

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Rozprawa doktorska

mgr inż. Marcin GODZIERZ

Możliwości kształtowania mikrostruktury kompozytów piana węglowa – magnez

Promotor:

prof. dr hab. inż. Anita Olszówka-Myalska
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej,
Katedra Zaawansowanych Materiałów i Technologii

Promotor pomocniczy:

dr inż. Rafał Nowak
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Krakowski Instytut Technologiczny,
Centrum Badań Materiałowych

Katowice, sierpień 2020 r.

„Nie mam żadnych szczególnych uzdolnień. Cechuje mnie tylko niepohamowana ciekawość.”

Albert Einstein

Mojej Żonie Marcie,

I wszystkim, którzy wspierali mnie na tej drodze

PODZIĘKOWANIE

Serdeczne podziękowania autor składa Pani Profesor dr. hab. inż. Anicie Olszówce-Myalskiej, Panu Profesorowi dr. hab. inż. Jerzemu Myalskiemu oraz Panu Profesorowi dr. hab. inż. Andrzejowi Posmykowi za cenne wskazówki i dyskusję wyników. Panu dr. inż. Rafałowi Nowakowi z Sieć Badawcza Łukasiewicz – Krakowski Instytut Technologiczny oraz Pracownikom Katedry Nowoczesnych Materiałów i Technologii za cenne uwagi i pomoc w przygotowaniu niniejszej pracy.

ACKNOWLEDGEMENT

Thanks to Prof. Anita Olszówka-Myalska, Prof. Jerzy Myalski and Prof. Andrzej Posmyk for valuable hints and discussion of results. Dr. Rafał Nowak from Łukasiewicz Research Network – Krakow Institute of Technology, Poland and employees of Faculty of Materials Engineering from Silesian University of Technology, Poland for valuable comments and assistance in preparing this work.

Spis treści:

Wykaz oznaczeń	6
1. Wprowadzenie	7
2. Przegląd literatury.....	9
2.1. Materiały węglowe jako zbrojenie w kompozytach	9
2.1.1. Zbrojenie węglowe w kompozytach polimerowych	10
2.1.2. Zbrojenie węglowe w kompozytach metalowych.....	13
2.1.3. Zbrojenie węglowe w kompozytach na osnowie ceramicznej.....	18
2.2. Kompozyty magnezowe zbrojone komponentami węglowymi.....	21
2.2.1. Zwilżanie w układach ciekły magnez – zbrojenie	21
2.2.2. Technologie otrzymywania kompozytów magnezowych zbrojonych komponentami węglowymi	24
2.2.3. Właściwości kompozytów magnezowych ze zbrojeniem węglowym	26
2.3. Materiały otwartokomórkowe i ich aplikacje w kompozytach.....	32
2.3.1. Charakterystyka materiałów otwartokomórkowych	32
2.3.2. Wytwarzanie materiałów otwartokomórkowych	34
2.3.3. Zastosowanie zbrojenia szkieletowego w kompozytach metalowych.....	37
2.4. Podsumowanie analizy literatury i uzasadnienie koncepcji badań eksperymentalnych	42
3. Cel i zakres pracy	44
4. Materiał do badań i metody badań	48
4.1. Materiał do badań	48
4.2. Metodyka badań.....	50
5. Badania zwilżania układów magnez – węgiel.....	53
5.1. Zwilżanie swobodne pian metodą makroskopową warstwa na warstwie.....	53
5.2. Zwilżalność grafitu badana metodą leżącej kropli	58
5.3. Zwilżalność piany badana metodą leżącej kropli	64
6. Charakterystyka efektów infiltracji grawitacyjnej i ciśnieniowej piany węglowej czystym magnezem.....	72
6.1. Makro i mikrostruktura kompozytu	72
6.2. Charakterystyka wybranych właściwości kompozytu.....	74
6.3. Charakterystyka właściwości tribologicznych kompozytów.....	80
7. Charakterystyka kompozytów magnezowych otrzymanych metodą infiltracji ciśnieniowej zawierających piany o różnej wielkości komórek.....	84
7.1. Mikrostruktura	84
7.2. Właściwości mechaniczne	92
7.3. Właściwości tribologiczne.....	97

8. Efekty zastosowania stopów AZ31 i RZ5 w kompozytach zbrojonych otwartokomórkową pianą węglową infiltrowanych ciśnieniowo	101
8.1. Mikrostruktura	101
8.2. Właściwości mechaniczne	107
8.2.1. Wytrzymałość na ściskanie	107
8.2.2. Wytrzymałość na zginanie	114
8.3. Właściwości tribologiczne	120
9. Podsumowanie.....	124
10. Wnioski.....	128
Bibliografia.....	131
Wykaz współautorskich publikacji, patentów i zgłoszeń patentowych powstałych podczas realizacji pracy doktorskiej.....	140
Wykaz innych publikacji współautorskich.....	141
Streszczenie	142
Abstract	144

Wykaz oznaczeń

- AE44 stop magnezu zawierający ok. 4% dodatku aluminium i ok. 4% dodatku pierwiastków ziem rzadkich,
- AZ31 stop magnezu zawierający ok. 3% dodatku aluminium i ok. 1% dodatku cynku,
- Cf ang. *Carbon fiber* – włókno węglowe,
- CFRP ang. *Carbon Fiber Reinforced Polymer* – kompozyt na osnowie polimerowej zbrojony włóknem węglowym,
- CH ang. *Contact Heating* – procedura otrzymywania kropli leżącej w celu pomiaru kąta zwilżania polegająca na równoczesnym nagrzaniu pary metal – podłoże, gdzie metal znajduje się na podłożu podczas nagrzewania,
- CNT ang. *Carbon Nanotubes* – nanorurki węglowe,
- C_{of} ang. *Carbon open-celled foam* – otwartokomórkowa piana węglowa,
- CP ang. *Capillary Purification* – procedura otrzymywania kropli leżącej w celu pomiaru kąta zwilżania polegająca na wykropleniu ciekłego metalu na nagrzane podłoże,
- Csf ang. *Carbon short fiber* – włókno węglowe krótkie,
- EDS ang. *Energy Dispersive Spectrometer* – spektrometr rentgenowski z dyspersją energii,
- FDM ang. *Fused Deposition Melting* – przyrostowa technologia wytwarzania materiałów, w której tworzywo drukowane podawane jest w postaci pasty bądź filamentu,
- GC_p ang. *Glassy Carbon particles* – cząstki węgla szklanego,
- HPDC ang. *High Pressure Die Casting* – zimnokomorowe odlewanie wysokociśnieniowe,
- PA6 Poliamid typu 6
- RVC ang. *Reticulated Vitreous Carbon*, otwartokomórkowa piana węglowa firmy Duocell o morfologii szkieletowej,
- RZ5 nazwa handlowa stopu magnezu ZE41 zawierającego ok. 4% dodatku cynku i ok. 1% dodatku pierwiastków ziem rzadkich,
- SAED ang. *Selected Area Electron Diffraction* – dyfrakcja elektronowa z wykorzystaniem przesłony selekcyjnej,
- SEM ang. *Scanning Electron Microscopy* – skaningowa mikroskopia elektronowa,
- TEM ang. *Transmission Electron Microscopy* – transmisyjna mikroskopia elektronowa,
- WDS ang. *Wavelength Dispersive Spectrometer* – spektrometr rentgenowski z dyspersją długości fali,
- ZRE1 nazwa handlowa stopu magnezu ZE33 zawierającego ok. 3% dodatku cynku i ok. 3% dodatku pierwiastków ziem rzadkich.

1. Wprowadzenie

Dążenie do obniżenia masy pojazdów, w tym samochodowych, umożliwiające zmniejszenie zużycia paliwa, jest związane z poszukiwaniem nowych metalowych materiałów konstrukcyjnych o niskiej gęstości i wysokiej wytrzymałości właściwej. W ostatnich czasach coraz większą popularność w przemyśle samochodowym zyskują stopy magnezu, które charakteryzują się gęstością na poziomie $1,8 \text{ g/cm}^3$ i wytrzymałością na rozciąganie w zakresie 150 – 250 MPa. Z magnezu i jego stopów wykonywane są takie elementy jak części silników, zbiorniki paliwa oraz elementy karoserii i układu napędowego. Równocześnie badania nad nowymi materiałami na bazie magnezu prowadzone są pod kątem zastosowań biomedycznym, z uwagi na biokompatybilność magnezu i słabą odporność korozyjną, która w otoczeniu płynów fizjologicznych umożliwia sukcesywną resorpcję biomateriału.

Zwiększenie wytrzymałości magnezu i jego stopów można osiągnąć stosując odpowiednie dodatki stopowe bądź wprowadzając zbrojenie, czyli uzyskując kompozyt. Zastosowanie dodatków stopowych powoduje powstanie roztworów stałych i obecność nowych faz, co przy zapewnieniu odpowiedniej obróbki cieplnej pozwala osiągnąć wzrost właściwości, w tym wytrzymałości. Większość dodatków stopowych stosowanych w stopach magnezu, takich jak pierwiastki ziem rzadkich oraz itr czy skand, to pierwiastki trudnodostępne, generujące wzrost kosztów wytwarzania. Z tego powodu największą popularnością w przemyśle samochodowym cieszą się stopy z układu magnez – aluminium – mangan (seria AM) oraz magnez – aluminium – cynk (seria AZ), które charakteryzuje korzystny zespół właściwości oraz możliwość otrzymywania z nich wyrobów z zastosowaniem wysokowydajnego odlewania wysokociśnieniowego.

Jednym z nurtów poszukiwań nowych materiałów na bazie magnezu są kompozyty zbrojone komponentami węglowymi. Aplikacja komponentów węglowych takich jak włókna węglowe, cząstki grafitowe lub amorficzne oraz nanorurki i grafen pozwala uzyskać materiał o podobnie niskiej gęstości, wyższej wytrzymałości oraz korzystnych właściwościach tribologicznych.

Kompozyty te najczęściej wytwarzane są metodami ciekłofazowymi, podczas których komponenty węglowe w postaci cząstek, włókien krótkich czy nanokomponentów wprowadzane są do kąpieli ciekłego metalu lub w wariacie gdy ciekły metal infiltruje przygotowaną wcześniej preformę włóknistą. Procesy, w których zbrojenie tworzy suspensję z ciekłym metalem wiążą się takimi efektami strukturalnymi jak aglomeracja zbrojenia, jego mikrosegregacja na granicach ziaren magnezu i makrosegregacja na przekroju wyrobu, co nie

gwarantuje odpowiedniej mikrostruktury i oczekiwanych właściwości. Ponadto wytwarzanie suspensji ogranicza udział objętościowy zbrojenia w kompozycie, gdyż jej lepkość znacząco rośnie wraz z udziałem składnika stało fazowego. Procesy infiltracji ciśnieniowej włóknistych preform umożliwiają uzyskanie większego udziału fazy węglowej, ale problemem jest ich przemieszczanie pod wpływem strumienia ciekłego metalu i tworzenie mikroobszarów włókien niezwilżonych metalem.

W rozprawie doktorskiej zaproponowano nowe rozwiązanie materiałowe w odniesieniu do kompozytów magnezowych i jako fazę węglową wykorzystano amorficzne otwartokomórkowe piany węglowe, wykonane w laboratoriach Katedry Zaawansowanych Materiałów i Technologii Politechniki Śląskiej oraz jeden typ dostępny komercyjnie. Z literatury znana jest koncepcja aplikacji pian tlenkowych i węglowych do infiltracji aluminium i to rozwiązanie umożliwia skuteczne projektowanie rozmieszczenia faz wzajemnie przenikających się. Podjęcie prac eksperymentalnych dla pary magnez – amorficzna piana węglowa uzasadniały pozytywne efekty i wiedza o charakterze poznawczym i technologicznym uzyskana dla par stopy magnezu – cząstki węgla szklistego i stopy magnezu – włókna węglowe krótkie, uzyskane w ciągu kilku ostatnich lat przez pracowników Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej.

Przeprowadzone i zaprezentowane badania skoncentrowały się na zagadnieniu przebiegu procesu infiltracji pian o różnej wielkości komórek magnezem i jego dwoma stopami odlewniczymi AZ31 i RZ5 oraz charakterystyce relacji technologia-struktura-właściwości. Pozwoliło to wskazać zjawiska i efekty strukturalne charakterystyczne dla nowej postaci zbrojenia, określić rolę warunków technologicznych, wielkości komórek piany oraz rodzaju stopu w kształtowaniu właściwości kompozytu.

W pracy pokazano główne osiągnięcia technologiczne i wyniki badań wytworzonych materiałów kompozytowych typu magnez – piana węglowa, które uzyskano w ramach badań statutowych prowadzonych w Politechnice Śląskiej. Na końcu zamieszczono spis współautorskich publikacji oraz patentów, które powstały podczas jej realizacji, w tym także opisujące zagadnienia dotyczące nowego materiału kompozytowego z wzajemnie przenikającymi się fazami magnez-węgiel, które nie znalazły się w rozprawie.

2. Przegląd literatury

2.1. Materiały węglowe jako zbrojenie w kompozytach

Materiały węglowe stanowią ważną grupę tworzyw konstrukcyjnych stosowanych na tygle odlewnicze i elektrody w przemyśle elektrochemicznym. Znalazły również zastosowanie jako zbrojenie w kompozytach konstrukcyjnych z osnową polimerową, metalową i ceramiczną. Charakteryzuje je niska gęstość (w zależności od typu od 1,30 do 2,25 g/cm³), występowanie różnych postaci alotropowych oraz dostępność produktów. W kompozytach wykorzystywane są komponenty węglowe makrostrukturalne, mikrostrukturalne i nanostrukturalne w takich odmianach alotropowych jak grafit, węgiel amorficzny/szklisty i grafen. Mogą to być włókna i nanorurki, cząstki, fulereny i płatki, preformy 3D wytworzone z włókien krótkich i ciągłych czy otwartokomórkowe piany. W tabeli 2.1 zestawiono wybrane właściwości niektórych komercyjnie stosowanych komponentów węglowych oraz ich główne zastosowania.

Tab. 2.1. Właściwości komercyjnych komponentów węglowych oraz ich zastosowanie [1]

Materiał	Gęstość rzeczywista, g/cm³	Gęstość nasypowa, g/cm³	R_m, MPa	E, GPa	R_s, MPa	Zastosowanie
Włókna węglowe krótkie (C_{sf})	1,75 – 2,00	0,200 – 0,425	900 – 2500	90 – 420	b.d.	Kompozyty metalowe, polimerowe i ceramiczne
Roving z włókna węglowego	1,75 – 1,81	b.d.	2800 – 4137	230 – 242	b.d.	Kompozyty polimerowe, tkaniny
Tkanina węglowa (C_t, 0:90)	1,75 – 1,81	b.d.	2800 – 4137	230 – 242	b.d.	Kompozyty polimerowe
Węgiel szklisty (GC)	1,45 – 1,50	1,45 – 1,50	70 – 200	24 – 28	480 – 700	Kompozyty metalowe, polimerowe i ceramiczne (cząstki), elektrody
Grafit	1,30 – 2,25	1,30 – 2,25	80 – 200	14 – 28	100 – 900	Kompozyty metalowe, polimerowe i ceramiczne (cząstki), elektrody
Nanorurki wielościenne (CNT)	2,0 – 2,27	0,023 – 0,068	ok. 63000	270 – 950	b.d.	Wysokowytrzymałe kompozyty polimerowe
Grafen	2,27	0,0215	ok. 130000	1000	b.d.	Panele solarne, wyświetlacze dotykowe, czujniki gazów
Piana z węgla szklistego	1,45 – 1,50	0,019 – 0,05	0,17 – 1,02	0,031 – 0,062	0,28 – 7,0	Wymienniki ciepła, elementy wspomagające katalizę, kompozyty polimerowe i metalowe

2.1.1. Zbrojenie węglowe w kompozytach polimerowych

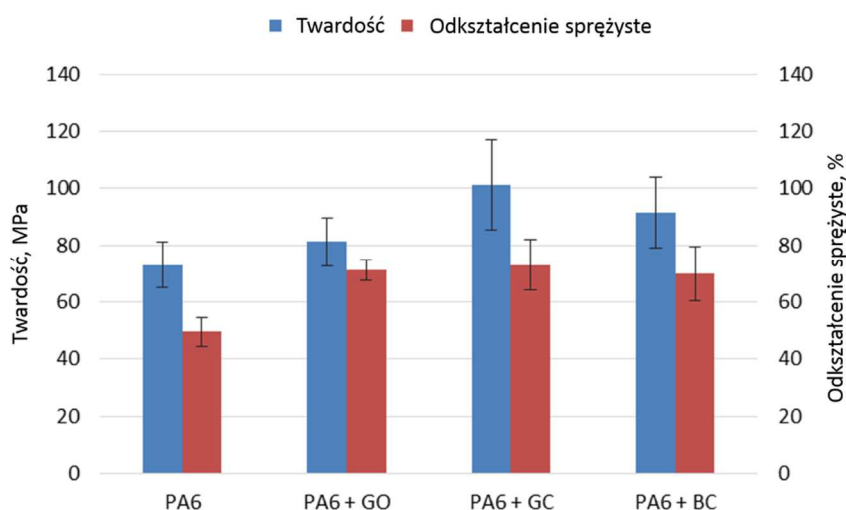
Kompozyty polimerowe z komponentami węglowymi można podzielić na dwie, różniące się rodzajem osnowy, grupy – na osnowie termoplastów i duroplastów. Obydwie produkowane są w skali przemysłowej, zarówno w formie gotowych elementów, jak i półproduktów: granulatów, płyt oraz wałków w przypadku osnowy termoplastycznej oraz bądź w postaci preimpregnatów gdy osnowa jest duroplastem (Rys. 2.1).



Rys. 2.1. Preimpregnat polimer – tkanina węglowa jednokierunkowa wyprodukowany przez firmę Zoltek [2]

W pierwszej wspomnianej grupie występują problemy związane z uzyskaniem dobrego połączenia pomiędzy komponentami, gdyż ma ono zwykle charakter adhezyjny. W przypadku tworzyw częściowo krystalicznych zastosowanie mikrometrycznego zbrojenia prowadzi do zwiększenia stopnia krystalizacji stosowanego termoplastu, co zwiększa nieznacznie właściwości [1, I-II]. Związane jest to z dodatkową nukleacją i zarodkowaniem heterogenicznym polimeru na cząstkach bądź włóknach zbrojących. Istnieje grupa konstrukcyjnych tworzyw termoplastycznych, dostępnych w sprzedaży z dodatkami włókna szklanego czy węglowego. Zastosowanie zbrojenia włóknistego w termoplastach zmniejsza skurcz liniowy o prawie 50% przy udziale 25% obj. zbrojenia. W przypadku osnowy z PA6 pozwala również zmniejszyć temperaturę przetwórstwa o 30°C dla 30% obj. włókna szklanego i o 50°C dla 30% obj. włókna węglowego [1]. Zastosowanie włókien i cząstek prowadzi do podwyższenia wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, jak również zwiększa zakres odkształceń sprężystych termoplastu (Rys. 2.2.), ograniczając jednak jego odkształcenie

plastyczne [1, I-II]. Ta grupa właściwości sprawia, iż kompozyty z osnową z termoplastów są stosowane na elementy pracujące w szczególnie trudnych warunkach eksploatacji. Zbrojenie węglowe w kompozytach termoplastycznych znajduje coraz szersze spektrum zastosowań, głównie z uwagi na możliwość wytwarzania tego typu materiałów w sposób przyrostowy (technologia FDM), jak również klasycznymi technologiami jak wytłaczanie czy wtrysk. Ponadto, kompozyty na osnowie termoplastów zbrojone komponentami węglowymi mogą być stosowane również w węzłach tarcia. Znane jest zastosowanie tworzyw takich jak PEEK (polieteroeteroketon), PES (polieterosulfon) czy PA (poliamid) z dodatkami węglowymi, głównie grafitem, krótkim włóknem węglowym bądź ich mieszaniną, w szczególnie obciążonych węzłach tarcia. Stosowane są również inne dodatki zmniejszające zużycie w warunkach tarcia suchego, takie jak nanorurki węglowe czy PTFE (politetrafluoroetylen), jednakże są to dodatki znacznie podwyższające cenę materiału.



Rys. 2.2. Twardość oraz odkształcenie sprężyste tworzywa PA6 i kompozytów na jego osnowie zawierających tlenek grafenu (GO), cząstki węgla szklonego (GC) oraz cząstki karbonizatu (BC) [I]

Zastosowanie zbrojenia węglowego w kompozytach na osnowie duroplastów prowadzi do wydłużenia czasu ich sieciowania [3-6], co jest związane z różnicą pojemności cieplnej komponentów. Podobna sytuacja zachodzi gdy stosowane są włókna bądź tkaniny szklane, jednak w przypadku komponentów węglowych, dochodzi dodatkowy czynnik związany z uprzywilejowanym zarodkowaniem heterogenicznym na atomach węgla. Efekt ten jest szczególnie wyraźny jeżeli zastosuje się nanorurki czy grafen. Wykazano, iż zastosowanie nanorurek (do 1% objętościowo), skraca czas pełnego sieciowania żywicy jednocześnie skracając czas wzrostu lepkości żywicy od 15 do 30%, co jest niekorzystne z punktu widzenia

przetwórstwa [3]. Zastosowanie podobnych udziałów objętościowych grafenu wydłuża proces sieciowania i żelowania żywicy o odpowiednio 20 i 10% w porównaniu do niezbrojonej żywicy epoksydowej. Świadczy to o katalitycznym działaniu obecnych na powierzchni grafenu grup tlenowych, zwiększających liczbę ośrodków żelowania co wpływa na stabilizację i zahamowanie procesu utwardzania [3]. Jednakże, w przypadku stosowania zbrojenia węglowego ważnym czynnikiem jest stan powierzchni materiału węglowego. Zastosowanie obróbki powierzchni zbrojenia zjonizowaną plazmą skraca czas sieciowania żywicy epoksydowej kilkukrotnie, co spowodowane jest dodatkowym wydzielaniem ciepła podczas sieciowania [7-10].

Rozwiązaniem stosowanym od niedawna jest zastosowanie zbrojenia w postaci otwartokomórkowych pianek węglowych [11-13] w kompozytach na osnowie żywicy epoksydowej i dzięki temu uzyskuje się zwiększenie sztywności podczas obciążeń ściskających. Zastosowanie zbrojenia węglowego w kompozytach na osnowie duroplastów prowadzi do zmniejszenia zużycia w warunkach tarcia suchego, niezależnie od postaci zastosowanego komponentu [12-13].

Mimo rosnącej popularności różnych typów komponentów węglowych, wciąż najszerszej stosowanymi kompozytami polimerowymi są laminaty z włóknem węglowym (CFRP), znajdujące zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, kosmicznym, sportowym, jubilerstwie czy budownictwie [14]. Przedstawiony na rysunku 2.3 przykład to felga wykonana z laminatu węglowego, w 2019 roku dopuszczona do użytku komercyjnego przez TÜV SÜD [15]. W myśliwcach Lockheed Martin F-35 Lightning II wykonanie części ramy nośnej oraz poszycia z kompozytów typu CNRP (ang. *carbon nanotube-reinforced polymer*) pozwoliło na redukcję masy o 25% w porównaniu do myśliwca Lockheed F-22 Raptor.



Rys. 2.3. Felga z kompozytu CFRP wykonana przez polską firmę Fibratex [15]

2.1.2. Zbrojenie węglowe w kompozytach metalowych

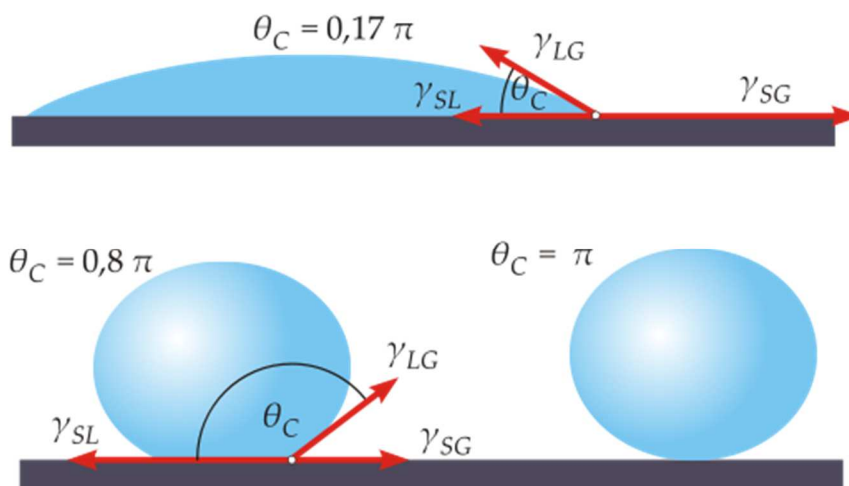
Zmiana typu osnowy z polimerowej na metaliczną powoduje konieczność uwzględnienia innych możliwości technologicznych charakterystycznych dla przetwórstwa metali (temperatura procesu, utlenianie, zjawiska związane z krystalizacją) oraz fizykochemiczne oddziaływanie materiał węglowy – metal. Samorzutne zwilżanie w układach ciekły metal lekki – komponent węglowy (włókno węglowe, cząstki węgla szklatego czy grafitu) w znacznej większości przypadków jest słabe bądź nawet nie występuje (Tab. 2.2.), niezależnie od stosowanej temperatury procesu [16-24].

Zaletą zbrojenia węglowego jest również to, że jako jedyne jest lżejsze od konstrukcyjnych stopów metali lekkich.

Tab. 2.2. Kąt zwilżania podłoża węglowego przez ciekły metal

Metal	Podłoże	Kąt zwilżania, Θ	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	Źródło
magnez	monokryształ grafitu (002)	120	916	[16, 17]
magnez	porowaty grafit	142	700	[18]
magnez	porowaty grafit	125	700	[19]
aluminium	monokryształ grafitu (002)	125	916	[17]
krzem	węgiel szklisty	38	1450	[20]
stop Si-15Zr	węgiel szklisty	41	1450	[20]
stop Si-16Ti	węgiel szklisty	43	1450	[21]

Zwilżanie definiowane jest zgodnie z równaniem Younga-Dupree jako kąt utworzony pomiędzy krawędzią kropli cieczy na granicy rozdziału i powierzchnią, na której znajduje się kropla (Rys. 2.4., równanie 1) [25]. Najczęściej wykorzystywanymi metodami wyznaczania kąta zwilżania w układach metal – podłoże są metoda leżącej kropli (oznaczana jako CH – ang. *contact heating*) oraz jej ulepszona wersja, polegająca na kapilarnym oczyszczaniu kropli metalu z tlenku na powierzchni i następnie jej wykropleniu na podłoże (oznaczana jako CP – ang. *capillary purification*) [26-31]. Wykorzystywane są również takie metody jak: wiszącej kropli, zasysanie kropli z podłoża czy przesuwanie kropli po podłożu [26-28]. Przyjmuje się, że dobre zwilżanie podłoża przez ciecz ma miejsce, gdy kąt zwilżania jest mniejszy bądź równy 90° . Na zjawisko zwilżania ma również wpływ wiele innych czynników takich jak np.: stan powierzchni (bruzdy, pory), które mogą działać jak kapilary, zmieniając charakter oddziaływania.



Rys. 2.4. Kąt zwilżania wyznaczony dla dobrego zwilżania (a), słabego (b) i całkowitego braku zwilżalności powierzchni przez ciecz (c) [25]

$$\cos \theta_C = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1)$$

gdzie: γ jest napięciem powierzchniowym na granicy faz, indeksy S, G, L oznaczają odpowiednio ciało stałe, gaz i ciecz.

W praktyce wytwarzania kompozytów istnieją metody poprawy zwilżalności w układzie zbrojenie – ciekły metal. Najczęściej stosowanym zabiegiem dotyczącym komponentów jest modyfikacja składu stopu poprzez wprowadzenie mikrododatków stopowych poprawiających zwilżanie [32-33] oraz naniesienie warstwy technologicznej na zbrojenie [34-36]. Istnieje jeszcze możliwość takiego doboru parametrów procesu, tj.: temperatury, czasu i ciśnienia [36], które wymuszają kontakt ciekły metal/ciało stałe i zapewnią kontrolowaną dyfuzję reaktywną pomiędzy komponentami [36].

Dodatki stopowe mogą tworzyć ze zbrojeniem węglowym niekorzystne fazy. Przykładem takiej fazy jest hydrofilowy węglik Al_4C_3 , tworzący się w kompozytach aluminiowych [37], jak i w kompozytach zawierających aluminium jako dodatek stopowy [38]. Modyfikacja fizykochemii powierzchni zbrojenia może prowadzić do ograniczenia powstawania niekorzystnych faz na granicy rozdziału, jednak jest stosunkowo drogim zabiegiem technologicznym [36]. Skutecznym rozwiązaniem pozwalającym na osiągnięcie dobrego połączenia pomiędzy komponentami jest zmiana parametrów procesu konsolidacji, głównie ciśnienia [36, 39]. Zmiana temperatury odlewania czy infiltracji praktycznie jest ograniczona, jej nadmierny wzrost wiąże się z intensywniejszym utlenianiem i parowaniem metalu, jak również z większym skurczem odlewniczym, który może prowadzić do wtórnych

nieciągłości materiałowych [36]. Z kolei wydłużenie czasu interakcji pomiędzy ciekłym metalem a zbrojeniem może prowadzić do sedymentacji bądź flotacji, w zależności od składu metalicznej osnowy [36]. Różne właściwości cieplne (tab. 2.3) komponentów skutkują powstawaniem porów na granicy rozdziału [40-43], stąd konieczne jest dodatkowe grzanie zbrojenia przez procesem przygotowania suspensji [40-43]. Przy stosowaniu zbrojenia węglowego przed konsolidacją z metalem, co jest warunkiem niezbędnym w prawidłowo prowadzonym procesie, czynnikiem utrudniającym jest niska stabilność termiczna w atmosferze tlenowej, a powyżej 400°C dochodzi do jego spalania [11].

Tab. 2.3. Właściwości cieplne komponentów węglowych oraz metali lekkich [1]

	Grafit	Magnez	Aluminium	Tytan
Pojemność cieplna, J/gK	0,7077 – 1,732	1,025	0,900	0,528
Przewodnictwo cieplne, W/mK	24,0	159,0	210,0	17,0
Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej, µm/mK	0,60 – 4,30	26,1 – 29,6	24,0 – 27,4	8,9 – 10,1

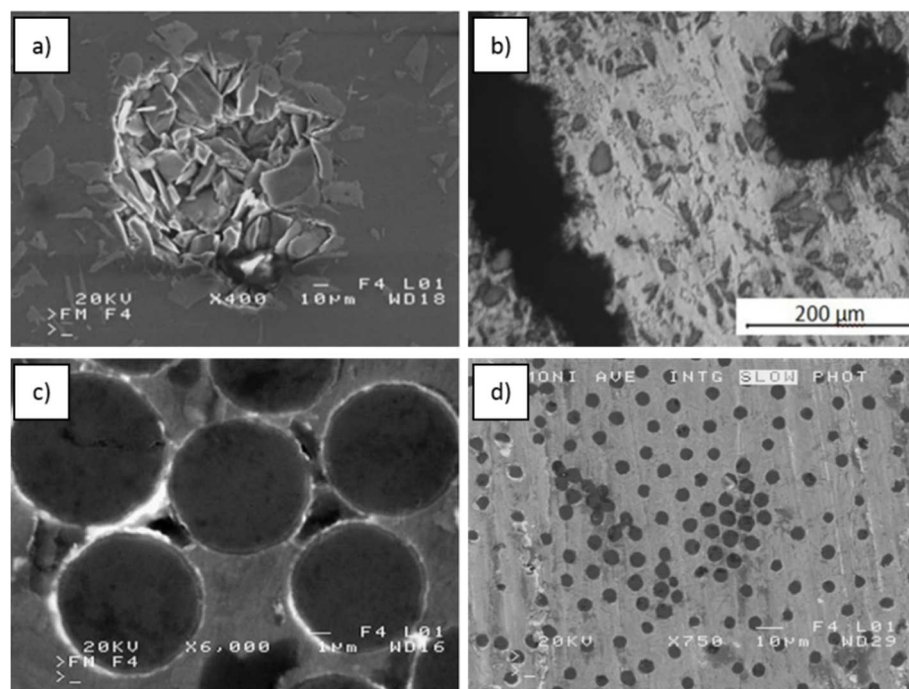
W grupie kompozytów metalowych *ex situ* otrzymywanych metodami odlewniczymi należy wyróżnić kompozyty zbrojone cząstkami, włóknem krótkim, preformami z włókien ciągłych, nanokompozyty (z dodatkiem nanorurek bądź grafenu) oraz kompozyty zbrojone pianami węglowymi. Efekty uzyskane dzięki aplikacji zbrojenia węglowego to: wzrost odporności na zużycie ścierne, zmiana i stabilizacja współczynnika tarcia, redukcja gęstości oraz rozdrobnienie ziarna, spowodowane zarodkowaniem heterogenicznym. Kompozyty na osnowie metali lekkich są głównym kierunkiem badań wiodących ośrodków naukowych na świecie, jakkolwiek komponenty węglowe wprowadzane są również do kompozytów na osnowie innych metali i stopów. Warto wyróżnić w tej grupie materiały na osnowie miedzi i jej stopów (zwłaszcza brązów) [44-47], mogące być stosowane na materiały łożyskowe o niskim współczynniku tarcia, jak również na odlewane części maszyn, gdy występuje konieczność obniżenia masy przy zachowaniu wymaganych właściwości materiału.

Głównym celem aplikacji kompozytów na osnowie aluminiowej zbrojonych cząstkami węgla jest podwyższenie odporności na zużycie w porównaniu do materiału osnowy. Pomimo pewnych problemów natury technologicznej takich jak tworzenie się niekorzystnych faz na granicy rozdziału, kompozyty te znalazły zastosowanie jako płaszcze tłoków w sprężarkach tłokowych [48-51]. Ponadto metody wytwarzania kompozytów zbrojonych cząstkami takie jak

odlewanie z mechanicznym mieszaniem czy odlewanie odśrodkowe pozwalają na znalezienie coraz szerszego zastosowania dla tych materiałów. Dodatkowo zastosowanie stosunkowo prostych narzędzi jakościowych takich jak analiza rodzajów i skutków możliwych błędów (ang. FMEA – *failure mode and effects analysis*) pozwala na poprawną ocenę jakości wykonania odlewów kompozytowych [52-53]. Autorzy prac poświęconych tym zagadnieniom dzielą wady występujące w odlewanych kompozytach na pięć podgrup:

- defekty związane ze zbrojeniem (jego rozmieszczenie, lokalizacja w materiale itp.),
- defekty związane ze strukturą osnowy,
- defekty związane z granicą rozdziału,
- defekty wewnętrzne (jak wtrącenia, pory gazowe itp.) występujące w odlewach
- przerwania ciągłości kompozytu.

Większość wad występujących w tego typu kompozytach (Rys. 2.5.) można wykryć stosując jedną z dwóch metod badawczych – klasyczną metalografię połączoną z obserwacjami struktury oraz mikrotomografię komputerową, pozwalającą na szybkie określenie, czy wykonany odlew jest poprawny. Kompozytom na osnowie magnezu i jego stopów poświęcony jest kolejny rozdział i w tym miejscu nie będą one szczegółowo opisywane.



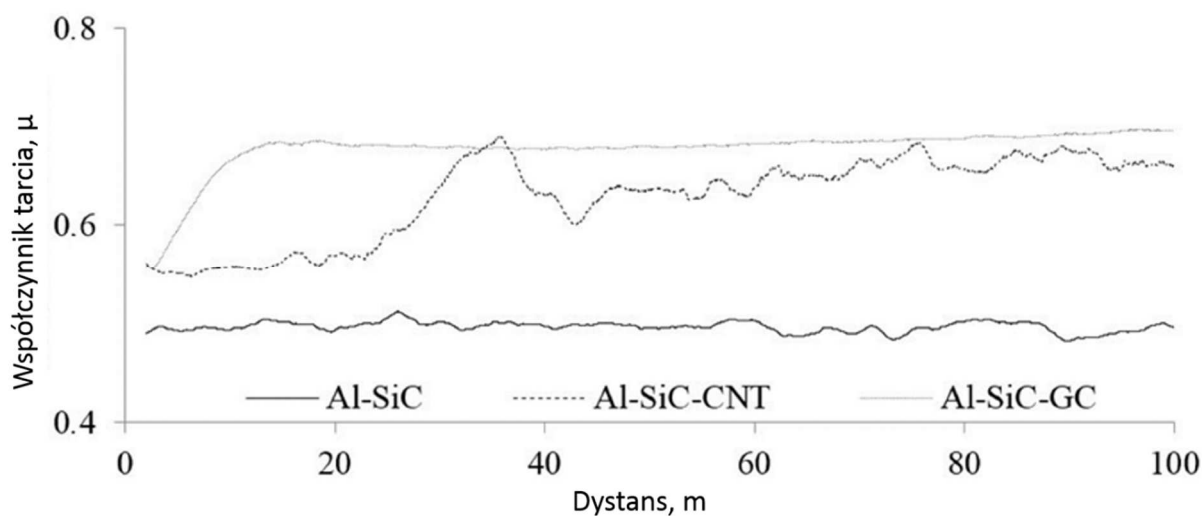
Rys. 2.5. Typowe wady występujące w odlewanych kompozytach metalowych: a) pierwotna aglomeracja zbrojenia, b) wtórna aglomeracja zbrojenia – tworzenie klusterów, c) brak wypełnienia przestrzeni między włóknami, d) segregacja zbrojenia [53]

Zastosowanie zbrojenia włóknistego, niezależnie od zastosowanej postaci (włókno krótkie, tkanina), prowadzi do podwyższenia wytrzymałości na rozciąganie, jednak wymaga to zastosowania drogich i skomplikowanych technologii, jak infiltracja gazowa (ang. *gas pressure infiltration*) czy próżniowa (ang. *vacuum pressure infiltration*). W celu poprawy zwilżania w układzie ciekłe aluminium – węgiel istnieje konieczność nanoszenia nanowarstw technologicznych (tzw. apretur) na powierzchnię włókien, co dodatkowo podnosi koszty wytwarzania. Spowodowane jest to rozmiarem włókna (ok. 7-8 μm) oraz przerwami pomiędzy nimi w wiązce o wielkości ok. połowy średnicy włókna. Tego typu niewielkie pustki są trudne do zinfiltrowania, gdy kąt zwilżania węgla np.: przez ciekłe aluminium wynosi 125°. Potencjalne zastosowanie tego typu kompozytów jest możliwe w sektorze lotniczym oraz kosmicznym, gdzie wymagana jest wysoka wytrzymałość, niska gęstość i podwyższona stabilność termiczna, czego nie gwarantują kompozyty na osnowie polimerowej [54-56]. Kompozyty metalowo-węglowe charakteryzują się również korzystnymi właściwościami tribologicznymi [57-59], a zastosowanie nawet niewielkich ilości zbrojenia węglowego w kompozytach hybrydowych prowadzi również do zmniejszenia zużycia [51, 56-57].

Trwające prace nad nanokompozytami na osnowie metali lekkich, głównie aluminium [42, 60-62] i magnezu [16], wskazują na dwa podstawowe kierunki poszukiwań rozwiązań technologicznych: odlewanie zawieszin z nanorurkami bądź nanocząstkami [16, 40, 42, 62] lub metody metalurgii proszków [63-68]. W przypadku kompozytów wytwarzanych metodami ciekłofazowymi istnieje spory problem z deglomeracją i wtórną aglomeracją nanokomponentów w suspensji [16, 60-61], które podczas krystalizacji kumulują się na granicach ziaren. Obecność nanozbrojenia powoduje to dwukrotny wzrost właściwości wytrzymałościowych kompozytu w porównaniu do materiału osnowy, jednocześnie znaczne (ok. dwukrotne) zmniejszenie właściwości plastycznych materiału [62].

Kolejnym czynnikiem warunkującym powodzenie wytworzenia kompozytu z nanozbrojeniem jest skład chemiczny stopu, którego drobna modyfikacja może poprawiać zwilżanie [32], bądź prowadzić do zwiększenia reaktywności komponentów [17]. W przypadku stosowania technik metalurgii proszków, zdecydowanie łatwiej jest uzyskać dyspersję zbrojenia węglowego w objętości materiału [63-68], niż w przypadku technologii odlewniczych. Łatwiej jest również uzyskać kompozyt heterofazowy, gdzie główny rodzaj zbrojenia ma postać mikrometrycznych cząstek, zaś nanokomponent jest wprowadzany jako np. dodatek smarujący w procesach tarcia [65-68] (Rys. 2.6.). Wprowadzenie tego typu dodatku ma na celu przede wszystkim stabilizację wartości współczynnika tarcia po okresie dotarcia pary trącej, jak i zmniejszenie zużycia. Zasadniczą wadą procesów metalurgii proszków jest

obecność filmów tlenkowych (MgO , Al_2O_3 , TiO_2) na ziarnach proszków metali, co wpływa na procesy konsolidacji i mikrostrukturę.



Rys. 2.6. Wykres zmian współczynnika tarcia w funkcji drogi wyznaczony w warunkach tarcia suchego przy obciążeniu 10N i prędkości 0,1 m/s dla spiekanych kompozytów na osnowie aluminium zbrojonych SiC oraz mieszaninami SiC-CNT i SiC-GC_p [63]

Jak wykazują przeprowadzone m.in. w Katedrze Zaawansowanych Materiałów i Technologii Politechniki Śląskiej prace dotyczące kompozytów hybrydowych [63-64, 66-68] technologie metalurgii proszków pozwalają na osiągnięcie lepszej dyspersji zbrojenia od technologii ciekłofazowych, zwłaszcza w przypadku aplikacji nanokomponentów o dużej powierzchni właściwej i tendencjach do aglomeracji [63-64]. W celu osiągnięcia poprawnej dyspersji nanokomponentów wykorzystywane są metody wysokoenergetycznego mielenia [63-64] bądź kontrolowanego osadzania w cieczy przy pomocy ultradźwięków [69, III], jednakże mogą one powodować niszczenie nanokomponentu węglowego [3].

2.1.3. Zbrojenie węglowe w kompozytach na osnowie ceramicznej

Jako osnowa ceramiczna w kompozytach zbrojonych materiałami węglowymi stosowane są grafit lub węgiel amorficzny (GC) oraz węgliki – SiC, B_4C , TiC, HfC. Do pierwszej ze wspomnianych grup zalicza się materiały, w których zbrojeniem są włókna węglowe w postaci tkanin bądź włókien krótkich, a osnową jest węgiel w postaci grafitu lub węgla szklanego, powstały po połączeniu zbrojenia z prekursorem osnowy w procesie pirolizy [70-74]. Kompozyty te, z racji bardzo wysokiej odporności termicznej, stosowane są na osłony termiczne w przemyśle kosmicznym, szczególnie na dysze do silników raketowych, jak

również na elementy układu hamulcowego w samolotach, samochodach sportowych i wyścigowych [70-76]. Z uwagi na niską gęstość węgla, zastosowanie tych materiałów zapewnia dużą redukcję masy w porównaniu do standardowych (tj. żeliwnych) elementów układu hamulcowego. Ponadto zapewniają dłuższą żywotność oraz stabilniejsze warunki pracy od konwencjonalnych par trących w układzie hamulcowym samochodów [75]. Rozwój i komercjalizacja, jak również wysokie koszty wytwarzania kompozytów typu węgiel – węgiel doprowadziły do wytworzenia ceramicznych kompozytów węgiel – węgiel krzemu, których koszt produkcji jest niższy [76]. Elementy z takiego kompozytu charakteryzują się nieco większą masą w porównaniu do kompozytów C-C, wynikającą z wyższej gęstości SiC ($3,3 \text{ g/cm}^3$), lecz pozwalają na wydłużenie czasu pracy i zwiększenie żywotności. Stosowane są również w elementach układów hamulcowych w samolotach pasażerskich (np. Concorde) i samochodach osobowych typu premium (np. Bugatti Veyron) (Rys. 2.7.).



Rys. 2.7. Tarcza hamulcowa z kompozytu węgiel – węgiel produkcji firmy Brembo [76]

Oprócz komercyjnie stosowanych kompozytów z osnową węglową typu C-C i C-SiC, w ośrodkach badawczych trwają prace nad zastosowaniem innych materiałów ceramicznych jako osnowy. Wśród nich można wyróżnić węgiel hafnu (HfC), azotek krzemu (Si_3N_4) czy dwufazową ceramikę borek cyrkonu – węgiel krzemu ($\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$) [77-81]. Tego typu kompozyty mogą znaleźć zastosowanie jako elementy zarówno odporne na wysoką temperaturę, będące alternatywą do kompozytów węgiel – węgiel, jak również jako zamienniki kompozytów C-SiC.

Odmianą grupą kompozytów na osnowie ceramicznej zbrojonych komponentami węglowymi są nanokompozyty, gdzie komponent węglowy wprowadzany jest w postaci wielościennych nanorurek [82-87]. Zastosowanie zbrojenia w postaci nanometrycznej,

podobnie jak w kompozytach na osnowie polimerowej i metalowej, prowadzi do podwyższenia właściwości mechanicznych, głównie poprzez zwiększenie wytrzymałości na zginanie i odporności na kruche pękanie, również w porównaniu do innych komponentów węglowych [83]. Jednakże literatura podaje [87], iż właściwości mechaniczne rosną do pewnego, granicznego udziału objętościowego, który w przypadku nanorurek wielościennych i osnowy z mikrometrycznego tlenku glinu wynosi 1%. Autorzy tej pracy odnotowali wzrost wytrzymałości na zginanie o 18%, przy wzroście odporności na kruche pękanie o 57%. Zastosowanie większych udziałów objętościowych nie zmienia wytrzymałości kompozytu, podwyższa natomiast odporność na kruche pękanie o 50%. Inny zespół badawczy [85] osiągnął maksymalny wzrost właściwości wytrzymałościowych i odporności na kruche pękanie o 40% dla udziału objętościowego 1,5% nanorurek wielościennych w osnowie z tlenku glinu.

2.2. Kompozyty magnezowe zbrojone komponentami węglowymi

2.2.1. Zwilżanie w układach ciekły magnez – zbrojenie

Pomiary zwilżania klasyczną metodą leżącej kropli (metoda CH), przy zastosowaniu przepływu gazu ochronnego (Ar), w przypadku magnezu i jego stopów są szczególnie utrudnione z powodu filmu tlenkowego obecnego na powierzchni metalu [88]. Jednakże uzyskane w ten sposób wyniki są zbliżone do występujących w rzeczywistych procesach technologicznych [36]. W celu ograniczenia wpływu filmu tlenkowego podczas pomiaru kąta zwilżania substratu przez ciekły magnez bądź jego stopy stosuje się metodę oczyszczania kapilarnego (metoda CP) [26, 28].

Dane literaturowe dotyczące pomiaru kąta zwilżania pomiędzy ciekłym magnezem lub jego stopem a płaskim podłożem węglowym (Rys. 2.8.) nie są jednoznaczne, a niektóre sprzeczne. W pracy [89] autorzy metodą CP w temperaturze 700°C w atmosferze argonu i par magnezu wyznaczyli kąt zwilżania porowatego podłoża grafitowego i podłoża z węgla szklanego przez ciekły magnez na poziomie odpowiednio $\Theta = 80^\circ$ i $\Theta = 74^\circ$. Tak niskie wartości kąta zwilżania w świetle innych źródeł literaturowych i podanych warunków pomiaru budzą wątpliwości. Autorzy tej pracy umieścili wlewki magnezowy w komorze próżniowej, co teoretycznie miało prowadzić do obniżenia ciśnienia parcjalnego tlenu w układzie. Jednakże w próżni, w temperaturze 700°C zachodzi intensywne parowanie magnezu, który osadza się m.in. na podłożu, na które następnie podano kroplę ciekłego magnezu.

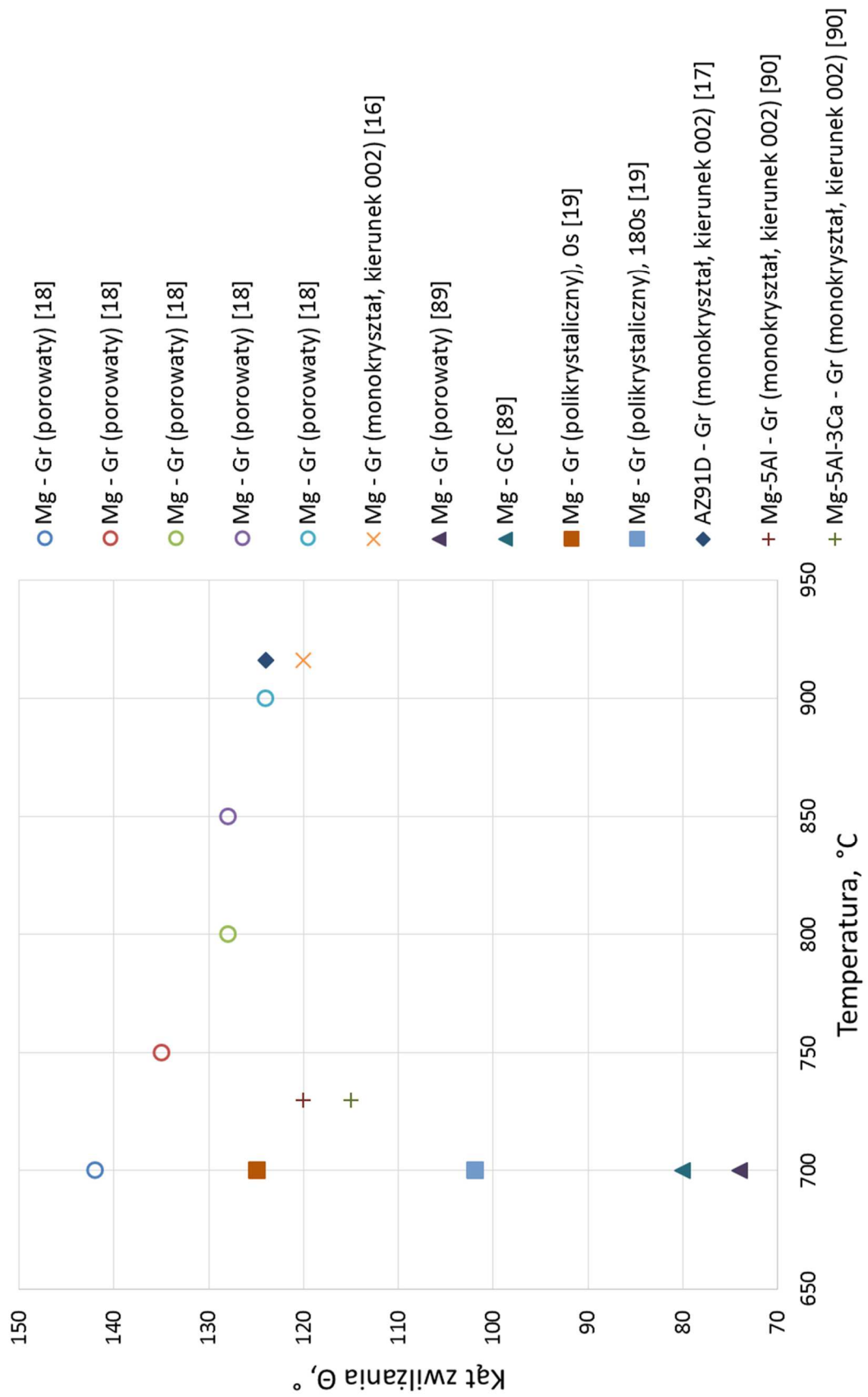
Inni autorzy [16-19, 90] uzyskali wartości wskazujące na słabą zwilżalność w układzie magnez – węgiel. Kąt zwilżania przedstawiony w pracy [19] dla grafitu i ciekłego magnezu, wyznaczony metodami CH i CP w atmosferze ochronnej, w temperaturze 700°C wynosił 125° w pierwszej sekundzie testu. Zastosowanie dłuższego czasu wytrzymania pary grafit – ciekły magnez prowadziło do zmniejszenia wartości kąta zwilżania, jak również do silnego parowania magnezu, w tym jego osadzania się na podłożu. Zaobserwowano również prawie całkowite wyparowanie kropli magnezu o początkowej masie ok. 0,5g w czasie 10 minut. Podobne rezultaty zostały przedstawione w pracy [16], gdzie kąt zwilżania w temperaturze 916°C wynosił odpowiednio 120° i 125° dla par materiałów magnez – grafit i aluminium – grafit.

Badania przeprowadzone przez Yao przedstawione w pracy [90] pokazują, iż kąt zwilżania grafitu przez stop Mg-5Al w temperaturze 730°C wynosi 120°, a zastosowanie dodatku stopowego w postaci 3% wagowych wapnia nieznacznie obniżyło jego wartość do poziomu $\Theta = 115^\circ$. Podobne wyniki zaprezentowano w pracy [17], gdzie określono kąt

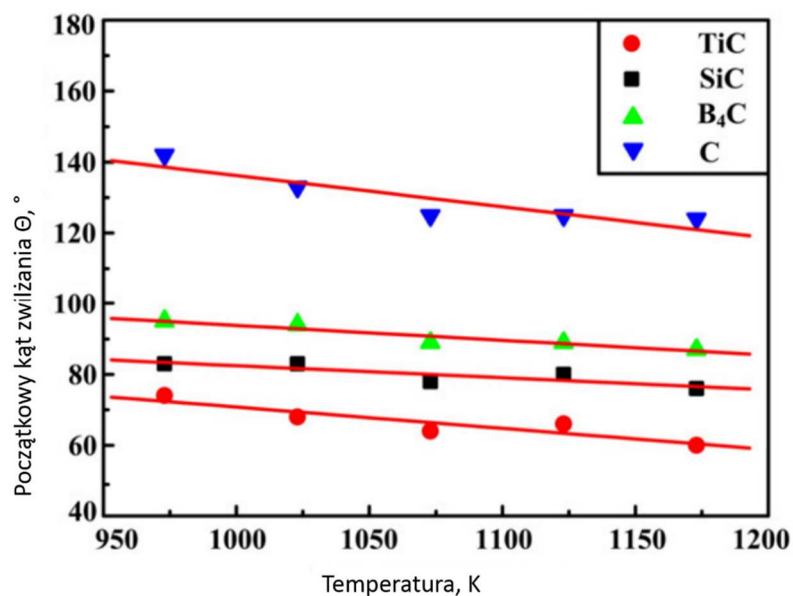
zwilżania pomiędzy grafitem i ciekłym stopem AZ91D w temperaturze 916°C, $\Theta = 125^\circ$, co odpowiada kątowi zwilżania wyznaczonemu dla pary grafit – aluminium w pracach [16-17].

Zhang i współautorzy w pracy [18] wykazali zmniejszenie kąta zwilżania wraz ze wzrostem temperatury dla podłoża grafitowego i ciekłego magnezu. Podobne zachowanie autorzy tej pracy odnotowali dla podłoży z węgliku tytanu, węgliku krzemu czy węgliku boru, gdzie w 700°C dla podłoża z TiC i SiC kąt zwilżania jest w górnej granicy dobrej zwilżalności (ok. 80°). Zastosowanie wyższej temperatury badania prowadzi do nieznacznej poprawy zwilżania dla B₄C i TiC, a praktycznie nie zmienia zjawiska dla podłoża z węgliku krzemu (Rys. 2.9.) Dobre zwilżanie przez ciekły magnez uzyskano jedynie dla podłoży metalicznych, takich jak nikiel czy tytan, gdzie kąt zwilżania $\Theta = 7-19^\circ$ [91], co wskazuje na możliwość ich zastosowania jako międzywarstw technologicznych, ale wiąże się z powstawaniem kruchych faz międzymetalicznych. Przykładem są apretury niklowe, których obecność prowadzi do powstania niekorzystnych faz z układu Mg-Ni [91].

Przyczynę zróżnicowania danych publikowanych w różnych źródłach, obejmujących badania wpływu postaci grafitu, jak i składu chemicznego osnowy magnezowej na kąt zwilżania w układzie magnez – węgiel można przypisać przyjętej metodyce pomiaru. Jednakże, autorzy są zgodni co do tego, iż zwilżanie w układzie magnez – węgiel jest słabe bądź nie występuje. Oznacza to, że aplikacja komponentów węglowych w kompozytach magnezowych wymusza stosowanie technologii zmieniających kinetykę oddziaływania fizykochemicznego na granicy rozdziału ciekły metal – zbrojenie węglowe.



Rys. 2.8. Zestawienie kątów zwilżania wyznaczonych dla układu ciekły magnez – podłoże węglowe w pracach [16-19, 89-90]



Rys. 2.9. Zmiany kąta zwilżania przez ciekły magnez wraz ze wzrostem temperatury dla podłoży z SiC, TiC, B₄C i grafitu wyznaczone w pracy [18]

2.2.2. Technologie otrzymywania kompozytów magnezowych zbrojonych komponentami węglowymi

Technologie wytwarzania kompozytów magnezowych ze zbrojeniem węglowym dzielą się na ciekłofazowe oraz techniki metalurgii proszków. Do tych pierwszych należy grawitacyjne odlewanie zawieszin, odlewanie z dociskiem, odlewanie ciśnieniowe, infiltracja gazowa i próżniowa. Wśród technik metalurgii proszków można wyróżnić spiekanie ciśnieniowe, wyciskanie na gorąco czy spiekanie z udziałem fazy ciekłej.

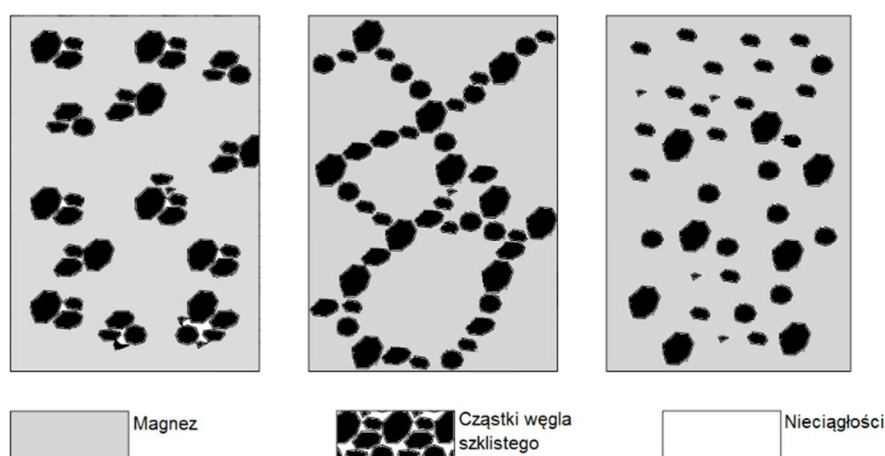
Ciekłofazowe technologie wytwarzania kompozytów magnez – węgiel

W kompozytach magnezowych zbrojonych komponentami węglowymi otrzymywanych technologiami ciekłofazowymi można wyróżnić dwa rodzaje zbrojenia: nieciągłe (tj. cząstki, włókna krótkie, nanorurki, płatki grafenu) i preformy z przędzy, w postaci pasm (2D) i tkanin oraz filcu (3D). Zastosowanie wybranej postaci zbrojenia determinuje technologię konsolidacji komponentów.

Technologia otrzymywania kompozytów ze zbrojeniem nieciągłym wymaga wprowadzenia do ciekłego metalu wygrzanego i podgrzanego zbrojenia, ujednorodnienia powstałej mieszaniny/suspensji i odlania. Wygrzewanie zbrojenia, z racji niskiej stabilności termicznej węgla w atmosferach utleniających, nie może być przeprowadzone w temperaturze

wyższej niż 400°C. Mieszanie prowadzone jest zwykle metodą mechaniczną. Odbywa się z dużą prędkością obrotową, przy użyciu mieszadła o odpowiednio dobranej geometrii. Przygotowaną w ten sposób suspensję można odlać do postaci wyrobów lub półwyrobów albo wlewków do wtórnego przetopu i odlewania ciśnieniowego.

Zjawiska zachodzące w suspensji, takie jak flotacja, a dla niektórych składów stopu Mg równoczesna sedymentacja, wystąpić mogą również w finalnym wyrobie kompozytowym. Ponadto front krystalizacji rosnących ziaren metalu może powodować przemieszczanie i segregację zbrojenia na granicach ziaren (Rys. 2.10.) [36].



Rys. 2.10. Rozmieszczenie zbrojenia w odlewanych kompozytach typu magnez – węgiel: a) klasterzy fazy zbrojącej w materiale, b) zbrojenie po granicach ziaren osnowy, c) jednorodne rozmieszczenie zbrojenia [36, 92]

Konieczność przygotowania suspensji i mieszania zawiesiny kompozytowej bezpośrednio przed procesem odlewania nie występuje w przypadku stosowania technologii ciekłofazowych takich jak infiltracja gazowa i próżniowa, w których zbrojenie jest wprowadzane do formy w postaci preformy o wcześniej ustalonej geometrii, [16, 36, 92-98]. Technologie te pozwalają uzyskać dobre połączenie pomiędzy komponentami [16, 36], jednak nie są pozbawione wad. Najczęściej pojawiającymi się są rzadzizny i duża porowatość zamknięta. Stosowane w tego typu kompozytach zbrojenie może być nagrzane do temperatury ciekłego metalu, podczas wygrzewania kokili w atmosferze ochronnej, co znacząco zmniejsza porowatość skurczową wynikającą z różnicy pojemności cieplnej komponentów, poprawiając zarazem połączenie pomiędzy komponentami [16, 36, 38, 92-98].

Wytwarzanie kompozytów typu magnez – węgiel metodami metalurgii proszków

Konsolidacja mikrometrycznego zbrojenia z osnowami metalowymi może odbywać się również metodami metalurgii proszków takimi jak prasowanie na zimno i spiekanie swobodne, spiekanie pod ciśnieniem. Technologie te cechuje się szereg zalet w porównaniu z metodami odlewniczymi. Są to ograniczony kontakt magnezu z atmosferą utleniającą w podwyższonej temperaturze, możliwość uzyskania relatywnie dużego udziału objętościowego zbrojenia, wyrównana temperatura komponentów przed konsolidacją, możliwość kompensacji skurczu osnowy ciśnieniem [99-102, III]. Najbardziej istotnymi wadami są ograniczenia wynikające z kształtu matrycy – formy, wyższe koszty, słaba dostępność proszków magnezu o zróżnicowanym rozkładzie wielkości ziarna, jak również o składzie zbliżonym do komercyjnych stopów magnezu, silne parowanie magnezu oraz obecność MgO na powierzchni pierwotnych ziaren proszku, wynikająca z dużego powinowactwa magnezu do tlenu. Podobnie jak w przypadku technologii odlewniczych, może wystąpić segregacja zbrojenia [36].

Istnieją również inne techniki metalurgii proszków, które mogą zostać zaaplikowane w przypadku wytwarzania kompozytów magnez – węgiel. Należą do nich spiekanie plazmowo-iskrowe (ang. *SPS – spark plasma sintering*), druk 3D z proszku metodą SLM (ang. *SLM – selective laser melting*) czy wyciskanie na gorąco o dużym stopniu przerobu (min. 10:1), które są rozwijane zarówno w celu wytwarzania spieków kompozytowych, jak i porowatych odpowiedników stopów odlewniczych stosowanych na elementy biomedyczne. Potencjalnie szerokie możliwości aplikacji magnezu, jego stopów i kompozytów na jego osnowie jako ultralekkich materiałów konstrukcyjnych oraz biogodnych [103-104] powodują ciągły rozwój technologii PM, które z powodzeniem mogą być stosowane w wytwarzaniu kompozytów magnezowych zbrojonych komponentami węglowymi.

2.2.3. Właściwości kompozytów magnezowych ze zbrojeniem węglowym

Na właściwości kompozytu mają wpływ osnowa i zbrojenie, a także technologia wytwarzania (Tab. 2.4.). Dla stopów magnezu bez zbrojenia, odlewanych do form piaskowych (stopy Mg-Zn-RE-Zr) wytrzymałość na rozciąganie mieści się w zakresie 140 – 200 MPa, zaś dla stopów odlewanych ciśnieniowo (stopy z układu Mg-Al-Mn-Zn) przekracza 250 MPa [1].

Tab. 2.4. Wybrane właściwości kompozytów magnez – węgiel

Material	Technologia otrzymywania	Postać zbrojenia	Udział zbrojenia, %	R _m , MPa	A ₅ , %	Źródło
Mg3Al/GCp	stir casting + odlewanie grawitacyjne	cząstki węgla szklanego	13	68	2,3	[106]
Mg3Al/GCp	stir casting + odlewanie ciśnieniowe	cząstki węgla szklanego	13	135 ± 20	2,4 ± 1	[105, 106]
Mg3Al/Csf	stir casting + odlewanie grawitacyjne	włókno krótkie	5	190	9	[107]
Mg3ZnZrRE /Csf + HE	stir casting + wyciskanie na gorąco	włókno krótkie	3	230 ± 9	10 ± 1,5	[108]
Mg3ZnZrRE /Csf + KoBo	stir casting + KoBo	włókno krótkie	3	301 ± 11	14 ± 2	[108]
AM0,2/CF	infiltracja gazowa	jednokierunkowa tkanina węglowa	70	1250	b.d	[96]
AM0,2/CF	infiltracja gazowa	dwukierunkowa tkanina węglowa	70	520	b.d.	[96]
Mg/CF _{SiO₂}	infiltracja gazowa	roving	35	501 ± 1,12	1,12	[97]
Mg1Al/CF _{SiO₂}	infiltracja gazowa	roving	35	604 ± 1,22	1,25	[97]
AZ31/CF _{SiO₂}	infiltracja gazowa	roving	35	492 ± 0,96	1,0	[97]
AZ91/CF _{SiO₂}	infiltracja gazowa	roving	35	310 ± 0,69	0,68	[97]
AZ91D/CNT	mielenie + prasowanie na gorąco (PM)	wielościennie nanorurki	0,5	383 ± 7	6 ± 2	[101]
AZ91D/CNT	mielenie + prasowanie na gorąco (PM)	wielościennie nanorurki	1	388 ± 11	5 ± 2	[101]
AZ91D/CNT	mielenie + prasowanie na gorąco (PM)	wielościennie nanorurki	3	361 ± 9	3 ± 2	[101]
AZ91D/CNT	mielenie + prasowanie na gorąco (PM)	wielościennie nanorurki	5	307 ± 10	1 ± 0,5	[101]

W przypadku kompozytów magnezowych zbrojonych cząstkami węglowymi nie obserwowano wzrostu wytrzymałości na rozciąganie, niezależnie od zastosowanej technologii odlewania kompozytu [105-106]. Zastosowanie zbrojenia w tej postaci nie pozwala na efektywne przenoszenie obciążeń rozciągających, przenosi je głównie osnowa, chociaż podczas odlewania ciśnieniowego następuje rozdrobnienie ziarna osnowy, zmniejsza porowatość osnowy i na granicy rozdziału, co daje większą wytrzymałość w porównaniu do kompozytu odlewane grawitacyjnie. Jednakże zastosowanie zbrojenia cząstkami pozwala na osiągnięcie

znaczej poprawy właściwości tribologicznych w porównaniu do osnowy [106], niezależnie od zastosowanej technologii odlewania, a rozdrobnienie ziarna zwiększa współczynnik tarcia [109].

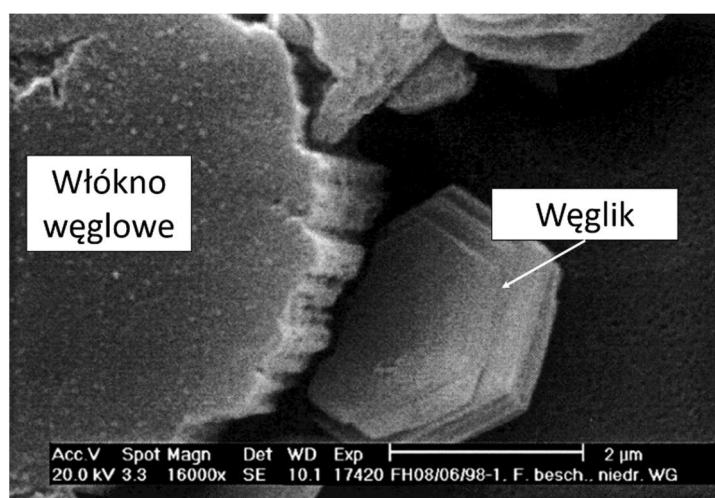
Przy niskich udziałach objętościowych włókien krótkich (3-5%) obserwowane jest obniżenie lub brak efektu wzrostu wytrzymałości na rozciąganie [107-108], co związane jest z izotropowym uporządkowaniem włókna w osnowie, a przede wszystkim małym udziałem. Zastosowanie przeróbki plastycznej metodą wyciskania na gorąco i na zimno powoduje uporządkowanie włókien zgodnie z kierunkiem przeróbki plastycznej, a przede wszystkim znaczne rozdrobnienie ziarna osnowy, co skutkuje wzrostem właściwości wytrzymałościowych. Jednakże efektywna przeróbka plastyczna kompozytów z większym udziałem objętościowym włókien krótkich w kompozytach nie jest możliwa [94].

Największe efekty wzrostu wytrzymałości uzyskano w przypadku kompozytów magnezowych zbrojonych tkaninami bądź rovingiem węglowym. Wykazują one znaczący wzrost wytrzymałości na rozciąganie w kierunku zgodnym z kierunkiem ułożenia włókien, zwłaszcza w przypadku zbrojenia jednokierunkowego. Zastosowanie tkanin dwukierunkowych prowadzi do ponad dwukrotnego obniżenia wartości R_m w porównaniu do tkaniny jednokierunkowej, jednakże wartość wytrzymałości jest o 150 MPa większa, niż w przypadku konwencjonalnych stopów magnezu. Możliwe jest zastosowanie wysokich udziałów objętościowych włókien węglowych (35-70%) [96-97].

Wytwarzanie kompozytów metodami metalurgii proszków lub zastosowanie technik PM jako etapu cząstkowego daje zdecydowanie lepsze efekty wprowadzenia nanokomponentów do metalu w porównaniu z klasycznymi technologiami ciekłofazowymi. Aplikacja nanozbrojenia wymaga jego skutecznej deaglomeracji [101]. Efekt wzrostu wytrzymałości uzyskuje się dla bardzo małych udziałów objętościowych [99, 101]. W pracy [99] autorzy dowodzą, iż zastosowanie 1% udziału objętościowego relatywnie krótkich nanowłókien (250 – 350 μm) w spiekanych kompozytach magnezowych, pozwala na osiągnięcie wyższej twardości niż zastosowanie 1,5%. Podobnie w pracy [101], największy wzrost wytrzymałości na rozciąganie zapewniła aplikacja 1% nanorurek węglowych, a dalszy wzrost spowodował spadek właściwości mechanicznych, przy jednoczesnym wzroście modułu Younga. Warto również zwrócić uwagę na rolę osnowy w kształtowaniu mikrostruktury połączenia i właściwości mechanicznych kompozytu [38, 93, 97-98, 100, 111-126]. W przypadku aplikacji osnowy magnezowej zawierającej dodatek aluminium na granicy rozdziału węgiel – osnowa tworzy się hydrofilowa, krucha faza węglkowa typu Al_4C_3 bądź MgAl_2C_2 (Rys. 2.11.) [38, 113, 116-117, 119-122]. Powstawanie kruchych faz węglkowych

tego typu powoduje osłabienie połączenia, gdyż w miejscach ich tworzenia powstaje ubytek - karb w strukturze zbrojenia [93], co jest szczególnie istotne w przypadku obciążeń rozciągających, a kontakt z wodą powoduje degradację połączenia. W pracach [93, 96-97] autorzy zwracają uwagę, iż największą wytrzymałością na rozciąganie charakteryzują się kompozyty z osnową zawierającą dodatek aluminium maksymalnie do 1% (Tab. 2.4.). Wynika to z ograniczonego tworzenia się wspomnianych węglików, czego nie zapewniają nanowarstwy technologiczne [93, 97, 111, 116].

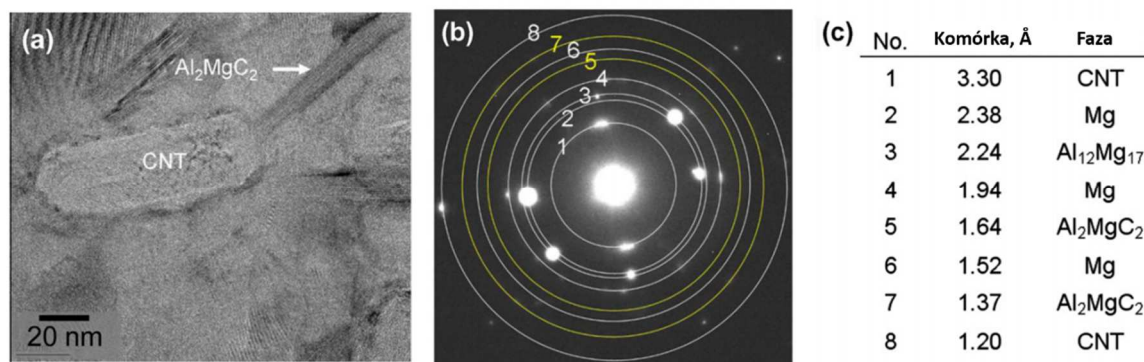
Zestawione w tabeli 2.5 na podstawie danych literaturowych fazy obecne na granicy rozdziału w kompozytach magnezowych zbrojonych komponentami węglowymi świadczą o reaktywnej naturze połączenia zbrojenia z osnową. Warto zauważyć, iż w każdym przypadku aplikacji stopów zawierających aluminium występuje na granicy rozdziału węgiel prosty bądź złożony, o charakterystycznej płytkowej bądź igłowej morfologii, co ilustruje rysunek 2.11. Zastosowanie stopów z dodatkami pierwiastków ziem rzadkich, takich jak gadolin, cer, neodym czy lantan oraz zawierających modyfikator cyrkonowy prowadzi do powstania na granicy rozdziału złożonych faz, tlenkowych i węglkowych, oraz kumulację faz międzymetalicznych charakterystycznych dla zastosowanego stopu [100, 108, 124-125]. Podobne efekty obserwowano w pracach [121, 127-129] dla kompozytów magnezowych zbrojonych cząstkami SiC, gdzie na granicy rozdziału oprócz nanoziarnistego tlenku magnezu obserwowane były fazy krzemkowe typu RE_3Si_2 i $ZrSi_2$ oraz złożone fazy międzymetaliczne bogate w neodym [121]. W przypadku zbrojenia węglowego identyfikacja produktów reakcji na granicy rozdziału nie była jednoznaczna [100, 108], nie można więc wykluczyć obecności tego typu faz węglkowych czy tlenkowych.



Rys. 2.11. Duże heksagonalne wydzielenie węgla utworzonego w kompozycie CF – stop AM20 wytworzonego metodą infiltracji gazowej [93]

Analizując fazy zidentyfikowane przez różnych autorów na granicy rozdziału w kompozytach magnezowych zbrojonych komponentami węglowymi, warto zauważyć, iż w każdym przypadku wymienionym w tabeli 2.5 występuje tlenek magnezu. Wyjątek występuje gdy zastosowano nanowarstwę z azotku boru oraz metalicznego niklu. Nanowarstwa niklu powoduje wytworzenie się fazy międzymetalicznych [112], azotek boru na granicy rozdziału jest stabilny, jednak obecność borku magnezu nie została wykluczona [114].

W tabeli 2.6. podano wyniki obliczeń własnych energii swobodnej Gibbsa dla reakcji tworzenia z magnezem i dodatkami stopowymi tlenków, węglików i borków w temperaturze 700°C, jako najczęściej wskazywanej w procesie konsolidacji magnezu ze zbrojeniem węglowym, wyznaczone przy użyciu programu HSC Chemistry 4.0. Mają one wartości ujemne, ale dla tlenków wartości te są najmniejsze, co świadczy o największym prawdopodobieństwie ich tworzenia i potwierdza wcześniej przytoczone dane literaturowe (Tab. 2.5). Nie oznacza to jednak, iż fazy te nie powstają, co ilustruje m.in. przedstawiona na rysunku 2.12. dyfrakcja elektronowa kompozytu z osnową Mg₆Al zbrojonego nanorurkami węglowymi, wykazująca obecność złożonego węglika Al₂MgC₂ [113].



Rys. 2.12. Mikrofotografia TEM nanorurki węglowej w osnowie Mg₆Al (a), dyfrakcja elektronowa SEADP (b) oraz zidentyfikowane fazy na podstawie dyfrakcji elektronowej (c) [113]

Tab. 2.5. Fazy tworzące się na granicy rozdziału magnez – węgiel

Kompozyt	Fazy na granicy rozdziału	Źródło
Mg-Al/CF	MgO, Al ₂ O ₃ , Al ₂ MgC ₂ , β-Mg ₁₇ Al ₁₂ , Al ₄ Mg ₂ C ₃ , Al ₄ C ₃	[93, 112, 117]
AZ91/CF	MgO, Al ₄ C ₃ , Al ₂ MgC ₂ , β-Mg ₁₇ Al ₁₂	[116, 121, 122]
Mg-Li/CF	Li ₂ C ₂ , MgO	[121]
Mg-Gd/CF	MgO, Mg ₇ Gd, Gd ₂ O ₃ , Mg ₅ Gd, Mg ₂₄ Gd ₅ , Gd ₄ C ₅ , GdC ₂	[124, 125]
Mg-Y/CF	MgO, Mg ₂ Y	[126]
Mg/CF z warstwą SiO ₂	SiO ₂ , Mg ₂ Si, MgO	[97]
Mg-1Al/CF z warstwą SiO ₂	SiO ₂ , Mg ₂ Si, MgO	[97]
AZ31/CF z warstwą SiO ₂	SiO ₂ , Mg ₂ Si, MgO	[97]
AZ91/CF z warstwą SiO ₂	MgO, Mg ₂ Si, β-Mg ₁₇ Al ₁₂ , Al ₂ MgC ₂	[97, 111, 119, 120]
Mg-Al/CF z warstwą TiN	TiN, β-Mg ₁₇ Al ₁₂ , MgO	[117, 118]
Mg/CF z warstwą BN	BN	[114]
AZ91/cząstki GC	MgAl ₂ O ₄ , MgO, Al ₄ C ₃	[123]
ZRE1/cząstki GC	MgO, fazy z układu Mg-RE, fazy bogate w cyrkon	[100]
Mg-Zn1-RE/cząstki GC	MgO, fazy z układu Mg-RE, fazy bogate w cyrkon	[108]
Mg/CNT	MgO	[112]
Mg/Ni-CNT	Mg ₂ Ni	[112]
Mg-6Al/CNT	β-Mg ₁₇ Al ₁₂ , MgO, Al ₂ MgC ₂	[113]
AZ91/CNT + cząstki SiC	MgO, SiO ₂	[115]

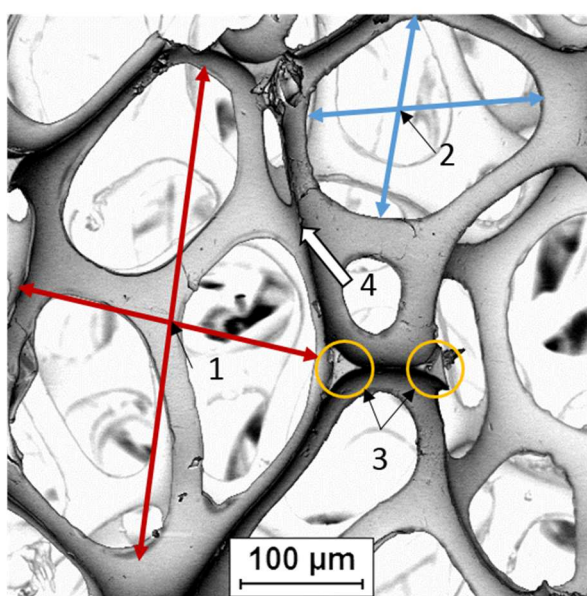
Tab. 2.6. Energia swobodna Gibbsa tworzenia się związków, których obecność możliwa jest na granicy rozdziału w kompozytach magnezowych zbrojonych komponentami węglowymi

Reakcja	ΔG w 700°C, kJ
$2 \text{ Gd} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Gd}_2\text{O}_3$	- 3069,6
$2 \text{ Al} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$	- 1938,0
$2 \text{ Mg} + \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ MgO}$	- 991,9
$4 \text{ Mg} + \text{ SiO}_2 \rightarrow \text{ Mg}_2\text{Si} + 2 \text{ MgO}$	- 326,7
$4 \text{ Al} + 3 \text{ C} \rightarrow \text{ Al}_4\text{C}_3$	- 164,2
$\text{ Gd} + 2 \text{ C} \rightarrow \text{ GdC}_2$	- 129,8
$\text{ Mg} + 2 \text{ B} \rightarrow \text{ MgB}_2$	- 69,7
$2 \text{ Li} + 2 \text{ C} \rightarrow \text{ Li}_2\text{C}_2$	- 45,2

2.3. Materiały otwartokomórkowe i ich aplikacje w kompozytach

2.3.1. Charakterystyka materiałów otwartokomórkowych

Otwartokomórkowe materiały wysokoporowate można zaliczyć do grupy nowoczesnych tworzyw inżynierskich, charakteryzujących się budową komórkową [130]. W ich mikrostrukturze wyróżnia się komórki o kształcie sferycznym (Rys. 2.13.), przedzielone ścianami, w których znajdują się okna, a miejsca styku kilku komórek określane są w literaturze jako słupki.



Rys. 2.13. Mikrostruktura komercyjnej otwartokomórkowej piany węglowej wytworzonej przez firmę Duocell® wraz z zaznaczonymi elementami struktury: 1 – komórka, 2 – okno w ścianie, 3 – słupki, 4 – krawędź ściany

Otwartokomórkowe piany o różnym składzie fazowym znalazły zastosowanie jako filtry ceramiczne w metalurgii (ceramika wielofazowa $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC}$) [131-132], metalowe wymienniki ciepła oraz węglowe jako elementy wspomagające katalizę [133-134]. Kolejnym z potencjalnych zastosowań tego typu materiałów ceramicznych [135-138] i węglowych [139-140] są elementy biogodne na implanty kości, pozwalające na odbudowę tkanki kostnej na otwartokomórkowym szkielecie [135-140]. Piany metalowe mogą być stosowane jako elementy pochłaniające energię uderzenia, w tym w przemyśle motoryzacyjnym, w krytycznych miejscach szczególnie narażonych na uderzenia [141-143]. Duże rozwinięcie powierzchni otwartokomórkowych materiałów wysokoporowatych [133] zapewnia również

dużą absorpcją fal dźwiękowych i drgań, co predestynuje je do zastosowań jako bariery akustyczne [143-144].

Możliwe jest również wytwarzanie kompozytowych materiałów otwartokomórkowych, zarówno na osnowie polimerowej jak i metalowej czy ceramicznej. Innym kierunkiem badań jest zastosowanie jednofazowych otwartokomórkowych pian jako zbrojenia w kompozytach [11, 145-152, W1]. Daje to możliwość ustalenia rozmieszczenia zbrojenia oraz jego geometrii (udział objętościowy, wielkość komórek) jeszcze przed procesem konsolidacji komponentów i pozwala prognozować potencjalne właściwości kompozytu. Ponadto zastosowanie pianek daje możliwość uzyskania elementu zbrojonego lokalnie, wkładka piankowa wypełniona osnową stanowi fragment wyrobu, a pozostałą część to materiał osnowy [148, W1], co znacząco zwiększa aspekt aplikacyjny takiego elementu, m.in.: umożliwia spawanie. Podstawową zaletą zastosowania zbrojenia w postaci pianek jest wzrost wytrzymałości na ściskanie oraz sztywności kompozytu w porównaniu do materiału osnowy [145].

Znane są z literatury zastosowania pian ceramicznych, węglowych i metalowych w kompozytach na osnowie polimerowej, pozwalające na osiągnięcie wyższej absorpcji fal dźwiękowych, obniżenie palności kompozytu w porównaniu do materiału osnowy, jak również na podwyższenie sztywności i zmianę właściwości tribologicznych [11, 149].

Materiały otwartokomórkowe występują również jako zbrojenie kompozytów metalowych, zwłaszcza na osnowie aluminium, lecz również na osnowie żelaza, rzadziej magnezu. Najwięcej opublikowanych prac dotyczy aplikacji pian ceramicznych i hybrydowych (ceramika-węgiel) [145-148, 150], zdecydowanie mniej węglowych [67-68, W1] i metalowych [151-152]. Stosowana ceramika różni się nie tylko składem fazowym, ale również porowatością. Znane są aplikacje pian z Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , TiC oraz pian wielofazowych SiC-SiO₂-Si-C czy SiC-Al₂O₃-SiO₂.

2.3.2. Wytwarzanie materiałów otwartokomórkowych

Piany ceramiczne

Wysokoporowate ceramiczne materiały otwartokomórkowe (Rys. 2.14.) mogą być wytwarzane kilkoma metodami, spośród których głównymi są metoda żelowania spienionej zawiesiny ceramicznej – tzw. *gelcasting* oraz metoda odwzorowania preformy [130-132, 135-138, 154-159].



Rys. 2.14. Fotografia wyrobów z komercyjnych pian ceramicznych [160]

Metoda gelcasting jest jedną z nowszych metod i pozwala ona na osiągnięcie porowatości całkowitej w zakresie 60 – 95%. Pory występują w postaci sferycznej, tworząc tzw. komórki piany oddzielone pomiędzy sobą tzw. „ścianami”, w których znajdują się „okna”. W metodzie tej stosowana masa lejna, oprócz składników podstawowych takich jak proszek ceramiczny, woda i upłynniacz, zawiera środki spieniające i żelujące. Zastosowanie środków spieniających obniża napięcie powierzchniowe na granicy faz gaz/ciecz, co prowadzi do powstania piany podczas wprowadzania gazu do mieszanki (najczęściej metodą mechanicznego mieszania). Środki żelujące utrwalają strukturę piany poprzez wytworzenie polimerowego hydrożelu w zawieszynie. Jest to możliwe poprzez przeprowadzenie reakcji polimeryzacji monomerów organicznych rozpuszczonych w zawieszynie ceramicznej (tzw. polimeryzacja *in situ*). Monomery organiczne można jednak zastąpić bardziej przyjaznymi dla środowiska biopolimerami, w zależności od przyjętej procedury wytwarzania materiału: dla układów ochładzanych można zastosować agarozę, dla zawiesin podgrzewanych – skrobię czy metylocelulozę. W następnych etapach następuje suszenie, wypalanie polimerowego lepiszcza i spiekanie ceramiki. Sterowanie porowatością, wielkością sferycznych porów, ich rozkładem i układem połączeń odbywa się poprzez dobór i kontrolę parametrów procesu spieniania i żelowania [130, 154-159].

Metoda odwzorowania preformy polega na skopiowaniu kształtu organicznej, porowatej preformy (np. pianki poliuretanowej) poprzez osadzenie się na ściankach zawiesiny ceramicznej. W tym celu również wymagana jest odpowiednia modyfikacja masy lejnej, polegająca na dodatkowym wprowadzeniu lepiszcza do zawiesiny. Tak przygotowany półprodukt poddaje się obróbce termicznej, polegającej na suszeniu, wypalaniu organicznej preformy i spiekaniu ceramiki pozostałej w okolicach ścianek pianki i odwzorowującej ich kształt. Choć metoda ta jest znana, wymaga dla każdego rodzaju aplikacji dobrania odpowiedniej preformy, składu zawiesiny, parametrów nasączenia oraz obróbki termicznej, pozwalających na osiągnięcie żądanej porowatości, składu fazowego i wytrzymałości pianki [130-131, 159].

Technologię wytwarzania otwartokomórkowych pian ceramicznych determinuje ich finalna aplikacja. W przypadku wysokoporowatej ceramiki specjalnej takiej jak Al_2O_3 , SiC czy TiC, zwykle wykorzystywana jest metoda żelowania spienionej zawiesiny ceramicznej, pozwalająca na otrzymanie pian o wyższej porowatości i wytrzymałości, wynikającej z niewielkiego rozmiaru porów. Z kolei stosowane w metalurgii i odlewnictwie filtry ceramiczne, pozwalające na oczyszczenie bądź wzbogacenie stopu w modyfikatory, najczęściej wytwarzane są metodą odwzorowania preformy organicznej. Jest to uwarunkowane wymaganą wielkością porów, która pozwoli na efektywny przepływ strumienia ciekłego metalu. Zastosowanie dużych porów pozwala na minimalizację ciśnienia potrzebnego do infiltracji piany, jak również zmniejszając powierzchnię właściwą piany, zmniejsza powierzchnię kontaktu piany ze stopem [130-132, 154-159].

Piany metalowe

Piany metalowe (Rys. 2.15.) o wysokiej sztywności i zdolności pochłaniania energii można wytworzyć metodami: odlewania, metodą spieniania strumieniem gazu oraz metodami metalurgii proszków [141-143, 161-162]. Metoda odlewania, zwana również metodą wypalanej preformy, polega na umieszczeniu w formie polimerowych (najczęściej polistyrenowych) bądź woskowych wypełniaczy w formie kulek o różnej wielkości tak, by wypełniły minimum 90% objętości. Następnie, forma jest zalewana ciekłym metalem, który wypełnia puste przestrzenie pomiędzy kulkami. W kolejnym kroku, następującym po krystalizacji metalu, jest usunięcie niskotopliwych wypełniaczy poprzez obróbkę termiczną. Otrzymuje się elementy o dowolnych kształtach.



Rys. 2.15. Fotografia komercyjnych pian metalowych [163]

W metodzie spieniania strumieniem gazu obojętnego można otrzymać wyłącznie płyty z pian o zamkniętych komórkach. Do ciekłego metalu wprowadza się stabilizatory w postaci tlenków, otaczają one wprowadzony gaz obojętny i formują bąbel, który następnie wypływa w górę kąpieli. Tam piana jest „odbierana i wyciągana” z kąpieli przy wykorzystaniu pasów, które formują finalny kształt wyrobu – płyty bądź bloki.

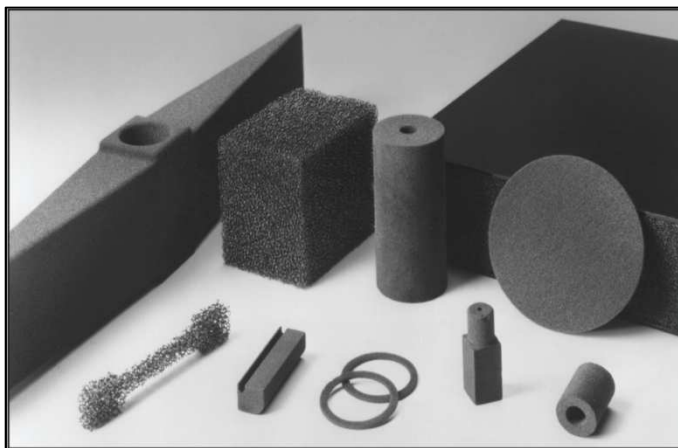
Wytwarzanie pian metalowych metodami metalurgii proszków pozwala otrzymać wyroby o dowolnym kształcie, w tym z pian kompozytowych. Środki porotwórcze, najczęściej w postaci proszków wodoru tytanu oraz wodoru magnezu [143, 161] pod wpływem temperatury nieznacznie wyższej od temperatury topnienia (np. aluminium) ulegają rozkładowi i tworzą pory w kąpieli. Sterując temperaturą procesu rozkładu środków porotwórczych można uzyskać pory zarówno zamknięte jak i otwarte .

Piany węglowe

Piany węglowe (Rys. 2.16.) wytwarzane są głównie metodą traconej preformy. Powstają w procesie pirolizy organicznego prekursora pokrytego warstwą termoutwardzalnej żywicy. Zastosowany prekursor, najczęściej w postaci otwartokomórkowej pianki poliuretanowej, pokrywany jest termoutwardzalną żywicą, najczęściej fenolowo-formaldehydową bądź novolacową. Żywica ta sieciuje w podwyższonej temperaturze, co wymusza kolejny z etapów technologicznych procesu – termiczne sieciowanie żywicy w temperaturze do 150°C od kilku do kilkunastu godzin. W tym czasie następuje przyrost objętości materiału. Następnym etapem jest piroliza w atmosferze obojętnej (argon, azot) bądź próżni, bez udziału dodatkowego ciśnienia. Proces ten prowadzony jest przy stosunkowo

niewielkich prędkościach nagrzewania (ok. 20-30°C/h), co umożliwia kontrolowany rozkład zawartych w żywicy fenoli i ich pirolizę, skutkującą uzyskaniem węgla szklanego. Najważniejszym etapem procesu z punktu widzenia aplikacji jest wytrzymanie w zakresie temperatury 800-1400°C, które warunkuje odpowiednią wytrzymałość piany. Następnie materiał chłodzony jest wraz z reaktorem. Proces ten, z racji odtwarzania kształtu preformy, pozwala na otrzymanie pian węglowych o różnym kształcie i porowatości [11, 133, 164-166].

Znane są również procesy wytwarzania pian węglowych metodą zbliżoną do metody gelcasting, gdzie środek porotwórczy wprowadzany jest do ciekłych roztworów fenoli i pory powstają w procesie termicznego sieciowania [167]. Dalszy proces wytwarzania obejmuje pirolizę, podobnie jak w przypadku pian wytwarzanych metodą traconej preformy.



Rys. 2.16. Fotografia wyrobów z komercyjnych pian węglowych [168]

2.3.3. Zastosowanie zbrojenia szkieletowego w kompozytach metalowych

Znane są zastosowania zbrojenia w postaci pian ceramicznych, węglowych bądź hybrydowych w kompozytach na osnowie aluminiowej. Tego typu otwartokomórkowe materiały porowate, zapewniające znane rozmieszczenie zbrojenia przed procesem konsolidacji, można stosować zarówno w całej objętości kompozytu bądź lokalnie, jako wkładki.

W literaturze znane są problemy technologiczne związane z konsolidacją pian z metalem [169-174, W1, IV] wynikające ze stosunkowo niewielkich wielkości porów obecnych w strukturze. Najkorzystniejszą technologią otrzymywania kompozytów zbrojonych tego typu materiałami są technologie ciśnieniowe takie jak infiltracja ciśnieniowo-próżniowa, ciśnieniowo-gazowa i odlewanie odśrodkowe. Bardzo istotnym czynnikiem technologicznym jest dobór parametrów takich jak: temperatura ciekłego stopu, temperatura zbrojenia oraz

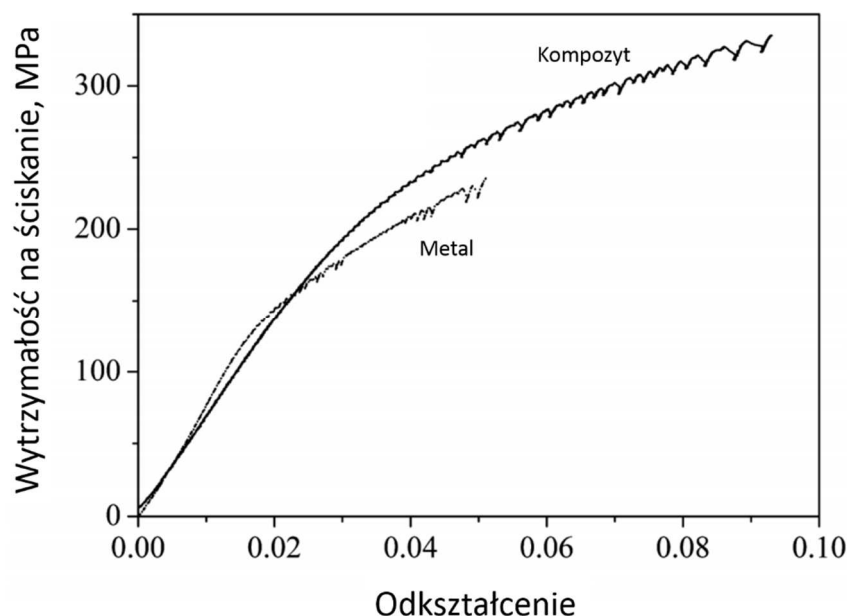
ciśnienie infiltracji. Zastosowanie zbyt wysokiej temperatury stopu zwiększy skurcz i tym samym porowatość materiału. Zbyt niska temperatura zbrojenia przed procesem infiltracji utrudni ten proces, powodując zbyt wczesną krystalizację stopu na ścianach piany, a w efekcie zmniejszy się efektywność infiltracji. Nadmiernie duże ciśnienie infiltracji spowoduje przerwanie ciągłości struktury piany, co niekorzystnie wpłynie zarówno na dalszy proces infiltracji, jak i na właściwości finalnego kompozytu [171]. W przypadku wytwarzania kompozytów magnezowych dodatkowym czynnikiem jest intensywne parowanie ciekłego stopu.

Dla kompozytów aluminiowych wykazano [57, 175-177], że zbrojenie w postaci pian ceramicznych, hybrydowych i węglowych nie tylko znacząco poprawia właściwości tribologiczne materiału w porównaniu do stopu osnowy, lecz również obniża zużycie w warunkach tarcia suchego w porównaniu do zbrojenia cząstkami. Kompozyty aluminiowe z pianami z węgla szklanego wykazują dodatkowo mniejszy współczynnik tarcia i zużycie w tym samym skojarzeniu [170]. Dane literaturowe zestawiono w tabeli 2.7.

Niezależnie od typu zbrojenia przestrzennego jego zastosowanie zapewnia zwiększenie sztywności oraz wytrzymałości na ściskanie, [145-147, 149-152, 171, 173]. Aplikacja pian ceramicznych z Al_2O_3 [145] wytworzonych metodą gelcasting, charakteryzujących się porowatością ok. 90% i wytrzymałością na ściskanie na poziomie 4 MPa w kompozycie na osnowie stopu $AlMg5$ pozwoliła na osiągnięcie prawie 50% wzrostu wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do materiału osnowy (Rys. 2.17.). San Marchi wraz z zespołem w pracy [173] odnotował wzrost wytrzymałości na ściskanie o ok. 500 MPa dla kompozytu aluminiowego zawierającego ok. 70% zbrojenia z tlenku glinu. Zbrojenie nie było klasyczną pianką, tworzyło siatkę pręcików zorientowanych prostopadle względem siebie, a jego udział był znacznie większy od opisywanych w innych artykułach [145-148, 171, 175-178]. W pracy [174] autorzy odnotowali wzrost wytrzymałości na zginanie dla kompozytu na osnowie $AlSi12$ zbrojonego pianami z Al_2O_3 o porowatości od 35 do 55%. Zastosowany w tych badaniach udział zbrojenia 45-65% jest zdecydowanie większy niż innych pracach, gdzie również uzyskiwano wzrost własności wytrzymałościowych bądź tribologicznych [169-172, 145-147, 175-176, 178]. Pozwoliło to autorom na uzyskanie dwukrotnego wzrostu wytrzymałości na zginanie w porównaniu do stopu referencyjnego [174].

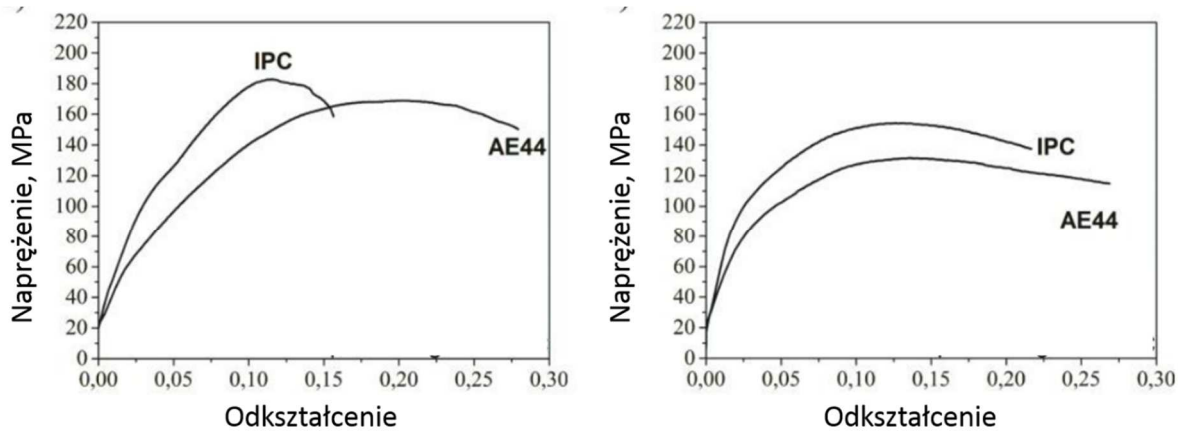
Tab. 2.7. Zużycie kompozytów aluminiowych zbrojonych pianami, włóknami oraz cząstkami ceramicznymi i węglowymi, dane uzyskane w warunkach tarcia suchego

Kompozyt	Postać zbrojenia	Udział zbrojenia, %	Dystans tarcia, m	Prędkość tarcia, m/s	Współczynnik zużycia, g/Nm	Źródło
AlMg10/ Al ₂ O ₃	Cząstki i włókna	30	5000	0,05	4,90	[175]
AlCu3Mg1/ Al ₂ O ₃	Włókna	10	1000	1	0,99	[57]
AlCu3Mg1/ Al ₂ O ₃	Włókna	10	1000	1	0,75	[57]
AlCu3Mg1/ Al ₂ O ₃	Włókna	10	1000	1	0,64	[57]
AlSi7Mg/ Al ₂ O ₃	Włókna	10	2500	0,92	1,43	[58, 59]
AlSi7Mg/ Al ₂ O ₃ /CF	Włókna/ Włókna	10/5	2500	0,92	0,70	[58, 59]
AlSi7Mg/ Al ₂ O ₃ /Gr	Włókna/ cząstki	10/5	2500	0,92	0,96	[58, 59]
Al/GCp	Cząstki	2,5	1000	1	0,37	[IV]
Al/GCp	Cząstki	5	1000	1	0,16	[IV]
Al/GCp	Cząstki	7,5	1000	1	0,15	[IV]
Al/GCp	Cząstki	10	1000	1	2,00	[IV]
AlMg10/ Al ₂ O ₃	Piana	27	5000	0,05	1,84	[175]
AlCu3Mg1/ Al ₂ O ₃	Piana	10	1000	0,55	0,23	[170]
AlCu3Mg1/ Al ₂ O ₃ + GC	Piana	10	1000	0,55	0,10	[170]
Al/ C _{of} 20 ppi	Piana	3,75	2500	1	6,83	[IV]
Al/ C _{of} 40 ppi	Piana	4	2500	1	2,17	[IV]
Al/ C _{of} 60 ppi	Piana	4,25	2500	1	0,78	[IV]
Al/ C _{of} 80 ppi	Piana	4,5	2500	1	0,50	[IV]

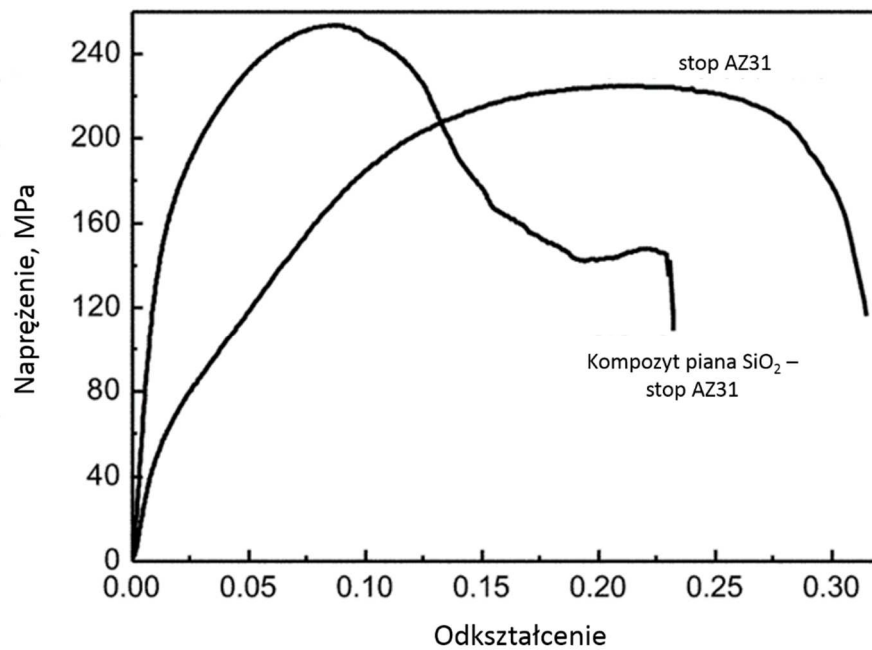


Rys. 2.17. Krzywe naprężenie – odkształcenie wyznaczone w warunkach ściskania dla stopu AlMg5 i kompozytu na jego podstawie zbrojonego pianą z Al_2O_3 [145]

Zastosowanie zbrojenia piankowego w kompozytach na osnowie magnezu jest zagadnieniem słabo opisanym w literaturze. Steinacher wraz z zespołem w pracy [150] opisali proces wytwarzania kompozytu magnezowego o wzajemnie przenikających się fazach metodą odlewania grawitacyjnego. Jako zbrojenie autorzy zastosowali wielofazowy ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$) filtr ceramiczny o wielkości porów ok. 10 ppi i udziale objętościowym ok. 18%, a osnową kompozytu był stop AE44. Najlepsze efekty połączenia pomiędzy komponentami uzyskano dla wariantu, gdzie piana wraz z formą były wygrzane do temperatury 700°C , co zapewniło najlepsze połączenie pomiędzy komponentami oraz najwyższą wytrzymałość na ściskanie (Rys. 2.18.). Podobne rezultaty uzyskano w pracach [177-180], gdzie wykorzystano pianki z SiO_2 , wielofazowe typu $\text{SiO}_2\text{-SiC-Si-C}$ oraz $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dla kompozytu na osnowie stopu AZ31 i pianą kwarcową (ok. 15% obj.) w pracy [177] uzyskano wzrost modułu Younga w temperaturze otoczenia o 50% (Rys. 2.19.), a zmiana osnowy na stop AZ91 spowodowała mniejszy wzrost - 38%. Inni autorzy [151] dowodzą, iż zastosowanie pian ceramicznych z azotku krzemu o udziale objętościowym 12 i 25% pozwala na uzyskanie wzrostu modułu Younga kompozytów magnezowych o odpowiednio 57% i 90%. W tej samej pracy opisują również kompozyty magnezowe zbrojone pianami metalowymi (stalową i aluminiową) o udziale 15%. Największe wartości wytrzymałości na rozciąganie uzyskano dla zbrojenia pianką stalową, a najmniejsze dla pianki aluminiowej. Trwają również prace nad biozgodnymi kompozytami na osnowie magnezu zbrojonymi pianami ze stopu NiTi [181].



Rys. 2.18. Krzywe napężenie – odkształcenie wyznaczone w warunkach ściskania dla stopu AE44 oraz kompozytu zbrojonego pianą ceramiczną na jego osnowie, w temperaturze otoczenia (a) oraz w temperaturze 200°C (b) [150]



Rys. 2.19. Krzywe napężenie – odkształcenie wyznaczone w warunkach ściskania dla stopu AZ31 oraz kompozytu zbrojonego pianą z SiO₂ na jego osnowie [159]

2.4. Podsumowanie analizy literatury i uzasadnienie koncepcji badań eksperymentalnych

Na podstawie przeprowadzonego studium literaturowego można stwierdzić, iż kompozyty magnezowe zbrojone komponentami węglowymi mikrostrukturalnymi (włókna, cząstki) jak i nanostrukturalnymi (nanorurki, grafen) są grupą materiałów inżynierskich o niskiej gęstości i wysokiej wytrzymałości właściwej, będącą przedmiotem intensywnych prac poznawczych i technologicznych. Równocześnie w doniesieniach literaturowych poświęconych zarówno kompozytom polimerowym, jak i metalowym (aluminiowym) sygnalizowana jest nowa koncepcja geometryczna zbrojenia, które występuje w postaci otwartokomórkowych pian, a ich zastosowanie skutkuje przede wszystkim wzrostem sztywności oraz poprawą właściwości tribologicznych. Pozwala to także na zaplanowanie udziału i rozmieszczenia zbrojenia przed procesem konsolidacji komponentów i uniknięcie trudnych do kontroli zjawisk jego migracji w wyniku ruchu ciekłego metalu oraz jego krzepnięcia, znanych w kompozytach z cząstkami i włóknami. Ponadto ten typ zbrojenia pozwala zastosować je w wyrobie lokalnie, co może być korzystne z punktu widzenia finalnej aplikacji.

Opisywane w literaturze rozwiązania dotyczą pian ceramicznych, węglowych i hybrydowych (ceramika + węgiel) zastosowanych w osnowie aluminiowej, jak również w polimerach duroplastycznych, takich jak żywice epoksydowe czy poliestrowe. Przytoczone dane wskazują, że zarówno kompozyty z osnową magnezową są ważnym nurtem w pracach naukowych, jak i kompozyty z różnego typu osnową i wzajemnie przenikającymi się fazami, ale dotychczas nie jest znane zastosowanie otwartokomórkowych pian węglowych jako zbrojenia w kompozytach na osnowie magnezu i jego stopów. Argumentem przemawiającym za użyciem w badaniach własnych zbrojenia w tej postaci jest również to, że może być ono wytwarzane w warunkach laboratoryjnych na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. W odniesieniu do kompozytów magnezowych dostępna jest nieliczna literatura dotycząca układów wzajemnie przenikających się faz zbrojenia i osnowy i traktuje o aplikacji zbrojenia w postaci pian ceramicznych (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-SiC}$, $\text{SiO}_2\text{-SiC-Si-C}$, $\text{SiC-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) i metalowych, ale doniesienia te mają charakter badań wstępnych.

Wytworzenie nowego materiału piana węglowa – magnez wymagać będzie zatem rozpoznania czynników technologicznych kształtujących strukturę i właściwości. Przeszkodą w uzyskaniu kompozytu na osnowie magnezu i jego stopów zbrojonego pianą węglową może być słabe zwilżanie, a nawet jego brak, sygnalizowane w literaturze na podstawie pomiarów

dla układu ciekły magnez – płaskie podłoże węglowe. Z badań innego typu kompozytów węgiel – magnez znany jest również rodzaj połączenia pomiędzy komponentami, które ma charakter tlenkowy – na granicy rozdziału tworzy się film z tlenku magnezu, wzbogacony w inne tlenki o składzie fazowym zależnym od zastosowanych dodatków stopowych. Tlenek magnezu może tworzyć się również na powierzchni ciekłego metalu, jako efekt oddziaływania z atmosferą, w której odbywa się proces, co ma wpływ na efektywność konsolidacji komponentów. Ponadto skurcz, który następuje w wyniku krystalizacji metalu generuje pory w osnowie i na granicy rozdziału. Dlatego korzystnym jest zastosowanie zewnętrznego ciśnienia, co zostało sprawdzone w pracach poświęconych odlewaniu ciśnieniowemu zawieszin kompozytowych. Oznacza to, że spośród znanych technologii wytwarzania kompozytów, celowym może być zastosowanie infiltracji, która stosowana była dla preform włóknistych łączonych z magnezem, jak i różnych typów wzajemnie przenikających się układów polimer – ceramika i metal – ceramika.

Przeprowadzona analiza stanu zagadnienia w odniesieniu do kompozytów aluminiowych z pianami ceramicznymi nie pozwoliła uzyskać jednoznacznych informacji jak obecność pian wpływa na proces krystalizacji metalu, ani jaka wielkość komórek piany jest najbardziej korzystna z punktu widzenia efektywnej infiltracji. Podobnie brak jest dostępnych informacji jaka powinna być temperatura oraz ciśnienie ciekłego metalu, a także w jakich warunkach powinien on krystalizować w komórkach piany. Wszystkie te czynniki będą musiały być przeanalizowane podczas prowadzonych eksperymentów, które zostaną wykonane z wykorzystaniem aparatury i doświadczenia technologicznego kadry naukowej Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej.

3. Cel i zakres pracy

Na podstawie przeprowadzonego studium literatury można stwierdzić, iż kompozyty magnezowe zbrojone komponentami węglowymi w postaci włókien, cząstek i nanocząstek oraz grafenu są prężnie rozwijającą się grupą ultralekkich materiałów, charakteryzujących się korzystnymi właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi. Zagadnieniem nowym jest zastosowanie zbrojenia przestrzennego w postaci otwartokomórkowej piany węglowej w kompozytach na osnowie magnezu i jego stopów jest, badany wstępnie dotychczas tylko w kompozytach na osnowie aluminium. Przeprowadzenie badań umożliwiających uzyskanie nowego materiału i prawidłowe rozpoznanie wpływu pianek węglowych o różnej wielkości komórek na właściwości mechaniczne i tribologiczne pozwoli na odpowiednie zaprojektowanie kompozytu pod kątem aplikacyjnym.

Na podstawie analizy literatury dotyczącej kształtowania struktury i właściwości kompozytów magnezowo-węglowych oraz wyników wstępnych badań własnych sformułowano następującą tezę:

Powstanie w kompozycie ciągłego połączenia pomiędzy otwartokomórkową pianą węglową a magnezową osnową wymaga wymuszonej kontrolowanej penetracji piany ciekłym metalem, co wynika z braku samorzutnego zwilżania w układach węgiel – magnez.

W ramach niniejszej pracy analizowano następujące zagadnienia poznawcze:

1. Możliwości zwilżania w układzie magnez – piana węglowa w warunkach zbliżonych do konwencjonalnych procesów technologicznych, w tym w atmosferze ochronnej oraz metodą leżącej kropli wyciskanej z kapilary.
2. Wpływ dodatku stopowego aluminium na kąt zwilżania w układzie magnez – węgiel.
3. Rolę czynników technologicznych w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu dodatkowego ciśnienia metalu na wypełnianie komórek piany.
4. Wpływ wielkości komórek piany na proces jej wypełniania metalem.
5. Rolę modyfikacji składu chemicznego osnowy magnezowej w procesie konsolidacji komponentów i kształtowaniu się połączenia węgiel – metal.
6. Mechanizm tworzenia połączenia osnowa magnezowa – piana otwartokomórkowa.
7. Zależność mikrostruktury i właściwości mechanicznych kompozytu od technologii, składu chemicznego osnowy oraz geometrii pianki węglowej.

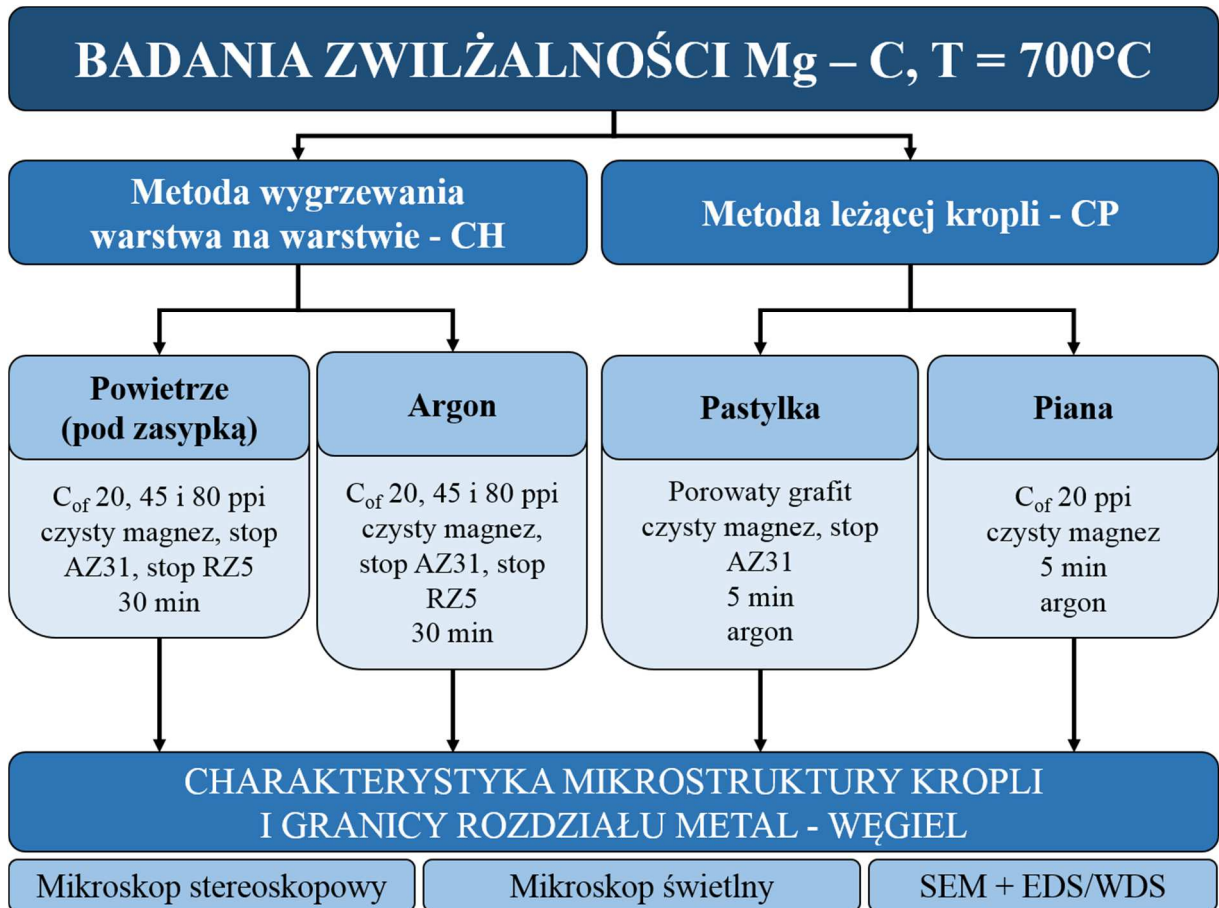
8. Zależność właściwości tribologicznych kompozytu od geometrii pianki węglowej.

Głównym celem aplikacyjnym pracy było otrzymanie nowego materiału kompozytowego o niskiej porowatości (założono nie większą od 5%) na osnowie magnezu zbrojonego otwartokomórkową pianą z węgla szklanego, określenie jego właściwości oraz potencjalnych możliwości zastosowania.

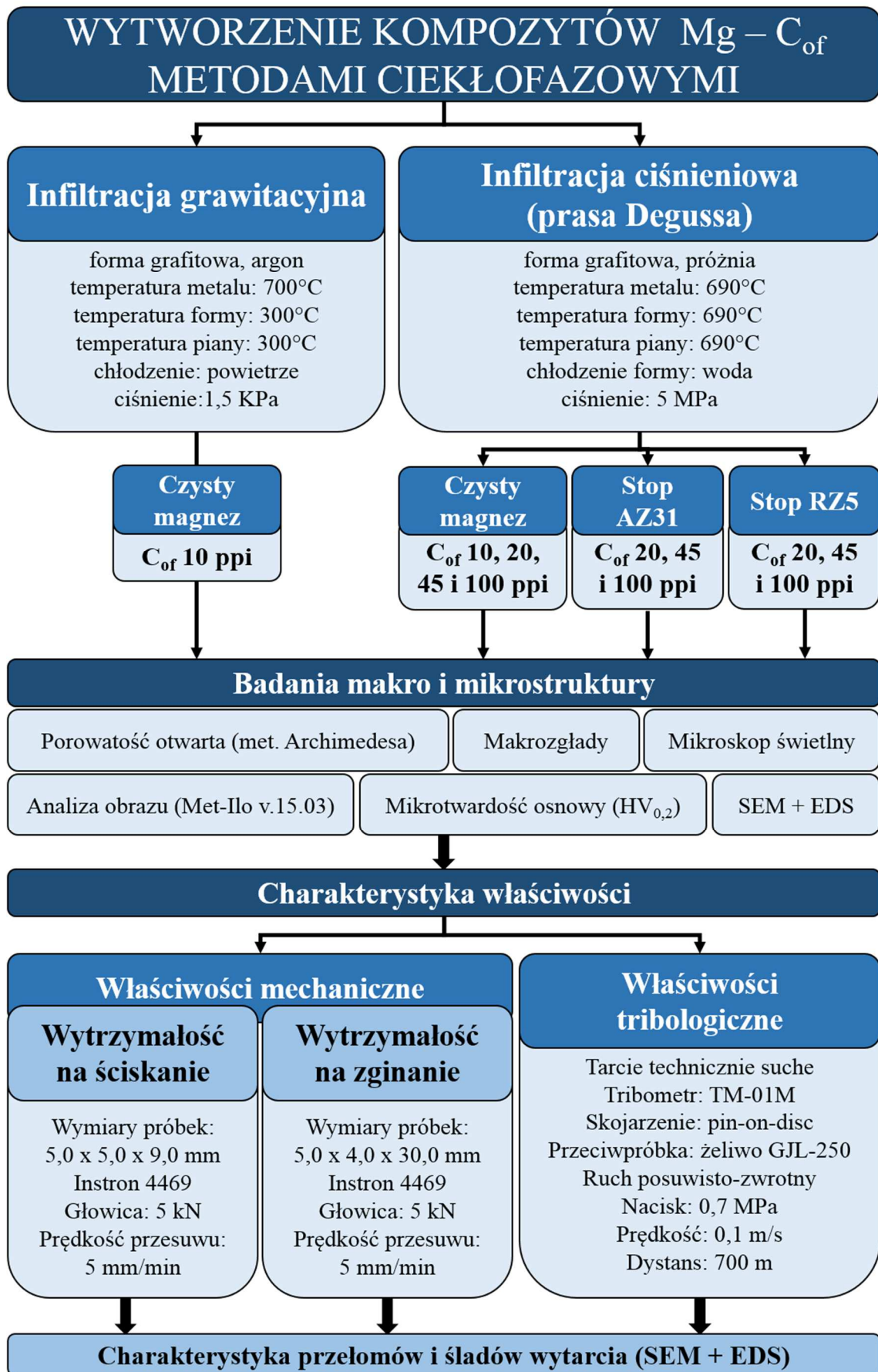
Prace eksperymentalne objęły:

1. Charakterystykę mikrostruktury pian węglowych.
2. Charakterystykę efektów oddziaływania ciekłego magnezu i jego stopów z pianami węglowymi o różnej wielkości porów metodą warstwową bezciśnieniową,
3. Badania przebiegu zwilżania w układzie magnez – podłoża węglowe metodą leżącej kropli wyciskanej z kapilary.
4. Wytworzenie kompozytów metodami infiltracji grawitacyjnej i infiltracji ciśnieniowej.
5. Charakterystykę mikrostruktury, właściwości mechanicznych (HV , R_s , R_g) oraz tribologicznych kompozytów w warunkach tarcia technicznie suchego.

Szczegółowy zakres prac eksperymentalnych przedstawiono na schematach zamieszczonych na rysunkach 3.1. oraz 3.2.



Rys. 3.1. Zakres badań oddziaływania bezciśnieniowego ciekły metal – podłoże węglowe



Rys. 3.2. Zastosowane procedury wytwarzania kompozytów Mg – C_{of} i techniki ich charakteryzacji

4. Materiał do badań i metody badań

4.1. Materiał do badań

Do badań własnych zastosowano **piany węglowe** o porowatości 10 ppi, 20 ppi, 45 ppi i 80 ppi wytworzone w Instytucie Inżynierii Materiałowej zgodnie z procedurą autorską J. Myalskiego opisaną w pracach [11, 182] oraz pianę RVC (ang. *reticulated vitreous carbon*) o porowatości 100 ppi firmy Duocell®. Piany o porowatości 20 ppi, 45 ppi i 80 ppi wykorzystane zostały w testach infiltracji samorzutnej, a o porowatości 10 ppi, 20 ppi, 45 ppi i 100 ppi jako zbrojenie kompozytów na osnowie czystego magnezu i jego stopów. Morfologię pian przedstawiono na rysunku 4.1, a średnią wielkość porów mierzona na obrazach SEM zestawiono w tabeli 4.1.

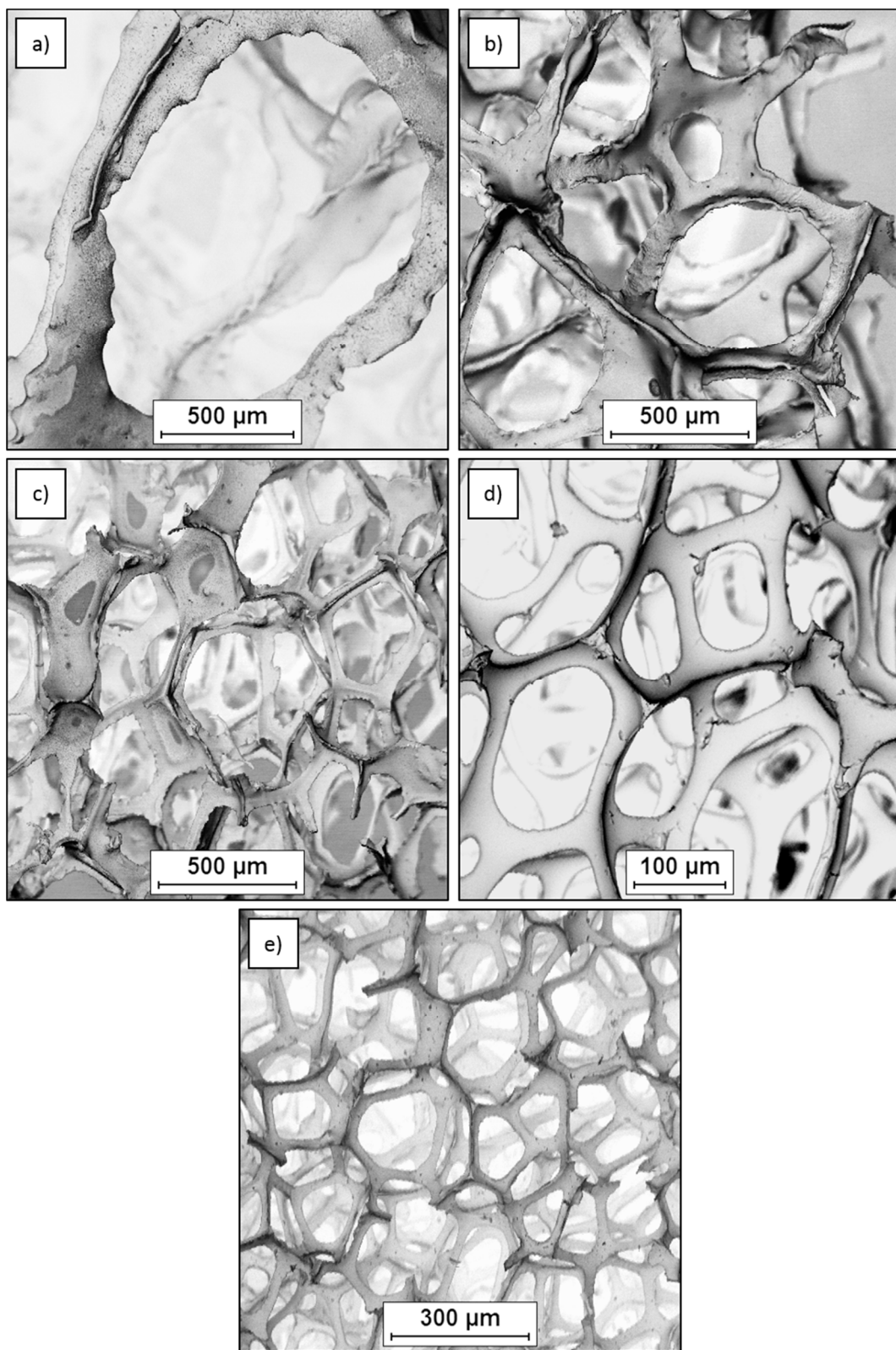
Jako **materiał osnowy** zastosowany został technicznie czysty magnez (Onyxmet, Polska, czystość 99%) oraz dwa jego komercyjne stopy odlewnicze – stop AZ31 (Magnesium Elektron, Wielka Brytania) oraz stop RZ5 (Magnesium Elektron, Wielka Brytania). Ich skład chemiczny, zgodnie ze specyfikacją producenta, został podany w tabeli 4.2.

Tab. 4.1. Średnia wielkość porów zastosowanych pian węglowych

	Piana, ppi				
	10	20	45	80	100
Średnia wielkość porów, μm	1738 ± 755	817 ± 249	569 ± 216	430 ± 198	351 ± 94

Tab. 4.2. Skład chemiczny stopów wykorzystanych w badaniach infiltracji samorzutnej

Stop	Skład chemiczny, % wag				
	Al	Zn	RE	Zr	Mg
AZ31	2,5-3,5	0,7-1,3	-	-	bal.
RZ5	-	3,5-5,0	0,8-1,7	0,4-1,0	bal.

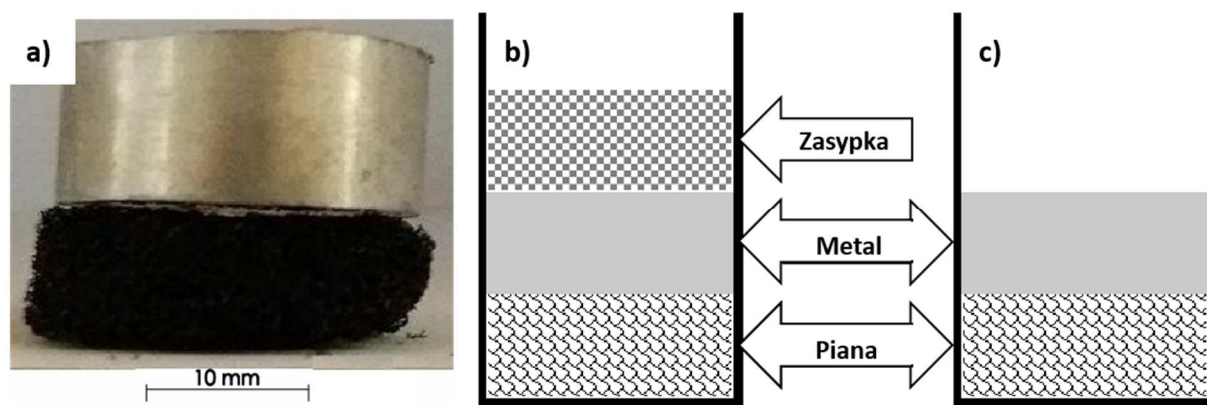


Rys. 4.1. Morfologia pian węglowych wykorzystanych w badaniach: a) piana 10 ppi, b) piana 20 ppi, c) piana 45 ppi, d) piana 80 ppi oraz e) piana 100 ppi; SEI

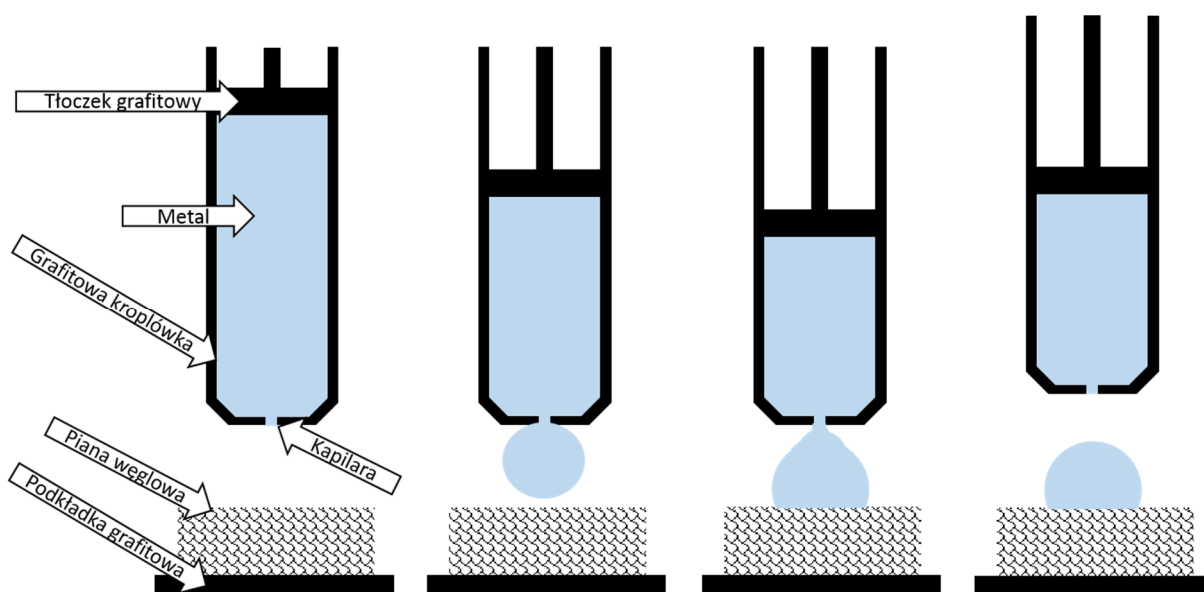
4.2. Metodyka badań

Do zrealizowania wytyczonego programu badań użyto urządzeń technologicznych i aparatury naukowo-badawczej Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. Unikatowe badania zwilżalności metodą leżącej kropli przeprowadzono w laboratorium Zakładu Badań Materiałowych Sieci Badawczej Łukasiewicz – Krakowski Instytut Technologiczny pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Natalii Sobczak.

Badania zwilżania przeprowadzono dwiema metodami. Pierwszą było topienie warstwy metalu na warstwie piany węglowej (Rys. 4.2), drugą metoda leżącej kropli wyciskanej z kapilary (Rys. 4.3). Metoda pierwsza miała dwa warianty – pierwszy polegał na wygrzewaniu w piecu konwencjonalnym, nagrzanym wcześniej do temperatury 700°C pary krążków metal – piana umieszczonej w tyglu i zasypanej zasypką ochronną, a drugi na nagraniu takiej samej pary krążków w piecu z atmosferą ochronną argonu do temperatury 700°C, wygrzaniu i schłodzeniu z piecem. Badania metodą leżącej kropli prowadzone były w mikroskopie wysokotemperaturowym z możliwością rejestracji obrazu do 1000 klatek na sekundę. Jako podłoża wykorzystano polikrystracny grafit o porowatości ok. 13% oraz pianę węglową o porowatości 20 ppi, a jako medium zwilżające czysty magnez oraz dodatkowo dla grafitu stop AZ31 .



Rys. 4.2. Układ par metal – piana zastosowany w badaniach infiltracji swobodnej (a) oraz schematy przekroju tygli z próbkami przeznaczonymi do testów w piecu konwencjonalnym (b) i w piecu z atmosferą ochronną (c) [W2]



Rys. 4.3. Schemat badań zwilżania piany węglowej metodą leżącej kropli z wykorzystaniem oczyszczania kapilarnego metalu

Proces infiltracji grawitacyjnej zrealizowano zalewając formę grafitową wypełnioną pianą podgrzaną do temp. 300°C ciekłym magnezem o temperaturze 700°C, stopionym w piecu oporowym z atmosferą ochronną. Uzyskano próbki o średnicy 40 mm i wysokości 20 mm.

Proces infiltracji ciśnieniowej prowadzono w prasie Degussa w próżni. Pianę oraz kształtkę z magnezu lub stopu magnezu umieszczono w formie grafitowej, całość nagrzano do temperatury 690°C, a następnie prowadzono infiltrację wymuszoną pod ciśnieniem 5 MPa. Uzyskano próbki o średnicy 30 mm i wysokości 5 – 10 mm, w zależności od wysokości zastosowanej piany węglowej.

Badania porowatości przeprowadzono metodą Archimedesza, wykorzystując jako ciekłe medium alkohol etylowy o czystości 99%.

Makrostrukturę kompozytów charakteryzowano przy wykorzystaniu mikroskopu stereoskopowego SZX9 firmy Olympus.

Mikrostrukturę pian i kompozytów określono metodą mikroskopii świetlnej (Nikon MA-200). Skaningową mikroskopię elektronową zastosowano do badań pian w stanie wyjściowym i kompozytów wykorzystując mikroskopy Hitachi S-4200 oraz Hitachi S-3400N. Mikroskop skaningowy wyposażony był w detektor EDS firmy Thermo Electron Corporation (detektory Si-Li Noran 3500, rozdzielczość 130 eV) oraz detektor WDS (Hitachi S-3400N) firmy Thermo Electron Corporation, pozwalające na określenie składu chemicznego w analizowanych mikroobszarach. Ilościowa analiza pierwiastków lekkich, takich jak tlen i węgiel, prowadzona była metodą WDS i EDS z wykorzystaniem wzorców MINM25-53 + FC

Mineral Standard firmy ASTIMEX STANDARDS. Podczas analizy WDS rejestrację widm promieniowania poszczególnych pierwiastków wykonano przy wykorzystaniu kryształów NiC80 (węgiel i tlen), TAP (magnez i aluminium) oraz kryształu LiF (mangan oraz cynk).

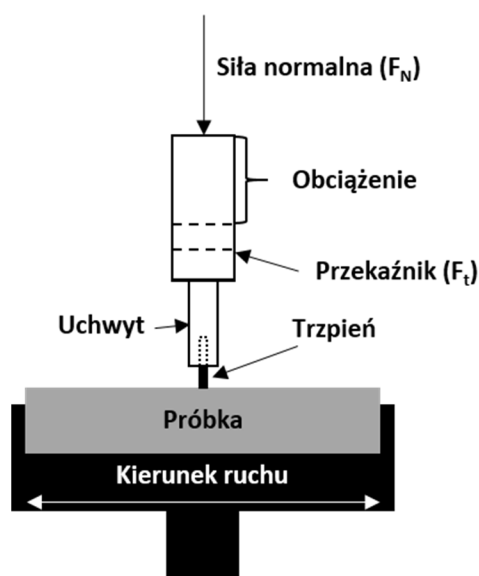
Do ilościowej analizy obrazu użyto programu Met-Ilo v. 15.03a autorstwa prof. Janusza Szali z Politechniki Śląskiej, Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii. Wyznaczono udział objętościowy piany węglowej w kompozytach, jak również udział porów oraz wielkość ziarna magnezu.

Badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie kompozytów i referencyjnego materiału osnowy prowadzone były zgodnie z normami ASTM, przy wykorzystaniu maszyny wytrzymałościowej Instron 4469. Dla badań wytrzymałości na ściskanie zastosowano normę ASTM E9 i próbki o wymiarach 5,0 x 5,0 x 9,0 mm, dla badań wytrzymałości na zginanie trójpunktowe normę ASTM C1161 i próbki o wymiarach 5,0 x 4,0 x 30 mm. Podczas testów prędkość przesuwu głowicy wynosiła 5 mm/min, a jej obciążenie 5 kN.

Pomiary mikrotwardości prowadzono na mikrotwardościomierzu Duramin-5 pod obciążeniem 200 g.

Badania tribologiczne wykonano w warunkach tarcia suchego, w skojarzeniu pin-on-disc wykorzystując tribotester TM-01M (Rys. 4.4). Materiał przeciwpróbki stanowiło żeliwo GJL-250. Obciążenie trzpienia wynosiło 5 N, prędkość tarcia 0,1 m/s, a droga tarcia 700 m.

Przełomy po próbach ściskania i zginania badano w strefie środkowej kompozytu przy wykorzystaniu elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-4200 oraz Hitach S-3400N. Urządzenia te posłużyły również do analizy procesów zużycia podczas tarcia technicznie suchego.



Rys. 4.4. Schemat poglądowy tribometru TM-01M

5. Badania zwilżania układów magnez – węgiel

Niejednoznaczne doniesienia literaturowe dotyczące zjawiska zwilżania podłoży węglowych przez ciekły magnez i jego stopy przeprowadzone dla układów płaska pastylka węglowa – metal oraz generalny brak danych eksperymentalnych dla otwartokomórkowych pian węglowych i jakichkolwiek metali, sprawiły że postanowiono przeprowadzić badania własne w tym zakresie. Ich celem było uzyskanie informacji zarówno o charakterze podstawowym - pozwalających ustosunkować się do doniesień literaturowych, jak i takich które pozwolą zinterpretować zachodzące zjawiska i ukierunkować prace technologiczne nad wytworzeniem kompozytu.

Eksperymenty te prowadzono dwoma sposobami. Pierwszym była metoda makroskopowa, gdzie warstwa ciekłego metalu oddziaływała na pianę umieszczoną w tyglu o średnicy 30 mm, co symulowało bezciśnieniowe zalanie piany o różnej wielkości porów trzema typami osnowy magnezowej. Próba ta miała dać odpowiedź czy nastąpi infiltracja samorzutna i jaka będzie rola wielkości porów (trzy różne) i składu metalu (czysty Mg, AZ31, RZ5) w tym procesie.

Drugim zastosowanym sposobem była klasyczna, znana z literatury metoda leżącej kropli z oczyszczaniem kapilarnym, gdzie rejestrowano oddziaływanie w atmosferze argonu kropli wyemitowanej z dozownika ciekłego metalu na podłoże węglowe. Jej zaletą jest możliwość ciągłej w czasie obserwacji, a przede wszystkim eliminacja pierwotnego MgO, który tworzy się na magnezie w wyniku reakcji z atmosferą otoczenia. Przeprowadzono dwa rodzaje pomiarów – dla płaskiej podkładki grafitowej z Mg i stopem AZ31 (stop RZ5 pominięto na podstawie analizy wyników prób warstwa metalu na warstwie piany) oraz dla piany węglowej i Mg. W tym ostatnim po upływie ustalonego czasu przewidzianego dla pomiaru kąta dodatkowo zastosowano mechaniczne wciskaniem kropli w pianę.

5.1. Zwilżanie swobodne pian metodą makroskopową warstwa na warstwie

W badaniach infiltracji samorzutnej wykorzystano trzy piany o różnej wielkości porów 20, 45 i 80 ppi. Jako materiały osnowy użyto czysty technicznie magnez oraz dwa jego stopy odlewnicze AZ31 oraz RZ5. Składy chemiczne stopów podano w tabeli 4.2. Pary piana węglowa – magnez w postaci krążków o średnicy $\phi = 25$ mm (Rys. 4.2) zostały umieszczone w ceramicznych tyglach o średnicy $\phi = 30$ mm. Docelową temperaturę eksperymentu ustalono na 700°C, jako maksymalną dopuszczalną w technologii wytwarzania kompozytów

magnezowo-węglowych. Ciśnienie wynikające z grawitacyjnego nacisku słupa cieczy na pianę węglową wynosiło ok. 1 hPa.

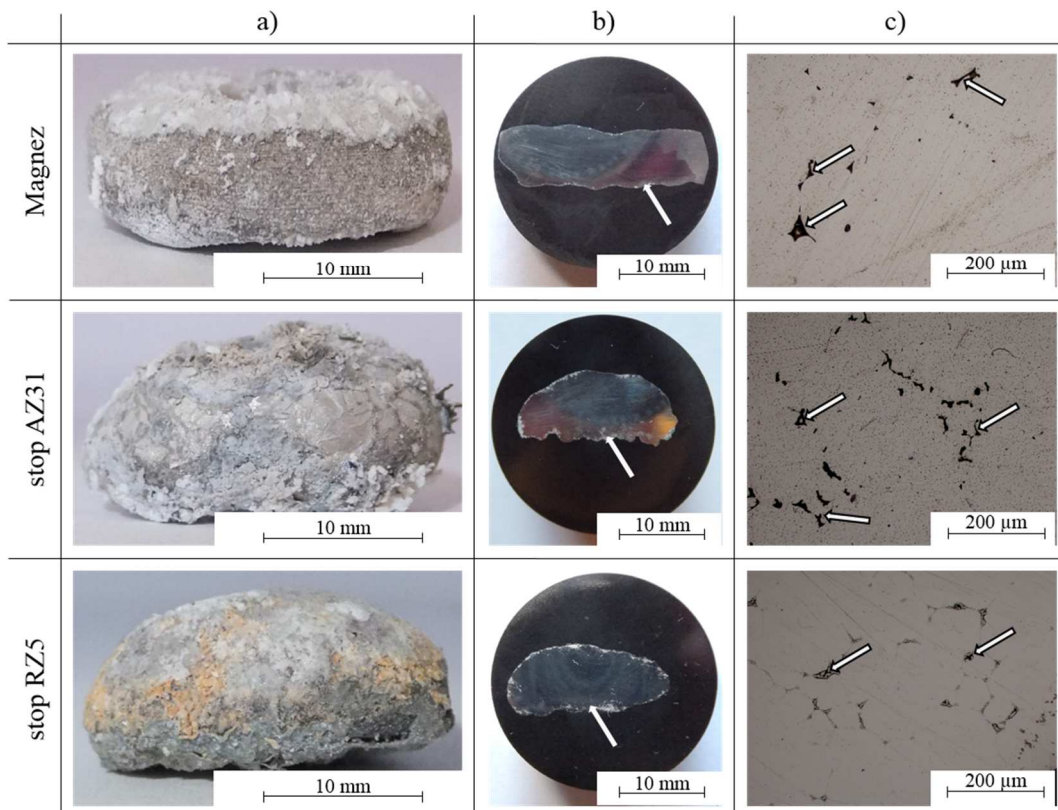
Zastosowano dwa warianty badania:

- a) Wyrzewanie próbek zasypanych od góry ochronną zasypką Melrasal TE/HE FLUX, przez 30 minut w konwencjonalnym laboratoryjnym piecu oporowym (atmosfera powietrza), wcześniej nagrzanym do temperatury 700°C, oraz chłodzenie na powietrzu.
- b) Wyrzewanie tygla z próbkami przez 30 minut w temperaturze 700°C w atmosferze ochronnej argonu – tygiel umieszczono w zimnym piecu, nagrzewano z prędkością 12°C/min, chłodzono z piecem.

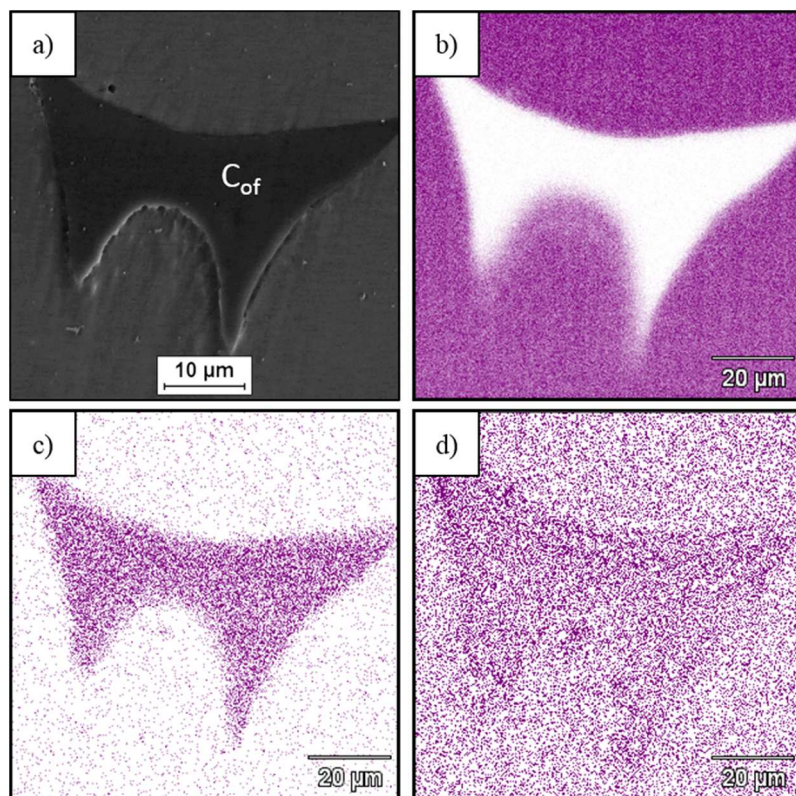
Próbki wygrzewane w powietrzu pod osłoną zasypki FLUX po schłodzeniu i usunięciu zasypki oraz tygla miały kształt półkulisty, a przykłady dla piany o porowatości 45 ppi pokazano na rysunku 5.1. Dla żadnej z par komponentów, niezależnie od zastosowanego stopu oraz wielkości porów piany, nie zaobserwowano samorzutnej infiltracji piany przez ciekły metal. Powstała jedynie kilkumilimetrowa kompozytowa strefa połączenia, a pozostała część piany uległa degradacji. Podobną strefę kompozytową obserwowano po próbach prowadzonych w atmosferze argonu. Przepływ gazu dodatkowo sprzyjał silnemu parowaniu magnezu.

Badania strefy połączenia przeprowadzone metodą SEM z EDS (Rys. 5.2 – 5.4) potwierdziły występowanie efektów strukturalnych znanych z procesów wytwarzania kompozytów magnezowych ze zbrojeniem węglowym w postaci cząstek i włókien. Na granicy rozdziału magnez – węgiel obserwowano strefę tlenkową oraz strefę wzbogaconą w fazy międzymetaliczne charakterystyczne dla stopów AZ31 i RZ5 oraz dodatkowo cyrkon w przypadku stopu RZ5. Dla stopu RZ5 wystąpiło szczególnie silne parowanie metalu oraz oddziaływanie ciekłego metalu z materiałem tygla (Rys. 5.4).

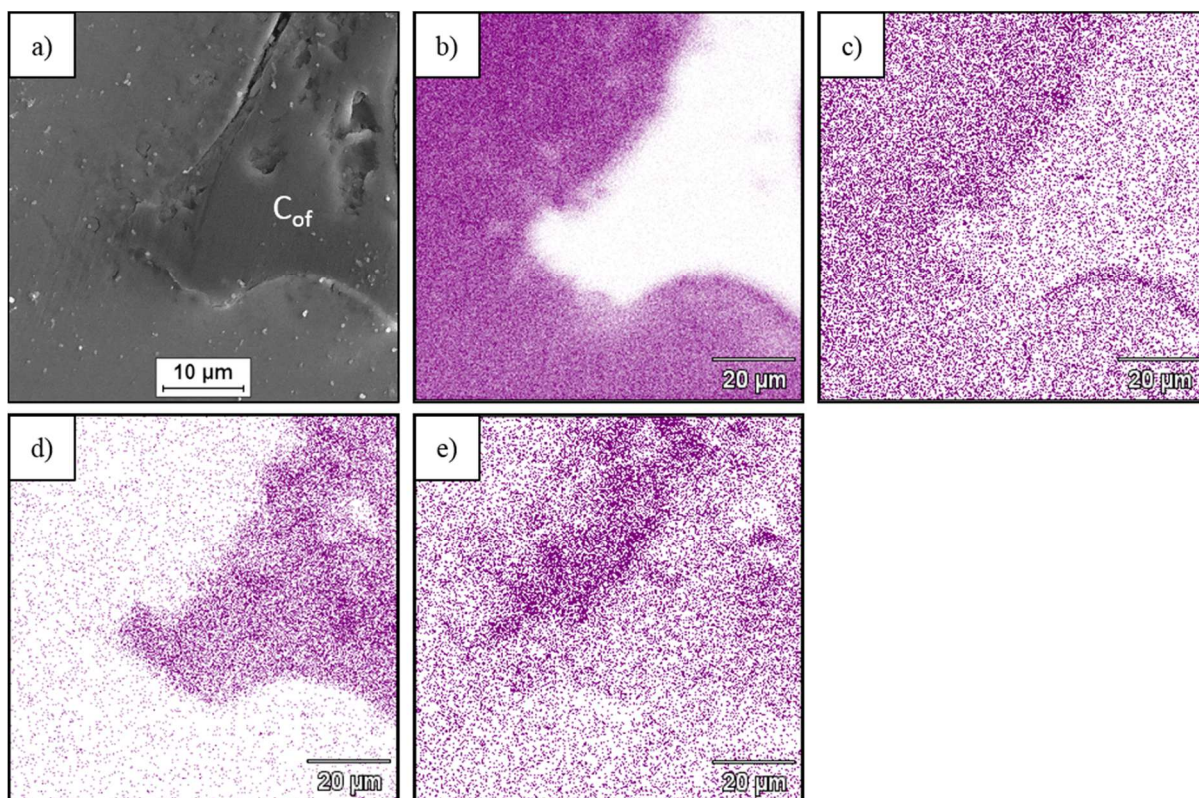
Brak samorzutnej infiltracji pian węglowych ciekłym magnezem i jego stopami przy równoczesnym pojawieniu się strefy kompozytowej o grubości kilkuset mikrometrów wskazują, że jest możliwe uzyskanie kompozytu metodą ciekłofazową, ale wymaga to zastosowania ciśnienia wyższego niż występujące w eksperymencie ok. 1 hPa, wynikające z oddziaływania masy metalu znajdującego się nad pianą. Czynnikiem ograniczającym i warunkującym uzyskanie kompozytu o wzajemnie przenikających się fazach będzie wytrzymałość na ściskanie piany podczas jej nasycania ciekłym magnezem, gdyż infiltracja powinna zapewnić wypełnienie piany bez jej dekohezji.



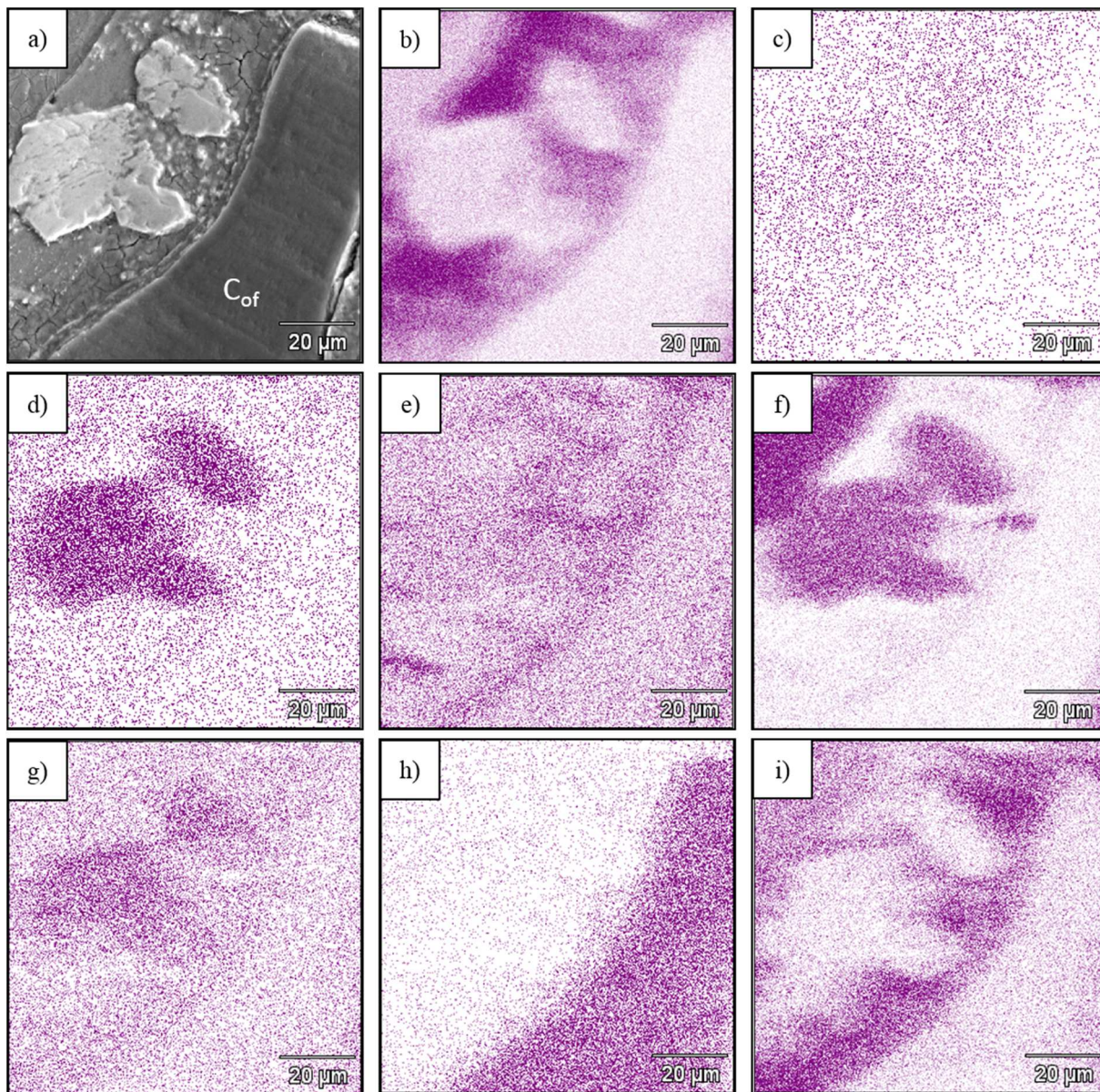
Rys. 5.1. Makrofotografie próbek otrzymanych w wyniku bezciśnieniowej konsolidacji Mg i stopów AZ31 i RZ5 z C_{of} o porowatości 45 ppi w temperaturze 700°C, w powietrzu: a) po wyjęciu z tygla z pozostałościami zasyпки, b) przekroje poprzeczne po zainkludowaniu, c) mikrografie LM strefy C_{of} zinfiltrowanej metalem z zaznaczonymi obszarami piany węglowej [W2]



Rys. 5.2. Struktura strefy połączenia piany węglowej z magnezem po testach infiltracji samorzutnej w temperaturze 700°C, w atmosferze argonu, SEI (a) oraz mapping pierwiastków Mg (b), C (c) i O (d) [W2]



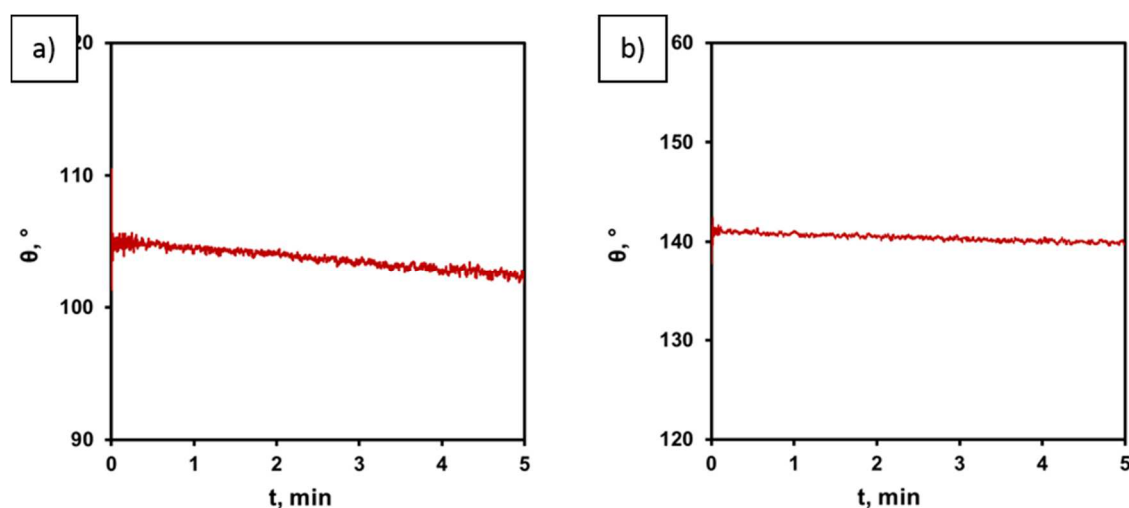
Rys. 5.3. Struktura strefy połączenia piany węglowej ze stopem AZ31 po testach infiltracji samorzutnej w temperaturze 700°C, w atmosferze argonu, SEI (a) oraz mapping pierwiastków Mg (b), Al (c), C (d) i O (e) [W2]



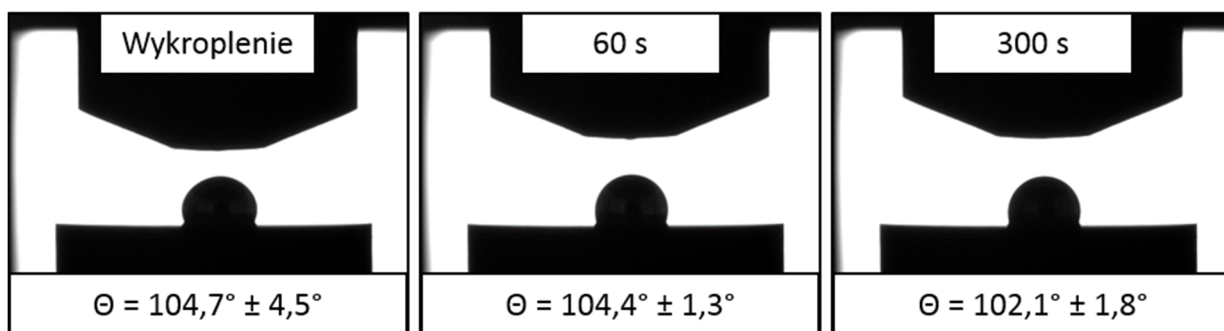
Rys. 5.4. Struktura strefy połączenia piany węglowej ze stopem RZ5 po testach infiltracji samorzutnej w temperaturze 700°C, w atmosferze argonu, SEI (a) oraz mapping pierwiastków Mg (b) Zn (c), Ce+La (d), Zr (e), Si (f), Al (g), C (h) i O (i)

5.2. Zwilżalność grafitu badana metodą leżącej kropli

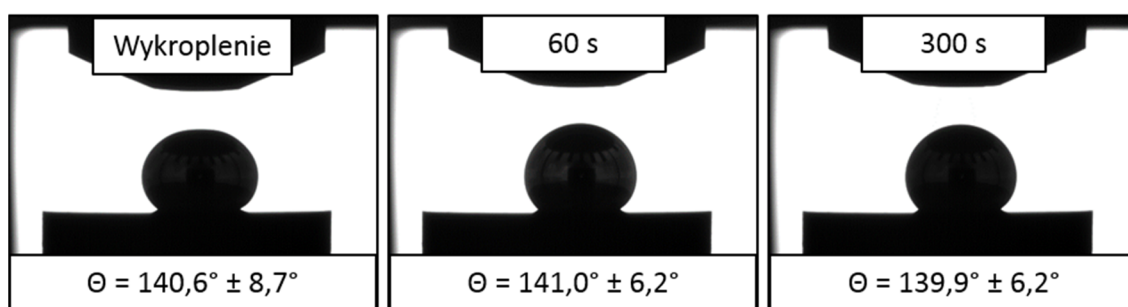
Graficzne zmiany wartości kąta zwilżania Θ w temperaturze 700°C w czasie 5 minut przedstawiono na rysunku 5.5, a obraz układu kropla – podłoże po różnym czasie oddziaływania na rysunkach 5.6 i 5.7. Pomiary kąta zwilżania płaskiego podłoża grafitowego przez czysty magnez wykazały, iż wynosi on $104,4^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ po 1 minucie i nieznacznie maleje po 5 minutach przyjmując wartość $102,1^{\circ} \pm 1,8^{\circ}$. W przypadku aplikacji stopu AZ31 średnia wartość kąta zwilżania jest znacznie większa w momencie uzyskania kontaktu stopu z podłożem grafitowym ($140,5^{\circ} \pm 6,3^{\circ}$), a tendencja zmniejszania wartości kąta z czasem jest jeszcze mniejsza. Uzyskane wyniki wskazują, że dodatki stopowe w stopie AZ31 nie poprawiają zwilżalności węgla, a w badanym zakresie czasu oddziaływania wzrost jego wartości nie jest znaczący.



Rys. 5.5. Zmiany kąta zwilżania płaskiego podłoża grafitowego przez czysty magnez (a) oraz stop AZ31 (b) w temperaturze 700°C wyznaczone metodą leżącej kropli z wykorzystaniem procedury oczyszczania kapilarnego (CP)



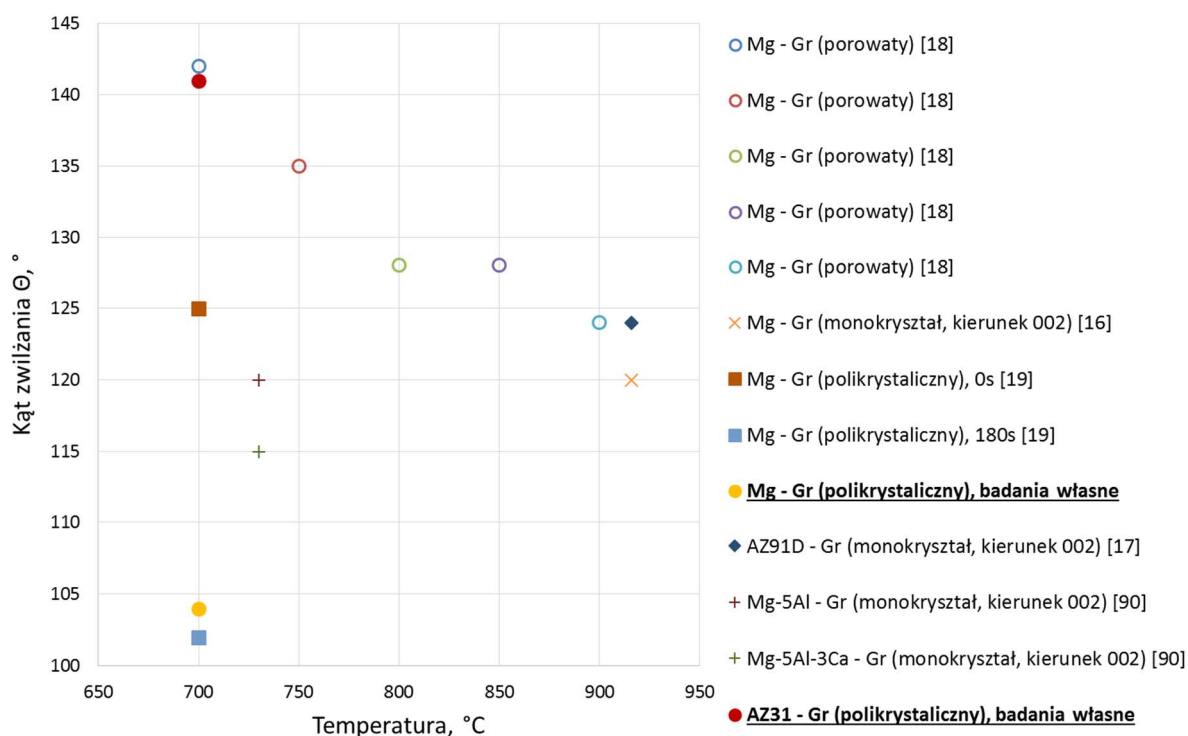
Rys. 5.6. Kropla ciekłego magnezu w temperaturze 700°C na podłożu grafitowym podczas testu zwilżania



Rys. 5.7. Kropla ciekłego stopu AZ31 w temperaturze 700°C na podłożu grafitowym podczas testu zwilżania

Dane literaturowe dotyczące pomiarów kąta Θ oraz wyniki pomiarów własnych zestawiono na rysunku 5.8. Wyznaczony w badaniach własnych kąt zwilżania podłoża grafitowego przez technicznie czysty magnez w temperaturze 700°C jest znacząco mniejszy od podanego w pracy [19]. Jej autorzy odnotowali po 180 s zmniejszenie kąta Θ o ponad 20°, tłumacząc to mankamentami aparatury, tj. intensywnym parowaniem magnezu. Dane literaturowe podane w pracy [18] dla pary czysty Mg – grafit wskazują na zmniejszenie kąta Θ wraz ze wzrostem temperatury z 141° do 124° w zakresie 700-900°C i są to wartości większe od wyznaczonych w badaniach własnych metodą leżącej kropli z użyciem kapilary. Wskazuje to na jej szczególną rolę w ograniczeniu utleniania ultrareaktywnego magnezu podczas pomiaru, gdyż warstwa tlenkowa na kropli oddziałuje na jej kształt.

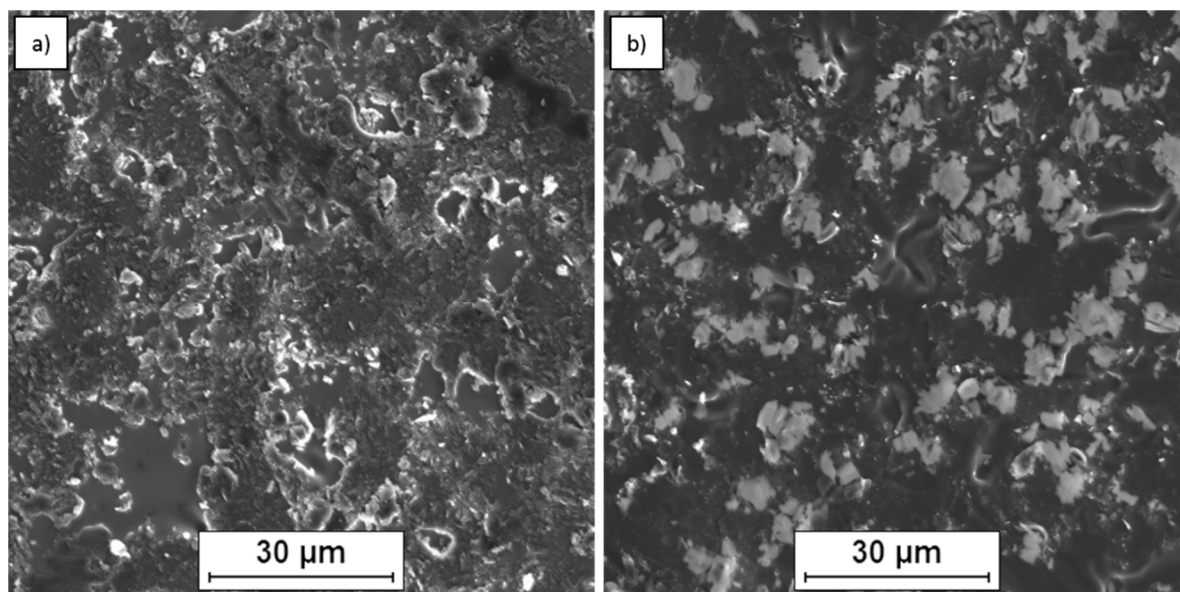
W literaturze brak jest danych dotyczących zwilżania grafitu stopem AZ31 w temperaturze 700°C. Podane wartości kąta wyznaczone w temperaturze 730°C [90] i 910°C [17] dla stopów o większej zawartości Al (5 i 9%) wskazują na brak samorzutnego zwilżania i są one o 15-20° mniejsze od wyznaczonych w ramach eksperymentów własnych. Trudno odnieść się jednoznacznie do tego z uwagi na kilka równocześnie występujących różnic materiałowych i metodycznych – temperatury, udziału aluminium i innych składników stopowych generujących tworzenie się Al_4C_3 lub faz międzymetalicznych, jak i używanej aparatury pomiarowej.



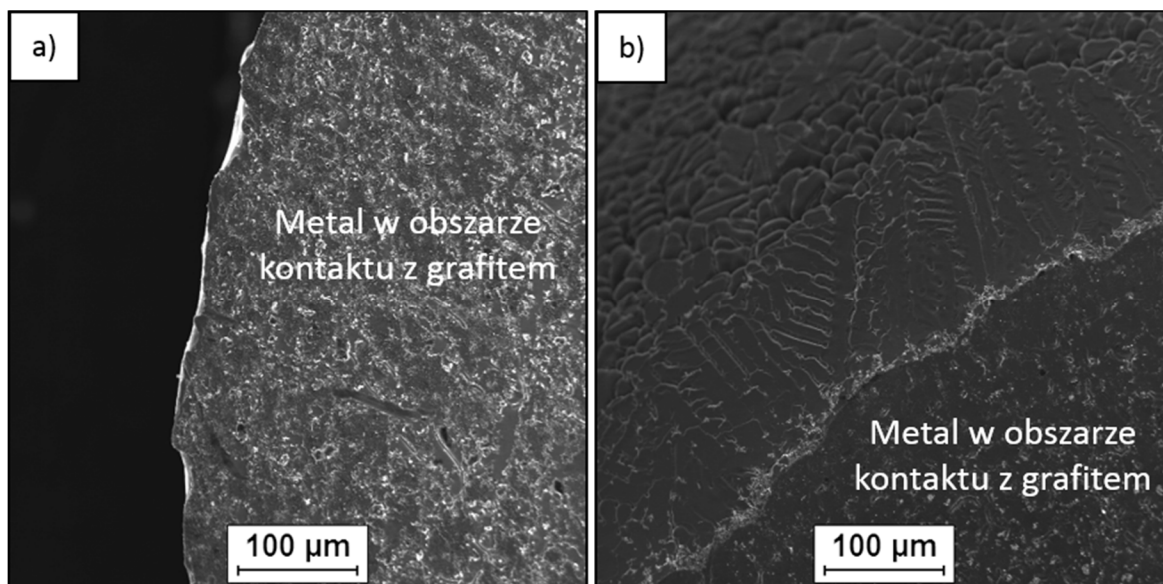
Rys. 5.8. Zestawienie kątów zwilżania podanych w pracach [16-19, 90] z wynikami pomiarów własnych

W celu analizy procesów zachodzących w strefie kontaktu metalu z pastylką grafitową badaniu poddano zakrzepłe krople metalu od strony powierzchni powstałej po ich oderwaniu od grafitu. Ich obrazy SEM pokazano na rysunkach 5.9 i 5.10. Charakteryzuje je chropowatość będąca odwzorowaniem topografii pastylek grafitowych oraz obecność nieregularnych faz. Porównując powierzchnie obu kropli można zaobserwować, że powierzchnia kontaktu czystego magnezu z podłożem grafitowym jest bardziej rozwinięta niż stopu AZ31, co wskazuje na lepszy kontakt ciec-ciało stałe. Analizy kształtu krawędzi powstałej kropli pozwoliła na dodatkowe potwierdzenie wyników uzyskanych podczas testów zwilżania i prowadzi do wniosku, iż zastosowanie dodatku stopowego aluminium pogarsza zwilżanie w układzie ciekły magnez – podłoże węglowe (Rys. 5.10).

Wyniki analizy rozkładu powierzchniowego pierwiastków metodą WDS przedstawione na rysunku 5.11 wskazują na interakcję ciekłego magnezu z grafitem i powstanie tlenku magnezu, który uległ fragmentacji podczas odrywania kropli od podłoża. Na powierzchni występują również drobiny węgla.

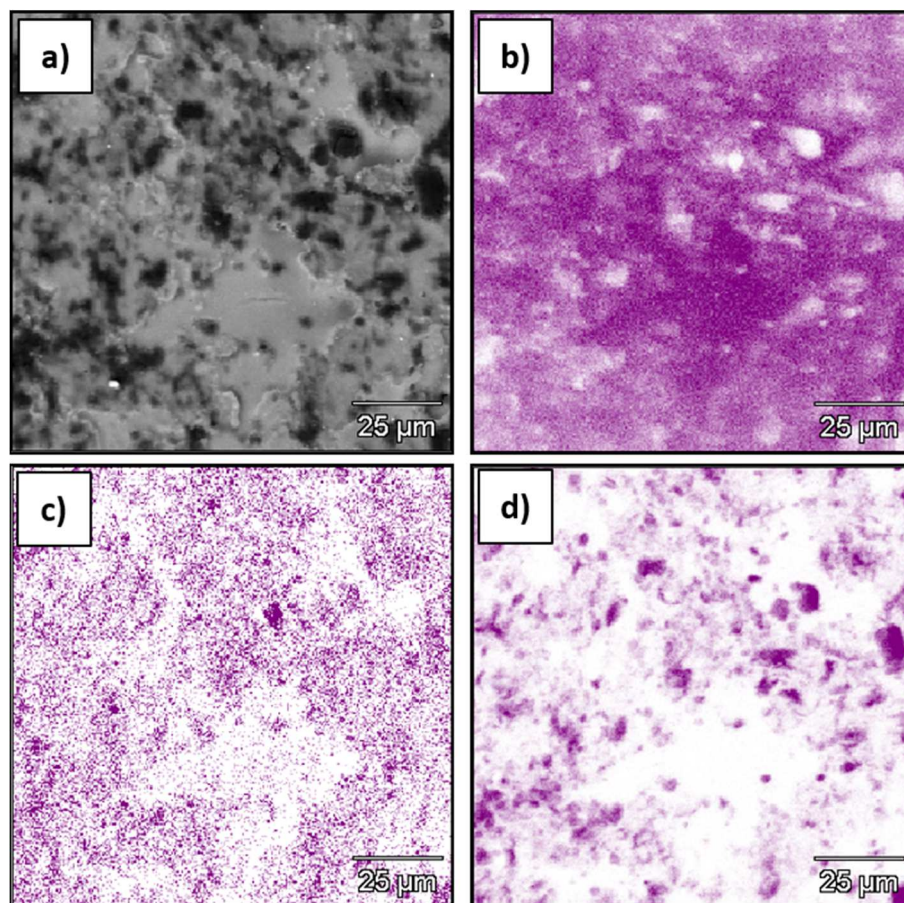


Rys. 5.9. Mikrofotografie SEM powierzchni kropli ciekłego magnezu (a) oraz stopu AZ31 (b) powstałe w obszarze oddziaływania z podłożem grafitowym podczas badania zwilżalności



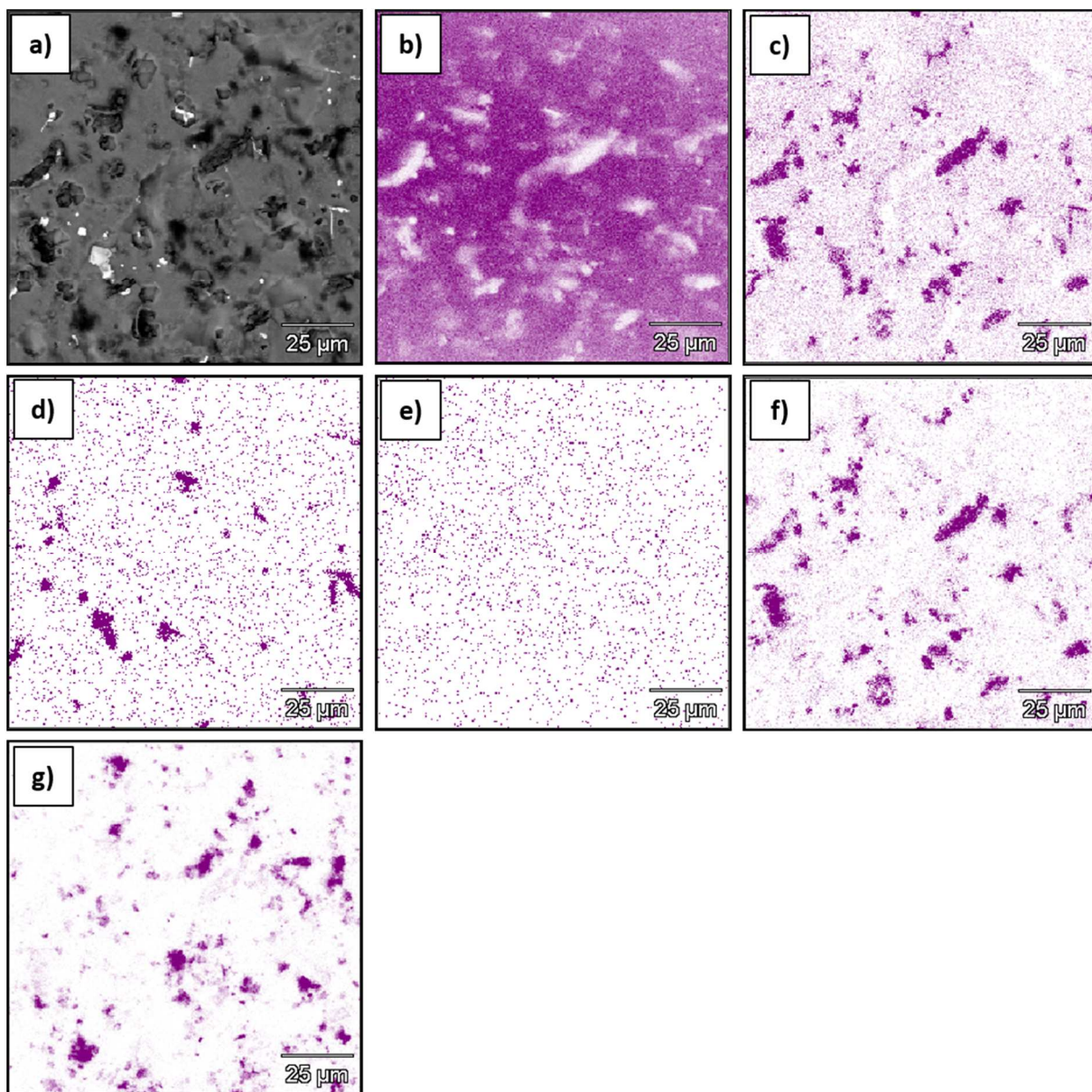
Rys. 5.10. Mikrofotografie SEM powierzchni kropli magnezu (a) oraz stopu AZ31 (b) powstałych podczas badania zwilżalności

Badania WDS na powierzchni kontaktu stopu AZ31 z podłożem wskazują na obecność faz tlenkowych oraz występujących w stopie faz międzymetalicznych (Rys. 5.12.). Potencjał Gibbsa dla reakcji tworzenia tlenków magnezu i aluminium w temperaturze 700°C wynosi odpowiednio $\Delta G_{MgO} = -991,89 \text{ kJ}$ i $\Delta G_{Al_2O_3} = -1369,36 \text{ kJ}$, co sugeruje powstanie tlenków prostych (MgO, Al₂O₃), bądź złożonych (MgAl₂O₄) na granicy rozdziału magnez – węgiel. Ponieważ potencjał Gibbsa tworzenia węgla Al₄C₃ w tych warunkach jest również ujemny $\Delta G_{Al_4C_3} = -164,18 \text{ kJ}$ jego obecność także jest prawdopodobna.



Rys. 5.11. Mikrofotografia SEM powierzchni kropli magnezu, obszar oddziaływania z podłożem grafitowym (a) oraz mapping: magnezu (b), tlenu (c) oraz węgla (d)

Analizie poddano również pastylki grafitowe po oderwaniu zakrzepłej kropli metalu (Tab. 5.1.). Badano skład chemiczny mikroobszarów, które miały kontakt z ciekłym metalem podczas próby zwilżalności oraz oddalone od tej strefy. Analiza WDS obszaru podłoża po oderwaniu kropli wykazała obecność magnezu, a w przypadku stopu AZ31 dodatkowo aluminium oraz wzbogacenie w tlen. Efekt ten dotyczył zarówno obszaru pod kroplą, jak i obszaru który nie miał kontaktu z ciekłym metalem, ale był intensywniejszy w tym pierwszym przypadku. Obecność atomów Mg i Al w graficie w strefie kontaktu z ciekłym metalem jest bezpośrednio konsekwencją adhezyjnego i dyfuzyjnego oddziaływania, jak i osadzania par metalu.



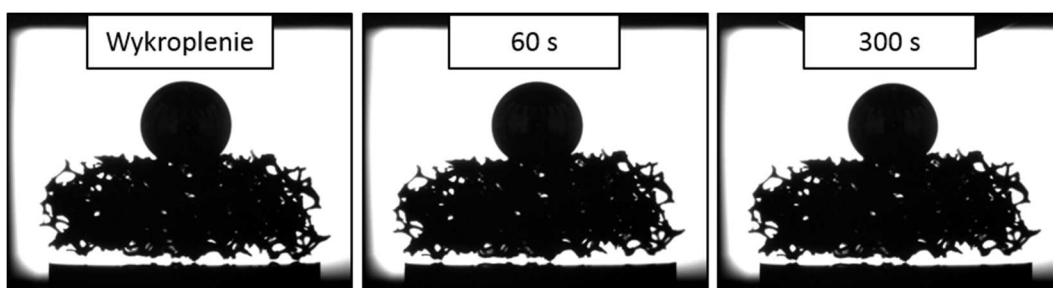
Rys. 5.12. Mikrofotografia SEM powierzchni kropli stopu AZ31, obszar oddziaływania z podłożem grafitowym (a) oraz mapping: magnezu (b), aluminium (c), manganu (d), cynku (e), tlenu (f) oraz węgla (g)

Tab. 5.1. Ilościowy skład chemiczny powierzchni podłoża grafitowego po testach zwilżania wyznaczony metodą WDS

	Region	C	O	Mg	Al
Czysty grafit	-	94,1 ± 0,5	5,8 ± 0,4	-	-
Czysty Mg	Pod kroplą	91,5 ± 0,1	7,7 ± 0,4	0,7 ± 0,0	-
	Poza kroplą	92,2 ± 0,2	7,3 ± 0,2	0,6 ± 0,0	-
Stop AZ31	Pod kroplą	86,0 ± 0,1	12,5 ± 0,3	1,3 ± 0,0	0,1 ± 0,0
	Poza kroplą	92,5 ± 0,1	6,9 ± 0,3	0,5 ± 0,0	0,1 ± 0,0

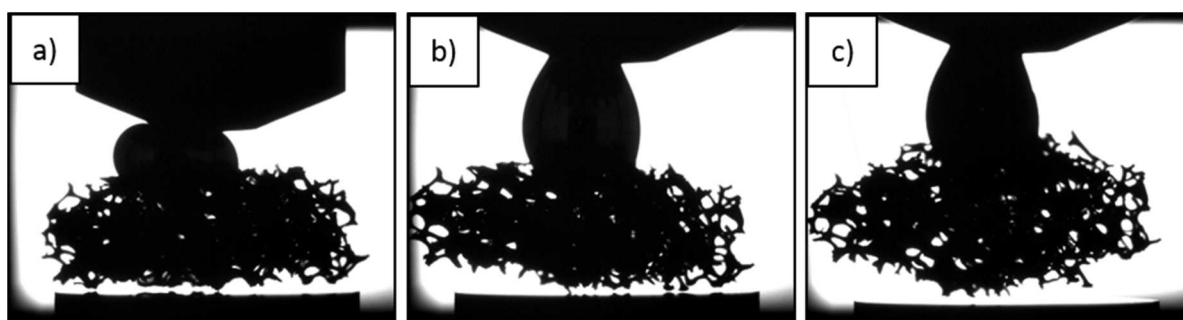
5.3. Zwilżalność piany badana metodą leżącej kropli

Do badań zwilżalności metodą leżącej kropli wybrano otwartokomórkową pianę węglową o porowatości 20 ppi i czysty magnez. Obraz kropli w temperaturze 700°C bezpośrednio po wykropleniu metalu z grafitowej kapilary przedstawiono na rysunku 5.13, a kąt zwilżania oszacowano na 135°. Nie ulegał on zmianie w czasie trwającej 300 sekund próby. Nie obserwowano samorzutnej infiltracji porów piany przez metal, natomiast nastąpiło połączenie magnezu z C_{of} .



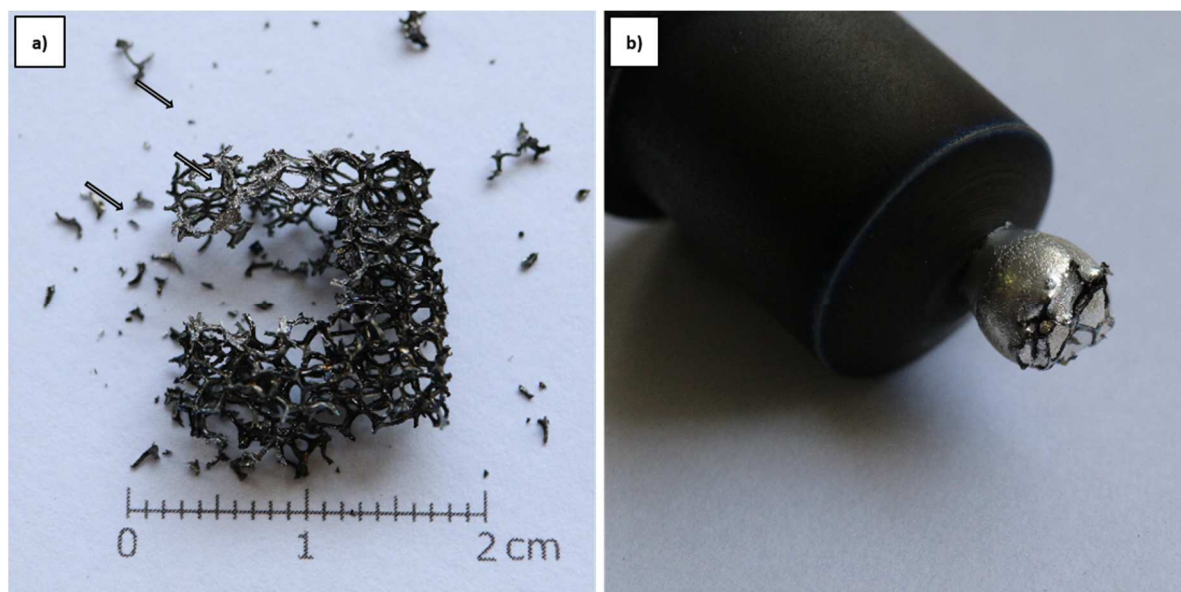
Rys. 5.13. Obraz kropli ciekłego magnezu w temperaturze 700°C na pianie węglowej o porowatości 20 ppi podczas testu zwilżania

W dalszej części eksperymentu zastosowano nową procedurę, która polegała na dociskaniu grafitową kroplówką (Rys. 5.14.) kropli metalu, by wymusić penetrację piany. Kropla pod wpływem działającej siły uległa odkształceniu, ale jej wchłonięcia przez pianę nie osiągnięto (Rys. 5.14a). Natomiast powstało połączenie grafitowej kroplówki z metalem (Rys. 5.14b) i podczas jej powrotu do pozycji wyjściowej kropla wraz z pianą zostały podniesione (Rys. 5.14c). Taki przebieg eksperymentu wskazuje, że pomimo słabej zwilżalności piany węglowej i grafitu (rozdział 5.2) przez magnez, wymuszony kontakt generuje powstanie połączenia materiał węglowy – ciekły magnez, co potwierdza przyjętą tezę pracy doktorskiej.

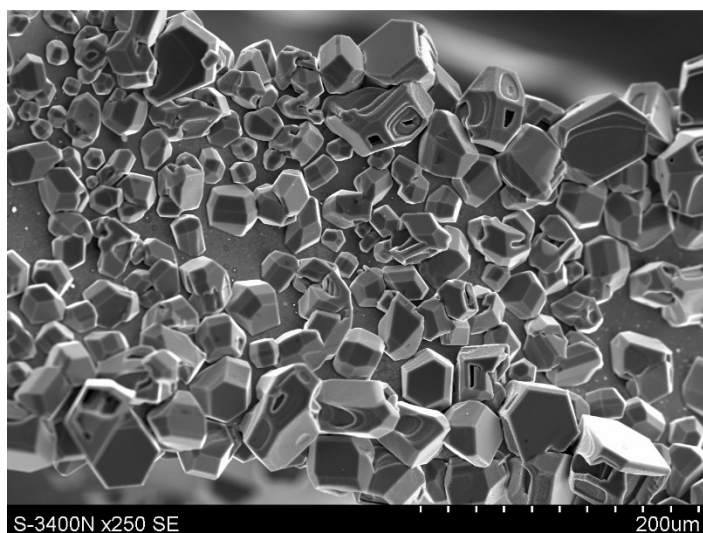


Rys. 5.14. Obraz kropli ciekłego magnezu w temperaturze 700°C na pianie węglowej o porowatości 20 ppi podczas testu zwilżania z dociskiem kroplówką: a) docisk kroplówką, b) odsunięcie kroplówki oraz c) krzepnięcie metalu

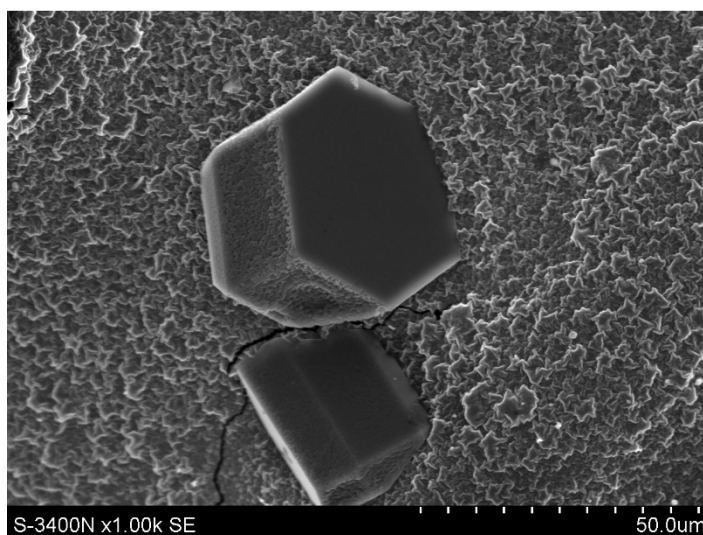
W celu określenia efektów strukturalnych jakie wywołał krótkotrwały kontakt ciekłego magnezu z pianą węglową badaniom poddano układ metal – piana po zakrzepnięciu metalu. Przedstawione na rysunku 5.15 makrofotografie pary piana węglowa – magnez po testach zwilżania z dodatkowym dociskiem pokazują, iż po krystalizacji kropla w dalszym ciągu połączona jest z grafitową kroplówką, a w pianie w miejscu powstania połączenia z metalem podczas krystalizacji (skurcz) powstał ubytek. Ponadto na powierzchni piany zaobserwowano regularne kryształy magnezu oraz zwartą warstwę jego tlenku (Rys. 5.16-5.18). Dotyczy to również powierzchni, która miała chwilowy kontakt z magnezem podczas docisku kroplówką. Obserwacje przy większych powiększeniach oraz analiza rozkładu pierwiastków wskazują iż powierzchnia piany węglowej pokryta jest warstwą tlenku magnezu. Widoczne na rysunkach 5.17 i 5.18 pęknięcie warstwy tlenku jest efektem skurczu podczas chłodzenia układu, zaś przedstawiony na rysunku 5.18 czarny wielościan jest miejscem po oderwaniu wraz z kroplą ziarna magnezu.



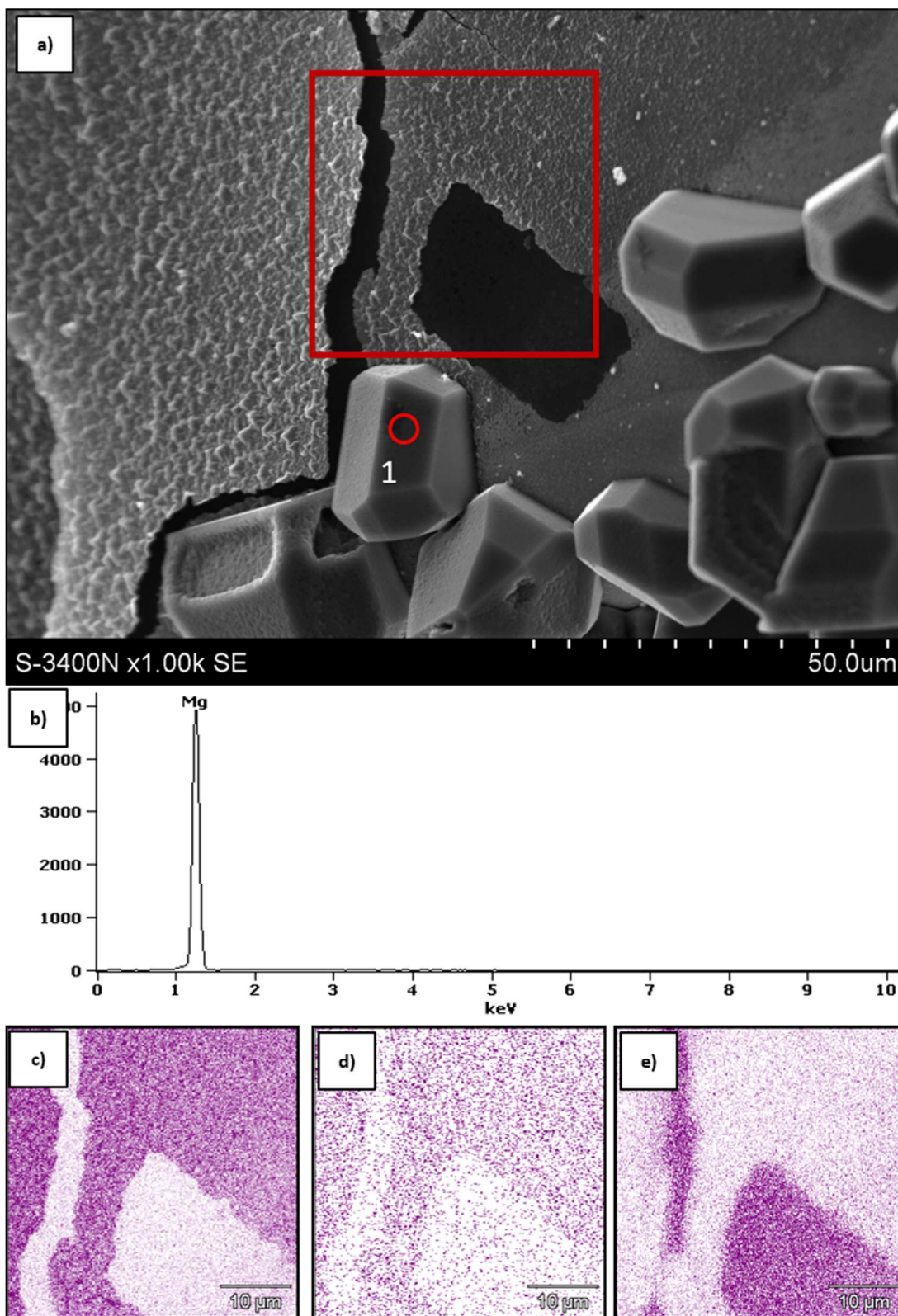
Rys. 5.15. Makrofotografie piany węglowej (a) i kropli magnezu trwale połączonej z grafitową kroplówką (b) po testach zwilżania z dodatkowym dociskiem kroplówką



Rys. 5.16. Mikrofotografia SEM powierzchni piany węglowej pokrytej regularnymi ziarnami magnezu po teście zwilżania w obszarze chwilowego kontaktu z ciekłym metalem



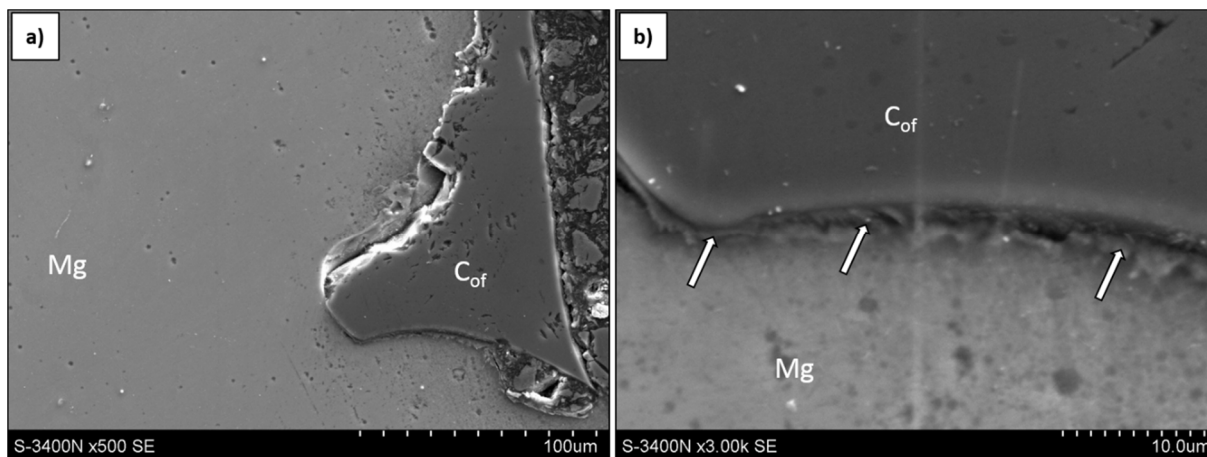
Rys. 5.17. Mikrofotografia SEM tlenku magnezu utworzonego na pianie węglowej podczas testu zwilżania w obszarze chwilowego kontaktu z ciekłym metalem z widocznymi regularnymi ziarnami magnezu



Rys. 5.18. Mikrofotografia SEM piany węglowej po testach zwilżania w obszarze kontaktu z ciekłym magnezem (a), widmo EDS z obszaru 1 (b) oraz mapping magnezu (c), tlenu (d) oraz węgla (e) [W3]

Aby scharakteryzować połączenie metal – piany w kropli oddzielono ją od kroplówki, przecięto wzdłuż osi pionowej, wyszlifowano i wypolerowano. Mikrostrukturę połączenia

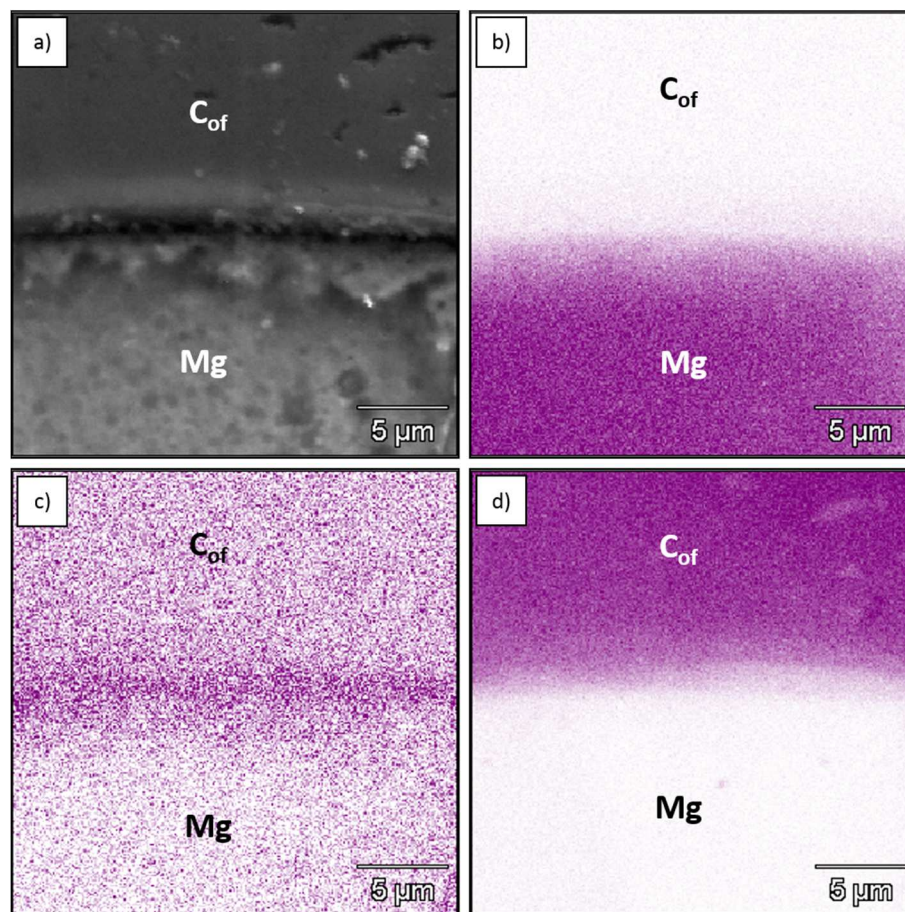
przedstawiono na rysunku 5.19. Na brzegu piany zaobserwowano lokalne ubytki w pianie, które mogła spowodować preparatyka lub niszczenie podczas dociśnięcia kroplówka. Na granicy piany – metal obecna była cienka warstwa (Rys. 5.19).



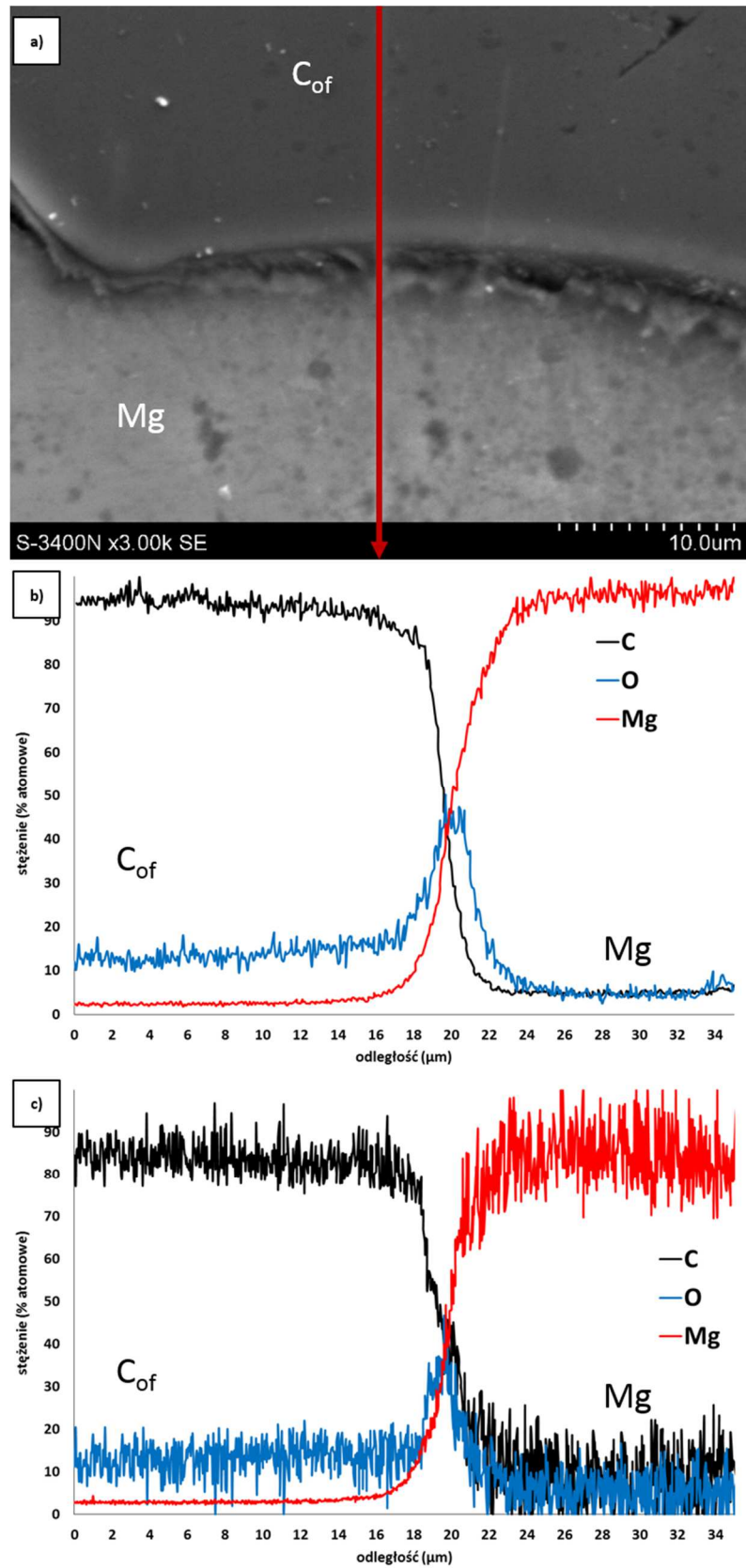
Rys. 5.19. Mikrofotografia SEM kropli po próbie zwilżania, obszar połączenia piany węglowej – magnez; strzałkami wskazana warstwa powstała na granicy rozdziału

Wyniki analizy EDS i WDS przedstawiono na rysunkach 5.20 i 5.21. Powierzchniowa (Rys. 5.20) oraz liniowa analiza WDS i EDS (Rys. 5.21) wskazują na granicy połączenia piany węglowej – magnez wzrost koncentracji tlenu (mapping) oraz wyraźny pik (analiza liniowa) pochodzący od tlenu, co oznacza obecność warstwy tlenkowej.

Równocześnie obserwowano podwyższoną koncentrację tlenu w pianie węglowej w porównaniu z mikroobszarem magnezu, zarówno na rozkładzie powierzchniowych, jak i liniowym, co wskazuje na jego źródło. Zjawisko absorpcji tlenu przez materiały węglowe jest znane i zostało opisane w literaturze m.in. w pracach [7, 9]. Zaobserwowane efekty strukturalne na powierzchnia piany oraz w kropli zawierającej pianę wskazują, że podczas kontaktu ciepłego magnezu z pianą węglową powstaje warstwa MgO o grubości kilku mikrometrów. Wynik ten jest zgodny z opisywanymi w literaturze badaniami mikrostruktury połączenia magnezu z cząstkami, włóknami, nanorurkami węglowymi i grafenem, wykazującymi tlenkowy charakter połączenia.

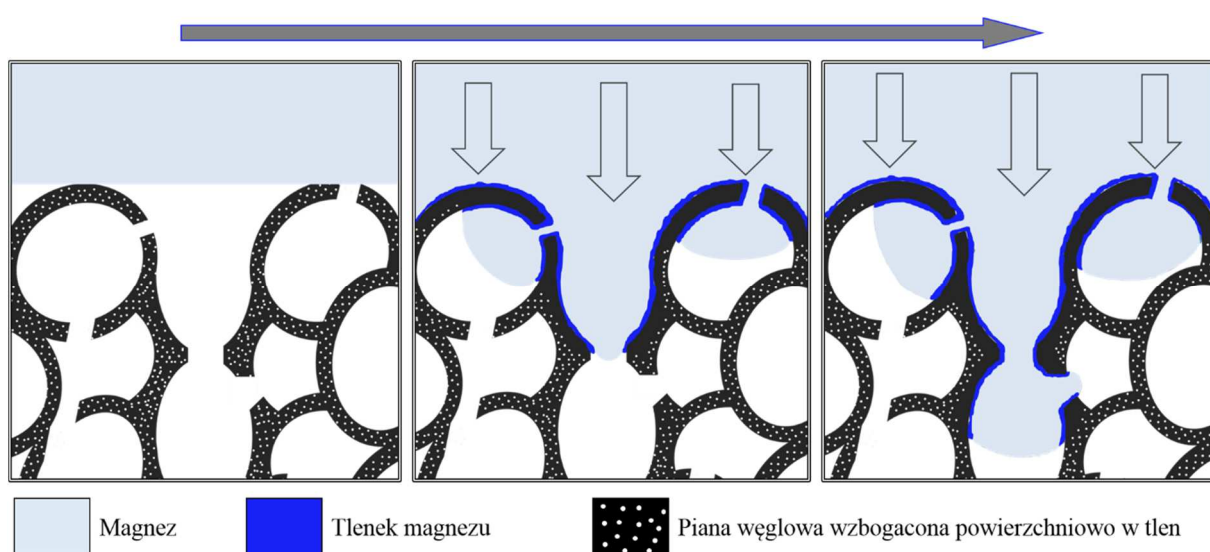


Rys. 5.20. Mikrofotografia SEM (a) granicy rozdziału piany węglowej – magnez po testach zwilżania w obszarze oddziaływania ciekłego metalu z podłożem wraz mappingiem magnezu (b), tlenu (c) oraz węgla (d)



Rys. 5.21. Mikrofotografia SEM granicy rozdziału piany węglowej – magnez z zaznaczonym miejscem liniowej analizy (a), linie stężenia atomowego pierwiastków określone metodą WDS (b) oraz EDS (c)

Na podstawie przeprowadzonej w mikroskali próby infiltracji piany węglowej magnezem i charakterystyki obserwowanych efektów strukturalnych oraz doniesień literaturowych dotyczących technologii wytwarzania i mikrostruktury innego typu kompozytów Mg – C zaproponowano model strukturalny, który zamieszczono na rysunku 5.22. Model ten uwzględnia ciśnienie wywierane na ciekły metal, tworzenie się warstwy tlenkowej w strefie wymuszonego kontaktu między komponentami, ubożenie materiału węglowego we wcześniej zaabsorbowany tlen oraz wzbogacenie frontu przemieszczającego się metalu w śladowe ilości tlenu występującego w komórkach piany. Jego poprawność była weryfikowana w dalszej części pracy, w której wytwarzano kompozyty typu $C_{of} - Mg$



Rys. 5.22. Model mechanizmu tworzenia się połączenia pomiędzy ciekłym magnezem i pianą węglową [W3]

6. Charakterystyka efektów infiltracji grawitacyjnej i ciśnieniowej piany węglowej czystym magnezem

W pracach skupionych na uzyskaniu nowego materiału weryfikowano przydatność dwóch technologii (Rys. 4.2):

- infiltracji grawitacyjnej, polegającej na zalaniu czystym magnezem o temperaturze 700°C form z kształtkami wykonanymi z pian C_{of} uprzednio ogrzanyymi do temperatury 300°C,
- infiltracji ciśnieniowej pian czystym magnezem w prasie Degussa, infiltracja następowała w próżni po uzyskaniu przez komponenty temperatury 690°C.

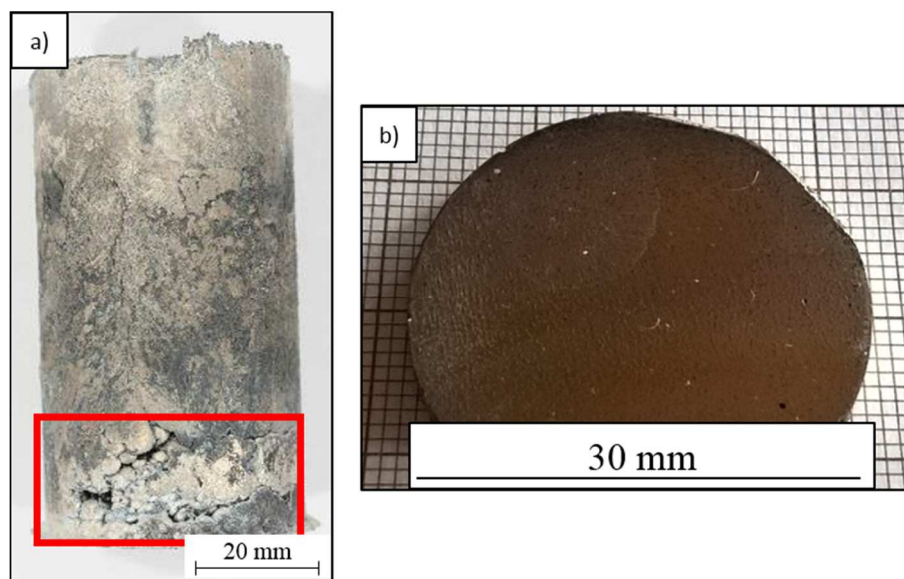
Do tego eksperymentu wybrano pianę o największych komórkach C_{of} 10 ppi, zakładając że jej infiltracja, zwłaszcza grawitacyjna będzie najłatwiejsza. Temperatura metalu została dobrana zgodnie z doświadczeniami pracowników Wydziału Inżynierii Materiałowej opisanych w pracach [36, 43, 92, 106-108, 183], które wykazały iż jest to maksymalna temperatura dopuszczalna w przemysłowych technologiach otrzymywania kompozytów C – Mg. Inne parametry procesu konsolidacji pian węglowych z metalem dobrano po przeprowadzeniu własnych badań wstępnych.

6.1. Makro i mikrostruktura kompozytu

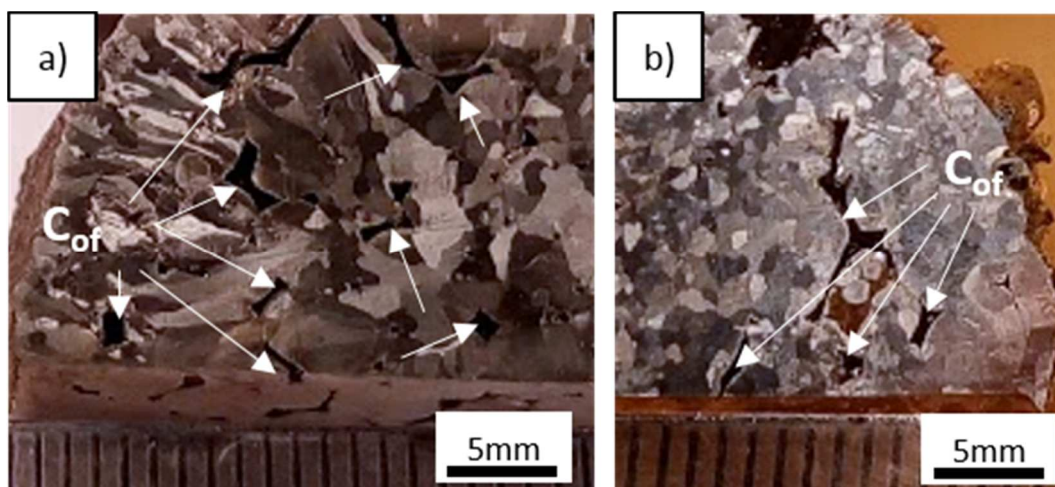
W procesie infiltracji grawitacyjnej uzyskano wlewki o średnicy 40 mm i wysokości 100 mm ze strefą kompozytową o wysokości 20 mm, a w wyniku infiltracji ciśnieniowej kompozytowy krążek o średnicy 30 mm i wysokości 10 mm (Rys. 6.1). W przypadku kompozytu infiltrowanego grawitacyjnie widoczne były pory i lokalny brak wypełnienia piany w okolicy ścianki formy, czego nie obserwowano w przypadku infiltracji ciśnieniowej – powierzchnia była gładka i dobrze odwzorowywała kształt formy.

Przekroje poprzeczne makrozglądów poddanych trawieniu (33 ml H_2O , 66 ml C_2H_5OH , 1 ml HNO_3 , 2g kwasu cytrynowego, 0,1g kwasu pikrynowego) uzyskanych dwiema metodami kompozytów przedstawiono na rysunku 6.2. Na makrozglądach widoczna jest piana węglowa (czarna), a w osnowie metalicznej ziarna o różnej wielkości i orientacji. Ziarna słupkowe występują w odlewie otrzymanym metodą infiltracji, co potwierdza inne warunki odprowadzenia ciepła i tym samym krzepnięcia. Odlew grawitacyjny był chłodzony w powietrzu, a prasa Degussa wyposażona jest w system chłodzenia formy wodą. Ma to również wpływ na wielkość ziarna. Ilościowa charakterystyka wielkości ziarna, wyrażona polem przekroju płaskiego z podziałem na trzy klasy, przeprowadzona metodą automatycznej

analizy obrazu po ręcznej jego korekcie, wykazała większe rozdrobnienie ziarna w materiale uzyskanym metodą infiltracji ciśnieniowej (Rys. 6.3.).



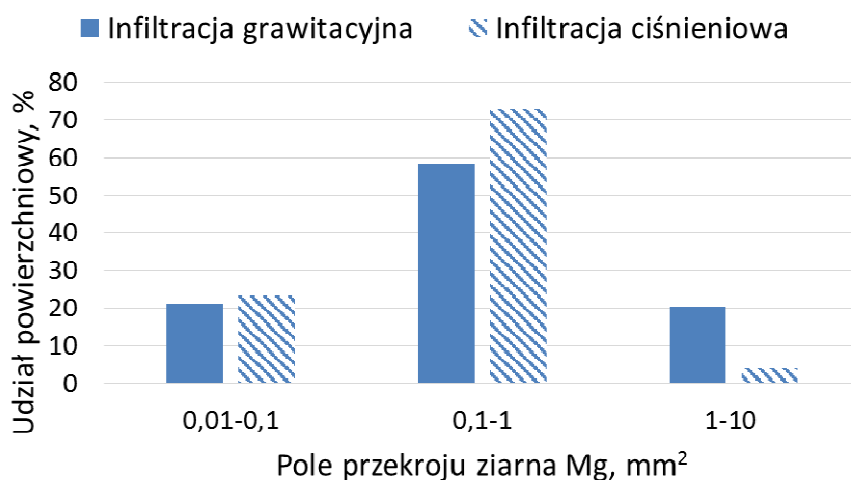
Rys. 6.1. Makrofotografie próbek kompozytowych C_{of} 10 ppi – Mg uzyskanych metodą infiltracji grawitacyjnej wraz z zaznaczoną strefą kompozytową w dolnej części (a) oraz ciśnieniowej (b)



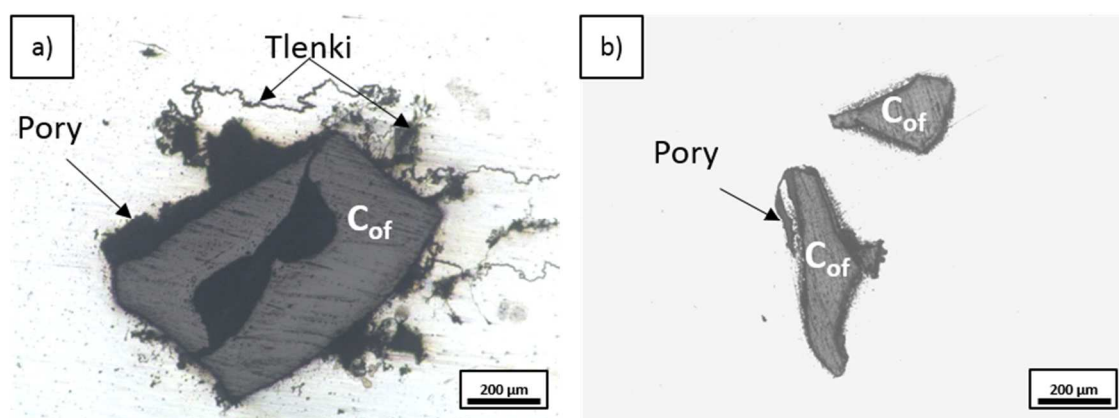
Rys. 6.2. Makrostruktura kompozytów C_{of} 10 ppi – Mg wytworzonych metodą infiltracji grawitacyjnej (a) i infiltracji ciśnieniowej (b), wycinki przekrojów poprzecznych po trawieniu

Cechą charakterystyczną mikrostruktury kompozytu infiltrowanego grawitacyjnie (Rys. 6.4a) były liczne pory, szczególnie na granicy rozdziału C_{of} – Mg oraz nieregularne skupiska tlenków. W przypadku infiltracji ciśnieniowej (Rys. 6.4b) te wady mikrostruktury były obserwowane rzadko. Ich obecność wynika z warunków procesu – w przypadku infiltracji

ciśnieniowej penetracja jest wymuszona i ciśnienie kompensuje efekty skurczu, a atmosfera ochronna ogranicza intensywność utleniania magnezu.



Rys. 6.3. Wyniki charakterystyki pola przekroju płaskiego ziaren osnowy w kompozytach C_{of} 10 ppi – Mg uzyskanych metodą infiltracji grawitacyjnej i ciśnieniowej



Rys. 6.4. Mikrostruktura kompozytów C_{of} 10 ppi – Mg uzyskanych metodą odlewania grawitacyjnego (a) i infiltracji ciśnieniowej (b), przekroje poprzeczne nietrawione, LM

6.2. Charakterystyka wybranych właściwości kompozytu

W celu porównania wpływu technologii na właściwości kompozytu C_{of} – Mg wytworzonego z takich samych komponentów wyznaczono ich gęstość pozorną, porowatość, mikrotwardość osnowy, wytrzymałość na ściskanie oraz wytrzymałość na zginanie. Uzyskane wyniki podano w tabeli 6.1.

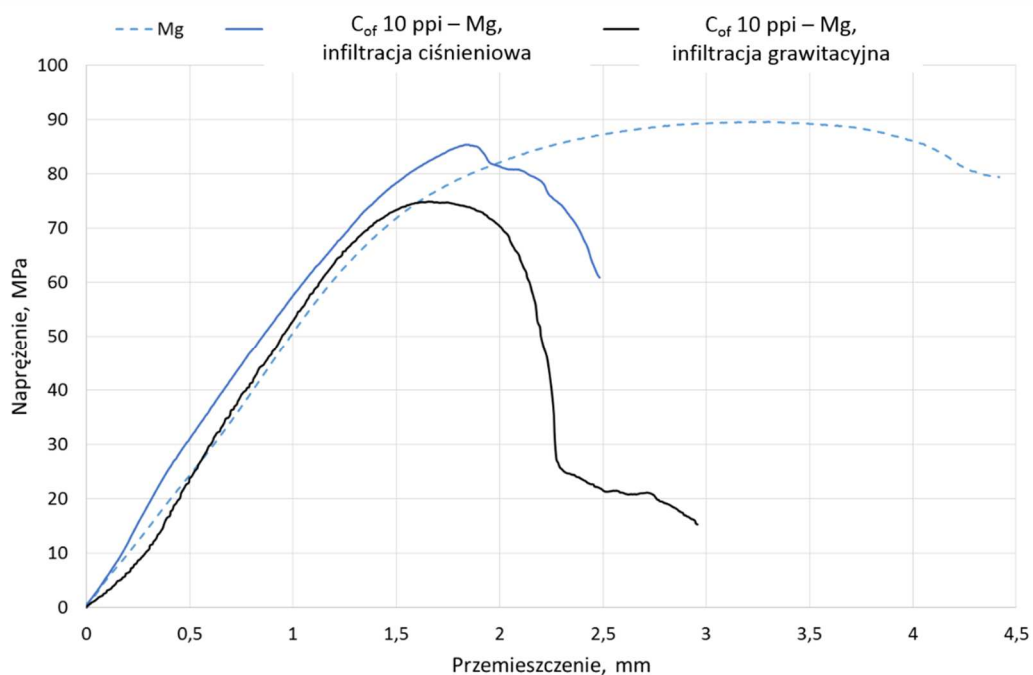
Tab. 6.1. Właściwości kompozytów C_{of} 10 ppi – Mg uzyskanych metodą infiltracji grawitacyjnej i ciśnieniowej

	Technicznie czysty magnez	Kompozyt C _{of} 10 ppi – Mg	
		Infiltracja grawitacyjna	Infiltracja ciśnieniowa
Gęstość pozorna, g/cm³	1,74 ± 0,01	1,65 ± 0,01	1,72 ± 0,01
Porowatość otwarta, %	0,00 ± 0,00	5,72 ± 0,10	1,55 ± 0,08
Mikrotwardość osnowy, HV_{0.2}	31 ± 2	31 ± 4	38 ± 2
Wytrzymałość na ściskanie, R_s, MPa	86,1 ± 10,2	76,5 ± 11,0	88,6 ± 4,6
Wytrzymałość na zginanie, R_g, MPa	182,1 ± 5,1	101,6 ± 2,4	108,2 ± 2,9

Kompozyt infiltrowany ciśnieniowo charakteryzowała porowatość otwarta około 1,5%, a infiltrowanego grawitacyjnie prawie 6%. Takie wyniki są zgodne z obserwacjami mikrostruktury, podczas których stwierdzono liczne pory w odlewie grawitacyjnym spowodowane skurczem metalu, jak i mniejszą temperaturą piany podczas konsolidacji (300°C) z metalem o temperaturze 700°C, która w przypadku infiltracji ciśnieniowej była taka sama jak metalu.

Z uwagi na to, że klasyczny pomiar twardości HB przyjęty dla charakterystyki kompozytów z osnową aluminiową i magnezową nie mógł być zastosowany, gdyż obciążenie kulki kumulowało się na trudno odkształcalnej pianie i powodowało jej niszczenie, pomiary twardości objęły osnowę i mierzono mikrotwardość HV_{0.2}. W kompozycie infiltrowanym ciśnieniowo była ona zdecydowanie większa, co wynika z drobniejszego ziarna, jak i mniejszej porowatości kompozytu – pory lokują się w osnowie i na granicach między komponentami.

Przykładowe krzywe naprężenie – przemieszczenie otrzymane podczas próby ściskania kompozytów otrzymanych dwiema technologiami i próbki porównawczej przedstawiono na rysunku 6.5.

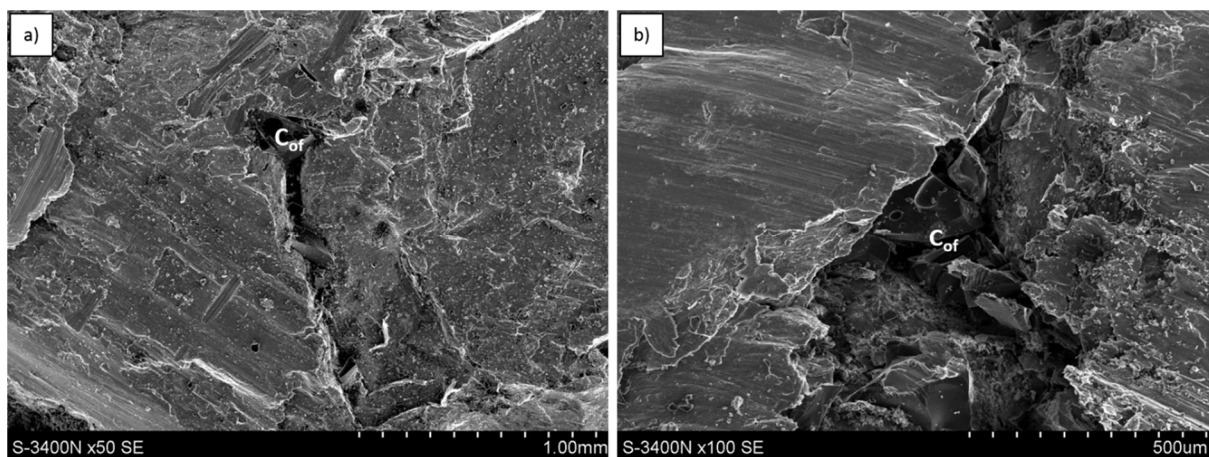


Rys. 6.5. Reprezentatywne krzywe naprężenie – przemieszczenie zarejestrowane podczas próby ściskania kompozytów C_{of} 10 ppi – Mg uzyskanych metodą infiltracji grawitacyjnej i ciśnieniowej oraz próbki porównawczej

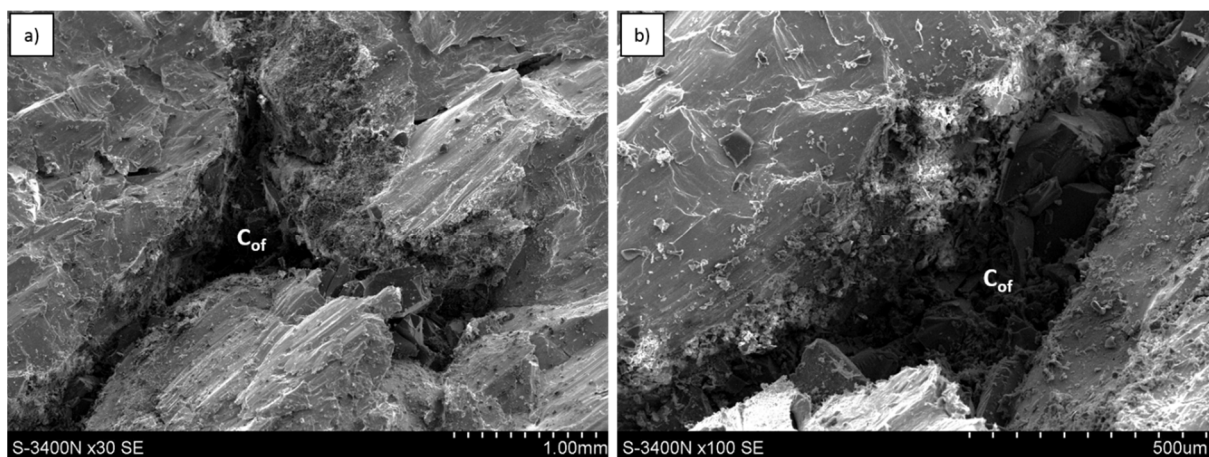
Na krzywych widoczne są różnice w nachyleniu w zakresie odkształceń sprężystych, co wskazuje na wzrost sztywności kompozytu infiltrowanego ciśnieniowo w porównaniu z osnową i kompozytem infiltrowanym grawitacyjnie. Wytrzymałość na ściskanie (Tab. 6.1) kompozytu infiltrowanego ciśnieniowo była o ok. 3% wyższa niż dla czystego magnezu i równocześnie większa od infiltrowanego grawitacyjnie o ok. 14%. Należy podkreślić, że kompozyt infiltrowany grawitacyjnie miał również mniejszą wytrzymałość od referencyjnego materiału osnowy. Zaobserwowane różnice wytrzymałości na ściskanie pomiędzy kompozytem infiltrowanym ciśnieniowo a metalem osnowy mogą być spowodowane kilkoma czynnikami równocześnie, większą mikrotwardością osnowy oraz obecnością piany (3% objętościowo). Natomiast w przypadku kompozytu infiltrowanego grawitacyjnie, dla którego mikrotwardość osnowy była mniejsza od kompozytu infiltrowanego ciśnieniowo, za główną przyczynę mniejszej wytrzymałości można uznać dużą porowatość, zlokalizowaną przede wszystkim na granicy rozdziału.

Mikrofotografie przełomów powstałych podczas próby ściskania przedstawiono na rysunkach 6.6 i 6.7. Analizie poddano jedynie próbki kompozytowe, gdyż referencyjny technicznie czysty magnez podczas próby ściskania ulegał tylko odkształceniu plastycznemu i próbka spłaszczyła się. Obserwowano na powierzchni osnowy lokalnie pasma ścinania oraz

silne rozdrobnienie piany węglowej. Efekt degradacji piany węglowej był bardziej intensywny w przypadku kompozytu infiltrowanego grawitacyjnie, co można przypisać słabszemu, zawierającemu pory, połączeniu pomiędzy komponentami i kumulowaniu obciążenia na pianie. Inne różnice wystąpiły wewnątrz komórek piany. W kompozycie infiltrowanym grawitacyjnie występowało plastyczne odkształcenie osnowy, zaś w kompozycie infiltrowanym ciśnieniowo wykryto je tylko lokalnie, co jest efektem mniejszego ziarna osnowy.



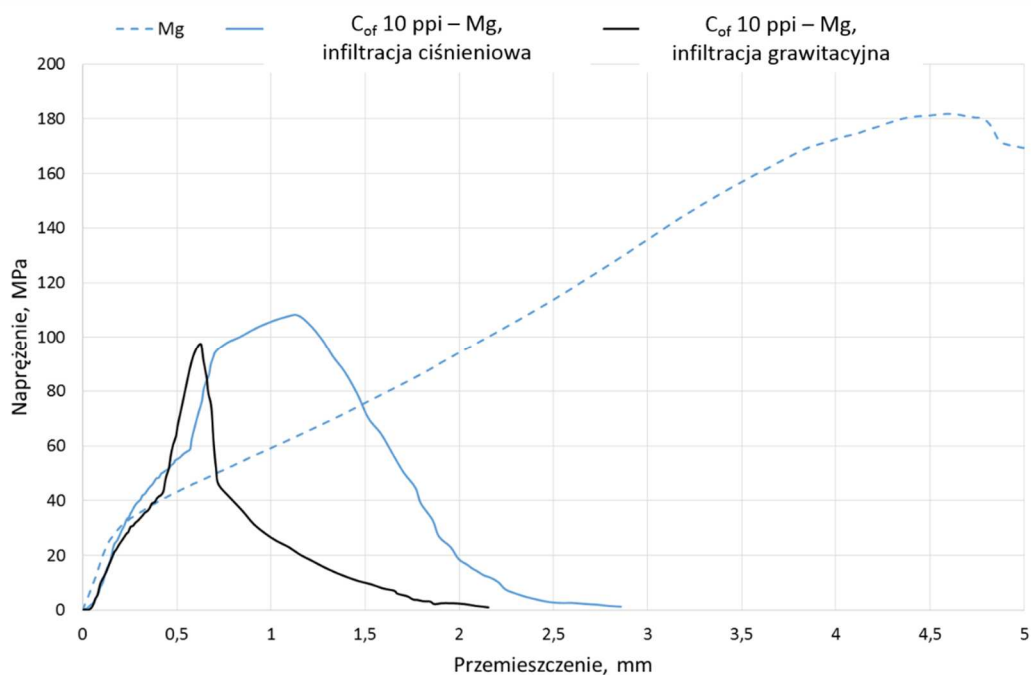
Rys. 6.6. Mikrofotografie SEM kompozytu C_{of} 10 ppi – magnez wytworzonego metodą infiltracji ciśnieniowej, przełom po próbie ściskania



Rys. 6.7. Mikrofotografie SEM kompozytu C_{of} 10 ppi – magnez wytworzonego metodą infiltracji grawitacyjnej, przełom po próbie ściskania

Wyniki badań trójpunktowego zginanie zamieszczono na rysunku 6.8 i w Tab. 6.1. Wytrzymałość na zginanie obu kompozytów była mniejsza od referencyjnego materiału osnowy (odpowiednio o 44 i 41% dla próbek infiltrowanych grawitacyjnie i ciśnieniowo), a odkształcenie do momentu zniszczenia mniejsze. Wskazuje to na zwiększenie sztywności,

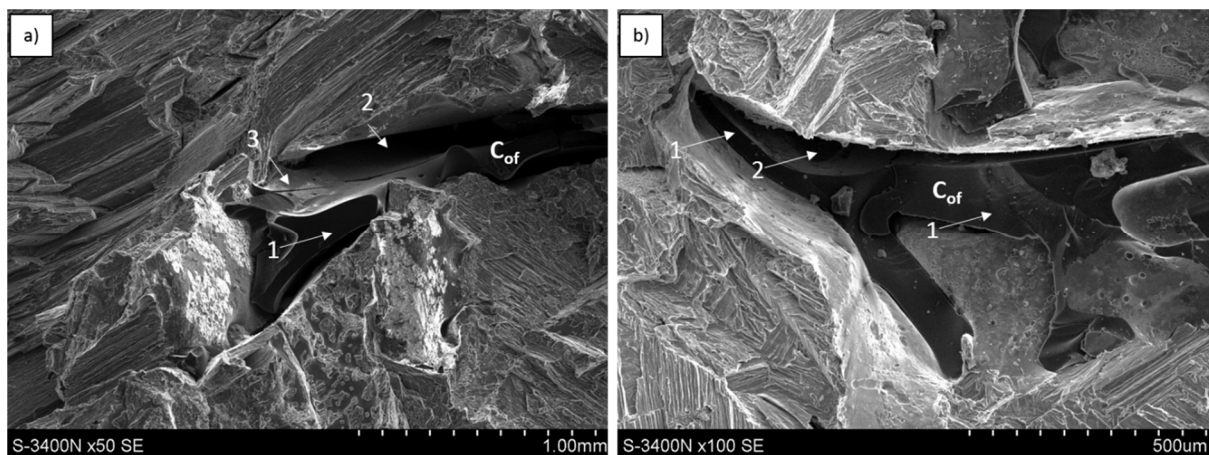
co można wyjaśnić ograniczoną odkształcalnością metalu z powodu jego zamknięcia w sztywnych komórkach piany węglowej. Porównując zachowanie próbek kompozytowych infiltrowanych w różnych warunkach można stwierdzić, że otrzymana ciśnieniowo uzyskała większą wytrzymałość, a przemieszczenie do uzyskania maksymalnego naprężenia było o 100% większe w porównaniu z materiałem infiltrowanym grawitacyjnie. Na obu krzywych przy wzroście naprężenia wystąpił efekt przegięcia, co wymaga dalszej analizy.



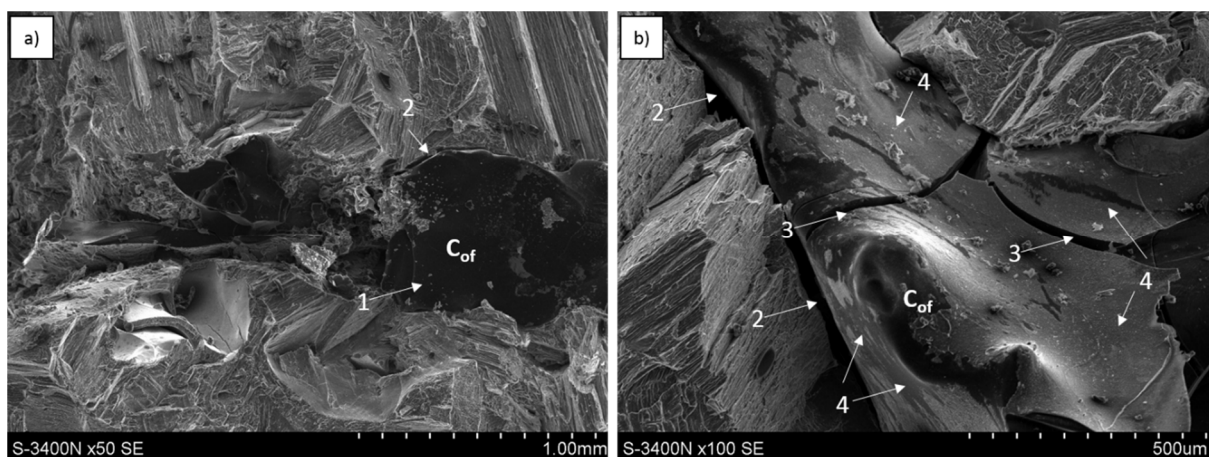
Rys. 6.8. Reprezentatywne krzywe naprężenie – przemieszczenie zarejestrowane podczas próby trójpunktowego zginania kompozytów C_{of} 10 ppi – Mg wytworzonych metodą infiltracji grawitacyjnej, ciśnieniowej oraz próbki porównawczej

Mikrofotografie SEM przełomów próbek w strefie środkowej po testach zginania ujawniły różnice (Rys. 6.9 i 6.10). Na przełomie kompozytu C_{of} – Mg infiltrowanego ciśnieniowo obserwowano dekohezję piany na wskroś przy równoczesnym odspajaniu na granicy rozdziału, a pęknięcia wtórne w pianie były nieliczne (Rys. 6.9). Na przełomie kompozytu infiltrowanego grawitacyjnie piana również ulegała uszkodzeniu na wskroś (Rys. 6.10a), ale w wielu miejscach odspajała się, zanim nastąpiło jej zniszczenie (Rys. 6.10b) – na powierzchni rejestrowano cienką warstwę tlenkową analogicznie do opisanej w rozdziale 5 oraz mikropęknięcia. W obu kompozytach w obszarach magnezowej osnowy widoczne były pasma ścinania. Opisane różnice wytrzymałości na trójpunktowe zginanie oraz efekty strukturalne obserwowane na przełomach powstałych w wyniku tej próby wykazały niekorzystny wpływ porowatości, w tym porów skumulowanych na granicy rozdziału.

W makroskali próby trójpunktowego zginania kompozytów, podobnie jak w przypadku prób ściskania, powodowały zniszczenie próbek kompozytowych przez propagację pęknięć, podczas gdy materiał referencyjny ulegał tylko odkształceniu plastycznemu.



Rys. 6.9. Mikrofotografie SEM przełomów po próbie zginania kompozytu C_{of} 10 ppi – magnez wytworzonego metodą infiltracji ciśnieniowej; 1 – powierzchnia powstała w wyniku dekohezji piany, 2 – odspojenie od osnowy, 3 – pęknięcie wtórne w pianie



Rys. 6.10. Mikrofotografie SEM przełomów po próbie zginania kompozytu C_{of} 10 ppi – magnez wytworzonego metodą infiltracji grawitacyjnej; 1 – powierzchnia powstała w wyniku dekohezji piany, 2 – odspojenie od osnowy, 3 – pęknięcie wtórne w pianie, 4 – powierzchnia piany po odspojeniu od osnowy

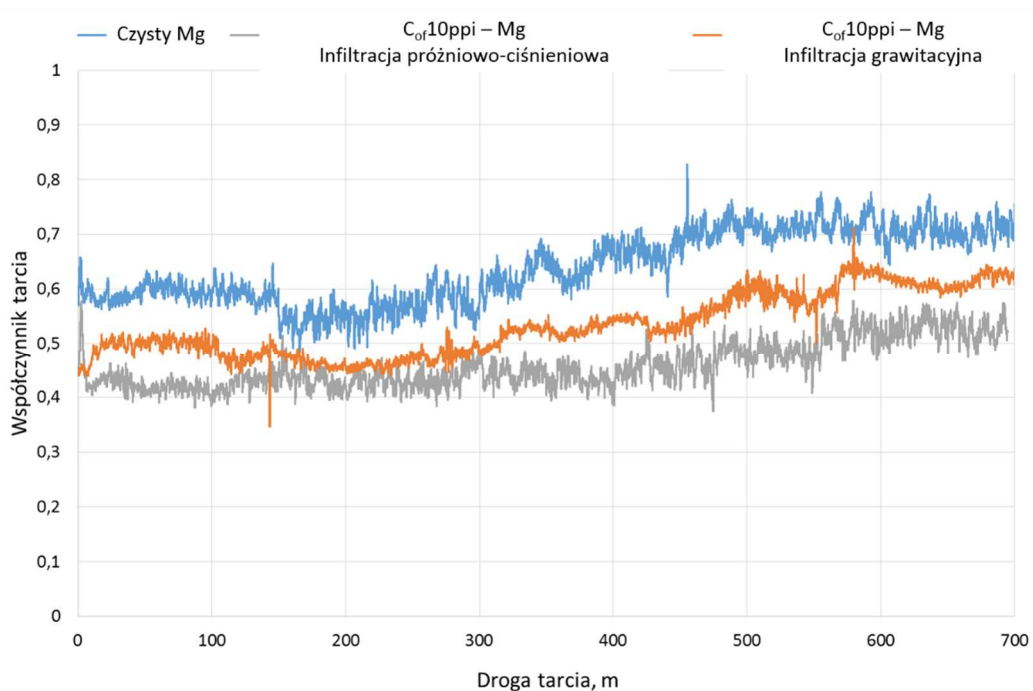
6.3. Charakterystyka właściwości tribologicznych kompozytów

Do porównania kompozytów wytworzonych w różnych warunkach infiltracji jako cechę użytkową wybrano właściwości tribologiczne w warunkach tarcia technicznie suchego, co wynikało z dotychczasowego zastosowania węgla szklanego w kompozytach z osnową metali lekkich oraz polimerowych w postaci cząstek, jako komponentu zmniejszającego współczynnik tarcia oraz zużycie.

Wyniki badań tribologicznych przedstawiono na rysunku 6.11 oraz w tabeli 6.2. Kompozyt infiltrowany ciśnieniowo w porównaniu z grawitacyjnym charakteryzowały mniejsze wartości współczynnika tarcia, ubytku masy jak i zużycia przeciwpróbki. Parametry te były również korzystne w porównaniu z próbką referencyjną. Cechą charakterystyczną kompozytu infiltrowanego ciśnieniowo jest również większa stabilność współczynnika tarcia na badanej drodze w porównaniu z pozostałymi materiałami. Współczynnik tarcia kompozytu infiltrowanego grawitacyjnie był mniejszy od materiału referencyjnego, ale większy od kompozytu ciśnieniowego, a zużycie co najmniej dwukrotnie większe od obu pozostałych. Takie wyniki potwierdzają słabe połączenie pomiędzy komponentami, wynikające z porowatości ułożonej na granicy rozdziału. Tribofilm węglowo-magnezowy zapewnia obniżenie współczynnika tarcia, ale zużycie jest bardziej intensywne.

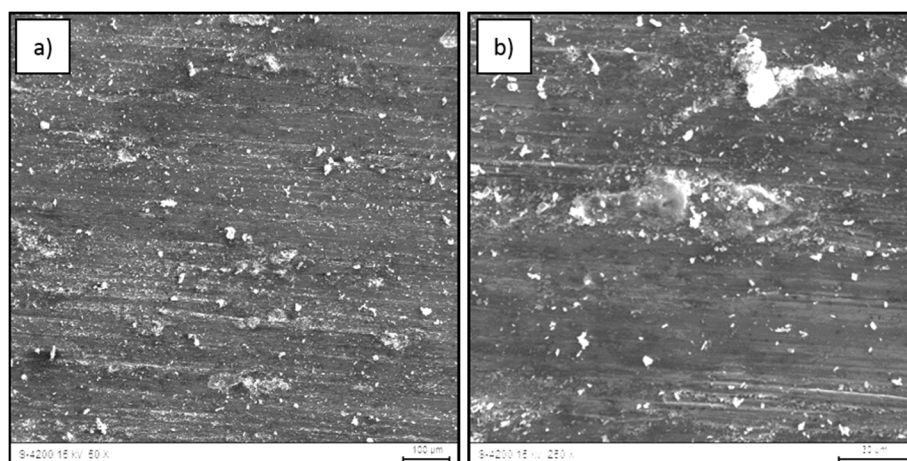
Tab. 6.2. Właściwości tribologiczne kompozytów z osnowa z czystego magnezu zbrojonych pianą węglową 10 ppi uzyskanych różnymi technologiami

Materiał	Średni współczynnik tarcia, μ	Ubytek masy próbki, Δm, mg	Ubytek masy przeciwpróbki, Δm, mg
Magnez	$0,64 \pm 0,16$	$9,80 \pm 0,7$	$1,30 \pm 0,3$
Kompozyt C_{of} 10 ppi – Mg infiltracja grawitacyjna	$0,53 \pm 0,10$	$18,62 \pm 1,2$	$0,62 \pm 0,2$
Kompozyt C_{of} 10 ppi – Mg infiltracja ciśnieniowa	$0,46 \pm 0,08$	$7,11 \pm 0,6$	$0,53 \pm 0,1$



Rys. 6.11. Krzywe przedstawiające zmiany współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia wyznaczone w warunkach tarcia suchego przy obciążeniu 5N i prędkości 0,1m/s dla kompozytów C_{of} 10 ppi – Mg uzyskanych metodą infiltracji grawitacyjnej i próżniowej oraz próbki porównawczej czystego Mg

Obrazy SEM powierzchni materiałów po tarcu przedstawiono na rysunkach 6.12-6.14. Na powierzchni czystego magnezu ujawniono pęknięcia, bruzdy oraz delaminację, jak również aglomerację produktów tarcia, w tym w bruzdach (Rys. 6.12).



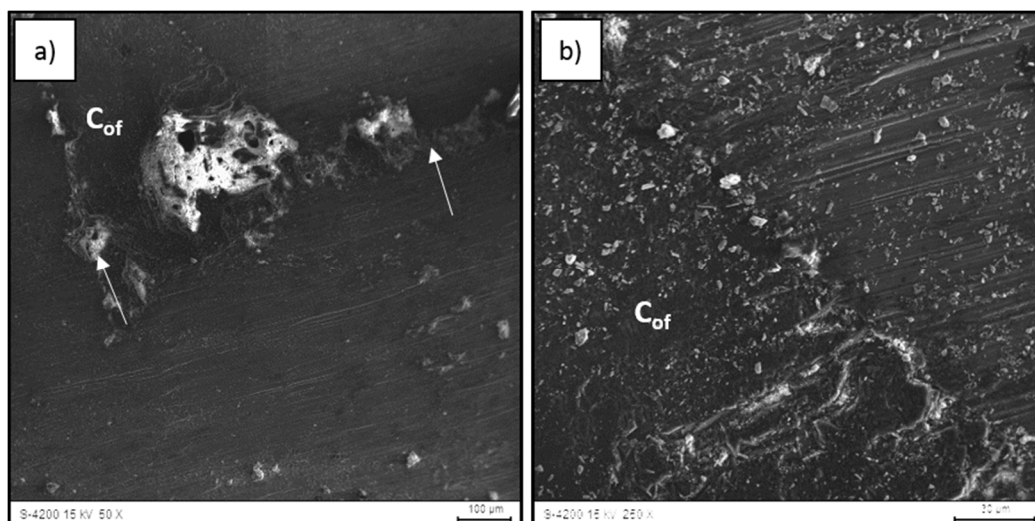
Rys. 6.12. Mikrofotografie SEM powierzchni czystego magnezu po badaniach tribologicznych w warunkach tarcia suchego [W1]

Obecność piany węglowej, niezależnie od zastosowanej procedury infiltracji, powoduje podczas tarcia ograniczenie odkształcenia plastycznego osnowy oraz delaminacji, a powstałe

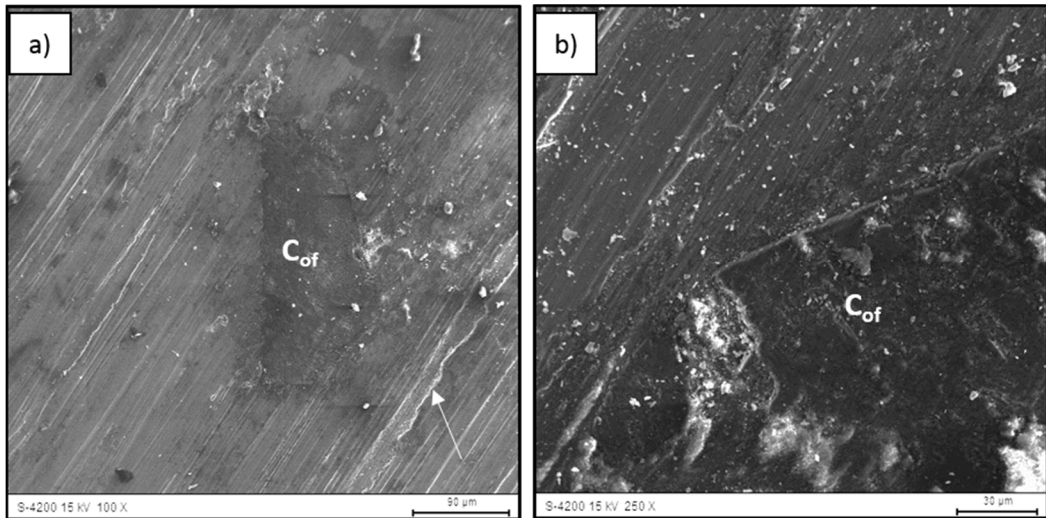
bruzdy są płytsze. Zaobserwowano różnice na powierzchni kompozytów po tarcia – w kompozycie infiltrowanym grawitacyjnie dominującym efektem było pęknięcie i łamanie zbrojenia, zwłaszcza na granicy rozdziału. Wystąpiła w nim również aglomeracja tlenkowo-węglowych produktów tarcia w nieciągłościach obecnych wokół piany węglowej (Rys. 6.13). Na powierzchni kompozytu infiltrowanego ciśnieniowo degradacja piany węglowej (Rys. 6.14) nie następowała, ulegała ona równomiernemu zużyciu, co świadczy o tworzeniu się smaru stałego podczas tarcia [50, 153, 169-170, IV].

Przeprowadzone obserwacje SEM przekrojów próbek po próbach tarcia ujawniły (Rys. 6.15) na profilu przełomu zjawiska zachodzące w strefie przy powierzchni tarcia. W kompozycie infiltrowanym grawitacyjnie (Rys. 6.15a) występowały pęknięcia na granicy rozdziału C_{of} – Mg oraz degradacja komponentu węglowego w postaci wykruszeń przy powierzchni tarcia i postępujących w głąb materiału pęknięć. Świadczy to o słabym połączeniu z osnową. W kompozycie infiltrowanym ciśnieniowo piana zużywała się równomiernie bez odspajania od osnowy (Rys. 6.15b).

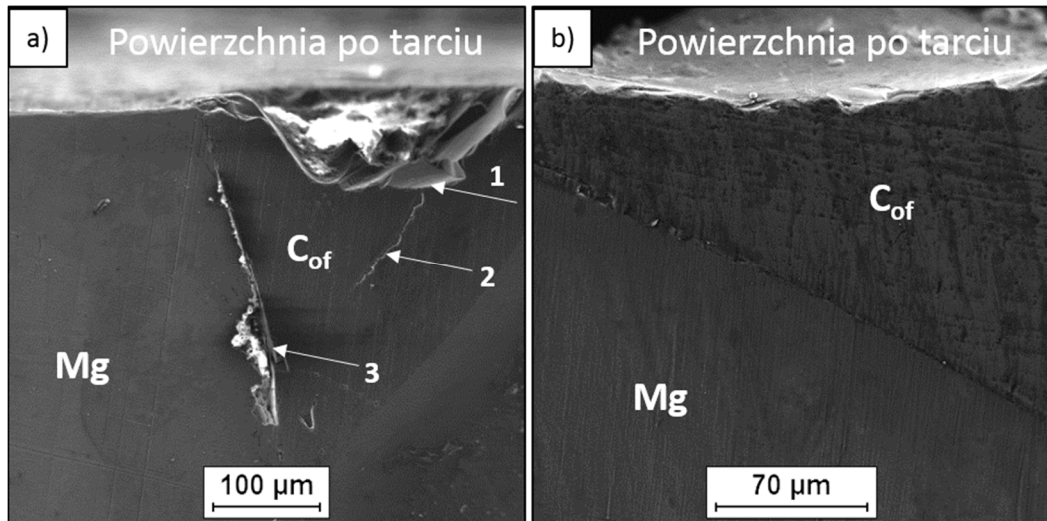
Przedstawione w rozdziale 6 wyniki badań makrostruktury, mikrostruktury i właściwości kompozytów jednoznacznie wskazują, że infiltracja grawitacyjna nie zapewnia wystarczającego ciśnienia słupa metalu, który zapewniłby prawidłową penetrację piany. Zbyt duża porowatość i koncentracja porów na granicy rozdziału są przyczyną gorszych właściwości mechanicznych i tribologicznych kompozytu otrzymanego w wyniku infiltracji grawitacyjnej w porównaniu z infiltracją ciśnieniową.



Rys. 6.13. Mikrofotografie SEM powierzchni kompozytu C_{of} 10 ppi – Mg odlewanego grawitacyjnie po badaniach tribologicznych w warunkach tarcia suchego, pęknięcia wskazane strzałkami [W1]



Rys. 6.14. Mikrofotografie SEM powierzchni kompozytu C_{of} 10 ppi – Mg infiltrowanego ciśnieniowo po badaniach tribologicznych w warunkach tarcia suchego, delaminacja wskazana strzałką [W1]



Rys. 6.15. Mikrofotografie SEM kompozytu C_{of} 10 ppi – Mg po badaniach tribologicznych w warunkach tarcia suchego, przekrój poprzeczny, strefa przy powierzchni tarcia: (a) kompozyt odlewany grawitacyjnie i (b) kompozyt infiltrowany ciśnieniowo; 1 – ubytek w C_{of} , 2 – pęknięcie w C_{of} , 3 – pęknięcie na granicy rozdziału [W1]

7. Charakterystyka kompozytów magnezowych otrzymanych metodą infiltracji ciśnieniowej zawierających piany o różnej wielkości komórek

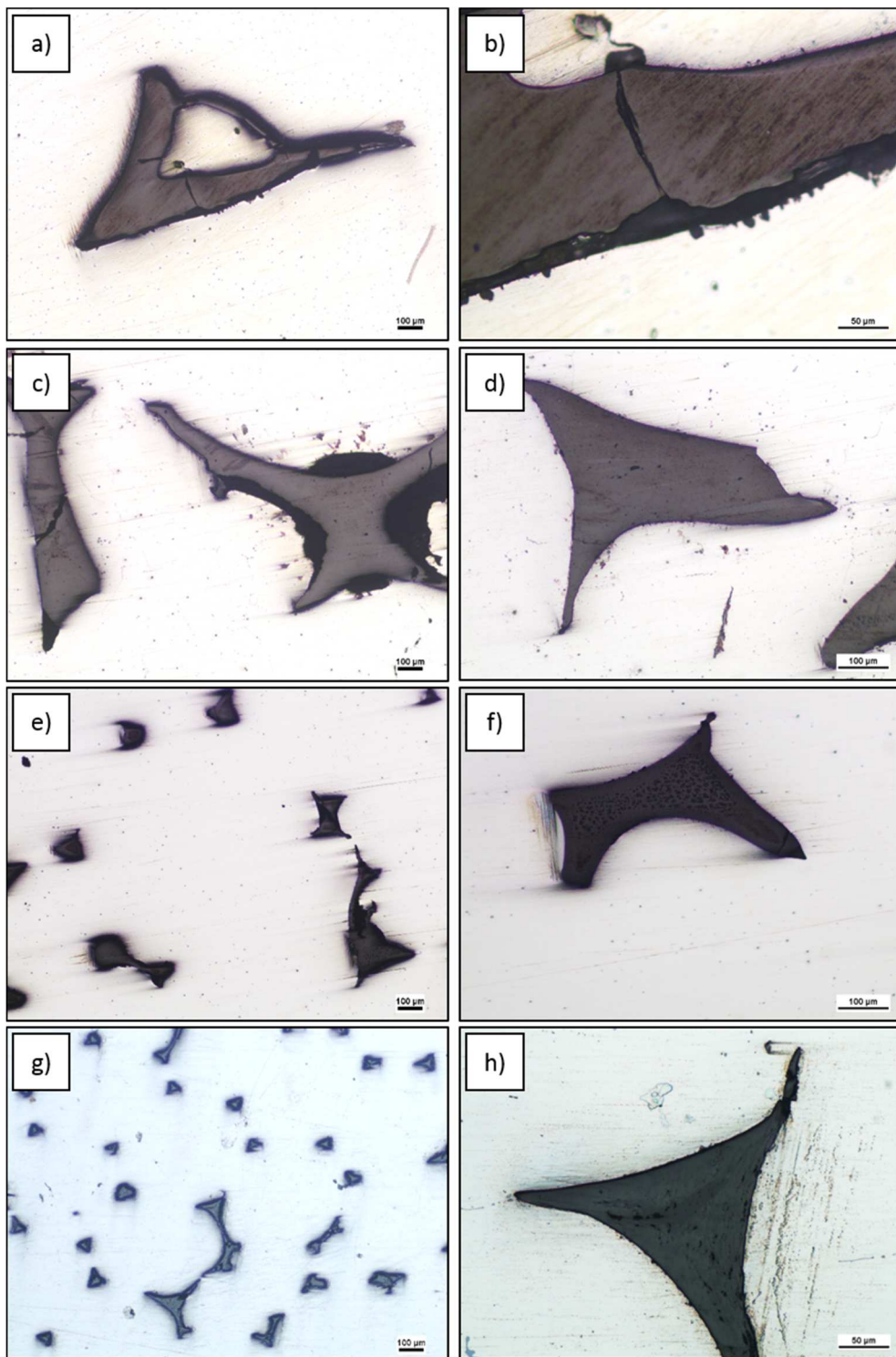
Na podstawie wyników badań przedstawionych w poprzednim rozdziale wskazano infiltrację ciśnieniową jako korzystniejszą metodę konsolidacji otwartokomórkowych pian węglowych z magnezem, i analizie poddano rolę wielkości komórek w kształtowaniu struktury i właściwości kompozytów. W tym celu porównywano efekty zastosowania infiltracji ciśnieniowej czystym magnezem pian o porowatości 10 ppi, 20 ppi, 45 ppi i 100 ppi, których mikrostrukturę przedstawiono w Rozdziale 4 na rysunku 4.1.

7.1. Mikrostruktura

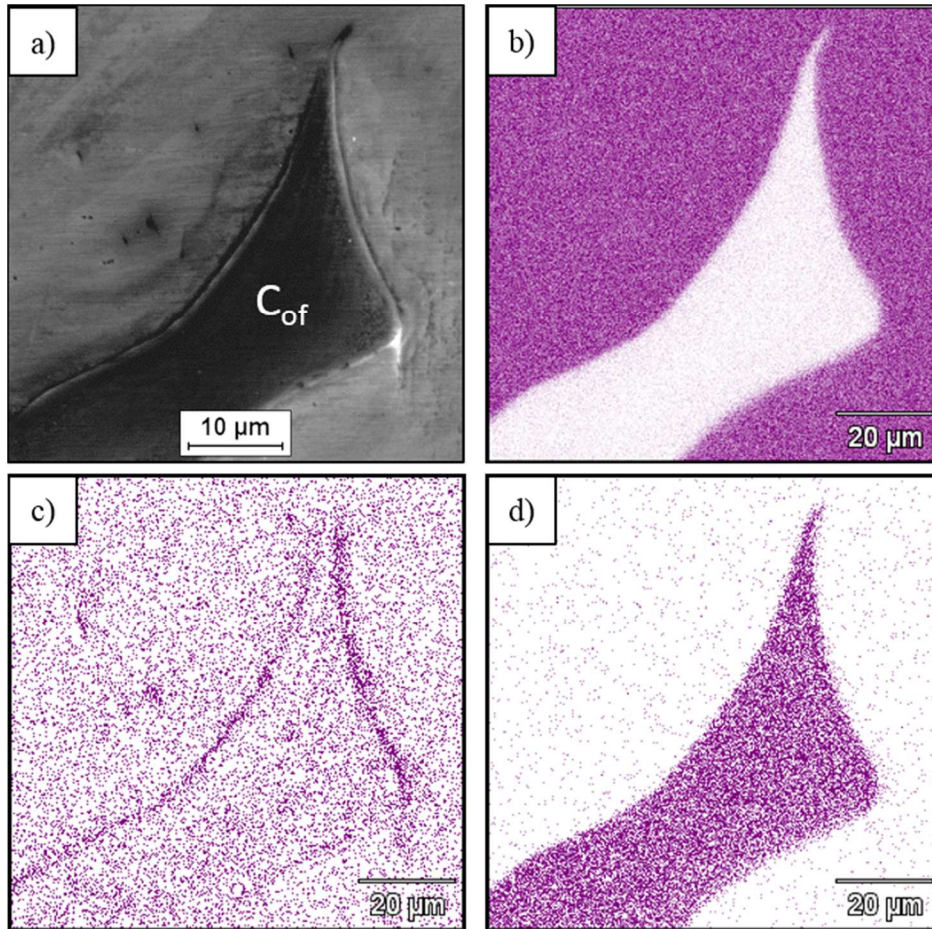
Przykłady wyników badań mikrostruktury kompozytów z pianami o różnej wielkości komórek przeprowadzone metodą mikroskopii świetlnej na zglądach nietrawionych przedstawiono na rysunku 7.1. W mikrostrukturze widoczna jest jasna osnowa magnezu, szare nieregularne elementy piany węglowej oraz czarne mikropory, lokujące się na granicy rozdziału komponentów. Liczba elementów piany węglowej na przekroju rośnie ze wzrostem wartości ppi, a ich wielkość maleje, co potwierdza różnice wielkości komórek przy podobnej porowatości otwartej (95-97%).

Analiza strefy połączenia pomiędzy komponentami (Rys. 7.2) wykazała wzrost koncentracji tlenu, co wskazuje na jego charakter tlenkowy i potwierdza wcześniejsze wyniki badań par węgiel - magnez powstałych podczas prób zwilżania, jak i dane literaturowe [36, 43, 92, 106-108, 183, W4].

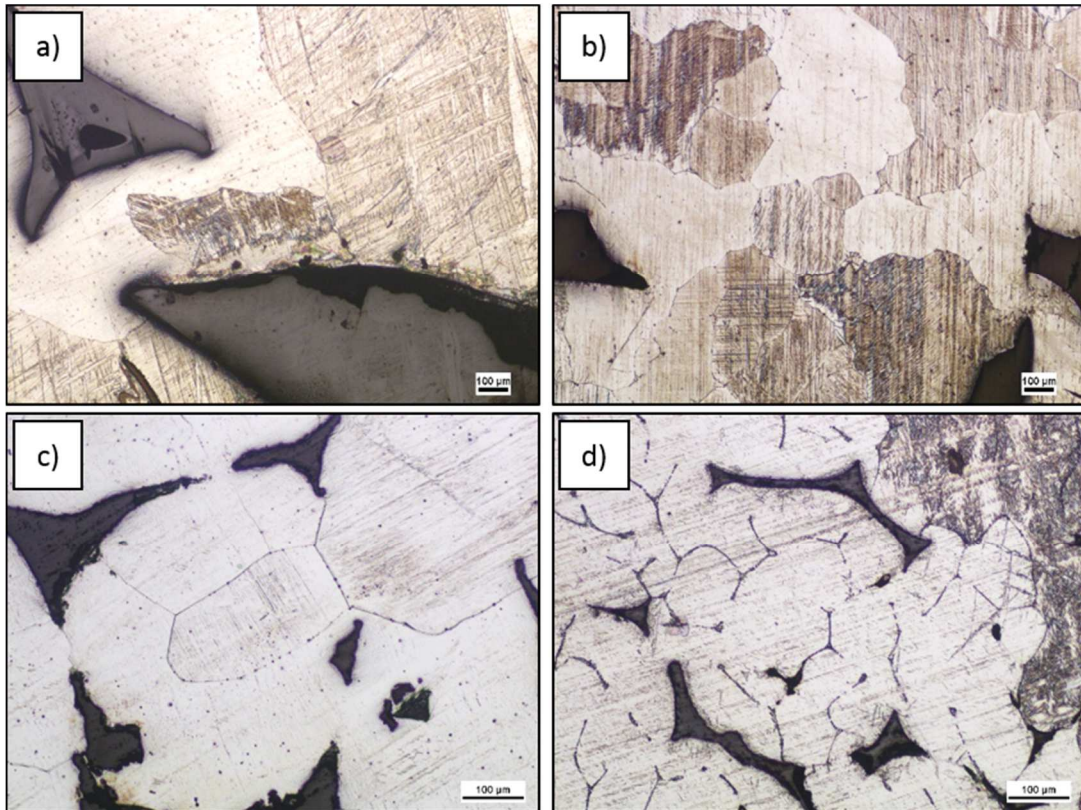
Ilościowy opis mikrostruktury przeprowadzono na zglądach metalograficznych - nietrawionych w celu oceny udziału zbrojenia i porów (Rys. 7.1) oraz na próbkach trawionych w opracowanym odczynniku własnym (33 ml H₂O, 66 ml C₂H₅OH, 1 ml HNO₃, 2g kwasu cytrynowego, 0,1 kwasu pikrynowego) w celu oceny wielkości ziarna komponentu metalowego. Przykłady mikrostruktury próbek poddanych trawieniu ujawniającemu granice ziaren przedstawiono na rysunku 7.3. Obrazy do ilościowej analizy mikrostruktury rejestrowano przy powiększeniu 100x po 15 pól z każdej próbki.



Rys. 7.1. Mikrofotografie LM kompozytów piana węglowa – magnez zbrojonych pianami węglowymi o różnej geometrii: (a-b) 10 ppi, (c-d) 20 ppi, (e-f) 45 ppi oraz (g-h) 100 ppi, preparaty nietrawione



Rys. 7.2. Mikrofotografia SEM obszaru połączenia pomiędzy komponentami w kompozycie C_{of} 100 ppi – magnez (a) wraz z mappingiem: (b) magnezu, (c) tlenu oraz (d) węgla



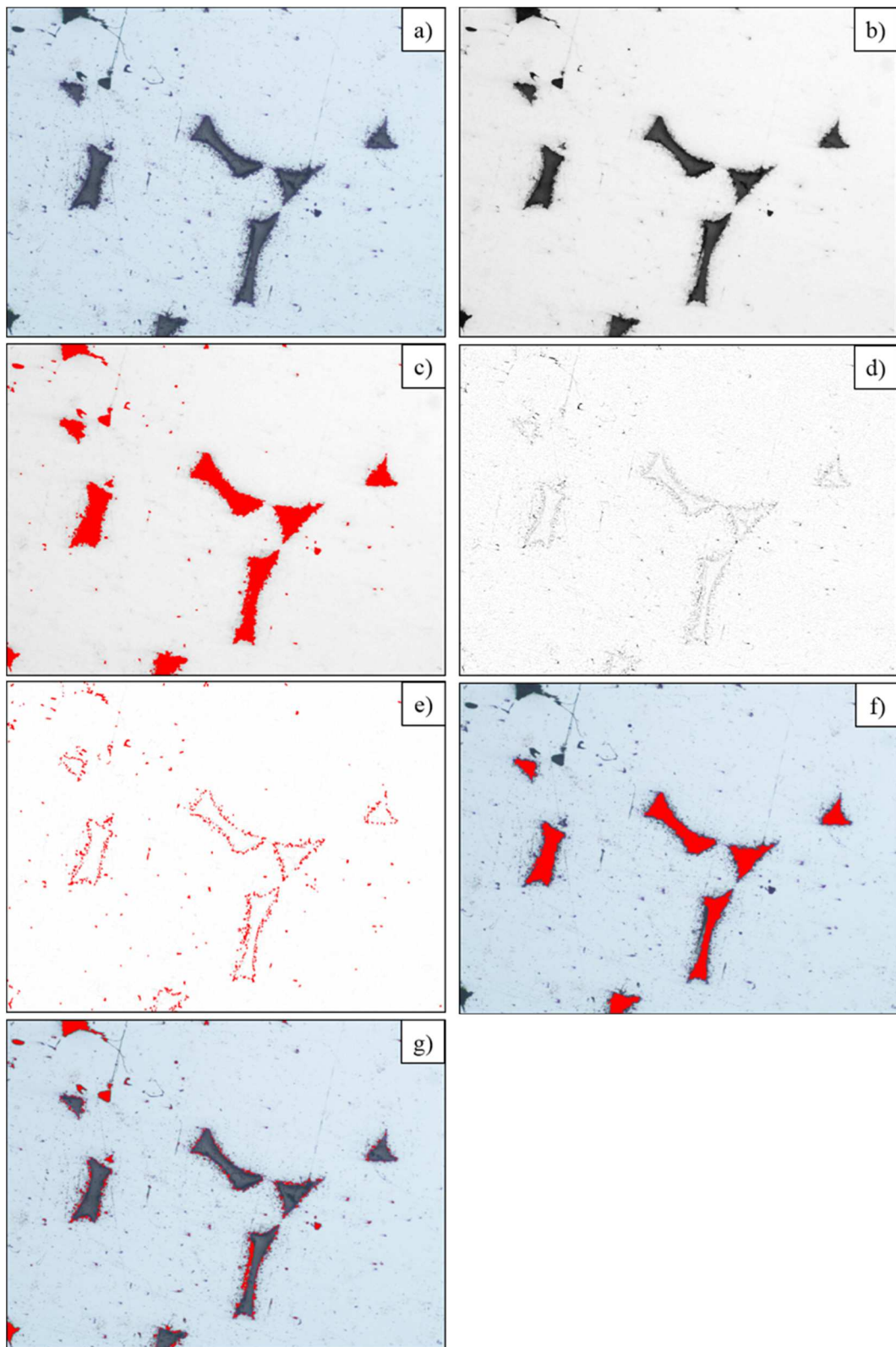
Rys. 7.3. Mikrofotografie LM kompozytów piana węglowa – magnez zarejestrowana przy wykorzystaniu mikroskopii optycznej, przekroje poprzeczne trawione; (a) kompozyt C_{of} 10 ppi – Mg, (b) kompozyt C_{of} 20 ppi – Mg, (c) kompozyt C_{of} 45 ppi – Mg, (d) kompozyt C_{of} 100 ppi – Mg

Dla charakterystyki zgładów nietrawionych opracowano półautomatyczną procedurę detekcji pianki i porów składającą się z następujących przekształceń obrazu:

- a) krok 1: normalizacja histogramu \rightarrow dylatacja 2 \rightarrow kontrast (obraz szary)
- b) krok 2: binaryzacja automatyczna (k-średnich, faza ciemna) \rightarrow dylatacja 1
- c) krok 3: korekcja cienia 2 (obraz szary)
- d) krok 4: binaryzacja automatyczna (k-średnich, faza ciemna) \rightarrow dylatacja 1
- e) krok 5: algebra Boole'a (obrazy binarne) XOR = (krok 4 – krok 2) \rightarrow erozja 1 \rightarrow opening 1 \rightarrow wypełnianie dziur \rightarrow korekcja manualna
- f) krok 6: algebra Boole'a (obrazy binarne) XOR = (krok 5 – krok 2) \rightarrow erozja 1

Przykład efektu przekształceń obrazu wykonanych zgodnie z tą procedurą ilustruje rysunek 7.4.

W przypadku kompozytów z pianami 10 ppi i 20 ppi, wymagana była dodatkowa korekcja ręczna, zarówno węgla jak i porów. Wyniki pomiarów zawiera tabela 7.1.



Rys. 7.4. Przykład efektów zastosowanej procedury przekształceń obrazu kompozytu $C_{of} - Mg$ w celu detekcji elementów piany węglowej oraz porów: a) obraz wyjściowy, b) krok 1, c) krok 2, d) krok 3, e) krok 4, f) krok 5 – wydetekowana piany, g) krok 6 – wydetekowane pory

Tab. 7.1. Parametry stereologiczne kompozytów piany węglowej – magnez wyznaczone na podstawie analizy ilościowej

	MATERIAŁY			
	C_{of} 10 ppi – Mg	C_{of} 20 ppi – Mg	C_{of} 45 ppi – Mg	C_{of} 100 ppi – Mg
PIANA WĘGLOWA				
Udział powierzchniowy piany węglowej, A_A, %	3,42 ± 2,63	3,76 ± 2,12	4,25 ± 1,64	2,91 ± 1,23
Średnie pole powierzchni elementów węgla, A, μm²	39294,2 ± 19331,2	3568,7 ± 3528,3	738,2 ± 682,7	683,0 ± 573,5
Odległość pomiędzy środkami ciężkości elementów węgla, L, μm	278,8 ± 233,3	172,4 ± 103,8	82,5 ± 30,5	68,2 ± 57,6
Bezwymiarowy współczynnik kształtu elementów piany, ξ	0,53 ± 0,36	0,56 ± 0,11	0,58 ± 0,08	0,59 ± 0,33
Bezwymiarowy współczynnik wydłużenia elementów piany, δ	2,22 ± 0,92	2,01 ± 0,08	1,80 ± 0,24	1,67 ± 0,19
PORY				
Udział powierzchniowy porów, A_A, %	1,91 ± 1,51	2,61 ± 0,96	0,37 ± 0,17	0,8 ± 0,33
Bezwymiarowy współczynnik kształtu porów, ξ	0,50 ± 0,50	0,52 ± 0,48	0,56 ± 0,45	0,60 ± 0,42
Bezwymiarowy współczynnik wydłużenia porów, δ	2,66 ± 1,68	2,40 ± 0,87	2,14 ± 0,39	1,88 ± 0,07

Wyznaczony metodą ilościowej analizy obrazu na przekrojach poprzecznych udział powierzchniowy piany węglowej w badanych kompozytach jest podobny i mieści się w granicach 3-4%, co jest zgodne z charakterystyką materiałową pian użytych w eksperymencie, a także wskazuje na poprawność przyjętej metodyki pomiarowej. Średnie pole powierzchni przekrojów płaskich elementów węgla maleje ze zmniejszeniem wielkości komórek, jest największe (ok. 39 tys μm²) dla piany 10 ppi, jedenastokrotnie mniejsze dla piany 20 ppi (ok. 3,5 tys μm²), pięćdziesiąt razy mniejsze dla piany 45 ppi i pięćdziesiąt pięć razy mniejsze dla piany 100 ppi. Podobnie średnia odległość pomiędzy środkami ciężkości elementów piany węglowej jest największa dla piany 10 ppi, a dla pian 45 ppi i 100 ppi jest na podobnym poziomie.

Najmniejszą porowatość wykazał kompozyt z pianą 45 ppi, taki efekt może wskazywać na wpływ dwóch czynników: oporu przepływu ciekłego metalu (dla C_{of} 10 ppi porowatość mniejsza od C_{of} 20 ppi) oraz możliwości skutecznego skompensowania skurczu odlewniczego przy lepszym odprowadzeniu ciepła przez węgiel o mniejszej wielkości komórek (dla C_{of} 45 ppi najlepsze warunki). Z kolei wzrost porowatości kompozytu przy dalszym zmniejszaniu komórek (C_{of} 100 ppi) może być spowodowany głównie trudniejszą infiltracją tak małych komórek, zważywszy że wszystkie piany infiltrowane były przy zachowaniu takiej samej temperatury metalu i piany, ciśnienia i sposobu chłodzenia. Natomiast wartości bezwymiarowych współczynników kształtu i wydłużenia porów wskazują na to że mają one wydłużony kształt i ponadto są one zbliżone do tych samych wielkości wyznaczonych dla pian. Jest to zgodne z obserwowanym na obrazach mikrostruktury efektem tworzenia mikroporów przy brzegu piany.

Dane eksperymentalne obejmujące pomiary porowatości metodą Archimedes'a (Tab. 7.2) potwierdziły najmniejszą spośród badanych porowatość kompozytu C_{of} 45 ppi – Mg, a pomiary mikrotwardości osnowy magnezowej wykazały jednoznaczne różnice w zależności od wielkości komórek – wzrost ze zmniejszeniem się wielkości komórek piany.

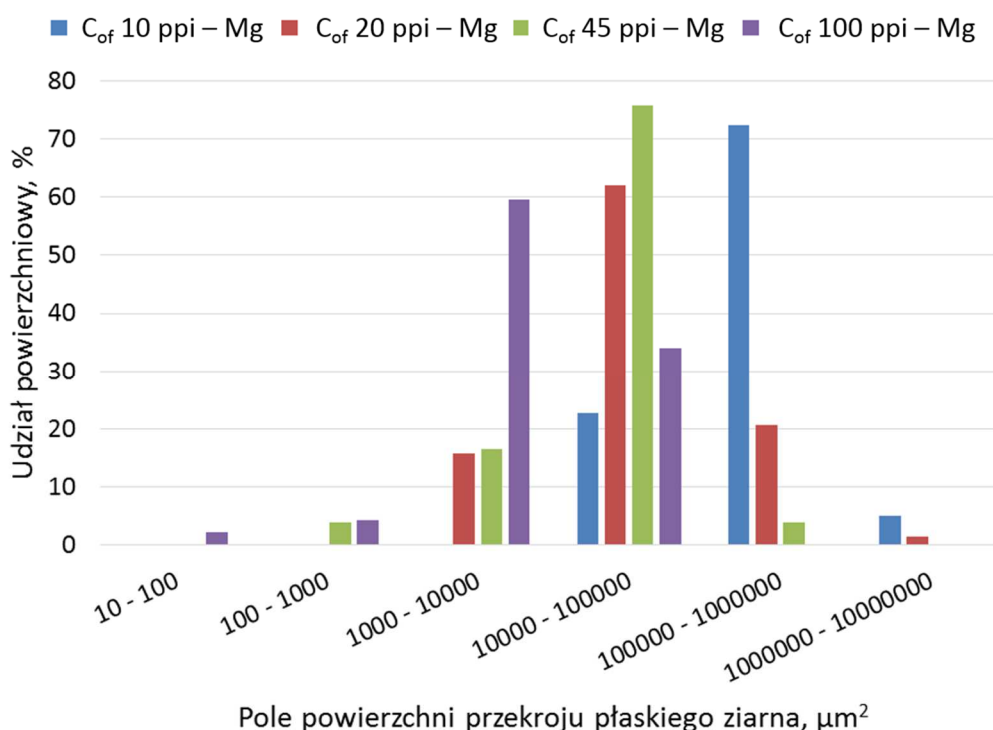
Tab. 7.2. Gęstość pozorna, porowatość otwarta oraz mikrotwardość kompozytów zbrojonych pianami węglowymi o różnej geometrii uzyskanych technologią infiltracji ciśnieniowej

Materiał	Gęstość pozorna, g/cm³	Porowatość otwarta, %	Mikrotwardość, HV_{0.2}	Średnia wielkość ziarna, mm²
czysty magnez	1,74 ± 0,01	0,00 ± 0,00	31,2 ± 2,2	0,704 ± 0,698
C_{of} 10 ppi – Mg	1,72 ± 0,01	1,55 ± 0,08	38,1 ± 2,1	0,324 ± 0,309
C_{of} 20 ppi – Mg	1,70 ± 0,01	2,52 ± 0,11	44,8 ± 3,8	0,142 ± 0,088
C_{of} 45 ppi – Mg	1,69 ± 0,01	0,46 ± 0,01	51,8 ± 0,9	0,109 ± 0,081
C_{of} 100 ppi – Mg	1,71 ± 0,01	1,40 ± 0,05	58,8 ± 2,0	0,012 ± 0,009

Wyznaczone dla każdego kompozytu średnie pole przekroju płaskiego ziarna podano w tabeli 7.2 i uzyskany wynik jednoznacznie wskazuje na zmniejszanie się wielkości ziarna wraz ze zmniejszaniem wielkości komórek. To zróżnicowanie szczegółowo charakteryzuje wykres słupkowy przedstawiający udział powierzchniowy ziaren mieszczących się w 6 klasach wielkości (Rys. 7.5.).

W kompozycie piany węglowej 10 ppi – czysty magnez dominują ziarna z zakresu 0,1 – 1 mm² (100000 – 1000000 μm²), których udział powierzchniowy wynosi powyżej 70%. Ziarna większe od 1 mm² to zaledwie 5%, zaś pozostałe ziarna charakteryzują się średnim przekrojem płaskim w zakresie 10000 – 100000 μm². Zastosowanie piany 20 ppi dla tej samej osnowy

zmniejsza udział powierzchniowy ziaren z zakresu $0,1 - 1 \text{ mm}^2$ do ok. 20%, jednocześnie zwiększając udział ziaren z przedziału $10000 - 100000 \text{ }\mu\text{m}^2$ niemal trzykrotnie w porównaniu do piany 10 ppi. Udział ziaren powyżej 1 mm^2 spada do poziomu ok. 1%, a pozostałe ziarna (ok. 15%) mieszczą się w zakresie $1000 - 10000 \text{ }\mu\text{m}^2$. Aplikacja jako zbrojenia piany 45 ppi powoduje znaczące zmniejszenie udziału ziaren powyżej 1 mm^2 do poziomu ok. 4% jak również wzrost udziału ziaren z zakresu $10000 - 100000 \text{ }\mu\text{m}^2$ o 15% w porównaniu do piany 20 ppi. Pojawia się nieznaczny udział (ok. 4%) ziaren z zakresu $100 - 1000 \text{ }\mu\text{m}^2$. Zastosowanie piany o wielkości porów 100 ppi dwukrotnie zmniejsza udział ziaren z zakresu $10000 - 100000 \text{ }\mu\text{m}^2$, powodując jednocześnie czterokrotny wzrost ziaren z zakresu $1000 - 10000 \text{ }\mu\text{m}^2$, w porównaniu do kompozytów zbrojonych pianami 20 ppi i 45 ppi.



Rys. 7.5. Rozkład pola powierzchni przekroju płaskiego ziarna w kompozytach piany węglowej – magnez uzyskanych metodą infiltracji ciśnieniowej, zbrojonych pianami węglowymi o odmiennej geometrii

Wykazany wpływ wielkości komórek piany węglowej na wielkość ziarna magnezu polegający na jej zmniejszaniu wraz ze zmniejszaniem komórek spowodowany jest następującymi czynnikami:

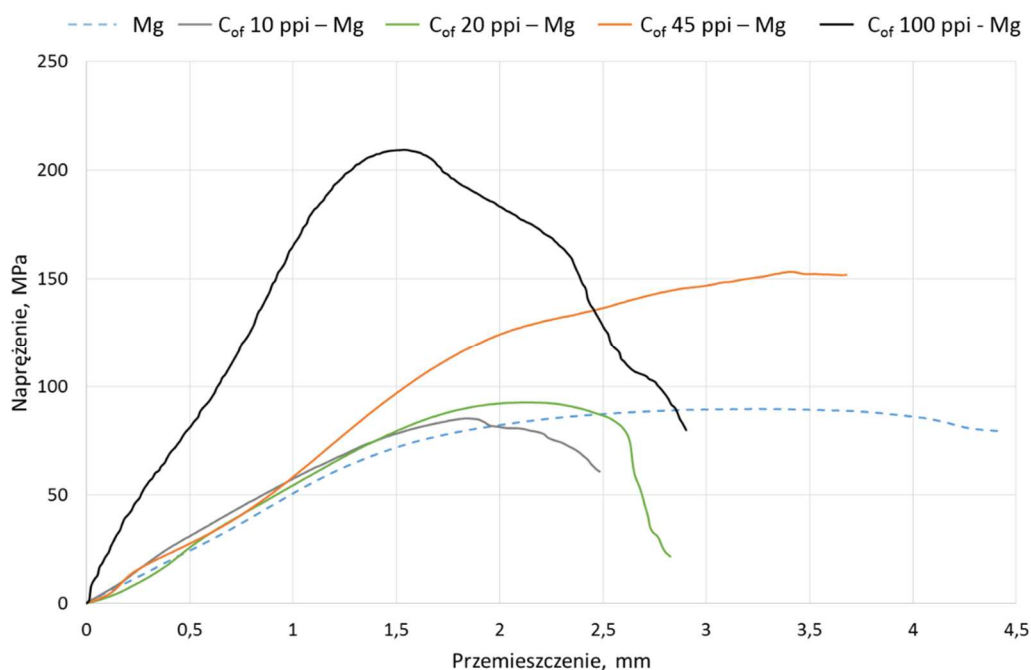
- szkielet węglowy skuteczniej odprowadza ciepło z mniejszej objętości;
- szkielet węglowy stanowi barierę wzrostu ziaren, jak i miejsce zarodkowania heterogenicznego.

7.2. Właściwości mechaniczne

Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie i przykładowe krzywe naprężenie – przemieszczenie zamieszczono odpowiednio w tabeli 7.3 i na rysunku 7.6.

Tab. 7.3. Wytrzymałość na ściskanie i trójpunktowe zginanie kompozytów z osnową z czystego magnezu zbrojonych pianami węglowymi o różnej wielkości komórek uzyskanych technologią infiltracji ciśnieniowej

Material	Wytrzymałość na ściskanie, R_s , MPa	Wytrzymałość na zginanie, R_g , MPa
czysty magnez	$86,1 \pm 10,2$	$182,1 \pm 5,1$
C _{of} 10 ppi - Mg	$88,6 \pm 4,6$	$108,2 \pm 2,9$
C _{of} 20 ppi - Mg	$91,4 \pm 1,9$	$118,1 \pm 3,2$
C _{of} 45 ppi - Mg	$121,5 \pm 7,4$	$124,4 \pm 2,8$
C _{of} 100 ppi - Mg	$199,3 \pm 14,2$	$129,1 \pm 4,9$

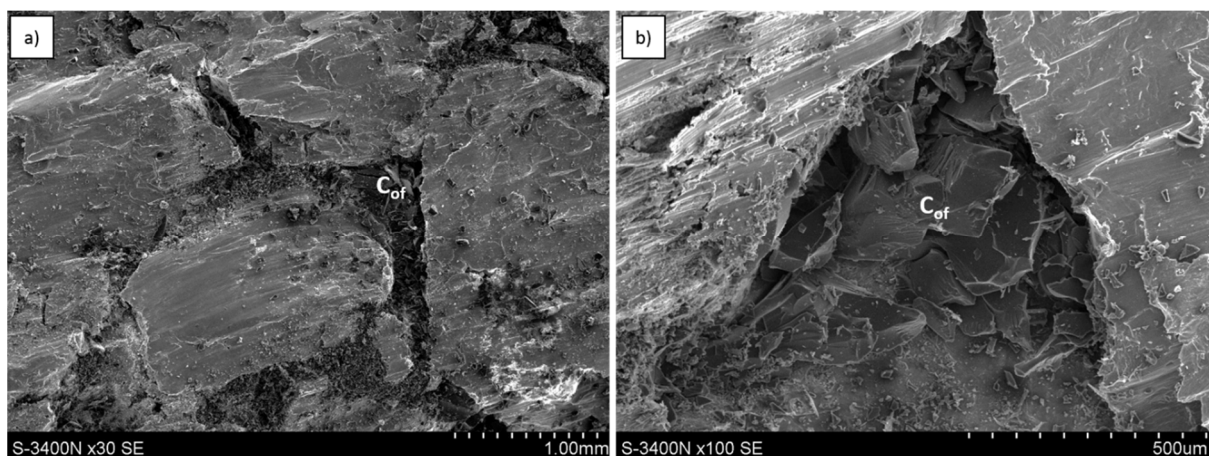


Rys. 7.6. Reprezentatywne krzywe naprężenie – przemieszczenie zarejestrowane podczas próby ściskania kompozytów z osnową z czystego magnezu zbrojonych pianami o porowatości 10 ppi, 20 ppi, 45 ppi i 100 ppi uzyskanych metodą infiltracji ciśnieniowej

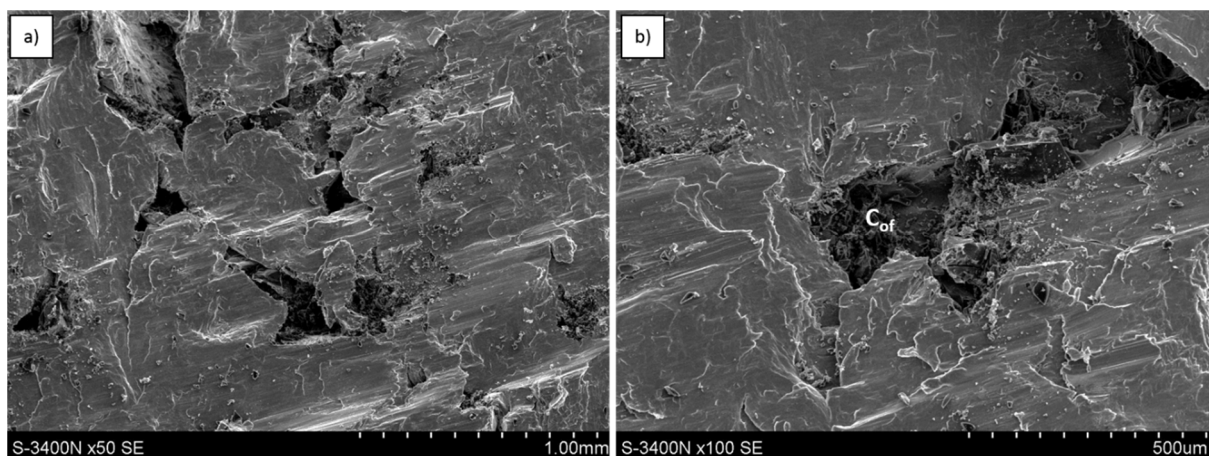
Obserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie spowodowane obecnością zbrojenia piany węglowej, jednak efekty były zróżnicowane w zależności od wielkości porów. Dla piany o największych porach (10 ppi) wzrost wytrzymałości na ściskanie był nieznaczny – 3% w porównaniu z materiałem osnowy. Zbrojenie o dwukrotnie mniejszych porach (20 ppi) spowodowało wzrost odpowiednio o 6%, aplikacja pian 45 ppi i 100 ppi zwiększyła wytrzymałość na ściskanie odpowiednio o 41% i 132% (Tab. 7.3).

Taki wzrost wytrzymałości można tłumaczyć dwiema równocześnie występującymi zmianami mikrostruktury – zwiększeniem częstości występowania sztywnej fazy węglowej ze wzrostem ppi oraz rozdrobnieniem ziarna osnowy, np. w kompozycie zbrojonym pianą 100 ppi ziarno osnowy magnezowej było 10 razy mniejsze niż w kompozycie zbrojonym pianą 45 ppi (Tab. 7.2). Inna różnica spowodowana obecnością piany w osnowie magnezowej to zmiana kąta nachylenia krzywej, który rośnie wraz ze zmniejszeniem wielkości komórek, co wskazuje na to że oprócz wzrostu wytrzymałości następuje wzrost sztywności.

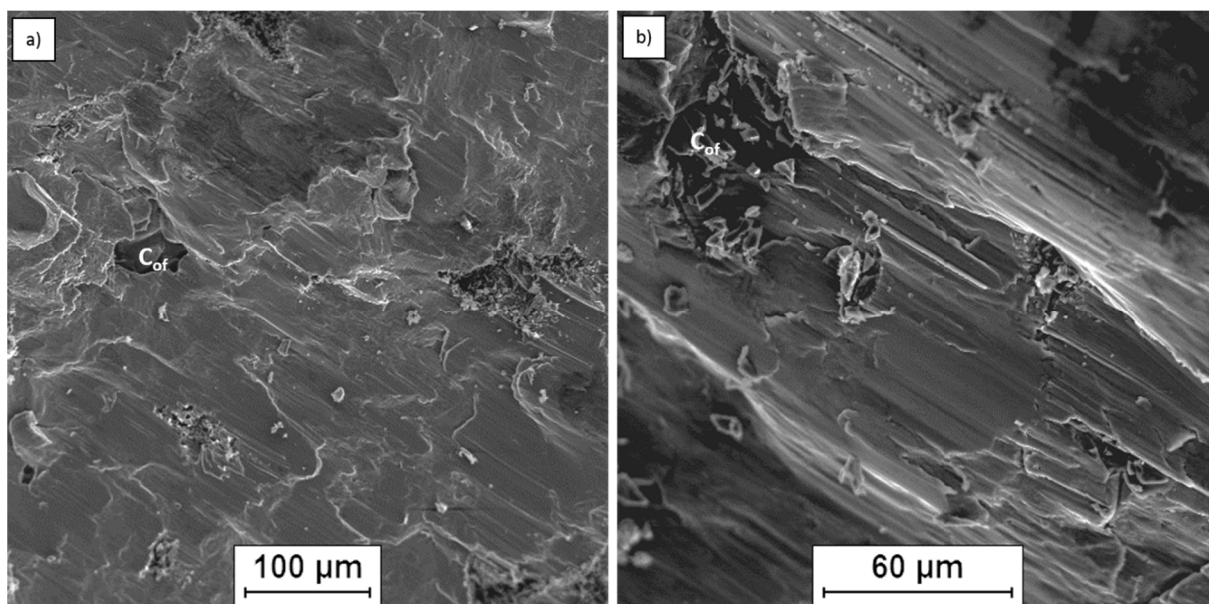
Wyniki obserwacji przełomów kompozytów po próbie ściskania przedstawiono na rysunkach 6.6 i 7.7 – 7.9, które ujawniły cechę wspólną badanych materiałów – obecność pasm ścinania w osnowie oraz różnice dotyczące dekohezji pian węglowych w zależności od wielkości komórek. W kompozytach z C_{of} 10 ppi i C_{of} 20 ppi pierwotna struktura komórkowa zostaje zachowana, a piana ulega spękaniu i częściowemu rozdrobnieniu. W kompozytach z C_{of} 45 ppi i C_{of} 100 ppi rozdrobnienie piany jest bardziej intensywne i odtworzenie układu komórkowego wynikającego z pierwotnej struktury piany jest ograniczone lub niemożliwe (C_{of} 100 ppi), gdyż podczas dekohezji następowało intensywne przemieszczenie rozdrobnionych fragmentów pian. Zaobserwowane na przełomach zmiany mikromechanizmów niszczenia tłumaczy bezpośredni wkład piany otwartokomórkowej we wzrost wytrzymałości i sztywności ze zmniejszaniem wielkości komórek. Taka ich morfologia, przy takim samym udziale objętościowym zwiększa energię pochłanianą podczas zniszczenia dzięki intensywniejszemu rozdrabnianiu.



Rys. 7.7. Mikrofotografie SEM przełomów po próbie ściskania kompozytu C_{of} 20 ppi – magnez uzyskanego metodą infiltracji ciśnieniowej



Rys. 7.8. Mikrofotografie SEM przełamów po próbie ściskania kompozytu C_{of} 45 ppi – magnez uzyskany metodą infiltracji ciśnieniowej



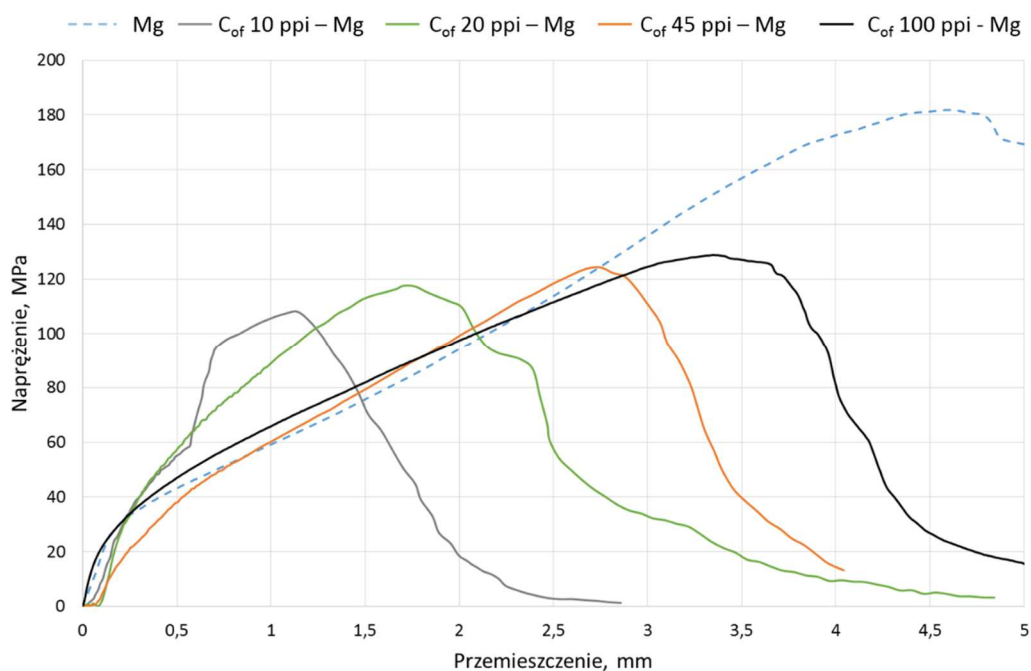
Rys. 7.9. Mikrofotografie SEM przełamów po próbie ściskania kompozytu C_{of} 100 ppi – magnez uzyskany metodą infiltracji ciśnieniowej

Przykłady krzywych uzyskanych podczas trójpunktowego zginania pokazano na rysunku 7.10. Wytrzymałość na zginanie wszystkich badanych kompozytów była mniejsza od referencyjnych próbek osnowy i odkształcenie przy którym następowała dekohezja kompozytu było wyraźnie mniejsze. Zaobserwowano wpływ geometrii piany węglowej na wytrzymałość na zginanie, która rosła ze zmniejszaniem się wielkości komórek. Wzrastało również odkształcenie po którym następowała dekohezja. Obserwowany efekt zmniejszenia wytrzymałości na trójpunktowe zginanie tłumaczą właściwości pian węglowych, które mają wyższą wytrzymałość na ściskanie niż na rozciąganie oraz słabą zdolność do odkształcenia

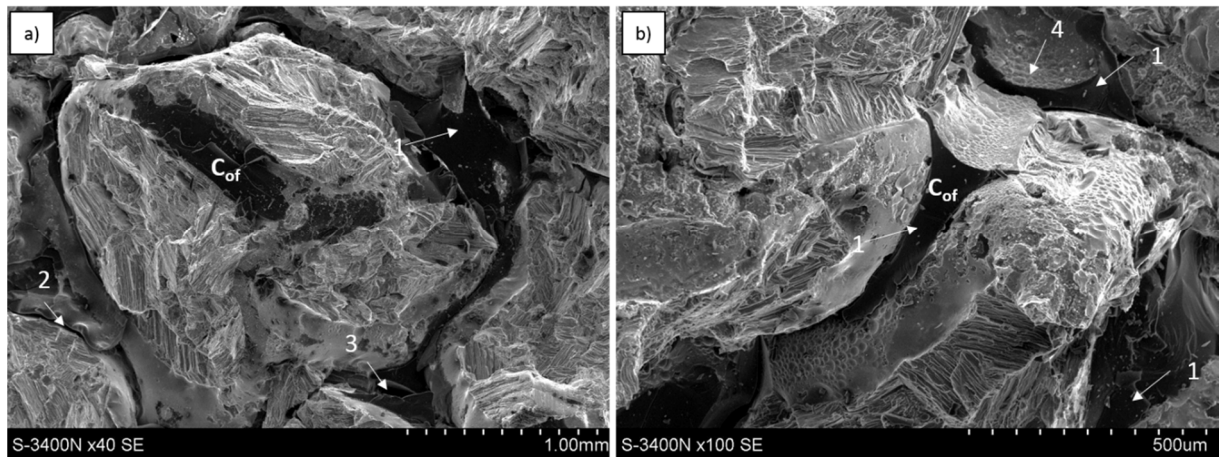
sprężystego i plastycznego. Obniża to wartości wytrzymałości na zginanie kompozytów, z uwagi na złożony stan naprężeń podczas zginania.

W makroskali próby trójpunktowego zginania kompozytów powodowały zniszczenie przez propagację pęknięcia od strefy rozciąganej, a stop referencyjny ulegał odkształceniu plastycznemu. Mikrostruktura przełomów analizowana w środkowej ich części różniła się znacznie od tych, które powstały w wyniku testów ściskania.

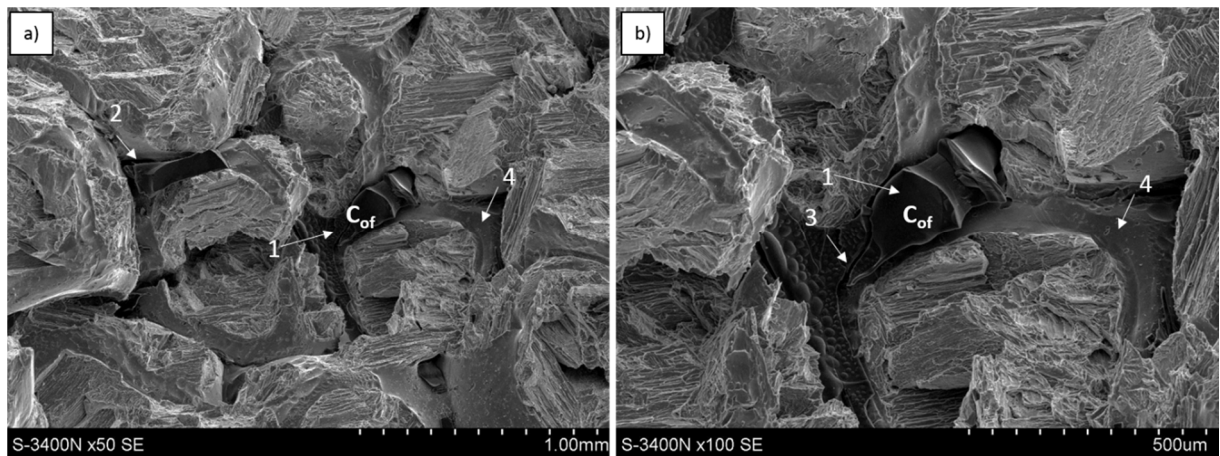
Mikrofotografie SEM strefy środkowej przełomów próbek po testach zginania (Rys. 6.9 i 7.11 – 7.13) ujawniły pierwotną strukturę komórkową piany węglowej bez dodatkowej fragmentacji we wszystkich badanych kompozytach oraz pasma ścinania w osnowie, które były różnie ukierunkowane, jednak wraz ze wzrostem wartości ppi pojawiała się orientacja dominująca. W strefie ściskanej obciążenia przenoszone są zarówno przez osnowę, jak i pianę węglową, zaś w strefie rozciąganej, gdzie inicjuje się dekohezja kompozytu, następuje pęknięcie piany oraz ukierunkowanie pasm ścinania w osnowie.



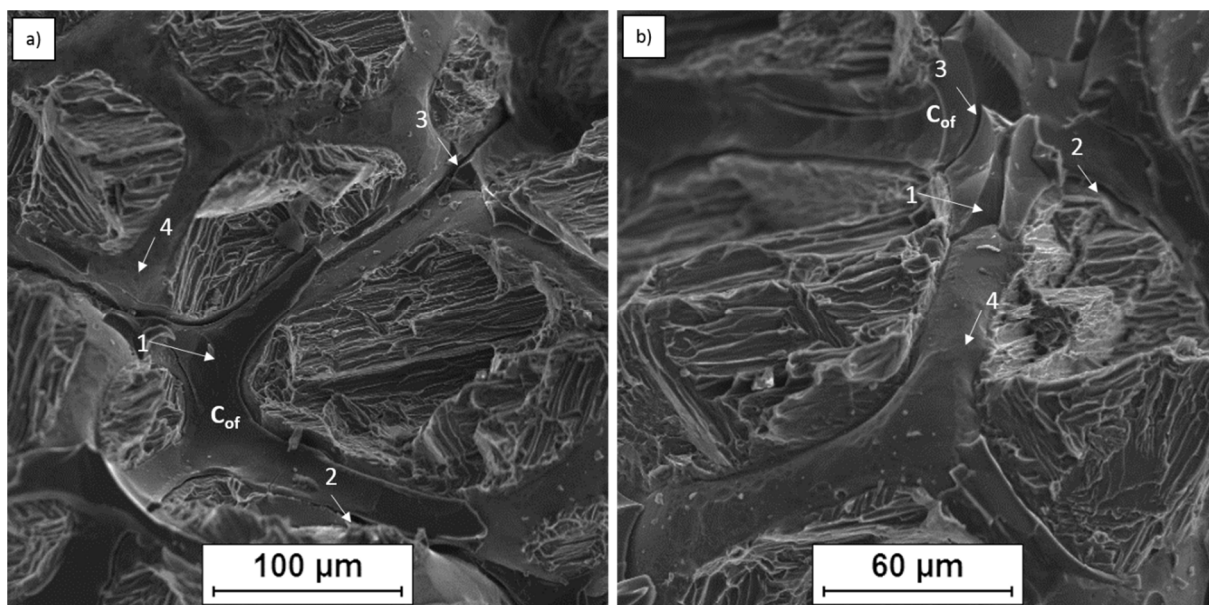
Rys. 7.10. Reprezentatywne krzywe naprężenie – przemieszczenie zarejestrowane podczas próby trójpunktowego zginania kompozytów z osnową z czystego magnezu zbrojonych pianami o porowatości 10 ppi, 20 ppi, 45 ppi i 100 ppi uzyskanych metodą infiltracji ciśnieniowej



Rys. 7.11. Mikrofotografie SEM przełomów po próbie trójpunktowego zginania kompozytu C_{of} 20 ppi – magnez uzyskanego metodą infiltracji ciśnieniowej; 1 – powierzchnia piany powstała podczas dekohezji, 2 – odspojenie piany od osnowy, 3 – pęknięcie wtórne w pianie, 4 – powierzchnia osnowy po odspojeniu piany, w osnowie pasma ścinania



Rys. 7.12. Mikrofotografie SEM przełomów po próbie trójpunktowego zginania kompozytu C_{of} 45 ppi – magnez uzyskanego metodą infiltracji ciśnieniowej; 1 – powierzchnia piany powstała w wyniku dekohezji, 2 – odspojenie piany od osnowy, 3 – pęknięcie wtórne w pianie, 4 – powierzchnia osnowy po odspojeniu piany, w osnowie pasma ścinania



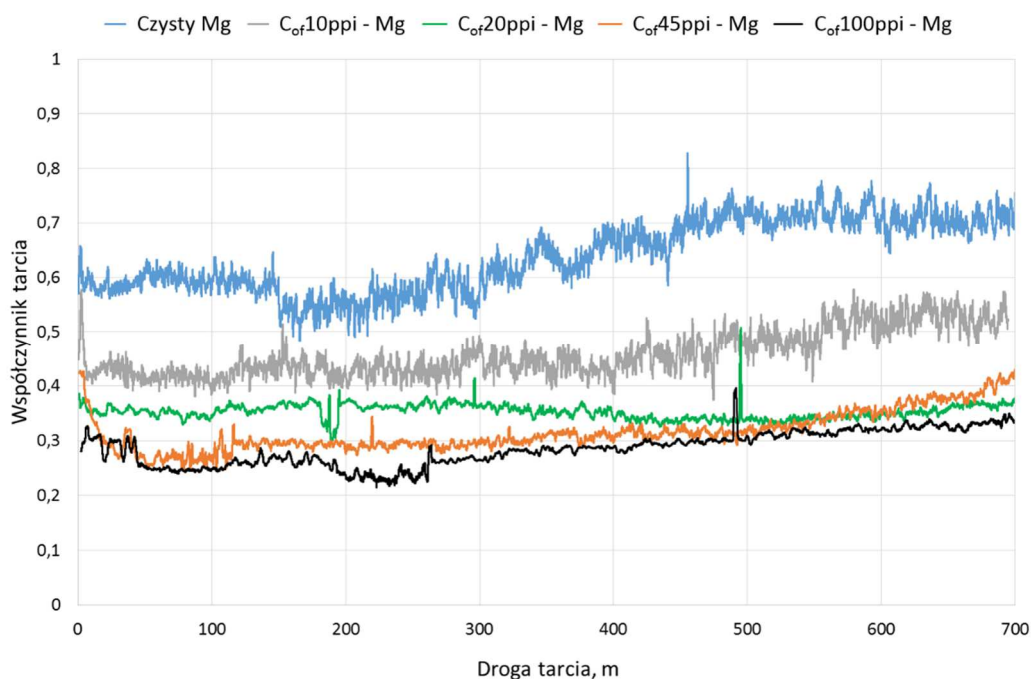
Rys. 7.13. Mikrografie SEM przelomów po próbie trójpunktowego zginania kompozytu C_{of} 100 ppi – magnez uzyskanego metodą infiltracji ciśnieniowej, metal z pasmami ścinania wypełnia komórki piany; 1 – powierzchnia piany powstała w wyniku dekohezji, 2 – odspojenie piany od osnowy, 3 – pęknięcie wtórne w pianie, 4 – powierzchnia piany po odspojeniu od osnowy, w osnowie pasma ścinania

7.3. Właściwości tribologiczne

Wyniki badań tribologicznych umożliwiające analizę wpływu morfologii komórek piany przedstawiono w tabeli 7.4 i na rysunku 7.14.

Tab. 7.4. Właściwości tribologiczne kompozytów z osnową z czystego magnezu zbrojonych pianami węglowymi o różnej wielkości komórek uzyskanych technologią infiltracji ciśnieniowej

Materiał	Średni współczynnik tarcia, μ	Ubytek masy próbki, Δm , mg	Ubytek masy przeciwpróbki, Δm , mg
czysty magnez	$0,64 \pm 0,16$	$9,80 \pm 0,7$	$1,30 \pm 0,3$
C_{of} 10 ppi - Mg	$0,46 \pm 0,08$	$7,11 \pm 0,6$	$0,53 \pm 0,1$
C_{of} 20 ppi - Mg	$0,35 \pm 0,02$	$11,78 \pm 0,5$	$0,50 \pm 0,1$
C_{of} 45 ppi - Mg	$0,32 \pm 0,04$	$10,76 \pm 0,5$	$0,34 \pm 0,1$
C_{of} 100 ppi - Mg	$0,29 \pm 0,04$	$10,37 \pm 0,4$	$0,06 \pm 0,0$



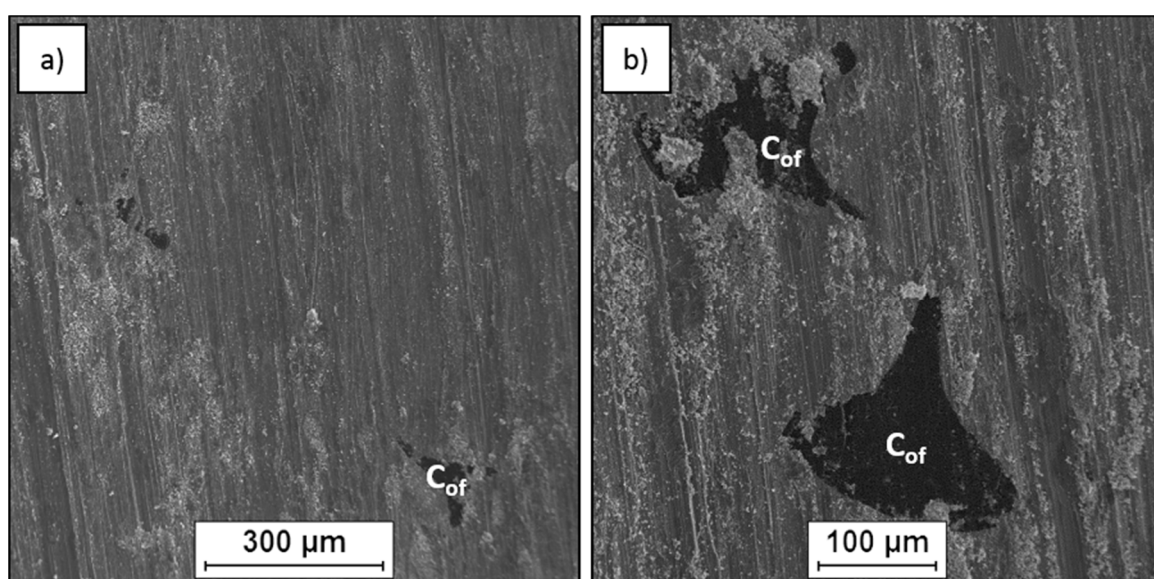
Rys. 7.14. Reprezentatywne krzywe przedstawiające zmiany współczynnika tarcia w funkcji drogi tarcia wyznaczone w warunkach tarcia suchego przy obciążeniu 5N i prędkości 0,1m/s dla czystego magnezu i kompozytów na jego osnowie zbrojonych pianami węglowymi o różnej wielkości komórek

Współczynnik tarcia wszystkich badanych kompozytów był mniejszy od czystego magnezu i obserwowano tendencję obniżania jego wartości wraz ze zmniejszaniem wielkości komórek oraz stabilizację jego wartości. Zużycie kompozytów było podobne lub nieco mniejsze od próbki referencyjnej (za wyjątkiem C_{of} 10 ppi – Mg), natomiast zużycie przeciwpróbki znacząco malało ze zmniejszaniem wielkości komórek piany.

Analiza mikroskopowa SEM powierzchni śladów wytarcia (Rys. 6.14 i 7.15 – 7.17) wskazuje, iż aplikacja piany węglowej, niezależnie od wielkości komórek, prowadzi do zmniejszenia intensywności bruzdowania. Ponadto wraz ze wzrostem liczby elementów węgla na jednostkę powierzchnię tarcia, co ma miejsce wraz ze wzrostem wartości ppi pianki, zaobserwowano wzrost udziału produktów tarcia w postaci aglomeratów na powierzchni próbki. W przypadku kompozytu zbrojonego pianką o porowatości 10 ppi oraz pianą 20 ppi zaobserwowano ograniczenie odkształcenia plastycznego osnowy i zjawiska delaminacji w porównaniu z materiałem referencyjnym (Rys. 6.12, 6.14 i 7.15). W kompozytach zbrojonych pianami 45 i 100 ppi nie odnotowano takiego zjawiska w badanych warunkach, co może być efektem obecności aglomeratów tlenkowo-węglowych stanowiących stałofazowy tribofilm (Rys. 7.16-7.17). Wpływ na ograniczenie odkształcenia plastycznego osnowy

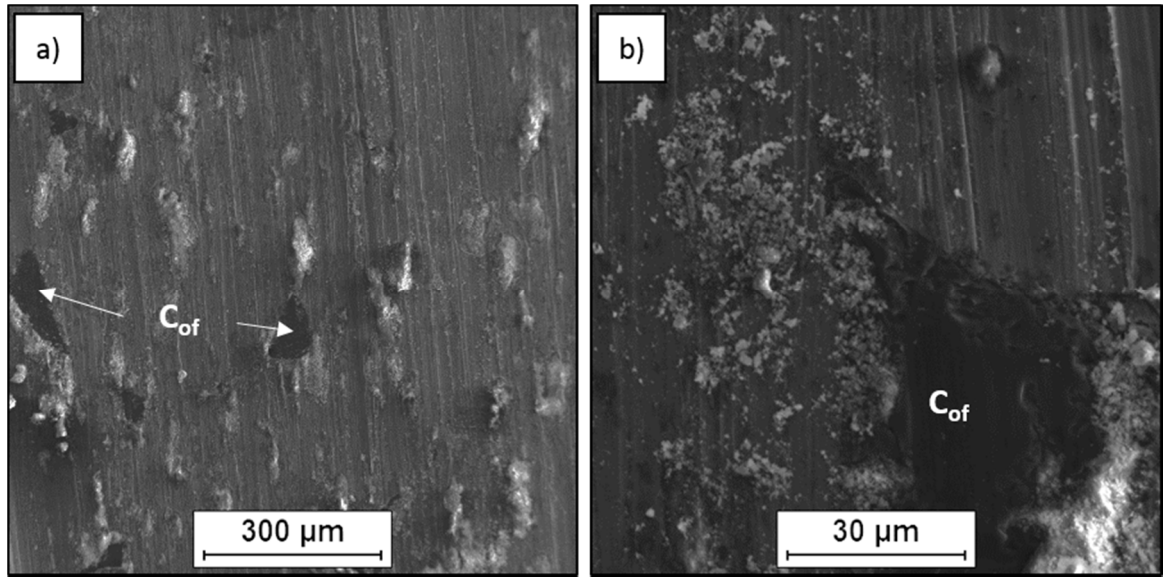
w zależności od zastosowanej piany, ma również jej umocnienie w wyniku zmniejszenia wielkości ziarna.

Kolejną cechą powierzchni powstałej po tarcii kompozytów piana węglowa – czysty technicznie magnez, w badanych warunkach tarcia tj. przy prędkości tarcia 0,1 m/s i obciążeniu trzpienia 5N, jest to że piana węglowa zachowuje swoje pierwotne położenie i zużywa się równomiernie. Nie zaobserwowano pęknięć w jej strukturze, ani na granicy rozdziału zbrojenie – osnowa, nieregularne ubytki były nieliczne (Rys. 7.17b). Wynika to z ciągłego, reaktywnego połączenia tlenkowego pomiędzy komponentami, którego mechanizm tworzenia opisano w rozdziale 6.

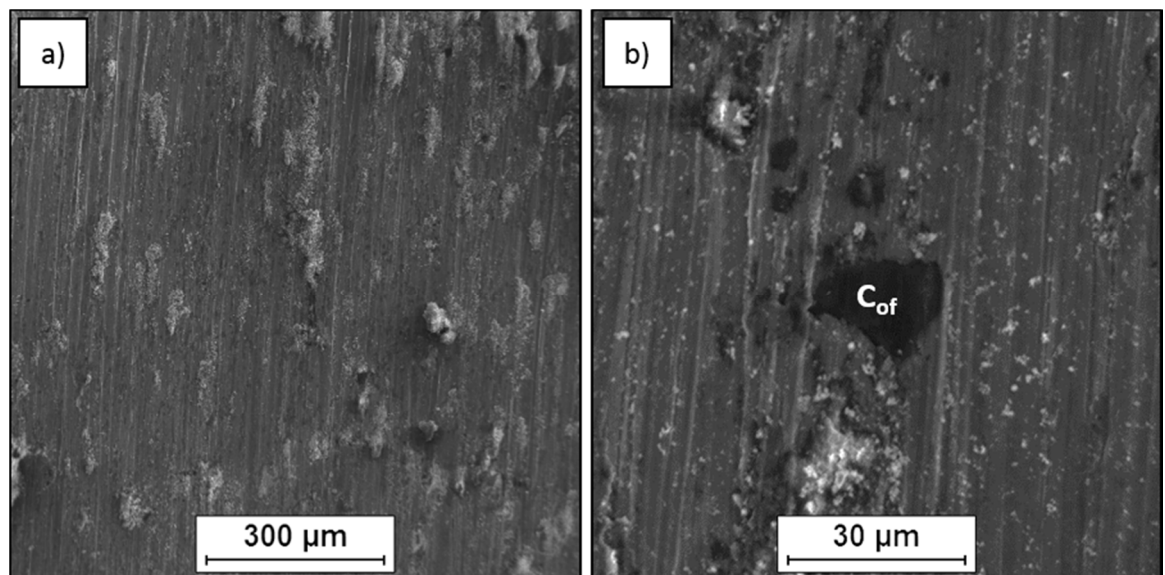


Rys. 7.15. Mikrofotografie SEM powierzchni kompozytu C_{of} 20 ppi – Mg infiltrowanego ciśnieniowo po badaniach tribologicznych w warunkach tarcia suchego

Uzyskane wyniki badań porównawczych wykazały wpływ wielkości komórek piany węglowej na właściwości kompozytu z osnową z czystego magnezu przy zachowaniu podobnego udziału objętościowego. Zdecydowanie korzystniejsze właściwości uzyskuje się dzięki zastosowaniu pian o mniejszych komórkach, co powoduje zmianę mikromechanizmów dekohezji i zużycia tribologicznego oraz zmianę właściwości osnowy poprzez rozdrobnienie jej ziarna.



Rys. 7.16. Mikrofotografie SEM powierzchni kompozytu C_{of} 45 ppi – Mg infiltrowanego ciśnieniowo po badaniach tribologicznych w warunkach tarcia suchego



Rys. 7.17. Mikrofotografie SEM powierzchni kompozytu C_{of} 100 ppi– Mg infiltrowanego ciśnieniowo po badaniach tribologicznych w warunkach tarcia suchego

8. Efekty zastosowania stopów AZ31 i RZ5 w kompozytach zbrojonych otwartokomórkową pianą węglową infiltrowanych ciśnieniowo

Osnowa w kompozytach stanowi integralny składnik, a zatem jej skład odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu struktury i właściwości produktu finalnego. Dotychczas zaprezentowane wyniki charakteryzujące kompozyty magnezowe z otwartokomórkową pianą węglową dotyczyły osnowy z czystego technicznie magnezu i było to celowe, aby ograniczyć analizę wpływu wyłącznie do czynnika technologicznego i makrostruktury piany. Po uzyskaniu wiedzy dotyczącej wpływu technologii (infiltracja grawitacyjna i ciśnieniowa) oraz roli wielkości komórek piany w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu badania rozszerzono, zastępując osnowę z czystego magnezu jego komercyjnymi stopami odlewniczymi AZ31 i RZ5, przy zachowaniu tych samych warunków infiltracji (690°C). Aplikacja jako osnowy stopów zamiast czystego metalu wynikała z tego, że mają one wyższe właściwości od czystego metalu i tym samym wnoszą je w ogólne właściwości kompozytu. Innym argumentem ich zastosowania były potencjalne aplikacje pian węglowych w warunkach przemysłowych, gdyż krajowy przemysł metalurgiczny ma opracowane procedury dla technologii znormalizowanych stopów magnezu.

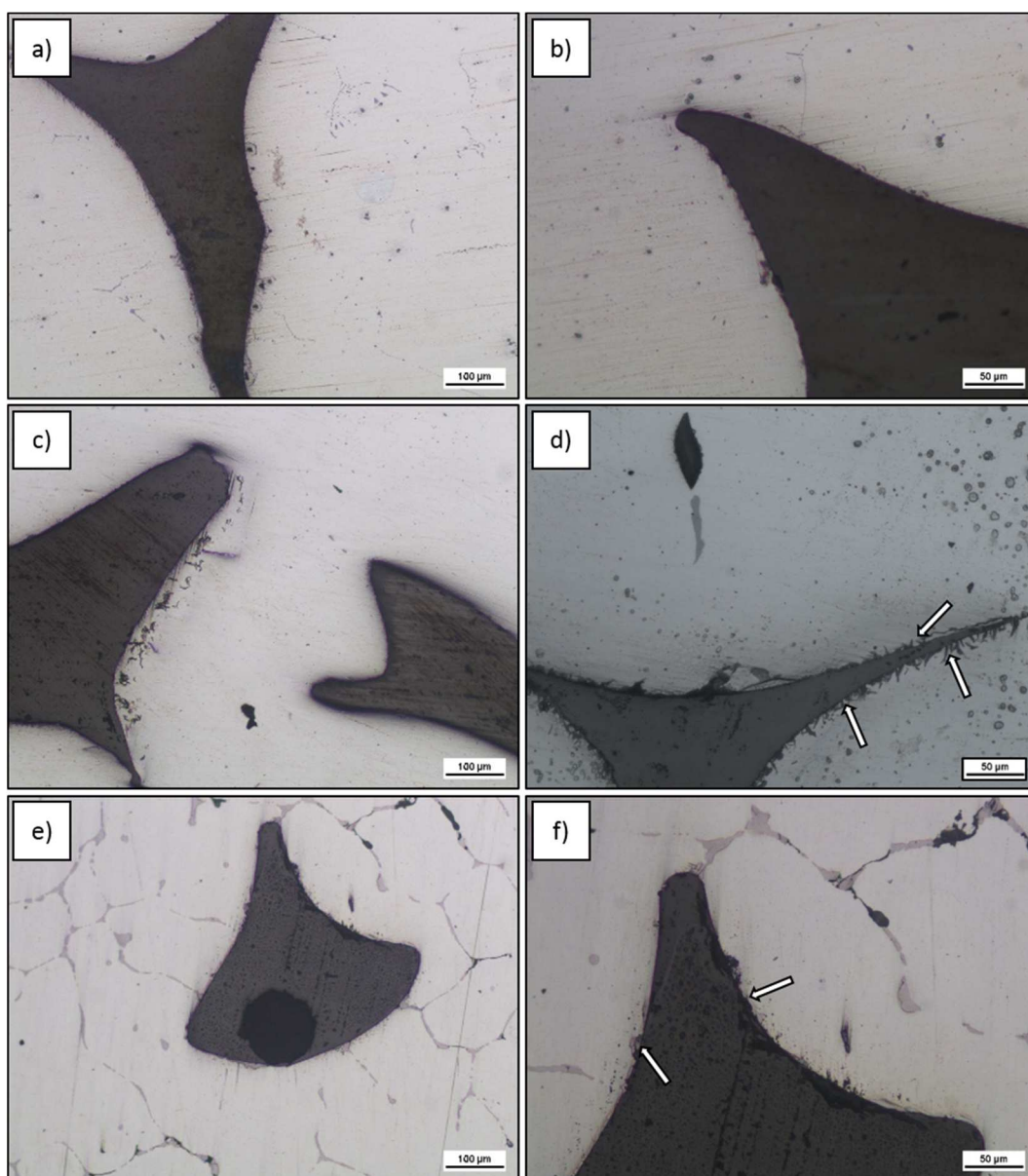
Natomiast wybór stopów o konkretnych składach wynikał z dotychczasowych doświadczeń technologicznych i poznawczych pracowników Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej dotyczących kompozytów typu C – Mg.

W niniejszym rozdziale zestawiono wyniki dla kompozytów z trzema typami osnowy – wcześniej badanej z czystego Mg jako materiału odniesienia oraz stopów AZ31 i RZ5. Przyjęto konwencję prezentacji wyników pogrupowanych dla materiałów z pianą o tej samej wielkości komórek i z różną osnową.

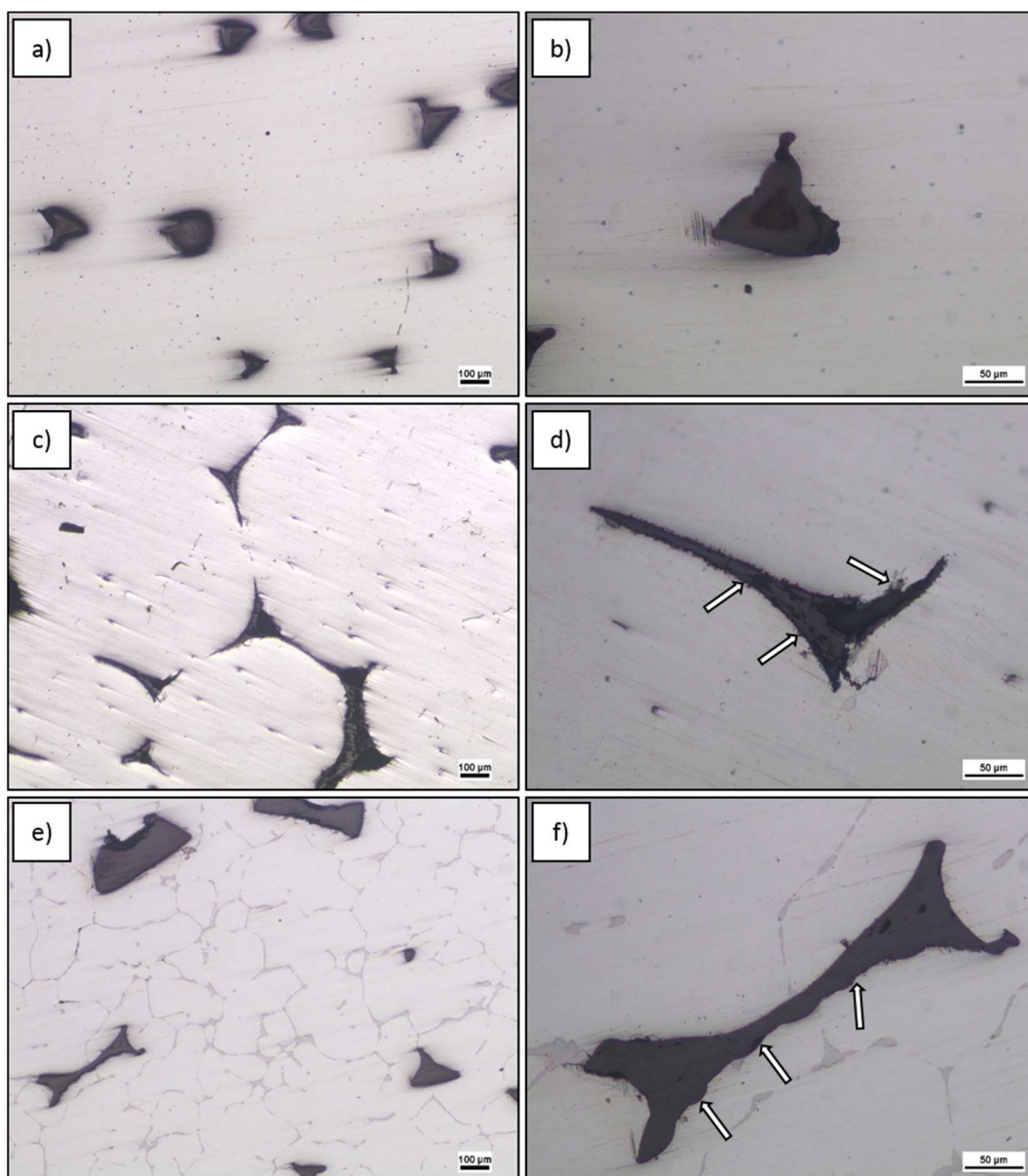
8.1. Mikrostruktura

Obrazy mikrostruktury uzyskane przy użyciu mikroskopu świetlnego kompozytów z pianami 20 ppi, 45 ppi i 100 ppi oraz trzema składami osnowy zamieszczono na rysunkach 8.1 – 8.3. Mikrostruktura kompozytów typu piana węglowa – magnez wykazuje wspólne cechy, niezależnie od zastosowanego stopu osnowy – głównymi jej składnikami są metaliczna osnowa magnezowa oraz elementy piany węglowej (ciemnoszare) i pory (czarne) [W4].

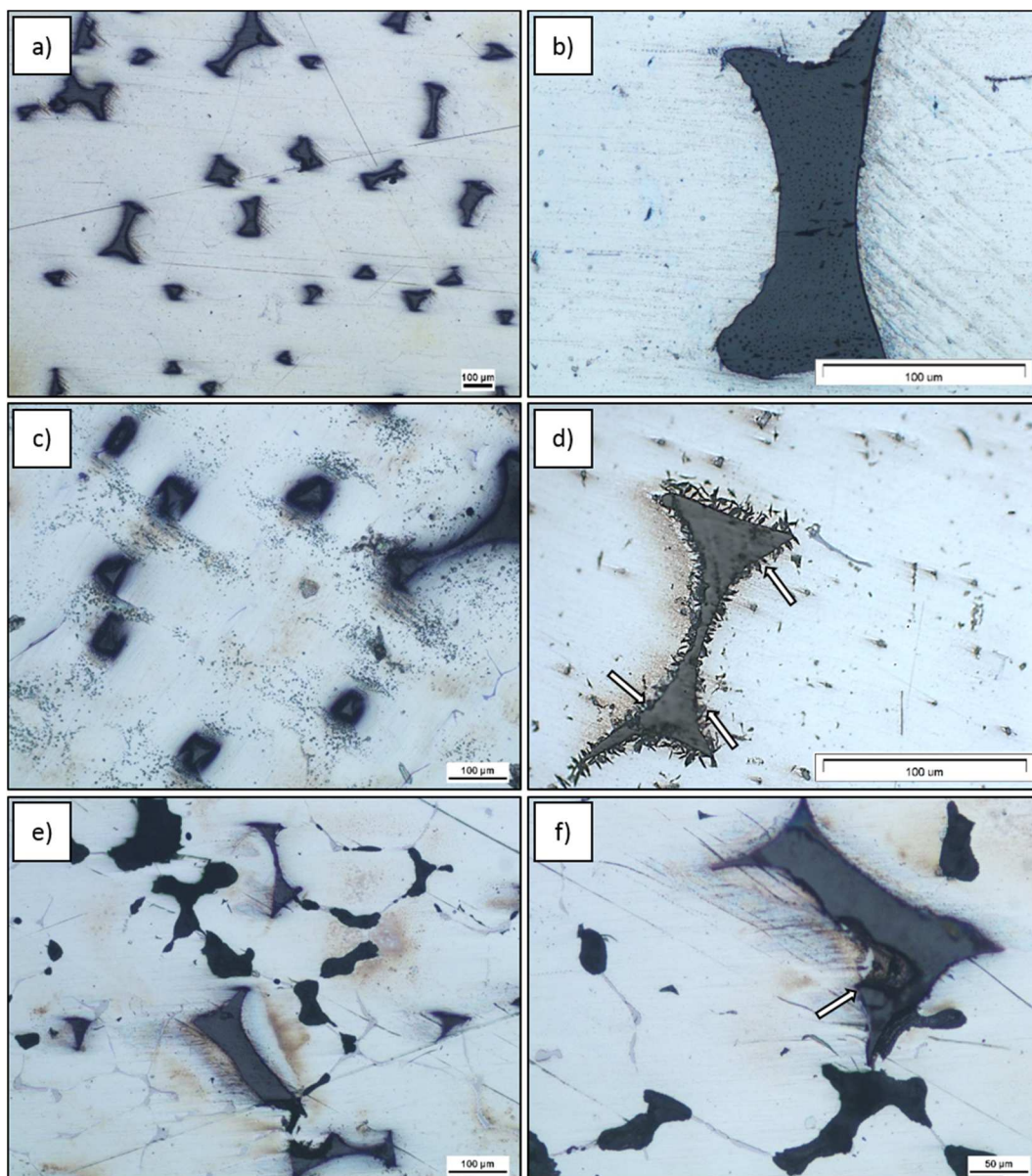
Przy wykorzystaniu mikroskopii optycznej na zglądach nietrawionych w osnowie z technicznie czystego magnezu ujawniono drobne zwarte wtrącenia wskazujące na obecność tlenków. W osnowie ze stopu AZ31 widoczne były drobne regularne fazy i dodatkowo przy granicy rozdziału z pianą fazy o różnej morfologii – iglaste i zwarte. W kompozytach na osnowie stopu RZ5 w strefie kontaktu z metalem nastąpiły uszkodzenia struktury piany węglowej. Efekt kumulacji zdyspergowanych faz na granicy rozdziału był również obserwowany w tym kompozycie, a na granicy ziaren roztworu stałego α -Mg występowały fazy międzymetaliczne (jasnoszare).



Rys. 8.1. Mikrofotografie LM kompozytów zbrojonych pianą węglową 20 ppi z różnymi osnowami: magnezową (a-b), ze stopu AZ31 (c-d) oraz ze stopu RZ5 (e-f)



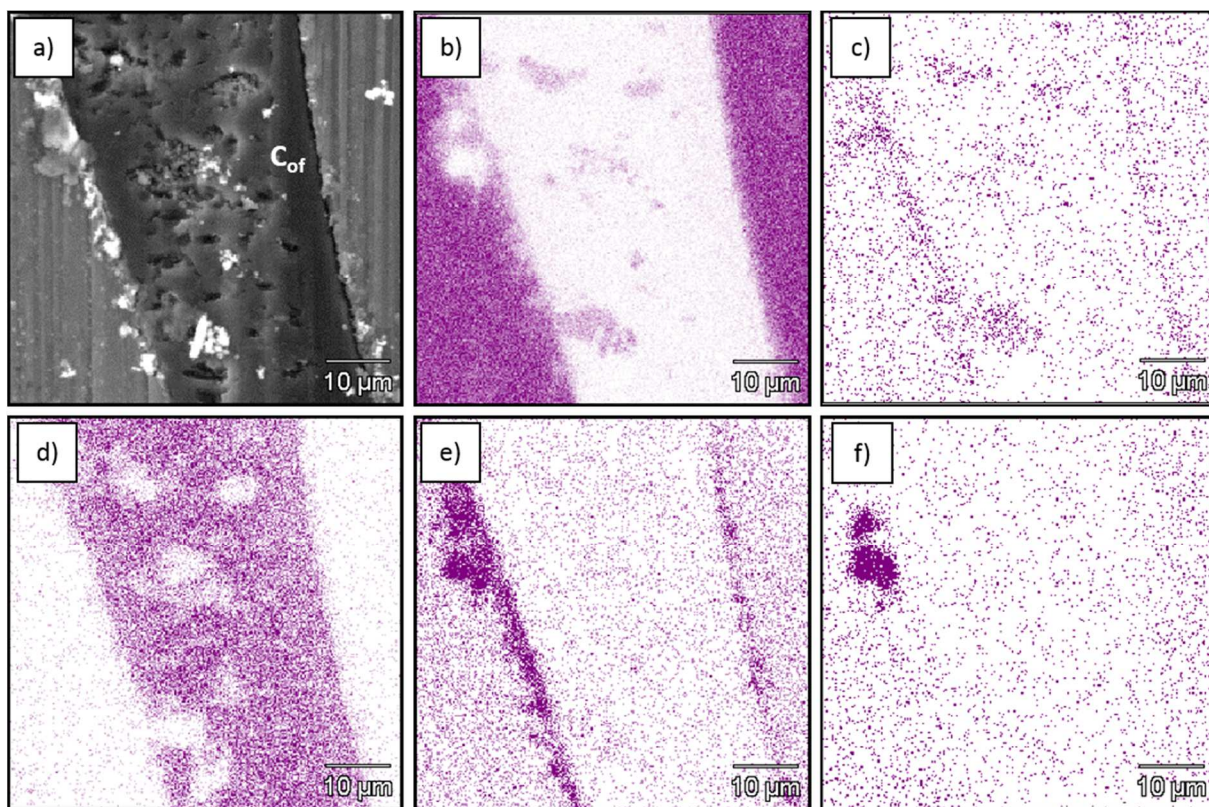
Rys. 8.2. Mikrofotografie LM kompozytów zbrojonych pianą węglową 45 ppi z różnymi osnowami: magnezową (a-b), ze stopu AZ31 (c-d) oraz ze stopu RZ5 (e-f);



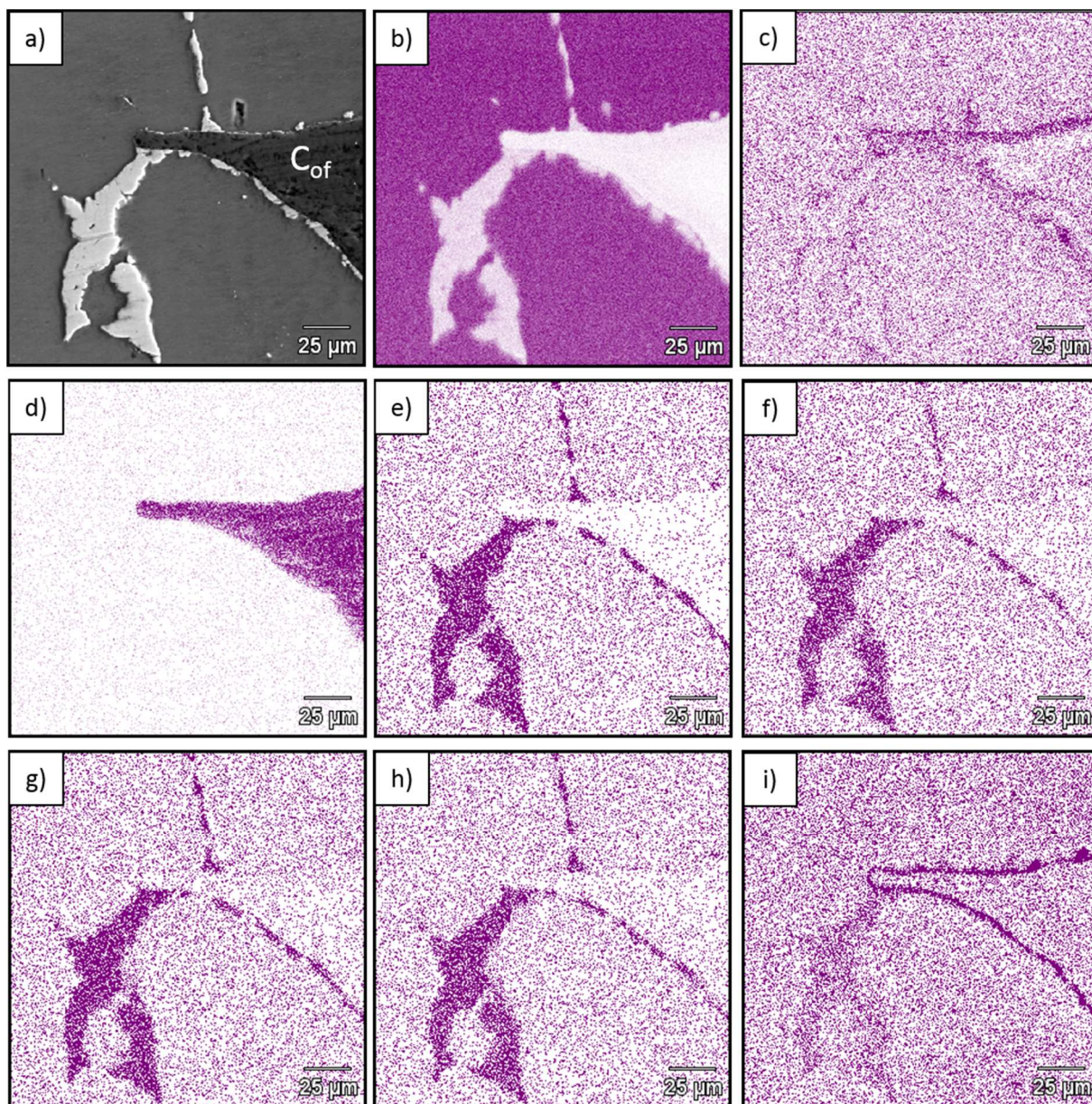
Rys. 8.3. Mikrofotografie LM kompozytów zbrojonych pianą węglową 100 ppi z różnymi osnowami: magnezową (a-b), ze stopu AZ31 (c-d) oraz ze stopu RZ5 (e-f)

Wyniki badań mikrostruktury metodą SEM + EDS przedstawiono na rysunkach 8.4-8.5. Przeprowadzona analiza mikrostruktury granicy rozdziału pozwoliła na zidentyfikowanie w kompozytach na osnowie stopu AZ31 faz zawierających aluminium, magnez, tlen oraz lokalnie węgiel (Rys. 8.4). Ponadto wykryto fazy międzymetaliczne z układu aluminium – mangan i aluminium – magnez [W4-W5]. W kompozytach na osnowie stopu RZ5 wykryto obecność faz międzymetalicznych typu $(Mg,Zn)_{12}RE$ w osnowie, jak i na granicy rozdziału [W6]. Ponadto wystąpiła segregacja cyrkonu wokół piany węglowej (Rys. 8.5). Obserwowane efekty są zgodne z doniesieniami literaturowymi [100] dotyczącymi zjawisk występujących w kompozytach magnezowych z dodatkami stopowymi aluminium,

pierwiastków ziem rzadkich i cyrkonu. Potwierdziły tlenkowy charakter połączenia wynikający z reakcji tlenu zaabsorbowanego przez pianę węglową oraz gromadzenie się faz międzymetalicznych i cyrkonu w pobliżu zbrojenia, co jest efektem zarówno heterogenicznego zarodkowania na powierzchni komponentu węglowego jak i przemieszczania się frontu krystalizacji fazy α -Mg [43, 92, 100].



Rys. 8.4. Mikrofotografia SEM (a) połączenia piana - metal w kompozycje C_{of} 20 ppi – stop AZ31 wraz z mappingiem b) magnezu, c) tlenu, d) węgla, e) aluminium oraz f) manganu



Rys. 8.5. Mikrofotografia SEM (a) połączenia piany - metal w kompozycie C_{of} 20 ppi – stop RZ5 wraz z mappingiem b) magnezu, c) tlenu, d) węgla, e) cynku, f) lantanu, g) ceru, h) neodymu oraz i) cyrkonu [W6]

W tabeli 8.1 przedstawiono wyniki pomiarów gęstości pozornej, porowatości otwartej i mikrotwardości osnowy. Porowatość otwarta kompozytów z osnową ze stopu AZ31 i RZ5 dla tego samego typu piany jest większa w porównaniu z aplikacją w kompozycie czystego magnezu, co wskazuje na gorszą infiltrację tymi stopami odlewniczymi, przy czym dla każdej z zastosowanej osnowy najmniejszą porowatość uzyskano dla piany 45 ppi.

W kompozycie C_{of} – AZ31 wystąpił wzrost mikrotwardości osnowy ze zmniejszeniem komórek piany, obserwowany wcześniej w kompozytach C_{of} – Mg. W przypadku zastosowania osnowy ze stopu RZ5 efekt był inny. Mikrotwardość była wyraźnie mniejsza w porównaniu ze

stopem bazowym, wzrosła przy zmniejszeniu wielkości komórek z 20 ppi do 45 ppi, a następnie przy aplikacji piany 100 ppi malała. Można przyjąć, że w tym materiale na uzyskany wynik mają wpływ różne czynniki. Oprócz zmieniających się warunków krystalizacji spowodowanych obecnością piany występuje tu oddziaływanie fizykochemiczne metal-piana (obserwowane uszkodzenia piany) i efekty infiltracji są gorsze, przejawia się to relatywnie dużą porowatością, zwłaszcza kompozytu C_{of} 100 ppi – RZ5

Tab. 8.1. Gęstość pozorna, porowatość otwarta oraz mikrotwardość kompozytów piana węglowa – magnez z różnymi pianami i osnowami wytworzonych metodą infiltracji ciśnieniowej

Materiał	Gęstość pozorna, g/cm³	Porowatość otwarta, %	Mikrotwardość osnowy, HV_{0.2}
czysty magnez	1,74 ± 0,01	0,00 ± 0,00	31,19 ± 2,21
C_{of} 20ppi - Mg	1,70 ± 0,01	2,52 ± 0,11	44,82 ± 3,84
C_{of} 45ppi - Mg	1,69 ± 0,01	0,46 ± 0,01	51,81 ± 0,88
C_{of} 100ppi - Mg	1,71 ± 0,01	1,40 ± 0,05	58,76 ± 1,96
stop AZ31	1,77 ± 0,01	0,00 ± 0,00	50,31 ± 3,12
C_{of} 20ppi - AZ31	1,72 ± 0,01	3,81 ± 0,01	56,03 ± 3,22
C_{of} 45ppi - AZ31	1,73 ± 0,01	1,63 ± 0,02	61,53 ± 2,34
C_{of} 100ppi - AZ31	1,75 ± 0,01	2,45 ± 0,04	69,79 ± 4,08
stop RZ5	1,84 ± 0,01	0,00 ± 0,00	69,42 ± 6,66
C_{of} 20ppi - RZ5	1,76 ± 0,01	3,96 ± 0,08	55,12 ± 6,01
C_{of} 45ppi - RZ5	1,74 ± 0,01	1,33 ± 0,01	61,72 ± 6,72
C_{of} 100ppi - RZ5	1,70 ± 0,01	8,75 ± 0,04	57,02 ± 4,87

8.2. Właściwości mechaniczne

Wyniki badań właściwości mechanicznych wytworzonych metodą infiltracji ciśnieniowej kompozytów typu C_{of} – Mg przedstawiono w tabeli 8.2 oraz na rysunkach 8.6 – 8.21.

8.2.1. Wytrzymałość na ściskanie

Uzyskane wyniki badań wytrzymałości na ściskanie kompozytów C_{of} – AZ31 oraz C_{of} – RZ5 z pianami o różnej wielkości komórek, podobnie jak we wcześniej scharakteryzowanym kompozycie C_{of} – Mg, wykazały wzrost wytrzymałości wraz ze zmniejszeniem wielkości komórek, przy czym w tym wypadku efekt umocnienia w stosunku do osnowy nie był obserwowany w przypadku aplikacji piany o największej wielkości komórek – C_{of} 20 ppi. Wytrzymałość była większa od stopu osnowy w przypadku aplikacji piany C_{of} 45 ppi w obu stopach oraz piany C_{of} 100 ppi w kompozycie na osnowie stopu AZ31. Ponadto na wytrzymałość kompozytu zawierającego pianę o takiej samej wielkości miała wpływ wytrzymałość osnowy.

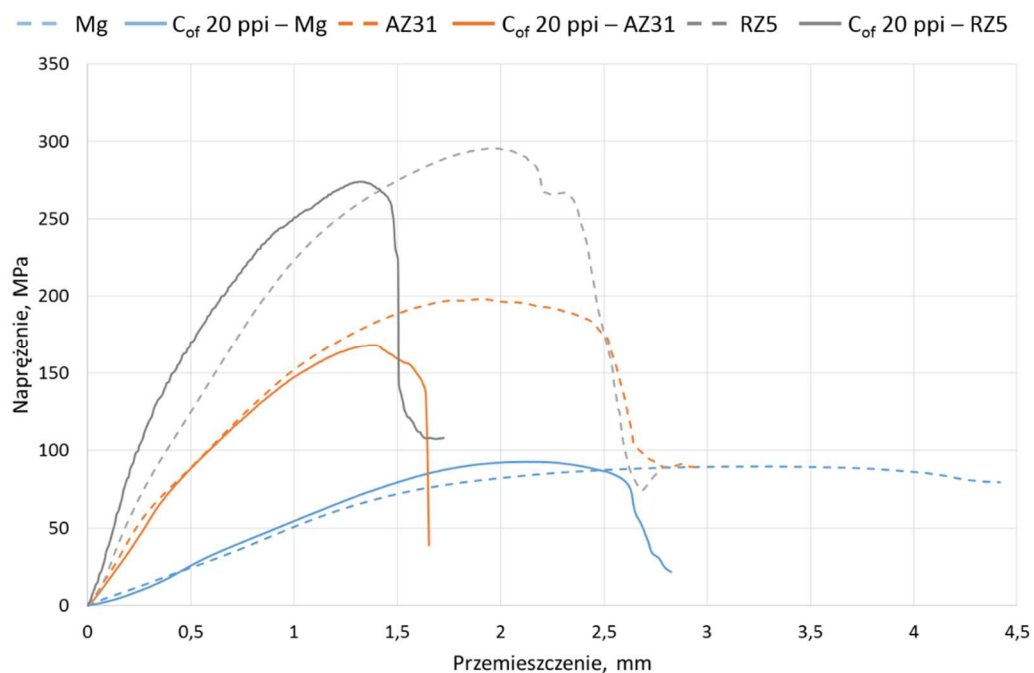
Pomiarów dla kompozytu C_{of} 100 ppi – RZ5 nie przeprowadzono ze względu na brak możliwości uzyskania próbki o wymaganych wymiarach, co wynikało z jej dużej porowatość.

Tab. 8.2. Wytrzymałość na ściskanie i trójpunktowe zginanie kompozytów zbrojonych pianami węglowymi o różnej geometrii uzyskanych metodą infiltracji ciśnieniowej

Materiał	Wytrzymałość na ściskanie, R_s, MPa	Wytrzymałość na zginanie, R_g, MPa
czysty magnez	86,1 ± 10,2	182,1 ± 5,1
C_{of} 20 ppi - Mg	91,4 ± 1,9	118,1 ± 3,2
C_{of} 45 ppi - Mg	121,5 ± 7,4	124,4 ± 2,8
C_{of} 100 ppi - Mg	199,3 ± 14,2	129,1 ± 4,9
stop AZ31	189,2 ± 13,0	309,0 ± 7,5
C_{of} 20 ppi - AZ31	178,8 ± 14,8	187,8 ± 4,3
C_{of} 45 ppi - AZ31	203,0 ± 18,9	220,4 ± 6,2
C_{of} 100 ppi - AZ31	260,8 ± 19,5	249,2 ± 7,3
stop RZ5	290,6 ± 6,3	351,7 ± 8,6
C_{of} 20 ppi - RZ5	266,5 ± 10,5	222,5 ± 8,5
C_{of} 45 ppi - RZ5	328,1 ± 8,1	259,6 ± 8,1

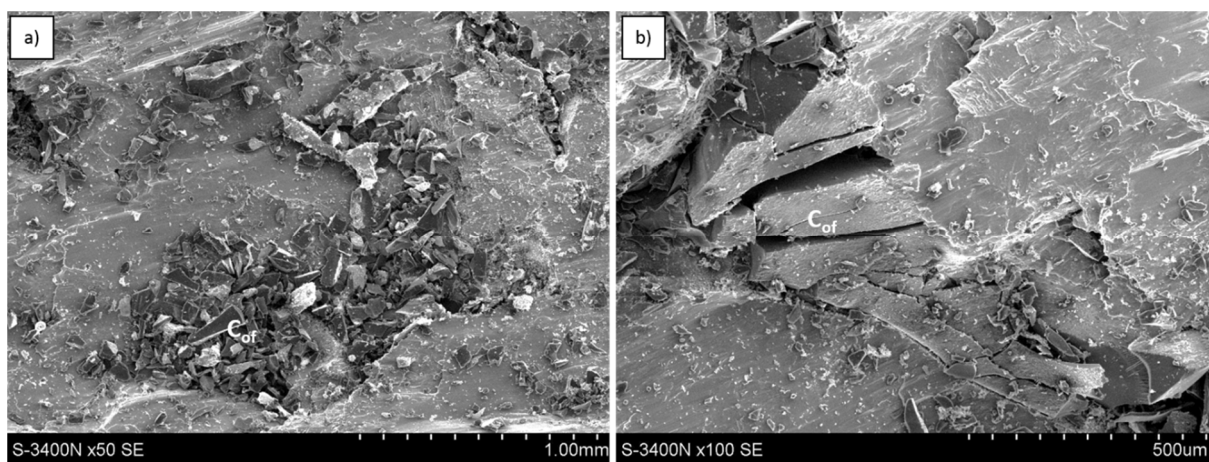
Kompozyty zbrojone pianą 20 ppi

Krzywe ściskania dla kompozytów zbrojonych pianą węglową o porowatości 20 ppi i referencyjnych stopów osnowy (Rys. 8.6) oprócz różnic w maksymalnym naprężeniu wykazują wzrost kąta nachylenia w przypadku aplikacji stopu RZ5, co świadczy o wzmoczeniu sztywności. Efekt ten jest słabszy dla osnowy z czystego Mg, a w przypadku stopu AZ31 nie występuje.

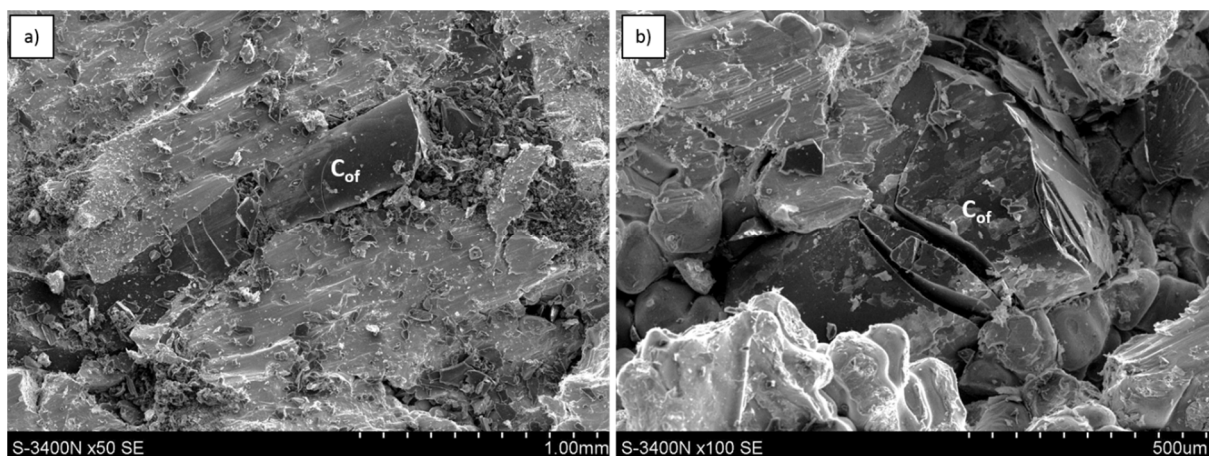


Rys. 8.6. Reprezentatywne krzywe napężenie – przemieszczenie zarejestrowane podczas próby ściskania dla kompozytów zbrojonych pianami 20 ppi i materiałów referencyjnych

Na przedstawionych na rysunkach 7.7, 8.7 i 8.8 przełamach próbek kompozytowych po testach ściskania zaobserwowano pasma ścinania w osnowie oraz znaczne niszczenie piany węglowej. Próbki referencyjne uległy odkształceniu plastycznemu i spęczeniu.



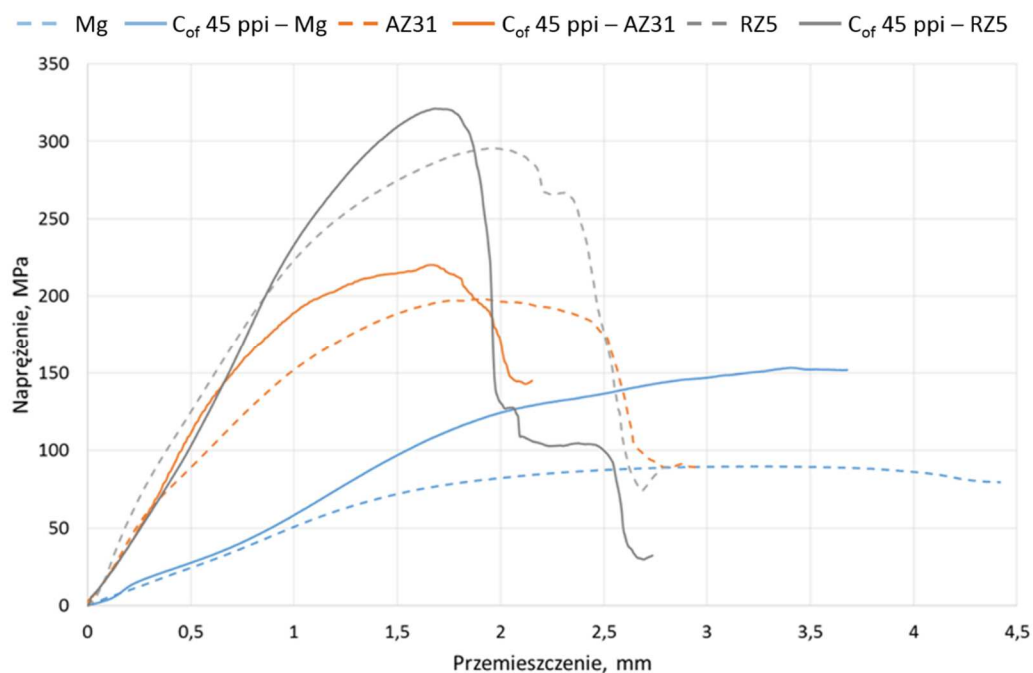
Rys. 8.7. Mikrofotografie SEM powierzchni przełamów po próbie ściskania kompozytu C_of 20 ppi – stop AZ31 wytworzonego metodą infiltracji ciśnieniowej



Rys. 8.8. Mikrofotografie SEM powierzchni przełomów po próbie ściskania kompozytu C_{of} 20 ppi – stop RZ5 utworzonego metodą infiltracji ciśnieniowej

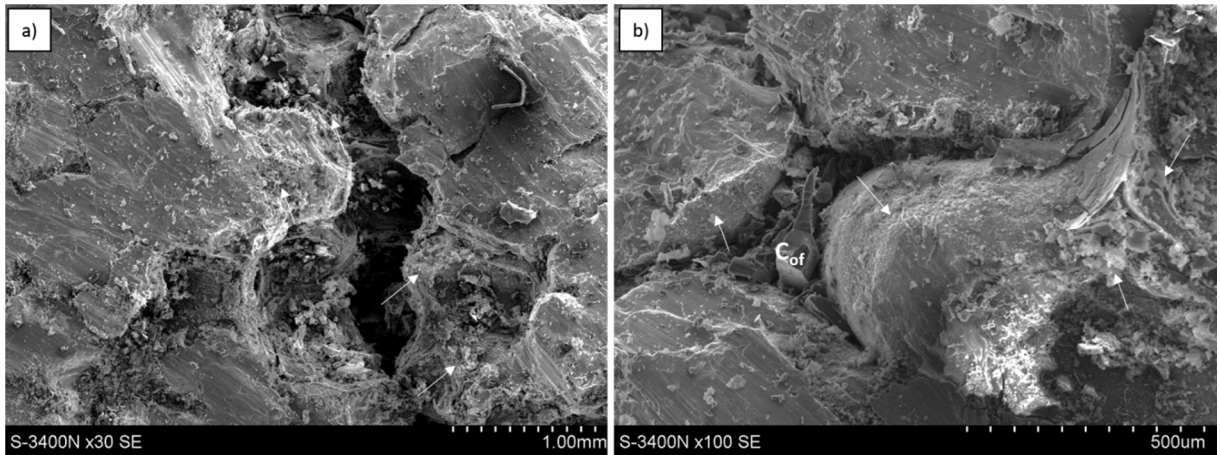
Kompozyty zbrojone pianą 45 ppi

Krzywe ściskania dla kompozytów zbrojonych pianą węglową o porowatości 45 ppi i referencyjnych stopów osnowy przedstawiono na rysunku 8.9. Widoczny jest wzrost wytrzymałości niezależnie od typu osnowy oraz wzrost kąta nachylenia w zakresie odkształceń sprężystych, co świadczy o zwiększeniu sztywności kompozytu w porównaniu do osnowy. Efekt ten jest bardziej widoczny dla kompozytu na osnowie stopu AZ31 oraz czystego magnezu. Największy wzrost wytrzymałości na ściskanie, w stosunku od materiału osnowy o 41% odnotowano dla kompozytu na osnowie czystego magnezu, dla stopu AZ31 o 7%, a w przypadku osnowy ze stopu RZ5 o 13%.

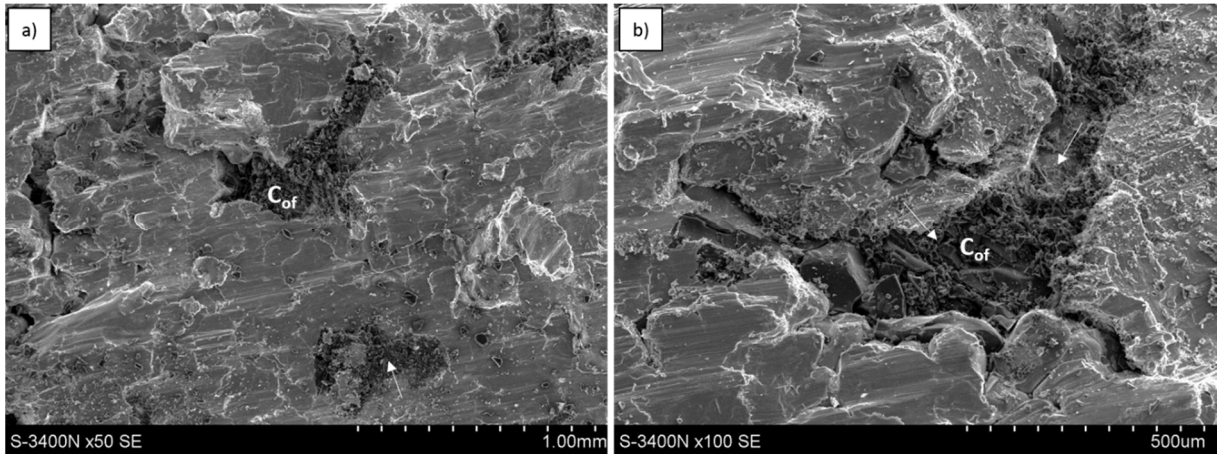


Rys. 8.9. Reprezentatywne krzywe napężenie – przemieszczenie zarejestrowane podczas próby ściskania dla kompozytów zbrojonych pianami 45 ppi i materiałów referencyjnych

Próba ściskania w makroskali, podobnie jak wcześniej, powodowała niszczenie próbek kompozytowych przez propagację pęknięć, niezależnie od składu chemicznego osnowy. Przełomy próbek kompozytowych po testach ściskania przedstawiono na rysunkach 7.8, 8.10 i 8.11. W materiale C_{of} 45 ppi – Mg zaobserwowano pasma ścinania w osnowie oraz niszczenie piany węglowej. W kompozycie na osnowie stopu AZ31 w komponencie metalowym występowały pasma ścinania oraz zdyspergowane kruche fazy, których koncentracja w strefie odspojenia osnowy od metalu na powierzchni obu komponentów była zwiększona (Rys. 8.10b). Przełom kompozytu C_{of} 45 ppi – RZ5 był podobny, ale koncentracja rozdrobnionych faz na powierzchni piany w strefie granicy rozdziału była szczególnie intensywna (Rys. 8.11b). Potwierdza to obserwowaną na przekrojach płaskich kumulację faz międzymetalicznych i cyrkonu w strefie granicy między komponentami, jak i jest zgodne z obserwowanymi powierzchniowymi mikrouszkodzeniami piany spowodowanymi oddziaływaniem ciekłego metalu (Rys. 8.3f i 8.6a).



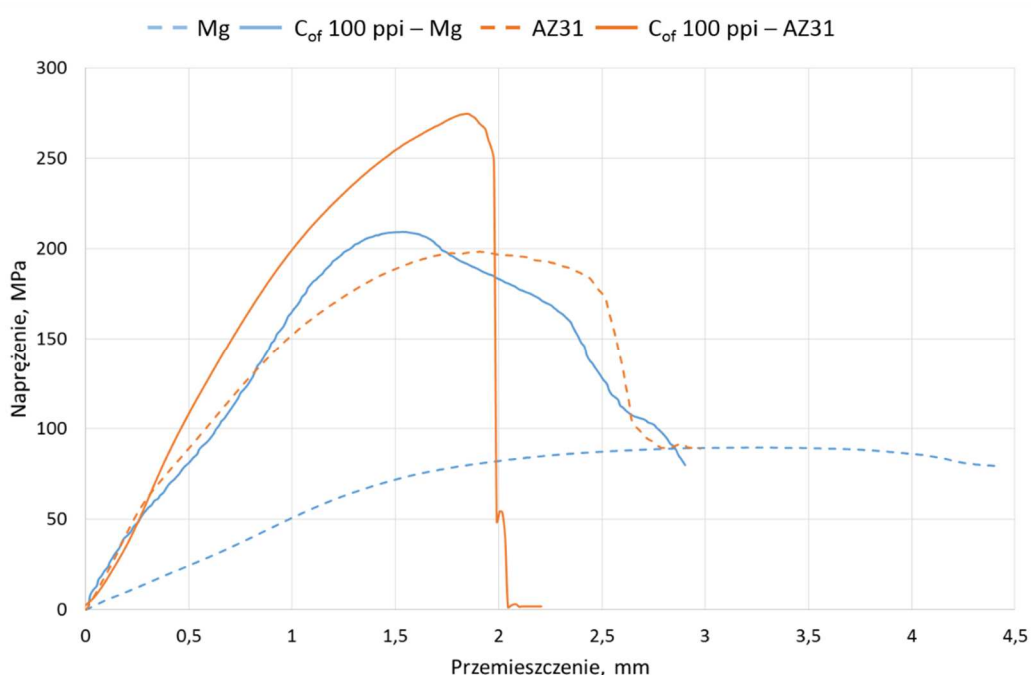
Rys. 8.10. Mikrofotografie SEM powierzchni przełomów po próbie ściskania kompozytu C_{of} 45 ppi – stop AZ31 wytworzonego metodą infiltracji ciśnieniowej, strzałki wskazują skupiska drobnych faz



Rys. 8.11. Mikrofotografie SEM powierzchni przełomów po próbie ściskania kompozytu C_{of} 45 ppi – stop RZ5 wytworzonego metodą infiltracji ciśnieniowej, strzałki wskazują skupiska drobnych faz na pianie

Kompozyty zbrojone pianą 100 ppi

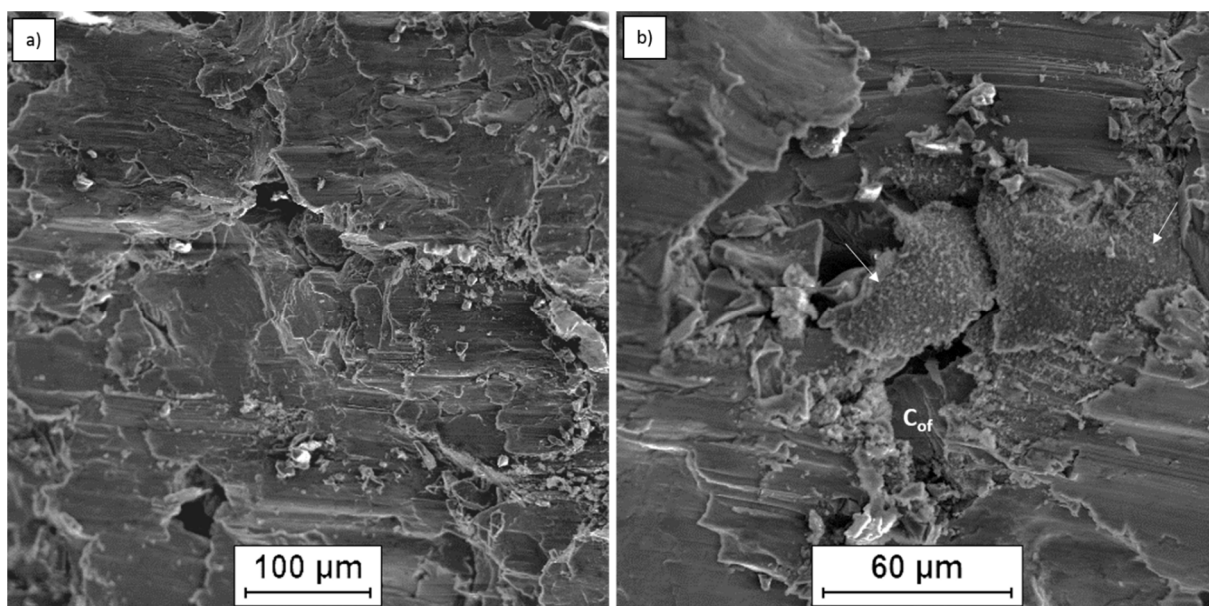
Badania wytrzymałości kompozytów z pianami C_{of} 100 ppi objęły oprócz wcześniej charakteryzowanego materiału C_{of} 100 ppi – Mg, materiał C_{of} 100 ppi – AZ31. Jak zasygnalizowano w rozdziale 7, infiltracja piany o tak małych komórkach była nieefektywna. Otrzymane krzywe ściskania dla kompozytów zbrojonych pianą węglową o porowatości 100 ppi i referencyjnych stopów osnowy przedstawiono na rysunku 8.12, oprócz wzrostu naprężenia niszczącego charakteryzuje je wzrost nachylenia w zakresie odkształceń sprężystych co świadczy o wzroście sztywności kompozytu w porównaniu do osnowy. Efekt ten jest silniejszy dla kompozytu C_{of} 100 ppi – Mg niż dla C_{of} 100 ppi – AZ31. Jednak, kompozyt C_{of} 100 ppi – AZ31 charakteryzował wzrost wytrzymałości na ściskanie o 36% w porównaniu do materiału osnowy, podczas gdy dla kompozytu na osnowie czystego magnezu wartość ta była o 132% wyższa. Oznacza to, że efekt umocnienia jest większy dla czystego magnezu, a przyczyny tego można upatrywać w procesach na granicy rozdziału, do których należą fizykochemiczne oddziaływanie pierwiastków stopowych z komponentem węglowym i kumulacja na granicy rozdziału faz występujących w α -Mg.



Rys. 8.12. Reprezentatywne krzywe naprężenie – przemieszczenie zarejestrowane podczas próby ściskania dla kompozytów zbrojonych pianami 100 ppi i materiałów referencyjnych

Potwierdzają to obserwacje przełomów próbek C_{of} 100 ppi – Mg (Rys. 8.9) i C_{of} 100 ppi – AZ31 (Rys. 8.13). W przypadku osnowy z czystego Mg widoczne są tylko pasma ścinania

w metalicznej osnowie i ślady piany węglowej, a w osnowie stopu AZ31 dodatkowo strefy drobnych faz (Rys. 8.13b), prawdopodobnie typu $Mg_{17}Al_{12}$, charakterystyczne dla tego stopu.



Rys. 8.13. Mikrofotografie SEM powierzchni przełomów po próbie ściskania kompozytu C_{of} 100 ppi – stop AZ31, strzałki wskazują skupiska drobnych faz

8.2.2. Wytrzymałość na zginanie

Uzyskane wyniki pomiarów wytrzymałości kompozytów na trójpunktowe zginanie (Tab. 8.2) wykazały, że niezależnie od zastosowanego typu osnowy była ona mniejsza od metalowego materiału referencyjnego. Równocześnie obserwowano jej wzrost ze zmniejszeniem wielkości komórek i podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie kompozyt z osnową o większej wytrzymałości charakteryzował się większą wytrzymałością na zginanie przy zastosowaniu piany węglowej o tych samych parametrach. W makroskali próby trójpunktowego zginania kompozytów, tak jak próba ściskania, powodowały zniszczenie próbek kompozytowych przez propagację pęknięć, a stopy referencyjne ulegały odkształceniu plastycznemu.

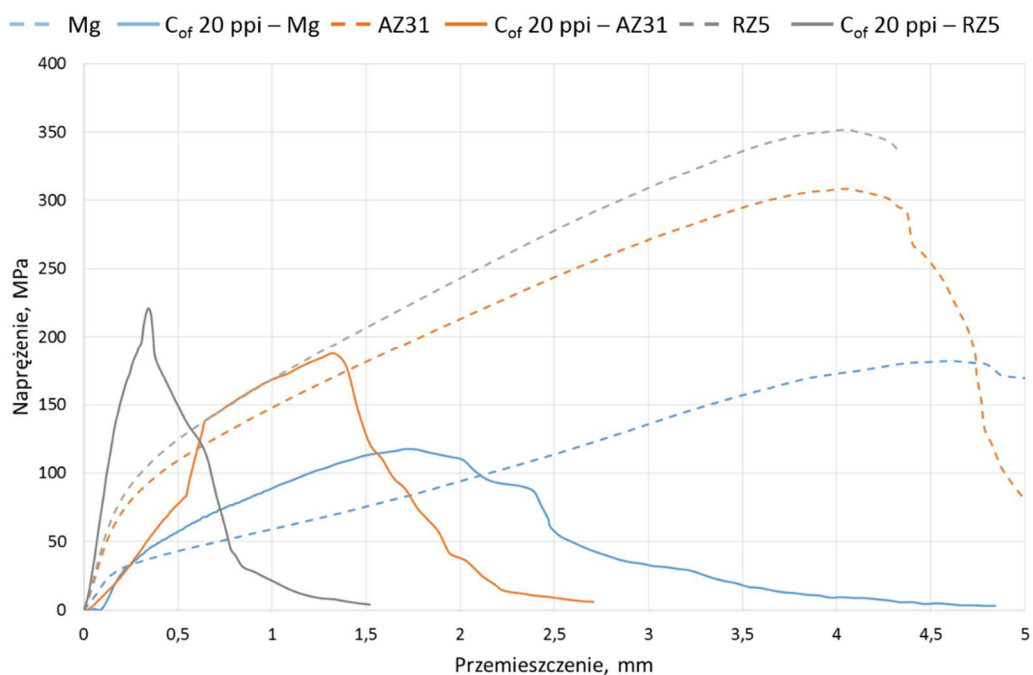
Kompozyty zbrojone pianą 20 ppi

Na krzywych zginania (Rys. 8.14) wytrzymałość na zginanie badanych kompozytów była mniejsza od referencyjnych próbek osnowy i odkształcenie, przy którym następował proces dekohezji było wyraźnie mniejsze. Wskazuje to na wzrost sztywności, który wynika z ograniczonej odkształcalności metalu częściowo zamkniętego w sztywnych komórkach piany

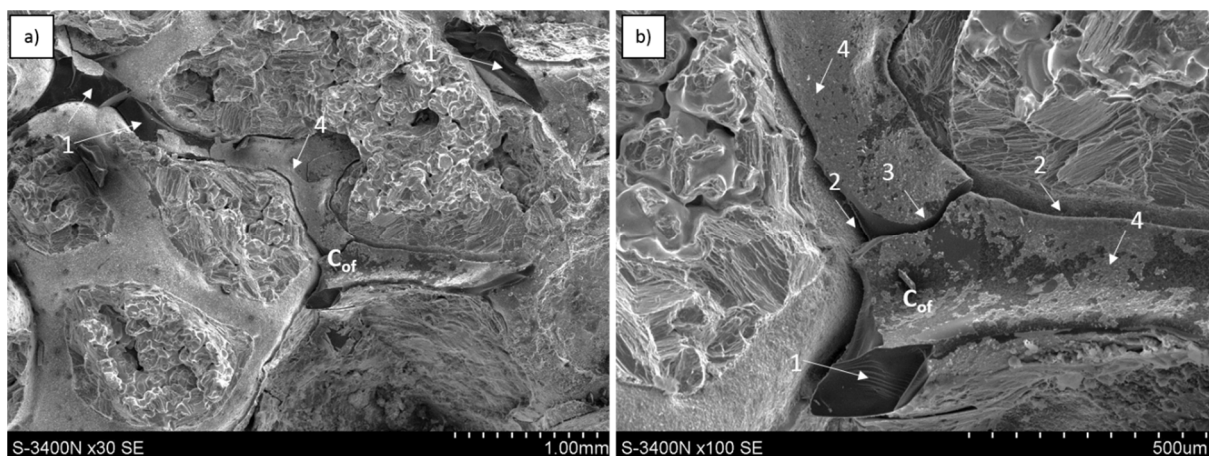
węglowej jak i jego umocnienia w wyniku rozdrobnienia ziarna. Obniżenie wytrzymałości na zginanie dla kompozytu na osnowie czystego magnezu wyniosło 35%, stopu RZ5 o 37%, a na osnowie stopu AZ31 o 39%.

Mikrostruktura strefy środkowej przełomów powstałych w wyniku badań wytrzymałości na zginanie została przedstawiona na rysunkach 7.11, 8.15 i 8.16. W kompozycie C_{of} 20 ppi – Mg (Rozdz.7, Rys. 7.11) w osnowie wystąpiły pasma ścinania o różnej orientacji w obrębie pojedynczej komórki oraz piana węglowa zachowała pierwotne położenie. Jej dekohezja następowała w wyniku generowania i propagacji pęknięć. W osnowie AZ31 kompozytu z pianą 20 ppi również obserwowano pasma ścinania, ale miały one mniejszą długość i ich udział powierzchniowy był mniejszy w porównaniu z osnową z czystego magnezu. Dodatkowo wystąpiły mikroobszary mające charakter przełomu międzykrystalicznego. Piana w materiale C_{of} 20 ppi – AZ31 zachowała swoją komórkową strukturę, jej pęknięcia były nieliczne, a na jej powierzchni występowały drobne fazy osadzone podczas krystalizacji stopu [184]. Taki charakter przełomu świadczy o tym, że dekohezja kompozytu przebiega również po granicy rozdziału.

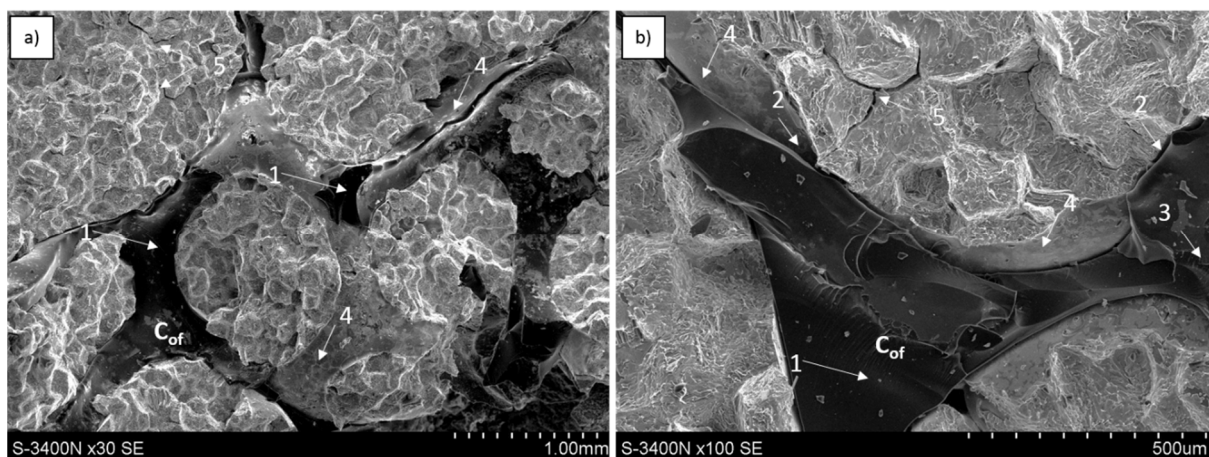
Efekty strukturalne obserwowane na przełomach kompozytu na osnowie stopu RZ5 charakteryzowało pękanie piany na wskroś z nielicznymi jej odspojeniami od osnowy oraz pękanie międzykrystaliczne osnowy.



Rys. 8.14. Reprezentatywne krzywe naprężenie – przemieszczenie zarejestrowane podczas próby trójpunktowego zginania dla kompozytów zbrojonych pianami 20 ppi i materiałów referencyjnych



Rys. 8.15. Mikrofotografie SEM powierzchni przełamów po próbie trójpunktowego zginania kompozytu C_{of} 20 ppi – stop AZ31; 1 – powierzchnia piany powstała w wyniku dekohezji, 2 – odspojenie piany od osnowy, 3 – pęknięcie wtórne w pianie, 4 – powierzchnia piany po odspojeniu od osnowy



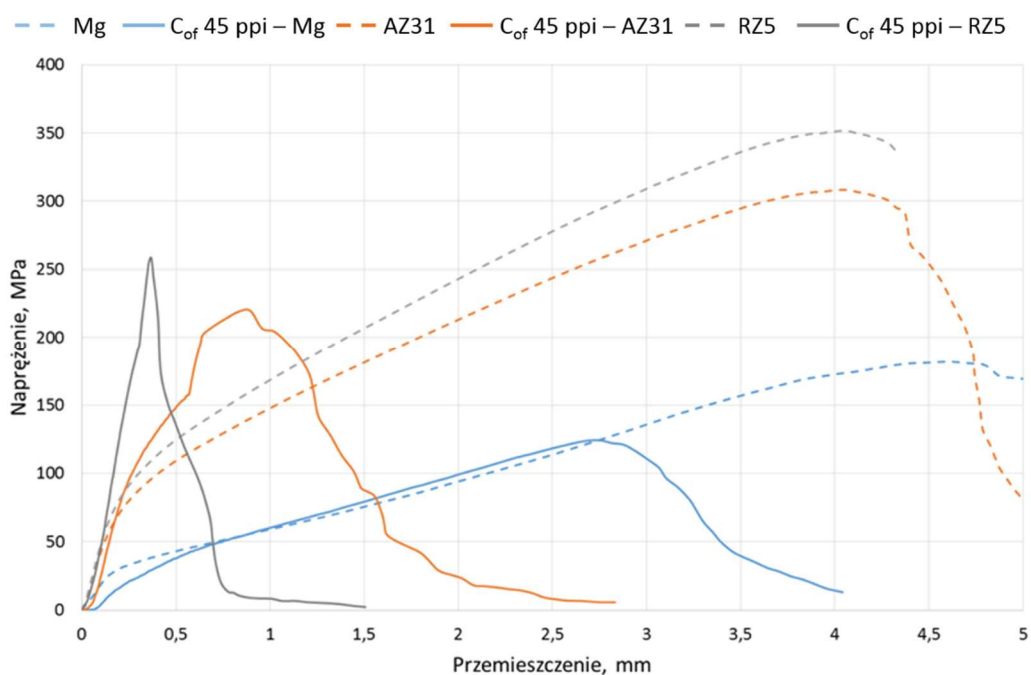
Rys. 8.16. Mikrofotografie SEM powierzchni przełamów po próbie trójpunktowego zginania kompozytu C_{of} 20 ppi – stop RZ5; 1 – powierzchnia piany powstała w wyniku dekohezji, 2 – odspojenie piany od osnowy, 3 – pęknięcie wtórne w pianie, 4 – powierzchnia piany po odspojeniu od osnowy, 5 – pęknięcie międzykrystaliczne

Kompozyty zbrojone pianą 45 ppi

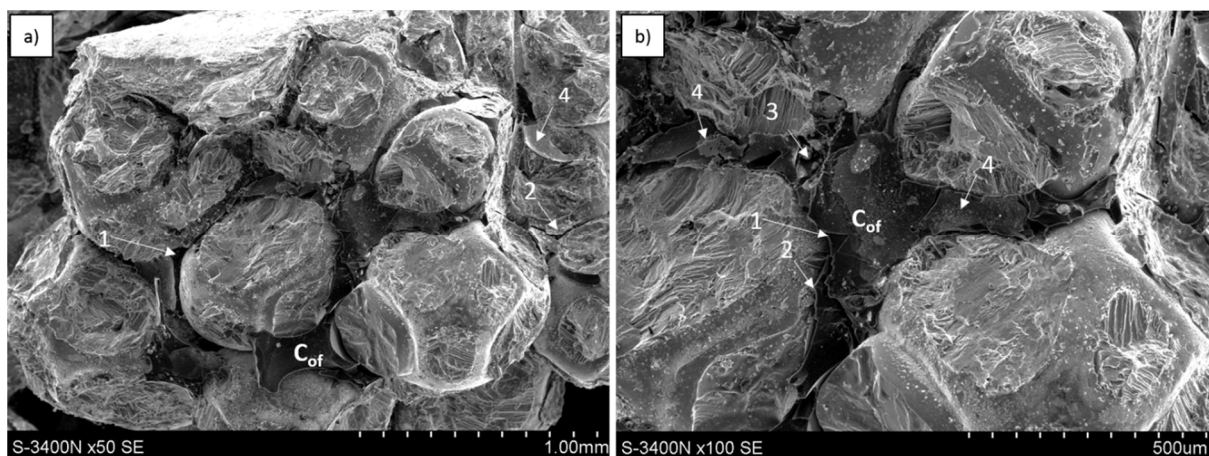
Przykłady krzywych zginania pokazane na rysunku 8.17 dokumentują, że wytrzymałość na zginanie kompozytów z pianą 45 ppi była mniejsza niż referencyjnych próbek osnowy, a odkształcenie do uzyskania maksymalnego naprężenia wyraźnie mniejsze. Potwierdza to zwiększenie sztywności wynikające ze zmiany mikrostruktury osnowy i ograniczenia jej odkształcenia spowodowane obecnością sztywnych komórek pianki węglowej. Podobnie jak wcześniej wytrzymałość stopu osnowy wpływała na wytrzymałość na zginanie kompozytów i była większa, gdy zastosowano osnowę ze stopu RZ5 oraz stopu AZ31. Obniżenie wytrzymałości na zginanie w stosunku do stopu referencyjnego dla kompozytu na osnowie

czystego magnezu wynosiło 32%, na osnowie stopu AZ31 29%, a na osnowie stopu RZ5 o 26%.

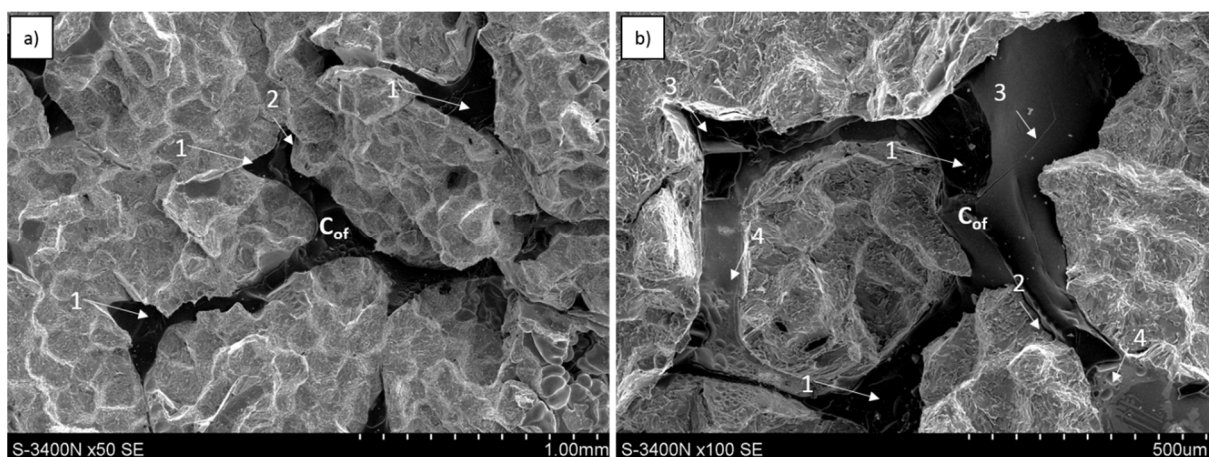
Mikrostruktura strefy środkowej przełomów (Rys. 7.13, 8.18 i 8.19), podobnie jak w przypadku aplikacji piany o porowatości 20 ppi, różniła się znacznie od powstałych podczas badań wytrzymałości na ściskanie. W kompozycie na osnowie czystego magnezu w osnowie obserwowano pasma ścinania o różnej orientacji ale mniejszej długości niż w kompozycie C_{of} 20 ppi – Mg oraz siatkę piany węglowej z pęknięciami na wskroś. W osnowie kompozytu C_{of} 45 ppi – Mg wystąpiły krótkie pasma ścinania i ślady pęknięcia międzykryształicznego. Piana węglowa zachowała komórkowe rozmieszczenie, wystąpiły w niej drobne pęknięcia prowadzące do odsłonięcia powierzchni, które nie miały wcześniej kontaktu z ciekłym metalem. Równocześnie rejestrowano jej fragmenty z drobnymi fazami świadczące o propagacji pęknięć po granicy rozdziału. Przełomy kompozytu C_{of} 45 ppi – RZ5, podobnie jak w przypadku aplikacji piany 20 ppi, charakteryzowały się międzykryształicznym pękaniem osnowy oraz pękaniem piany na wskroś bez licznych pęknięć pobocznych.



Rys. 8.17. Reprezentatywne krzywe naprężenie – przemieszczenie zarejestrowane podczas próby trójpunktowego zginania dla kompozytów zbrojonych pianami 45 ppi i materiałów referencyjnych



Rys. 8.18. Mikrofotografie SEM powierzchni przełamów po próbie trójpunktowego zginania kompozytu C_{of} 45 ppi – stop AZ31; 1 – powierzchnia piany powstała w wyniku dekohezji, 2 – odspojenie piany od osnowy, 3 – pęknięcie wtórne w pianie, 4 – powierzchnia piany po odspojeniu od osnowy



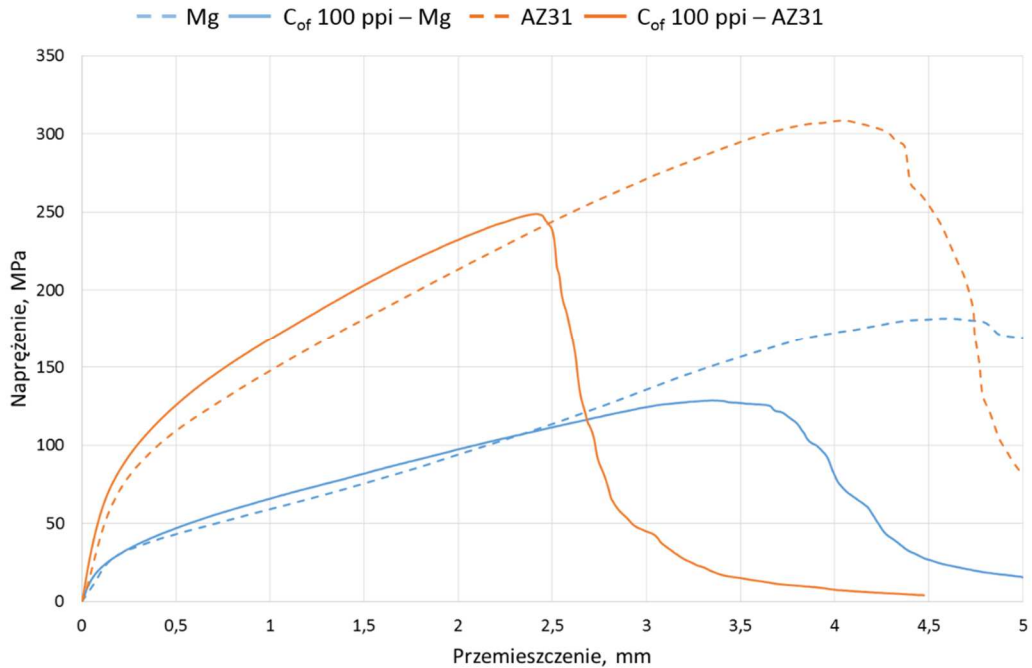
Rys. 8.19. Mikrofotografie SEM powierzchni przełamów po próbie trójpunktowego zginania kompozytu C_{of} 45 ppi – stop RZ5; 1 – powierzchnia piany powstała w wyniku dekohezji, 2 – odspojenie piany od osnowy, 3 – pęknięcie wtórne w pianie, 4 – powierzchnia osnowy po odspojeniu od piany

Kompozyty zbrojone pianą 100 ppi

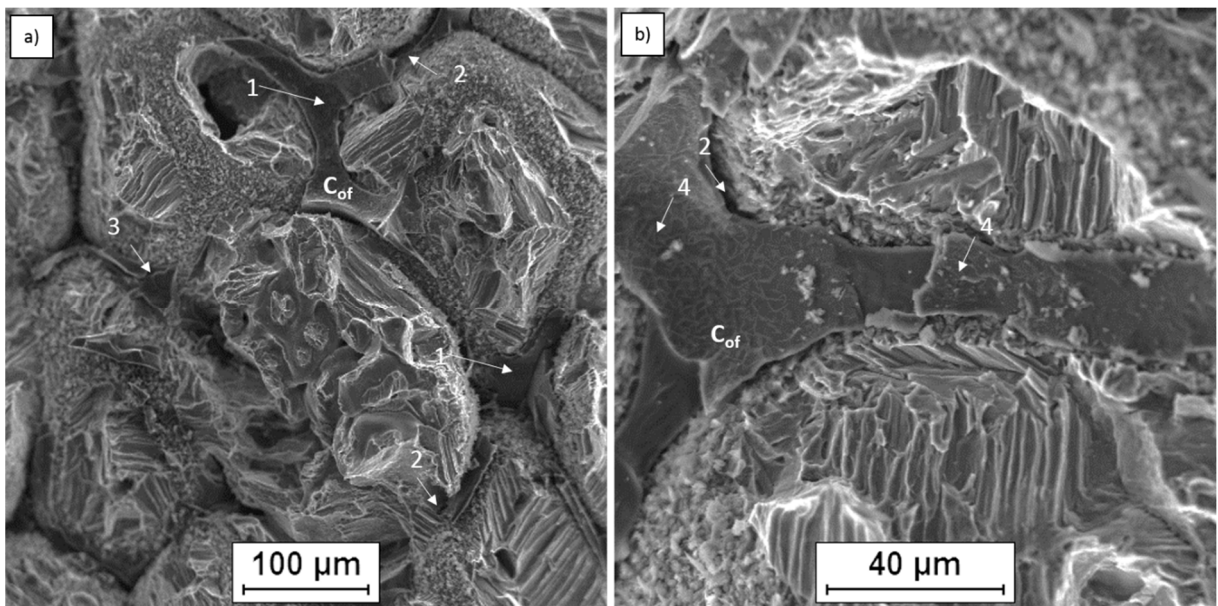
Wytrzymałość na zginanie kompozytu C_{of} 100 ppi – Mg i C_{of} 100 ppi – AZ31 była mniejsza od referencyjnych próbek osnowy, a odkształcenie do osiągnięcia maksymalnego naprężenia było wyraźnie mniejsze, co wskazuje na wzrost sztywności, co ilustrują krzywe trójpunktowego zginania pokazane na rysunku 8.20. Podobnie jak wcześniej zastosowanie stopu AZ31 zapewniło większą wytrzymałość i sztywność kompozytu.

Mikrofotografie SEM powierzchni strefy środkowej przełamów próbek po testach zginania (Rys. 7.14 i 8.21) jeszcze wyraźniej ujawniły efekty strukturalne obserwowane w kompozytach z pianami o większych komórkach. Zachowana została komórkowa struktura, ale w materiale C_{of} 100 ppi – AZ31 występuje więcej pęknięć poprzecznych piany i jej cząstki

odrywają się. Ponadto w miejscach odspojenia piany od osnowy jest ona pokryta drobnymi fazami. W strefie osnowy obserwowano mikroobszary z pasmami ścinania oraz nieodkształcone pokryte zdyspergowanymi fazami. Taki charakter przełomu potwierdza segregację faz międzymetalicznych na granicy rozdziału i wskazuje na wystąpienie dekohezji po granicy rozdziału piany – metal, jako jednego z mikromechanizmów niszczenia kompozytu.



Rys. 8.20. Reprezentatywne krzywe napężenie – przemieszczenie zarejestrowane podczas próby trójpunktowego zginania dla kompozytów zbrojonych pianami 100 ppi i materiałów referencyjnych



Rys. 8.21. Mikrofotografie SEM powierzchni przełomów po próbie trójpunktowego zginania kompozytu C_{of} 100 ppi – stop AZ31; 1 – powierzchnia piany powstała w wyniku dekohezji, 2 – odspojenie piany od osnowy, 3 – pęknięcie wtórne w pianie, 4 – powierzchnia piany po odspojeniu od osnowy

8.3. Właściwości tribologiczne

Badaniom tribologicznym poddano kompozyty wytworzone metodą infiltracji ciśnieniowej zawierające piany o różnej wielkości komórek i trzy typy osnowy magnezowej, wyniki przedstawiono w tabeli 8.3.

Tab. 8.3. Właściwości tribologiczne wyznaczone w warunkach tarcia suchego kompozytów zbrojonych pianami węglowymi o różnej geometrii uzyskanych metodą infiltracji ciśnieniowej

Materiał	Średni współczynnik tarcia, μ	Ubytek masy próbki, Δm, mg	Ubytek masy przeciwpróbki, Δm, mg
czysty magnez	$0,64 \pm 0,16$	$9,80 \pm 0,7$	$1,30 \pm 0,3$
C_{of} 20 ppi - Mg	$0,35 \pm 0,02$	$11,78 \pm 0,5$	$0,50 \pm 0,1$
C_{of} 45 ppi - Mg	$0,32 \pm 0,04$	$10,76 \pm 0,5$	$0,34 \pm 0,1$
C_{of} 100 ppi - Mg	$0,29 \pm 0,04$	$10,37 \pm 0,4$	$0,06 \pm 0,0$
stop AZ31	$0,32 \pm 0,08$	$9,40 \pm 0,9$	$0,90 \pm 0,3$
C_{of} 20 ppi - AZ31	$0,44 \pm 0,03$	$12,30 \pm 1,0$	$0,92 \pm 0,4$
C_{of} 45 ppi - AZ31	$0,38 \pm 0,02$	$12,00 \pm 1,0$	$0,60 \pm 0,3$
C_{of} 100 ppi - AZ31	$0,31 \pm 0,03$	$10,48 \pm 0,4$	$0,34 \pm 0,1$
stop RZ5	$0,28 \pm 0,07$	$10,78 \pm 1,2$	$0,50 \pm 0,3$
C_{of} 20 ppi - RZ5	$0,41 \pm 0,02$	$21,54 \pm 1,5$	$0,66 \pm 0,3$
C_{of} 45 ppi - RZ5	$0,35 \pm 0,02$	$18,46 \pm 1,2$	$0,36 \pm 0,2$

Wszystkie wytworzone metodą infiltracji ciśnieniowej kompozyty charakteryzował w badanych warunkach tarcia technicznie suchego mniejszy współczynnik tarcia (na poziomie 0,3-0,4) w porównaniu z czystym magnezem. W przypadku zastosowania jako osnowy stopów AZ31 i RZ5, charakteryzujących się niższą wartością współczynnika tarcia od czystego magnezu, w badanych warunkach kompozyty wykazywały porównywalny, a zwykle większy współczynnik tarcia z tendencją do zmniejszania wraz ze zmniejszeniem wielkości komórek piany.

Zużycie wyrażone ubytkiem masy kompozytów z osnową Mg i AZ31 było nieco większe od referencyjnych próbek osnowy, a w przypadku osnowy ze stopu RZ5 dwukrotnie większe. Jednoznaczne zmniejszenia zużycia żeliwnej przeciwpróbki wystąpiło po współpracy z kompozytem na osnowie czystego magnezu, a dla osnowy ze stopów AZ31 i RZ5 po zastosowaniu pian o porowatości 45 ppi i 100 ppi.

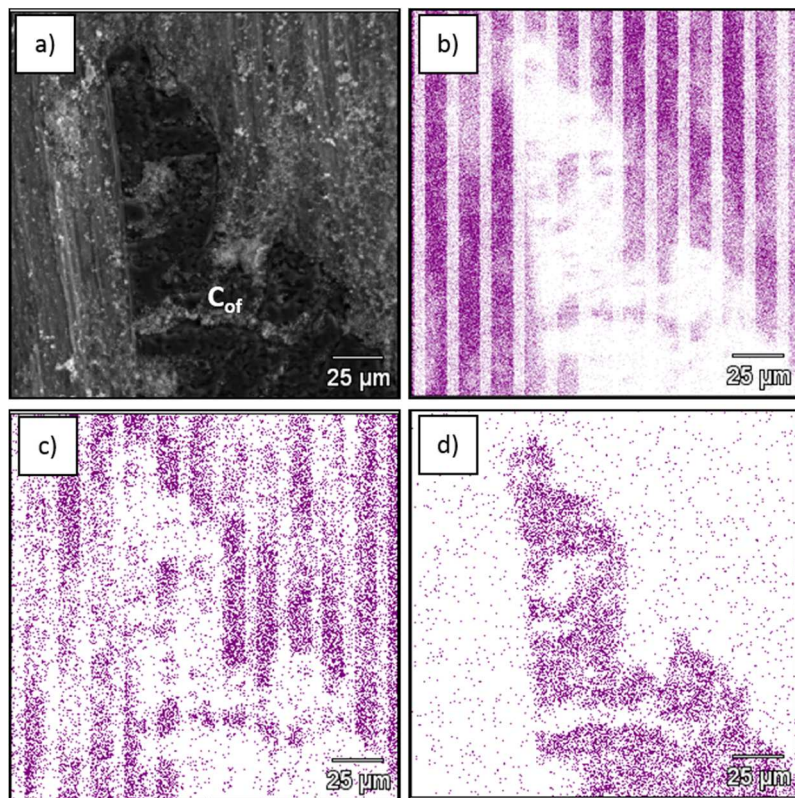
We wszystkich kompozytach dominującym mechanizmem zużycia było mikroskrawanie powierzchni o intensywności mniejszej niż w przypadku stopów, a dodatkowo nie obserwowano zjawisk plastycznego odkształcenia powierzchni i jej delaminacji. Kolejną wspólną cechą było równomierne zużycie się piany węglowej i aglomeracja produktów tarcia w powstałych bruzdach oraz w pobliżu piany węglowej. Wraz ze zmniejszeniem wielkości

komórki piany węglowej zjawisko mikroskrawania osnowy stawało się mniej intensywne, a ilość produktów tarcia na powierzchni wzrastała.

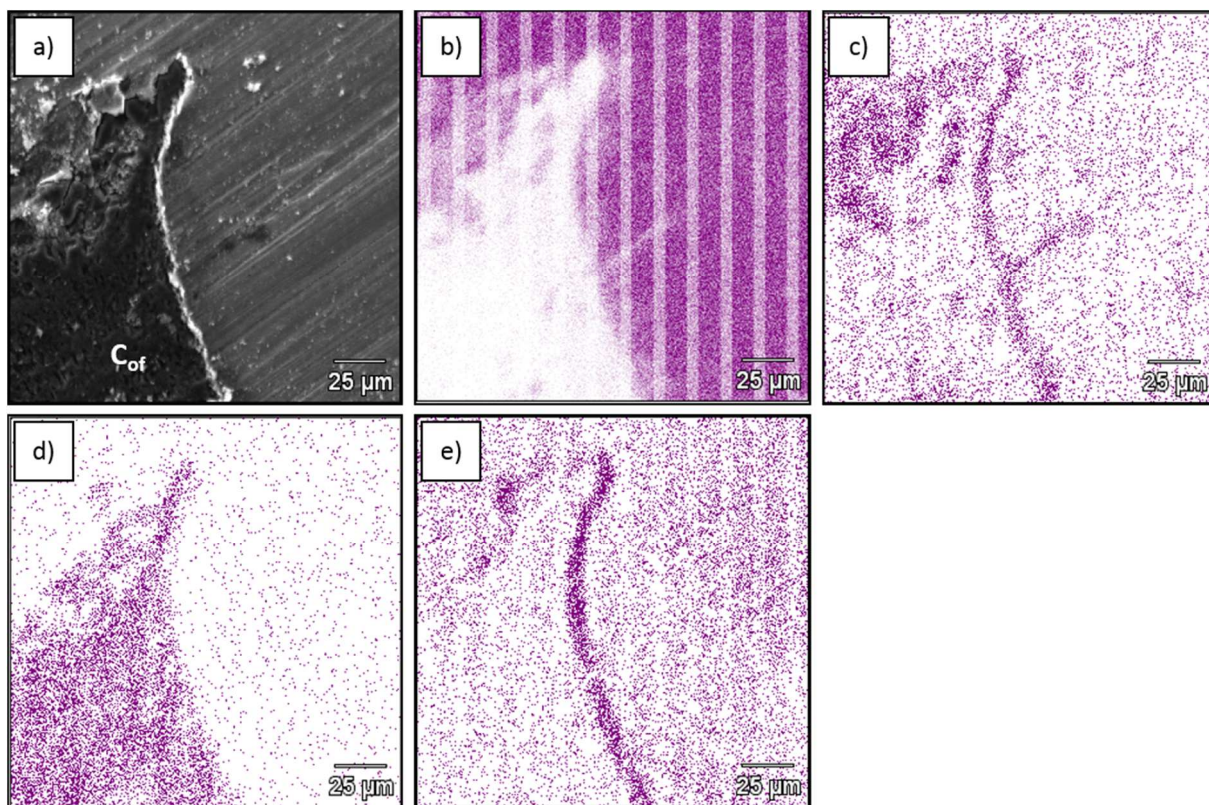
W przypadku aplikacji czystego magnezu jako osnowy, podobnie jak dla pozostałych kompozytów, obserwowano równomierne zużycie piany węglowej i aglomerację tlenkowych produktów tarcia w okolicach piany węglowej, co potwierdziła analiza EDS (Rys. 8.21). Dla kompozytu na osnowie stopu AZ31, podobnie jak dla czystego stopu, dominującym mechanizmem tarcia było mikroskrawanie, jednak o znacznie mniejszej intensywności niż w przypadku stopu. Ponadto obserwowano aglomerację produktów tarcia w powstałych bruzdach oraz na granicy rozdziału, a lokalnie występowało utlenianie powierzchni na granicy rozdziału, co potwierdza również analiza EDS (Rys. 8.23). Aplikacja stopu RZ5 jako osnowy kompozytu zbrojonego pianą węglową prowadzi do zmniejszenia intensywności mikroskrawania, ale znacząco zwiększa udział tlenkowych produktów tarcia w postaci aglomeratów na całej powierzchni oraz na granicy rozdziału. Analiza EDS (Rys. 8.24) wykazała, iż w produktach tarcia znajdują się również tlenki ziem rzadkich i cyrkonu. Większe zużycie mogą tłumaczyć wcześniej opisane efekty strukturalne na granicy rozdziału. Pomimo pewnych nieciągłości na granicy rozdziału obserwowano równomierne zużycie piany węglowej.

Analiza wyników badań kompozytów z osnowami z czystego magnezu, stopu AZ31 i RZ5 wskazuje, że infiltracja ciśnieniowa piany tymi osnowami metalicznymi jest skuteczna. Porowatość otwarta jest różna w zależności od osnowy i badane jej stopy nie powodują jej zmniejszenia w porównaniu z czystym magnezem. Podobnie jak w przypadku czystego magnezu obserwowano wzrost mikrotwardości ze zmniejszeniem komórek piany, odstępstwo miało miejsce w przypadku kompozytu C_{of} 100 ppi – RZ5, który charakteryzował się dużą porowatością otwartą (~8,8%).

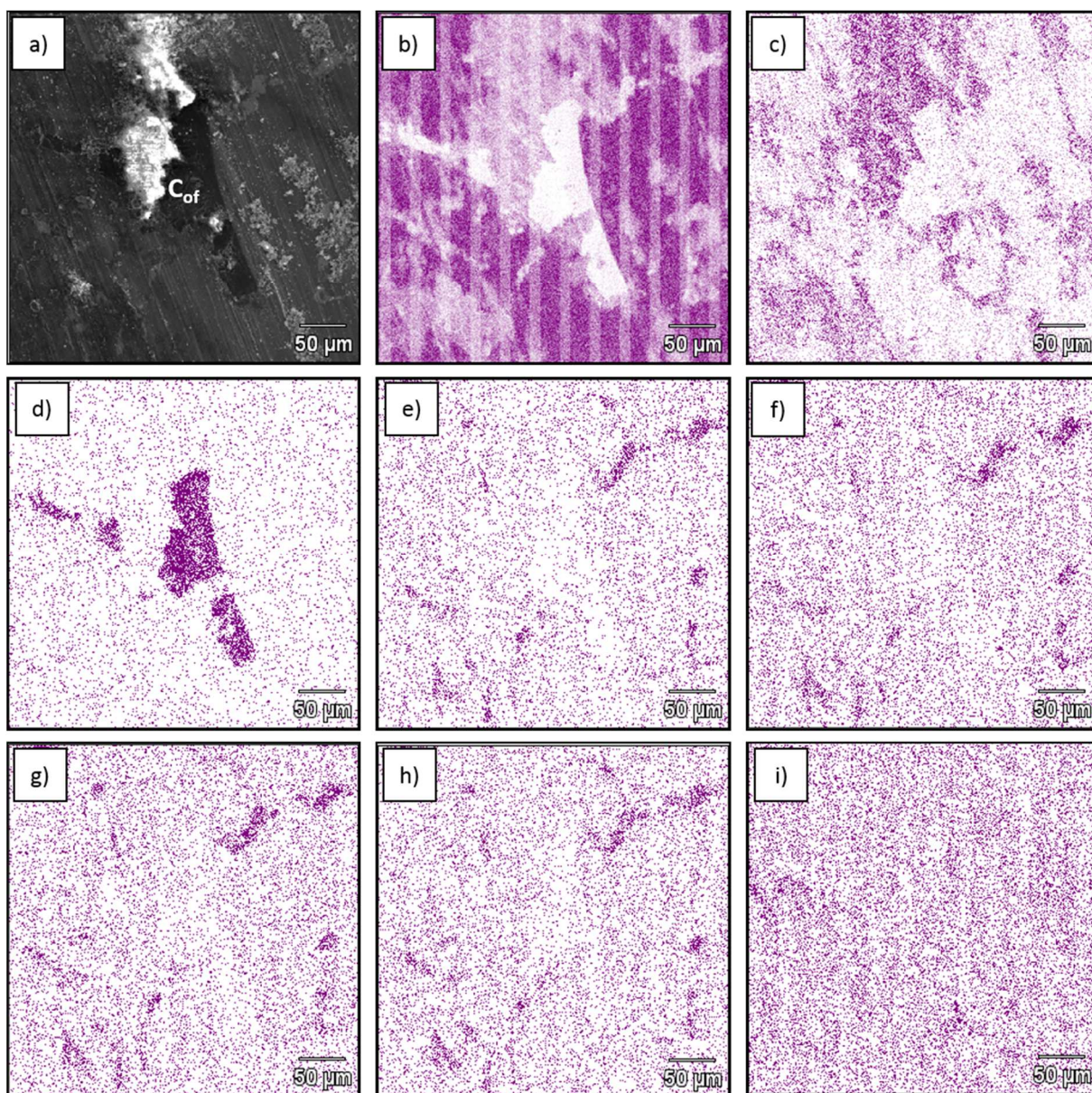
Badania właściwości mechanicznych wykazały wpływ składu osnowy na właściwości kompozytu. Dla metalu o większej wytrzymałości, wytrzymałość na ściskanie kompozytu z takim samym typem osnowy była większa, ale efekt umocnienia (% zmiana w stosunku do osnowy) różna. Zastosowanie stopów AZ31 i RZ5 nie zapewniło takiego wzrostu wytrzymałości na ściskanie jak czysty magnez, co można przypisać znanym z literatury i potwierdzonym w badaniach własnych oddziaływaniom na granicy rozdziału. Niezależnie od składu osnowy jej wzrost następował ze zmniejszeniem wielkości komórek, co miało miejsce również w przypadku trójpunktowego zginania. Właściwości tribologiczne kompozytów były podobne niezależnie od zastosowanej osnowy, ale zdecydowanie najlepszy efekt osiągnięto dla czystego magnezu.



Rys. 8.22. Mikrofotografia SEM (a) granicy rozdziału po testach tribologicznych w kompozycie C_{of} 20 ppi - magnez wraz z mappingiem b) magnezu, c) tlenu, d) węgla



Rys. 8.23. Mikrofotografia SEM (a) granicy rozdziału po testach tribologicznych w kompozycie C_{of} 20 ppi – stop AZ31 wraz z mappingiem b) magnezu, c) tlenu, d) węgla oraz e) aluminium



Rys. 8.24. Mikrofotografia SEM (a) granicy rozdziału po testach tribologicznych w kompozycie C_{of} 20 ppi – stop RZ5 wraz z mappingiem b) magnezu, c) tlenu, d) węgla, e) cynku, f) lantanu, g) ceru, h) neodymu oraz i) cyrkonu

9. Podsumowanie

Idea wytworzenia nowego materiału piana węglowa – magnez powstała na podstawie wiedzy dotyczącej otrzymywania kompozytów magnezowych z cząstkami węgla szklanego i włóknami węglowymi oraz wytwarzania otwartokomórkowych pian węglowych, a także badań procesów kształtujących ich strukturę i właściwości, stanowiących dorobek naukowy pracowników Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej.

Proces wytwarzania musiał uwzględnić dotychczas znane uwarunkowania w wytwarzaniu kompozytów węglowo-magnezowych, wynikające z silnej tendencji do utleniania magnezu i oddziaływań na granicy rozdziału, które zostały opisane w cytowanej w pracy literaturze [36, 43, 100, 110, 105-107, 111, 123, 183, 185]. Natomiast nowe wyzwanie o charakterze technologicznym i poznawczym stanowiły odmienne, w porównaniu z włóknami i cząstkami warunki konsolidacji komponentów, w których metal musi infiltrować pianę przemieszczając się przez jej okna, wypełnić komórki i uzyskać trwałe połączenie z komponentem węglowym.

Przyjęta teza pracy doktorskiej została sformułowana na podstawie studiów literaturowych systemu C – Mg i wynikała z tego, że zwilżanie węgla magnezem jest słabe, połączenie zawsze ma charakter tlenkowy, a skuteczna konsolidacja komponentów może być zrealizowana tylko w przypadku wcześniejszego wymuszonego kontaktu pomiędzy komponentami, np. metodą intensywnego mechanicznego mieszania (suspensje z cząstkami i włóknami), infiltrowania ciśnieniowego (preformy włókniste), prasowania na gorąco mieszanin proszkowych.

Pierwszy etap badań stanowiły eksperymenty o charakterze podstawowym, których celem była ocena możliwości zwilżania pian magnezem, co wymagało zastosowania złożonych procedur badawczych, dotychczas nieznanych z literatury. Wstępne próby przeprowadzone metodą warstwa ciekłego metalu (Mg, stopy AZ31 i RZ5) na pianach C_{of} 20 ppi, C_{of} 45 ppi i C_{of} 80 ppi, pod osłoną zasypek metalurgicznych oraz przepływającego argonu pokazały brak możliwości samorzutnej infiltracji. Kolejne eksperymenty zostały przeprowadzone metodą leżącej kropli w specjalistycznej aparaturze, w atmosferze argonu z ograniczeniem utleniania metalu poprzez iniekcję kropli z grafitowej kapilary. Dotyczyły one nieopisanej w literaturze pary piana C_{of} 20 ppi – czysty magnez oraz pary pastylka grafitowa – magnez, dla porównania z danymi dotychczas opublikowanymi. Wykazały one brak możliwości samorzutnej infiltracji piany magnezem. Innowacyjnym elementem eksperymentu przeprowadzonego w specjalistycznej aparaturze do badań zwilżalności było również wciskanie grafitową kapilarą

kropki do piany. Dało to możliwość obserwacji *in situ* procesu wzajemnego oddziaływania. Połączenie kropli z pianą nastąpiło w ograniczonym stopniu i kropla uzyskała równocześnie trwałe połączenie z kapilarą. Przeprowadzone badania mikrostruktury (SEM+WDS) próbki pochodzącej z tego eksperymentu potwierdziły tlenkowy charakter połączenia C – Mg, wskazując źródło tlenu w komponencie węglowym, gdyż pierwiastek ten występuje w komponentach węglowych w stanie wyjściowym. Na podstawie tak przeprowadzonego eksperymentu możliwe było przedstawienie modelu strukturalnego infiltracji piany magnezem, której warunkiem jest ciśnienie oddziałujące na metal, a efektem strukturalnym powstanie cienkiej warstwy tlenkowej na granicy rozdziału, co potwierdza sformułowaną na podstawie doniesień literaturowych tezę pracy.

Była ona weryfikowana również w dalszych badaniach, skupionych na opracowaniu technologii wytwarzaniu kompozytów C_{of} – Mg i charakterystyki ich właściwości. Analizowano dwa warianty technologiczne – infiltrację grawitacyjną, zakładając że ciśnienie słupa metalu nad pianą umożliwi efektywną jej penetrację metalem, oraz infiltrację ciśnieniową w atmosferze próżni. Ta druga wymagała testowania różnych warunków (temperatura, ciśnienie, czas) i objęta została ochroną patentową w trakcie realizacji pracy (Patent P.232734: Sposób wytwarzania elementów magnezowych zawierających wkładki z pian węglowych. Olszówka-Myalska A., Myalski J., Godzierz M., Hekner B.). Przeprowadzone badania wykazały, że w badanych warunkach infiltracja grawitacyjna jest skuteczna tylko w przypadku pary komponentów C_{of} 10 ppi i czysty magnez, jednak przemieszczanie się ciekłego metalu w tych warunkach nie gwarantuje wystarczająco dobrej penetracji komórek piany w porównaniu z kompozytem infiltrowanym ciśnieniowo, porowatość jest większa, a właściwości mechaniczne i tribologiczne gorsze. Potwierdziło to rolę ciśnienia zewnętrznego w procesie infiltracji i kompensacji skurczu, a tym samym w kształtowaniu mikrostruktury w aspekcie porowatości kompozytu i wskazało infiltrację ciśnieniową jako proces właściwy, który wykorzystano w otrzymywaniu kompozytów poddanych dalszym badaniom.

Ważnym elementem poznawczym było określenie roli wielkości komórek piany w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu. Wykazano, że w przypadku czystego magnezu i stopu AZ31 wszystkie spośród badanych pian, tj. C_{of} 20 ppi, C_{of} 45 ppi i C_{of} 100 ppi, mogą być skutecznie infiltrowane ciśnieniowo, a dla stopu RZ5 ta infiltracja C_{of} 100 ppi jest nieefektywna. Z punktu widzenia aplikacyjnego oznacza to wskazanie piany C_{of} 45 ppi jako najbardziej przydatnej technologicznie i zapewniającej najlepszy zespół właściwości. Charakterystycznym efektem strukturalnym wynikającym z zastosowania pian jest ich wpływ na mikrostrukturę osnowy, polegający na zmniejszaniu się wielkości ziarna

magnezu wraz ze zmniejszaniem się wielkości komórek. Powoduje to wzrost mikrotwardości osnowy i jest niezależne od zastosowanego stopu osnowy. Efekty strukturalne obserwowane na granicy rozdziału w badanych kompozytach C_{of} – Mg, tj. tworzenie warstw tlenkowych, kumulowanie faz międzymetalicznych (AZ31, RZ5) i cyrkonu (RZ5), były analogiczne jak znane z literatury dla kompozytów magnezowych z cząstkami węgla szklanego i włóknami węglowymi.

Kolejnym kluczowym zagadnieniem było określenie roli osnowy w kształtowaniu struktury i właściwości kompozytu. Zastosowano czysty magnez, co pozwoliło ułatwić analizę procesów infiltracji sprowadzając je tylko do oddziaływania C_{of} – Mg, oraz dwa stopy odlewnicze sprawdzone w kompozytach zbrojonych materiałami węglowymi, stop AZ31 oraz z stop z pierwiastkami ziem rzadkich i cyrkonem RZ5. W wyniku ich aplikacji, przy zastosowaniu pian o takiej samej wielkości komórek otrzymano kompozyty o porowatości większej od materiałów z osnową magnezu, a w przypadku stopu RZ5 i piany 100 ppi infiltracja była utrudniona i porowatość otwarta osiągnęła wartość aż 9%. Oznacza to, że stopy odlewnicze nie poprawiły infiltracji, ale generalnie porowatość otwarta była wystarczająco mała.

Dla każdego typu osnowy wprowadzenie do niej piany wywołało zmianę wytrzymałości na ściskanie, która rosła ze zmniejszaniem się wielkości komórek, co nie oznacza jednak, że dla każdej piany można uzyskać wzrost w stosunku do metalu referencyjnego. Wzrost obserwowano w przypadku czystego Mg dla wszystkich pian, dla AZ31 po zastosowaniu pian 45 ppi i 100 ppi, a dla RZ5 dzięki pianie 45 ppi. Różny był też procentowy wzrost wytrzymałości w stosunku do materiału osnowy, co oprócz różnic w porowatości należy wiązać z fizykochemicznym oddziaływaniem stopów z pianą oraz efektami strukturalnymi zachodzącymi podczas krzepnięcia osnowy i ujawniły to również badania mikrostruktury przełomów. Wszystkie kompozyty wykazały mniejszą wytrzymałość na trójpunktowe zginanie ze względu na małą odkształcalność piany i zamknięcie metalu w jej komórkach. W tym przypadku również wystąpiła zależność wytrzymałości od wielkości komórek piany, która rosła ze zmniejszaniem się komórek. Badania mechaniczne wykazały wzrost sztywności kompozytów w stosunku do materiału osnowy, co należy uznać za ważne. Porównując właściwości wytworzonych kompozytów i analizując wpływ osnowy należy podkreślić, jak dużą rolę odgrywają jej właściwości mechaniczne. Przy zapewnieniu odpowiedniej porowatości kompozytu (do 2.5% w przeprowadzonym eksperymencie) zawsze uzyskano wzrost wytrzymałości na ściskanie w stosunku do osnowy, ale wytrzymałość kompozytów C_{of}

45 ppi – Mg, C_{of} 45 ppi – AZ31 i C_{of} 45 ppi – RZ wynosiła odpowiednio 121, 203 i 328 MPa, co obrazuje rolę osnowy.

Z uwagi na to, że komponenty węglowe w kompozytach magnezowych mają wpływ na właściwości tribologiczne w warunkach tarcia suchego i jest to związane z tworzeniem się tribofilmu zawierającego komponent węglowy, zagadnienie to znalazło się również w zakresie przeprowadzonych badań. Wykazano, że znaczące zmniejszenie współczynnika tarcia osiąga się dla czystego magnezu niezależnie od typu piany, ale zastosowanie jako osnowy stopów AZ31 i RZ5 tego efektu nie zapewnia.

Wytworzenie nowego materiału wiąże się z pytaniem o jego potencjał użytkowy. Kompozyt typu C_{of} – Mg jest ultralekkim materiałem o sztywności większej od magnezu i jego stopów będących osnową i przy odpowiednim doborze piany oraz technologii charakteryzuje się większą od nich wytrzymałością na ściskanie, a także dobrymi właściwościami tribologicznymi. Taki zespół właściwości wskazuje na to, że może być potencjalnym kandydatem na niezbyt duże objętościowo (gabaryty ogranicza m.in. dostępność pian) kompozytowe elementy konstrukcyjne pojazdów lub elementy z wkładkami kompozytowymi. Inną potencjalną aplikacją są biomateriały, gdyż zarówno magnez jak i węgiel amorficzny są biomateriałem. Ich połączenie w kompozycie pozwoliło uzyskać materiał ulegający selektywnej korozji [W5], co oznacza że wcześniej absorbowany przez organizm magnez ułatwi wrastanie nowych komórek w bardziej odporną porowatą konstrukcję węglową, która z czasem również ulegnie absorpcji.

10. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych nad nowymi materiałami kompozytowymi z osnową magnezową i otwartokomórkowymi pianami węglowymi sformułowano wnioski dotyczące technologii o charakterze poznawczym i praktycznym, a także scharakteryzowano rolę komponentu węglowego – pian o takiej samej porowatości otwartej (3%) różniących się wielkością komórek oraz efekty aplikacji czystego magnezu, stopów magnezu AZ31 i RZ5 jako osnowy, w kształtowaniu struktury i właściwości kompozytu.

1. Otwarokomórkowa piana węglowa nie ulega samorzutnej infiltracji magnezem oraz jego stopami AZ31 i RZ5 w temperaturze 700°C, zarówno podczas prób warstwa metalu na warstwie piany, jak i podczas badań metodą leżącej kropli z wykorzystaniem oczyszczania kapilarnego.
2. Wyznaczony w temperaturze 700°C kąt kontaktu ciało stałe/ciecz dla pary otwartokomórkowa piana węglowa/czysty magnez i pary grafit/czysty magnez jest zbliżony i wynosi odpowiednio 135° i 105°, co potwierdza słabą zwilżalność materiałów węglowych magnezem.
3. Nowa procedura badawcza, polegająca na wciskaniu kropli metalu w pianę węglową w atmosferze argonu, pozwoliła *in situ* poznać mechanizm tworzenia połączenia pomiędzy komponentami i wskazała konieczność zastosowania ciśnienia zewnętrznego na metal.
4. Konsolidacji C_{of} z ciekłym magnezem, w tym w atmosferze argonu i próżni, towarzyszy wytworzenie MgO na granicy rozdziału, a źródłem tlenu w tworzeniu tlenku jest tlen zaabsorbowany przez komponent węglowy, co zilustrował przedstawiony strukturalny model tworzenia połączenia w kompozycie otwartokomórkowa piana węglowa – magnez.
5. Wytworzenie kompozytu C_{of} – Mg metodą infiltracji grawitacyjnej jest możliwe ale nieefektywne, gdyż ciśnienie słupa ciekłego metalu jest niewystarczające i zakres penetracji piany przez metal ograniczony, co powoduje dużą porowatość otwartą kompozytu (ok. 6%) oraz niezbyt korzystne właściwości mechaniczne i tribologiczne.
6. Badania o charakterze podstawowym oraz próby technologiczne wytwarzania kompozytów i ocena ich właściwości potwierdziły przyjętą na podstawie przesłanek literaturowych tezę pracy o konieczności zastosowania infiltracji ciśnieniowej.

-
7. Wielkość komórek piany węglowej odgrywa kluczową rolę w procesie infiltracji w temperaturze 700°C. Spośród badanych pian o porowatości 10 ppi, 20 ppi, 45 ppi i 100 ppi, infiltracja grawitacyjna zachodziła tylko przy aplikacji piany 10 ppi i dotyczyła czystego magnezu. Ciśnieniowo czysty magnez i stop AZ31 skutecznie infiltrowały trzy typy piany 20 ppi, 45 ppi i 100 ppi, a stop RZ5 pianę 20 ppi i 45 ppi. Komórki piany 100 ppi okazały się zbyt małe podczas infiltracji stopem RZ5 i porowatość otwarta takiego kompozytu była na poziomie 9%.
 8. Obecność piany węglowej podczas krystalizacji stopu osnowy powoduje zmniejszanie jego ziarna i wzrost mikrotwardości wraz ze zmniejszaniem wielkości komórek piany, co jest efektem korzystnym.
 9. Zmniejszenie wielkości komórek piany w kompozytach z tym samym typem osnowy powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie i trójpunktowe zginanie, a najbardziej korzystna spośród badanych okazała się aplikacja piany 45 ppi.
 10. Stopy odlewnicze AZ31 i RZ5 nie zapewniły infiltracji pian lepszej od czystego magnezu, kompozyty z osnową magnezu charakteryzowała najmniejsza porowatość otwarta.
 11. Zastosowanie jako osnowy stopów AZ31 i RZ5 charakteryzujących się większą wytrzymałością od czystego magnezu skutkuje większą wytrzymałością na ściskanie i trójpunktowe zginanie kompozytu o takiej samej morfologii piany, ale efekt umocnienia w stosunku do osnowy jest najlepszy dla czystego magnezu.
 12. Efektem wprowadzenia do magnezu i jego stopów 3% obj. piany węglowej, niezależnie od jej morfologii, jest zwiększenie sztywności materiału obserwowane poprzez zwiększenie na krzywej naprężenie-przemieszczenie kąta jej nachylenia w zakresie odkształcenia sprężystego oraz zmniejszenie odkształcenia dla maksymalnego naprężenia.
 13. Morfologia przełomów kompozytów jest zróżnicowana i zależy nie tylko od sposobu obciążenia próbki – ściskanie lub trójpunktowe zginanie, ale również od wielkości komórek zastosowanej piany i typu osnowy magnezowej.
 14. W wyniku ściskania kompozytów C_{of} – Mg w pianie węglowej powstają pęknięcia, które mogą propagować i rozgałęziać się, powodując transformację piany w cząstki, przy czym pierwotny zarys kształtu pian 20 ppi i 45 ppi zostaje zachowany, a piany 100 ppi zanika. Osnowę czystego Mg w kompozycie charakteryzuje przełom transkryystaliczny z pasmami ścinania, w osnowie AZ31 i RZ5 pojawiają się dodatkowo rozdrobnione fazy międzymetaliczne charakterystyczne dla tych stopów.

-
15. Na powierzchni przełomów powstałych w wyniku trójpunktowego zginania w strefie środkowej zachodzą różne zjawiska. W kompozytach z osnową czystego Mg i RZ5 dekohezja następuje przez pianę, widoczny jest zarys jej komórek i nieliczne pęknięcia poboczne, gdy w kompozytach z osnową z AZ31 niszczenie następuje głównie po granicy rozdziału piana – osnowa, odsłaniając fazy skumulowane na powierzchni węgla podczas infiltracji i krzepnięcia metalu. Przełom w strefie osnowy z czystego Mg jest transkrystaliczny z pasmami ścinania, w osnowie AZ31 mieszany – z pasmami ścinania, lokalnie międzyziarnowy i w dużej części pokryty fazami zgromadzonymi na granicy rozdziału, a w osnowie z RZ5 jest to typowy przełom międzyziarnowy.
16. Wpływ piany węglowej na właściwości tribologiczne w warunkach tarcia suchego zależy od wielkości jej komórek oraz składu osnowy. Zmniejszenie wielkości komórek obniża współczynnik tarcia, jednak poprawę właściwości tribologicznych w stosunku do osnowy - poprzez zmniejszenie współczynnika tarcia i zużycia przeciwpróbki uzyskano dla kompozytów na osnowie czystego Mg oraz kompozytu C_{of} 100 ppi – AZ31. Zużycie kompozytów w stosunku do stopu referencyjnego nie zmniejszyło się, niezależnie od typu piany i osnowy.

Bibliografia

- [1] <http://www.matweb.com> (dostęp: 01.06.2020r.)
- [2] <https://zolttek.com/products/px35/prepreg/> (dostęp: 01.06.2020r.)
- [3] Kozioł M., Jesionek M., Szperlich P.: *Addition of a small amount of multiwalled carbon nanotubes and flaked graphene to epoxy resin*. Journal of Reinforced Plastics and Composites 36 (9), 2017, str. 640-654.
- [4] Latko-Durałek P., Dydek K., Sobczak M., Boczkowska A.: *Processing and characterization of thermoplastic nanocomposite fibers of hot melt copolyamide and carbon nanotubes*. Journal of Thermoplastic Composite Materials 31, 2018, str. 359-375.
- [5] Latko-Durałek P., Macutkevic J., Kay Ch., Boczkowska A., McNally T.: *Hot-melt adhesives based on co-polyamide and multiwalled carbon nanotubes*. Journal of Applied Polymer Science 135, 2018, DOI: 10.1002/APP45999
- [6] Czarnocki P., Boczkowska A., Frączek W., Chabera P., Kubis M., Marjanowski J., Mikke R.: *Carbon Fiber/Epoxy Mold with Embedded Carbon Fiber Resistor Heater - Case Study*, SAE International Journal of Materials and Manufacturing 11 (2), 2018, str. 105-112, <https://doi.org/10.4271/05-11-02-0011>.
- [7] Tiwari S., Bijwe J.: *Surface treatment of carbon fibers – a review*. Procedia Technology 14, 2014, str. 505-512.
- [8] Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C.: *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. Carbon 46, 2008, str. 833-840.
- [9] Tiwari S., Sharma M., Panier S., Mutel, B., Mitschang, P., Bijwe, J.: *Influence of cold remote nitrogen oxygen plasma treatment on carbon fabric and its composites with specialty polymers*. Journal of Materials Science 46, 2011, str. 964-974.
- [10] Sun M., Hu B., Wu Y., Tang Y., Huang W., Da Y.: *Surface of CFs continuously treated by cold plasma*. Composites Science and Technology 34, 1989, str. 353-364.
- [11] Myalski J., Hekner B.: *Glassy carbon foam as a skeleton reinforcement in polymer composites*. Composites Theory and Practice 17 (1), 2017, 41-46.
- [12] Szeluga U., Pusz S., Kumanek B., Myalski J., Hekner B., Tsyntarski B., Oliwa R., Trzebicka B.: *Carbon foam based on epoxy/novolac precursor as porous micro-filler of epoxy composites*. Composites part A: Applied Science and Manufacturing 105, 2018, str. 28-39.
- [13] Szeluga U., Pusz S., Kumanek B., Olszowska K., Czajkowska S., Myalski J., Kubacki J., Trzebicka B., Borowski A.: *Influence of unique structure of glassy carbon on morphology and properties of its epoxy-based binary composites and hybrid composites with carbon nanotubes*. Composites Science and Technology 134, 2016, str. 72-80.
- [14] Gawdzińska K., Bryll K., Chybowski L., Berczyński S.: *The impact of reinforcement material on selected mechanical properties of reinforced polyester composites*. Composites Theory and Practice 18 (2), 2018, str. 65-70.
- [15] <https://polskiprzemysl.com.pl/przemysl-motoryzacyjny/ultralekkie-felgi-fibratech/> (dostęp: 01.06.2020r.)
- [16] Uozumi H., Kobayashi K., Nakanishi K., Matsunaga T., Shinozaki K., Sakamoto H., Tsukada T., Masuda C., Yoshida M.: *Fabrication process of carbon nanotube/light metal matrix composites by squeeze casting*. Materials Science and Engineering A 495, 2008, str. 282-287.
- [17] Yoshida M., Matsunaga T., Ogata K., Hatayama T., Shinozaki K.: *Wettability of basal and prismatic plane of graphite by molten aluminium – magnesium alloy*. Materials Science Forum 539-543, 2007, str. 877-882.
- [18] Zhang D., Shen P., Shi L., Jiang Q.: *Wetting of B₄C, TiC and graphite substrates by molten Mg*. Materials Chemistry and Physics 130, 2011, str. 665-671.
- [19] Shinozaki N., Morita J., Wasai K.: *Wetting of graphite by molten magnesium*. Journal of the Japan Institute of Light Metals 55, 2005, str. 310-314.
- [20] Giuranno D., Polkowski W., Bruzda G., Kudyba A., Narciso J.: *Interfacial phenomena between liquid Si-rich Si-Zr alloys and glassy carbon*. Materials 13, 2020, 1194.
- [21] Giuranno D., Sobczak N., Bruzda G., Nowak R., Polkowski W., Kudyba A., Polkowska A., Novakovic R.: *Wetting and spreading behavior of liquid Si-Ti eutectic alloy in contact with glassy carbon and SiC at T = 1450°C*. Metallurgical and Materials Transactions A 50, 2019, str. 4814-4826.

-
- [22] Voigt C., Ditscherlein L., Werzner E., Zienert T., Nowak R., Peuker U., Sobczak N., Aneziris Ch.G.: *Wettability of AlSi7Mg alloy on alumina, spinel, mullite and rutile and its influence on the aluminum melt filtration efficiency*. Materials & Design 150, 2018, str. 75-85.
- [23] Ploetz S., Nowak R., Lohmueller A., Sobczak N., Singer R.F.: *Wettability of low weight borides by commercial aluminum alloys – a basis for metal matrix composite fabrication: wettability of low weight borides*. Advanced Engineering Materials 18 (11), 2016, str. 1884-1888.
- [24] Landry K., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N.: *Wettability of carbon by aluminium and aluminium alloys*. Materials Science and Engineering 254, 1998, str. 99-111.
- [25] Atkins P.W.: *Chemia fizyczna*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2001. ISBN 83-01-13502-6.
- [26] Kudyba A., Sobczak N., Budzioch J., Polkowski W.: *Experimental device for investigation of low vapour pressure liquid metals and their interaction in contact with refractory materials*. Materiały konferencyjne 73 Światowego Kongresu Odlewniczego, 23-27 Września 2018, Kraków, str. 269-270.
- [27] Eustathopoulos N., Sobczak N., Passerone A., Nogi K.: *Measurements of contact angle and work of adhesion at high temperature*. Journal of Materials Science 40, 2005, str. 2271-2280.
- [28] Sobczak N., Nowak R., Radziwill W., Budzioch J., Glenz A.: *Experimental complex for investigations of high temperature capillarity phenomena*. Materials Science & Engineering A 495, 2008, str. 43-49.
- [29] Sobczak N., Singh M., Asthana R.: *High temperature wettability measurements in metal/ceramic systems – Some methodological issues*. Current Opinion in Solid State Materials Science 9(4), 2005, str. 241-253.
- [30] Sobczak N., Sobczak J., Asthana R., Purgert R.: *The mystery of molten metal*. China Foundry 7, 2010, str. 425-437.
- [31] Nowak R., Sobczak J., Sobczak N., Valenza F., Passerone A., Bruzda G., Tkaczewski P., Kurdziel P., Cacciamani G.: *Comparative study of interaction of kaolin substrates with liquid Ni and CSMX4 alloy*. Materiały konferencyjne 73 Światowego Kongresu Odlewniczego, 23-27 Września 2018, Kraków, str. 273-274.
- [32] Dolata A., Dyzia M., Boczkal S.: *Influence of the Sr and Mg alloying additions on the bonding between matrix and reinforcing particles in the AlSi7Mg/SiC-Cg hybrid composite*. Archives of Metallurgy and Materials 61 (2), 2016, str. 651-651.
- [33] Dolata A., Dyzia M., Śleziona J.: *Influence of modification on structure, fluidity and strength of 226D aluminium alloy*. Archives of Foundry Engineering 8 (3), 2008, str. 13-16.
- [34] Gu J., Zhang X., Qiu Y., Gu M.: *Damping behaviors of magnesium matrix composites reinforced with Cu-coated and uncoated SiC particulates*. Composites Science and Technology 65, 2005, str. 1736-1742.
- [35] Olszówka-Myalska A.: *The impact of diffusion process on the interface microstructure in AZ91 magnesium matrix composites reinforced with TiN nanolayer modified carbon fibres*. Defect and Diffusion Forum 312-315, 2011, str. 589-594.
- [36] Olszówka-Myalska A.: *Kompozyty magnezowe. Wybrane zagadnienia technologiczne*. Gliwice. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2017. ISBN 978-83-7880-482-6.
- [37] Siewiorek A., Sobczak N., Sobczak J., Kudyba A., Kozera R., Boczkowska A.: *High-temperature interaction between molten AlSr10 alloy and glass-like carbon substrate*. Journal of Materials Engineering and Performance 25 (8), 2016, str. 3348-3357.
- [38] Feldhoff A., Pippel E., Woltersdorf J.: *Carbon-fibre reinforced magnesium alloys: nanostructure and chemistry of interlayers and their effect on mechanical properties*. Journal of Microscopy 196, 1999, str. 185-193.
- [39] Sobczak J., Sobczak N., Rudnik D., Wojciechowski A., Pietrzak K.: *Squeeze cast aluminium and magnesium matrix composites reinforced with short alumina fibres – structure and chemistry characterization*. Composites Theory and Practice 1 (2), 2001, str. 155-159.
- [40] Sajjadi S.A., Ezatpour H.R., Beygi H.: *Microstructure and mechanical properties of Al–Al₂O₃ micro and nano composites fabricated by stir casting*. Materials Science and Engineering A 528, 2011, str. 8765-8771.
- [41] Bharath V., Nagaral M., Auradi V., Kori S.A.: *Preparation of 6061Al–Al₂O₃ MMC's by stir casting and evaluation of mechanical and wear properties*. Procedia Materials Science 6, 2014, str. 1658-1667.

-
- [42] Mazahery A., Abdizadeh H., Baharvandi H.R.: *Development of high-performance A356/nano- Al_2O_3 composites*. Materials Science and Engineering A 518, 2009, str. 61-64.
- [43] Olszówka-Myalska A., Myalski J., Chrapoński J.: *Influence of casting procedure on microstructure and properties of Mg alloy-glassy carbon particle composite*. International Journal of Materials Research 106 (7), 2015, str. 741-749.
- [44] Juszczak B., Kulasa J., Malec W., Malara Sz., Czepelak M., Ciura L.: *Microstructure and tribological properties of the copper matrix composite materials containing lubricating phase particles*. Archives of Metallurgy and Materials 59 (1), 2014, str. 365-369.
- [45] Kulasa J., Malec W., Juszczak B., Malara Sz., Cwolek B.: *Microstructure and tribological properties of tin bronze-graphite composites made by stir casting*. Metalurgija 55 (1), 2016, str. 19-21.
- [46] Chen B., Bi Q., Yang J., Xia Y., Hao J.: *Tribological properties of solid lubricants (graphite, h-BN) for Cu-based P/M friction composites*. Tribology International 41 (12), 2008, str. 1145-1152.
- [47] Kim J.K., Kestursatya M., Rohatgi P.K.: *Tribological properties of centrifugally cast copper alloy – graphite particle composite*. Metallurgical and Materials Transactions A 31A, 2000, str. 1283-1293.
- [48] Vencl A., Bobic I., Arostegui S., Bobic B., Marinković A., Babić M.: *Structural, mechanical and tribological properties of A356 aluminium alloy reinforced with Al_2O_3 , SiC and SiC + graphite particles*. Journal of Alloys and Compounds 506 (2), 2010, str. 631-639.
- [49] Boczkal S., Dolata A., Nowak M.: *Effect of SiC and GR reinforcement particles on the structure and functional properties of composite casting E43 MMC reinforced with SiC particles*. Archives of Metallurgy and Materials 61 (1), 2016, str. 399-403.
- [50] Myalski J., Wiczorek J.: *Metal matrix composites containing a glassy carbon particles used to work in friction conditions*. Tribologia 234, 2010, str. 79-86.
- [51] Bondunrin M.O., Alaneme K.K., Chown L.H.: *Aluminium matrix hybrid composites: a review of reinforcement philosophies; mechanical, corrosion and tribological characteristics*. Journal of Materials Research and Technology 4 (4), 2015, str. 434-445.
- [52] Gawdzińska K., Chybowski L., Przetakiewicz W., Laskowski R.: *Application of FMEA in the quality estimation of metal matrix composites castings produced by squeeze infiltration*. Archives of Metallurgy and Materials 62 (4), 2017, str. 2171-2182.
- [53] Gawdzińska K., Chybowski L., Przetakiewicz W.: *Proper matrix-reinforcement bonding in cast metal matrix composites as a factor of their good quality*. Archives of Civil and Mechanical Engineering 16, 2016, str. 553-563.
- [54] Dolata A., Dyzia M., Ślężona J.: *Al/CF composites obtained by infiltration method*. Composites Theory and Practice 11 (4), 2011, str. 310-316.
- [55] Dyzia M., Dolata A., Ślężona J., Hufenbach W., Gude M., Czulak A.: *Infiltration tests of carbon fibres textile by modified AlSi9Cu(Fe) alloy*. Composites Theory and Practice 9 (3), 2009, str. 210-213.
- [56] Hufenbach W., Gude M., Czulak A., Engelmann F.: *Influence of different aluminium alloys on the material properties of CF/Al-MMC manufactured by GPI method*. Composites Theory and Practice 10 (2), 2010, str. 143-148.
- [57] Kaczmar J.W., Naplocha K.: *Wear behavior of composite materials based on 2024 Al-alloy reinforced with δ alumina fiber*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 43, 2010, str. 88-93.
- [58] Naplocha K., Granat K.: *Wear performance of aluminium/ Al_2O_3 /C hybrid composites*. Archives of Materials Science and Engineering 29 (2), 2008, str. 81-88.
- [59] Naplocha K., Granat K.: *Dry sliding wear of Al/Saffil/C hybrid metal matrix composites*. Wear 265, 2008, str. 1734-1740.
- [60] Mansoor M., Shahid M.: *Carbon nanotube-reinforced aluminum composite produced by induction melting*. Journal of Applied Research and Technology 14 (6), 2016, str. 215-224.
- [61] Raju K.S.R., Raju V.R., Raju P.R.M., Rajesh S., Partha G.: *Enhancement of the mechanical properties of an aluminum metal matrix nanocomposite by the hybridization technique*. Journal of Materials Research and Technology 5 (3), 2016, str. 241-249.
- [62] Guo B., Chen B., Zhang X., Cen X., Wang X., Song M., Ni S., Yi J., Shen T., Du Y.: *Exploring the size effects of Al_4C_3 on the mechanical properties and thermal behaviors of Al-based composites reinforced by SiC and carbon nanotubes*. Carbon 135, 2018, str. 224-235.
- [63] Hekner B., Myalski J., Pawlik T., Sopicka-Lizer M.: *Effect of carbon in fabrication Al-SiC nanocomposites for tribological application*. Materials 10 (6), 2017, str. 1-15.

-
- [64] Hekner B., Myalski J., Valle N., Botor-Probierz A., Sopicka-Lizer M., Wieczorek J.: *Friction and wear behavior of Al-SiC(n) hybrid composites with carbon addition*. Composites part B: Engineering 108, 2017, str. 291-300.
- [65] Abdullahi U., Maleque M.A., Nirmal U.: *Wear mechanisms map of CNT-Al nano-composite*. Procedia Engineering 62, 2013, str. 736-742.
- [66] Hekner B., Myalski J., Pawlik T., Michalik D., Kelepir O.E.: *Aluminum-ceramic composite materials reinforced with nanoparticles prepared via powder metallurgy method*. Composites Theory and Practice 13 (3), 2013, str. 203-207.
- [67] Hekner B., Myalski J.: *Correlations between stereological parameters of carbon component and tribological properties of heterophase composites Al-Al₂O₃+C*. Composites Theory and Practice 16 (2), 2016, str. 67-73.
- [68] Hekner B., Myalski J.: *The influence of carbon additives on the tribological properties of aluminium based composites obtained by sintering*. Tribologia 263, 2015, str. 29-40.
- [69] Patent P.225001: *Sposób konsolidacji wstępnej proszków nanoziarnistych z mikroziarnistymi, nanoziarnistych z submikroziarnistymi oraz submikroziarnistych z mikroziarnistymi do otrzymywania kompozytów typu in situ*. Olszówka-Myalska A., Myalska H.
- [70] Inagaki M., Kang F., Toyoda M., Konno H.: *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. Elsevier 2014, ISBN 978-0-12-407789-8.
- [71] Burchell T.D. in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*. Elsevier 2001, str. 7972-7975. ISBN 978-0-08-043152-9.
- [72] Lackey W.J. in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*. Elsevier 2001, str. 952-966. ISBN 978-0-08-043152-9.
- [73] Taylor R. in *Comprehensive Composite Materials*. Elsevier 2000, str. 387-426. ISBN 978-0-08-042993-9.
- [74] Taylor R., Venkata Siva S.B., Rama Sreekanth in *Comprehensive Composite Materials II*. Elsevier 2018, str. 339-378. ISBN 978-0-08-100534-7.
- [75] <http://www.carbonceramicbrakes.com/en/benefit/Pages/benefit.aspx> (dostęp: 01.06.2020r.)
- [76] <https://www.brembo.com/en/car/original-equipment/products/carbon-ceramic-discs> (dostęp: 01.06.2020r.)
- [77] Lamouroux F., Bertrand S., Pailler R., Naslain R., Cataldi M.: *Oxidation-resistant carbon fiber reinforced ceramic-matrix composites*. Composites Science and Technology 59, 1999, str. 1073-1085.
- [78] Sayir A.: *Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite*. Journal of Materials Science 39, 2004, str. 5995-6003.
- [79] Li B., Zhang Ch.-R., Cao F., Wang S.-Q., Cao Y.-B., Chen B.: *Surface oxidation of carbon fiber and its influence on the properties of carbon fiber reinforced BN-Si₃N₄ composites*. Key Engineering Materials 368, 2008, str. 901-904.
- [80] Yang F., Zhang X., Han J., Du S.: *Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramic composites*. Journal of Alloys and Compounds 472, 2009, str. 395-399.
- [81] Vinci A., Zoli L., Landi E., Sciti D.: *Oxidation behaviour of continuous carbon fibre reinforced ZrB₂-SiC composite*. Corrosion Science 123, 2017, str. 129-138.
- [82] Peigney A., Laurent Ch., Flahaut E., Rousset A.: *Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites*. Ceramics International 26, 2000, str. 677-683.
- [83] Balazsi Cs. Konya Z., Weber F., Biro L.P., Arato P.: *Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites*. Materials Science and Engineering C 23, 2003, str. 1133-1137.
- [84] Xia Z., Riestler L., Curtin W.A., Li H., Sheldon B.W., Liang J., Chang B., Xu J.M.: *Direct observation of toughening mechanism in carbon nanotube ceramic matrix composites*. Acta Materialia 52, 2004, str. 931-944.
- [85] Kim S.W., Chung W.S., Sohn K.-S., Son Ch.-Y., Lee S.: *Improvement of flexure strength and fracture toughness in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes*. Materials Science and Engineering A 517 (1-2), 2009, str. 293-299.
- [86] Yamamoto G., Shirasu K., Hashida T., Tagaki T., Suk J.W., An J., Piner R.D., Ruoff R.S.: *Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites*. Carbon 49, 2011, str. 3709-3716.

-
- [87] Ghobadi H., Nemati A., Ebadzadeh T., Sadeghian Z., Barzegar-Bafrooei H.: *Improving CNT distribution and mechanical properties of MWCNT reinforced alumina matrix*. Materials Science and Engineering A 617, 2014, str. 110-114.
- [88] Kudyba A., Sobczak N., Budzioch J., Polkowski W., Giuranno D.: *Improvements in experimental investigation of molten Mg-based materials*. Materials & Design 160, 2018, str. 915-917.
- [89] Shi W., Kobashi M., Choh T.: *Wettability of molten magnesium on carbon and AlN*. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials 64, 2000, str. 335-338.
- [90] Yao Y., Xu Z., Sugio K., Choi Y., Kang S., Fu R., Sasaki G.: *Nickel formation on graphite sheet surface for improving wettability with magnesium alloy*. Materials Transactions 50, 2015, str. 1693-1697.
- [91] Kudyba A., Sobczak N., Turalaska P., Bruzda G., Makaya A., Pambaguian L.: *High temperature wettability and reactivity between molten Mg in contact with Ni substrate*. Transactions of the Foundry Research Institute 58 (1), 2018, str. 47-53.
- [92] Olszówka-Myalska A.: *Some physicochemical phenomena observed during fabrication of Mg-C cast composites*. Journal of Materials Engineering and Performance 25, 2016, str. 3091-3097.
- [93] Körner C., Schäff W., Ottmüller M., Singer R.F.: *Carbon long fiber reinforced magnesium alloys*. Advanced Engineering Materials 6 (2), 2000, str. 327-337.
- [94] Ataya S., Alsaleh N.A., El-Sayed Seleman M.M.: *Strength and wear behavior of Mg alloy AE42 reinforced with carbon short fibers*. Acta Metallurgica Sinica 32 (1), 2019, str. 31-40.
- [95] Gryc A., Rzychoń T.: *Characterisation of microstructure of WE43 magnesium matrix composites reinforced with carbon fibres*. Archives of Metallurgy and Materials 61 (2B), 2016, str. 1075-1081.
- [96] Hufebach W., Andrich M., Langkamp A., Czulak A.: *Fabrication technology and material characterization of carbon fibre reinforced magnesium*. Journal of Materials Processing Technology 175 (1-3), 2006, str. 218-224.
- [97] Pei Z.L., Li K., Gong J., Shi N.I., Elangovan E., Sun C.: *Microstructural and tensile strength analyses on the magnesium matrix composites reinforced with coated carbon fiber*. Journal of Materials Science 44 (15), 2009, str. 4124-4131.
- [98] Wu F., Zhu J., Chen Y., Zhang G.: *The effects of processing on the microstructure and properties of Gr/Mg composites*. Materials Science and Engineering A 277, 2000, str. 143-147.
- [99] Hou L.G., Wu R.Z., Wang X.D., Zhang J.H., Zhang M.L., Dong A.P., Sun B.D.: *Microstructure, mechanical properties and thermal conductivity of the short carbon fiber reinforced magnesium matrix composites*. Journal of Alloys and Compounds 695, 2017, str. 2820-2826.
- [100] Olszówka-Myalska A., Maziarz W., Botor-Probierz A.: *Microstructure of magnesium alloy ZRE1 – glassy carbon composite interface*. Solid State Phenomena 211, 2014, str. 109-114.
- [101] Shimizu Y., Miki S., Soga T., Itoh I., Todoroki H., Hosono T., Sakaki K., Hayashi T., Kim Y.A., Endo M., Morimoto S., Koide A.: *Multi-walled carbon nanotube-reinforced magnesium alloy composites*. Scripta Materialia 58 (4), 2008, str. 267-270.
- [102] Oddone V., Boerner B., Reich S.: *Composites of aluminum alloy and magnesium alloy with graphite showing low thermal expansion and high specific thermal conductivity*. Science and Technology of Advanced Materials 18 (1), 2017, str. 180-186.
- [103] Murr L.E.: *Additive manufacturing of biomedical devices: an overview*. Materials Technology 33 (1), 2018, str. 57-70.
- [104] Wu J., Lee B., Saha P., Kumta P.N.: *A feasibility study of biodegradable magnesium-aluminum-zinc-calcium-manganese (AZXM) alloys for tracheal stent application*. Journal of Biomaterials Applications 33(8), 2019, str. 1-14, DOI: 10.1177/0885328218824775
- [105] Olszówka-Myalska A., Myalski J., Wrzała K.: *Fabrication of magnesium matrix composite with glassy carbon particles by pressure die casting*. Composites Theory and Practice 14 (2), 2014, str. 101–105.
- [106] Olszówka-Myalska A., Myalski J., Hekner B.: *Tribological characteristics of the magnesium matrix-glassy carbon particles composite manufactured by different casting methods*. In proceedings of European Symposium on Friction, Wear, and Wear Protection, Karlsruhe, Germany, 6–8 May 2014; pp. 1–9, doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2015/919308>
- [107] Olszówka-Myalska A., Myalski J.: *Applying stir casting method for Mg alloy – short carbon fiber composites processing*. Composites Theory and Practice 14 (2), 2014, str. 81-85.

-
- [108] Olszówka-Myalska A., Kuc D., Myalski J., Chrapoński J.: *Effect of magnesium matrix grain refinement induced by plastic deformation in a composite with short carbon fibers*. *Metals* 9 (7), 2019, 724. <https://doi.org/10.3390/met9070724>
- [109] Wieszała R., Piątkowski J., Roszak M., Pakieła W.: *Influence of manufacturing technology on tribological properties of A390.0 alloy*. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 77/1, 2016, str. 13-17.
- [110] Umeda J., Kondoh K., Imai H.: *Friction and wear behavior of sintered magnesium composite reinforced with CNT-Mg₂Si/MgO*. *Materials Science and Engineering A* 504, 2009, str. 157-162.
- [111] Olszówka-Myalska A., Botor-Probierz A.: *The role of SiO₂ nanolayer in formation of the carbon reinforcement – AZ91E magnesium alloy interface microstructure*. *Composites Theory and Practice* 10 (4), 2010, str. 348-355.
- [112] Nai M.H., Wei J., Gupta M.: *Interface tailoring to enhance mechanical properties of carbon nanotube reinforced magnesium composites*. *Materials and Design* 60, 2014, str. 490-495.
- [113] Fukuda H., Kondoh K., Umeda J., Fugetsu B.: *Interfacial analysis between Mg matrix and carbon nanotubes in Mg–6 wt.%Al alloy matrix composites reinforced with carbon nanotubes*. *Composites Science and Technology* 71, 2011, str. 705-709.
- [114] Reischer F., Pippel E., Woltersdorf J., Stoeckel S., Marx G.: *Carbon fibre-reinforced magnesium: Improvement of bending strength by nanodesign of boron nitride interlayers*. *Materials Chemistry and Physics* 104, 2007, str. 83-87.
- [115] Cho D.H., Nam J.H., Lee B.W., Yim S.O., Park I.M.: *Thermal Expansion Properties of Carbon Nanotube/Silicon Carbide Particle Reinforced Magnesium Composites Fabricated by Squeeze Infiltration*. *Metals and Materials International* 22, 2016, str. 332-339.
- [116] Dorner-Reisel A., Nishida Y., Klemm V., Nestler K., Marx G., Mueller E.: *Investigation of interfacial interaction between uncoated and coated carbon fibres and the magnesium alloy AZ91*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374, 2002, str. 635-638.
- [117] Feldhoff A., Pippel E., Woltersdorf J.: *Interface Engineering of Carbon Fiber Reinforced Mg-Al alloys*. *Advanced Engineering Materials* 2, 2000, str. 471-480.
- [118] Olszówka-Myalska A., Botor-Probierz A.: *Effect of TiN nano-coating on the interface microstructure of carbon fibres-AZ91 alloy composites*. *IOP Conferences Series: Materials Science and Engineering* 32, 2012, 012019. doi:10.1088/1757-899X/32/1/012019
- [119] Kleine A., Hemptenmacher J., Dudek H.J., Kainer K.U., Krueger G.: *Interface formation in carbon fibre reinforced magnesium alloys (AZ91)*. *Journal of Materials Science Letters* 14, 1995, str. 358-360.
- [120] Olszówka-Myalska A., Botor-Probierz A.: *Studies of the AZ91 magnesium alloy / SiO₂-coated carbon fibres composite microstructure*. *IOP Conferences Series: Materials Science and Engineering* 7, 2010, 012022.
- [121] Mordike B.L., Lukać P.: *Interfaces in magnesium-based composites*. *Surface and Interface Analysis* 31, 2001, str. 682-691.
- [122] Russel-Stevens M., Todd R., Papakyriacou M.: *Microstructural analysis of a carbon fibre reinforced AZ91D magnesium alloy composite*. *Surface and Interface Analysis* 37, 2005, str. 336-342.
- [123] Olszówka-Myalska A., Myalski J., Botor-Probierz A.: *Microstructural characteristics of an AZ91 matrix-glassy carbon particle composite*. *Advanced Engineering Materials* 12, 2010, str. 609-616.
- [124] Zhang S., Chen G., Pei R., Hussain M., Wang Y., Li D., Wang P., Wu G.: *Effect of Gd content on interfacial microstructures and mechanical properties of Cf/Mg composite*. *Materials and Design* 65, 2015, str. 567-574.
- [125] Wang Y., Jiang L., Chen G., Lin X., Zhang S., Pei R., Wu G.: *Characterization of the reaction products and precipitates at the interface of carbon fiber reinforced magnesium–gadolinium composite*. *Materials Characterization* 113, 2016, str. 232-238.
- [126] Zhang S., Chen G., Pei R., Li D., Wang P., Wu G.: *Effect of Y addition on the interfacial microstructures and mechanical properties of Cf/Mg composites*. *Materials Science and Engineering A* 613, 2014, str. 111-116.
- [127] Braszczyńska K.N., Lityńska L., Zyska A., Baliga W.: *TEM analysis of the interface between the components in magnesium matrix composites reinforced with SiC particles*. *Materials Chemistry and Physics* 81, 2003, str. 326-328.

-
- [128] Rzychoń T., Dybowski B., Gryc A., Dudek M.: *Mechanical properties and microstructure of WE43 magnesium matrix composites reinforced SiC particles*. Archives of Foundry Engineering 15, 2015, str. 99-102.
- [129] Braszczyńska K. N.: *Contribution of SiC particles to the formation of the structure of Mg-3wt.% RE cast composites*. International Journal of Materials Research and Advanced Techniques (Zeitschrift für Metallkunde) 94, 2003, str. 144-148.
- [130] Potoczek M.: *Kształtowanie mikrostruktury piankowych materiałów korundowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 2012.
- [131] Patent P.218437: *Filtr ceramiczny do modyfikacji objętościowej struktury odlewów z żarowytrzymałych stopów niklu i kobaltu*. Bińczyk F., Śleziona J., Smoliński A., Gadzik E.
- [132] Innocentini M., Rasteira V.D., Potoczek M., Chmielarz A., Kocyło E.: *Physical, fluid dynamic and mechanical properties of alumina gel-cast foams manufactured using agarose or ovalbumin as gelling agents*. Journal of Materials Research 32 (14), 2017, str. 2810-2818.
- [133] Rogulski Z., Lewdorowicz W., Tokarz W., Czerwiński A.: *Applications of Reticulated Vitreous Carbon (RVC) in the electrochemical power sources*. Polish Journal of Chemistry, 78, 2004, str. 1357-1370.
- [134] Singh M., Asthana R., Gyekenyesi A.L., Smith C.E.: *Bonding and Integration of Titanium to Graphitic Foams for Thermal Management Applications*. International Journal of Applied Ceramic Technology 9, 2014, str. 657-665.
- [135] Potoczek M.: *Hydroxyapatite foams produced by gelcasting using agarose*. Materials Letters 62, 2008, str. 1055-1057.
- [136] Ślósarczyk A., Potoczek M., Paszkiewicz Z., Zima A., Lewandowska-Szumieł M., Chróścicka A.: *Otrzymywanie, charakterystyka i ocena biologiczna wysokoporowatej bioceramiki hydroksyapatytowej*. Metariały Ceramiczne/Ceramic Materials 62 (2), 2010, str. 224-229.
- [137] Potoczek M., Zima A., Paszkiewicz Z., Ślósarczyk A.: *Manufacturing of highly porous calcium phosphate bioceramics via gel-casting using agarose*. Ceramics International 35, 2009, str. 2249-2254.
- [138] Khallok H., Ojala S., Ezzahmouly M., Elouahli A., Gourri H., Jamil M., Hatim Z.: *Porous foams based hydroxyapatite prepared by direct foaming method using egg white as a pore promoter*. Journal of the Australian Ceramic Society 55 (2), 2019, str. 611-619.
- [139] Czarnecki J.S., Blackmore M., Jolivet S., Lafdi K., Tsonis P.A.: *Bone growth on Reticulated Vitreous Carbon foam scaffolds and implementation of Cellular Automata modeling as a predictive tool*. Carbon 79, 2014, str. 135-148.
- [140] Pec M.K., Reyes R., Sanchez E., Carballar D., Delgado A., Santamaria J., Arruebo M., Evora C.: *Reticulated Vitreous Carbon: a useful material for cell adhesion and tissue invasion*. European Cells & Materials 20, 2010, str. 282-294.
- [141] Vaidya U.K., Pillay S., Bartus S., Ulven Ch.A., Grow D.T., Mathew B.: *Impact and post-impact vibration response of protective metal foam composite sandwich plates*. Materials Science and Engineering A 428, 2006, str. 59-66.
- [142] Cookson E.J., Floyd D.E., Shih A.J.: *Design, manufacture, and analysis of metal foam electrical resistance heater*. International Journal of Mechanical Sciences 48 (11), 2006, str. 1314-1322.
- [143] Friedrich B., Jessen K., Rombach G.: *Aluminium foam – production, properties and recycling possibilities*. Erzmetall 56 (11), 2003, str. 656-660.
- [144] Zieliński T.G., Potoczek M., Śliwa R.E., Nowak Ł.J.: *Acoustic absorption of a new class of alumina foams with various high-porosity levels*. Archives of Acoustics 38 (4), 2013, str. 495-502.
- [145] Potoczek M., Śliwa R.E.: *Microstructure and physical properties of AlMg/Al₂O₃ interpenetrating composites fabricated by metal infiltration into ceramic foams*. Archives of Metallurgy and Materials 56, 2011, str. 1265-1269.
- [146] Konopka K., Olszówka-Myalska A., Szafran M.: *Composites ceramic-metal with interpenetrating network*. Materials Chemistry and Physics 81, 2003, str. 329-332.
- [147] Vaucher S., Kuebler J., Beffort O., Biasetto L., Zordan F., Colombo P.: *Ceramic foam-reinforced Al-based micro-composites*. Composites Science and Technology 68, 2008, str. 3202-3207.
- [148] Dolata A.J.: *Tribological properties of AlSi12-Al₂O₃ interpenetrating composite layers in comparison with unreinforced matrix alloy*. Materials, 2017, doi:10.3390/ma10091045
- [149] Ligoda-Chmiel J., Śliwa R.E., Potoczek M.: *Flammability and acoustic absorption of alumina foam/tri-functional epoxy resin composites manufactured by the infiltration process*. Composites Part B: Engineering 112, 2017, str. 196-202.

-
- [150] Steinacher M., Žužek B., Jenko D., Mrvar P., Zupanič F.: *Manufacturing and properties of a magnesium interpenetrating phase composite*. *Strojniški vestnik - Journal of Mechanical Engineering* 62, 2016, str. 79-85.
- [151] Wu S., Wang S., Wen D., Wang G., Wang Y.: *Microstructure and mechanical properties of magnesium matrix composites interpenetrated by different reinforcement*. *Applied Sciences* 8, 2018, doi:10.3390/app8112012
- [152] Cheng F., Kim S.-M., Reddy J.N., Al-Rub R.K.: *Modeling of elastoplastic behavior of stainless-steel/bronze interpenetrating phase composites with damage evolution*. *International Journal of Plasticity* 61, 2014, str. 94-111.
- [153] Myalski J., Posmyk A., Hekner B.: *Wpływ węglowej struktury szkieletowej na właściwości tribologiczne kompozytów z osnową aluminiową*. *Tribologia* 263, 2015, str. 89-98.
- [154] Potoczek M.: *Gelcasting of alumina foams using agarose solutions*. *Ceramics International* 34, 2008, str. 661-667.
- [155] Nowak Z., Nowak M., Pęcherski R.B., Potoczek M., Śliwa R. E.: *Mechanical properties of the ceramic open-cell foams of variable cell sizes*. *Archives of Metallurgy and Materials* 60 (3), 2015, str. 1957-1963.
- [156] Nowak M., Nowak Z., Pęcherski R.B., Potoczek M., Śliwa R. E.: *On the reconstruction method of ceramic foam structures and the methodology of Young modulus determination*. *Archives of Metallurgy and Materials* 58 (4), 2013, str. 1219-1222.
- [157] Fey T., Stumpf M., Chmielarz A., Colombo P., Greil P., Potoczek M.: *Microstructure, thermal conductivity and simulation of elastic modulus of MAX-phase (Ti_2AlC) gel-cast foams*. *Journal of the European Ceramic Society* 38 (10), 2018, str. 3424-3432.
- [158] Fey T., Zierath B., Greil P., Potoczek M.: *Microstructural, mechanical and thermal characterization of alumina gel-cast foams manufactured with the use of agarose as gelling agent*. *Journal of Porous Materials* 22 (5), 2015, str. 1305-1312.
- [159] Bowen C.R., Thomas T.: *Macro-porous Ti_2AlC MAX-phase ceramics by the foam replication method*. *Ceramics International* 41 (9), 2015, str. 12178-12185.
- [160] https://finessco.com.sg/wp-content/uploads/2015/07/prod_CeramicFoamFilter.jpg (dostęp: 01.06.2020r.)
- [161] Matijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S., Görke O., Wanderka N.: *Modification of titanium hydride for improved aluminium foam manufacture*. *Acta Materialia* 54 (7), 2006, str. 1887-1900.
- [162] Yang X., Yu J., Guo Z., Jin L., He Y.: *Role of porous metal foam on the heat transfer enhancement for a thermal energy storage tube*. *Applied Energy* 239, 2019, str. 142-156.
- [163] <https://media.wired.com/photos/59322f0844db296121d698fd/master/pass/aluminum-foam-ft.jpg> (dostęp: 01.06.2020r.)
- [164] Spradling D.M., Guth R.A.: *Carbon foams*. *Advanced Materials & Processes* 161, 2003, str. 29-31.
- [165] Inagaki M., Qiu J., Guo Q.: *Carbon foam: preparation and application*. *Carbon* 87, 2015, str. 128-152.
- [166] Manocha S.M., Patel K.: *Development of reticulated carbon foam: an attractive material*. *Journal of Pure and Applied Science* 18, 2010, str. 98-101.
- [167] Jalalian M., Jiang Q., Coulon A., Storb M., Woodward R., Bismarck A.: *Mechanically whipped phenolic froths as versatile templates for manufacturing phenolic and carbon foams*. *Materials and Design* 168, 2019, 107658.
- [168] <http://ergaerospace.com/wp-content/uploads/2017/08/ERG-Data-Sheets-3.pdf> (dostęp: 01.06.2020r.)
- [169] Posmyk A., Myalski J.: *Composites including foam inserts designed for combustion engine cylinder liners*. *Composites Theory and Practice* 17 (1), 2017, str. 25-29.
- [170] Posmyk A., Myalski J., Hekner B.: *Glassy carbon coating deposited on hybrid structure of composites materials*. *Archives of Metallurgy and Materials* 61 (2B), 2016, str. 145-150.
- [171] Myalski J., Hekner B.: *Materiały kompozytowe o osnowie stopu aluminium umacniane pianami ceramicznymi*. *Inżynieria Materiałowa/Materials Engineering* 207, 2015, str. 220-223.
- [172] Kremzer M., Dziekońska M., Sroka M., Tomiczek B.: *Abrasive wear of $AlSi12-Al_2O_3$ composite materials manufactured by pressure infiltration*. *Archives of Metallurgy and Materials* 61, 2016, str. 1255-1260.

-
- [173] San Marchi C., Kouzeli M., Rao R., Lewis J.A., Dunand D.C.: *Alumina-aluminum interpenetrating-phase composites with three-dimensional periodic architecture*. Scripta Materialia 49, 2003, str. 861-866.
- [174] Maj J., Basista M., Węglewski W., Bochenek K., Strojny-Nędzka A., Naplocha K., Panzner T., Tatarkova M., Fiori F.: *Effect of microstructure on mechanical properties and residual stress in interpenetrating aluminium-alumina composites fabricated by squeeze casting*. Materials Science and Engineering A 715, 2018, str. 154-162.
- [175] Liu J., Binner J., Higginson R.: *Dry sliding wear behaviour of co-continuous ceramic foam/aluminium alloy interpenetrating composites produced by pressureless infiltration*. Wear 276-277, 2012, str. 94-104.
- [176] Cree D., Pugh M.: *Dry wear and friction properties of an A356/SiC foam interpenetrating phase composite*. Wear 272, 2011, str. 88-96.
- [177] Zechsky J., Goetz-Neunhoeffler F., Neubauer J., Lo J., Kummer B., Scheffler M., Greil P.: *Pre-ceramic polymer derived cellular ceramics*. Composites Science and Technology 63 (16), 2003, str. 2361-2370.
- [178] Shouren W., Haoran G., Jingchun Z., Yingzi W.: *Interpenetrating Microstructure and Properties of Si₃N₄/Al-Mg Composites Fabricated by Pressureless Infiltration*. Applied Composite Materials 13, 2006, str. 115-126.
- [179] Zechsky J., Lo J., Hoefner T., Greil P.: *Mg alloy infiltrated Si-O-C ceramic foams*. Materials Science and Engineering: A 403 (1-2), 2005, str. 215-221.
- [180] Zechsky J., Lo J., Scheffler M., Hoepfel H.-W., Arnold M., Greil P.: *Polysiloxane-derived ceramic foam for the reinforcement of Mg alloy*. International Journal of Materials Research and Advanced Techniques (Zeitschrift für Metallkunde) 93 (8), 2002, str. 812-818.
- [181] Kucharczyk A., Naplocha K., Tomanik M.: *Processing of porous NiTi preforms for NiTi/Mg composites*. Archives of Metallurgy and Materials 64 (2), 2019, str. 747-752.
- [182] Patent P.234409: *Sposób otrzymywania otwartokomórkowych pianek węglowych*. Myalski J., Olszówka-Myalska A., Hekner B.
- [183] Olszówka-Myalska A., Myalski J.: *Magnesium alloy AZ31 - short carbon fiber composite obtained by pressure die casting*. Solid State Phenomena 229, 2015, str. 115-122.
- [184] Kielbus A.: *Precipitate processes in Mg-5Al magnesium alloy*. Solid State Phenomena 191, 2012, 131-136.
- [185] Rozprawa doktorska A. Botor-Probierz: *Rola składników stopowych w kształtowaniu struktury połączenia w kompozytach stopy magnezu-zbrojenie węglowe*. Promotor: prof. dr hab. inż. Anita Olszówka-Myalska. Katowice 2011

Wykaz współautorskich publikacji, patentów i zgłoszeń patentowych powstałych podczas realizacji pracy doktorskiej

- [W1] Godzierz M., Olszówka-Myalska A.: *Influence of casting procedure on wear of magnesium matrix composites reinforced with carbon open-celled foam*. Composites Theory and Practice 19 (2), 2019, str. 64-70.
- [W2] Godzierz M., Olszówka-Myalska A., Wrześniowski P.: *The interaction characteristics of liquid magnesium and selected magnesium alloys with open-celled glassy carbon foams*. Inżynieria Materiałowa/Materials Engineering 222, 2018 (2), str. 61-67.
- [W3] Godzierz M., Olszówka-Myalska A., Sobczak N., Nowak R., Wrześniowski P.: *Bonding effect of liquid magnesium with open-celled carbon foam in interpenetrating phase composite*. Journal of Magnesium and Alloys; artykuł w trakcie procedury wydawniczej.
- [W4] Olszówka-Myalska A., Godzierz M., Myalski J., Wrześniowski P.: *Magnesium matrix composites with open-celled glassy carbon foam obtained using the infiltration method*. Metals 9, 2019 (6), 622, doi:10.3390/met9060622
- [W5] Godzierz M., Olszówka-Myalska A.: *Microstructural corrosion effects on carbon foam-AZ31 magnesium matrix composite surface*. Composites Theory and Practice 18 (3), 2018, str. 133-139.
- [W6] Godzierz M., Olszówka-Myalska A., Wrześniowski P.: *Wear resistance of composites with Mg-Zn-RE-Zr alloy matrix and open-celled carbon foam*. Inżynieria Materiałowa/Materials Engineering 228, 2019 (2), str. 46-52.
- [W7] Olszówka-Myalska A., Godzierz M., Wrześniowski P.: *Influence of magnesium matrix composition on pressure infiltration of glassy carbon foam*, Conference Proceedings of the 73rd World Foundry Congress, Kraków, 2018.
- [W8] Olszówka-Myalska A., Myalski J., Godzierz M., Wrześniowski P.: *Magnesium Matrix Composite with Open-Celled Carbon Foam obtained by Powder Metallurgy*, Archives of Metallurgy and Materials 63 (2018), 2, str. 825-831.
- [W9] Patent P.232734: *Sposób wytwarzania elementów magnezowych zawierających wkładki z pian węglowych*. Olszówka-Myalska A., Myalski J., Godzierz M., Hekner B.
- [W10] Zgłoszenie patentowe P.422259: *Sposób wytwarzania kompozytów magnezowych z pianami węglowymi*. Olszówka-Myalska A., Myalski J., Godzierz M.

Wykaz innych publikacji współautorskich

- I. Myalski J., Godzierz M., Olesik P.: *Effect of carbon fillers on wear resistant of PA6 thermoplastic composites*. Materials, artykuł w recenzji.
- II. Olesik P., Godzierz M., Koziół M.: *Preliminary characterization of novel LDPE-based wear-resistant composite suitable for FDM 3D printing*. Materials 12, 2019, 2520. <https://doi.org/10.3390/ma12162520>
- III. Olszówka-Myalska A., Wrześniowski P., Myalska H., Godzierz M., Kuc D.: *Impact of the morphology of micro- and nanosized powder mixtures on the microstructure of Mg-Mg₂Si-CNT composite sinters*. Materials 12, 2019, 3242. DOI:10.3390/ma12193242
- IV. Myalski J., Posmyk A., Hekner B., Godzierz M.: *The influence of glassy carbon and its forms on tribological properties of aluminium matrix composites*. Tribologia 285, 3, 2019, str. 79-87.
- V. Pawlik T., Michalik D., Sopicka-Lizer M., Godzierz M.: *Manufacturing of the light weight aggregates from the local waste materials for application in the building concrete*, Material Science Forum Vol. 904 (2017), str. 174-178.
- VI. Moskal G., Migas D., Tomaszewska A., Mikuszewski T., Maciąg T., Godzierz M., Niemiec D.: *Oxidation performance of Co-Al-W and Co-Ni-Al-W new type of γ - γ' cobalt-based superalloys*, Inżynieria Materiałowa/Materials Engineering 3/2017, str. 163-169.
- VII. Moskal G., Migas D., Mikuśkiewicz M., Niemiec D., Godzierz M.: *Oxidation behavior of Co-Al-Mo-Nb and Co-Ni-Al-Mo-Nb new tungsten-free γ - γ' cobalt-based superalloys*, Ochrona przed Korozją 9/2017, str. 318-322.
- VIII. Godzierz M., Adamczyk B., Pawlik T., Sopicka-Lizer M.: *Mechanical and Physical Properties of Light-Weight Ceramic Aggregates Prepared from Waste Materials*, Waste and Biomass Valorization 2018, <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0464-x>.
- IX. Godzierz M., Olszówka-Myalska A., Dudzińska K., Urbiczek M.: *Impact of vibro-compaction on microstructure and properties of aluminium matrix composite with SiC particles*. Inżynieria Materiałowa/Materials Engineering 6/2019, str. 140-145.
- X. Rodak K., Brzezińska A., Godzierz M., Sobota J.: *Hypoeutectic Al-Cu alloys subjected to severe plastic deformation*. Conference Proceedings of Metal 2019 conference, 22-24 May 2019, Brno, Czech Republic. <https://doi.org/10.37904/metal.2019.819>
- XI. Gryc A., Godzierz M., Poloczek Ł., Dybowski B., Kiełbus A.: *Mg-Bi-X (X = Ca, Mn, Zn) alloys microstructure in the as-solidified condition*, Acta Physica Polonica A vol. 135, no. 2, 2019, s. 110-114.

Streszczenie

W pracy podjęto próbę analizy możliwości kształtowania mikrostruktury i właściwości nowych kompozytów typu piana węglowa – magnez. Poprzedziły to studia stanu zagadnienia, które wykazały brak samorzutnego zwilżania litych materiałów węglowych magnezem i jego stopami oraz istnienie skutecznych metod konsolidacji materiałów węglowych – cząstek, włókien krótkich i preform z nich wytworzonych. Z literatury znany jest również nowy nurt rozwiązań materiałowych jakimi są kompozyty aluminiowe z wzajemnie przenikającymi się fazami tlenkowymi i węglowymi, przy braku tego typu materiałów na osnowie magnezu z pianami węglowymi.

Prace eksperymentalne objęły określenie możliwości samorzutnej infiltracji otwartokomórkowych pian węglowych o porowatości 20, 45 i 80 ppi ciekłym magnezem i jego stopami AZ31 i RZ5, analizę mechanizmu połączenia pomiędzy magnezową osnową i pianą węglową z wykorzystaniem metody leżącej kropli z wciskaniem jej w pianę. Kompozyty wytwarzano metodami infiltracji grawitacyjnej i ciśnieniowej, i tą drugą wskazano jako skuteczną i docelową w warunkach przemysłowych.

Otrzymane materiały poddano badaniom mikrostruktury obejmującym mikroskopię stereoskopową i świetlną, ilościową analizę obrazu oraz skaningową mikroskopię elektronową z mikroanalizą rentgenowską. Określono mikrotwardość osnowy oraz wytrzymałość kompozytów na ściskanie i trójpunktowe zginanie, a także wykonano badania tribologiczne w temperaturze pokojowej – metodą „pin-on-disc”.

Wykazano, iż samorzutna infiltracja pian węglowych ciekłym magnezem bądź jego stopami nie zachodzi, a tworzące się połączenie ma charakter tlenkowy. Podczas badań zwilżalności piany węglowej ciekłym magnezem obserwowano *in situ* tworzenie się warstwy tlenkowej w strefie wymuszonego kontaktu pomiędzy komponentami. Na tej podstawie zaproponowano schemat strukturalny tworzenia się połączenia pomiędzy komponentami, który ilustruje przyjętą tezę.

Scharakteryzowano wpływ wielkości komórek piany węglowej na mikrostrukturę i wytrzymałość kompozytu, mikrotwardość osnowy i właściwości tribologiczne kompozytu. Zmniejszanie komórek powoduje rozdrobnienie ziarna osnowy zwiększające jej mikrotwardość oraz zwiększenie wytrzymałości na ściskanie i sztywności kompozytu.

Ustalono, że zastosowanie komercyjnych stopów magnezu AZ31 i RZ5 pozwala na uzyskanie przez kompozyt typu piana węglowa – magnez większych właściwości mechanicznych, jednak efekt umocnienia w stosunku do materiału osnowy jest słabszy.

W porównaniu z czystym magnezem proces infiltracji pian węglowych stopami magnezu w tych samych warunkach (temperatura, ciśnienie i czas) przebiega trudniej niż w przypadku czystego magnezu i mikroporowatość takich materiałów jest większa. Zastąpienie czystego magnezu stopami zmienia cechy morfologii przełomów zarówno w strefie piany, granicy rozdziału jak i samej osnowie.

Abstract

In the presented thesis possibilities of design the microstructure and properties of a new carbon open-celled foam (C_{of}) – magnesium composites were studied. Performed literature studies shown that wetting phenomena in a magnesium – carbon system do not occur, however, there are effective methods to fabricate magnesium matrix composites reinforced with different types of carbon reinforcement. Conception of interpenetrating phase composites is well known from literature, mainly from aluminum matrix composites reinforced with ceramic foams.

Experimental studies included determining the possibilities of self-infiltration of C_{of} with different porosities (20, 45, 80 ppi) by liquid magnesium and its alloys (AZ31 and RZ5 alloy), analysis of the bonding between magnesium matrix and carbon foam formation with the use of sessile drop method with additional pressure. Composites were fabricated using gravity infiltration and pressure infiltration, from which the second one shows higher effectiveness and potential for the industrial application.

The microstructure of fabricated composites was examined using stereoscopy, light microscopy, quantitative metallography and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy. Additionally, microhardness of matrix, composites compressive and flexural strength were examined as well as tribological properties in ambient temperature using “pin-on-disc” method.

Performed studies have shown that self-infiltration of carbon foams by liquid magnesium or its alloys do not occur and bonding between components has the oxide nature. During wettability tests in C_{of} – Mg system the formation of oxide layer have been observed *in situ*. Based on obtained results, structural scheme of formation of bonding between C_{of} – Mg was proposed (Fig. 1).

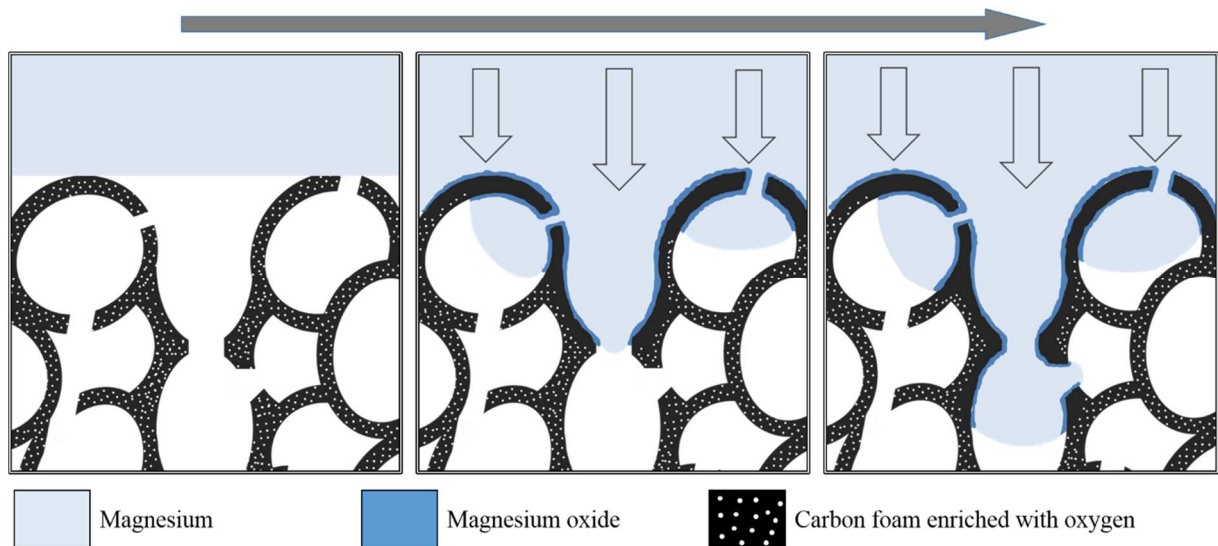


Fig. 1. Schematic presentation of interaction and bonding between the open-celled carbon foam and liquid magnesium [W3]

The influence of carbon foam cells size on microstructure, microhardness of matrix, compressive strength, flexural strength and tribological properties of composites were characterized. Decreasing cells size resulting in matrix' grain refinement, increasing its microhardness and compressive strength and stiffness of the composite.

It was shown that application of the commercial AZ31 and RZ5 alloys allow to obtain the composites with higher mechanical properties, however strengthening effect in comparison to matrix is lower. Infiltration of carbon foams with magnesium alloys in the same conditions (temperature, pressure and time) is more complex than in the case of pure magnesium, and microporosity of composites is higher. The application of commercial alloys instead of pure magnesium also changes the fractures morphology, including the carbon open-celled foam, interface and matrix.