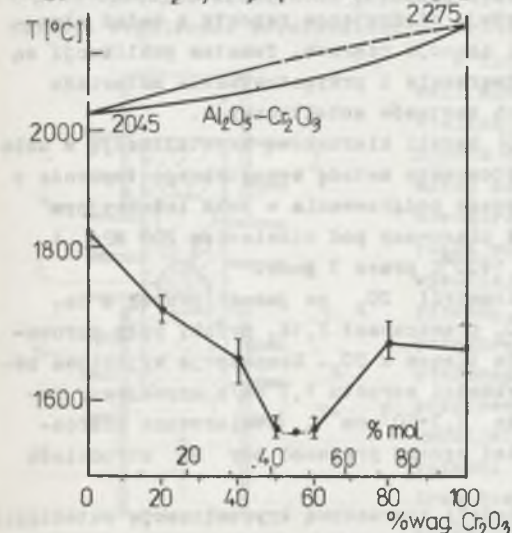
Zakres zmienności stosunku Al₂O₃/Cr₂O₃, w którym obserwowano tworzenie z Cr i Mo struktur eutektycznych, jest dość szeroki i wynosi 40-100% wag. Cr₂O₃. Jak wynika z cytowanych danych, zastąpienie Cr₂O₃ roztworem stałym Cr₂O₃-Al₂O₃ daje w efekcie pewne obniżenie temperatury topnienia, wynoszące dla układu z Cr ponad 100°C. Tak znaczne obniżenie temperatury topnienia może mieć duże znaczenie praktyczne.

Sposób przeprowadzenia badań, który uniemożliwiał śledzenie wpływu ilości metalu oraz prowadzenie doświadczeń w próżni sprawia, że uzyskane wyniki mają jedynie charakter orientacyjny.

Pozostałe układy fazowe, przedstawione w tab. 4 są zupełnie nieznanne, a jedyne dane o nich stanowią wyniki prób uzyskiwania struktur kompozytowych. Z uwagi jednak na dość duże zakresy składu, w którym w znanych układach możliwe jest uzyskiwanie struktur eutektycznych (mała wrażliwość na odstępstwa od składu eutektyki), dane te wymagają weryfikacji i uściślenia.



Rys. 11. Układ Al₂O₃-Cr₂O₃-Mo [69]
Fig. 11. Al₂O₃-Cr₂O₃-Mo system [69]



Rys. 12. Układ Al₂O₃-Cr₂O₃-Cr [69]
Fig. 12. Al₂O₃-Cr₂O₃-Cr system [69]

Dotychczasowa wiedza o mechanizmie wpływu dodatku metalu z grupy VB i VIB układu okresowego na tak drastyczne obniżenie temperatury topnienia tlenków (np. w układzie HfO_2 -W do około 2000°C) jest niewystarczająca do wytłumaczenia tego zjawiska. Zawodzi nawet stosowanie prostych analogii, np. ZrO_2 tworzy eutektyki z W i Ta, a nie tworzy z Mo i Cr, Y_2O_3 tworzy eutektyki jedynie z Mo, a Cr_2O_3 tworzy eutektyki aż z ośmioma metalami. Tak podobne pod względem budowy i własności tlenki jak Cr_2O_3 i Al_2O_3 , tworzące ze sobą roztwór stały w całym zakresie składu, w kontakcie z metalami zachowują się zupełnie inaczej.

Poznanie nowych pełnych diagramów fazowych tlenek-metal powinno dostarczyć danych do określenia kryterium, umożliwiającego przewidywanie występowania lub też niewystępowania eutektyk w innych układach tlenek - metal.

2.5. Eutektyczne kompozyty tlenek - metal

Badania nad kierunkową krystalizacją eutektyk tlenek - metal są prowadzone głównie w USA (Georgia Institut of Technology, Pensylwania State University, National Aeronautics and Space Administration oraz Oak Ridge National Laboratory) i w RFN w Max Planck Institut.

Wyniki badań są publikowane od ponad 15 lat, ale zawarte w nich wyniki nie dają pełnego obrazu aktualnego stanu wiedzy o tego typu kompozytach. Autorzy prac w wielu wypadkach cytują niedostępne raporty z badań zleconych przez różne firmy lotnicze i agencje rządowe. Tematem publikacji są najczęściej modyfikacje metod wytwarzania i przygotowywania materiału wsadowego oraz poszukiwania nowych zestawów eutektycznych.

Chi-Chin Jen i J.F. Benzel [36] badali kierunkową krystalizację w układach UO_2 -Mo, UO_2 -Ta i UO_2 -Nb. Stosowano metodę wewnętrznego topienia z użyciem zewnętrznej tuby do wstępnego podgrzewania w polu indukcyjnym 4,2 MHz. Materiał eutektyczny był prasowany pod ciśnieniem 200 MPa i spiekany w próżni w temperaturze 1400°C przez 3 godz.

Stwierdzono silny wpływ stechiometrii UO_2 na jakość próbek z Ta. Gdy stosunek tlenu do metalu w UO_2 przekraczał 2,14, próbki były porowate i pękały w wyniku utleniania Ta tlenem z UO_2 . Kompozycja wyjściowa zawierała 12-14% wag. Ta i przy szybkości wzrostu 1,7 cm/h uzyskiwano powierzchniową gęstość włókien około $1,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Stwierdzono nierozpuszczalność Mo w UO_2 , a z kolei wysoka prężność par Nb utrudniała uzyskiwanie kompozytu UO_2 -Nb.

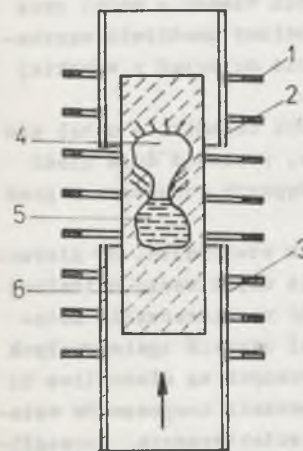
T.A. Johnson i J.F. Benzel [35] badali kierunkową krystalizację eutektyki: stabilizowany HfO_2 -W. Materiał wyjściowy zawierał 12,3% wag. W. W wyniku kierunkowej krystalizacji w temperaturze około 1980°C uzyskiwano obszary z uporządkowanymi włóknami W o średnicy $0,15 \mu\text{m}$, a po zmniejszeniu szybkości wzrostu średnica włókien wzrosła do $0,37 \mu\text{m}$ (gęstość powierzchniowa

włókien - $1,2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$). W strukturze eutektycznej na skutek parowania wolframu jego udział wagowy wynosił tylko 2,5%. Pomimo stabilizacji HfO_2 dodatkiem 20% Y_2O_3 próbki po kierunkowej krystalizacji były silnie spękane. Ten problem z kolei nie występował w układzie HfO_2 -Ta wg N. Claussen i J. Jahn [30]. Wymieszane proszki HfO_2 i Ta były prasowane izostatycznie w postaci prętów o średnicy 2 i długości 5 cm, a następnie spiekane w piecu próżniowym w temperaturze 2000°C przez 2 godziny.

Przekroje przekrystalizowanych prętów prawie wcale nie wykazywały pęknięć, podobnie jak i próbki z ZrO_2 -Ta. Przy wyjściowej zawartości Ta ok. 18% wag. struktury kompozytowe zawierały tylko 4,4% Ta, reszta tantalu była tracona przez parowanie. Zwiększenie udziału Ta w materiale wyjściowym nie powodowało występowania dendrytów. Przy krystalizacji z szybkością 3 cm/h włókna miały średnicę $0,5 \mu\text{m}$, a ich gęstość powierzchniowa wynosiła $1,35 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

J.D. Holder i in. [32] w badaniach kierunkowej krystalizacji eutektyk LaCrO_3 i YCrO_3 z W, Mo i Cr zastosowali tak zwany wewnętrzny podgrzewacz. Mieszanka proszków była prasowana na gorąco w temperaturze 1600°C w tyglu grafitowym wyłożonym folią molibdenową, próbki posiadały średnicę 2 i wysokość 3 cm. Dla zaktywizowania ogrzewania indukcyjnego w centrum próbki przed prasowaniem umieszczono tabletkę z mieszaniny proszkowej wzbogaconej w metal. Służyła ona jako wewnętrzny podgrzewacz aż do momentu, gdy całość materiału mogła być ogrzewana indukcyjnie (1750 - 1950°C). W przetopionych kierunkowo próbkach występowały jedynie małe obszary niezbyt regularnie rozmieszczonymi krótkimi włóknami metalu.

W roku 1974 G.W. Clark i in. opatentowali sposób prowadzenia kierunkowej krystalizacji eutektyki ceramika - metal [20]. Sposób ten polega na umieszczeniu sprasowanej sztabki materiału eutektycznego wewnątrz składającej się z dwóch części rurki molibdenowej 2 - 3 - rys. 13. Pole wysokiej częstotliwości ogrzewa wstępnie sztabkę, a w chwili gdy osiągnie ona temperaturę 1200 - 1500°C przez odpowiednie sterowanie polem wysokiej częstotliwości, podgrzewająca rurka zostaje usunięta, co umożliwia już bezpośrednie ogrzewanie sztabki (6), aż do osiągnięcia w jej wnętrzu temperatury około 2500°C , wówczas jej powierzchnia ma temperaturę około 1850°C . Tworzy się w ten sposób wewnętrzna strefa stopiona. Pole indukcyjne użyte jest nie tylko do ogrzewania próbki, ale również do jej podnoszenia i ciągłego obracania



Rys. 13. Schemat kierunkowej krystalizacji [20]

Fig. 13. Schema of directional solidification

wokół jej osi. Obracanie próbki jest szczególnie ważne z uwagi na utrzymanie powierzchni stopu w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku przesuwu.

Jednak opis patentowy nie podaje żadnych bliższych danych na temat sterowania polem wysokiej częstotliwości obrotu i przesuwu próbki. Sposób wg cytowanego wynalazku został w przykładzie użyty do wytwarzania kompozytu UO_2 -W z obniżającym temperaturę topnienia dodatkiem MgO . G. Petzow i W. Claussen [2], analizując możliwości poprawy plastyczności tworzyw ceramicznych, poddali analizie również i kierunkowo krystalizowane eutektyki tlenek - metal. Na podstawie analizy przełomów i przebiegu zginania kompozytów eutektycznych stwierdzili bardzo znaczne ograniczenie kruchości. Krzywe obciążenie - odkształcenie kompozytów eutektycznych tlenek - metal zbliżają się swoim przebiegiem do zachowania metali. Zwiększenie plastyczności przypisano głównie ciągłemu zachowaniu się zbrojących kompozyt metalicznych włókien. Autorzy nie podali żadnych liczbowych wartości, poprzestając jedynie na jakościowej ocenie tworzywa i wysokiej ocenie potencjalnego podwyższenia energii pęknięcia tego typu kompozytów (aż do 20-krotnego w porównaniu do niezbrojonej osnowy tlenkowej).

N. Claussen [37] zaproponował połączenie kierunkowej krystalizacji ze spiekaniem pod ciśnieniem. Przekrystalizowane próbki eutektyki $(Cr,Al)_2O_3$ -Cr zostały rozdrobnione i prasowane w formach grafitowych. Jednak pełne zagęszczenie tworzywa z proszku eutektycznego $(Cr,Al)_2O_3$ -Cr (poszczególne ziarna proszku o średnicy $80 \mu m$ zawierały wewnątrz zbrojenie włóknami Cr) okazało się niemożliwe z uwagi na koagulację włókien Cr w wyższych temperaturach. Dobór odpowiednich składników eutektyki tlenek - metal oraz zmniejszenie uziarnienia proszku eutektycznego powinny umożliwić uzyskanie wysokiego stopnia zagęszczenia, dając w efekcie materiał o wysokiej odporności na pęknięcie i izotropowych własnościach.

Ten przegląd dostępnych źródeł na temat eutektyk ceramika - metal nie daje pełnego obrazu stanu wiedzy w tej dziedzinie, ponieważ duża ilość badań nad tymi eutektykami jest opisana w niedostępnych raportach z prac badawczych amerykańskich placówek naukowych.

Na podstawie dostępnych informacji można jednak stwierdzić, że kierunkowa krystalizacja układów tlenek - metal umożliwia uzyskiwanie unikalnej mikrostruktury kompozytowej. Regularność i gęstość rozmieszczenia metalicznych włókien monokrystalicznych w nieporowatej osnowie ogniotrwałych tlenków, charakterystyczne dla kompozytów eutektycznych są niemożliwe do osiągnięcia innymi metodami. Mikrostruktura i własności komponentów wskazują na bardzo interesujące własności kompozytów eutektycznych, szczególnie: własności mechaniczne w wysokich temperaturach (stabilność termodynamiczna), odporność chemiczną i wysoką energię pęknięcia.

Jednocześnie brak danych co do podstawowych własności tych kompozytów sprawia, że problemy badawcze w zakresie prac nad tymi tworzywami są

ogromne i obejmują zarówno samą metodykę kierunkowej krystalizacji, ale również określenie podstawowych własności użytkowych. Wydaje się, że ta nowa tematyka w świetle spodziewanych efektów i ewentualnych możliwości praktycznego zastosowania jest niezwykle atrakcyjna.

3. ANALIZA DANYCH LITERATUROWYCH - ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY

Przegląd dostępnych opracowań, dotyczących kierunkowo krystalizowanych eutektyk tlenek - metal, upoważnia do stwierdzenia, że ten typ kompozytów jest tworzywem jeszcze w bardzo małym stopniu poznanym.

Dotychczas publikowane prace dotyczą głównie modyfikacji technik prowadzenia procesu kierunkowej krystalizacji oraz poszukiwania układów, w których tego typu eutektyki występują. Brak jest w tych publikacjach jakichkolwiek bliższych danych o ich właściwościach, z wyjątkiem opisu mikrostruktury otrzymanych próbek.

Jedyny wyjątek stanowi praca G. Petsowa i N. Claussena [2], w której podkreślono znaczny wzrost plastyczności tych kompozytów, nie podając jednak bliższych danych liczbowych.

Wielu autorów [2, 28-36, 62, 68-69] podkreśla szeroki zakres potencjalnych zastosowań tych tworzyw, bez wnikliwszej analizy ich własności, chociażby w ujęciu teoretycznym.

Przewidywany szeroki zakres perspektywicznych zastosowań wynika z następujących zalet:

- optymalny i niemożliwy do osiągnięcia innymi metodami model struktury kompozytu ceramicznego, zbrojonego włóknami metalicznymi,
- zróżnicowanie i wzajemnie uzupełniające się cechy faz składowych,
- wyjątkowo wysoka stabilność termodynamiczna, wynikająca bezpośrednio z równowagowych warunków ich powstawania.

Jako wady podkreśla się anizotropię własności, trudności technologiczne i wysoki koszt produkcji, ale są to wady i trudności możliwe do wyeliminowania i pokonania, podobnie jak w przeszłości zostały pokonane liczne bariery w wielu innych problemach naukowo-technicznych.

Znany z literatury opis mikrostruktury kierunkowo krystalizowanych eutektyk tlenek - metal umożliwia przeprowadzenie teoretycznych rozważań ich własności i kierunków ich optymalizacji. Skład fazowy tego typu kompozytów jest określony składem eutektyki, a w ujęciu proporcji ilościowych teoria kierunkowej krystalizacji dopuszcza możliwość kształtowania składu kompozytu w pewnych zakresach, zbliżonych do składu eutektyki. Warunki kierunkowej krystalizacji decydują również o mikrostrukturze uzyskanego tą drogą kompozytu. Podobnie jak i w przypadku eutektyk metalicznych i tlenkowych, zakres zmian średnic włókien metalu w wykrystalizowanej eutektyce tlenek - metal może wynosić 0,1-5 μm w zależności od szybkości krystalizacji [2].

Własności termodynamiczne oraz niska zawartość fazy metalicznej we wszystkich znanych eutektykach tlenek - metal sprawiają, że w wyniku kierunkowej krystalizacji uzyskuje się zawsze mikrostrukturę włóknistą, a więc najatrakcyjniejszą formę kompozytu.

Kierunkowa krystalizacja wymusza wzajemną orientację krystalograficzną osnowy i zbrojenia kompozytu, co prowadzi do tworzenia się między nimi wytrzymałej granicy półkoherentnej oraz zapewnia monokrystaliczną formę włóknistej fazy zbrojącej. Prowadzi więc do wytworzenia w osnowie kompozytu najdoskonalszej postaci włóknistego zbrojenia, równocześnie w toku jednej operacji technologicznej uzyskuje się bliską doskonałości orientację zbrojenia w praktycznie nieporowatej osnowie. I jakkolwiek można uważać proces kierunkowej krystalizacji za skomplikowany technicznie i energochłonny, to jednak jego porównanie z klasyczną technologią przygotowania fazy zbrojącej i osnowy, ich zestawienie i orientacja oraz spojenie w nieporowate tworzywo kompozytowe wypada bardzo korzystnie dla kierunkowej krystalizacji i świadczy o jej wielkim perspektywicznym znaczeniu.

Oczywiście nie można nie zauważyć pewnych istotnych ograniczeń tej techniki, przede wszystkim dotyczących wymiarów kompozytu eutektycznego, ale unikalna forma i trwałość termodynamiczna są atutami tej metody.

Kierunkowa krystalizacja eutektyk daje szerokie możliwości kształtowania własności tworzyw w zależności od typu faz tworzących daną eutektykę. I tak w przypadku eutektyk między półprzewodnikami uzyskuje się tworzywa o niespotykanych własnościach elektrycznych i magnetycznych wykorzystywanych w różnego rodzaju detektorach. W wyniku kierunkowej krystalizacji stopów eutektycznych metali znacznemu polepszeniu ulegają własności mechaniczne, w tym również w wysokich temperaturach. Eutektyki między tlenkami poddane kierunkowej krystalizacji uzyskują niezwykle wysokie wytrzymałości mechaniczne, niektóre aż do temperatury 1600°C (529 MPa w temp. 1575°C, eutektyka $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ wg [70]).

Głównym jednak celem prac badawczych ukierunkowanych na polepszenie własności użytkowych tworzyw ceramicznych jest podwyższenie odporności na pękanie. Specyfika wiązań chemicznych w tworzywach ceramicznych sprawia, że podwyższenie odporności na pękanie może się odbywać drogą podwyższenia energii rozprzestrzenienia spękań. Efektywnym sposobem uzyskania tego efektu jest tworzenie systemu zbrojącego z plastycznych włókien metalu w kruchej tlenkowej osnowie.

Efekt ten można uzyskać w wyniku kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal.

Mimo stosunkowo niewysokich zawartości fazy metalicznej w eutektykach tlenek - metal (3-10% obj.) możliwość uzyskania dużych gęstości rozkładu powierzchniowego włókien ($10^6\text{-}10^7 \text{ cm}^{-2}$) pozwala spodziewać się korzystnych efektów w zakresie ograniczenia kruchości osnowy.

Jakkolwiek wytrzymałość mechaniczna zbrojących tworzywo wiskersów metali, takich jak W, Mo i Cr są dość wysokie - do 9-12 GN/m² [71], to jed-

nak w wyniku znacznej różnicy odkształceń zniszczenia włókien i osnowy nie można oczekiwać uzyskania poprawy wytrzymałości. Dodatkowym czynnikiem ograniczającym możliwości wzmocnienia kompozytu jest niekorzystna różnica współczynników rozszerzalności włókien i osnowy. Współczynniki rozszerzalności cieplnej metali tworzących eutektyki z tlenkami są niższe niż tlenków, takich jak Al_2O_3 , Cr_2O_3 i MgO [72], a więc należy się spodziewać wystąpienia w niskich temperaturach naprężeń rozciągających osnowę w granicach 20-40 MN/m². Są to naprężenia zbyt niskie, aby wywołać w matrycy mikrospękanie i ze wzrostem temperatury ich wartość będzie maleć, wpływając korzystnie na zależność wytrzymałości od temperatury.

Silne zróżnicowanie przewodności cieplnej i elektrycznej poszczególnych składników znanych eutektyk tlenek - metal daje szerokie możliwości kształtowania anizotropii tych własności w kierunkowo krystalizowanych kompozytach. Doskonała przyczepność nieporowatej tlenkowej osnowy do metalicznego zbrojenia pozwala spodziewać się dobrej odporności na utlenianie, którą to odporność trudno jest uzyskać w konwencjonalnych, spiekanych kompozytach tlenek - metal.

Mikrostruktura kierunkowo krystalizowanych eutektyk tlenek - metal i jej przewidywany wpływ na ich własności daje obraz bardzo atrakcyjnego tworzywa, do chwili obecnej nie zweryfikowany eksperymentalnie. Ukierunkowuje to prace badawcze przede wszystkim na poznanie realnych własności tego typu kompozytów z uwzględnieniem typowych wad mikrostruktury kierunkowo krystalizowanych materiałów.

Metoda kierunkowej krystalizacji eutektyk jako technika wytwarzania materiałów kompozytowych możliwa jest do wykorzystania w stosunku do materiałów o ograniczonych kombinacjach faz składowych. Ma to swoje konsekwencje w kształtowaniu własności wymaganych w poszczególnych dziedzinach zastosowań. W odniesieniu do specyficznego składu eutektyk tlenek - metal to ograniczenie nie wydaje się tak istotne i na podstawie analizy dostępnych danych można sformułować następującą tezę pracy: odpowiedni dobór eutektyk tlenek - metal i możliwości sterowania kierunkową krystalizacją stanowią czynniki umożliwiające kształtowanie w szerokich granicach własności tych kompozytów.

W celu udowodnienia tej tezy w pracy skoncentrowano się na ustaleniu zależności między parametrami kierunkowej krystalizacji a mikrostrukturą finalnego produktu, określeniu podstawowych własności i zarysowaniu możliwości ich optymalizacji.

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Cel i program badań

Dla udowodnienia przyjętej tezy pracy podjęto i zrealizowano badania, których podstawowym celem było określenie: wpływu warunków kierunkowej krystalizacji na mikrostrukturę eutektycznych kompozytów tlenek - metal oraz możliwości kształtowania własności kompozytów w zależności od przewidywanych zastosowań przez dobór faz tworzących kompozyt.

W szczególności zwrócono uwagę na własności mechaniczne, przewodnictwo cieplne i elektryczne oraz odporność na utlenianie, jako podstawowe w przewidywanych zastosowaniach.

Osobnym kierunkiem badań było poszukiwanie możliwości modyfikacji technologii kierunkowej krystalizacji w celu uproszczenia techniki i obniżenia kosztów wytwarzania.

Badania poprzedzono wstępnymi próbami i opracowaniem teoretycznym problemu techniki kierunkowej krystalizacji, składu atmosfery i niezbędnym ustaleniem składu wyjściowych próbek. Na tym etapie pracy rozwiązano również problemy techniczne i materiałowe, związane z realizacją kierunkowej krystalizacji i przygotowaniem materiału wyjściowego do krystalizacji.

4.2. Dobór i charakterystyka materiałów

W tab. 4 przedstawiono wszystkie aktualnie znane układy tlenek - metal, w których zidentyfikowano występowanie eutektyk umożliwiających wytworzenie kompozytów o tlenkowej osnowie.

Biorąc pod uwagę własności składników eutektyk i dostępność materiałów, do badań wytypowano następujące eutektyki:

- Cr_2O_3 -Cr;
- Cr_2O_3 -Mo,
- $(Al, Cr)_2O_3$ -Mo.

Spośród dostępnych składników metalicznych wyeliminowano z badań wolfram z uwagi na tworzenie eutektyk o bardzo małej zawartości objętościowej metalu [29, 32-33, 35].

Wybór surowców wyjściowych oparto na kryterium czystości proszków, a do badań stosowano tylko frakcje 0-0,2 mm.

W badaniach stosowano

- tlenek glinu cz.d.a prod. PPH Polskie Odczynniki Chemiczne (zaw. $Al_2O_3 > 99,7\%$ - ZN-65 MPCh N-119,
- tlenek chromu - z rozkładu termicznego dwuchromianu amonu cz.d.a prod. jak wyżej (zaw. $(NH_4)_2Cr_2O_7 > 99,6\%$ - BN 66 6191-66,
- molibden i chrom prod. H.W. International (Holandia) zaw. metalu min. 99,5%.

4.3. Kierunkowa krystalizacja eutektyk tlenek - metal

4.3.1. Wybór metodyki

Wszystkie opisane w literaturze modyfikacje metod realizacji kierunkowej krystalizacji zmierzają do eliminacji konieczności stosowania tygla. Wykorzystując wewnętrzne i zewnętrzne "podgrzewacze" umożliwia się bezpośrednio ogrzewanie próbki polem indukcyjnym i prowadzenie procesu kierunkowej krystalizacji na drodze strefowego, wewnętrznego topienia lub też przesuwanej strefy stopionej. Autorzy tych prac podkreślają, że z uwagi na małe przewodnictwo elektryczne wyjściowych próbek konieczne jest stosowanie częstotliwości rzędu 2-5 MHz [29, 32, 34, 62].

Ponieważ generator wysokiej częstotliwości, jakim dysponowano przy realizacji pracy, wytwarza pole indukcyjne o częstotliwości 0,44 MHz, realna była tylko metoda krystalizacji w tyglu (zmodyfikowana metoda Bridgmana).

Trudności związane z wytwarzaniem odpowiednich tygli oraz ograniczenie wysokości przetapianej próbki stanowią wady tej metody. Natomiast jej zaletą jest to, że materiał wyjściowy do przetopu nie musi być w toku formowania i spiekania zagęszczony do takiego stopnia, jak to jest konieczne przy stosowaniu technik strefy topionej i wewnętrznego strefowego topienia.

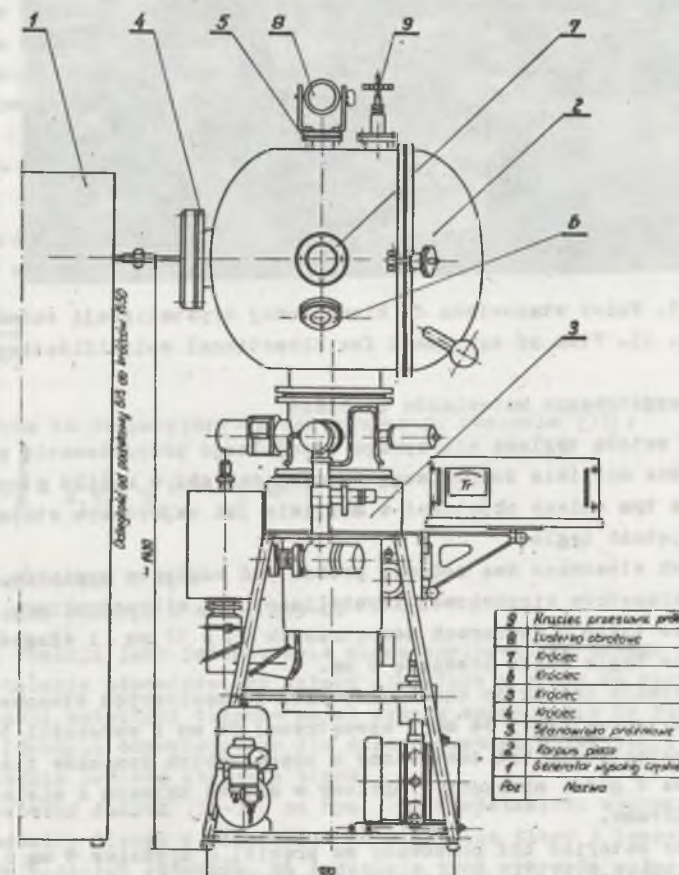
4.3.2. Konstrukcja i budowa stanowiska do kierunkowej krystalizacji

Konieczność prowadzenia procesu kierunkowej krystalizacji w atmosferze ochronnej wymagała zastosowania gazoszczelnej komory. Wykorzystano w tym celu komorę laboratoryjnego pieca próżniowego wraz z urządzeniem próżniowym typu P-800.

Przez próżnioszczelny przepust wykonany z żywicy epoksydowych i włókien szklanych wprowadzono do komory pieca przewody wodno-prądowe zasilające cewkę indukcyjną. Wykonano również próżnioszczelny przepust prądowy, służący do wyprowadzenia połączeń termopary lub też zasilania wewnętrznego piecyka, używanego do wytworzenia w komorze wodoru w wyniku rozkładu wodoroków.

Komora pieca była wyposażona w dwa wzierniki, umożliwiające wykonanie pomiarów pirometrem optycznym oraz wizualne śledzenie przebiegu procesu.

Od góry komory wprowadzono przez system uszczelnień pręt służący do przekazywania próbce ruchu posuwistego z zadaną szybkością przesuwu. Schemat urządzenia do kierunkowej krystalizacji i ogólny widok stanowiska badawczego zostały przedstawione na rys. 14 i 15.

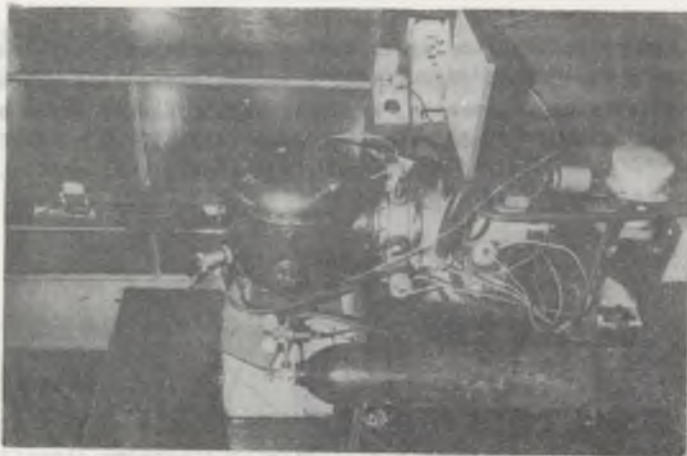


Rys. 14. Urządzenie do kierunkowej krystalizacji
Fig. 14. Equipment for directional solidification

Ustalony na drodze pomiarów pirometrem optycznym gradient temperatury w strefie krystalizacji wynosił ok. 200°C/cm.

Urządzenie napędowe przesuwu próbki było zasilane poprzez układ sterujący, umożliwiający płynną regulację przesuwu w przedziałach 1-4 i 5-15 cm/h.

Cewka indukcyjna była zasilana z generatora typ 30G04M-2E produkcji "Elcal" - Łódź.



Rys. 15. Widok stanowiska do kierunkowej krystalizacji eutektyk
 Fig. 15. View of equipment for directional solidification

4.3.3. Przygotowanie materiałów do badań

Stosowana metoda tyglowa nie wymaga specjalnego przygotowania próbek. Powinny być one możliwie dobrze zagęszczane, tak aby w wyniku stopienia i związanej z tym zmiany objętości w możliwie jak najwyższym stopniu wykorzystać objętość tygla.

W badaniach stosowano dwa rodzaje próbek pod względem wymiarów. Do badań wpływu parametrów kierunkowej krystalizacji na mikrostrukturę kompozytu stosowano tygla o wymiarach zewnętrznych $\phi = 12$ mm i długości ok. 50 mm. Wnętrze tygla miało średnicę 8 mm.

W celu uzyskania próbek do badań własności mechanicznych stosowano tygla o średnicy zewnętrznej 34 mm i wewnętrznej 28 mm i wysokości 30-50 mm.

Materiał eutektyczny był zestawiony z odpowiednich proszków tlenku i metalu i przez 4 godz. mieszany i mielony w młynku kulowym z mielnikami z węgla wolframu.

Ujednorodniony materiał był prasowany na pręciki o średnicy 9 mm i długości 50 mm, izostatycznie przy ciśnieniu 150 MPa, i następnie spiekany w atmosferze suchego wodoru w temp. 1400°C przez 6 godz. Spiekanie w atmosferze suchego wodoru w temp. 1400°C umożliwiało redukcję tlenkowych warstwek na siarnach proszku molibdenu. Uzyskiwano zagęszczenie ok. 75% gęstości teoretycznej.

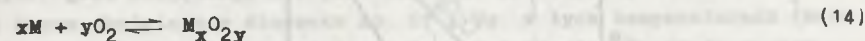
Tygla wytwarzano z proszku molibdenu metodą spiekania na gorąco odpowiednich kształtek, ich obróbce mechanicznej oraz późniejszego spiekania w temperaturze 2000°C w próżni.

4.3.4. Dobór atmosfery

Atmosfera, w której prowadzona jest kierunkowa krystalizacja eutektyki, musi być tak dobrana, aby zapewnić stabilność ciekłych składników eutektyki.

W szczególności zestaw tlenek - metal wymaga doboru takiego ciśnienia tlenu, aby rozkład tlenku był ograniczony i równocześnie nie dopuścić do utlenienia metalu.

Mieszanka tlenu z gazem obojętnym (np. N₂ lub Ar) może utleniać metal lub powodować dysocjację tlenku wg reakcji



Stała równowagi tej reakcji w stałej temperaturze dla określonego metalu zależy wyłącznie od ciśnienia tlenu

$$K_p = \frac{1}{p_{O_2}} \quad (15)$$

i zależy ona do temperatury wg następującego równania [73]:

$$\lg K_p = \frac{Q}{4,574 T} + 1,75 \lg T - 32, \quad (16)$$

gdzie:

T - temperatura w K,

Q - ciepło reakcji w temp. 293 K.

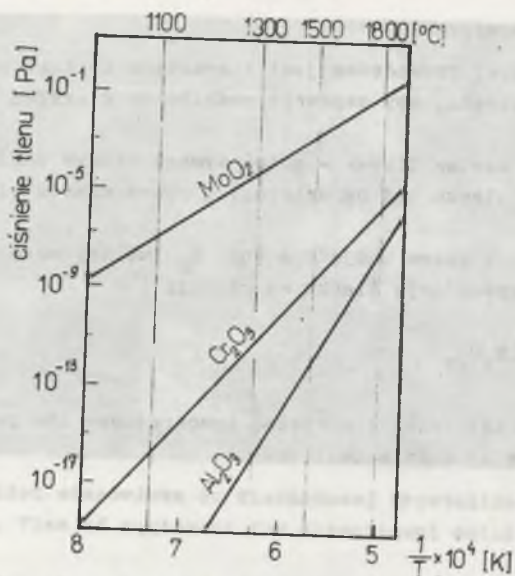
Ciepło reakcji jest jednocześnie miarą powinowactwa danego metalu do tlenu. Ustalenie odpowiedniego składu atmosfery w piecu do kierunkowej krystalizacji eutektyki tlenek - metal wymaga wyznaczenia na podstawie powyższego równania odpowiedniego dla danego zestawu eutektyki i temperatury prowadzenia procesu stężenia tlenu.

Na podstawie danych [74-75] na rys. 16 przedstawiono wykresy równowagi układów metal - tlenek w zależności od ciśnienia tlenu i temperatury dla składników badanych eutektyk. Na podstawie tych wykresów można ustalić właściwe stężenie tlenu dla poszczególnych zestawów eutektycznych.

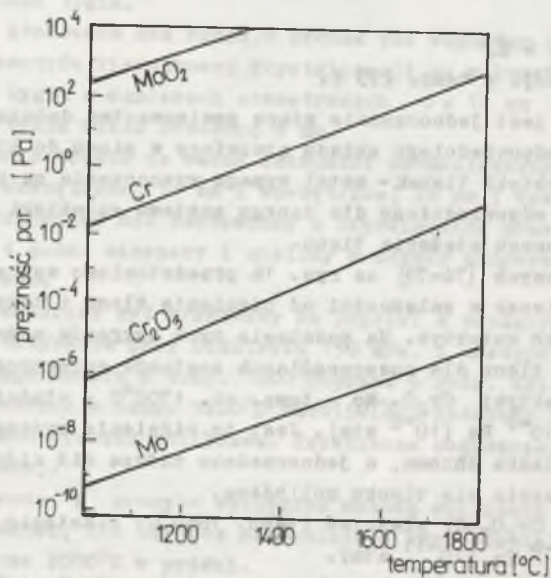
I tak, dla eutektyki Cr₂O₃-Mo - temp. ok. 1700°C - właściwe stężenie tlenu wynosi ok. 10⁻³ Pa (10⁻⁸ atm). Jest to ciśnienie wyższe niż prężność rozkładowa tlenku chromu, a jednocześnie niższe niż ciśnienie O₂ konieczne do tworzenia się tlenku molibdenu.

Dla eutektyki Cr₂O₃-Cr właściwe (temp. 1660°C) ciśnienie tlenu powinno wynosić ok. 10⁻⁶ Pa (10⁻¹¹ atm).

Dodatek Al₂O₃ do tlenkowego składnika wyżej wymienionych eutektyk nie wymaga uwzględnienia przy projektowaniu składu atmosfery, gdyż jego prężność rozkładowa jest dużo niższa niż prężność rozkładowa tlenku chromu.



Rys. 16. Wykres równowagi tlenek - metal w zależności od ciśnienia parcjalnego tlenu i od temperatury
 Fig. 16. Metal oxide-metal equilibria vs partial oxygen pressure for various temperatures



Rys. 17. Zależność prężności par metali i tlenków w funkcji temperatury [79]
 Fig. 17. Influence of temperature on partial pressure of metals and metal oxides vapours [79]

Obniżenie ciśnienia tlenu zawartego w gazie obojętnym do wymaganego poziomu jest możliwe przez obniżenie ciśnienia lub też wprowadzenie odpowiedniej ilości wodoru wiążącego się z tlenem na parę wodną.

Stosunkowo wysokie prężności par składników eutektyki w temperaturze eutektycznej (zwłaszcza Cr) wykluczają możliwość stosowania obniżonego ciśnienia w czasie kierunkowej krystalizacji (rys. 17), zwłaszcza gdy uwzględni się długi czas prowadzenia procesu.

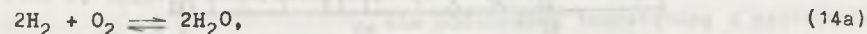
Pozostaje możliwość utworzenia atmosfery typu $N_2-H_2-H_2O$ (lub $Ar-H_2-H_2O$).

Wybór gazu obojętnego nie jest zupełnie dowolny i jakkolwiek N_2 nie jest gazem obojętnym w stosunku do Cr i Mo w tych temperaturach (możliwość tworzenia azotków), to jego własności cieplne decydują o jego przydatności.

Bardzo ważnym czynnikiem technologicznym jest intensywność chłodzenia powierzchni tygla, co przeciwdziała jego przetopieniu i utraty krzepnącego stopu.

Azot odznacza się prawie dwukrotnie wyższymi: przewodnictwem cieplnym i ciepłem właściwym niż argon i z tego względu atmosfera azotowa jest o wiele korzystniejsza.

Utworzenie właściwej atmosfery oparte jest na równowadze reakcji:



dla której stała równowagi K wynosi:

$$K_p = \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}} \quad (15a)$$

i zależy od temperatury wg wzoru [76]:

$$\lg K_p = 26,036 T^{-1} - 5,908, \quad (16a)$$

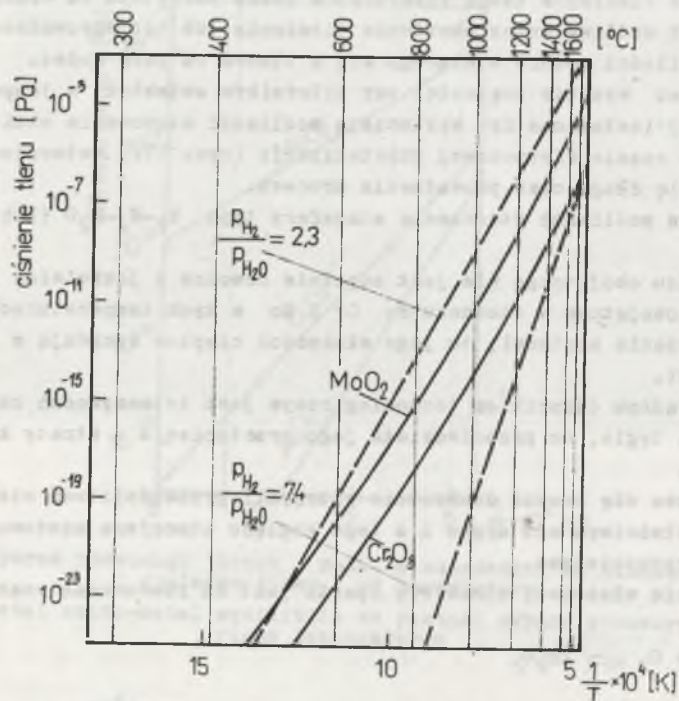
gdzie: T - temperatura w K.

Znając zawartość tlenu i wilgoci w stosowanym azocie, można na podstawie tych danych obliczyć właściwy dodatek wodoru, aby uzyskać w temperaturze roboczej odpowiednie stężenie tlenu.

Przygotowanie właściwej dla eutektyki Cr_2O_3-Mo atmosfery polegało na dodaniu do technicznego azotu o zawartości 2% O_2 i 0,1% H_2O suchego wodoru, tak aby jego stężenie wynosiło 20% obj.

Preparatyka atmosfery dla eutektyki Cr_2O_3-Cr wymagała oczyszczenia azotu z tlenu do poziomu ok. 0,2% obj. O_2 przez przepuszczenie go przez warstwę rozgrzanych do 700°C wiórek miedzianych i dodatek 10% obj. H_2 .

Ponieważ warunki bhp uniemożliwiały wykorzystanie wodoru z butli, wytworzono go w komorze pieca przez termiczny rozkład wodoru tytanu.



Rys. 18. Ciśnienie parcjalne tlenu w atmosferze $N_2-H_2-H_2O$ w funkcji temperatury dla różnych wartości stosunku P_{H_2}/P_{H_2O}

Fig. 18. Partial pressure of oxygen in $N_2-H_2-H_2O$ atmosphere vs temperature for various P_{H_2}/P_{H_2O}

Atmosfera typu $N_2-H_2-H_2O$ zachowuje się pod względem własności utleniających dynamicznie w czasie zmian temperatury. Na rys. 18 przedstawiono na tle wykresów równowagi tlenków molibdenu i chromu obliczone zmiany stężenia tlenu dla założonych dwóch wartości stosunku P_{H_2}/P_{H_2O} .

Eutektyka Cr_2O_3-Mo już od temperatury ok. $500^\circ C$ znajduje się w optymalnej atmosferze, natomiast eutektyka Cr_2O_3-Cr na skutek bardzo stromego przebiegu linii równowagi $Cr_2O_3-O_2$ dopiero w temperaturze topnienia osiąga optymalne warunki.

Niewłaściwe przygotowanie atmosfery pociąga za sobą poważne zaburzenie składu eutektyki i duże straty masy próbki na skutek rozkładu tlenu.

Utrzymanie właściwego składu atmosfery przy braku urządzeń do kontroli jej składu jest zagadnieniem bardzo trudnym i jest przyczyną wielu nieudanych prób kierunkowej krystalizacji.

Najbardziej właściwą do tego celu atmosferą jest mieszanina CO i CO_2 i taką atmosferę używa się w badaniach nad tymi eutektykami w USA [28-29, 32, 34-36].

W Polsce nie wytwarza się tlenku węgla jako gazu technicznego, stąd w badaniach stosowano wyżej opisane atmosfery ochronne.

4.3.5. Ustalenie parametrów procesu kierunkowej krystalizacji wybranych eutektyk - badania układu Cr_2O_3-Mo

Bliższa charakterystyka układów eutektycznych Cr_2O_3-Cr , $(Al,Cr)_2O_3-Cr$ i $(Al,Cr)_2O_3-Mo$ została przedstawiona w p. 2.4 na podstawie danych z literatury technicznej. Brak jest tych danych w odniesieniu do układu Cr_2O_3-Mo , co zmusza do podjęcia badań własnych mających na celu określenie temperatury eutektycznej i składu eutektyki w tym układzie. Nelson [33] na podstawie badań mikroskopowych wykazał istnienie eutektyki w systemie Cr_2O_3-Mo , nie podając jednak danych co do temperatury topnienia i składu tej eutektyki.

Próbki do badań w postaci pastylek z mieszanin Cr_2O_3 i Mo o wymiarach $\phi = 10$ mm i $h = 10$ mm formowano ciśnieniowo i spiekano w atmosferze wodoru w temp. $1400^\circ C$. Temperatury topnienia wyznaczano przy użyciu termoelementu $W-WRe$, umieszczonego w zagłębieniu w dnie tygla, wykonanego z molibdenu i ogrzewanego indukcyjnie.

Po wstępnym ustaleniu, że temperatura topnienia wynosi w tym układzie ok. $1700^\circ C$, tygla z pastylkami nagrzewano szybko do temp. $1600^\circ C$ i następnie

podnoszono temperaturę z szybkością ok. $5^\circ C/min$. Początek topnienia był sygnalizowany przez dostrzegalny ruch pastylki. Dla składów 10-30% wag. Mo temperatura topnienia wynosiła ok. $1725^\circ C$. Uznano tę temperaturę za temperaturę eutektyczną.

Skład eutektyki wyznaczono na podstawie analizy chemicznej strefy przetopionej na styku pastylki z Cr_2O_3 - molibden, wygrzewanej w temp. eutektycznej.

Mikrostruktura tej strefy zawierającej 8,9% obj. Mo (16,1% wag) jest typową mikrostrukturą eutektyki (z widocznymi, nieregularnie rozmieszczonymi pręcikami molibdenu) - rys. 19.

Dokonano kilku przetopów pastylek o składzie odpowiadającym składowi eutektyki. Po stopieniu i wytrzymaniu przez

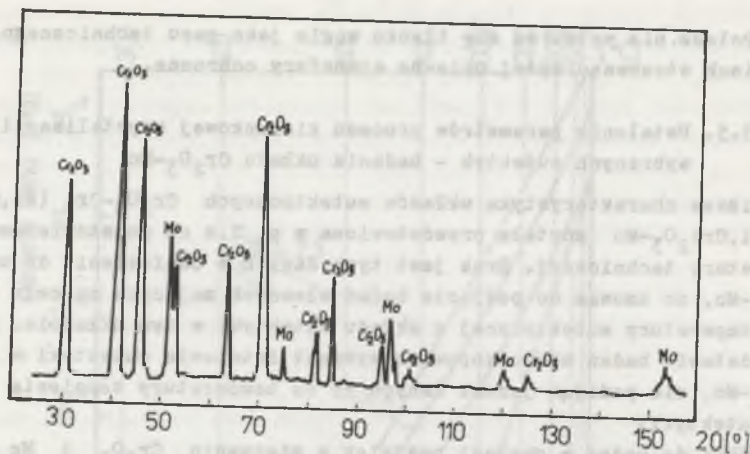
Rys. 19. Włókniste wydzielenia molibdenu w strefie przetopionej na granicy Cr_2O_3-Mo

Fig. 19. Molybdenium fibres in melting zone on Cr_2O_3-Mo boundary

15 min w zadanej temperaturze tygielek był szybko chłodzony, a materiał eutektyczny był badany mikroskopowo i oznaczano zawartość molibdenu metodą spektrofotometryczną.

Analiza fazowa wykazała obecność jedynie dwu faz Cr_2O_3 i Mo .

Skład chemiczny próbek topionych w molibdenowych tygielkach w temp. $1730-1900^\circ C$ przedstawiono w tab. 5.



Rys. 20. Dyfraktogram rentgenowski eutektyki Cr₂O₃-Mo
Fig. 20. Diffraction pattern of Cr₂O₃-Mo eutectic

Tabela 5

Zawartość molibdenu w próbkach o składzie eutektycznym (16,1% wag.) topionych w tyglach molibdenowych

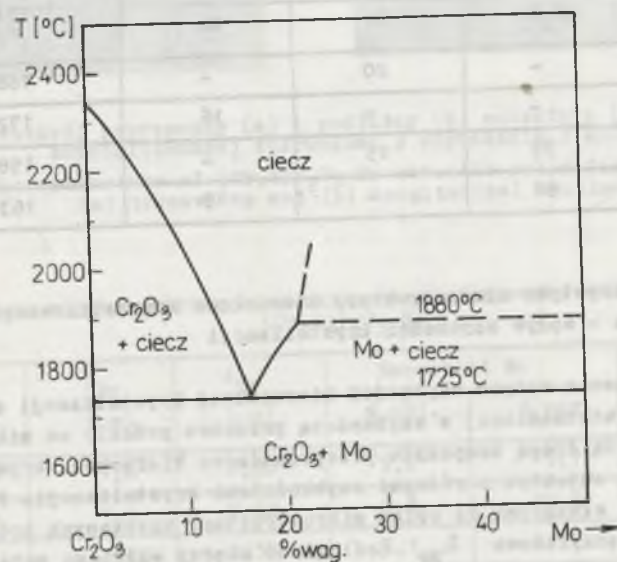
| Nr | Tempera- tura (°C) | Skład % wag. | | Uwagi |
|----|--------------------------|--------------|--------------------------------|----------------------------------|
| | | Mo | Cr ₂ O ₃ | |
| 1 | 1730 | 16,0 | 84,0 | tygiel nie naruszony |
| 2 | 1760 | 16,8 | 83,2 | nieznaczne uszkodzenie tygla |
| 3 | 1780 | 18,5 | 81,5 | zauważalna rozpuszczalność tygla |
| 4 | 1810 | 19,0 | 81,0 | " |
| 5 | 1840 | 20,1 | 79,9 | " |
| 6 | 1880 | - | - | intensywne nadtopienie tygla |

W miarę wzrostu temperatury wygrzewania następuje wzbogacenie stopionego materiału w molibden rozpuszczony w stopie na styku ze ściankami tygla. Od temperatury 1880°C obserwowano intensywne nadtopienie tygla molibdenowego, prowadzące do powstawania głębokich wżerów w ściankach tygla stykających się ze stopem. Tworzący się w ten sposób roztopiony materiał ściekał na dno tygla. Można z tego wnioskować, że w tyglu były obecne dwie fazy ciekłe: metaliczna i tlenkowa.

Stwierdzono, że dodatek 40 i 50% Cr₂O₃ do molibdenu obniża jego temperaturę topnienia do ok. 1880°C z tworzeniem na dnie tygla oddzielnej metalicznej fazy, w której nie stwierdzono obecności rozpuszczonego tlenu chromu.

Próby wyznaczenia równowagi stopu ze stałym Cr₂O₃ nie powiodły się z uwagi na dużą porowatość preparowanych do tego celu tygielków z Cr₂O₃. Również próby wykorzystanie do tego celu mikroskopu Welcha (topienie na termoelemencie połączone z obserwacją mikroskopowa) nie dało pozytywnego rezultatu w wyniku złej przezświecalności stopu.

Z tego powodu linia likwidusu Cr₂O₃ - na skonstruowanym diagramie - została przeprowadzona przez dwa punkty: eutektyki i topienia tlenu (rys. 21)



Rys. 21. Układ Cr₂O₃-Mo
Fig. 21. Cr₂O₃-Mo phase diagram

W porównaniu z układem Cr₂O₃-Cr układ Cr₂O₃-Mo zachowuje się w bardzo zbliżony sposób. Temperatura eutektyczna leży o 65°C wyżej i zawiera nieco mniej metalu.

Zważywszy jednak dużo wyższą gęstość Mo w porównaniu z Cr, w eutektyce Cr₂O₃-Mo udział objętościowy metalu wynosi 8,9% w porównaniu z ponad 15% w układzie Cr₂O₃-Cr.

W badaniach mikroskopowych, mimo dużej szybkości chłodzenia próbek Cr₂O₃-Mo, stwierdzono tworzenie się włókien Mo w osnowie tlenku. Tego zjawiska Olszański [65] w badaniach układu Cr₂O₃-Cr nie obserwował. Wyrzykowa próba badania temperatury eutektycznej w układzie Cr₂O₃-Cr stosowaną metodą wykazała bardzo dobrą zgodność z danymi Olszańskiego [65], temperatura topnienia próbki o składzie 20% Cr - 80% Cr₂O₃ wynosiła 1675°C. Próba ta była konieczna z uwagi na znaczną rozbieżność między wynikami J. Olszańskiego [65] i G. Hulse [68], który wyznaczył temperaturę eutektyczną w tym układzie na 1735°C.

Na podstawie badań własnych układu $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ i danych literaturowych [65, 68] ustalono składy eutektyk i temperatury topnienia w wytypowanych do badań układach (tab. 6).

Tabela 6

Składy i temperatury eutektyczne w układach $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr-Mo}$

| Skład eutektyki (% wag.) | | | | Temperatura topnienia (°C) |
|--------------------------|-------------------------|----|----|----------------------------|
| Cr_2O_3 | Al_2O_3 | Cr | Mo | |
| 80 | - | 20 | - | 1660 |
| 84 | - | - | 16 | 1725 |
| 46 | 39 | 15 | - | 1580 |
| 34 | 51 | - | 15 | 1630 |

4.4. Charakterystyka mikrostruktury kierunkowo krystalizowanych eutektyk - wpływ szybkości krystalizacji

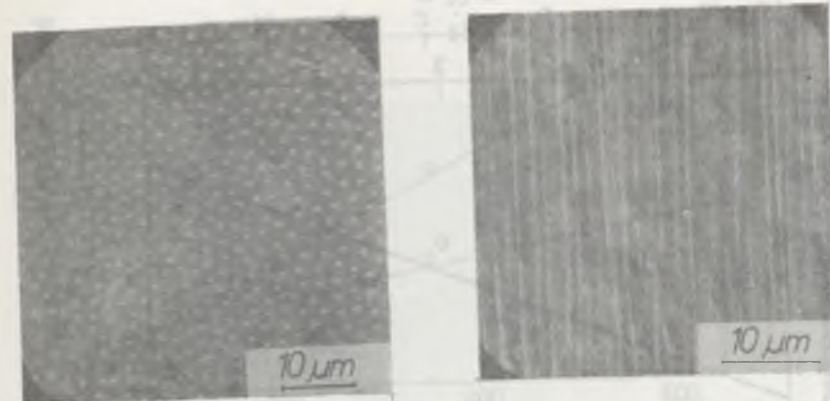
W celu określenia wpływu szybkości kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal (utożsamionej z szybkością przesuwu próbki) na mikrostrukturę uzyskanego tą drogą kompozytu przeprowadzono kierunkową krystalizację wytypowanych eutektyk z różnymi szybkościami krystalizacji. Podstawowymi parametrami służącymi do opisu mikrostruktury uzyskanych próbek były: odległość międzyfazowa λ_{gr} (odległość między włóknami metalu), średnica włókien d_{gr} oraz gęstość powierzchniowa włókien - ilość włókien metalu na 1 cm^2 poprzecznego przekroju. Z danych tych wyliczono ilość fazy metalicznej w próbkach krystalizowanych z różnymi szybkościami.

Uzyskane próbki - średnicy 0,8 cm - miały prawidłową, kompozytową strukturę jedynie w osi próbki, ponieważ odprowadzenie ciepła przez dobrze przewodzący materiał tygla powodowało zakrzywienie frontu krystalizacji w pobliżu ścianek tygla. Przykładowe przekroje: podłużny i poprzeczny, przekrystalizowanej z szybkością 3 cm/h eutektyki $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3\text{-Mo}$ przedstawiono na rys. 22.

Wyniki badań mikrostruktury kierunkowo krystalizowanych eutektyk $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3\text{-Mo}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ i $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ przedstawiono w tab. 7-9, a zależność odległości międzyfazowej λ_{gr} od szybkości krystalizacji R na rys. 23 i 24. Na rys. 25 pokazano przykładowe przekroje poprzeczne próbek eutektyki $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, krystalizowanych z różnymi szybkościami.

Wyniki badań wskazują na pewne odstępstwa od prawa Zenera (p. 2.2).

Zgodnie z tym prawem eksperymentalne zależności $\lambda = f(R)$ powinny być ekstrapolowane do początku układu. Odstępstwa od tego prawa mogą być spowodowane różnymi przyczynami.



Rys. 22. Przekrój poprzeczny (a) i podłużny (b) eutektyki $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3\text{-Mo}$ krystalizowanej kierunkowo z szybkością 3 cm/h
Fig. 22. Microstructure of $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3\text{-Mo}$ eutectic solidified at 3 cm/h (a) transverse and (b) longitudinal section

Tabela 7

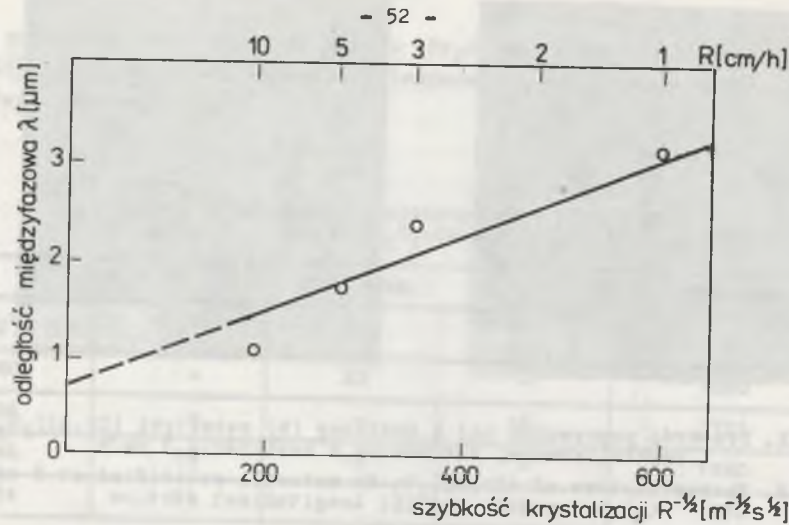
Opis mikrostruktury kierunkowo krystalizowanej eutektyki $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3\text{-Mo}$

| R (cm/h) | λ_{gr} (μm) | d_{gr} (μm) | Zawartość Mo | | Gęstość pow. włókien (cm^{-2}) |
|----------|----------------------------|----------------------|--------------|--------|---|
| | | | % obj. | % wag. | |
| 1,0 | 1,6 | 0,80 | 5,2 | 9,7 | $1 \cdot 10^7$ |
| 1,3 | 1,5 | 0,62 | 5,8 | 10,8 | $2,1 \cdot 10^7$ |
| 3,0 | 1,2 | 0,38 | 6,1 | 11,2 | $5,2 \cdot 10^7$ |
| 5,0 | 1,0 | 0,32 | 6,7 | 12,5 | $5,9 \cdot 10^7$ |

Tabela 8

Opis mikrostruktury kierunkowo krystalizowanej eutektyki $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$

| R (cm/h) | λ_{gr} (μm) | d_{gr} (μm) | Zawartość Cr | | Gęstość pow. włókien (cm^{-2}) |
|----------|----------------------------|----------------------|--------------|--------|---|
| | | | % obj. | % wag. | |
| 1,0 | 3,1 | 1,8 | 7,0 | 9,6 | $2,2 \cdot 10^6$ |
| 3,0 | 1,8 | 1,3 | 8,5 | 11,9 | $2,7 \cdot 10^6$ |
| 5,0 | 1,6 | 1,1 | 10,2 | 13,8 | $3,1 \cdot 10^6$ |
| 10,0 | 1,0 | 0,7 | 10,6 | 13,2 | $2,7 \cdot 10^7$ |



Rys. 23. Wpływ szybkości krystalizacji na odległość między włóknami λ w eutektyce $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$
 Fig. 23. Interfiber spacing (λ) vs solidification rate of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ eutectic

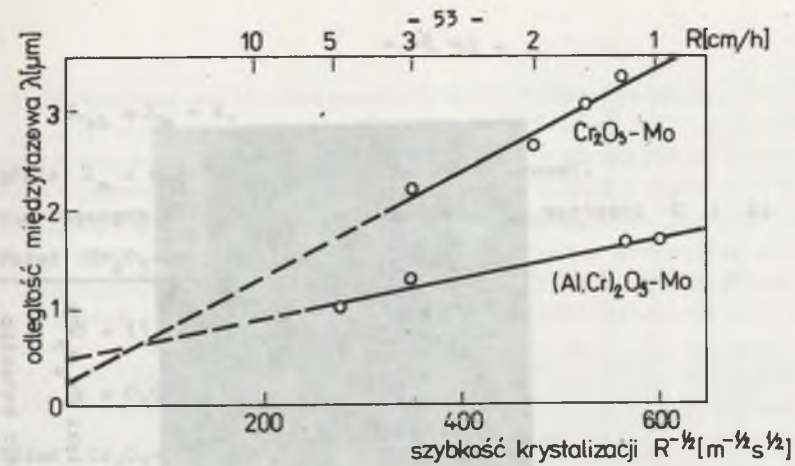
Tabela 9

Opis mikrostruktury kierunkowo krystalizowanej eutektyki $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$

| R (cm/h) | λ_{sr} (μm) | d_{sr} (μm) | Zawartość Mo | | Gęstość pow. włókien (cm^{-2}) |
|-------------|--|--------------------------------------|--------------|--------|---|
| | | | % obj. | % wag. | |
| 1,3 | 3,3 | 0,9 | 5,7 | 10,6 | $9 \cdot 10^6$ |
| 1,5 | 3,0 | 0,65 | 6,6 | 12,3 | $2 \cdot 10^7$ |
| 2,0 | 2,6 | 0,55 | 6,8 | 12,7 | $2,9 \cdot 10^7$ |
| 3,0 | 2,3 | 0,42 | 7,3 | 13,6 | $3,1 \cdot 10^7$ |

Przeprowadzone przez Carpaya [76] obliczenia przepływu ciepła w czasie kierunkowej krystalizacji wskazują, że szybkość przemieszczania się powierzchni ciec - ciało stałe może nie być identyczna z szybkością przesuwu próbki, zwłaszcza w przypadku krystalizacji krótkich próbek. Szybkość przemieszczania się powierzchni rozdziału faz jest kontrolowana przepływem ciepła i może przesuwać się tak szybko, jak szybko może być odprowadzane ciepło utajone. Zaburzenie porządku strukturalnego jest skorelowane z różnicą między szybkością przesuwu próbki a prawdziwą szybkością wzrostu.

Inną przyczyną odstępstw może być wrażliwość eutektyk ceramika - metal na skład atmosfery. Mieszanka tlenku i metalu wymaga precyzyjnie dobranej atmosfery, a wszelkie odstępstwa powodują zmianę składu tworzywa.



Rys. 24. Wpływ szybkości krystalizacji na odległość między włóknami λ w eutektyce $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ i $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3\text{-Mo}$
 Fig. 24. Interfiber spacing (λ) vs solidification rate of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ and $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3\text{-Mo}$ eutectics

Ciśnienie tlenu oraz proces parowania metalu wpływają na skład cieczy eutektycznej i tym samym na skład materiału wykryształizowanego. Prowadzi to do zmiany proporcji tlenku do metalu w stosunku do stanu wyjściowego i jest to dodatkowy czynnik - obok termodynamicznych warunków krystalizacji - kształtujący ostateczną mikrostrukturę kompozytu. O jego silnym wpływie świadczą zmienne zawartości metalu w próbkach krystalizowanych z różnymi szybkościami. Taki wpływ oczywiście musi zmienić przewidywaną na podstawie tylko parametrów termodynamicznych zależność $\lambda = f(R)$.

Problemy te, szczególnie silnie uwidaczniające się w eutektykach tlenek - metal są zapewne przyczyną braku w literaturze technicznej publikacji na ten temat i sprawiają, że uzyskane wyniki można traktować jedynie jako przybliżone. Porównywalność warunków kierunkowej krystalizacji umożliwia dokonanie pewnych porównań i sformułowanie wniosków o znaczeniu praktycznym.

Wykresy zamieszczone na rys. 23 i 24 można opisać następującą zależnością:

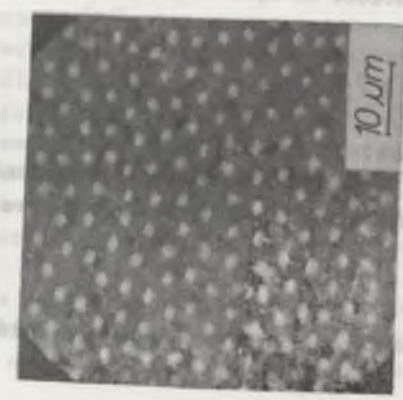
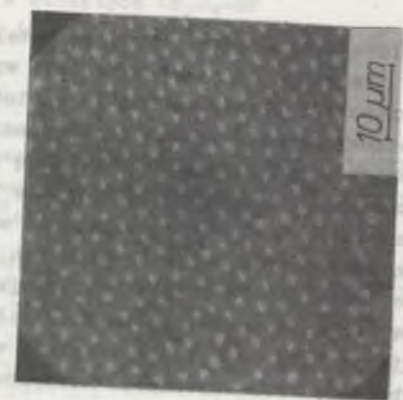
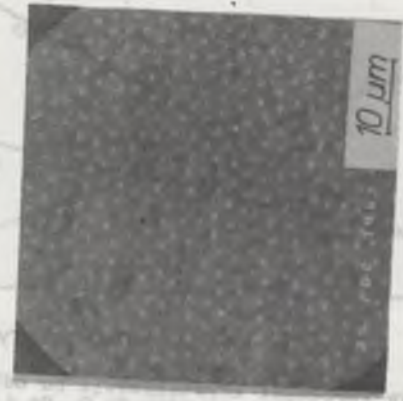
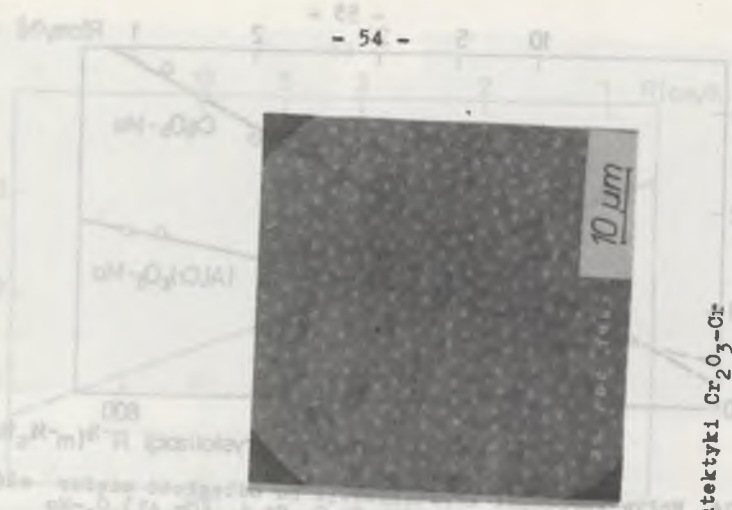
$$\lambda = C^{1/2} R^{-1/2} + k, \quad (17)$$

gdzie: k - const.

Wartość C może być wyznaczona z nachylenia linii na wykresie lub też może być obliczona jej średnia wartość z wyrażenia:

$$\lambda_{\text{sk}}^2 \cdot R = C, \quad (18)$$

gdzie: λ_{sk} - skorygowana odległość między włóknami



Rys. 25. Przekrój poprzeczny kierunkowo krystalizowanej eutektyki Cr₂O₃-Cr
 a) R = 1,0 cm/h, b) R = 3,0 cm/h, c) R = 5,0 cm/h
 Fig. 25. Transverse section of directionally solidified Cr₂O₃-Cr eutectic
 a) R = 1,0 cm/h, b) R = 3,0 cm/h, c) R = 5,0 cm/h

$$\lambda_{sk} = \lambda_m - k, \tag{19}$$

gdzie: λ_m - mierzona odległość między włóknami.
 Dla badanych eutektyk uzyskano następujące wartości C i k:

Układ Cr₂O₃-Cr

$$C = (1,74 \pm 0,32) \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$k = 0,61 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Układ Cr₂O₃-Mo

$$C = (3,32 \pm 0,66) \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$k = 0,22 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Układ (Al,Cr)₂O₃-Mo

$$C = (4,54 \pm 0,35) \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$k = 0,52 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Poprawka k może być w pierwszym przybliżeniu traktowana jako miara odstępstwa danego układu od prawa Zenera, a więc jako miara podatności danego układu na wpływ czynników, które niezależnie od gradientu temperatury i szybkości przesuwu próbki wpływają w znaczący sposób na mikrostrukturę kompozytu.

Eutektyki wrażliwe na skład atmosfery, łatwo sublimujące, będą wykazywać większe odstępstwa od prawa Zenera. I tak na przykład w badaniach kierunkowo krystalizowanych eutektyk: węglik (Zr, Ti) - borki (Zr, Ti), które zmieniały w temperaturze krystalizacji skład stechiometryczny i proporcje faz, stwierdzono duże wartości k, dochodzące do 50% obserwowanej odległości międzyfazowej [77].

Natomiast w przypadku większości bardziej stabilnych składników eutektyk metalicznych lub ceramicznych obserwuje się pełną zgodność z prawem Zenera (k = 0). Bardzo stabilna termodynamicznie eutektyka Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) krystalizowana na tym samym stanowisku do kierunkowej krystalizacji charakteryzowała się bez porównania większą regularnością mikrostruktury niż to obserwowano w badanych eutektykach tlenek - metal [78].

Badane eutektyki wykazują dużą skłonność do tworzenia struktur włóknistych. Nawet przy stosunkowo dużej szybkości krystalizacji 10 cm/h eutektyki Cr₂O₃-Cr uzyskano strukturę kompozytową. Wskazuje to na możliwość uzyskiwania tych tworzyw przy jeszcze wyższych szybkościach krystalizacji.

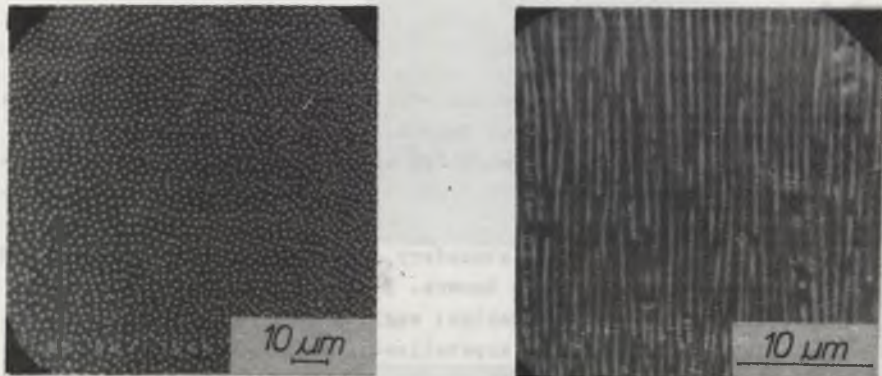
Ma to duże znaczenie praktyczne w aspekcie wydajności i ekonomiki procesu wytwarzania.

Zwiększenie szybkości krystalizacji bez zmiany pozostałych parametrów pociąga za sobą wzrost ilości wad w porównaniu do idealnej struktury kompozytowej, możliwej do otrzymania przy małej szybkości krystalizacji bardzo czystych składników eutektyki. Wady, jakie tworzą się w warunkach szybszej krystalizacji eutektyk zawierających niewielkie ilości zanieczyszczeń, to: skrócenie długości włókien, wzrost komórkowy, nieciągłości podłużne i poprzeczne. Przeciwdziałać może im wzrost gradientu temperatury i czystości składników.

Uwzględniając fakt, że głównym celem uzyskania eutektycznego kompozytu tlenek - metal z przeznaczeniem na materiał konstrukcyjny jest podwyższenie energii pęknięcia, to najistotniejsze są: ilość i rozmiary włókien metalicznych.

Z przytoczonych rezultatów badań wynika, że chrom jako faza zbrojąca jest korzystniejszy od molibdenu z uwagi na dużo większą rozpuszczalność w ceramicznej osnowie.

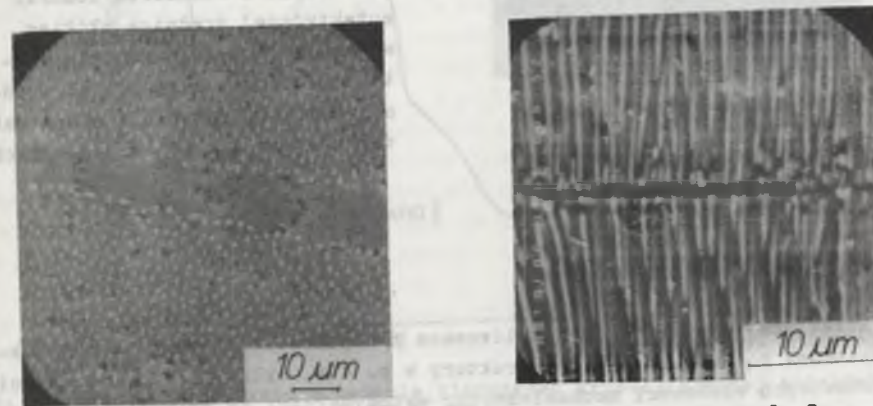
Uwzględniając ekonomikę i wydajność procesu wytwarzania do badań własności mechanicznych przygotowano eutektykę Cr_2O_3-Cr kierunkowo krystalizowaną z szybkością 10 cm/h.



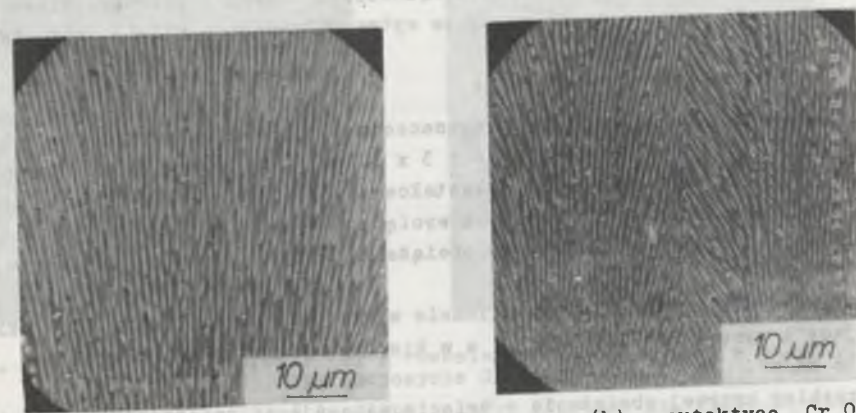
Rys. 26. Eutektyka Cr_2O_3-Cr krystalizowana z szybkością 10 cm/h
a) przekrój poprzeczny, b) przekrój podłużny
Fig. 26. Cr_2O_3-Cr eutectic solidified at 10 cm/h
a) transverse section, b) longitudinal section

Uzyskany materiał był zbudowany z komórek eutektycznych o poprzecznych wymiarach ok. 150-240 μm. Duża szybkość krystalizacji oraz niedostateczna czystość składników wpłynęła na małe wymiary komórek eutektycznych oraz występowanie typowych wad mikrostrukturalnych, takich jak:

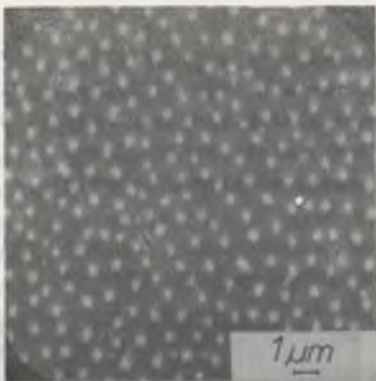
- komórkowa budowa, powodująca nierównoległość włókien do kierunku krystalizacji (widoczna przy mniejszych powiększeniach (rys. 27). Szczególnie duży stopień zaburzenia kierunku włókien względem kierunku krystalizacji obserwuje się w pobliżu granicy komórek eutektycznych (rys. 27),
- pasmowość podłużna - obszar osnowy pozbawiony włókien - przeciętnie szeroki na 10-15 μm (rys. 28a),
- pasmowość poprzeczna - nieciągłość włókien rozciągająca się w obrębie jednej komórki eutektycznej - średnia szerokość 2-3 μm (rys. 28b).



Rys. 27. Zaburzenia kierunku wzrostu eutektyki Cr_2O_3-Cr
a) komórka eutektyczna, b) granica komórek eutektycznych
Fig. 27. Growth perturbation of Cr_2O_3-Cr eutectic
a) eutectic cell, b) eutectic cells boundary



Rys. 28. Pasmowość podłużna (a) i poprzeczna (b) w eutektyce Cr_2O_3-Cr
Fig. 28. Longitudinal (a) and transverse (b) terminations in Cr_2O_3-Cr eutectic



Rys. 29. Mikropory w osnowie kompozytu Cr₂O₃-Cr
 Fig. 29. Micropores in Cr₂O₃-Cr composite matrix

Odchylenia od pełnej równoległości włókien metalu i kierunku wzrostu oraz ich uszkodzenie w czasie przygotowania zgładów utrudniają ocenę ich długości.

Bardzo mała ilość poprzecznych nieciągłości oraz małe w porównaniu z rozmiarem komórki eutektycznej średnice włókien wskazują na bardzo wysokie wartości stosunku długości do średnicy włókna, pozwalające na traktowanie ich jak włókien ciągłych.

4.5. Własności mechaniczne

Eutektyka Cr₂O₃-Cr, krystalizowana z szybkością 10 cm/h, a scharakteryzowana pod względem mikrostruktury w p. 4.4, była użyta do określenia podstawowych własności mechanicznych: wytrzymałości na zginanie, energii pęknięcia i mikrotwardości.

Wszystkie te własności były wyznaczone w temperaturze otoczenia.

W tym celu przekrystalizowane próbki były cięte piłą diamentową na beleczki ok. 4 x 3 x 30 mm i 4 x 4 x 25 mm i szlifowane. Na beleczkach 4 x 4 x 25 mm nacinano karby w celu wyznaczenia energii pęknięcia. Własności mechaniczne wyznaczono na maszynie wytrzymałościowej FPZ-10 prod. NRD.

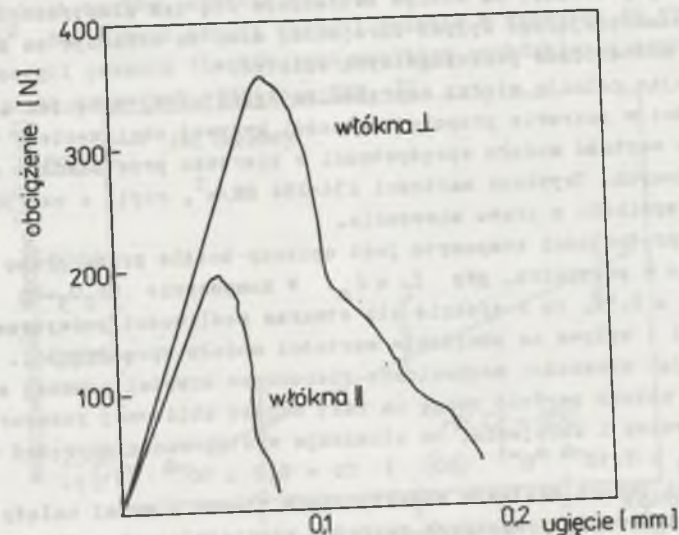
4.5.1. Wytrzymałość na zginanie

Wytrzymałość na zginanie była wyznaczona na podstawie trójpunktowego zginania 4 beleczek o wymiarach: 4 x 3 x 30 mm, przy odstępach między podporami C = 26 mm i szybkości odkształcenia 0,2 mm/min. Dodatkowo wykonano badania takich samych beleczek wyciętych prostopadłe do kierunku krystalizacji. Przykładowe krzywe obciążenie - ugięcie przedstawiono na rys. 30.

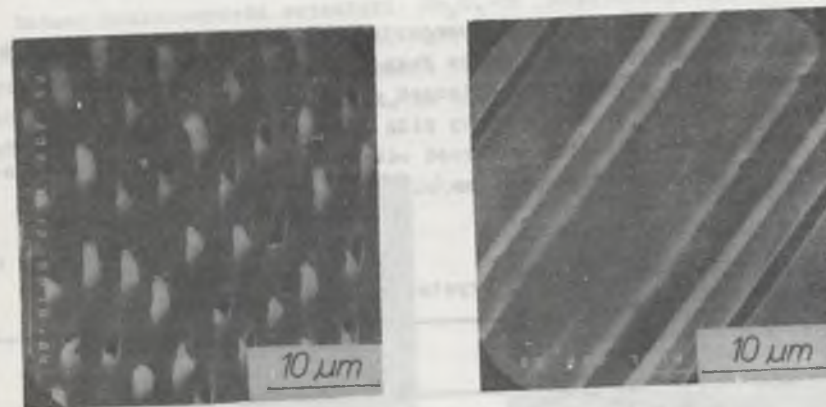
Wytrzymałość mechaniczna na zginanie w kierunku prostopadłym do włókien zbrojących wynosi 218-243 MN/m², a w kierunku równoległym do włókien 91-118 MN/m².

Przebieg krzywej obciążenie - ugięcie wskazuje na znaczne ograniczenie kruchości kierunkowo krystalizowanej eutektyki Cr₂O₃-Cr. O ile anizotropia wytrzymałości mechanicznej kompozytu jest mniejsza niż by się można spodziewać na podstawie danych o innych tworzywach kompozytowych zbro-

jonych włóknami [79], to ograniczenie kruchości tworzywa przy przełomie prostopadłym do włókien zbrojących jest znacznie silniejsze.



Rys. 30. Krzywe obciążenie - ugięcie kierunkowo krystalizowanej eutektyki Cr₂O₃-Cr
 Fig. 30. Stress-strain curves of directionally solidified Cr₂O₃-Cr eutectic



Rys. 31. Przełom prostopadły (a) i równoległy (b) do włókien w eutektycznym kompozycie Cr₂O₃-Cr
 Fig. 31. Transverse (a) and longitudinal (b) fracture in Cr₂O₃-Cr eutectic

Niska anizotropia wytrzymałości na zginanie świadczy o wytrzymałym połączeniu zbrojenia z osnową. Przełom równoległy do kierunku włókien (rys. 31) uwidacznia liczne uszkodzenia zarówno włókien, jak i osnowy, powsta-

łe w czasie przełomu i świadczące o wysokiej wytrzymałości granicy międzyfazowej.

Przełom poprzeczny, na którym uwidacznia się ich plastyczność, wyjaśnia brak wzmacniającego wpływu zbrojenia, mimo że wskazuje on na wysokie własności mechaniczne poszczególnych włókien.

Wykorzystując relację między naprężeniem zginającym, ugięciem a modułem sprężystości w zakresie proporcjonalności krzywej obciążenie - ugięcie, wyznaczono wartość modułu sprężystości w kierunku prostopadłym do włókien zbrojonych. Uzyskano wartości 234-284 GN/m², czyli o ok. 30% niższe niż by to wynikało z prawa mieszanin.

Moduł sprężystości kompozytu jest opisany ściśle przez prawo mieszanin jedynie w przypadku, gdy $\epsilon_f = \epsilon_m$. W kompozycie Cr₂O₃-Cr $\epsilon_f = 3-4\%$ [7], a $\epsilon_m = 0,5\%$, co w efekcie nie stwarza możliwości podwyższenia wytrzymałości i wpływa na obniżenie wartości modułu sprężystości.

Analizując własności mechaniczne kierunkowo krystalizowanej eutektyki Cr₂O₃-Cr, należy zwrócić uwagę na fakt bardzo zbliżonej rozszerzalności cieplnej osnowy i zbrojenia, co eliminuje występowanie naprężeń wewnętrznych (Cr₂O₃ - 7.10⁻⁶ °C⁻¹ [80] i Cr - 6,2 . 10⁻⁶ [71]).

W większości innych zestawów eutektycznych tlenek - metal należy się spodziewać występowania znaczących naprężeń rozciągających w tlenkowej osnowie, z uwagi na niskie wartości współczynników rozszerzalności cieplnej molibdenu i wolframu (odpowiednio 5 i 4,5 . 10⁻⁶ °C⁻¹ [81]).

4.5.2. Energia pęknięcia

Energję pęknięcia eutektycznego kompozytu Cr₂O₃-Cr wyznaczono metodą "pracy zniszczenia" opracowaną przez Nakajamę [82].

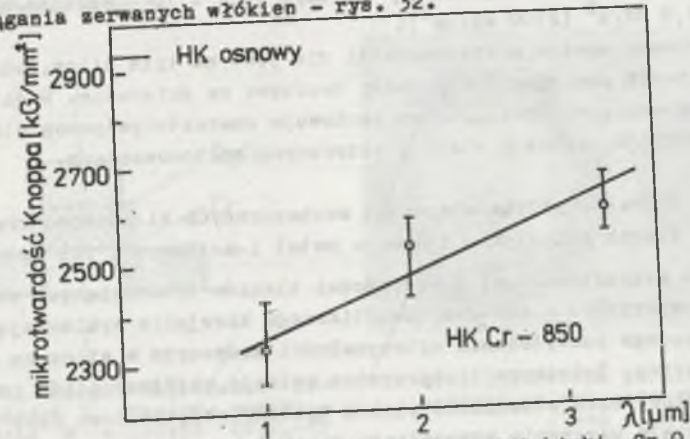
Stosowano próbki w kształcie beleczek o wymiarach 4 x 4 x 25 mm. W beleczkach nacinano głębokie karby piłą diamentową o grubości 0,5 mm. Rozstaw podpór wynosił 22 mm, szybkość odkształcenia 0,1 mm/min, a szerokość posuwu taśmy rejestratora 60 mm/min.

Tabela 10

Energia pęknięcia kierunkowo krystalizowanej eutektyki Cr₂O₃-Cr

| Nr | Powierzchnia przełomu (m ²) | Efektywna energia pęknięcia (J/m ²) |
|----|---|---|
| 1 | 7,6 . 10 ⁻⁶ | 1427 |
| 2 | 6,8 . 10 ⁻⁶ | 1169 |
| 3 | 6,2 . 10 ⁻⁶ | 1012 |
| 4 | 6,0 . 10 ⁻⁶ | 864 |
| 5 | 5,8 . 10 ⁻⁶ | 1098 |
| 6 | 5,8 . 10 ⁻⁶ | 1241 |

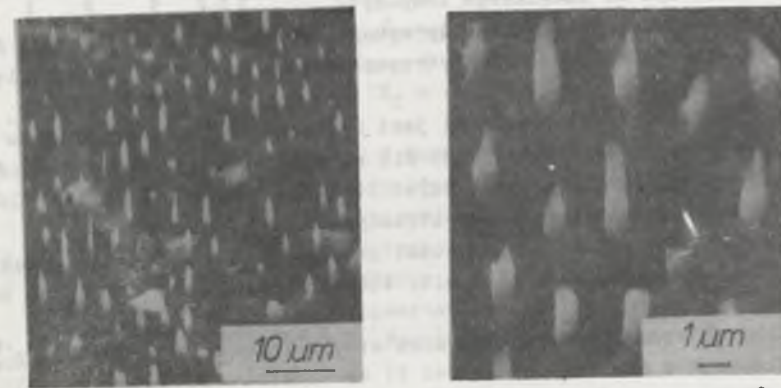
Otrzymane krzywe obciążenie - czas służyły do obliczenia pracy zniszczenia. Wyniki prób przedstawiono w tab. 10. Uwzględniając wyniki uzyskane dla głębokich karbów, średnia wartość efektywnej energii pęknięcia wynosi 1076 J/m². Ten wysoki wzrost energii pęknięcia w stosunku do typowych wartości energii pęknięcia tlenków jest wynikiem pochłaniania energii w wyniku wyciągania zerwanych włókien - rys. 32.



Rys. 32. Przełom krystalizowanej kierunkowo eutektyki Cr₂O₃-Cr
Fig. 32. Fracture of directionally solidified Cr₂O₃-Cr eutectic

4.5.3. Mikrotwardość kierunkowo krystalizowanej eutektyki Cr₂O₃-Cr

Badano mikrotwardość eutektyki Cr₂O₃-Cr krystalizowanej kierunkowo z różnymi szybkościami. Stosowano wgłębnik Knoppa, predystynowany do twardej materiały, stosując obciążenie 100 g przez 10 sekund. Pomiary prowadzono na zglądach poprzecznych, na mikroskopie typu Reichert. Wyniki badań przedstawiono na rys. 33.



Rys. 33. Mikrotwardość kierunkowo krystalizowanej eutektyki Cr₂O₃-Cr w zależności od szybkości krystalizacji
Fig. 33. Microhardness of directionally solidified Cr₂O₃-Cr eutectic vs solidification rate

Mikrotwardość kompozytu spada ze wzrostem szybkości krystalizacji, który to wzrost powoduje rozdrobnienie fazy zbrojącej. Przy mikrotwardości osnowy ok. $29,3 \text{ GN/m}^2$ (2930 kG/mm^2) i mikrotwardości zbrojenia $8,5 \text{ GN/m}^2$ (850 kG/mm^2) obserwuje się spadek mikrotwardości dla kompozytu krystalizowanego z szybkością 10 cm/h ($2,7 \cdot 10^{11}$ włókien/ m^2) do wartości $23,0 \text{ GN/m}^2$ (2300 kG/mm^2).

Obserwowany spadek mikrotwardości nie jest na tyle silny, aby mógł w wyraźny sposób zmniejszyć odporność tworzywa na ścieranie. W dalszym ciągu pod tym względem kompozyt ten zachowuje charakterystyczną dla ceramiki wysoką twardość, cenną w wielu praktycznych zastosowaniach.

4.5.4. Charakterystyka własności mechanicznych kierunkowo krystalizowanych eutektyk tlenek - metal i możliwości ich optymalizacji

Relacje między modułami sprężystości tlenków (stanowiących osnowy omawianych kompozytów) a modułami metalicznego zbrojenia wykluczają możliwość znaczącego podwyższenia wytrzymałości kompozytu w stosunku do wytrzymałości osnowy. Dodatkowo niekorzystne relacje współczynników rozszerzalności cieplnej oraz stosunkowo niskie udziały objętościowe fazy zbrojącej uniemożliwiają uzyskanie wzmocnienia osnowy.

Natomiast bardzo korzystnie przedstawia się wpływ metalicznego zbrojenia tych kompozytów na energię pęknięcia i to stanowi główny cel formowania kompozytów ceramika - metal. Analiza mechanizmu procesów podwyższających energię pęknięcia w tego typu kompozycie jest trudna z uwagi na małą ilość danych eksperymentalnych dotyczących kompozytów ceramika - metal.

Stosunkowo dobrze są opracowane teorie ograniczenia kruchości w kompozytach o osnowie z żywic epoksydowych, zbrojonych drutami metali lub też włóknami węglowymi czy też borowymi. Pewne analogie, głównie w zakresie relacji między odkształceniem zniszczenia osnowy i zbrojenia, umożliwiają zastosowanie ich do omawianego kompozytu.

Przeprowadzenie takiej analizy wymaga zgromadzenia potrzebnych danych, a przede wszystkim określenia wytrzymałości na ścinanie granicy międzyfazowej $\bar{\sigma}$.

Wyznaczenie tej wytrzymałości jest zadaniem szczególnie trudnym w odniesieniu do tego typu kompozytu. Nie ma możliwości przeprowadzenia testu, który by uwzględniał wszystkie czynniki kształtujące połączenie włókna z osnową w realnym kompozycie eutektycznym.

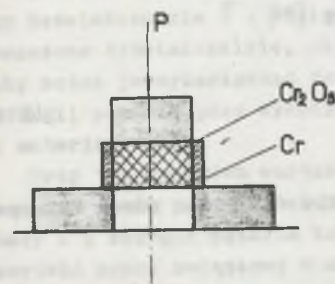
Przybliżoną wartość wytrzymałości granicy tlenek - metal w eutektyce $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ oznaczono w doświadczeniu, którego schemat przedstawiono na rys. 34.

Próbki do badań uzyskano w wyniku stopienia eutektyki $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ w tyglu wykonanym z chromu.

Po zakrzepnięciu i ostudzeniu tygiel pocięto prostopadle do osi pionowej na krążki o grubości 2 mm.

Ścinanie przeprowadzono w sposób przedstawiony na rys. 34. Badania te wykazały, że połączenie tlenek - metal jest bardziej wytrzymałe na ścina-

nie niż tlenek (rys. 35). W ten sposób oznaczono przybliżoną - zaniżoną - wartość $\bar{\sigma} = 116 \text{ MN/m}^2$ (średnią z 5 pomiarów). Wytrzymałość ta jest zaskakująco wysoka, a przebieg zniszczenia połączenia tlenek - metal wskazuje, że prawdziwa wytrzymałość granicy międzyfazowej w tym kompozycie jest jeszcze wyższa.



Rys. 34. Schemat oznaczenia wytrzymałości $\bar{\sigma}$ granicy osnowa - zbrojenie w układzie $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$

Fig. 34. Schema of matrix - fiber boundary shear strength ($\bar{\sigma}$) measurement in $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ system



Rys. 35. Próbka po badaniu wytrzymałości na ścinanie granicy tlenek - metal

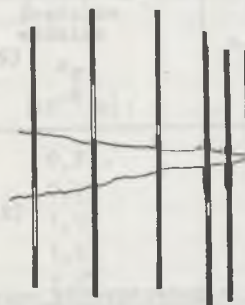
Fig. 35. Specimen after metal oxide - metal boundary shear strength examination.

Własności zbrojenia - monokrystalicznych włókien chromu - zostały określone na włóknach chromu uzyskanych w wyniku rozpuszczenia osnowy kierunkowo krystalizowanej eutektyki Cu-Cr [71]. Uwzględniając dane z opisu mikrostruktury badanego kompozytu, to jest $d_{\text{sr}} = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, możliwe

jest określenie wytrzymałości na rozciąganie tych włókien i modułu sprężystości:

$$\sigma_f = 4,2 \text{ GN/m}^2$$

$$E_f = 245 \text{ GN/m}^2$$



Rys. 36. Schemat przebiegu przełomu kompozytu o kruchej osnowie zbrojonej włóknami metalicznymi

Fig. 36. Schematic fracture process for metal fibres reinforced brittle matrix

W kompozycie o kruchej osnowie, zbrojonej włóknami o odkształceniu zniszczenia wyższym niż odkształcenie zniszczenia osnowy przełom w płaszczyźnie prostopadłej do włókien przebiega, jak to schematycznie przedstawiono na rys. 36.

Poprzedzające zerwanie włókna, odrywanie go od osnowy zachodzi na długości mniejszej lub równej połowie długości krytycznej ($l_k/2$).

Uwzględniając dane dotyczącego badanego kompozytu

$$\frac{l_k}{2} = \frac{\sigma_f d_f}{4J} \quad (20)$$

uzyskuje się wartość $\frac{l_k}{2} = 6,3 \cdot 10^{-6}$ m.

Praca zużyta na zerwanie granicy włókno-osnowa o średnicy d_f i na długości $\frac{l_k}{2}$ dalej oznaczanej jak l^* wynosi wg [71]

$$R_d = \frac{\pi d_f}{8E_f} \int_0^{l^*} (\sigma - \frac{4\sigma l^*}{d_f}) dl \quad (21)$$

Maksymalną wartość R_d osiągnie, gdy naprężenie σ będzie równe wytrzymałości włókna σ_f , przy którym:

$$l^* = \frac{\sigma_f}{4\sigma} d_f \quad (22)$$

co daje w wyniku:

$$R_d = \frac{\pi d_f}{24} \left(\frac{\sigma_f}{E_f}\right) \sigma_f l^* \quad (23)$$

Kolejnym procesem jest wyciągnięcie zerwanego włókna na długości l^* z osnowy

$$R_p = \frac{1}{2} \pi d_f l^{*2} \quad \text{lub} \quad R_p = \frac{1}{8} \pi d_f^2 \sigma_f l^* \quad (24)$$

Porównując wartości R_d i R_p łatwo znaleźć, że

$$R_p/R_d = 3 \frac{E_f}{\sigma_f} \quad (25)$$

Z ostatniej zależności wynika, że decydujący wkład w podwyższenie energii pęknięcia wnosi proces wyciągania włókien. Obliczenie dla badanego kompozytu wartości R_p i R_d pomnożone przez ilość włókien na m^2 przekroju poprzecznego daje następujące wartości:

$$R_d = 7,8 \text{ J/m}^2$$

$$R_p = 1369,2 \text{ J/m}^2$$

i wartość sumaryczną efektywnej energii pęknięcia:

$$R^* = 1377 \text{ J/m}^2,$$

co stanowi o ok. 35% więcej niż wyznaczone eksperymentalnie wartości energii pęknięcia.

Zawyżenie wartości obliczonej jest wynikiem niedokładności wyznaczonego doświadczalnie σ . Ponieważ wartość rzeczywista σ jest wyższa niż wyznaczona doświadczalnie, obliczenie można uznać za wystarczająco dokładne, aby można je wykorzystać do analizy możliwości ewentualnego podwyższenia energii pęknięcia przy wykorzystaniu dostępnych środków technologicznych i materiałowych.

Przy tak wysokich wartościach σ , jakie obserwuje się w tego typu kompozycie wkład pracy zerwania połączenia osnowy z włóknem jest pomijalnie mały i o energii pęknięcia kompozytu decydować będą czynniki określające wartość pracy związanej z wyciąganiem włókien - zależność (25).

Zakładając, że σ nie zależy od średnicy włókien, elementarna praca zużyta na wyciągnięcie zerwanego włókna zależy od jego średnicy, wytrzymałości i długości krytycznej.

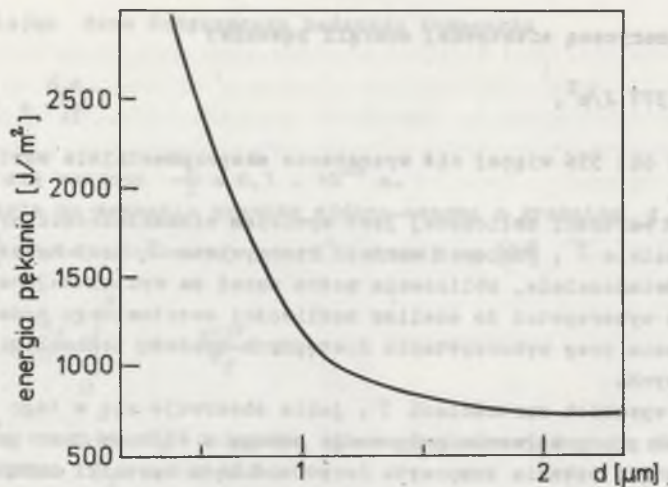
Na podstawie zależności $\sigma_f = f(d_f)$ dla monokrystalicznych włókien Cr [71] przeprowadzono obliczenia pracy wyciągania włókna - tab. 11.

Tabela 11

Zależność wytrzymałości mechanicznej włókien Cr od ich średnicy - wg 71 oraz obliczona praca wyciągania pojedynczego włókna z osnowy tlenkowej ($\sigma = 116 \text{ MN/m}^2$)

| Średnica włókien d_f [10^{-6} m] | Wytrzymałość włókien σ_f [GN/m ²] | Długość krytyczna włókna l^* [10^{-6} m] | Praca wyciągania pojedynczego włókna [J/m ²] |
|---|--|---|---|
| 0,3 | 9,0 | 5,8 | $1,8 \cdot 10^{-9}$ |
| 0,7 | 4,2 | 6,3 | $5,1 \cdot 10^{-9}$ |
| 1,0 | 3,0 | 6,5 | $7,6 \cdot 10^{-9}$ |
| 1,2 | 2,5 | 6,5 | $9,4 \cdot 10^{-9}$ |
| 2,0 | 2,0 | 8,6 | $2,6 \cdot 10^{-8}$ |

Praca zużyta na wyciągnięcie jednego włókna rośnie ok. 10-krotnie, gdy jego średnica rośnie od 0,3 do 2 μm . Ale równocześnie ze wzrostem średnicy włókna - co można łatwo osiągnąć przez zmniejszenie szybkości krystalizacji - maleje ilość włókien na jednostce powierzchni przekroju poprzecznego. Zachowując na niezmiennym poziomie udział objętościowy zbrojenia, można obliczyć przybliżoną wartość energii pęknięcia wynikającą z różnic mikrostruktury jako efektu szybkości kierunkowej krystalizacji.



Rys. 37. Zależność obliczonej energii pęknięcia od średnicy włókien w krystalizowanej kierunkowo eutektyce $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ (10% obj. Cr)

Fig. 37. Calculated fracture energy vs fiber diameter for directionally solidified $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ (10% vol. Cr) eutectic

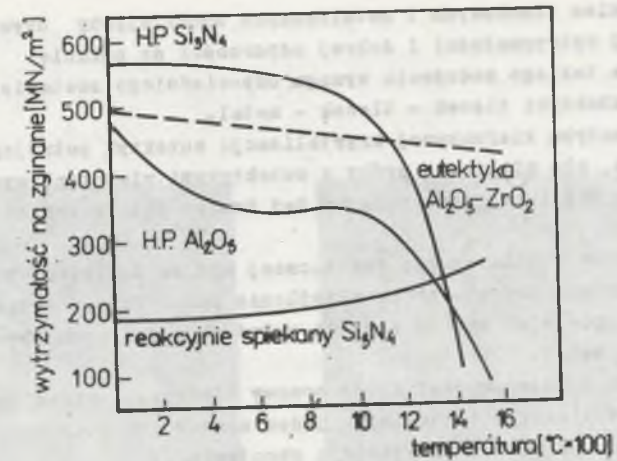
Z rozważań wynika, że znaczącego wzrostu energii pęknięcia można się spodziewać przy średnicy włókien ok. $0,5 \mu\text{m}$. Uzyskanie tak cienkich włókien w badanych eutektykach jest praktycznie niemożliwe - p. 2.4 - gdyż wymaga tak dużych szybkości krystalizacji, przy których nie ma możliwości zapewnienia wymaganych warunków kierunkowej krystalizacji. Na tej podstawie można stwierdzić, że energia pęknięcia, oznaczona dla eutektyki $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, krystalizowanej z szybkością 10 cm/h - 1070 J/m^2 - jest wielkością, która może być traktowana jako zbliżona do optymalnej wartości energii pęknięcia tego typu kompozytów.

Ponieważ we wszystkich innych znanych układach tlenek - metal objętościowy udział metalu jest znacznie mniejszy niż w eutektyce $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, praktycznie nie ma możliwości uzyskania tego typu kompozytu o energii pęknięcia znacznie przekraczającej 1 kJ/m^2 .

Pod względem wytrzymałości i energii pęknięcia eutektyczne kompozyty tlenek - metal zdecydowanie się różnią od - znacznie lepiej poznanych - kompozytów eutektycznych tlenek - tlenek. O ile dla pierwszych charakterystyczny jest wzrost energii pęknięcia, to kompozyty tlenek - tlenek osiągają wysokie własności mechaniczne, utrzymujące się aż do bardzo wysokich temperatur.

Efektywne zbrojenie tworzącymi się w czasie kierunkowej krystalizacji eutektyki tlenek - tlenek, wysokowytrzymałymi, monokrystalicznymi włóknami tlenkowymi zapewnia inny zestaw własności mechanicznych: wysoką wytrzymałość i bardzo niską energię pęknięcia.

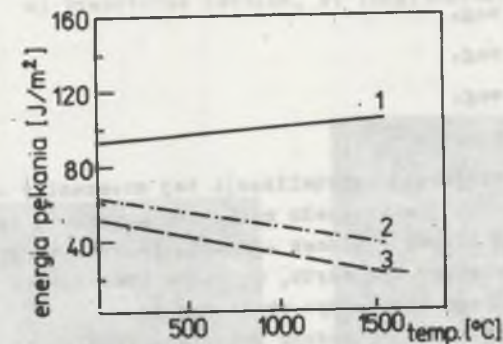
I tak np. kierunkowo krystalizowana eutektyka $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ jest tworzywem, które odznacza się niezwykle wysoką wytrzymałością na zginanie - ponad 400 MN/m^2 w temperaturze 1600°C [84] (rys. 38).



Rys. 38. Wytrzymałość na zginanie w funkcji temperatury dla wybranych tworzyw ceramicznych [84]

Fig. 38. Effect of temperature on flexural strength for same ceramic materials [84]

Mimo tej znakomitej wytrzymałości tworzywo to pozostaje materiałem kruchym - rys. 39.



Rys. 39. Wpływ temperatury na wartość energii pęknięcia [63]

1 - kierunkowo krystalizowana eutektyka $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, 2 - polikrystaliczny Al_2O_3 , 3 - monokrystaliczny Al_2O_3

Fig. 39. Effect of temperature on fracture energy [63]

1 - directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic, 2 - polycrystalline Al_2O_3 , 3 - monocrystalline Al_2O_3

Konfrontacja własności tych dwóch typów kompozytów eutektycznych skłania do sformułowania założenia, że stworzenie hybrydowego kompozytu, zawierającego w tlenkowej osnowie dwa niezależne systemy zbrojenia w po-

staci włókien tlenkowych i metalicznych umożliwiłoby uzyskanie tworzywa o wysokiej wytrzymałości i dobrej odporności na pękanie. Realizacja takiego założenia wymaga odpowiedniego zestawienia trójskładnikowej eutektyki tlenek - tlenek - metal.

Problematyka kierunkowej krystalizacji eutektyk potrójnych jest bardzo mało znana, ale nieliczne próby z eutektykami niskotopliwych metali potwierdzają możliwość uzyskania na tej drodze założonych struktur kompozytowych [43].

Jakkolwiek w literaturze technicznej nie ma doniesień potwierdzających taką możliwość, podjęto próbę określenia zasad doboru składników takiej eutektyki opierając się na znanych układach podwójnych tlenek - tlenek i tlenek - metal.

Podstawowym problemem jest dobór osnowy tlenkowej, która musi tworzyć eutektykę z tlenkiem stanowiącym jeden system zbrojący oraz z metalem tworzącym drugi system włóknistego zbrojenia.

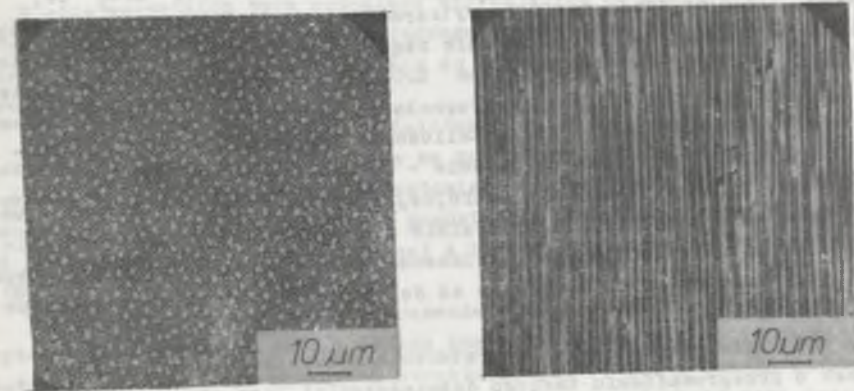
Opierając się na eutektyce $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ - której znakomite własności wytrzymałościowe są niezwykle atrakcyjne - należy w tym celu zmodyfikować osnowę Al_2O_3 przez wprowadzenie tlenku chromu, ponieważ czysty Al_2O_3 nie tworzy eutektyki z żadnym wysoko topliwym metalem. Na podstawie takiego rozumowania oraz analizy diagramów $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ oraz $(Al,Cr)_2O_3-Cr$ zaprojektowano skład potrójnej eutektyki.

- Al_2O_3 - 21,5% wag.
- Cr_2O_3 - 21,5% wag.
- ZrO_2 - 32,0% wag.
- Y_2O_3 - 5,0% wag.
- Cr - 20,0% wag.

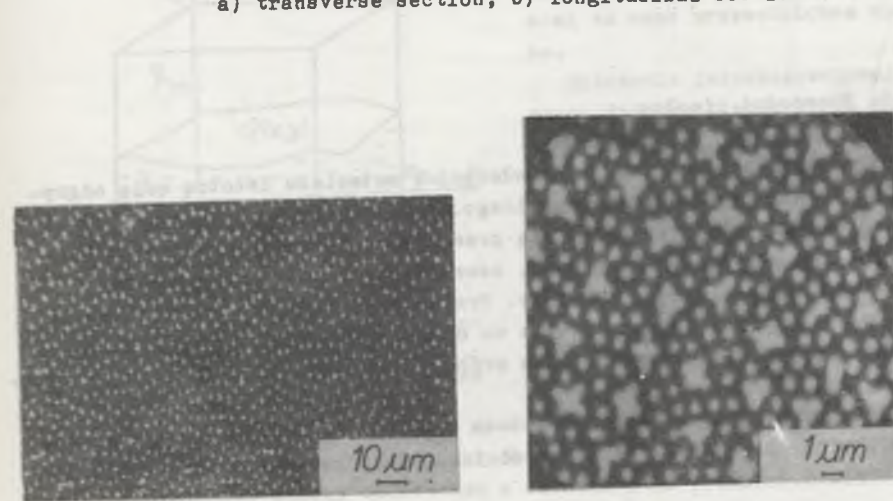
Wstępna próba kierunkowej krystalizacji tej mieszaniny - topiącej się w temperaturze ok. $1740^{\circ}C$ - wykazała możliwość uzyskania hybrydowego kompozytu eutektycznego tlenek - tlenek - metal. Na rys. 40 przedstawiono mikrografie uzyskanego kompozytu, wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego i elektronowego mikroskopu skaningowego.

Obserwacje w mikroskopie optycznym pozwalają wyodrębnić kontrastowe zbrojenie metaliczne, które na mikro fotografiach wykonanych przy użyciu mikroskopu elektronowego nie odróżnia się od stykających się z nim włókien ZrO_2 . Na rys. 42 przy dużym powiększeniu można stwierdzić, że włókna Cr krystalizują między włóknami ZrO_2 i stykając się z nimi tworzą na poprzecznym przekroju nieregularne gwiazdki.

Przeprowadzony eksperyment potwierdził słuszność założeń, na podstawie których zaprojektowano skład fazowy tego hybrydowego kompozytu. Składał się on z 33,2% obj. włókien ZrO_2 stabilizowanego Y_2O_3 (średnice włókien $1,1 \mu m$, gęstość powierzchniowa $3,5 \cdot 10^7$ włókien na $1 cm^2$ poprzecznego przekroju) i 8,2% obj. włókien Cr (średnica ok. $2 \mu m$ i gęstość powierzchniowa $2,6 \cdot 10^6$ włókien na cm^2).



Rys. 40. Hybrydowy kompozyt $(Al,Cr)_2O_3-ZrO_2-Cr$
 a) przekrój poprzeczny, b) przekrój podłużny
 Fig. 40. $(Al,Cr)_2O_3-ZrO_2-Cr$ hybrid composite
 a) transverse section, b) longitudinal section



Rys. 41. Hybrydowy kompozyt $(Al,Cr)_2O_3-ZrO_2-Cr$
 Mikroskop optyczny
 Fig. 41. $(Al,Cr)_2O_3-ZrO_2-Cr$ hybrid composite
 Optical microscope

Rys. 42. Hybrydowy kompozyt $(Al,Cr)_2O_3-ZrO_2-Cr$
 Fig. 42. $(Al,Cr)_2O_3-ZrO_2-Cr$ hybrid composite

Nie udało się uzyskać w tej próbie dostatecznej ilości materiału dla oznaczenia jego własności mechanicznych. Również teoretyczne wyliczenia wytrzymałości takiego kompozytu są utrudnione brakiem danych o wytrzymałości mechanicznej monokrystalicznych włókien ZrO_2 .

Przyjmując za [85] wytrzymałość polikrystalicznych włókien ZrO_2 ok. $2,1 \text{ GN/m}^2$ jako na pewno zaniżoną wytrzymałość zbrojenia tlenkowego, uzyskuje się wytrzymałość na rozciąganie rzędu $700\text{-}800 \text{ MN/m}^2$. W rzeczywistości, zważywszy małe średnice włókien $ZrO_2(Y_2O_3)$ wytrzymałość ta będzie dużo wyższa. Przy tak wysokiej wytrzymałości kompozyt ten dzięki drugiemu systemowi włóknistego zbrojenia metalicznymi włóknami będzie się odznaczał dość dobrą odpornością na pękanie - wg tablicy 11 ok. 700 J/m^2 .

Pozytywny wynik krystalizacji potrójnej eutektyki tlenek - tlenek - metal otwiera nowe możliwości w dziedzinie poszukiwania tworzyw o optymalnych własnościach mechanicznych, zwłaszcza że własności te są w tego typu strukturach kompozytowych zachowane aż do temperatur bliskich temperaturze topnienia.

Ten nowy kierunek badań (w literaturze naukowo-technicznej nie ma wzmianek o przeprowadzeniu takiego doświadczenia) jest niezwykle obiecujący, ale jego rozwój wymaga w pierwszym rzędzie podstawowych badań układów tlenek - tlenek - metal w celu określenia składów eutektycznych w interesujących zestawach fazowych, jako że w chwili obecnej nie ma żadnych danych o tego typu eutektykach.

4.6. Własności cieplne

Spośród parametrów opisujących własności materiału istotną rolę odgrywa współczynnik przewodnictwa cieplnego. Własność tę, podobnie jak i wiele innych, można z dużą dokładnością przewidzieć na podstawie znajomości własności faz składowych kompozytu, szczególnie w przypadku wysokiego stopnia regularności jego struktury. Przewodność cieplna kompozytu eutektycznego jest trudna do wyznaczenia na drodze eksperymentalnej z uwagi na trudności związane z przygotowaniem próbek o wymaganych kształtach i wymiarach.

Ogólne rozważania nad przewodnictwem cieplnym materiałów heterogenicznych prowadzą do wniosku, że własność ta powinna zależeć od następujących czynników:

- natury faz składowych,
- struktury kompozytu (wymiarów i geometrii faz),
- mechanizmu i kierunku transportu ciepła,
- technologicznych warunków otrzymywania.

Ujęcie wszystkich tych czynników wpływających na efektywne przewodnictwo cieplne kompozytu w ramach jednego modelu jest praktycznie niemożliwe, ze względu na niewspółmiernie do uzyskiwanych efektów wzrastające trudności matematyczne.

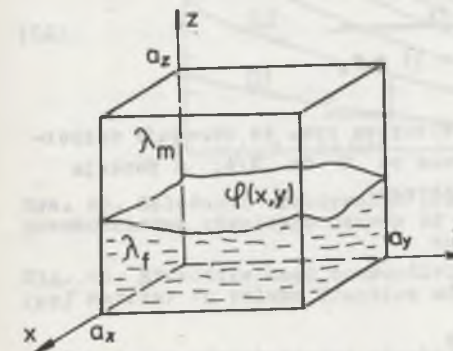
Obliczenie efektywnego przewodnictwa cieplnego kompozytu z określoną dokładnością jest możliwe jedynie za pomocą metod numerycznych. Do oszacowania tej własności wystarczy natomiast zastosowanie prostego modelu teoretycznego, który daje wyniki pozostające w dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi, porównywalnej z błędem oznaczenia doświadczalnego [86].

Podstawą konstrukcji modelu przewodnictwa cieplnego w tworzywie kompozytowym jest wyodrębnienie z danego kompozytu prostopadłościennego bloku, będącego powtarzalnym elementem strukturalnym. Jeżeli z danego kompozytu

uda się wyodrębnić taki powtarzalny, reprezentatywny dla całego kompozytu element, którego przewodnictwo cieplne zostanie wyliczone, to cały kompozyt będzie miał to samo przewodnictwo cieplne.

Założenie jednokierunkowego przewodnictwa ciepła przez taki blok (rys. 43) implikuje izotermiczność obu podstaw prostopadłościanu oraz adiabatyczność ścian bocznych. Kolejnym uproszczeniem jest założenie izotropowości faz składowych kompozytu.

Uproszczenia te, z uwagi na stosunkowo niskie zawartości włókien metalicznych w kompozycie eutektycznym oraz niewielkie róż-

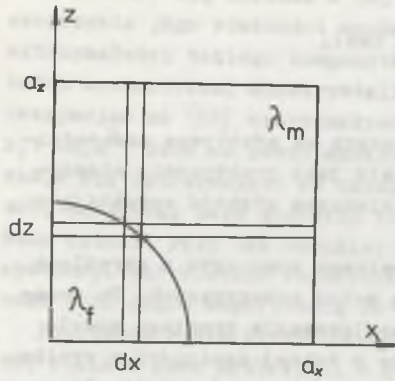


Rys. 43. Prostopadłościenny element tworzywa dwufazowego

Fig. 43. Cuboidal element of biphas material

nice w przewodności cieplnej faz składowych, nie pociągną za sobą większych rozbieżności między obliczonym a rzeczywistym przewodnictwem cieplnym.

W przypadku kompozytu zbrojonego włóknami o przekroju kołowym, ułożonymi równoległe do osi y, powierzchnią rozdziału faz jest pobocznicą walca (rys. 44) i zagadnienie można uprościć do rozpatrywania przewodnictwa takiego kompozytu w układzie dwuwymiarowym.



Rys. 44. Geometrycznie powtarzalny element kompozytu zbrojonego włóknami

Fig. 44. Geometrically repeatable element of fiber reinforced material

Zakładając pionowy przebieg adiabat (równoległe do osi z) można przedstawić zależność współczynnika przewodzenia ciepła w elementarnym fragmencie o wymiarach dx, a_x wg [86]:

$$\lambda(x_0) = \frac{\lambda_m}{\varphi(x_0) \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_f} - 1 \right) + a_x} \quad (26)$$

gdzie $\varphi(x_0)$ jest wartością funkcji $\varphi(x)$ w środku przedziału dx.

Efektywny (zastępczy) współczynnik przewodnictwa cieplnego (w kierunku osi z, a więc w kierunku prostopadłym do włókien) λ_1^* wyraża się średnią całkową:

$$\lambda_1^* = \frac{1}{a_x} \int_0^{a_x} \lambda(x) dx = \frac{\lambda_m}{a_x} \int_0^{a_x} \frac{dx}{\varphi(x) \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_f} - 1 \right) + a_x} \quad (27)$$

Element struktury kompozytu przedstawiony na rys. 44 obrazuje wszystkie możliwe udziały objętościowe zbrojenia od 0 do $\pi/4$, a funkcja rozdzielająca fazy $\varphi(x)$ jest częścią okręgu:

$$\varphi(x) = \begin{cases} \sqrt{r^2 - x^2} & 0 \leq x \leq r \\ 0 & r \leq x \leq a_x \end{cases} \quad (28)$$

Zależności (26) i (27) po przekształceniach można przedstawić w postaci:

$$\lambda_1^* = \lambda_m \left\{ 1 - \frac{1}{L A} \left[F'(L\sqrt{VA}) - L\sqrt{VA} \right] \right\} \quad (29)$$

gdzie:

$$F'(L\sqrt{VA}) = \int_0^{L\sqrt{VA}} \frac{dx}{\sqrt{(L\sqrt{VA})^2 - x^2} + 1}$$

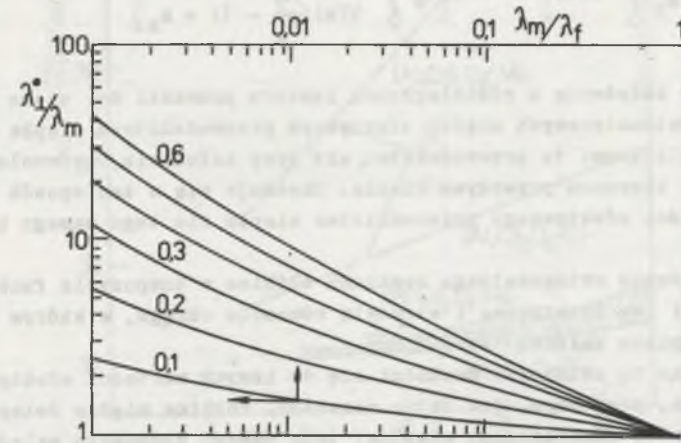
$$L = \frac{\lambda_m}{\lambda_f} - 1$$

$$a_x = \frac{a_x}{a_x}$$

$$v = \frac{4}{\pi} V$$

(V - obj. udział włókien).

Zależność tę, wyrażającą efektywne przewodnictwo cieplne kompozytu jako funkcję udziału objętościowego włókien i stosunku współczynników przewodnictwa cieplnego osnowy i włókien, przedstawiono w postaci zależności graficznej - rys. 45 [86].



Rys. 45. Zależność efektywnego przewodnictwa cieplnego odniesionego do przewodnictwa cieplnego osnowy od udziału zbrojenia i własności komponentów

Fig. 45. Effective heat conductivity (with reference to heat conductivity of matrix) vs volume fraction of fibers and properties of components

Założenie równoległości adiabat względem kierunku przepływu ciepła jest uproszczeniem, które powoduje realne zmniejszenie ilości ciepła w stosunku do ilości ciepła rzeczywiście przewodzonego. Wyniki obliczone na podstawie przedstawionego wyżej modelu stanowią więc dolne ograniczenie (dolną granicę) efektywnego przewodnictwa cieplnego kompozytu w kierunku prostopadłym do włókien.

Przy założeniu, że w elementarnym dwuwymiarowym fragmencie kompozytu - rys. 44 - w czasie przepływu ciepła w kierunku osi z, izotermy są liniami prostymi i prostopadłymi do kierunku przepływu ciepła, to efektywne przewodnictwo cieplne takiego fragmentu o wymiarach dz, a_x będzie wynosić:

$$\lambda(z_0) = \lambda_m \left[\varphi(z_0) \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_m} - 1 \right) + a_x \right] \quad (26a)$$

Odwrotność efektywnego przewodnictwa całego fragmentu będzie średnią wartością sumy odwrotności przewodności poszczególnych warstwek o grubości dz:

$$\frac{1}{\lambda_1^*} = \frac{1}{a_z} \int_0^z \frac{dz}{\lambda(z)} \quad (27a)$$

lub

$$\lambda_1^* = \left[\frac{1}{a_2} \int_0^z \frac{dz}{\lambda(z)} \right]^{-1} = \lambda_m \left[\frac{1}{a_z} \int_0^z \frac{dz}{\varphi(z) \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_m} - 1 \right) + a_x} \right]^{-1}$$

Przyjęcie założenia o równoległości izoterm prowadzi do nieco innych zależności matematycznych między efektywnym przewodnictwem ciepła a czynnikami określającymi to przewodnictwo, niż przy założeniu o równoległości adiabat do kierunku przepływu ciepła. Uzyskuje się w ten sposób nieco wyższe wartości efektywnego przewodnictwa ciepła dla tego samego kompozytu.

Przy założeniu ortogonalnego rozkładu włókien w kompozycie funkcje $\varphi(x)$ i $\varphi(z)$ są identyczne i stanowią równanie okręgu, w którym zmienną x zastąpiono zmienną z.

Rozwiązując tę zależność dochodzi się do innych wartości efektywnego przewodnictwa, przy czym, jak łatwo zauważyć, różnica między dolnym a górnym oszacowaniem przewodności cieplnej tego samego kompozytu zależy od wartości stosunku przewodności cieplnej osnowy i włókien.

Przewodnictwo cieplne kompozytu wzdłuż osi włókien jest dane ogólnie słuszną zależnością:

$$\lambda^* = \frac{1}{a_x a_z} \iint_P \lambda(x, z) dx dz, \quad (30)$$

która w tym przypadku daje wynik taki, jak dla kompozytu warstwowego:

$$\lambda_{||}^* = \lambda_f V - \lambda_m (1-V) \quad (31)$$

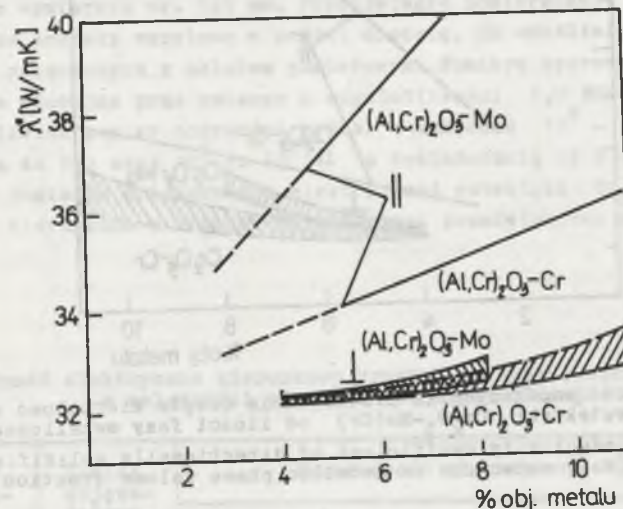
Wykorzystując przedstawione wyżej zależności można na podstawie następujących danych przeprowadzić analizę anizotropii przewodności cieplnej w kierunku krystalizowanych eutektyk tlenek - metal.

Współczynniki przewodnictwa cieplnego w temperaturze 20°C składników badanych eutektyk wynoszą wg [87-88]:

dla

| | |
|-------------------------------------|--------------|
| Mo | - 135,2 W/mK |
| Cr | - 69,6 W/mK |
| Cr ₂ O ₃ | - 46,2 W/mK |
| (Al,Cr) ₂ O ₃ | - 32,1 W/mK |

W obliczeniach uwzględniono praktycznie możliwe wahania składu kompozytów, a wyniki przedstawiono na rys. 46 i 47.



Rys. 46. Zależność współczynnika przewodzenia ciepła kierunkowo krystalizowanej eutektyki (Al,Cr)₂O₃-Mo(Cr) od ilości fazy metalicznej
 Fig. 46. Heat conductivity coefficient of directionally solidified (Al,Cr)₂O₃-Cr(Mo) eutectics vs metallic phase volume fraction

Stosunkowo małe różnice między przewodnością włókien i osnowy (λ_f/λ_m wynosi od 1,5 dla kompozytu Cr₂O₃-Cr do 4,2 dla kompozytu (Al,Cr)₂O₃-Mo) oraz niska zawartość objętościowa włókien w tych kompozytach sprawiają, że różnice między górnym a dolnym oszacowaniem przewodności w kierunku prostopadłym do włókien są nieznaczne i wynoszą:

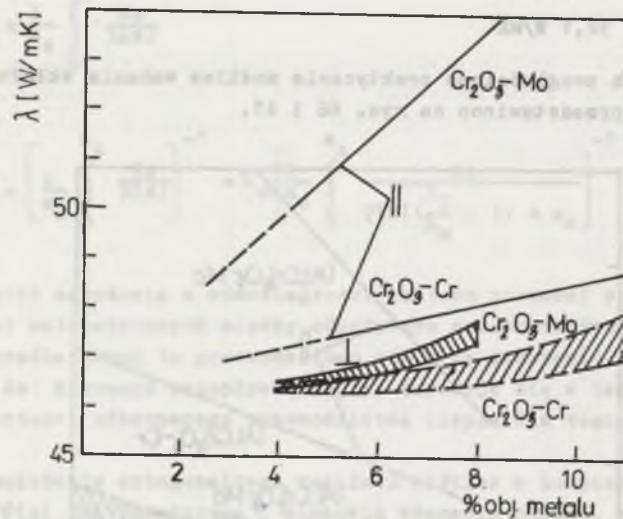
dla

(Al,Cr)₂O₃-Mo przy 8% zawartości włókien 0,89 W/mK, co stanowi 2,5% dolnej granicy

dla

Cr₂O₃-Cr przy 11% zawartości włókien 1,01 W/mK, co stanowi 2,1% dolnej granicy przewodnictwa cieplnego tego kompozytu.

Różnice między dolnym a górnym oszacowaniem są nieporównywalnie niskie z dokładnością eksperymentalnego oznaczenia. Zastosowanie stosunkowo prostego modelu pozwala oszacować przewodnictwo cieplne kompozytów eutektycznych tlenek-metal z dostateczną dokładnością.



Rys. 47. Zależność współczynnika przewodzenia ciepła kierunkowo krystalizowanej eutektyki Cr_2O_3 -Mo(Cr) od ilości fazy metalicznej

Fig. 47. Heat conductivity coefficient of directionally solidified Cr_2O_3 -Cr(Mo) eutectics vs metallic phase volume fraction

Małe różnice wartości współczynników przewodzenia ciepła Cr i Mo i nieporowatych tlenków stanowiących osnowy kompozytów oraz niskie zawartości objętościowe włókien metalicznych sprawiają, że anizotropia przewodności cieplnej tych materiałów nie jest silna.

Nieobecność warstw dyfuzyjnych na granicy włókno-osnowa w kompozytach eutektycznych eliminuje wpływ parametrów kierunkowej krystalizacji na przewodnictwo cieplne kompozytu, ograniczając go jedynie do stosunków objętościowych faz w eutektyce. Silniejszej anizotropii przewodnictwa cieplnego można się spodziewać w eutektykach, w których składnikiem tlenkowym jest ZrO_2 , z uwagi na jego bardzo niskie przewodnictwo cieplne. W tym przypadku mimo niskiej zawartości faz metalicznych anizotropia przewodnictwa cieplnego może osiągać wartość 50% w układzie ZrO_2 -Ta i dochodzić do 100% w układzie ZrO_2 -W.

4.7. Własności elektryczne

Kompozyty eutektyczne tlenek - metal powinny się odznaczać bardzo silną anizotropią przewodnictwa elektrycznego. Stosunek przewodności właści-

wej fazy zbrojącej w kompozycie Cr_2O_3 -Cr do przewodnictwa osnowy można oszacować na 10^{20} w temperaturze otoczenia i około 10^6 w temperaturze $1500^{\circ}C$ [80-90].

Z uwagi na perspektywiczne zastosowanie tego typu kompozytu w elektronice, określenie tej anizotropii jest zagadnieniem bardzo ważnym. Z drugiej strony duża różnica w przewodności elektrycznej faz składowych daje możliwość oceny stopnia doskonałości mikrostruktury kompozytu na podstawie pomiarów przewodności elektrycznej.

Przewodnictwo elektryczne oznaczono na cienkich (ok. 2 mm grubości) płytkach o wymiarach ok. 5x5 mm. Przeciwległe powierzchnie płytek po wyszlifowaniu zostały napyłone w próżni miedzią, co umożliwiło dolutowanie przewodów połączonych z układem pomiarowym. Pomiaru oporności właściwej dokonywano stosując prąd zmienny o częstotliwości 1,0 MHz. Układ pomiarowy umożliwił pomiar oporności próbki w zakresie $10^9 - 10^{-2} \Omega$ (z dokładnością do 1%) oraz 10^9 do $10^{15} \Omega$ z dokładnością od 2 do 10%.

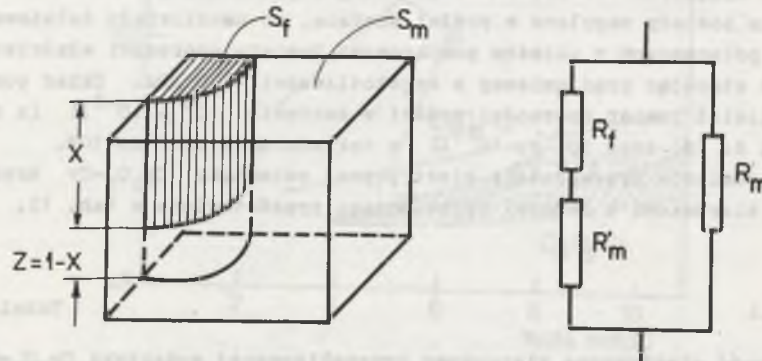
Wyniki pomiarów przewodności elektrycznej eutektyki Cr_2O_3 -Cr krystalizowanej kierunkowo z różnymi szybkościami przedstawiono w tab. 12.

Tabela 12

Przewodność elektryczna kierunkowo krystalizowanej eutektyki Cr_2O_3 -Cr w zależności od szybkości krystalizacji

| Szybkość krystalizacji R [cm/h] | Udział objętościowy metalu | Przewodność elektryczna [S/m] | | | |
|------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------|------------------|
| | | obliczona | | mierzona | |
| | | ⊥ | | ⊥ | |
| 1 | 0,070 | 10^{-16} | $4,8 \cdot 10^3$ | $3,0 \cdot 10^{-2}$ | $4,5 \cdot 10^3$ |
| 3 | 0,085 | 10^{-16} | $5,8 \cdot 10^3$ | $2,1 \cdot 10^{-2}$ | $5,3 \cdot 10^3$ |
| 5 | 0,102 | 10^{-16} | $7,0 \cdot 10^3$ | $3,7 \cdot 10^{-2}$ | $5,2 \cdot 10^3$ |
| 10 | 0,106 | 10^{-16} | $7,3 \cdot 10^3$ | $2,8 \cdot 10^{-2}$ | $4,4 \cdot 10^3$ |

Z porównania wartości obliczonych oraz wyznaczonych doświadczalnie wynika, że anizotropia przewodności elektrycznej jest dużo mniejsza niż by to wynikało z własności faz składowych i mikrostruktury kompozytu. O ile przewodność wzdłuż włókien metalu jest bliska wartości obliczonej, to przewodnictwo w kierunku prostopadłym do kierunku krystalizacji jest znacznie większe. Świadczy to o istnieniu defektów mikrostruktury kompozytu, stwarzających możliwość przewodzenia w kierunku prostopadłym do włókien. W tym aspekcie wyniki pomiaru przewodności elektrycznej mogą być wykorzystane do oceny mikrostruktury, a właściwie jej zdefektowania.



Rys. 48. Fragment mikrostruktury kompozytu i model fizyczny tej mikrostruktury kompozytowej

Fig. 48. Element and physical model of composite microstructure

Jezeli włókna metalu nie są ciągłe na całej długości pomiarowej próbki L, to procent nieciągłości "X" można zapisać

$$X = \sum_i \frac{L - Z_i}{L}, \quad (32)$$

gdzie - Z_i - długości poszczególnych przerw włókien.

Oporność elektryczna kompozytu może być odwzorowana na modelu, w którym:

- R_f - opór zastępczy włókien,
- R'_m - opór zastępczy przerw włókien,
- R_m - opór zastępczy osnowy kompozytu.

Poszczególne opory zastępcze można przedstawić następująco:

$$R_f = \rho_f \frac{X}{S_f} = \rho_f \frac{X^2}{V_f}, \quad (33)$$

$$R'_m = \rho_m \frac{Z}{S_f} = \rho_m \frac{1-X}{S_f} = \rho_m \frac{X(1-X)}{V_f}, \quad (34)$$

$$R_m = \rho_m \frac{1}{S_m} = \rho_m \left[\frac{1}{1 - \frac{X}{V_f}} \right], \quad (35)$$

gdzie:

- ρ_m, ρ_f - oporności właściwe osnowy i włókien,
- V_f - objętościowy udział zbrojenia.

Oporność właściwa kompozytu $\rho_{||}$ mierzona w kierunku równoległym do włókien wynosi:

$$\frac{1}{\rho_{||}} = \frac{1}{R_m} + \frac{1}{R_f + R'_m} \quad (36)$$

Duża różnica oporności właściwej włókien i osnowy ogranicza możliwości oceny mikrostruktury z wykorzystaniem równania (36).

Każda przerwa we włóknie będącym dobrym przewodnikiem prowadzi do praktycznego wyeliminowania tego włókna w procesie przewodzenia prądu. Gdyby wszystkie włókna nie były włóknami ciągłymi, oporność właściwa kompozytu, jak wynika z zależności (36), byłaby zbliżona do oporności osnowy.

Jakkolwiek na podstawie przedstawionych zależności dla kompozytów tlenek - metal nie jest możliwe oszacowanie wartości X, co byłoby ważnym przyczynkiem do opisu mikrostruktury, to zgodnie z wnioskami sformułowanymi powyżej, porównanie wartości oporności właściwej mierzonej wzdłuż włókien z wartością obliczoną pozwala na obliczenie ułamka włókien, które na skutek przerw nie przewodzą prądu.

Z tak przeprowadzonego porównania wynika, że ze wzrostem szybkości krystalizacji rośnie procent włókien, które nie są ciągłe na całej długości pomiarowej (grubość próbki ok. 2 mm). Procent włókien nieciągłych zmienia się od 40 dla szybkości krystalizacji $R = 10$ cm/h do 3 dla $R = 1$ cm/h. Ponieważ ze wzrostem długości pomiarowej (grubość próbki) rośnie prawdopodobieństwo wystąpienia nieciągłości poszczególnych włókien, przewodność elektryczna będzie silnie zależała od grubości elementu - w kierunku równoległym do włókien.

Bardzo duża różnica przewodności elektrycznej obliczonej i wyznaczonej doświadczalnie w kierunku prostopadłym do włókien zbrojących jest również wynikiem zdefektowania. W tym przypadku między włóknami na granicy kolonii eutektycznych. Należy jednak podkreślić, że stwierdzone podwyższenie przewodności elektrycznej ze spodziewanych dla idealnego kompozytu wartości 10^{-16} S/m do poziomu 10^{-2} S/m odpowiada przewodności ok. 50 włókien o średnicy $1 \mu\text{m}$ na powierzchni 1 cm^2 . Obrazuje to, jak niewielkie rozmiarowo defekty mikrostruktury kompozytu silnie wpływają na anizotropię przewodności elektrycznej.

Możliwości zwiększenia anizotropii przewodności elektrycznej kierunku krystalizowanych eutektyk tlenek - metal są ograniczone jedynie do zagrożeń ograniczających wady mikrostruktury. Mała szybkość krystalizacji i wysoka czystość surowców mogą zapewnić wysoką anizotropię przewodności elektrycznej.

Stosowanie metali o wyższej niż chrom przewodności elektrycznej (Mo i V) nie zwiększy przewodnictwa, ponieważ objętościowe udziały tych metali w strukturach kompozytowych tlenek - metal są dużo niższe.

4.3. Odporność na utlenianie

Spodziewane zastosowanie kompozytów eutektycznych tlenek - metal w turbinach gazowych i silnikach spalinowych zmusza do rozważenia ich odporności na korozję.

Własności mechaniczne nie są kryterium ostatecznie przesadzającym o możliwości zastosowania danego tworzywa w takich warunkach, jakie panują w np. turbinach gazowych, a czynnikiem bardzo często decydującym jest odporność na korozję, w tym konkretnym przypadku odporność na utlenianie.

Eutektyczny kompozyt tlenek - metal składa się z dwu faz: ceramicznej, tlenkowej osnowy, która jest absolutnie odporna na utlenianie oraz zbrojenia metalicznego, którego odporność zależy co prawda od rodzaju użytego metalu, ale konieczność użycia metali czystych ogranicza możliwości poprawy tej odporności przez np. stosowanie odpowiednich stopów.

Analiza możliwości korozji tlenowej kierunkowo krystalizowanych eutektyk ceramika - metal doprowadza do wyróżnienia dwóch sposobów niszczenia metalicznych włókien. Pierwszy polega na utlenianiu włókien wychodzących na powierzchnię, drugi na utlenianiu metalicznych włókien wewnątrz tworzywa przez tlen dopływający wskutek dyfuzji poprzez ceramiczną osnowę.

Pierwszy sposób nie jest zbyt groźny dla trwałości materiału, gdy użyje się metalu o trwałej i zdolnej do pasywacji podłoża zgorzelinie. Ponieważ masa tlenku, powstającego przez utlenianie metalu, jest większa niż masa metalu podlegającego utlenieniu, utlenienie "czołowe" włókien będzie bardzo szybko zablokowane przez powstający tlenek i ograniczy się do niewielkiego odcinka włókna i nie wpłynie w znaczący sposób na własności mechaniczne kompozytu.

Dużo groźniejsze skutki może pociągnąć za sobą utlenianie "wewnętrzne" włókien tlenem dyfuzyjnie transportowanym przez osnowę ceramiczną.

Zaprojektowanie eutektycznego kompozytu tlenek - metal, o dostatecznej odporności na utlenianie w wysokich temperaturach, wymaga wyboru odpowiednich komponentów, z uwzględnieniem ich własności, w świetle wyżej dyskutowanych zjawisk, determinujących odporność tworzywa na korozję tlenową.

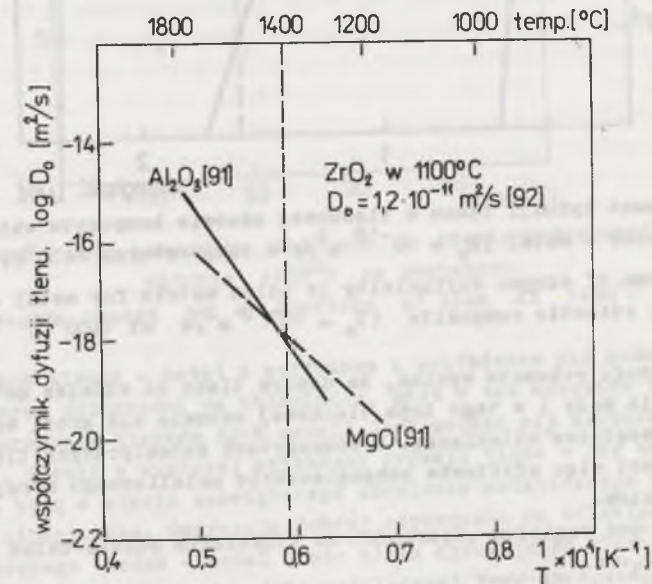
Metal, z którego w toku krystalizacji powstanie włóknista faza zbrojąca, musi w temperaturze roboczej - określonej na co najmniej 1400°C, tworzyć trwałą, nielotny tlenek, blokujący dopływ tlenku do włókna metalicz-

negu, po utlenieniu jego krótkiego odcinka komunikującego się z powierzchnią tworzywa.

Spośród metali, tworzących z tlenkami eutektyki, tj. W, Mo, Cr, Nb, Ta i Re, jedynie chrom można uznać za odporny na utlenianie. W atmosferze utleniającej tworzy się na tym metalu dwuwarstwowa zgorzelina złożona z Cr_2O_3 i Cr_2N (warstwa wewnętrzna). Pozostałe metale są nieodporne na działanie tlenu, głównie z uwagi na lotność tworzących się na nich tlenków.

Tlenkowa osnowa kompozytu, sama z natury odporna na utlenianie, musi skutecznie osłaniać tkwiące w niej subtelne włókna metalu przed tlenem, który może dyfundować do wnętrza tworzywa. Skuteczność tej ochrony zależy od szybkości dyfuzji jonów O^{2-} w sieci użytego tlenku. Wybór najbardziej odpowiedniej osnowy musi być oparty na danych, dotyczących dyfuzji tlenu w tlenkach, branych pod uwagę jako osnowy kompozytów eutektycznych.

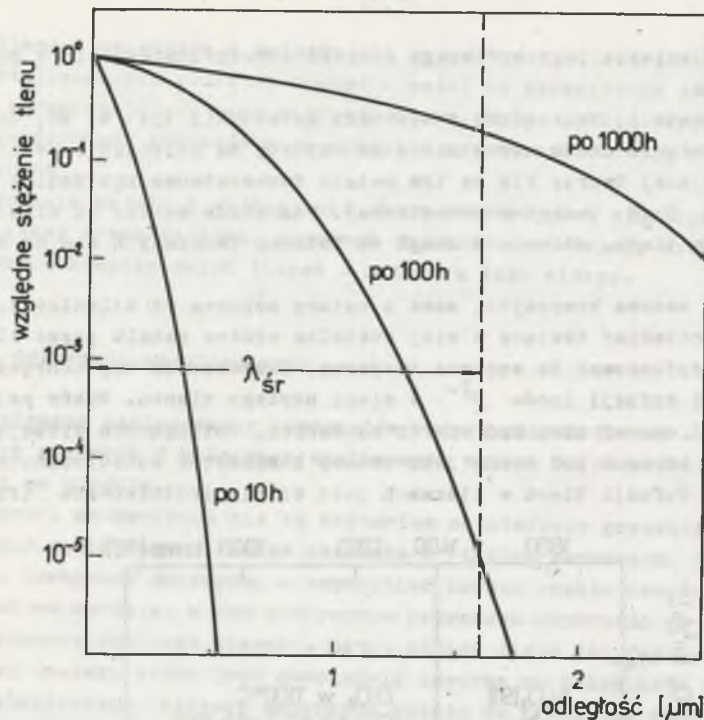
Szybkość dyfuzji tlenu w tlenkach jest silnie zróżnicowana (rys. 49).



Rys. 49. Zależność stałej samodyfuzji tlenu w tlenkach od temperatury
Fig. 49. Effect of temperature on oxygen diffusivity in oxides

Dla tlenku chromu Cr_2O_3 przyjmuje się podobne wartości samodyfuzji jak dla Al_2O_3 [50]. A więc w temperaturze 1400°C stała dyfuzji tlenu w Cr_2O_3 i roztworach stałych $Cr_2O_3-Al_2O_3$ (a także w MgO) wynosi ok. $10^{-18} m^2/s$.

Poszczególne stadia dyfuzji tlenu w takiej osnowie kompozytu przedstawiono na rys. 50.



Rys. 50. Schemat dyfuzji tlenu w tlenkowej osnowie kompozytu eutektycznego tlenek - metal ($D_0 = 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ w temperaturze 1400°C)

Fig. 50. Schema of oxygen diffusivity in oxide matrix for metal oxide - metal eutectic composite ($D_0 = 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ at 1400°C)

Z przedstawionego schematu wynika, że dopływ tlenu do włókien metalicznych jest pomijalnie mały i w tego typu tlenkowej osnowie nie grozi włóknom metalicznym "wewnętrzne" utlenienie. W kompozytach eutektycznych tlenek - metal możliwe jest więc efektywne zabezpieczenie metalicznego zbrojenia przed utlenieniem.

Optymalnym pod względem odporności na utlenienie będzie układ $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ lub $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3\text{-Cr}$.

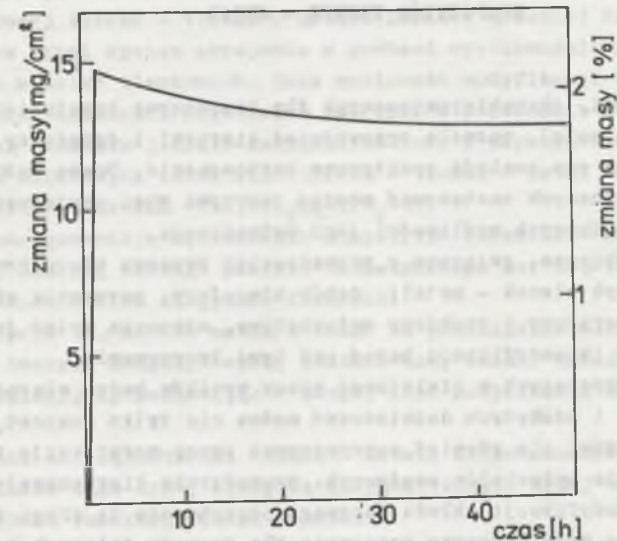
Założenie to zostało potwierdzone wynikami badań przebiegu utleniania kompozytu $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ na powietrzu w temperaturze 1450°C .

Pierwszy etap utleniania (5 godz) obserwowano na podstawie termogravimetrycznej (Derivatograph MOM), a następnie próbkę wygrzewano w piecu elektrycznym, a pomiary zmiany masy były prowadzone wyrzykowo (rys. 51).

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że kryteria doboru faz pod kątem zapewnienia odporności na utlenianie kompozytu zostały sformułowane prawidłowo.

Próbka początkowo zwiększa masę o około 15 mg/cm^2 powierzchni w wyniku utlenienia części włókien wychodzących na powierzchnię, a następnie obser-

wuje się bardzo nieznaczny spadek masy jako wynik powolnej - w tej temperaturze - sublimacji Cr_2O_3 . Proces ten przebiegający z szybkością ok. 2 mg/cm^2 w ciągu 30 godzin nie stanowi żadnego zagrożenia dla żywotności tworzywa w tych warunkach. Dobór odpowiednich komponentów eutektyki gwarantuje bardzo wysoką odporność na utlenianie.



Rys. 51. Zmiany masy kompozytu $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ w czasie wygrzewania w temperaturze 1450°C na powietrzu

Fig. 51. Weight change as a function of time at 1450°C on air

W układach tlenek - metal z wolframem i molibdenem nie można się spodziewać dobrej odporności na utlenianie, gdyż w tak wysokich temperaturach szybkość parowania tlenków tych metali jest wyższa niż szybkość ich tworzenia się. Tlenki o większej szybkości dyfuzji tlenu - jak na przykład ZrO_2 - nie będą w stanie zabezpieczyć zbrojenia metalicznego przed "wewnętrznym" utlenianiem. Gwarancją dobrej odporności na utlenianie kompozytu eutektycznego tlenek - metal jest: niska dyfuzyjność tlenu w tlenkowej osnowie i zastosowanie chromu jako metalicznej fazy zbrojącej.

5. MOŻLIWOŚCI I KIERUNKI PRAKTYCZNYCH ZASTOSOWAŃ EUTEKTYCZNYCH KOMPOZYTÓW TLENEK - METAL

Zespół własności, charakterystycznych dla kierunkowo krystalizowanych eutektyk tlenek - metal, pozwala przewidzieć kierunki i dziedziny techniki, w których mogą one znaleźć praktyczne zastosowanie. Ocena możliwości i kierunków praktycznych zastosowań nowego tworzywa musi obejmować również analizę technicznych możliwości jego wytwarzania.

Trudności techniczne, związane z prowadzeniem procesu kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal; dobór atmosfery, parowanie składników, wysokie temperatury i problemy materiałowe, stanowią wciąż jeszcze barierę na drodze intensyfikacji badań nad tymi tworzywami.

Na podstawie uzyskanych w niniejszej pracy wyników badań własności kompozytu Cr_2O_3-Cr i zdobytych doświadczeń można nie tylko dokonać oceny tego typu kompozytów, ale również zaproponować pewne modyfikacje technologii przygotowania materiałów wsadowych, prowadzenia kierunkowej krystalizacji czy też modyfikacji składu fazowego otrzymanego tą drogą kompozytu. Zagadnienia te mają kluczowe znaczenie dla rozwoju dalszych badań i praktycznych zastosowań tego nowego tworzywa.

5.1. Modyfikacja składu i procesu wytwarzania kompozytów eutektycznych tlenek - metal

5.1.1. Modyfikacja składu eutektyk tlenek - metal

Przez modyfikację składu eutektyki można rozumieć jedynie dodatek innej fazy, rozpuszczonej w jednym ze składników eutektyki, a prowadzący do zmiany własności tego składnika lub temperatury eutektycznej. Przykładem takich modyfikacji dotyczących wpływu na własności składnika eutektyki są dodatki stabilizujące wysokotemperaturowe odmiany polimorficzne ZrO_2 HfO_2 , co eliminuje spękania w kompozytach tlenek - metal na podstawie tych tlenków [30-31].

Modyfikacje, które prowadzą do obniżenia temperatury krystalizacji, mogą mieć duże znaczenie w aspekcie energochłonności procesu wytwarzania kompozytu. Przykładem takich modyfikacji jest dodatek Al_2O_3 do eutektyki Cr_2O_3 - metal, który obniża temperaturę eutektyczną o ok. $100^\circ C$ [69].

Wprowadzenie MgO do eutektyki UO_2 -W (temperatura eutektyczna $2640^\circ C$) powoduje obniżenie temperatury topnienia o ponad $400^\circ C$ [20].

Rozwój badań podstawowych nad układami tlenek - metal dostarczy na pewno wielu przykładów takich modyfikacji, które jednak obniżając energochłonność procesu wytwarzania, obniżają również ogniotrwałość kompozytu.

Innym rodzajem modyfikacji składu eutektyki tlenek - metal jest przedstawiona w p. 4.5.4 niniejszej pracy koncepcja tworzenia eutektyki trójskładnikowej tlenek - tlenek - metal. Dodatek trzeciej fazy (tlenkowej) wprowadza drugi system zbrojenia w postaci wysokomodułowych monokrystalicznych włókien tlenkowych. Taka możliwość modyfikacji umożliwiającą wzbogacenie własności użytkowych tworzywa w porównaniu z kompozytem tlenek-metal została jedynie zasygnalizowana, a zaproponowane kryteria doboru faz składowych eutektyki tlenek - tlenek - metal sprawdzone na przykładzie eutektyki $(Al,Cr)_2O_3-ZrO_2-Cr$.

Ta nowa generacja hybrydowych kompozytów ceramika - metal nie posiada w chwili obecnej żadnego podłoża teoretycznego ani doświadczalnego w zakresie odpowiednich diagramów fazowych.

Koncepcja ta, bardzo ważna z uwagi na potencjalne własności opartych na niej tworzyw kompozytowych, otwiera nowy obszar badań podstawowych i technologicznych, pozostając w swojej idei modyfikacją eutektyki tlenek - metal.

Badania nad eutektykami tlenek - metal, ukierunkowane na poznanie nowych układów tego typu, wzbogacą zasygnalizowane wyżej możliwości modyfikacji składu eutektyk tlenek - metal.

5.1.2. Modyfikacja techniki kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal

Dużym utrudnieniem technicznym kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal jest konieczność używania tygli lub też wewnętrznych albo zewnętrznych podgrzewaczy, spowodowane tym, że materiał wyjściowy nie nagrzewa się w polu indukcyjnym.

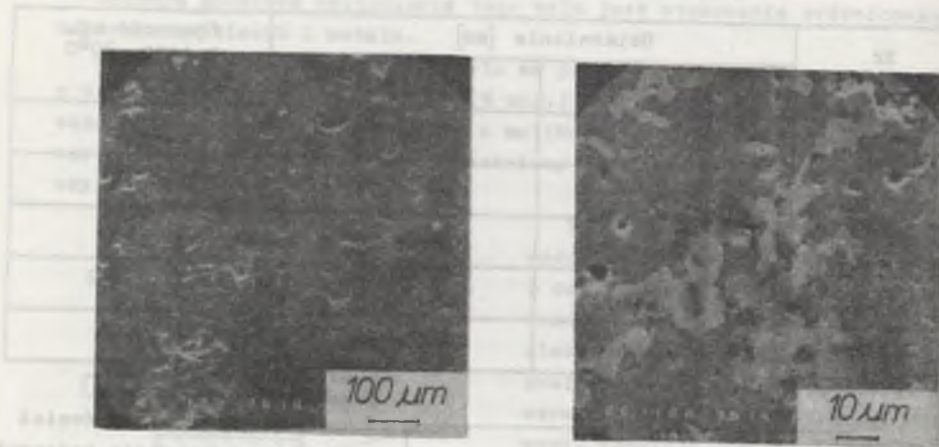
Spieczony pręt wyjściowy z tlenku z dodatkiem nawet 25% wag. metalu nie ma dostatecznego przewodnictwa elektrycznego, umożliwiającego wywołanie w nim prądów wirowych. Taki materiał w wyniku bardzo silnego spadku oporności ze wzrostem temperatury może być ogrzewany indukcyjnie dopiero po wstępnym pośrednim nagraniu do temperatury $1400-1500^\circ C$.

Materiał wsadowy pod względem teksturalnym jest zbliżony do klasycznych cermetali i składnik metaliczny stanowi odrębne izolowane ziarno, co nie wpływa w znaczący sposób na zmianę oporności: w temp. $300^\circ C$ oporność właściwa spieku 99,5% Al_2O_3 wynosi $10^{15} \Omega \cdot m$, a cermetalu 20Mo $80Al_2O_3$ - $10^{14} \Omega \cdot m$ [89].

Po kierunkowej krystalizacji - mimo spadku udziału fazy metalicznej w stosunku do zawartości wyjściowej - tworzywo wykazuje bardzo niską oporność, przynajmniej w jednym kierunku.

Stworzenie warunków umożliwiających bezpośrednio ogrzewanie indukcyjne materiału wyjściowego już od temperatury otoczenia wymaga takiego przygo-

nego próbki, jej przenikalności magnetycznej i emisyjności powierzchniowej oraz zależy od częstotliwości pola indukcyjnego.



Rys. 54. Tekstura próbki nr 4 (jasna faza - molibden)

Fig. 54. Texture of specimen no. 4 (light phase - Mo)

Tabela 14

Rozgrzewanie próbek o różnym uziarnieniu tlenku i metalu w polu wysokiej częstotliwości 440 kHz przy tych samych nastawach generatora (prąd anody 1,5 A)

| Nr próbki | Uziarnienie [mm] | | Temperatura po 30 min nagrzewania [°C] |
|-----------|------------------|-----------|--|
| | metal | tlenek | |
| 1 | <0,04 | <0,04 | nie nagrzewa się |
| 2 | <0,04 | 0,04-0,07 | nie nagrzewa się |
| 3 | <0,04 | 0,07-0,10 | 720 |
| 4 | <0,04 | 0,16-0,20 | 1240 |
| 5 | <0,20 | <0,20 | nie nagrzewa się |
| grafit | - | - | 1380 |

Dla materiałów o niskiej przewodności elektrycznej oraz dla małych rozmiarów próbek korzystne jest stosowanie wysokich częstotliwości - 2-5 MHz. Zastosowanie zróżnicowanego uziarnienia proszków metalu i tlenku wpłynęło szczególnie wyraźnie na przewodnictwo elektryczne i prawdopodobnie cieplne, umożliwiając osiągnięcie efektywnego sprzężenia między cewką indukcyjną a próbką, mimo stosunkowo niskiej częstotliwości pola indukcyjnego.

Materiał przygotowany tak jak próbka nr 4 odznacza się w temperaturze otoczenia opornością właściwą na tym samym poziomie, jaki próbka przygotowana z proszków o jednakowym uziarnieniu osiąga po podgrzaniu do temperatury powyżej 1400°C - rys. 53.

Korzystną konsekwencją opracowanej modyfikacji przygotowania materiału wsadowego jest możliwość eliminacji tygla czy też wewnętrznych lub zewnętrznych podgrzewaczy w technice kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal, co znacznie uprości technologię tego procesu.

5.1.3. Spiekanie pod ciśnieniem eutektyk tlenek - metal

Wprowadzenie włókien metalowych może bardzo znacznie poprawić odporność ceramiki na szoki termiczne i mechaniczne poprzez zwiększenie energii pęknięcia [94-95]. Jednak poprawie tych parametrów towarzyszą pewne niedogodności, jak np. niezwykle trudny do osiągnięcia właściwy homogeniczny rozkład włókien w tworzywie. Wykorzystanie grubszych włókien jest łatwiejsze do zastosowania, ale w wyniku różnicy rozszerzalności cieplnej włókien i osnowy wprowadza to w obręb tworzywa szczeliny, których krytyczny rozmiar jest następnie zwiększany przez słabe zazwyczaj połączenie włókien z osnową i wzajemne połączenia pomiędzy poszczególnymi włóknami. Redukuje to statyczną wytrzymałość, a metaliczne włókna nie mogą być skutecznie chronione przed czynnikami korodującymi.

Niedogodności te mogą być przezwyciężone przez zastosowanie kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal.

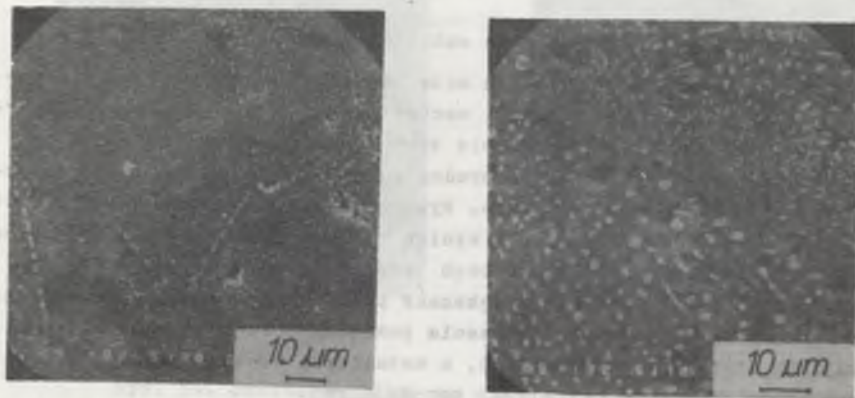
Technika ta ma także pewne braki, jak: granice komórek (ziarn) eutektycznych, skomplikowany technicznie proces wytwarzania, uniemożliwiający uzyskiwanie większych wymiarowo elementów.

N. Claussen [37] zaproponował eliminację tych niedogodności poprzez połączenie kierunkowej krystalizacji eutektyk ceramika - metal z późniejszym spiekaniem pod ciśnieniem uzyskanego tworzywa eutektycznego. Przeprowadzono próby z eutektykami $Cr_2O_3-Al_2O_3-Cr$ i $Gd_2O_3(CeO_2)-Mo$. Nie udało się jednak uzyskać odpowiednich ilości tworzywa Gd_2O_3-Mo do przeprowadzenia badań, a eutektyczny materiał $Cr_2O_3-Al_2O_3-Cr$ był bardzo trudny do zagęszczenia w czasie prasowania w wysokiej temperaturze, z uwagi na koagulację włókien Cr pod wyższymi ciśnieniami w czasie spiekania.

Obserwacje N. Claussena [37] skłaniają do wniosku, że użycie Mo w miejsce Cr, który jest lepiej rozpuszczalny w osnowie $Cr_2O_3-Al_2O_3$, umożliwi wykorzystanie wyższych ciśnień i poprawi zagęszczenie tworzywa, a poprawa stopnia zagęszczenia może być osiągnięta przez zastosowanie mniejszego rozmiaru ziarn eutektyki.

Porównanie wpływu szybkości krystalizacji eutektyk Cr_2O_3-Mo i $(Al,Cr)_2O_3-Mo$ (rys. 24) na odległość między włóknami wskazuje, że eutektyka z dodatkiem tlenku glinu jest mniej wrażliwa na szybkość krystalizacji i wydaje się, że możliwe będzie uzyskanie kompozytowej struktury przy dużych szybkościach krystalizacji, takich jakie występują przy swobodnym krzepnięciu stopu.

Wyniki przeprowadzenia swobodnego studzenia stopionej w temp. 1640°C eutektyki $(Al, Cr)_2O_3-Mo$ potwierdziły wyżej sformułowany wniosek. Zakrzepły materiał był zróżnicowany pod względem budowy. Eutektyczne ziarna we wnętrzu próbki były izometryczne pod względem wymiarów i zawierały ok. 10^8 włókien na cm^2 . Wymiar ziarn eutektycznych 40-120 μm . W pobliżu ścianek tygla regularność rozmieszczenia i orientacji włókien była bardzo silnie zaburzona, ziarna eutektyczne zawierają włókna promieniowo rozchodzące się z naroża ziarna - rys. 55.



Rys. 55. Eutektyka $(Al, Cr)_2O_3-Mo$ krystalizowana w czasie swobodnego stygnięcia

a) wewnątrz próbki, b) obszar w pobliżu ścianek tygla

Fig. 55. $(Al, Cr)_2O_3-Mo$ eutectic solidified while naturally cooled after melting

a) interior of specimen, b) external zone near crucible wall

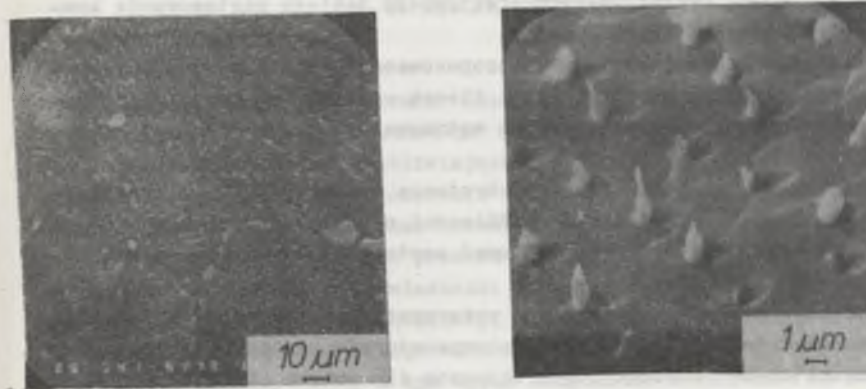
Granice międzyziarnowe stanowią miejsca koncentracji porów i grubszych wydzielen fazy metalicznej.

Materiał taki został rozdrobniony w młynku wibracyjnym na poszczególne ziarna eutektyczne (lub ich fragmenty) - poniżej 0,071 mm - i następnie spiekany pod ciśnieniem w grafitowej matrycy na płytce o wymiarach 30x30x x5-6 mm w temp. 1550°C pod ciśnieniem 15 MPa.

Nie udało się uzyskać całkowitego zagęszczenia próbek przy tym ciśnieniu, a nie było możliwości zwiększenia ciśnienia z uwagi na wytrzymałość matryc grafitowych. Porowatość próbek nie przekraczała 10%, a pory występowały w przestrzeniach międzyziarnowych - rys. 56.

Mimo porowatości wytrzymałość na zginanie spiekanej pod ciśnieniem eutektyki $(Al, Cr)_2O_3-Mo$ była wysoka - 165-226 MN/m^2 . Energia pęknięcia wyznaczona metodą pracy zniszczenia w trzypunktowym zginaniu próbek z karbem wynosiła 245 J/m^2 . Przełom tworzywa w części przebiegał przez granice ziarn, w części był przełomem transkryystalicznym, z charakterystycznym wyciąganiem i zrywaniem włókien zbrojących.

Gdy przełom przebiega pod pewnym kątem względem kierunku włókien - rys. 57 - szczególnie uwidaczniają się procesy odrywania, wyciągania, zginania i zrywania włókien, absorbujące duże ilości energii przełomu.



Rys. 56. Spiekana pod ciśnieniem eutektyka $(Al, Cr)_2O_3-Mo$

Fig. 56. Hot-pressed $(Al, Cr)_2O_3-Mo$ eutectic

Rys. 57. Przełom ziarna eutektycznego w spiekany pod ciśnieniem tworzywie eutektycznym $(Al, Cr)_2O_3-Mo$

Fig. 57. Fracture of eutectic cell in heat-pressed $(Al, Cr)_2O_3-Mo$ composite

Wysoka wytrzymałość mechaniczna oraz występowanie przełomu transkryystalicznego wskazuje na mocne powiązanie elementów mikrostruktury. Jest to prawdopodobnie wynikiem kumulowania się na granicach ziarn fazy metalicznej powstałej ze spiekania rozdrobnionych włókien lub też ich fragmentów wychodzących na granicę ziarn eutektyki.

Swobodnie krystalizowana eutektyka tlenek - metal może być więc użyta jako surowiec wyjściowy do wytwarzania tworzywa o dobrej wytrzymałości i podwyższonej energii pęknięcia. Uzyskany w ten sposób kompozyt odpowiada swoimi własnościami tworzywom o przypadkowej orientacji włókien zbrojących. Dobra przyczepność włókien do osnowy i niewielka porowatość w postaci porów zamkniętych dają gwarancję dobrej odporności na utlenianie.

Zaletą tej metody jest eliminacja ograniczeń kształtu i wymiarów użytkowanych wyrobów, charakterystycznych dla kierunkowej krystalizacji.

5.2. Kierunki praktycznych zastosowań kompozytów eutektycznych tlenek - metal

Zespół własności, jakimi się odznaczają kompozyty eutektyczne tlenek - metal, nakreśla bardzo szeroki zakres ich praktycznych zastosowań. Uwzględniając jednak ceny surowców i złożoność technologii wytwarzania, należy założyć, że znajdują one przede wszystkim zastosowanie tam, gdzie ich użycie przyniesie adekwatne efekty techniczne i ekonomiczne.

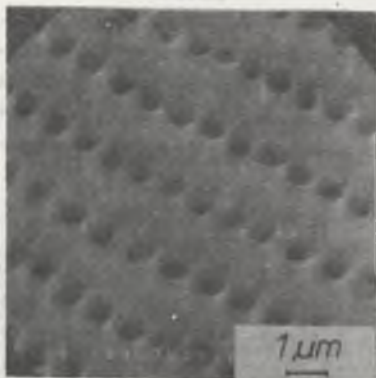
Na pierwszy plan wysuwa się możliwość zastosowania tego materiału na łopatkę turbin gazowych. Wysoka wartość energii pęknięcia, wysoka twardość, niska gęstość oraz doporność na utlenianie i stabilność termodynamiczna to zespół własności gwarantujących efektywność takiego zastosowania kompozytów eutektycznych tlenek - metal.

Duże nadzieje można pokładać w zaproponowanej w niniejszej pracy koncepcji hybrydowego kompozytu tlenek - tlenek - metal, co umożliwi wzbogacenie tego zespołu własności o wysoką wytrzymałość w wysokich temperaturach.

Zróżnicowanie własności osnowy i zbrojenia w powiązaniu z mikrostrukturą kompozytu stwarzają szerokie możliwości zastosowań w elektronice, zwłaszcza że jest to kierunek zastosowań nastawiony na wykorzystywanie z reguły małych elementów.

W szczególności można przewidywać wykorzystanie kierunkowo krystalizowanych eutektyk jako: nisko- i wysokotemperaturowe emitery elektronów, wysokotemperaturowe kondensatory i elementy dla optyki elektronowej i elektroniki polowej.

Potencjalne własności tego typu kompozytów możliwe do uzyskania przez odpowiedni dobór faz składowych umożliwiają przewidywanie ich zastosowania jako elektrod w generatorach MHD, na gniazda zaworowe pracujące w wysokich temperaturach a także jako wysoko wydajne narzędzia skrawające.



Rys. 58. Kierunkowo krystalizowana eutektyka Cr_2O_3-Cr z wytrawionymi włóknami Cr

Fig. 58. Directionally solidified Cr_2O_3-Cr eutectic with etched back Cr fibres

Innym przykładem praktycznego wykorzystania kierunkowo krystalizowanej eutektyki tlenek - metal może być wytwarzanie mikrosit - rys. 58.

W wyniku chemicznego rozpuszczania metalicznych włókien możliwe jest uzyskanie mikrosit do różnych zastosowań. Zależność średnicy włókien metalicznych od szybkości kierunkowej krystalizacji daje możliwość sterowania średnicą otworów uzyskiwanych w ten sposób mikrosit w granicach 0,5-2,0 μm .

Szeroka gama potencjalnych zastosowań stanowi o celowości dalszych badań nad eutektycznymi kompozytami tlenek - metal nie tylko poznawczych i podstawowych, ale również badań nad koncepcjami praktycznych rozwiązań technologicznych.

6. ANALIZA WYNIKÓW

Z uwagi na brak w literaturze naukowej charakterystyki własności kierunkowo krystalizowanych eutektyk tlenek - metal głównym celem pracy było stworzenie podstaw umożliwiających opracowanie takiej charakterystyki, pozwalającej nie tylko określić własności tego typu kompozytów, ale również zarysować kierunki zastosowań, możliwości kształtowania ich własności i modyfikacji techniki procesu wytwarzania.

Określenie podstawowych własności eutektycznych kompozytów tlenek - metal czy to na drodze doświadczalnej, czy też teoretycznej (gdy nie było technicznych możliwości przeprowadzenia odpowiednich pomiarów) znacznie rozszerzyły zakres wiedzy o tym typie kompozytów w stosunku do danych zawartych w dostępnych źródłach literaturowych.

Na ich podstawie można dokonać ogólnej oceny tworzywa, co umożliwi optymalne ukierunkowanie dalszych badań.

Kierunkowa krystalizacja eutektyk tlenek - metal jest metodą, która, umożliwiając uzyskiwanie unikalnej mikrostruktury kompozytów tlenek - metal, eliminuje wiele trudnych i do dnia dzisiejszego nie przezwyciężonych w pełni problemów technicznych klasycznej technologii wytwarzania kompozytów ceramicznych zbrojonych włóknami, jak np.: wytwarzanie i właściwa orientacja włókien, proces zagęszczania osnowy oraz zapobieganie chemicznemu oddziaływaniu między włóknami a osnową.

Mikrostruktura kierunkowo krystalizowanej eutektyki tlenek - metal w pierwszym rzędzie zależy od szybkości krystalizacji. Zwiększenie tej szybkości powoduje wzrost koncentracji włókien metalu (przy jednoczesnej redukcji ich średnicy), a ilość włókien przypadająca na 1 cm^2 przekroju poprzecznego przekracza 10^6 . Zależność odległości między włóknami a szybkością krystalizacji jest różna dla poszczególnych eutektyk i tak np. współczynnik proporcjonalności w zależności $\lambda = f(R)$ jest dwukrotnie większy dla układu Cr_2O_3-Mo niż dla Cr_2O_3-Cr . Różnica ta wynika z zależności odległości międzyfazowej (przy ustalonym przechodzeniu na froncie krystalizacji) od nachylenia linii likwidusu w danym układzie fazowym, szybkości dyfuzji oraz termodynamicznych własności obu faz.

Ten wpływ warunków kierunkowej krystalizacji przewidywany na podstawie teorii był brany pod uwagę przy formułowaniu tezy pracy jako jeden z czynników pozwalających na świadome kształtowanie własności użytkowych kompozytu. Ponieważ zmiana proporcji ilościowych faz składowych jest możliwa jedynie w ograniczonym zakresie w pobliżu składu eutektyki, szybkość kry-

stalizacji oraz wybór odpowiedniej eutektyki stanowią jedyną możliwość wpływu na ostateczne własności uzyskiwanego kompozytu.

Pod tym kątem była prowadzona szczegółowa analiza uzyskiwanych wyników.

Tworzące się w czasie kierunkowej krystalizacji eutektyki tlenek - metal zbrojenie metaliczne z uwagi na charakter faz składowych nie podwyższa wytrzymałości, ale bardzo korzystnie ogranicza kruchość kompozytu, stwarzając możliwości absorpcji energii przełomu. Opierając się na przybliżonej wartości wytrzymałości połączenia osnowy i zbrojenia przeprowadzono analizę procesów odrywania i wyciągania włókien, uzyskując stosunkowo dobrą zgodność z wynikami pomiaru efektywnej energii pęknięcia.

Analiza ta umożliwiła określenie czynników determinujących tę własność, doprowadzając do wniosku, że w tym wypadku wzrost szybkości krystalizacji prowadząc do wzrostu ilości włókien z jednoczesną redukcją średnicy jest praktycznie jedynym sposobem podwyższenia efektywnej energii pęknięcia. Ponieważ wykazano, że w eutektykach z chromem znaczący wzrost energii pęknięcia może być obserwowany przy średnicach włókien poniżej $0,5 \mu\text{m}$, uzyskiwanie takich próbek wymaga dużych szybkości krystalizacji - rzędu 15-20 cm/h - przy których zapewnienie płaskiego frontu krystalizacji będzie wymagało stosowania dużego gradientu temperatury na froncie krystalizacji.

Ogólnie dla kompozytów eutektycznych tlenek - metal można się spodziewać wartości energii pęknięcia na poziomie 1 kJ/cm^2 . Jest to kilkakrotnie mniej, niż uzyskuje się w klasycznych kompozytach ceramicznych zbrojonych włóknami metalicznymi, ale w przeciwieństwie do tych ostatnich zawartość osnowy tlenkowej oraz termiczna stabilność układu osnowa - włókno w kompozycie eutektycznym umożliwiają zabezpieczenie zbrojenia metalicznego przed jego utlenieniem w wysokich temperaturach.

W dobrej zgodności z tymi wnioskami pozostają wyniki pomiarów mikro-twardości w zależności od szybkości krystalizacji. Ze wzrostem ilości włókien, jako wyniku zwiększenia szybkości krystalizacji, spada mikro-twardość, wskazując na wzrost plastyczności kompozytu.

Mimo że włókna metalu nie powodują wzrostu wytrzymałości mechanicznej, wytrzymałość na zginanie eutektyki $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ na poziomie 230 MN/m^2 jest wystarczająco wysoka, aby w połączeniu ze wzrostem energii pęknięcia tworzyć zespół własności mechanicznych stwarzających temu tworzywu perspektywę efektywnego zastosowania. Tym bardziej, że materiał taki jest doskonale odporny na utlenianie aż do co najmniej 1450°C .

Określenie własności mechanicznych kompozytów eutektycznych tlenek - metal umożliwiło ich porównanie z pokrewnymi tworzywami eutektycznymi tlenek - tlenek.

Jako logiczny wniosek, wynikający z roli zbrojenia tlenkowej osnowy przez włóknistą fazę tlenkową i metaliczną, sformułowano przypuszczenie, że optymalny zestaw własności mechanicznych kompozytu o ceramicznej osnowie zapewni podwójny system zbrojenia w postaci włókien: metalicznych -

zapewniający wzrost energii pęknięcia i tlenkowych - podwyższający wytrzymałość mechaniczną.

Teza ta w aspekcie możliwości uzyskania takiego hybrydowego kompozytu eutektycznego została udowodniona na przykładzie układu $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Cr}$. Wynik ten stanowi pierwszy krok w nową niezwykle atrakcyjny obszar badań nad nową generacją kompozytów. Pełna weryfikacja tej tezy wymaga szeroko zakrojonych badań w pierwszym rzędzie ukierunkowanych na poznanie interesujących, z punktu widzenia własności poszczególnych składników, eutektyk tlenek - tlenek - metal, jako że aktualnie nie ma na ten temat żadnych danych.

Takie postawienie problemu zgodne z ogólnym podejściem inżynierii materiałowej do metod i dróg poszukiwania nowych tworzyw konstrukcyjnych stanowi jedno z ważniejszych osiągnięć niniejszej pracy.

Analizując wpływ mikrostruktury eutektycznych kompozytów tlenek - metal na ich przewodnictwo cieplne, na podstawie obliczeń modelowych wykazano, że jedynym sposobem efektywnego wpływu na kształtowanie anizotropii przewodnictwa cieplnego jest wybór eutektyki. W jednych eutektykach, jak np. Cr_2O_3 - metal w wyniku stosunkowo wysokiego przewodnictwa cieplnego osnowy, anizotropia przewodnictwa nie jest duża, w innych, jak np. $\text{ZrO}_2\text{-W}$, przewodnictwo cieplne wzdłuż włókien może być dwukrotnie większe niż w kierunku prostopadłym.

Czynnikiem w szczególny sposób determinującym anizotropię przewodnictwa cieplnego jest udział objętościowy fazy metalicznej, który w kompozytach eutektycznych może być zmieniany w dość ograniczonym zakresie.

Podobnie kształtuje się przewodność elektryczna tych tworzyw. W tym jednak przypadku anizotropia tej własności jest daleko silniejsza, co wynika z ogromnej różnicy oporności właściwych osnowy i zbrojenia. Różnica ta sprawia, że tworzywo wzdłuż włókien jest dość dobrym przewodnikiem, natomiast jego przewodnictwo w kierunku prostopadłym do włókien jest o pięć rzędów gorsze.

Zasugerowano, że przewodność elektryczna jest własnością bardzo czułą na defekty mikrostruktury i jej pomiary mogą być wykorzystane do oceny mikrostruktury kierunkowo krystalizowanych eutektyk tlenek - metal. O ile dyspersja włókien, wywołana wzrostem szybkości krystalizacji, nie będzie wpływać na wartość przewodności elektrycznej, to należy się spodziewać, że stopień zdefektowania mikrostruktury, rosnący z szybkością kierunkowej krystalizacji, będzie powodował wzajemną korelację między przewodnictwem a szybkością krystalizacji.

Przewodność elektryczna kompozytów eutektycznych tlenek - metal będzie się kształtować bardzo różnie w poszczególnych eutektykach - szczególnie w funkcji temperatury - zważywszy różnice oporności właściwych takich tlenków, jak Cr_2O_3 i ZrO_2 .

Możliwości kształtowania przewodności elektrycznej w poszczególnych eutektykach tlenek - metal są tak szerokie - zważywszy zróżnicowanie oporności tlenków i metali tworzących ze sobą eutektyki, że problematyka ta

może być jedynie zasygnalizowana w celu ukazania roli i wpływu parametrów kierunkowej krystalizacji i składu fazowego tworzywa na tę własność.

Na podstawie dyskusji mechanizmów utleniania się metalicznego zbrojenia określono kryteria doboru składników eutektyki pod kątem optymalizacji odporności na utlenianie w wysokich temperaturach. Doświadczalnie udowodniono słuszność tych kryteriów, wykazując, że kompozyt zbudowany z osnowy tlenkowej o małej dyfuzyjności tlenu i zawierający zbrojenie w postaci włókien chromu, który tworzy zwartą i trwałą zgorzelinę, jest doskonale odporny na utlenianie w temperaturze 1450°C.

Zgromadzony materiał doświadczalny umożliwił sformułowanie propozycji odnośnie do modyfikacji składu eutektyki tlenek - metal w celu bądź wzbogacenia zestawu własności użytkowych oraz modyfikacji samej techniki prowadzenia kierunkowej krystalizacji.

Mając na uwadze ograniczenia techniki kierunkowej krystalizacji jako procesu technologicznego wytwarzania materiałów kompozytowych, zaproponowano wykorzystanie spiekania pod ciśnieniem do przygotowania tworzywa, opierając się na wyjściowym materiale eutektycznym.

Spiekanie pod ciśnieniem ziarn o budowie kompozytowej, zawierających zbrojenie włóknami metalicznymi, daje możliwość uzyskania tworzywa o dobrej wytrzymałości i odporności na pękanie i stanowi jedyną możliwość przygotowania większych elementów do zastosowań konstrukcyjnych.

Na podstawie uzyskanego w pracy zestawu własności kierunkowo krystalizowanych eutektyk tlenek - metal możliwe było nakreślenie dość szerokiego zakresu praktycznych zastosowań tego tworzywa od zastosowań wykorzystujących ich własności mechaniczne do zastosowań w elektronice.

Przeprowadzone badania nad tym nowym i jeszcze mało znanym rodzajem kompozytów ceramika - metal w pewnym stopniu określiły ich potencjalne własności i możliwości ich kształtowania w zależności od potrzeb wynikających z kierunku perspektywnego zastosowania. Oprócz walorów poznawczych, badania te dają dobrą podstawę do wyboru najefektywniejszych kierunków dalszych badań nad tymi tworzywami.

Teza pracy, że parametry kierunkowej krystalizacji oraz odpowiedni wybór eutektyki tlenek - metal są instrumentami umożliwiającymi kształtowanie poszczególnych własności w dość szerokich granicach, została udowodniona w odniesieniu tak do własności mechanicznych jak i cieplnych, elektrycznych i pod kątem uzyskiwania tworzywa o wysokiej odporności na utlenianie.

7. WNIOSKI

1. W wyniku kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal uzyskuje się unikalne pod względem mikrostruktury tworzywo kompozytowe, którego tlenkowa osnowa jest zbrojona monokrystalicznymi włóknami metalu o gęstości rozmieszczenia 10^6-10^7 włókien na cm^2 przekroju poprzecznego w zależności od szybkości kierunkowej krystalizacji. Zbrojenie to doskonale związane z osnową nie podwyższa wytrzymałości mechanicznej, ale daje bardzo znaczny wzrost energii pękania do poziomu 1 kJ/m^2 w przypadku eutektycznego kompozytu $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$.

2. Modyfikacja składu eutektyki tlenek - metal dodatkiem drugiego tlenku umożliwia uzyskiwanie w toku kierunkowej krystalizacji hybrydowej struktury kompozytowej, jak to zostało osiągnięte w układzie $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Cr}$. Kompozyt taki w osnowie $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ zawiera na 1 cm^2 poprzecznego przekroju $3,5 \cdot 10^8$ włókien $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ o średnicy $1,1 \mu\text{m}$ oraz $2,6 \cdot 10^6$ włókien Cr o średnicy $2 \mu\text{m}$. Duża ilość (33% obj.) ceramicznych włókien zbrojących daje efekt wzmocnienia osnowy, a równoległe występujące zbrojenie metaliczne ogranicza kruchość, co w efekcie daje bardzo korzystną charakterystykę własności mechanicznych.

3. Anizotropia przewodnictwa cieplnego i elektrycznego w dużym stopniu zależy od własności składników eutektyki i może być sterowana szybkością kierunkowej krystalizacji oraz doбором odpowiedniego układu eutektycznego. Pomiar przewodności elektrycznej może dostarczyć danych do oceny mikrostruktury kompozytu.

4. Zastosowanie chromu jako metalicznego składnika eutektyki w zestawie z tlenkiem o niskiej wartości stałej dyfuzji jonów tlenu (poniżej $10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ w 1400°C) zapewnia osiągnięcie przez taki kompozyt znakomitej odporności na utlenianie w temp. 1450°C .

5. W czasie swobodnej krystalizacji stopu eutektycznego $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3\text{-Mo}$ uzyskuje się materiał z włóknistymi wydzieleniami metalu w obrębie poszczególnych ziarn. Po jego rozdrobnieniu i spieczeniu pod ciśnieniem uzyskuje się w ten sposób tworzywo o izotropowych własnościach mechanicznych i cieplnych i wysokiej energii pękania.

6. Stosując odpowiednie uziarnienie wyjściowych proszków tlenku i metalu możliwe jest uzyskanie materiału do kierunkowego przetopienia o dostatecznie niskiej oporności elektrycznej, aby już w temperaturze otoczenia możliwe było bezpośrednie ogrzewanie indukcyjne, co eliminuje konieczność stosowania wewnętrznych czy też zewnętrznych podgrzewaczy.

7. Zespół własności, jakimi odznacza się ten typ kompozytów eutektycznych, nakreśla bardzo szeroki zakres ich praktycznego zastosowania: od zastosowań w konstrukcji silników i turbin do zastosowań w elektronice jako nisko- i wysokotemperaturowe emitory elektronów, wysokotemperaturowe kondensatory i elementy dla optyki elektronowej i polowej. W wyniku chemicznego rozpuszczania włókien metalicznych możliwe jest uzyskanie mikrosit o średnicy otworów $0,3-2,0 \mu\text{m}$.

LITERATURA

1. Murray P.M. Fibre toughening of ceramics. *Silicates Ind.* 55 (9) p. 219-225, 1970.
2. Petzow G., Claussen N. - Zahigkeitsverbesserung von Sonderkeramiken. *Radex - Rundschau* 2 p. 110-116, 1977.
3. DE 440745 (R. Schnabel).
4. JP 7355105 (Toyota Motor Co).
5. US 3706583 (J.C. Fletcher).
6. SU 833872 (A.V. Szewczenko).
7. SU 892506 (D.M. Karpinos).
8. US 3629854 (P. Hing).
9. US 3794551 (US Secretary of The Army).
10. US 3914500 (United Aircraft Corp.).
11. US 3900629 (United Aircraft Corp.).
12. GB 1198906 (National Research Development Corp.).
13. US 4165355 (AVCO Corp.).
14. US 4209560 (AVCO Corp.).
15. US 3779716 (USAEC).
16. US 4067742 (J.C. Fletcher).
17. DE 2113129 (E. Fitzer).
18. US 3792985 (Owens Corning Corp.).
19. US 3607608 (Owens Corning Corp.).
20. US 3796673 (G.W. Clark).
21. Zwissler J.G. i in. - *Chem. Abstr.* 93 (1980) 250-224, 595 s.
22. Dungan R.M., Gilbert J.A., Smith J.C. - Preparation and mechanical properties of composites of fused SiO_2 and W-fibres, *J. Amer. Ceram. Soc.* 56 (6) 345 (1973).
23. Lukin B.V. - *Chem. Abstr.* 85 (22) 371-165, 539a (1976).
24. Lukas J.P. - A novel technique for producing fine metal fibres for enhancing mechanical properties of glass-matrix composites, *J. Amer. Ceram. Soc.* 63 (5) 280-285 (1980).
25. Donald J.N. - Mechanical properties of Ni - glass composite, *J. Mater. Sci.* 12 (2) 128-132 (1978).
26. Walton J.P., Paulos N.E. - Slip - cast metal fiber reinforces ceramic. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 41 (11) 778-80 (1962).
27. Hing P., Groves G.W. - Strength and fracture toughness of polycrystalline magnesium oxide containing metallic particles and fibres. *J. Mater. Sci.* 7 (4) 427-34 (1972).
28. Chapman A.T., Clark G.W. - Growth of UO_2 single crystals using the floating - zone technique, *J. Amer. Ceram. Soc.* 48 (9) 494-95 (1965).
29. Chapman A.T., Clark G.W. - UO_2 - W cermets produced by unidirectional solidification. *J. Amer. Ceram. Soc.* 53 (1) 60-61 (1970).

30. Claussen N., Jahn J. - Directional solidification of unstabilized $\text{HfO}_2\text{-Ta}$, J. Amer. Ceram. Soc. 59 (2) 182 (1976).
31. Claussen N., Röser K. - Directional solidified $\text{ZrO}_2\text{-Ta}$ and $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Ta}$ composites, Mat. Res. Bull. (4) 12 (1977).
32. Holder J.D., Hartzell R.A., Clark G.W. - Eutectics of LaCrO_3 and YCrO_3 with W, Mo and Cr, J. Amer. Ceram. Soc. 63 (5) 344-345 (1980).
33. Nelson R.P., Rasmussen J.J. - Composite solidification in the systems $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Re}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-W}$ and MgO-W , J. Amer. Ceram. Soc. 53 (9) 527 (1979).
34. Hart P.E. - New class of ceramic composite, Ceramic Age (3) 29-30 (1972).
35. Johnson T.A., Benzel J.F. - Unidirectional solidification of stabilized $\text{Hf}_2\text{O}_7\text{-W}$, J. Amer. Ceram. Soc. 56(4) 234 (1973).
36. Chi-Chin Jen, Benzel J.F. - Unidirectional solidification of the $\text{UO}_2\text{-Mo}$, $\text{UO}_2\text{-Nb}$ and $\text{UO}_2\text{-Ta}$ systems. J. Amer. Ceram. Soc. 57 (5) 232-233 (1974).
37. Claussen N. - Hot - pressed eutectics of oxides and metal fibres, J. Amer. Ceram. Soc. 56 (8) 442 (1973).
38. Persh J. - International aspects of composite materials and structures technology, 8-th Annual Conference on Composites, January 15-18 (1984) Cocoa Beach, Florida.
39. Rice R.W. - Refractory ceramic composites, 7-th Annual Conference on Composites and Advented Ceramic Materials, January 16-19 (1983) Cocoa Beach, Florida.
40. Rice R.W. - Fundamental needs to improve ceramic composites ibid.
41. Chalmers B. - "Principles of Solidification" J. Wilay - N. York - 1964.
42. Winegard W.C. - "Introduction a la solidification des metaux" Dunod, Paris 1971.
43. Somow A.J., Tichonowskij M.A. - Ewtekticzeskije kompoziciji. Mietałkurgija, Moskwa 1975.
44. Metcalfe A.G. - Composite Materials, vol. 1, Academic Press - N. York - 1974.
45. Moore J.W., Van Vlack L.M. - Preferred orientation in microstructures of eutectics, J. Amer. Ceram. Soc. 51 (8) 428-30 (1968).
46. Mollard F.R., Fleming M.C. - Growth of composites from the melt, II, Trans. AIME 239 (10) 1534-46 (1967).
47. Mollard F.R., Flemings M.C. - Growth of composites from the melt. I, Trans. AIME 239 (10) 1526-33 (1967).
48. Zener C. - Kinetics of the decomposition of austenite, Trans. AIME 218 (3) 550-95 (1947).
49. Kurz W., Sahn R.R. - Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe, Springer Ver. Berlin - 1975.
50. Kromer W.E., Hopkins R.H. - Growth of oxide in situ composites, J. Mater. Sci. 12 (2) 409-14 (1977).
51. Kennard F.L., Bradt R.C., Stubican V.S. - Directional solidification of the $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ eutectic, J. Amer. Ceram. Soc. 57 (10) 428-31 (1974).
52. Rowcliffe D.J., Warren W.J. - The growth of oriented ceramic eutectics, J. Mater. Sci. 4 (10) 902-907 (1969).
53. Kennard F.L., Bradt R.C., Stubican V.S. - Eutectic solidification of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_3$, J. Amer. Ceram. Soc. 56 (11) 566-69 (1973).
54. Stubican V.S., Hink R.C., Ray S.P. - Phase equilibria and ordering in the system $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, J. Amer. Ceram. Soc. 61 (1-2) 17-21 (1978).
55. Nogutcki T., Okubo T., Yonemocki O. - Reaction in the system $\text{ZrO}_2\text{-SrO}$, J. Amer. Ceram. Soc. 52 (4) 178-81 (1969).
56. Fragneau M., Revcolevschil - Crystallography of directionally solidified $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3$ eutectic, J. Amer. Ceram. Soc. 65 (7) C-102 (1982).
57. Flemings M.C. - Solidification processing, Metal. Trans. 5 (10) 2121-34 (1974).
58. Minford W.J., Bradt R.C., Stubican V.S. - Microstructure of directionally solidified oxide eutectics. J. Amer. Ceram. Soc. 62 (3-4) 154-157 (1979).
59. Brenner S.S. - Fiber Composite Materials. tłum. rosyj. "Woloknistyje kompozicionnyje materiały". Mir - Moskwa - 1967.
60. Chadwick G.A. - Modification of lamellar eutectic structures. J. Inst Met. 91 (9) 298-303 (1962).
61. Galasso F.S., Darby W.L. - Unidirectional solidification of the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-BaFe}_2\text{O}_4$ eutectic, J. Amer. Ceram. Soc. 50 (6) 333-334 (1967).
62. Claussen N. - Directional solidification ibid 59 (3-4) 162 (1976).
63. Ashbrook R.L., Directionally Solidified ceramic eutectics. J. Amer. Ceram. Soc. 60 (9-10) 428-435 (1977).
64. Briggs J., Hart P.E. - Refractory oxide - metal eutectics, J. Amer. Ceram. Soc. 59 (11-12) 530-531 (1976).
65. Olszański J.I., Slepow U.K. - System $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$, Dokł. Akad. Nauk SSSR 91 (4) 561-564 (1953).
66. Levin E.M. - Phase Diagramm for Ceramists, Columbus, Ohio, 1964, s. 39.
67. Johnson T.A. - Unidirectional solidification of stabilized $\text{HfO}_2\text{-W}$, J. Amer. Ceram. Soc. 56 (4) 234 (1973).
68. Banik G., Wruss W., Vendl A. - Entwicklunten auf dem Gebiet faserverstärkter sonderkeramischer Werkstoffe, Sprechsaal, 113 (4) 261-265 (1980).
69. Smitt T., Banik G., Lux B. - Schmelzpunktbestimmungen in dem system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ Berichte DKG, (4-5) 80-83 (1980).
70. US 3761295 (United Aircraft Corp.).
71. Levitt A.P. - Whisker Technology, tłum. rosyj. "Monokrystalnyje wolokna i armirowanyje imi materiały" - Mir - Moskwa - 1973.
72. Tomaszewski H. - Technologia wytwarzania materiałów kompozytowych o matrycy ceramicznej, Szkło i Ceramika, 29 (3) 105-114 (1978).
73. Bieskow S.D. - Chemiczne obliczenia technologiczne, WNT - Warszawa - 1966.
74. Moszyński A., Sobusial T. - Atmosfery ochronne do obróbki cieplnej, WNT - Warszawa - 1971.
75. Trzciańkowski T. - Urządzenie do obróbki cieplnej w atmosferach regulowanych, WNT - Warszawa - 1975.
76. Carpay F.M.A. - The preparation of aligned composite materials by directional solidstate decomposition, Acta. Metall. 18, 747-52 (1970).
77. Sorell C.C., Beratan H.R., Bradt R.C., Stubican V.S. - Directional solidification of (Ti,Zr) carbide - (Ti,Zr) diboride eutectics, J. Amer Ceram. Soc. 67 (3) 190-194 (1984).
78. Serkowski S. - dane nie publikowane.
79. Hyla I. - Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych. PWN, Warszawa 1978.
80. Samsonow G.V. - The Oxide Handbook, N. York - 1981.

81. Tomaszewski H. - Technologia wytwarzania materiałów kompozytowych o matrycy ceramicznej - część II, Szkło i Ceramika 29 (4) 132-140 (1978).
82. Nakayama J. - Direct measurement of fracture energies of brittle heterogeneous materials, J. Amer. Ceram. Soc. 48 (11) 583-587 (1965).
83. Marston T.U., Athins A.G., Felbeck D.K. - Interfacial fracture energy and the toughness of composites, J. Mater. Sci (9) 447-455 (1974).
84. Schmid F., Viechnicki D. - Oriented eutectic microstructures in the system $Al_2O_3-ZrO_2$, J. Mater. Sci. 5 (6) 470-73 (1970).
85. Kołpasznikow A.J. - Armiowanie cwiernych metali i spławów włókna. Mietałurgia - Moskwa - 1974.
86. Herman H. - Sprawozdanie Zespołu badawczego PAN na Politechnice Śl. Katowice - 1979 - praca nie publikowana.
87. Pampuch R. - Podstawy inżynierii materiałów ceramicznych. PWN - Warszawa - 1971.
88. Samsonow G.V. - Fizyko-chemiczne właściwości elementów, Mietałurgia - Moskwa - 1964.
89. Gibas T. - Korund i jego zastosowanie w technice. Wyd. Śląsk - Katowice - 1971.
90. Kazancew E.U. - Promyslowe pieczi, Mietałurgia - Moskwa - 1964.
91. Dereń J., Haber J., Pampuch R. - Chemia ciała stałego, PWN - Warszawa - 1977.
92. Haberkow K. - Preparatyka i właściwości mikroproszków dwutlenku cyrkonu, Zeszyty Naukowe AGH "Ceramika" nr 47, Kraków - 1983.
93. Ryshkewitch E. - Oxide Ceramics, Academic Press - N. York - London - 1960.
94. Simpson L.A., Wasylshyn A. - Fracture energy of Al_2O_3 containing Mo fibres, 54 (1) 56-57 (1971).
95. Pawłowski S., Gruszczynska B., Serkowski S. - Propriétés des céramiques refractaires renforcées a l'aide de fibres d'acier, Bull. Soc. Francaise de Ceram. (128) 19-23 (1980).

KSZTAŁTOWANIE STRUKTURY I WŁASNOŚCI
KIERUNKOWO KRYSZALIZOWANYCH EUTEKTYK TLENK - METAL
W UKŁADACH $Al_2O_3-Cr_2O_3-Cr-Mo$

S t r e s z c z e n i e

Opracowanie obejmuje wybrane zagadnienia dotyczące problematyki wytwarzania i określenia właściwości eutektycznych kompozytów typu tlenek - metal krystalizowanych kierunkowo. Na podstawie przeglądu literatury dotyczącej tego typu tworzyw oraz termodynamicznych aspektów procesu kierunkowej krystalizacji sformułowano tezę, że dobór składników eutektyki tlenek - metal i wykorzystanie możliwości sterowania kierunkową krystalizacją stanowią czynniki umożliwiające kształtowanie właściwości tych kompozytów w szerokich granicach nakreślonych przez perspektywy ich praktycznego zastosowania.

W toku badań eutektyk: Cr_2O_3-Cr , Cr_2O_3-Mo , $(Cr,Al)_2O_3-Cr$, $(Cr,Al)_2O_3-Mo$ udowodniono tezę w aspekcie takich właściwości, jak: przewodność cieplna i elektryczna, właściwości mechaniczne i odporność na utlenianie.

Zmieniając szybkość krystalizacji kierunkowej badanych eutektyk w granicach 1 do 10 cm/h uzyskiwano struktury kompozytowe, w których włókna metalu zmieniały swoje średnice od 0,32 do 1,8 μm i gęstość powierzchniową od $2 \cdot 10^6$ do $6 \cdot 10^7$ włókien/cm². Jakkolwiek w układzie osnowa ceramiczna - włókno metalowe nie można oczekiwać efektu podwyższenia wytrzymałości mechanicznej, to jednak obserwuje się niezwykle cenne ograniczenia kruchości. Wzrost energii pęknięcia wynosi średnio 20-30 razy w stosunku do energii pęknięcia tlenkowej osnowy i wykazano możliwość jeszcze silniejszego wzrostu energii pęknięcia przy zastosowaniu większych szybkości kierunkowej krystalizacji. Wytrzymałość na zginanie kompozytu Cr_2O_3-Cr na poziomie 230 MN/m² i energia pęknięcia rzędu 1 kJ/m² tworzą zespół właściwości mechanicznych stwarzający temu tworzywu perspektywy efektywnego zastosowania.

Porównawcza analiza właściwości mechanicznych eutektycznych kompozytów tlenek - tlenek i tlenek - metal doprowadziła do wysunięcia hipotezy i jej eksperymentalnego udowodnienia, że możliwe jest uzyskiwanie hybrydowych kompozytów zawierających w ceramicznej osnowie podwójny system zbrojenia włóknistego: tlenkowy i metaliczny. Włókna tlenkowe o wysokiej wytrzymałości i wysokiej wartości modułu sprężystości wpłyną bardzo korzystnie na podwyższenie wytrzymałości mechanicznej kompozytu, a plastyczne włókna metalu efektywnie ograniczą kruchość tlenkowej osnowy kompozytu.

Анализируя влияние микроструктуры исследуемых композитов на теплопроводность, было показано, что единственным эффективным способом формирования анизотропии теплопроводности является выбор состава эвтектического. Подобно тому, как изменяется электрическая проводимость этих материалов, так и анизотропия электрической проводимости является во много раз сильнее, чем анизотропия теплопроводности.

Определены критерии выбора составов эвтектики с точки зрения оптимизации их устойчивости к окислению при высоких температурах и экспериментально показано возможность изготовления композитов окислительно-металлических, устойчивых к окислению до температуры не менее 1450°C.

Проведенные исследования позволили сформулировать предложение относительно модификации состава эвтектики окислительно-металлической с целью обогащения состава свойствами конструктивных и модификации той же технологии изготовления направленной кристаллизации.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАПРАВЛЕННО КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ЭВТЕКТИК ОКИСЬ - МЕТАЛЛ

Резюме

Работа охватывает избранные вопросы, касающиеся проблематики изготовления и определения свойств эвтектических композитов типа окислительно-металлических направленно кристаллизованных. Основываясь на обзоре литературы, касающейся этого типа материалов, а также термодинамических аспектов процесса направленной кристаллизации, сформулирован тезис, что подбор компонентов эвтектики окислительно-металлической и использование возможности управления направленной кристаллизацией являются факторами, предоставляющими возможность определения свойств этих композитов в широких пределах намеченных перспективами их практического применения.

Во время исследования эвтектики Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$, $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3\text{-Cr}$, $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3\text{-Mo}$ доказан тезис в аспекте свойств: тепло- и электропроводность, механические свойства и противоокислительная устойчивость.

Изменяя скорость направленной кристаллизации исследуемых эвтектик в пределах от 1 до 10 см/час, получены композитные структуры, в которых волокна металла имеют свои диаметры с 0,32 до 1,8 мкм и поверхностную плотность с $2 \cdot 10^6$ до $6 \cdot 10^7$ волокон/см². Хотя в системе керамическая основа - металлическое волокно невозможно ожидать эффекта повышения механической прочности, тем не менее наблюдаются исключительно ценные ограничения хрупкости. Рост энергии растрескивания составляет в среднем 20-30 раз в соотношении к энергии растрескивания оксидной основы и доказано возможность более сильного роста энергии растрескивания при применении более высоких скоростей направленной кристаллизации. Сопротивление на изгиб композита $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ на уровне 230 МПа/м² и энергия растрескивания порядка 1 кДж/м² образуют комплекс механических свойств, дающих этому веществу перспективы эффективного применения.

Сравнительный анализ механических свойств эвтектических композитов окислительно-металлических привел к выдвижению гипотезы и ее экспериментального доказательства, что является возможным получение гибридных композитов, содержащих в керамической основе двойную систему волокнистой арматуры: оксидной и металлической. Оксидные волокна с высокой прочностью и высоким значением модуля упругости влияют благоприятно на повышение механической прочности композита, а пластические волокна металла эффективно ограничивают хрупкость оксидной основы композита.

Анализируя влияние микроструктуры исследуемых композитов на теплопроводность, было показано, что единственным эффективным способом формирования теп-

лопроводной анизотропии является выбор эвтектической системы. Тем же способом формируется электропроводность этих материалов, с тем, что электропроводная анизотропия является на много сильнее чем теплопроводность. Определены критерии подбора композитов эвтектики с точки зрения их противокислительной устойчивости в высоких температурах и экспериментально доказана возможность изготовления композитов окись - металл устойчивых на окисление до не менее 1450°C.

Проведенные опыты сделали возможным сформулировать предложения относительно модификации состава эвтектик окись - металл с целью обогащения комбинации эксплуатационных качеств, а также модификации самой техники управления направленной кристаллизацией.

PRODUCTION AND PROPERTIES OF DIRECTIONALLY
SOLIDIFIED METAL OXIDE - METAL EUTECTICS

S u m m a r y

This paper contains some scientific and technological problems of making and determining the properties of directional solidificated metal oxide - metal eutectic composites.

Thesis, that "the choice of metal oxide - metal eutectic components and possibility of control of the directional solidification parameters give the opportunity of steering with their properties in the wide range" has been established on the basis of the thermodynamical aspects of directional solidification process and the previous studies of the other eutectic composites.

The thesis has been proved as a result of mechanical properties, electrical and heat conductivity and oxidation resistance examination in Cr_2O_3 -Cr, Cr_2O_3 -Mo, $(Al,Cr)_2$ -Cr and $(Al,Cr)_2$ -Mo systems.

The rate of directional solidification differed from 1 to 10 cm/h and as result the composite structures with metal fibres diameter 0,3-1,8 μm and surface density $2 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^7$ fibers/cm² were obtained.

Contrary to the previous assumption that mechanical strength would not increase in ceramic matrix - metal fibres system, the unexpected, however significant increase of fracture energy has been observed.

The best results were 30 times better than that of unreinforced ceramic materials, and one can expect further improvement of fracture energy increasing the directional solidification rate.

Comparison between mechanical properties of metal oxide - metal and oxide - oxide eutectic composites leads to the idea of hybride ceramic composite preparation, reinforced both, metal oxide and metal fibres. Such composite was obtained in $(Al,Cr)_2O_3$ -ZrO₂-Cr system.

The relation between heat conductivity and microstructure of tested composites has been established and the results show that the choice of composite components is the only one way to control anisotropy of heat conductivity.

There is similar influence of chemical composition and microstructure on electrical conductivity, however, the anisotropy is higher.

It has been found that in order to provide satisfactory resistance of internal oxidation of the reinforcing second phase by oxygen which had diffused through the matrix, the matrix must have an oxygen diffusivity which is less than about 10^{-18} m²/s at 1400°C. This value of diffusivity

will insure long term stability of the reinforcing phase. Chrome is preferred for use as a metallic fibrous phase, because of forming a stable protective oxide layer upon oxygen atmospheres at elevated temperatures which limits oxidation of the exposed fibres to a depth of 1-2 μm at most.

All these studies and results imply conclusion that the properties of oxide metal - metal eutectic composites can be steered by choice of the convenient components.

In addition same modification of directional solidification technique have been proposed.

[The following text is extremely faint and largely illegible. It appears to be a continuation of the technical discussion, possibly describing experimental methods or results related to the directional solidification technique mentioned in the previous paragraph.]



P.3353/89/34

**WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
MOŻNA NABYC W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:**

- 44-100 Gliwice — Księgarnia nr 098, ul. Konstytucji 14 b
44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
40-098 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-200 Rybnik — Księgarnia nr 182, Rynek 1
41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN —
Pałac Kultury i Nauki
- Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę
Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.