

Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechniki Śląskiej

Praca zbiorowa pod redakcją
Wojciecha SZKLINIARZA i Pawła GRADONIA

MATERIAŁY

O SZCZEGÓLNYCH WŁAŚCIWOŚCIACH



GLIWICE 2020

MONOGRAFIA



**Praca zbiorowa pod redakcją
Wojciecha SZKLINIARZA i Pawła GRADONIA**

**MATERIAŁY
O SZCZEGÓLNYCH WŁAŚCIWOŚCIACH**

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
GLIWICE 2020
UIW 48600**

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Jarosław MIZERA

Prof. dr hab. inż. Andrzej ZIELIŃSKI

Kolegium redakcyjne

REDAKTOR NACZELNY – Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ

REDAKTOR DZIAŁU – Dr hab. inż. Magdalena JABŁOŃSKA, prof. PŚ

SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Jolanta NIDERLA-WITKOWSKA

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Śląskiej

Projekt okładki

Tomasz LAMORSKI

e-ISBN 978-83-7880-751-3

© Copyright by

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

Gliwice 2020

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE	1
Wojciech SZKLINIARZ – MATERIAŁY O SZCZEGÓLNYCH WŁAŚCIWOŚCIACH	
Rozdział 1	7
Wojciech SZKLINIARZ, Agnieszka SZKLINIARZ – STOPY TYTANU – OD KLASYCZNYCH DO INTERMETALIKÓW	
Rozdział 2	39
Adam HERNAS – ŚLĄSKA SZKOŁA INŻYNIERII MATERIAŁÓW DLA ENERGETYKI	
Rozdział 3	59
Stanisław ROSKOSZ, Agnieszka SZCZOTOK – ŻAROWYTRZYMAŁE ODLEWNICZE NADSTOPY NA OSNOWIE NIKLU STOSOWANE W TURBINOWYCH SILNIKACH LOTNICZYCH	
Rozdział 4	87
Janusz RICHTER – SUPERGRUBOZIARNISTE WĘGLIKI SPIEKANE Z ALTERNATYWNYMI OSNOWAMI METALICZNYM	
Rozdział 5	108
Małgorzata SOPICKA-LIZER – JAK ZAAWANSOWANA CERAMIKA ZWIĘKSZAŁA ROZPOZNAWALNOŚĆ POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ W OSTATNIM PÓLWIECZU	
Rozdział 6	143
Michał ŻELECHOWER – WŁÓKNA OPTYCZNE ZE SZKIEŁ I SZKŁO-CERAMIKI TLENOFLUORKOWEJ I FLUORKOWEJ	
Rozdział 7	159
Grzegorz MOSKAL, Marta MIKUŚKIEWICZ, Michał STOPYRA, Sebastian JUCHA, Anna JASIK, Dawid NIEMIEC, Damian MIGAS – NOWE MATERIAŁY CERAMICZNE O NISKIM WSPÓŁCZYNNIKU PRZEWODNICTWA CIEPLNEGO DEDYKOWANE POWŁOKOWYM BARIEROM CIEPLNYM	
Rozdział 8	196
Anna J. DOLATA, Maciej DYZIA, Jakub WIECZOREK – KOMPOZYTY METALOWE NA OSNOWIE STOPÓW ALUMINIUM	

Rozdział 9	224
Jerzy MYALSKI, Mateusz KOZIOŁ – KOMPOZYTY POLIMEROWE ORAZ MATERIAŁY WĘGLOWE	
Rozdział 10	258
Anita OLSZÓWKA-MYALSKA – ODDZIAŁYWANIE FIZYKOCHEMICZNE ZBROJENIE–OSNOWA I JEGO WPŁYW NA MIKROSTRUKTURĘ METALOWYCH KOMPOZYTÓW EX SITU	
Rozdział 11	283
Marian NOWAK – FIZYKA I NANOTECHNOLOGIA	
Rozdział 12	305
Maria SOZAŃSKA – WODÓR W MATERIAŁACH – W TEORII I PRAKTYCE	

TABLE OF CONTENTS

INTRODUCTION	4
Wojciech SZKLINIARZ – MATERIALS WITH SPECIAL PROPERTIES	
Chapter 1.....	7
Wojciech SZKLINIARZ, Agnieszka SZKLINIARZ – TITANIUM ALLOYS – FROM CLASSIC TO INTERMETALLICS	
Chapter 2.....	39
Adam HERNAS – SILESIAN SCHOOL OF MATERIALS ENGINEERING FOR THE ENERGY SECTOR	
Chapter 3.....	59
Stanisław ROSKOSZ, Agnieszka SZCZOTOK – HEAT-RESISTANT NICKEL- BASED CASTING SUPERALLOYS USED IN TURBINE AERO ENGINES	
Chapter 4.....	87
Janusz RICHTER – SUPER COARSE-GRAINED SINTERED CARBIDES WITH ALTERNATIVE METALLIC MATRIX	
Chapter 5.....	108
Małgorzata SOPICKA-LIZER – HOW ADVANCED CERAMICS INCREASED THE VISIBILITY OF THE SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IN THE LAST HALF CENTURY	
Chapter 6.....	143
Michał ŻELECHOWER – OPTICAL FIBERS OF GLASS AND OXYGEN FLUORIDE AND FLUORIDE GLASS-CERAMICS	
Chapter 7.....	159
Grzegorz MOSKAL, Marta MIKUŚKIEWICZ, Michał STOPYRA, Sebastian JUCHA, Anna JASIK, Dawid NIEMIEC, Damian MIGAS – NEW LOW THERMAL EXPANSION CERAMIC MATERIALS DEDICATED TO THERMAL BARRIER COATINGS	
Chapter 8.....	196
Anna J. DOLATA, Maciej DYZIA, Jakub WIECZOREK – METAL COMPOSITES BASED ON ALUMINUM ALLOYS	

Chapter 9	224
Jerzy MYALSKI, Mateusz KOZIOŁ – POLYMER COMPOSITES AND CARBON MATERIALS	
Chapter 10	258
Anita OLSZÓWKA-MYALSKA – PHYSICOCHEMICAL REINFORCEMENT/MATRIX INTERACTION AND ITS INFLUENCE ON THE MICROSTRUCTURE OF METAL COMPOSITES EX SITU	
Chapter 11	283
Marian NOWAK – PHYSICS AND NANOTECHNOLOGY	
Chapter 12	305
Maria SOZAŃSKA – HYDROGEN IN MATERIALS – IN THEORY AND PRACTICE	

WPROWADZENIE

MATERIAŁY O SZCZEGÓLNYCH WŁAŚCIWOŚCIACH

W monografii pt. „**Materiały o szczególnych właściwościach**”, prezentującej osiągnięcia naukowe pracowników Wydziału Inżynierii Materiałowej, scharakteryzowano w kolejnych rozdziałach różne grupy materiałów konstrukcyjnych i funkcjonalnych o szczególnych właściwościach na osnowie metalowej, ceramicznej i polimerowej. Ich podstawą są przede wszystkim wyniki i osiągnięcia będące efektem wieloletnich badań Autorów, realizowanych w ramach różnych projektów badawczych oraz we współpracy z przemysłem korzystającym z tych materiałów.

Materiał jako tworzywo od tysięcy lat służy człowiekowi i stanowi podstawowy czynnik cywilizacyjnego rozwoju ludzkości. Postęp w dziedzinie materiałów następuje dzisiaj szybciej niż kiedykolwiek w przeszłości. Dzieje się tak za sprawą nowych możliwości projektowania, wytwarzania i dostosowywania materiałów do pożądanych właściwości i zastosowań w oparciu o wiedzę teoretyczną, gruntowną znajomość relacji skład chemiczny–struktura–właściwości, możliwości badawcze i zaawansowane technologie materiałowe.

W *rozdziale 1* scharakteryzowano tytan i stopy tytanu, od prawie 70 lat z powodzeniem stosowane w lotnictwie, chemii, medycynie i innych gałęziach gospodarki, ze względu na ich wysoką wytrzymałość względną, porównywaną do platyny odporność korozyjną i obojętność biologiczną. Na tym tle przedstawiono pionierskie, nie tylko w kraju, zakończone częściowym sukcesem próby wytapiania tych wyjątkowo reaktywnych materiałów w indukcyjnych piecach próżniowych z tyglami ceramicznymi i przetwarzania ich do użytecznej postaci.

W *rozdziale 2*, charakteryzując rozwój krajowej energetyki oraz grupy materiałów stosowanych w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia, przedstawiono dorobek poszczególnych zespołów śląskiej szkoły inżynierii materiałów dla energetyki. Dużą uwagę poświęcono problematyce badań nowej generacji materiałów przeznaczonych do budowy kotłów na parametry nadkrytyczne, trwałości resztkowej

będącej podstawą przedłużania okresu bezpiecznej eksploatacji urządzeń ciśnieniowych pracujących w warunkach pełzania oraz technologiom powłok ochronnych stosowanych w energetyce.

Żarowytrzymałym odlewniczym nadstopom na osnowie niklu stosowanym w turbinowych silnikach lotniczych poświęcono *rozdział 3*. Charakteryzując poszczególne grupy stopów o strukturze polikrystalicznej, kierunkowo krystalizowanej i monokrystalicznej szczególną uwagę zwrócono na rolę pierwiastków stopowych oraz czynniki strukturalne wpływające na właściwości nadstopów niklu. Przedstawiono perspektywy rozwoju tej grupy materiałów oraz najważniejsze osiągnięcia technologiczne i metodyczne poszczególnych zespołów badawczych z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii zajmujących się tą tematyką.

W *rozdziale 4* przedstawiono wyniki badań dotyczące możliwości istotnego zwiększenia odporności korozyjnej supergruboziarnistych węglików spiekanych typu WC-Co, poprzez zmianę składu chemicznego metalicznej osnowy, przy zachowaniu zbliżonych właściwości mechanicznych i odporności na ścieranie, zwiększonej trwałości w próbach eksploatacyjnych oraz obniżonym koszcie materiałowym. Opracowano składy chemiczne i technologię produkcji supergruboziarnistych spieków węgla wolframu z osnową zawierającą nikiel, molibden, żelazo i chrom.

W *rozdziałach 5 i 6* przedstawiono najważniejsze osiągnięcia naukowo-badawcze i technologiczne poszczególnych zespołów zajmujących się zaawansowaną ceramiką tlenoazotkową i zastosowaniem procesów ceramicznych w utylizacji odpadów (*rozdział 5*) oraz włóknami optycznymi wykonanymi ze szkła i szkło-ceramiki tlenofluorkowej i fluorkowej (*rozdział 6*).

Rozdział 7 poświęcono nowym materiałom ceramicznym o niskim współczynniku przewodnictwa cieplnego dedykowanym powłokowym barierom cieplnym – układom wielowarstwowym, zbudowanym z kilku typów materiałów o całkowicie różnych właściwościach fizyko-chemicznych, pozwalających na osiągnięcie takiego poziomu właściwości użytkowych, który nie byłby możliwy do uzyskania dla każdego z tych materiałów z osobna. Scharakteryzowano materiały ceramiczne stosowane na warstwę izolacyjną powłokowych barier cieplnych, uwarunkowania przy projektowaniu ich budowy wewnętrznej oraz nową koncepcję opracowania składu chemicznego materiału stanowiącego wysokotemperaturową warstwę izolacyjną tych powłok.

W *rozdziale 8* poświęconym kompozytom metalowym na osnowie stopów aluminium przedstawiono wyniki dotychczasowych działań zespołu zajmującego się odlewaniem i infiltrowaniem kompozytami metalowo-ceramicznymi o dużym

potencjale aplikacyjnym. Scharakteryzowano działania prowadzące do opracowania efektywnych metod wytwarzania kompozytów o celowo ukształtowanej, niejednorodnej strukturze warstwowej lub gradientowej, zapewniającej stopniową (ciągłą) lub dyskretną (skokową) zmianę właściwości oraz materiałów wielofazowych (hybrydowych, heterofazowych) zbudowanych z trzech lub więcej składników, zawierających osnowę i różne co do właściwości typy zbrojenia. Przedstawiono także autorskie rozwiązania oparte o metody odlewania do form wirujących, pozwalające na ograniczenie konieczności stosowania kosztownej obróbki mechanicznej metalowych wyrobów kompozytowych.

W *rozdziale 9* przedstawiono wybrane zagadnienia dotyczące kompozytów z osnową polimerową i ich recyklingu oraz możliwości wykorzystania materiałów węglowych, zwłaszcza węgla szklanego, stosowanych głównie jako komponenty umacniające i modyfikujące w kompozytach polimerowych metalowych i ceramicznych.

W *rozdziale 10* pt. „Oddziaływanie fizykochemiczne zbrojenie–osnowa i jego wpływ na mikrostrukturę metalowych kompozytów *ex situ*” scharakteryzowano zjawiska występujące na granicy rozdziału osnowa–zbrojenie w kompozytach z osnową aluminiową i magnezową. Weryfikacja różnych koncepcji modyfikacji zarówno składu chemicznego osnowy jak i postaci, składu fazowego i stanu powierzchni faz zbrojących oraz warunków ich konsolidacji zaowocowała autorskimi technologiami wytwarzania nowych kompozytowych półproduktów i produktów.

W *rozdziale 11* zatytułowanym „Fizyka i nanotechnologia” przedstawiono najważniejsze osiągnięcia pracowników Zakładu Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki, skoncentrowane na wytwarzaniu, badaniu właściwości oraz praktycznych zastosowaniach różnych nanomateriałów o właściwościach predestynujących je do wykorzystania w procesach wytwarzania kompozytów i nanourządzeń (nanosensory, nanofotodetektory, nanogeneratory piezoelektryczne i piroelektryczne).

Ostatni rozdział monografii (*rozdział 12*) poświęcono destrukcyjnemu, jedynie w szczególnych przypadkach pozytywnemu (tytan i stopy tytanu), oddziaływaniu wodoru na właściwości fizyczne, mechaniczne, elektryczne i magnetyczne różnych materiałów.

Prof. dr hab. inż. Wojciech Szkliniarz

Dziekan Wydziału (2008-2012)

Prorektor ds. Studenckich i Kształcenia (2019-2021)

INTRODUCTION

MATERIALS WITH SPECIAL PROPERTIES

In the monograph entitled "Materials with special properties", presenting the scientific achievements of employees of the Faculty of Materials Engineering, various different groups of metal, ceramic and polymer materials with special properties are characterized. The development of these materials are based mainly on the achievements resulting from many years of research by the authors, carried out as part of various research projects and in cooperation with the industry that uses these materials.

The engineering materials has served man for thousands of years and are the basic factor of the civilization development of mankind. Today the advancements in materials science and engineering are progressing faster than ever. This is due to new possibilities of designing, manufacturing and adapting materials to the desired properties and applications based on theoretical knowledge, thorough knowledge of the chemical composition-structure-properties relationship, research capabilities and advanced material technologies.

Chapter 1 has characterized titanium and titanium alloys for almost 70 years successfully used in aviation, chemistry, medicine and other branches of the economy, due to their high relative strength, corrosion resistance and biological inertness comparable to platinum. Against this background, pioneering, not only in Poland, attempts to smelt these extremely reactive materials in vacuum induction furnaces with ceramic crucibles and then processing them into a usable form were presented.

Chapter 2 describes the achievements of individual teams of the Silesian school of materials engineering for the power industry, describing the development of the domestic power industry and the group of materials used in conditions of elevated temperature and pressure. Much attention was paid to the research of a new generation of materials for the construction of boilers for supercritical parameters, residual durability which is the basis for extending the period of safe operation of pressure

equipment operating in creep conditions and technologies of protective coatings used in the power industry.

The heat-resistant nickel-based casting superalloys used in aircraft turbine engines are discussed in Chapter 3. When characterizing individual groups of alloys with a polycrystalline, directionally crystallized and monocrystalline structure, special attention was paid to the role of alloying elements and structural factors influencing the properties of nickel superalloys. The prospects for the development of this group of materials as well as the most important technological and methodological achievements of individual research teams from the Faculty of Materials Engineering dealing with this subject are presented.

Chapter 4 presents the results of research on the possibility of significantly increasing the corrosion resistance of WC-Co super-coarse-grained carbides by changing the chemical composition of the metallic matrix, while maintaining similar mechanical properties and abrasion resistance, increased durability in operational tests and reduced material costs. Chemical compositions and production technology of super-coarse tungsten carbide sinters with a matrix containing nickel, molybdenum, iron and chromium were also developed.

Chapters 5 and 6 present the most important scientific, research and technological achievements of individual teams dealing with advanced oxynitride ceramics and the application of ceramic processes in waste disposal (Chapter 5) and optical fibers made of glasses and glass-oxy-fluoride and fluoride ceramics (Chapter 6).

Chapter 7 is devoted to new ceramic materials with a low thermal conductivity coefficient dedicated to coating thermal barriers - multilayer systems, built of several types of materials with completely different physico-chemical properties, allowing to achieve a level of performance that would not be possible for each of these materials separately. The ceramic materials used for the insulating layer of thermal insulation barriers were characterized, the conditions for designing their internal structure and a new concept of developing the chemical composition of the material constituting the high-temperature insulating layer of these coatings.

Chapter 8, devoted to metal composites based on aluminum alloys, presents the results of the activities of the team dealing with cast and infiltrated metal-ceramic composites with high application potential. The activities leading to the development of effective methods for the production of composites with a deliberately shaped, heterogeneous layered or gradient structure, ensuring a gradual (continuous) or discrete (step) change of properties, as well as multi-phase (hybrid, heterophasic)

materials composed of three or more components containing a matrix and various as for the properties of the type of reinforcement. Also presented are proprietary solutions based on the methods of casting into rotating molds, allowing to reduce the need for expensive mechanical processing of metal composite products.

Chapter 9 presents selected issues related to polymer matrix composites and their recycling as well as the possibilities of using carbon materials, especially glassy carbon, used mainly as reinforcing and modifying components in metal and ceramic polymer composites.

In chapter 10, "Physicochemical reinforcement/matrix interaction and its influence on the microstructure of metal composites *ex situ*", the phenomena occurring at the matrix/reinforcement interface in composites with aluminum and magnesium matrix were characterized. The verification of various concepts of modification of both the chemical composition of the matrix and the shape, phase composition and surface condition of the reinforcing phases, as well as the conditions for their consolidation, resulted in proprietary technologies for the production of new composite semi-finished products and products.

Chapter 11 entitled "Physics and nanotechnology" presents the most important achievements of the employees of the Department of Solid State Physics of the Institute of Physics, focused on the production, testing the properties and practical applications of various nanomaterials with properties predisposing them to be used in the production processes of composites and nanodevices (nanosensors, nanophotodetectors, piezoelectric and pyroelectric nanogenerators).

The last chapter of the monograph (chapter 12) is devoted to the destructive, and in special cases, positive (titanium and titanium alloys) influence of hydrogen on physical, mechanical, electrical and magnetic properties of various materials.

Prof. dr hab. inż. Wojciech Szkliniarz

Dean of the Faculty (2008-2012)

Vice-Rector for Student Affairs and Education (2019-2021)

Wojciech SZKLINIARZ¹, Agnieszka SZKLINIARZ¹

Rozdział 1

STOPY TYTANU – OD KLASYCZNYCH DO INTERMETALIKÓW

1.1. Charakterystyka tytanu i stopów tytanu

Tytan to miękki i ciągliwy metal o barwie srebrzystoszarej należący do grupy metali lekkich o gęstości 4,5 g/cm³. Tytan charakteryzuje się wysoką wytrzymałością i najwyższą wśród metali wytrzymałością względną (Tab. 1.1), a także doskonałą, porównywalną z platyną odpornością na korozję. Wynika ona ze zdolności tytanu do tworzenia na jego powierzchni trwałej i bardzo cienkiej, pasywnej warstwy tlenku tytanu TiO₂. Tytan nie koroduje w atmosferze i środowiskach naturalnych, w wodzie słodkiej i morskiej, w środowiskach kwaśnych, zawierających chlor oraz w środowiskach tkanek i płynów ustrojowych. Jest nietoksyczny i biologicznie obojętny [1-12]. Dzięki unikatowym właściwościom stopów jakie tworzy z innymi metalami znalazł zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu (Rys. 1.1).



Rys. 1.1. Obszary zastosowania stopów tytanu [3-5,7-14]

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej

Najważniejszymi i największymi odbiorcami stopów tytanu są lotnictwo cywilne i wojskowe. Odbiorcy ci zużywają prawie 55% wyprodukowanych zasobów tego tworzywa, a w USA i Europie zużycie to wynosi nawet 70%. Uważa się, że na dzień dzisiejszy nie ma materiału, który mógłby zastąpić stopy tytanu w tym obszarze. Użycie tytanu w produkcji samolotów z roku na rok rośnie i aktualnie zawiera się w przedziale od 15 (B787, A350) do 35% (F-35 Lightning II) [15]. Związane jest to ze wzrostem wykorzystania (do 50%) innego materiału, a mianowicie kompozytu polimerowego wzmocnianego włóknami węglowymi, z którym tytan, biorąc pod uwagę porównywalny, niski współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz znakomitą odporność korozyjną, jest w pełni kompatybilny. Duże perspektywy dla rozwoju tytanu i stopów tytanu stwarza przemysł zbrojeniowy. Przewiduje się wzrost zapotrzebowania na tytan i stopy tytanu w produkcji broni oraz narzędzi i systemów obronnych niezbędnych do zwalczania zagrożeń o zmiennym charakterze. Wyzwaniami dla nowych stopów tytanu są antyrakietowe systemy radarowe, okręty marynarki wojennej, broń lekka, wozy opancerzone oraz drony [16]. Dużych szans na rozwój stopów tytanu upatruje się także w przemyśle medycznym, a wynika to głównie z konieczności zaspokojenia potrzeb medycznych wzrastającej populacji starzejącej się ludności [17]. Oczekiwania przemysłu medycznego wobec nowych stopów tytanu dotyczą przede wszystkim zmniejszenia ilości kancerogennych składników, poprawy odporności na ścieranie oraz zmniejszenia modułu Younga do poziomu porównywalnego z modułem Younga kości (30-40 GPa).

Tytan dość powszechnie występuje w skorupie ziemskiej (0,63%), głównie w postaci tlenku TiO_2 wchodzącego w skład różnych minerałów. Wśród z nich największe znaczenie ekonomiczne mają ilmenit ($FeTiO_3$) oraz rutil (TiO_2), zawierające odpowiednio 50-65% i 95% TiO_2 [9-12]. Światowe zasoby tych minerałów szacuje się na ok. 750 mln Mg [11]. Największe złoża rud tytanu znajdują się w Chinach, Australii, Wietnamie, Mozambiku, RPA, Indiach oraz na Madagaskarze [9-11]. W Polsce, udokumentowane złoża rud żelaza, tytanu i wanadu o nazwie *Udryń* i *Krzemianka*, których wartość szacuje się na ok. 1,5 biliona dolarów, znajdują się na terenie Suwalszczyzny i stanowią 80% zasobów tytanu Unii Europejskiej. W 1996 roku złoża suwalskie zostały zakwalifikowane jako pozabilansowe [18, 19], a ich zapoczątkowana pod koniec lat siedemdziesiątych eksploatacja całkowicie wstrzymana. Chociaż pomimo postępu technicznego oraz korzystnych zmian gospodarczych decyzja o nieopłacalności wydobycia złóż nie uległa zmianie, to jednak nie można oprzeć się wrażeniu niesłabnącego

zainteresowania polskimi złożami, chociażby w związku z tym, że zasoby europejskich i amerykańskich złóż tytanu aktualnie są na wyczerpaniu.

Najbardziej rozpowszechnionym i najczęściej używanym związkem chemicznym tytanu jest TiO_2 (rutyl). Do jego produkcji używa się 95% wydobywanych minerałów, a jego zużycie stale rośnie (Rys. 1.2). Stosowany jest jako pigment (biel tytanowa) w procesie produkcji farb i lakierów, tworzyw sztucznych, papieru, ceramiki oraz pasty do zębów, kremów i gumy [11, 14, 20].



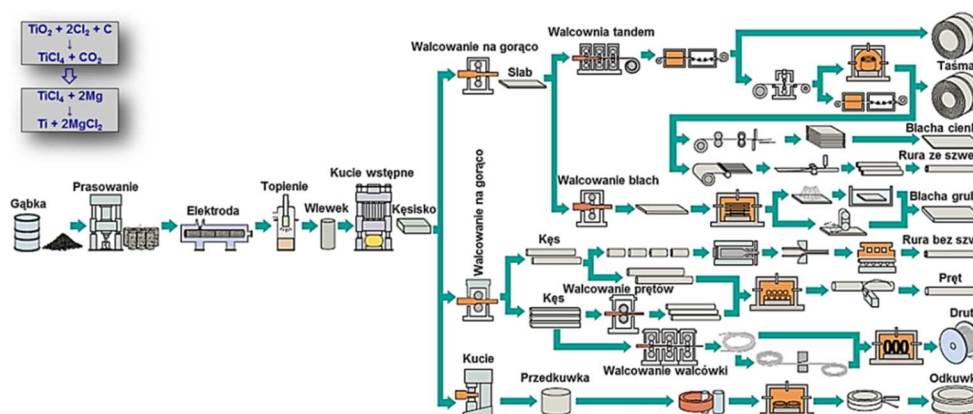
Rys. 1.2. Zastosowanie i rynek TiO_2 [20]

Jedynie 5% wzbogaconych minerałów zawierających tytan jest wykorzystywane do produkcji metalicznego tytanu. Największym producentem gąbki tytanowej są aktualnie Chiny, a ich zdolność produkcyjna stanowi ok. 40% całej światowej produkcji. Gąbkę tytanową wytwarza się także w Japonii (25%), Rosji (20%), Stanach Zjednoczonych (5%) oraz w Kazachstanie i na Ukrainie [11]. W Chinach większość wyprodukowanej gąbki tytanowej wykorzystywana jest na potrzeby rodzimego przemysłu, głównie chemicznego. Japonia na własne potrzeby konsumuje ok 50% produkowanej gąbki, a produkcja gąbki tytanowej w Rosji i na Ukrainie przeznaczona jest głównie na eksport. W Polsce tytanu na skalę przemysłową nie produkuje się, a potrzeby krajowego przemysłu, głównie lotniczego, zaspokajane są importem gotowych elementów lub półwyrobów w postaci blach, prętów, rur czy drutów.

Tytan i stopy tytanu należą do materiałów technologicznie trudnych z powodu bardzo dużego powinowactwa tytanu do tlenu, azotu, wodoru i węgla oraz wyjątkowej reaktywności ciekłego tytanu w kontaktach z większością materiałów ceramicznych [21-23]. Z tych powodów procesy wytwarzania wlewków wykonanych z tytanu i stopów tytanu polegają na wytapianiu i wielokrotnym przetapianiu rafinującym prowadzonym w próżni lub pod osłoną argonu w tyglu miedzianym chłodzonym wodą – tzw. *zimnym tygłem*. Najczęściej stosowanymi procesami topienia są: topienie łukowe (VAR – Vacuum Arc Remelting), elektronowiązkowe (EBM – Electron Beam Melting), plazmowe (PAM – Plasma Arc Melting) oraz indukcyjne (ISM – Induction Skull Melting) [3-5, 7, 17, 21].

Proces otrzymywania metalicznego tytanu i przetwarzania go do użytecznej postaci obejmuje: przeróbkę wstępną minerałów zawierających tytan, z wykorzystaniem metod: Krolla [3-5, 7, 24], Huntera [7, 24] lub Armstronga [25, 26] do postaci gąbki tytanowej oraz jej przetopienie do postaci wlewka podlegającego dalszym procesom cieplno-plastycznym w celu uzyskania określonego półwyrobu typu: blacha, taśma, pręt lub inny kształtownik, rura, drut, itp., zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 1.3.

Aktualnie prowadzone są badania nad nowymi metodami produkcji gąbki tytanowej i czystego tytanu [24-26]. Zaletami tych metod w porównaniu do powszechnie stosowanej metody Krolla jest, m.in. większa wydajność, mniejsza ilość produktów ubocznych, mniejsze zużycie energii oraz niższy koszt (ok. 60%).



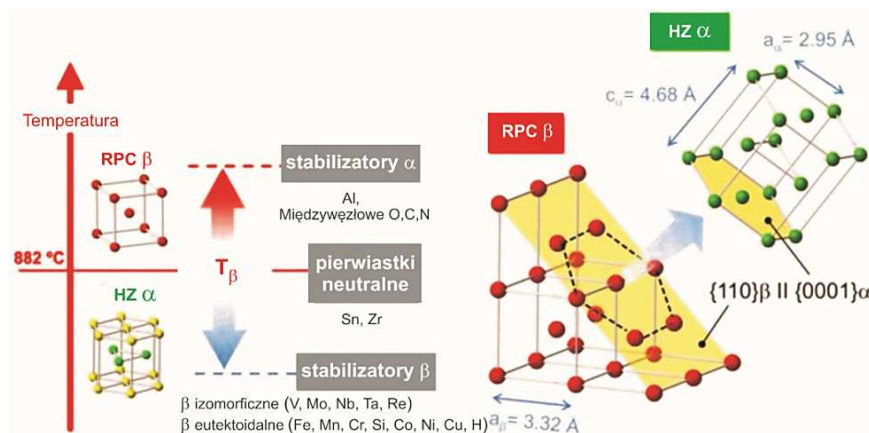
Rys. 1.3. Schemat wytwarzania wyrobów ze stopów tytanu [27]

Tytan oraz stopy tytanu stosuje się najczęściej w stanie przerobionym plastycznie (ok. 98% wszystkich stosowanych stopów tytanu). Tylko ok. 2% półwyrobów i gotowych wyrobów wytwarza się z wykorzystaniem technologii odlewania, metalurgii proszków i ostatnio coraz częściej technologii przyrostowych [17]. Tytan i stopy tytanu są materiałami trudno odkształcalnymi. Wynika to m.in. z niskiego przewodnictwa cieplnego, które utrudnia proces nagrzewania półwyrobu, negatywnie wpływa na przebieg procesu powodując nierównomierne odkształcanie i przegrzanie przy odkształcaniu z dużą prędkością oraz skutkuje niejednorodnością mikrostruktury po chłodzeniu. Poza tym na przebieg odkształcania wpływa duża aktywność chemiczna tytanu w kontakcie z gazami atmosferycznymi, która skutkuje utworzeniem na powierzchni nagrzewanego półwyrobu grubej warstwy zgorzeli powodującej duże straty materiału oraz głęboko zalegającej w głąb podłoża i koniecznej do usunięcia dyfuzyjnej warstwy tlenu i azotu. Stopy tytanu w procesach przeróbki plastycznej, a także obróbki cieplnej, wykazują skłonność do nieodwracalnego rozrostu ziarna po przekroczeniu temperatury przemiany alotropowej. Niewielkie

możliwości odkształcania plastycznego na zimno stopów tytanu spowodowane są jego niekorzystną heksagonalną strukturą krystaliczną, przekładającą się na wyjątkowo duże opory kształtowania plastycznego. Kształtowanie mikrostruktury i właściwości tytanu i stopów tytanu w procesach przeróbki plastycznej jest uwarunkowane przede wszystkim przebiegiem i warunkami procesu odkształcania (wyjściowa mikrostruktura, temperatura, wielkość i prędkość odkształcania) oraz w mniejszym stopniu prędkością chłodzenia po odkształcaniu.

Właściwości stopów tytanu kształtowane są ostatecznie w procesach końcowej obróbki cieplnej. Do najczęściej stosowanych zabiegów obróbki cieplnej tytanu i stopów tytanu należą [1-5, 7]: wyżarzanie bez udziału przemian fazowych (odprężające, rekrytalizujące), wyżarzanie niezupełne lub zupełne (z udziałem przemian fazowych $\alpha \leftrightarrow \beta$ i $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$), hartowanie bez przemiany martenzytycznej – przechładzanie połączone z późniejszym starzeniem oraz hartowanie z przemianą martenzytyczną – hartowanie połączone z późniejszym odpuszczaniem.

Podstawą większości wykonywanych zabiegów obróbki cieplnej stopów tytanu są przemiany fazowe: $\alpha \leftrightarrow \beta$ dla technicznie czystego tytanu i stopów jednofazowych oraz $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ dla stopów dwufazowych $\alpha + \beta$ i pseudo- β , zachodzące podczas nagrzewania i chłodzenia na skutek występowania dwóch odmian alotropowych tytanu (Rys. 1.4). Faza α -Ti występująca w temperaturze pokojowej i krystalizująca w układzie heksagonalnym zwartym (HZ) o strukturze A3, w temperaturze 882°C ulega przemianie w fazę β -Ti, krystalizującą w układzie regularnym przestrzennie centrowanym (RPC) o strukturze A2. Występowanie dwóch różnych odmian alotropowych tytanu i jego zdolność do tworzenia stopów z innymi składnikami stwarzają szerokie możliwości kształtowania właściwości mechanicznych i fizykochemicznych tytanu.



Rys. 1.4. Klasyfikacja dodatków stopowych i ich wpływ na temperaturę T_β [28]

Tytan w porównaniu z aluminium, niklem i żelazem charakteryzuje się najwyższą temperaturą topnienia (Tab. 1.1), wysoką wytrzymałością, najniższym przewodnictwem cieplnym i elektrycznym oraz najniższym współczynnikiem liniowej rozszerzalności cieplnej. Za największą wadę tytanu w porównaniu z innymi materiałami uznaje się jego koszt, na który, w procesie produkcyjnym, w największym stopniu składają się koszty wyprodukowania gąbki tytanowej (20%) oraz obróbki skrawaniem (50%). W porównaniu z aluminium, niklem i żelazem tytan wykazuje również najwyższą odporność na korozję oraz reaktywność w kontakcie z tlenem (Tab. 1.1).

Tabela 1.1

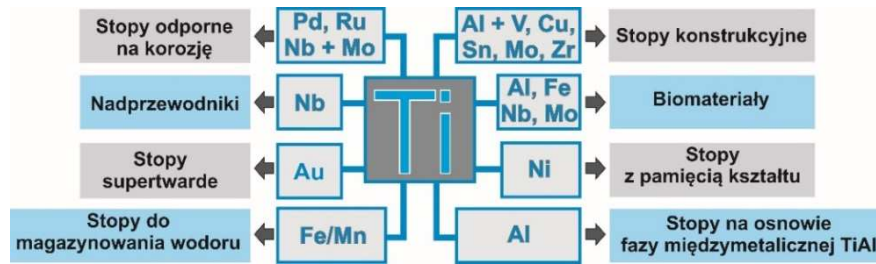
Porównanie właściwości tytanu z innymi pierwiastkami [17]

Cecha	Ti	Al	Fe	Ni
Gęstość, g/cm ³	4,5	2,7	7,9	8,9
Temperatura topnienia, °C	1670	660	1538	1455
Przewodnictwo cieplne, W/mK	15-22	221-247	68-80	72-92
Przewodnictwo elektryczne, % IACA	3,1	64	18	18
Wsp. rozszerzalności liniowej, 1/°C	8,4·10 ⁻⁶	23·10 ⁻⁶	12·10 ⁻⁶	15·10 ⁻⁶
Moduł Younga, GPa	112	72	215	200
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	420	90	300	350
Reaktywność z tlenem	b. wysoka	wysoka	niska	niska
Odporność na korozję	b. wysoka	wysoka	niska	umiarkowana
Cena	b. wysoka	umiarkowana	niska	wysoka

Właściwości technicznie czystego tytanu zawierającego od 99,0 do 99,5% Ti determinowane są jego czystością, głównie zawartością tlenu i żelaza. Technicznie czysty tytan może być dodatkowo umocniony w wyniku przeróbki plastycznej na zimno, której skutki można częściowo lub całkowicie usunąć poprzez wyżarzanie rekrytalizujące.

Różnorodność stosowanych dodatków stopowych, których sumaryczne stężenie sięga nawet kilkadziesiąt procent, stwarza możliwość otrzymania stopów o wyjątkowych właściwościach i zróżnicowanych obszarach zastosowania (Rys. 1.1 i 1.5). Obok największej grupy klasycznych, wysokowytrzymałych stopów konstrukcyjnych są to, m.in.: wyjątkowo odporne na korozję stopy z palladem lub z niklem i molibdenem [29], stopy o właściwościach nadprzewodzących [30], biogodne stopy stosowane w medycynie [31], supertwarde, odporne na ścieranie i przeznaczone na implanty stopy tytanu ze złotem [32], stopy tytanu z niklem charakteryzujące się pamięcią kształtu spowodowaną odwracalną przemianą

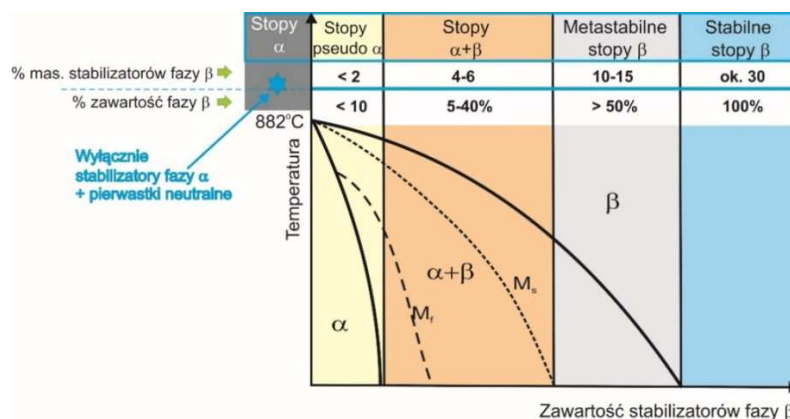
martenzytyczną [33], stopy do magazynowania wodoru [34] oraz stopy na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl, jako alternatywa dla ciężkich nadstopów niklu [35].



Rys. 1.5. Grupy stopów tytanu [4]

Najliczniejszą grupę stopów tytanu stanowią klasyczne stopy konstrukcyjne. Występujące w tych stopach składniki powodują umocnienie roztworowe, a przez wpływ na temperaturę przemiany alotropowej $\alpha \rightarrow \beta$ decydują o składzie fazowym (Rys. 1.4), strukturze i podatności do umacniania w procesach obróbki cieplnej. Aluminium (do 8% mas.) występujące w większości stopów tytanu oraz pierwiastki międzywęzłowe (tlen, azot i węgiel) należą do pierwiastków stabilizujących fazę α . Do grupy pierwiastków stabilizujących fazę β należą głównie wanad, molibden, tantal i niob, w dalszej kolejności: żelazo, mangan, chrom, kobalt, nikiel, miedź, krzem i wodór (Rys. 1.4). Przy odpowiedniej ich zawartości w stopie, wysokotemperaturowa faza β pozostaje trwałą w temperaturze pokojowej. Zwiększenie zawartości fazy β w strukturze stopów tytanu skutkuje zwiększeniem ich wytrzymałości, plastyczności, podatności do kształtowania plastycznego i umacniającej obróbki cieplnej. Powoduje przy tym zwiększenie gęstości stopów oraz pogorszenie ich spawalności, żarowytrzymałości, żaroodporności i odporności na korozję.

Uwzględniając strukturę, stopy tytanu klasyfikuje się jako jednofazowe α i β oraz dwufazowe $\alpha+\beta$, wyróżniając dodatkowo dwie podgrupy: pseudo- α i pseudo- β (Rys. 1.6).



Rys. 1.6. Klasyfikacja stopów tytanu [na podstawie 28]

Stopy α zawierające pierwiastki stabilizujące fazę α i pierwiastki neutralne cechuje zadowalająca podatność do odkształcania plastycznego, umiarkowana wytrzymałość w temperaturze pokojowej i podwyższonej oraz bardzo wysoka w warunkach kriogenicznych, dobra wytrzymałość zmęczeniowa, bardzo dobra spawalność, żarowytrzymałość i żaroodporność oraz znakomita odporność korozyjna. Oprócz technicznie czystego tytanu w gatunku Grade 2 najczęściej stosowanym i najbardziej reprezentatywnym stopem grupy α jest Ti-5Al-2,5Sn (Tab. 1.2) charakteryzujący się wysoką wytrzymałością (Tab. 1.3) oraz możliwością pracy do temperatury 480°C, a ten sam stop z obniżoną zawartością tlenu (ELI) również w niskiej temperaturze dochodzącej do -253°C [6].

Tabela 1.2

Przykłady najczęściej stosowanych stopów tytanu należących do różnych grup [17, 37]

Grupa	Wybrane stopy
Technicznie czysty Ti	Grade 1 do Grade 4 (najczęściej stosowany Grade 2)
Stopy α	Ti-5Al-2,5Sn; Ti-0,12-0,25Pd; Ti-0,3Mo-0,8Ni; Ti-2Cu
Stopy pseudo-α	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo; Ti-8Al-1Mo-1V; Ti-3Al-2,5V
Stopy $\alpha+\beta$	Ti-6Al-4V; Ti-4,5Al-3V-2Mo-2Fe; Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo; Ti-5Al-2,5Fe
Stopy pseudo-β	Ti-10V-2Fe-3Al; Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn; Ti-15Mo-3Nb-3Al-0,2Si; Ti-13V-11Cr-3Al; Ti-13Zr-13Nb
Stopy β	Ti-30-40Mo; Ti-35V-15Cr

Wzrost zawartości aluminium, najważniejszego stabilizatora fazy α , powoduje wzrost wytrzymałości, odporności na pełzanie oraz modułu Younga [36]. Ze względu na brak możliwości przesycenia fazy α w procesach obróbki cieplnej, stopy α stosuje się jedynie w stanie wyżarzonym. Możliwy do uzyskania w wyniku odkształcania tych stopów przez zgmiot wzrost wytrzymałości skutkuje zmniejszeniem plastyczności.

W grupie stopów α można wyróżnić podgrupę stopów pseudo- α zawierających aluminium, pierwiastki neutralne (cyna i cyrkon) oraz od 1 do 2% pierwiastków stabilizujących fazę β (głównie molibden, wanad i krzem). Dzięki tym ostatnim w strukturze tych stopów występuje od 5 do 10% plastycznej fazy β . Jej obecność sprawia, że stopy te łączą w sobie wysoką odporność na pełzanie i utlenianie,

charakterystyczną dla stopów α i wysoką wytrzymałość, charakterystyczną dla stopów $\alpha+\beta$ (Tab. 1.3).

Tabela 1.3
Właściwości mechaniczne wybranych stopów tytanu [17, 38, 39]

Grupa	Stop	Stan	R _m	R _{0,2}	A	Z	E
			MPa		%		GPa
α	Ti Grade 1	W	240	170	25,0	35,0	103
	Ti Grade 4	W	550	485	15,0	30,0	104
	Ti-5Al-2,5Sn	W	825	795	10,0	25,0	110
Pseudo- α	Ti-8Al-1Mo-1V	W	895	825	15,0	25,0	120
		P+S	1180	1070	10,0	20,0	121
$\alpha+\beta$	Ti-6Al-4V	W	895	825	10,0	25,0	114
		P+S	1035	965	8,0	15,0	114
Pseudo- β	Ti-15Mo-3Nb-3Al-0,2Si	W	760	725	15,0	30,0	78
		P+S	1170	1100	6,0	15,0	100
β	Ti-33Mo	W	900	860	15,0	30,0	101

W – wyżarzony, P+S – przechłodzony i starzony

Stopy pseudo- α charakteryzują się zwiększoną podatnością do odkształcania plastycznego i możliwością dodatkowego umacniania w procesach obróbki cieplnej. Stopy pseudo- α są stopami przeznaczonymi do pracy w temperaturze 500-600°C. Ponadto są dobrze spawalne i wykazują odporność na korozję w wodzie morskiej. Najczęściej stosowanymi stopami tej grupy jest stop Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo z dodatkiem 0,2% Si zapewniającym poprawę odporności na pełzanie oraz stop Ti-8Al-1Mo-1V (Tab. 1.2 i 1.3) charakteryzujący się w temperaturze podwyższonej najwyższą wytrzymałością i odpornością na pełzanie wśród wszystkich stopów α oraz $\alpha+\beta$.

Dwufazowe stopy $\alpha+\beta$ zawierające w strukturze od 5 do 40% fazy β łączą w sobie najlepsze cechy stopów α i β – wysoką odporność korozyjną z wysoką wytrzymałością. Charakteryzują się dobrą podatnością do odkształcania plastycznego oraz możliwością umocnienia w procesach przechładzania i starzenia do poziomu wytrzymałości na rozciąganie dochodzącej do 1580 MPa (Tab. 1.4). Wykazują również mniejszą w porównaniu do większości stopów α odporność na pełzanie. Średnia temperatura pracy stopów tej grupy nie przekracza 400°C. Najbardziej

reprezentatywnym przedstawicielem tej grupy stopów jest stop Ti-6Al-4V (Tab. 1.2 i 1.3) o bardzo dobrej kombinacji odporności korozyjnej, wytrzymałości, odkształcalności, odporności na kruche pękanie, spawalności, wytrzymałości zmęczeniowej i odporności na pełzanie. Właściwości stopów $\alpha+\beta$ zależą od rodzaju i ilości pierwiastków stopowych oraz zanieczyszczeń, a także od udziału poszczególnych faz. Wiele z tych stopów wykazuje możliwość do odkształcania w warunkach nadplastyczności, co umożliwia wytwarzanie wyrobów o złożonym kształcie w jednej operacji technologicznej, a w połączeniu ze zgrzewaniem dyfuzyjnym otwiera nowe możliwości wytwarzania skomplikowanych konstrukcji wielowarstwowych [40].

Tabela 1.4

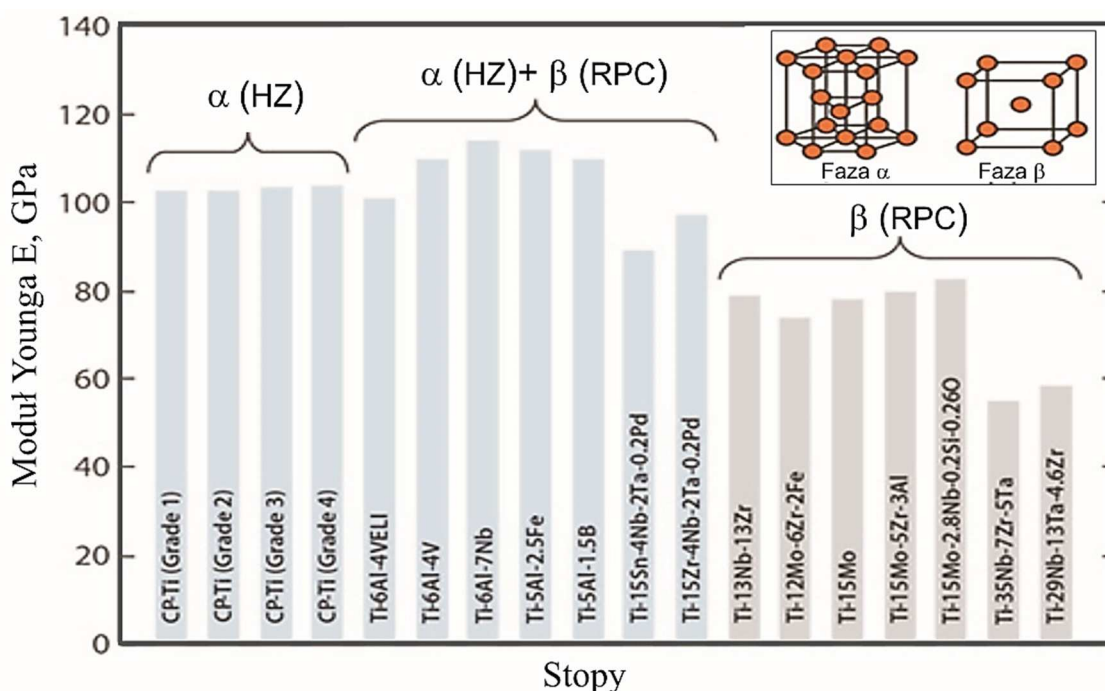
Właściwości poszczególnych grup stopów tytanu [1-7,39]

Grupa	Gęstość	E	R _m	R _{0,2}	A
	g/cm ³	GPa	MPa		%
α	4,31-4,84	91-125	300-1180	200-1070	3-30
Pseudo- α					
$\alpha+\beta$	4,42-4,84	105-125	825-1580	760-1410	3-20
Pseudo- β	4,44-5,06	63-128	700-1700	290-1520	3-30
β					

Stopy pseudo- β nazywane metastabilnymi stopami β to także stopy dwufazowe $\alpha+\beta$. Zawartość pierwiastków stabilizujących fazę β w tych stopach jest na tyle duża (Tab. 1.2), że pozwala na zachowanie fazy β w temperaturze pokojowej po chłodzeniu w wodzie z zakresu temperatury jej występowania. Rozpad metastabilnej fazy β_m w warunkach starzenia umożliwia uzyskanie najwyższego wśród stopów tytanu umocnienia do poziomu wytrzymałości na rozciąganie wynoszącej nawet 1700 MPa (Tab. 1.4). Z grupy tej w ciągłej produkcji i użyciu jest zaledwie pięć stopów (Tab. 1.2), i chociaż ich procentowy udział w rynku stopów tytanu jest niewielki, to ze względu na atrakcyjne właściwości zainteresowanie tymi stopami oraz wykorzystanie tych stopów jest z roku na rok coraz większe.

Stopy β to stopy o strukturze składającej się wyłącznie z termodynamicznie stabilnej fazy β wynikającej z dużej zawartości pierwiastków stabilizujących tą fazę (Mo, V, Cr) (Tab. 1.2). Zadowalająca wytrzymałość (Tab. 1.4), również

w podwyższonej temperaturze, bardzo dobra podatność do odkształcania plastycznego, wyjątkowa odporność na korozję (Ti-30Mo, Ti-33Mo, Ti-40Mo), brak skłonności do samozapłonu (Ti-35V-15Cr) czy brak możliwości umacniania w procesach obróbki cieplnej to charakterystyczne właściwości tej bardzo nielicznej grupy stopów. Na ogół stopy β charakteryzują się mniejszą wartością modułu Younga w porównaniu do stopów α i $\alpha+\beta$ (Rys. 1.7). Ze względu na drogie, ciężkie i trudnodostępne składniki stopowe, stopy z grupy pseudo- β i β , charakteryzują się wysoką ceną (nawet 10-krotnie wyższą w porównaniu do technicznie czystego tytanu) oraz do 10% wyższą, w porównaniu z pozostałymi stopami tytanu, gęstością (Tab. 1.4).



Rys. 1.7. Moduł Younga różnych grup stopów tytanu [41]

Obecnie znanych jest kilkaset gatunków stopów tytanu, przy czym tylko 20-30% z nich znalazło praktyczne zastosowanie [1-7, 17]. Najważniejsze z nich to stopy dwufazowe oraz technicznie czysty tytan, które zaspokajają, odpowiednio ok. 65% i ok. 26% całkowitego światowego zapotrzebowania na stopy tytanu [17]. Pozostałe 9% przypada na stopy należące do pozostałych grup. Najważniejszym, najbardziej znanym i najczęściej stosowanym stopem tytanu jest dwufazowy stop Ti-6Al-4V. Stop ten produkowany jest w ilościach stanowiących ponad 50% produkcji wszystkich stopów tytanu i aż 90% produkcji wszystkich stopów dwufazowych.

Stopy tytanu w zestawieniu z innymi metalowymi tworzywami konstrukcyjnymi charakteryzują się najwyższą wytrzymałością względną, przewyższającą wytrzymałość względną wysokowytrzymałych stali maraging (Tab. 1.5).

Właściwości wybranych metalowych tworzyw konstrukcyjnych [39]

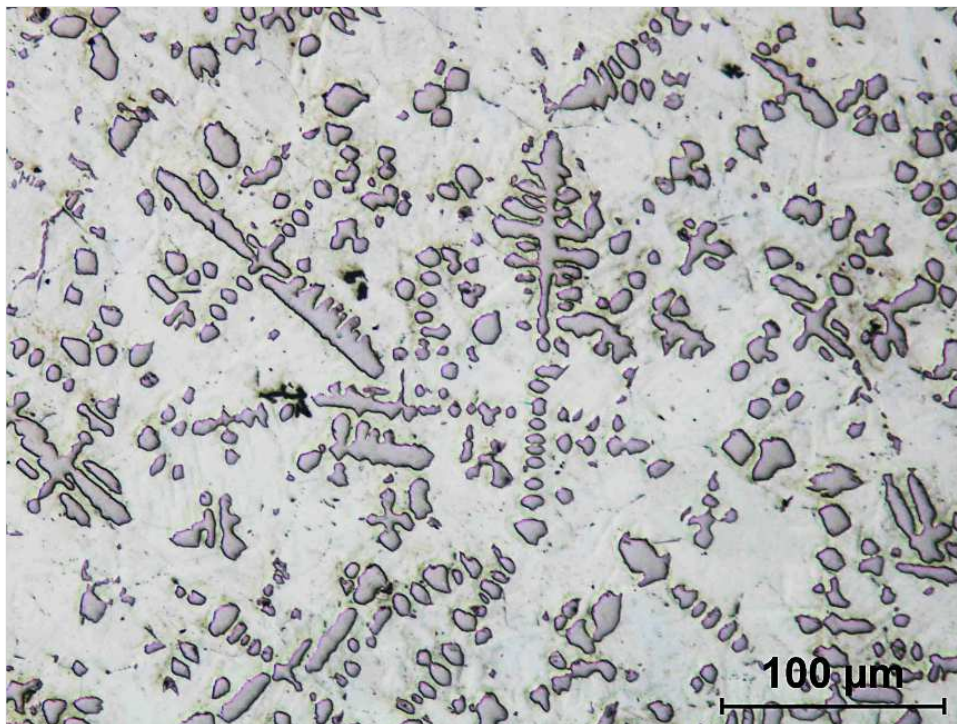
Tworzywo	Stop	Gęstość, g/cm ³	R _m , MPa	R _m /gęstość
Stopy Ti	Ti-3Al-10V-2Fe	4,65	1430	308
Stale maraging	Grade 18Ni (350)	8,08	2400	297
Stopy Al	7075-T6	2,81	570	203
Stopy Mg	AZ80A-T6	1,80	340	189
Stopy Ni	Inconel 718	8,22	1550	188
Stopy Cu-Be	C17200	8,25	1310	159
Stale nierdzewne	316	8,00	550	69

Zastępując inne tworzywa metalowe stopami tytanu, można znacznie zmniejszyć masę produkowanych elementów. Przykładowo użycie stopu tytanu Ti-10V-2Fe-3Al o wytrzymałości na rozciąganie 1170 MPa, zamiast wysokowytrzymałej stali niskostopowej 4340M o wytrzymałości 1930 MPa, spowodowało zmniejszenie masy podwozia samolotu Boeing 777 aż o 580 kg [17]. Zastosowanie nowszego stopu Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-0,5Fe o wyższej wytrzymałości wynoszącej 1240 MPa na podwozie samolotu Boeing 787 Dreamliner przyniosło efekt większy o kolejnych kilkadziesiąt kg [17]

1.2. Tytan w Polsce

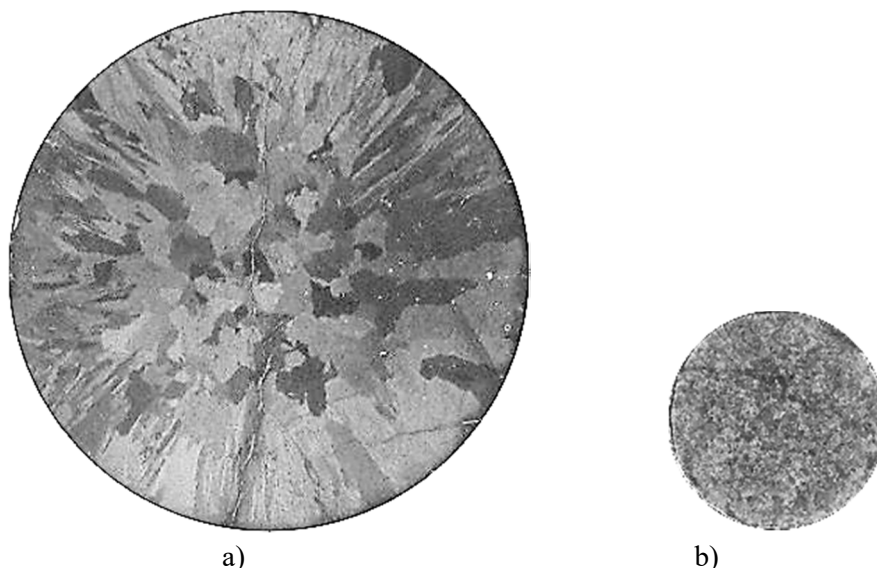
W związku z planowaną eksploatacją bogatych w tytan złóż suwalskich, w 1976 roku w koordynowanym przez Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej problemie międzyresortowym MR-I-22: *Materiały na urządzenia energetyczne i technologiczne pracujące w podwyższonych temperaturach* podjęto pionierskie w kraju próby wytwarzania technicznie czystego tytanu i wieloskładnikowych stopów tytanu metodą topienia indukcyjnego, plazmowego i elektronowiązkowego z importowanej gąbki tytanowej oraz przetwarzania otrzymanych stopów drogą przeróbki plastycznej na gorąco i kształtowania ich właściwości w procesach obróbki cieplnej [42-44]. Niestety wytwarzany w ramach tych prób prowadzonych w próżniowym piecu indukcyjnym w tyglu wykonanym z drobnoziarnistego grafitu anodowego wysokiej czystości technicznie czysty tytan zawierał ponad 2% mas. węgla i nie nadawał się do dalszej przeróbki plastycznej i obróbki mechanicznej

z uwagi na bardzo wysoką twardość i kruchość spowodowaną występowaniem w jego mikrostrukturze fazy węglkowej TiC_x o dużej objętości względnej (Rys. 1.8).



Rys. 1.8. Mikrostruktura technicznie czystego tytanu wytapianego w tyglu grafitowym [43]

Pierwsze udane próby wytwarzania dwufazowego stopu Ti-6Al-2Mo-2Cr przeprowadzono w 1978 roku z wykorzystaniem prototypowego pieca plazmowego o mocy 40 kW z krystalizatorem miedzianym [42, 43]. Jako gazu plazmowego użyto argonu najwyższej czystości, który równocześnie stanowił atmosferę ochronną pieca i gwarantował zgar poszczególnych składników na poziomie nie przekraczającym 0,5%. Wymiernym efektem tych prób było otrzymanie dobrych jakościowo, pozbawionych jam usadowych, rzadzisz i pęcherzy gazowych wlewków o założonym składzie chemicznym i średnicy 60 mm, długości 700 mm oraz masie ok. 6 kg. Przeprowadzone próby kucia swobodnego z wydłużaniem i międzyoperacyjnym dogrzewaniem skórowanych wlewków na młocie MSM-400 z kowadłami podgrzewanymi wstępnie do temperatury ok. 300°C wykazały ich pełną przydatność do przeróbki plastycznej na gorąco ze zróżnicowanym stopniem przerobu zawierającym się w przedziale 1,2-13,4 [42]. Stwierdzono, że kucie na gorąco otrzymanych w wyniku przetopu plazmowego wlewków prowadzi do znaczącego rozdrobnienia ziarna (Rys. 1.9) i już po odkształceniu ze stopniem przerobu 3,5 właściwości wytrzymałościowe i plastyczne stopu osiągnęły wartości charakteryzujące przerobiony plastycznie referencyjny stop handlowy o tym samym składzie chemicznym [42].



Rys. 1.9. Makrostruktura stopu Ti-6Al-2Mo-2Cr po krystalizacji (a) i kuciu ze stopniem przerobu 13,4 (b) [42]

Równolegle w tym samym czasie w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej prowadzono także próby wytapiania technicznie czystego tytanu, stopu Ti-6Al-2Mo-2Cr oraz wieloskładnikowych stopów Ti-Al-Mo-V-Sn-Zr o zróżnicowanej zawartości poszczególnych składników w próżniowym piecu elektronowiązkowym krajowej konstrukcji o mocy 10 kW [44]. Otrzymane tą drogą wlewki o średnicy 25 mm i długości ok. 200 mm, wytwarzane ze wsadu o założonym składzie chemicznym uwzględniającym zgary poszczególnych składników, składającego się ze wstępnie rozdrobnionych i sprasowanych kawałków importowanej gąbki tytanowej i tzw. zapraw, charakteryzowały się bardzo dobrą czystością [44]. Niestety ze względu na lokalne topienie wsadu w technologii topienia skoncentrowaną wiązką elektronów otrzymane stopy wieloskładnikowe charakteryzowały się niedopuszczalną niejednorodnością składu chemicznego i mikrostruktury na przekroju otrzymanego wlewka, której nie udało się zminimalizować nawet podczas długotrwałego wyżarzania ujednorodniającego w wysokiej temperaturze. Z tych powodów uznano, że topienie wiązką elektronów wykazuje pełną przydatność do wytapiania technicznie czystego tytanu z gąbki tytanowej oraz do realizacji pierwszego przetopu rafinującego przy wytwarzaniu stopów wieloskładnikowych. Ustalono, że w przypadku stopów do drugiego przetopu homogenizującego, koniecznego ze względu na niejednorodność występującą po pierwszym przetopie, należy stosować przetop plazmowy zapobiegający nadmiernemu parowaniu składników stopowych.

W związku z niepodjęciem, głównie z przyczyn ekonomicznych, eksploatacji bogatych w tytan złóż suwalskich, krajowy przemysł nie podjął trudu wytwarzania tytanu i stopów tytanu. Uznano, że stale rosnące potrzeby przemysłu lotniczego,

chemicznego, okrętowego, maszynowego, medycyny i innych gałęzi gospodarki zaspokajane będą importem gotowych wyrobów lub półwyrobów przetwarzanych do postaci gotowych wyrobów drogą przeróbki plastycznej (kucie swobodne lub matrycowe, cięcie, gięcie i tłoczenie) i/lub obróbki skrawaniem oraz obróbki cieplnej i powierzchniowej. To spowodowało, że główny krajowy wysiłek badawczy został przesunięty z zagadnień związanych z wytwarzaniem technicznie czystego tytanu i stopów tytanu na rzecz prac związanych z doskonaleniem konwencjonalnych i niekonwencjonalnych procesów przetwarzania tytanu i stopów tytanu w procesach przeróbki plastycznej na gorąco i na zimno [45,46], zgrzewania i spawania [47] oraz obróbki skrawaniem, kształtowaniem mikrostruktury i właściwości w procesach obróbki cieplnej [48,49] i uszlachetnianiem powierzchni w procesach obróbki powierzchniowej. Ważną częścią tych prac były badania przemian fazowych zachodzących w warunkach nagrzewania i chłodzenia [48,49], podatności do kształtowania plastycznego w procesach odkształcania na gorąco i na zimno [45] oraz kształtowania wielkości ziarna w procesach obróbki cieplnej [48].

Nie oznaczało to, że całkowicie zaniechano prób wytwarzania stopów tytanu w Polsce, ponieważ stosowanie wyrobów ze stopów tytanu w kraju, wciąż dalekie od poziomu światowego, z roku na rok zwiększało się, między innymi za sprawą pojawienia się w kraju ważnych światowych firm produkujących na potrzeby przemysłu lotniczego, a także wzrostu aktywności krajowych firm produkujących na potrzeby przemysłu medycznego w dużym stopniu wykorzystującego stopy tytanu.

Próby te podejmowano, między innymi w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie, gdzie opracowano, testowaną na terenie Rosji, technologię wytwarzania wyrobów ze stopów tytanu składającą się z operacji odlewania precyzyjnego i zagęszczania izostatycznego [50] a także w Zakładzie Odlewnictwa Instytutu Technologii Materiałów Politechniki Poznańskiej, gdzie w 2001 roku zbudowano prototypowe stanowisko do plazmowego topienia metali w warunkach obniżonego ciśnienia [51], na którym w miedzianym tyglu metodą garnisażową prowadzono próby przetopu złomu stopu Ti-6Al-4V.

Wobec braku koniecznych, ogromnych środków inwestycyjnych na uruchomienie w kraju produkcji stopów tytanu i decyzji odkładającej na bliżej nieokreślony czas eksploatację bogatych w tytan złóż suwalskich, w latach 2008-2011 na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej, z udziałem Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, w ramach projektu rozwojowego NCBiR: *Opracowanie podstaw technologii wytwarzania w warunkach krajowych konwencjonalnych stopów tytanu oraz stopów o ulepszonych właściwościach*

spowodowanych obecnością węgla, podjęto próbę opracowania podstaw – relatywnie taniej i przez to możliwej do zastosowania w kraju, wykorzystującej dostępne w kraju urządzenia oraz nagromadzony zasób wiedzy i doświadczeń technologicznych (na ten czas w skali laboratoryjnej i póltechnicznej) – technologii wytwarzania technicznie czystego tytanu oraz stopów tytanu o założonym składzie chemicznym, dużej czystości i jednorodności, w postaci nadających się do dalszej przeróbki plastycznej wlewków i gotowych odlewów, opartej na przetopie, w indukcyjnych piecach próżniowych z tyglami ceramicznymi, importowanej gąbki tytanowej i powstających w kraju odpadów.

Opierając się na wcześniejszych, pozytywnych doświadczeniach uzyskanych przy opracowywaniu podstaw procesowych topienia indukcyjnego w tyglach ceramicznych bogatych w tytan stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl [52-54], wykonawcy tego projektu założyli, że warunkiem powodzenia takiego przedsięwzięcia jest dobór odpowiedniego materiału tygla i minimalizacja niekorzystnych reakcji na granicy rozdziału ciekły metal/tygiel poprzez realizację procesu wytapiania w warunkach minimalizujących czas trwania wytopu.

Po przeprowadzeniu szczegółowych badań procesu degradacji różnych tygli ceramicznych, tygli ceramicznych ze specjalnie naniesionymi plazmowo, mechanicznie lub ręcznie na roboczą powierzchnię tygla ceramicznymi powłokami oraz tygli metalowych (Cu, W, Mo i Ta) w kontakcie z ciekłym tytanem (łącznie prawie 200 różnych wytopów) ustalono, że do wytapiania stopów tytanu o najwyższej czystości w indukcyjnych piecach tyglowych należy stosować tygle miedziane chłodzone wodą (Tab. 1.6). Wykazano także możliwości wytapiania stopów tytanu o umiarkowanej czystości w tyglach ceramicznych wykonanych z CaO stabilizowanego 1,0% mas. CaF₂ (drogie i eksploatacyjnie kłopotliwe ze względu na higroskopijność) oraz w znacznie tańszych tyglach wykonanych z SiC, których powierzchnię roboczą pokryto nanoszoną za pomocą pędzla powłoką wykonaną z cyrkonianu strontu SrZrO₃. W pierwszym przypadku otrzymano stopy z podwyższoną zawartością tlenu pochodzącego ze zdegradowanego CaO, w drugim stopy o niższej zawartości tlenu, za to z podwyższoną zawartością węgla i krzemu pochodzących ze zdegradowanego SiC (Tab. 1.6). Chociaż otrzymane w wyniku takiego wytapiania stopy tytanu wykazywały pełną przydatność do kształtowania plastycznego, to jednak ich właściwości wytrzymałościowe odpowiadały górnym, a właściwości plastyczne dolnym wartościom z przedziału wartości przewidzianych normami dla tych stopów.

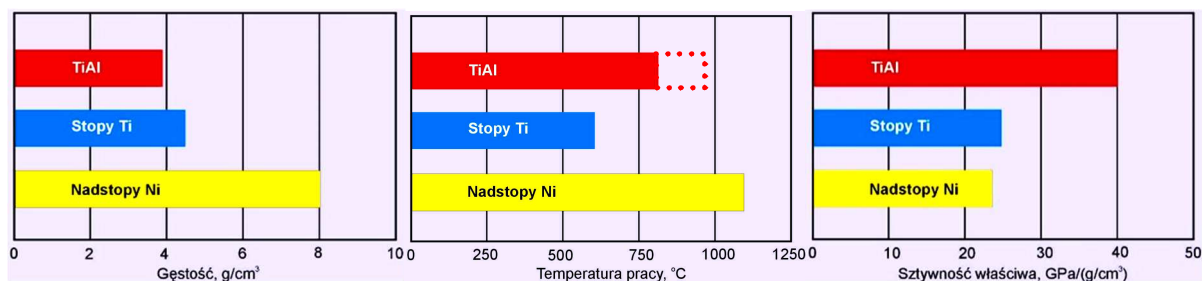
Przykładowe składy chemiczne stopu Ti-6Al-4V wytapianego w różnych tyglach [54-56]

Materiał tygla	Zawartość pierwiastków, % mas.			
	O	Al	V	Pozostałe
Cu	0,12	6,11	3,89	-
W	0,17	5,94	3,99	W: 27,2
Al ₂ O ₃	8,91	13,02	3,92	-
ZrO ₂ ·Y ₂ O ₃	1,09	5,89	3,96	Zr: 9,1; Y: 0,03
MgO	0,69	5,85	3,97	Mg: 0,06
CaO	0,52	5,98	4,01	Ca: 0,02
CaO·CaF ₂	0,29	5,95	3,89	Ca: 0,005
Grafit	0,18	5,92	4,01	C: 1,48
Grafit + SrZrO ₃	0,27	5,86	3,90	C: 0,82; Zr: 0,05; Sr: 0,001
SiC	0,16	5,96	3,94	C: 0,44; Si: 0,34
SiC + SrZrO ₃	0,15	5,80	3,84	C: 0,26; Si: 0,21; Zr: 0,04; Sr: 0,002

Ustalenia tak szeroko zakrojonych badań w postaci podstaw procesowych technologii wytwarzania technicznie czystego tytanu i stopów tytanu obejmujących kolejno: wykonanie specjalnych tygli ceramicznych do topienia, przygotowanie materiałów wsadowych, przygotowanie formy odlewniczej, tygla i pieca do wytopu, realizację wytopu zakończoną odlaniem ciekłego stopu do formy, kontrolę składu chemicznego i czystości stopu stanowią podstawy umożliwiające w przyszłości uruchomienie w kraju produkcji technicznie czystego tytanu i stopów tytanu opartej na wytapianiu w indukcyjnych piecach próżniowych ze specjalnymi tyglami ceramicznymi z wykorzystaniem wsadu w postaci importowanej gąbki tytanowej i powstających w kraju odpadów.

1.3. Stopy na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl

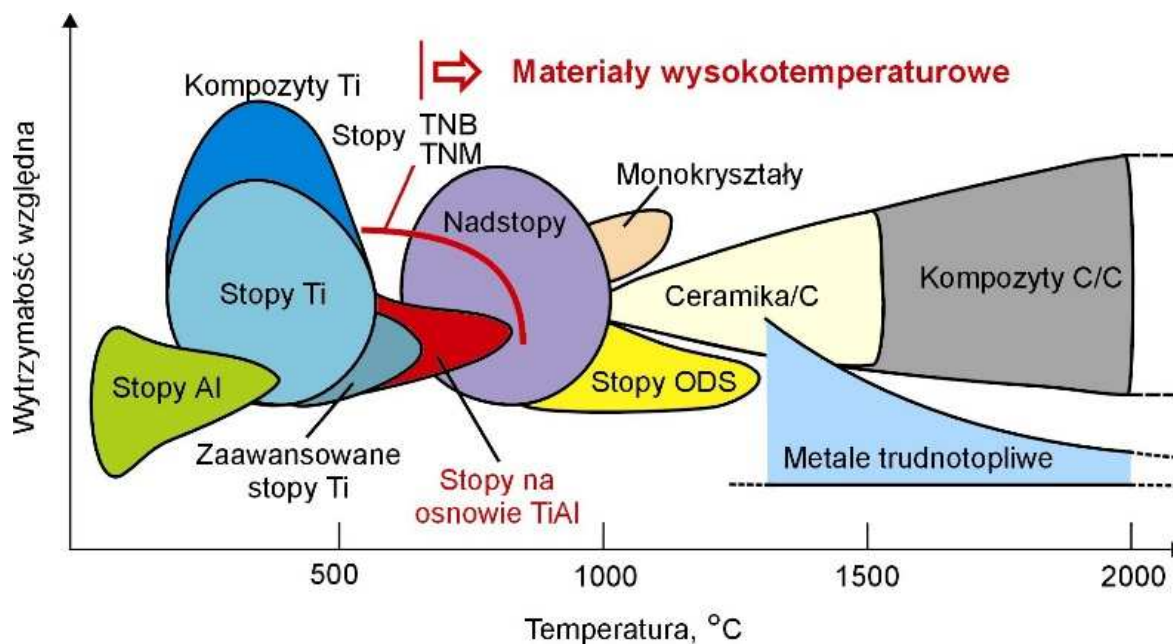
Stosowane z dużym powodzeniem od ponad siedemdziesięciu lat stopy tytanu, z powodu małej odporności na utlenianie i pełzanie nie mogą być stosowane w temperaturze powyżej 600°C. Rozwiązaniem tego problemu, otwierającym nowe możliwości aplikacyjne przed stopami tytanu, okazały się stopy na osnowie uporządkowanej fazy międzymetalicznej TiAl o niskiej gęstości, wysokiej sztywności i wytrzymałości względnej, dobrej odporności na pełzanie i utlenianie (Rys. 1.10), stanowiące wyjątkowo atrakcyjne, lekkie materiały konstrukcyjne nowej generacji predestynowane do pracy w temperaturze od 600 do 850°C, a po nałożeniu specjalnych powłok ochronnych nawet w temperaturze do 950°C [57-60].



Rys. 1.10. Porównanie niektórych właściwości stopów (opracowanie własne)

Stopy na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl ze względu na właściwości i temperaturę pracy zajmują miejsce pomiędzy klasycznymi stopami tytanu a nadstopami niklu (Rys. 1.11).

Stopy na osnowie TiAl mogą być stosowane na wirujące elementy nowoczesnych konstrukcji lotniczych (m.in. łopatki turbiny niskiego ciśnienia i łopatki sprężarki wysokiego ciśnienia) – zapewniając poprawę sprawności silników lotniczych, energooszczędność oraz zmniejszenie emisji gazów spalinowych, łopatki energetycznych turbin gazowych i parowych małej mocy, elementy spalinowych silników samochodowych (m.in. zawory i wirniki turbosprężarek) oraz elementy konstrukcji i poszycia promów kosmicznych [57-60]. Niska plastyczność stopów na osnowie TiAl w temperaturze pokojowej, trudności technologiczne towarzyszące wytwarzaniu i przetwarzaniu oraz ostrożność sektorów lotniczego, energetycznego i samochodowego przy aplikowaniu nowych materiałów to najważniejsze przeszkody uniemożliwiające jak dotąd szersze ich zastosowanie.



Rys. 1.11. Materiały konstrukcyjne do pracy w podwyższonej i wysokiej temperaturze [60]

W tabeli 7 zestawiono składy chemiczne stopów na podstawie TiAl różnych generacji, zarówno tych, które znalazły już swoje przemysłowe zastosowanie, jak i znajdujących się dopiero na etapie badań. Są to stopy wieloskładnikowe, których podstawę stanowi stop Ti-(42-48)Al. Stopy I generacji nigdy nie wyszły ze sfery badań. Dopiero odlewnicze stopy II generacji, zawierające obok aluminium składniki: poprawiające plastyczność (Cr, Mn, V), zwiększające odporność na utlenianie (Nb, W) oraz oddziałujące modyfikująco (B, Si) okazały się przydatnymi do pracy w wysokiej temperaturze. Trudności odlewnicze (mała lejność i duży skurcz odlewniczy) oraz względnie niska temperatura pracy nie przekraczająca 750°C stopów II generacji spowodowały zainteresowanie stopami przeznaczonymi do przeróbki plastycznej. Efektem tego zainteresowania było opracowanie na początku tego stulecia w Niemczech stopów III generacji typu TNB o dużej zawartości niobu i umacnianych dyspersyjnymi wydzieleniami węglików Ti_3AlC , charakteryzujących się wysoką wytrzymałością, zadowalającą plastycznością i znakomitą odpornością na utlenianie [59, 60]. Z czasem okazało się, że z uwagi na duże opory kształtowania plastycznego wykonanie z tych stopów półwyrobów o dużych gabarytach i/lub złożonych kształtach w połączonych procesach wielostopniowego wyciskania prowadzonego w wysokiej temperaturze w metalowych osłonach i izotermicznego kucia (prasowania) w zamkniętych podgrzewanych matrycach wymaga zastosowania pras o ekstremalnie dużych naciskach oraz odpornego na wysokie temperatury oprzyrządowania i jest ekonomicznie niekonkurencyjne w stosunku do technologii odlewniczych [61].

Skład chemiczny stopów na osnowie TiAl [57-61]

Generacja	Stop	Skład chemiczny, % at.
I	48-1-(0,3C)	Ti-48Al-1V-(0,3C)
II	48-2-2 45XD ABB-2 γ -TAB	Ti-48Al-2Cr-2Nb Ti-45Al-2Mn-2Nb-0,8TiB ₂ Ti-47Al-2W-0,5Si Ti-47Al-3,7(Cr, Mn, Nb, Si)-0,5B
III	TNB	Ti-45Al-(5÷10)Nb-0,5(B, C)
IV	TNM	Ti-(42÷45)Al-(3÷5)Nb-(0,1÷2)Mo-(0,1÷0,1)(B, C)

Częściowym rozwiązaniem problemów ograniczonej odkształcalności stopów III generacji typu TNB okazała się IV generacja stopów na osnowie TiAl typu TNM (Tab. 1.7) o właściwościach porównywalnych z właściwościami stopów typu TNB i lepszej podatności do kształtowania plastycznego umożliwiającej odkształcanie z wykorzystaniem urządzeń i oprzyrządowania stosowanego dla klasycznych stopów tytanu, za sprawą występującej w ich mikrostrukturze nieuporządkowanej fazy β [61]. Po zadaniu wymaganego odkształcenia stopy te poddawane są specjalnym zabiegom obróbki cieplnej celem pozbycia się nieuporządkowanej fazy β z mikrostruktury odkształconego stopu, pożądanej ze względu na odkształcalność i jednocześnie niepożądaną ze względu na negatywny wpływ na wytrzymałość na pełzanie.

1.4. Stopy na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl w Polsce

W Polsce nie wytwarza się stopów na osnowie TiAl. Jedynymi wyrobami produkowanymi w Polsce ze stopów na osnowie TiAl są elementy konstrukcyjne silników lotniczych (łopatki turbiny niskiego ciśnienia) wytwarzane za pomocą czasochłonnych i kosztochłonnych procesów obróbki skrawaniem i obróbki elektrochemicznej z importowanych półwyrobów w postaci wyciskanych prętów [62].

Dostrzegając potencjalne znaczenie tej grupy materiałów dla krajowej gospodarki, Komitet Badań Naukowych uruchomił w listopadzie 2001 roku realizację 3-letniego projektu badawczego zamawianego: *Stopy na osnowie faz międzymetalicznych – technologia, struktura, właściwości i zastosowanie*, którego wiele zadań dotyczyło stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl.

W ramach realizowanego w tym projekcie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej zadania badawczego: *Opracowanie podstaw technologii wytwarzania elementów konstrukcyjnych ze stopów na osnowie faz*

międzymetalicznych z układów Ti-Al i Fe-Al (2001-2004) oraz projektu własnego KBN: Kształtowanie struktury wytapianych i odlewanych próżniowo stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al (2001-2003) podjęto nowatorskie w kraju badania zmierzające do opracowania podstaw wytwarzania reaktywnych stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl drogą topienia i odlewania z wykorzystaniem indukcyjnych pieców tyglowych, podstaw przetwarzania drogą przeróbki plastycznej na gorąco oraz zapoznania się z przemianami fazowymi i rolą tych przemian w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości tych stopów.

Wymiernym efektem badań zespołów wykonawczych tych projektów było m.in. opracowanie podstaw procesowych nowatorskiej technologii wytwarzania reaktywnych stopów na osnowie TiAl, umożliwiającej z wykorzystaniem dostępnych w kraju próżniowych pieców indukcyjnych i tanich tygli ceramicznych z nanoszonymi plazmowo powłokami ochronnymi, wytworzenie po raz pierwszy w Polsce w skali laboratoryjnej i póltechnicznej dobrych jakościowo stopów przydatnych zarówno do odlewania, jak i do przeróbki plastycznej na gorąco [52,53,63-68]. Stopy te poddane specjalnym zabiegom obróbki cieplnej [69] wykazywały właściwości zbliżone do właściwości stopów wytwarzanych w piecach z zimnym tygłem.

Prace nad doskonaleniem procesów wytwarzania i przetwarzania stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl oraz możliwościami efektywnego wykorzystania obróbki cieplnej do kształtowania ich mikrostruktury i właściwości kontynuowano w projekcie promotorskim KBN: *Kształtowanie mikrostruktury i właściwości stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl w procesach obróbki cieplnej* (2004-2005), projekcie własnym MNiI: *Wykorzystanie wieloetapowej obróbki cieplnej do rozdrabniania ziarna stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl* (2005-2007) oraz w prowadzonych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej badaniach statutowych i własnych. Efektami tych prac były m.in. liczne publikacje [70-82], prace doktorskie G. Moskala: *Kształtowanie struktury i właściwości powłok żaroodpornych na stopach Ti-48Al* (2004), A. Kościelnej: *Kształtowanie mikrostruktury i właściwości stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl w procesach obróbki cieplnej* (2005), B. Juszczyk: *Kształtowanie struktury i właściwości stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl w procesach ich wytwarzania* (2006), M. Górala: *Oddziaływanie krzemu na strukturę i właściwości dyfuzyjnych warstw aluminidkowych uzyskiwanych metodą zawieszinową na stopie Ti-46Al-7Nb* (2008) oraz monografia W. Szkliniarza: *Stopy na osnowie faz międzymetalicznych z układu TiAl* [59] – jedyne na krajowym rynku wydawniczym opracowanie poświęcone tej perspektywicznej grupie materiałów.

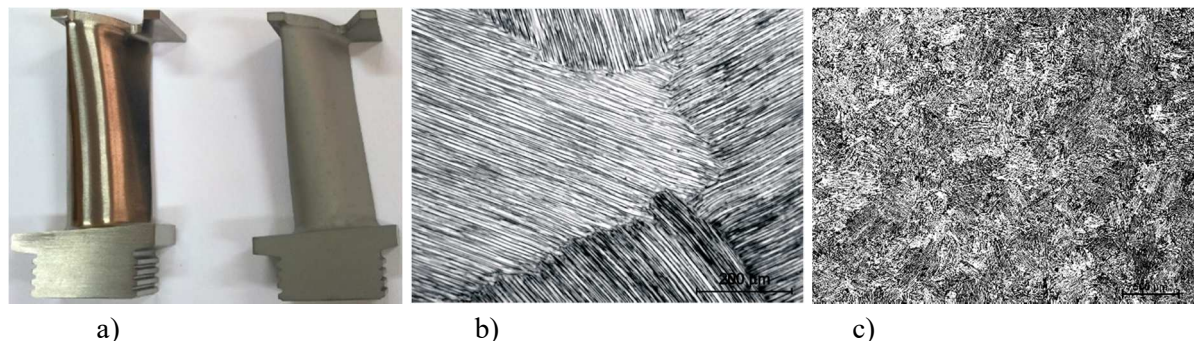
Wykorzystując zdobytą wcześniej wiedzę i doświadczenie w zakresie inżynierii stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl, w ramach realizowanego na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej w latach 2010-2013 dużego projektu rozwojowego NCBiR: *Opracowanie podstaw technologii wytwarzania stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl przeznaczonych na elementy silników lotniczych*, podjęto się opracowania podstaw technologii wytwarzania lekkich stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl o wysokiej wytrzymałości względnej oraz dobrej odporności na pełzanie i utlenianie, i wykonania z nich dobrych jakościowo elementów silników lotniczych z odpowiednio ukształtowaną mikrostrukturą oraz osadzoną na ich powierzchni żaroodporną powłoką. Najważniejszym wynikiem zrealizowanych i zakończonych sukcesem badań oraz doświadczeń nabytych w trakcie realizacji projektu była dokumentacja technologiczna przedstawiająca kompletny proces wytwarzania stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl o dowolnym, założonym składzie chemicznym metodami metalurgii próżniowej w indukcyjnych piecach ze specjalnymi tyglami wykonanymi z izostatycznie prasowanego grafitu najwyższej gęstości (Tab. 1.8) odlewanych grawitacyjnie do ceramicznych form skorupowych oraz przetwarzania ich w procesach: wyżarzania ujednorodniającego, izostatycznego prasowania na gorąco, wieloetapowej obróbki cieplnej w postaci połączonych zabiegów cyklicznej obróbki cieplnej, długotrwałego wyżarzania niezupełnego i krótkotrwałego wyżarzania zupełnego, wykańczającej obróbki skrawaniem i obróbki powierzchniowej do postaci gotowych elementów silników lotniczych w postaci łopatek turbiny niskiego ciśnienia (Rys. 1.12) o drobnoziarnistej, płytkowej mikrostrukturze i wymaganych właściwościach użytkowych, w oparciu o istniejące w kraju urządzenia [83-93].

Tabela 1.8

Skład chemiczny stopu Ti-47Al-2W-0,5Si wytapianego w różnych tyglach ceramicznych [84]

Materiał tygla	Skład chemiczny stopu, % mas.				
	Al	W	Si	O	Inne
ZrO ₂	30,61	11,05	0,33	0,79	Zr: 3,72
MgO	31,34	10,54	0,28	0,58	Mg: 0,12
CaO	30,77	10,07	0,21	0,06	Ca: 0,09
SiC	32,47	10,41	0,45	0,21	C: 0,21
Grafit	Brak możliwości odlania stopu				

Materiał tygla	Skład chemiczny stopu, % mas.				
	Al	W	Si	O	Inne
Grafit izostatycznie prasowany	31,75	10,00	0,35	0,06	C: 0,13
Skład chemiczny założony	31,18	9,04	0,35	<0,10	-



Rys. 1.12. Łopatką turbiny niskiego ciśnienia (a) i jej mikrostruktura po wyżarzaniu ujednorodniającym (b) i wieloetapowej obróbce cieplnej (c) [91]

Realizacja projektów i prac dotyczących stopów tytanu oraz stopów na podstawie fazy międzymetalicznej TiAl na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej nie byłaby możliwa bez współpracy z Leibniz Universität Hannover – Institut für Elektroprozessstechnik, TU Bergakademie Freiberg – Institut für Metallformung (Niemcy), Vysoká Škola Báňská TU Ostrava – Katedra Tvareni Materialu (Czechy), Slovenská Technická Univerzita Bratislava – Materiálovotechnologická Fakulta (Słowacja), Univerzita Karlova Praha – Katedra Fyziky Materiálů (Czechy), Council for Scientific and Industrial Research Pretoria (RPA), uczelniami i jednostkami naukowo-badawczymi w kraju (Politechnika Warszawska, Politechnika Rzeszowska, Uniwersytet Śląski, Politechnika Krakowska, Instytut Wysokich Ciśnień PAN, Instytut Metalurgii Żelaza, Instytut Metali Nieżelaznych, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Instytut Lotnictwa, Instytut Odlewnictwa, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Instytut Obróbki Plastycznej, Główny Instytut Górnictwa) oraz firmami: ALD Vacuum Technologies AG (Niemcy), Tryba Stockum GmbH (Niemcy), Plasma System S.A. – Siemianowice Śląskie, Intech-Met S.C. – Gliwice i Einsal East Sp. z o.o. – Mikołów.

1.5. Podsumowanie

Ze względu na wyjątkową reaktywność ciekłego tytanu w kontaktach z materiałami ceramicznymi tradycyjnie stosowanymi w przestrzeni topienia, w prowadzonych od 1976 roku na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej badaniach wykazano ograniczone możliwości wytopienia technicznie czystego tytanu i stopów tytanu w indukcyjnych piecach próżniowych z tyglami ceramicznymi oraz konkretne możliwości wytopienia różnych generacji stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl w indukcyjnych piecach próżniowych z tyglami wykonanymi z izostatycznie prasowanego grafitu wysokiej gęstości.

W 2016 roku, dokładnie 40 lat od podjęcia na Wydziale Metalurgicznym Politechniki Śląskiej pionierskich w kraju prób wytwarzania technicznie czystego tytanu i wieloskładnikowych stopów tytanu, na będącym jego kontynuacją Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej stworzono warunki wytwarzania dobrych jakościowo klasycznych stopów tytanu i stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al na stanowisku wyposażonym w unikatowy w kraju indukcyjny piec o mocy 200 kW z zimnym tygłem miedzianym intensywnie chłodzonym wodą o pojemności ok. 1,0 litra (Rys. 1.13), umożliwiający wytopianie w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego i odlewanie do pojedynczej formy, kilku form lub do form wirujących z płynnie regulowaną prędkością w zakresie od 0 do 500 obrotów/min., zimnych lub nagrzanych do temperatury nie przekraczającej 1300°C.



Rys. 1.13. Indukcyjny piec próżniowy VIM ISM Lab 2-200 z zimnym tygłem miedzianym.

W związku z instalacją w 2020 roku na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej poziomej prasy hydraulicznej umożliwiającej wyciskanie konwencjonalne, z matrycą wychylną i w systemie KOBO, możliwości prowadzenia prac nad nowymi stopami tytanu, zarówno klasycznymi jak i na osnowie faz międzymetalicznej TiAl niewspółmiernie wzrosły.

Bibliografia

1. Zwicker U.: Titan und Titanlegierungen, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974.
2. Bylica A., Sieniawski J.: Tytan i jego stopy, PWN, Warszawa 1985.
3. Donachie M.J.: Titanium: A Technical Guide, ASM International, Materials Park 2000.
4. Leyens C., Peters M.: Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003.
5. Lütjering G., Williams J.C.: Titanium, Springer Berlin Heidelberg New York 2007.
6. Oczóś K., Kawalec A.: Kształtowanie metali lekkich, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
7. Froes F.H.: Titanium: Physical Metallurgy, Processing, and Applications, ASM International, Materials Park 2015.
8. Elemental Titanium Information, odwiedzono 15.02.2019, <<http://Titanium-processingcenter.com/>>.
9. Global Industrial Markets, odwiedzono 15.02.2019, <www.titanium.org/>.
10. Light Metals Division overview, odwiedzono 15.02.2019, <www.iom3.org/titanium-information-group/>.
11. Titanium, odwiedzono 15.02.2019, <www.usgs.gov/>.
12. Titanium Minerals, odwiedzono 15.02.2019, <www.roskill.com/>.
13. Boyer R.R.: Attributes, characteristics, and applications of titanium and its alloys, JOM: Journal of The Minerals, Metals & Materials Society 62 (5), 2010, s. 21-24.
14. Froes F.H., Gungor M.N., Imam M.A.: Cost-affordable titanium: the component fabrication perspective, JOM: Journal of The Minerals, Metals & Materials Society 59 (6), 2007, p. 28-31.
15. Mouritz A.P.: Introduction of aerospace materials, Woodhead Publishing, 2012.

16. Klein H.: Today,s Military Challenges: Taking Titanium to Tomorrow, oral presentation on Titanium Europe 2015, Birmingham.
17. Veiga C., Davim J.P., Loureiro A.J.R: Properties and applications of titanium alloys: a brief review, *Reviews on Advanced Materials Science* 32, 2013, p. 133-148.
18. Nieć M.: Ocena geologiczno-gospodarcza złóż wanadonośnych rud tytanomagnetytowych masywu suwalskiego, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 19 (2), 2003, s. 5-28.
19. Szuflicki M., Malon A., Tymiński M.: Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce, Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2015.
20. Titanium Dioxide (TiO₂) market analysis by application (Paints & coatings, Plastics, Paper, cosmetics), by region (North America, Asia Pacific, CSA, MEA) and segment forecast, 2018-2025, Industry Report ID: 978-1-68038-705-6, 2017.
21. Chronister D.J., Scott S.W., Stickle D.R., Eylon D., Froes F.H.: Induction skull melting of titanium and other reactive alloys, *JOM: Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 38 (9), 1986, p. 51-54.
22. Sung S.Y., Kim Y.J.: Melting and casting of titanium alloys, *Materials Science Forum* 539-543, 2007, p. 3601-3606.
23. Szkliniarz A., Szkliniarz W., Mikuszewski T.: Ocena możliwości topienia tytanu w litych tyglach ceramicznych, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji* 1, 2011, p. 27-35.
24. Nagesh Ch.R.V.S., Ramachandran C.S., Subramanyam R.B.: Methods of titanium sponge production, *Transactions of the Indian Institute of Metals* 61 (5), 2008, p. 341-348.
25. Fray D. J.: Novel methods for the production of titanium, *International Materials Reviews* 53, 2008, p. 317-325.
26. Martinez A.M., Osen K.S., Skybakmoen E., Kjos O.S., Haarberg G.M., Dring K.: New method for low-cost titanium production, *Key Engineering Materials* 436, 2010, p. 41-53.
27. Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Titanium Production Flowchart, odwiedzone 15.02.2019, <www.nssmc.com/en/product/titan/>.
28. Barriobero-Vila P.: Phase transformation kinetics during continuous heating of $\alpha+\beta$ and metastable β titanium alloys, dissertation, Vienna University of Technology, Wien 2015.

29. Kaminaka H., Abe M., Matsumoto S., Kimura K., Kamio H.: Characteristics and applications of high corrosion resistant titanium alloys, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation Technical Report 106, 2014, p. 34-40.
30. Hatt B.A., Rivlin V.G.: Phase transformations in superconducting Ti-Nb alloys, Journal of Physics D: Applied Physics 1, 1968, p. 1145-1149.
31. Okazaki Y., Ito Y., Ito A., Tateishi T.: Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants, Materials Transactions 34 (12), 1993, p. 1217-1222.
32. Svanidze E., Besara T. et al.: High hardness in the biocompatible intermetallic compound β -Ti₃Au, Science Advances 2 (7), 2016, p. 319-322.
33. Otsuka K., Wayman C.M.: Shape Memory Materials, Cambridge University Press 1999.
34. Ali W., Li M., Gao P., Wu C., Li Q., Lu X., Li C.: Hydrogenation properties of Ti-Fe-Mn alloy with Cu and Y as additives, International Journal of Hydrogen Energy 42, 2016, p. 2229-2238.
35. Appel F., Paul J. D.H., Oehring M.: Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2011.
36. Yassin M.A. et al.: Titanium and its Alloy, International Journal of Science and Research 3 (10), 2014, p. 1351-1361.
37. Antunesa R.A., Salvadorb C.A.F: Lopes de Oliveiraa M.C., Materials Selection of Optimized Titanium Alloys for Aircraft Applications, Materials Research 21 (2), 2018, p. 1-9.
38. Szkliniarz W.: Możliwości zastosowania obróbki cieplnej do rozdrabniania ziarn tytanu i jego stopów, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Hutnictwo, z. 57, Gliwice 2000.
39. Material Property Data, odwiedzone 15.02.2019, <www.matweb.com/>.
40. Sieniawski J., Motyka M.: Superplasticity in titanium alloys, Journal of Achievements in Materials Manufacturing Engineering 24 (1), 2007, p. 123-130.
41. Niinomi M., Nakai M.: Biomedical Implant Devices Fabricated from Low Young's Modulus Titanium Alloys Demonstrating High Mechanical Biocompatibility, odwiedzone 15.02.2019, <www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/-materials-science/biomedical-implant-devices/>.
42. Gierek A., Zysk S., Tryba T., Łukowski J., Szkliniarz W., Poloczek W.: Ocena przydatności do przeróbki plastycznej na gorąco wlewków wykonanych ze stopu Ti-6Al-2Mo-2Cr metodą przetopu plazmowego, Mechanik 10, 1979, s. 525-528.

43. Gierek J., Zysk S., Tryba T., Szkliniarz W.: Tytan i jego stopy – stan obecny i perspektywy produkcji, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Hutnictwo, z. 19, 1979, s. 39-51.
44. Gierek J., Zysk S., Tryba T., Szkliniarz W.: Wpływ dodatków stopowych na własności wieloskładnikowych stopów tytanu, Konferencja Naukowa MR-I-22: Materiały na urządzenia energetyczne i technologiczne pracujące w podwyższonych temperaturach, Katowice-Kozubnik 1980, s. 259-274.
45. Gierek J., Grosman F., Hadasik E., Rafalski Z., Łukowski J., Halaczek D.: Wybrane zagadnienia przeróbki plastycznej na gorąco tytanu i jego stopów, Konferencja Naukowa MR-I-22: Materiały na urządzenia energetyczne i technologiczne pracujące w podwyższonych temperaturach, Katowice-Kozubnik 1980, s. 293-305.
46. Gierzyńska-Dolna M., Krajewska-Bińczyk E, Klajn P.: Wyciskanie tytanu i jego stopów, Konferencja Naukowa MR-I-22: Materiały na urządzenia energetyczne i technologiczne pracujące w podwyższonych temperaturach, Katowice-Kozubnik 1980, s. 72-89.
47. Bankiewicz A.: Spajanie tytanu i jego stopów, Konferencja Naukowa MR-I-22: Materiały na urządzenia energetyczne i technologiczne pracujące w podwyższonych temperaturach, Katowice-Kozubnik 1980, s. 90-106.
48. Szkliniarz W.: Kształtowanie struktury i własności dwufazowych gruboziarnistych stopów tytanu w procesach obróbki cieplnej, rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Katowice 1984.
49. Sieniawski J.: Przemiany fazowe i ocena możliwości kształtowania struktury w wieloskładnikowych stopach tytanu z zawartością Al, Mo, V i Cr, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej – Mechanika, z. 10, Rzeszów 1985.
50. Stachańczyk J., Turzyński J.: Zastosowanie odlewania precyzyjnego i zagęszczania izostatycznego w przetwórstwie stopów tytanu, VII Ogólnopolskie Seminarium: Tytan i jego stopy – Przetwórstwo i zastosowanie w technice i medycynie, Częstochowa – Podlesice 2002, s. 153-158.
51. Modrzyński A., Grześkowiak K., Namyślak R.: Recykling stopów tytanu w piecu plazmowym, VII Ogólnopolskie Seminarium: Tytan i jego stopy – Przetwórstwo i zastosowanie w technice i medycynie, Częstochowa – Podlesice 2002, s. 123-129.
52. Szkliniarz W.: Strukturalne aspekty wytwarzania stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al, Rudy i Metale Nieżelazne 9, 2002, s. 434-438.

53. Szkliniarz W., Mikuszewski T., Chrapoński J., Juszczak B., Kościelna A.: The Chemical Composition, Structure and Properties of Gamma-TiAl Intermetallic Phase Based Alloys Melted in Vacuum Induction Furnaces in Ceramic Crucibles, *Ti-2003 Science and Technology*, WILEY-VCH, Weinheim 2004, p. 2225-2232.
54. Szkliniarz W.: Doświadczenia w zakresie wytwarzania i przetwarzania stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl, *Inżynieria Materiałowa* 2, 2007, s. 47-53.
55. Szkliniarz A., Szkliniarz W., Mikuszewski T.: Ocena możliwości topienia tytanu w litych tyglach ceramicznych, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji*, 2011, s. 27-35.
56. Szkliniarz A., Szkliniarz W.: Assessment quality of Ti alloys melted in induction furnace with ceramic crucible, *Solid State Phenomena* 176, 2011, p. 139-148.
57. Loria E.A., Gamma titanium aluminides as prospective structural materials, *Intermetallics* 8, 2000, p. 1339-1345.
58. Wu X.: Review of alloy and process development of TiAl alloys, *Intermetallics* 14, 2006, p. 1114-1122.
59. Szkliniarz W.: Stopy na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
60. Bartels A., Clemens H. et al.: Status of Alloy Development, Production Processes and Application of Gamma TiAl Structural Materials, Presentation MTU Aero Engines – Euromat 2007, Nürnberg (Germany).
61. Schmoelzer T., Clemens H.: Phase fractions, transition and ordering temperatures in TiAl-Nb-Mo alloys, *Intermetallics* 18, 2010, p. 1544-1552.
62. Prezentacja WSK PZL-Rzeszów S.A.: Weight offset with titanium aluminides, European Workshop on New Aero Engine Concepts – Sub – Project 4 – NEWAC, Munich 2010.
63. Szkliniarz W., Mikuszewski T.: Wpływ warunków odlewania na strukturę pierwotną stopu Ti-48Al-2Cr-2Nb, *Inżynieria Materiałowa* 4-5, 2003, s. 174-177.
64. Szkliniarz W., Kawalla R., Hadasik E., Kościelna A.: Badania plastyczności stopu Ti-48Al-2Cr-2Nb, *Materiały X Jubileuszowej Międzynarodowej Konferencji FORMING 2003*, Podlesice k/Kroczyce, s. 159-164.
65. Szkliniarz W., Mikuszewski T., Chrapoński J., Juszczak B., Kościelna A.: Effects of Boron, Carbon and Gadolinium Additions on the Microstructure and Grain Size of Ti-48Al-2Cr-2Nb Alloy, *Ti-2003 Science and Technology*, WILEY-VCH, Weinheim 2004, p. 2347-2353.

66. Szkliniarz W., Mikuszewski T., Juszczyk B.: Wpływ zawartości aluminium i prędkości chłodzenia na strukturę i właściwości stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl, *Rudy i Metale Nieżelazne* 4, 2004, s. 196-201.
67. Szkliniarz W., Kuziak R., Hadasik E., Kościelna A.: Microstructural evolution during high temperature deformation of TiAl based alloy, *Inżynieria Materiałowa* 3, 2004, p. 444-447.
68. Szkliniarz W., Hadasik E., Mikuszewski T.: Wpływ warunków odkształcania na plastyczność na gorąco stopu Ti-48Al-2Cr-2Nb, *Inżynieria Materiałowa* 6, 2004, s. 859-864.
69. Szkliniarz W., Kościelna A.: Rola obróbki cieplnej w procesach wytwarzania i przetwarzania stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl, *Inżynieria Materiałowa* 6, 2003, s. 388-391.
70. Kościelna A., Szkliniarz W.: Wykorzystanie cyklicznej obróbki cieplnej do rozdrabniania ziarna stopu na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl, *Inżynieria Materiałowa* 6, 2004, s. 864-869.
71. Szkliniarz W.: Cykliczna obróbka cieplna jako nowy sposób rozdrabniania ziarna stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl, *Inżynieria Materiałowa* 3, 2006, s. 280-283.
72. Szkliniarz W., Kościelna A., Sozańska M.: Wykorzystanie zjawiska pogrubiania nieciągłego do rozdrabniania ziarna stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl, *Materiały i Technologie* 4, 2006, s. 272-277.
73. Szkliniarz W.: Kształtowanie mikrostruktury i właściwości stopu Ti-48Al-2Cr-2Nb w procesie wyżarzania niezupełnego, *Rudy i Metale Nieżelazne* 6, 2006, s. 350-355.
74. Szkliniarz W.: Doświadczenia w zakresie wytwarzania i przetwarzania stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl, *Inżynieria Materiałowa* 2, 2007, s. 47-53.
75. Sozańska M., Szkliniarz W., Kościelna A.: Changes in microstructure and properties of two-phase titanium alloys under the continuous heating and fast cooling conditions, *Inżynieria Materiałowa* 3-4, 2007, p. 212-215.
76. Szkliniarz W.: New way of forming the optimum microstructure of two-phase TiAl based alloys, *Inżynieria Materiałowa* 3-4, 2007, p. 472-475.
77. Kościelna A., Szkliniarz W.: Mechanism of TiAl intermetallic alloys grain refinement in cyclic heat treatment, *Inżynieria Materiałowa* 3-4, 2007, p. 567-570.

78. Kościelna A., Szkliniarz W.: Wieloetapowa obróbka cieplna – nowy, skuteczny sposób rozdrabniania ziarna stopów na podstawie fazy międzymetalicznej TiAl, *Advances in Materials Science* 4, 2007, s. 34-43.
79. Kościelna A., Szkliniarz W.: Effect of cyclic heat treatment parameters on the grain refinement of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy, *Materials Characterization* 60, 2009, p. 1158-1162.
80. Swadźba L., Maciejny A., Mendala B., Moskal G., Jarczyk G.: Structure and resistance to oxidation of an Al-Si diffusion coating deposited by Arc-PVD on a TiAlCrNb alloy, *Surface and Coatings Technology* 3, 2003, p. 273-280.
81. Góral M., Moskal G., Swadźba L.: Gas phase aluminizing of TiAl intermetallics, *Intermetallics* 8, 2009, p. 669-671.
82. Góral M., Swadźba L., Moskal G., Hetmańczyk M., Tetsui T., Si-modified aluminide coatings deposited on Ti46Al7Nb alloy by slurry method, *Intermetallics* 11, 2009, p. 965-967.
83. Szkliniarz W., Szkliniarz A.: Problemy towarzyszące wytapianiu stopów na podstawie TiAl w tyglach ceramicznych, *Inżynieria Materiałowa* 3, 2012, s. 129-133.
84. Szkliniarz W., Szkliniarz A.: The Chemical Composition and Microstructure of Ti-47Al-2W-0.5Si Alloy Melted in Ceramic Crucibles, *Solid State Phenomena* 191, 2012, p. 211-220.
85. Szkliniarz A., Szkliniarz W., Mikuszewski T.: Wytapianie stopu Ti-47Al-2W-0,5Si w tyglach grafitowych, *Inżynieria Materiałowa* 5, 2012, s. 362-365.
86. Szkliniarz W., Szkliniarz A.: Quantitative Characterization of Microstructure of Ti-47Al-2W-0.5Si Alloy after Melting in Vacuum Induction Furnace, *Solid State Phenomena* 197, 2013, p. 113-118.
87. Szkliniarz A., Szkliniarz W.: Multi-stage heat treatment of second generation TiAl based alloys, *Solid State Phenomena* 211, 2014, p. 129-140.
88. Szkliniarz A., Szkliniarz W.: Microstructure and properties of Ti-47Al-2W-0.5Si cast alloy, *Solid State Phenomena* 226, 2015, p. 3-6.
89. Szkliniarz A., Szkliniarz W.: Microstructure and properties of a new generation of TiAl based alloys, *Solid State Phenomena* 229, 2015, p. 125-130.
90. Szkliniarz A., Moskal G., Szkliniarz W., Swadźba R.: Improvement of oxidation resistance of Ti-47Al-2W-0.5Si alloy modified by aluminizing method, *Surface and Coatings Technology* 277, 2015, p. 270-277.

91. Szkliniarz W., Szkliniarz A.: Fundamentals of manufacturing technologies for aircraft engine parts made of TiAl based alloys, Archives of Metallurgy and Materials 61, 2016, p. 1385-1390.
92. Szkliniarz W., Moskal G., Szkliniarz A., Swadźba R.: The influence of aluminizing process on the surface condition and oxidation resistance of Ti-45Al-8Nb-0.5(B, C) alloy, Coatings 8 (3), 2018, 113.
93. Szkliniarz W., Szkliniarz A.: The characteristics of TiAl-based alloys melted in graphite crucibles, Materials Science and Technology 35 (3), 2019, p. 297-305. 019, p. 297-305.

List of figures

Fig. 1.1. Application fields of titanium alloys [3-5,7-14]

Fig. 1.2. Application and market of TiO₂ [20]

Fig. 1.3. Production process of titanium alloys [27]

Fig. 1.4. Classification of the alloying elements of titanium and their influence on the T_β [28]

Fig. 1.5. Main groups of titanium alloys [4]

Fig. 1.6. Classification of titanium alloys [based on 28]

Fig. 1.7. Young's modulus of different type titanium alloys [41]

Fig. 1.8. Microstructure of unalloyed titanium melted in graphite crucible [43]

Fig. 1.9. Macrostructure of Ti-6Al-2Mo-2Cr alloy after crystallization (a) and forging with a deformation rate of 13.4 (b) [42]

Fig. 1.10. Comparison of some properties of alloys (own study)

Fig. 1.11. The structural materials for work at elevated and high temperature [60]

Fig. 1.12. The finished low pressure turbine blade (a) and its microstructure after homogenization annealing (b) and multi-stage heat treatment (c) [91]

Fig. 1.13. Induction vacuum furnace VIM ISM Lab 2-200 with cold copper crucible

Adam HERNAS¹

Rozdział 2

ŚLĄSKA SZKOŁA INŻYNIERII MATERIAŁÓW DLA ENERGETYKI

2.1. Rozwój krajowej energetyki

Rozwój energetyki, w tym budowa kotłów wytwarzających parę napędzającą turbogenerator prądu elektrycznego, datuje się od około 1900 roku, kiedy to w Europie, po miejskich elektrowniach gazowych, powstały pierwsze elektrownie parowe małej mocy i sprawności około 10% [1]. Pierwsza elektrownia miejska w Królestwie Polskim powstała w Radomiu w 1900 roku a druga w Warszawie w 1902 roku. Dalszy rozwój energetyki w Europie do roku 1920 związany był wprowadzaniem do eksploatacji kotłów parowych z turbogeneratorami o mocy 5 – 60 MW i sprawnością <20%. Znaczącym na ziemiach polskich postępem było uruchomienie w Krakowie w latach 1925-1927 kotłów parowych firmy Babcock-Wilcox o mocy 14,5 MW.

Polska energetyka oparta jest na spalaniu w kotłach parowych węgla kamiennego i brunatnego. Jej początek nastąpił w 1951 roku, w którym rozpoczęto produkcję kotłów OP –130 przez FAKOP Sosnowiec wg dokumentacji CBK w Tarnowskich Górach o parametrach pary przegrzanej 465°C, w których zastosowano wyłącznie stale węglowe. Znaczący rozwój energetyki i tym samym elektryfikacji kraju był związany z Raciborską Fabryką Kotłów RAFAKO. Milowym krokiem było rozpoczęcie produkcji w 1955 roku kotłów typu OP –230 wg dokumentacji Fabryki Kotłów w Taganrogu (ZSRR) dla Elektrowni Żerań o temperaturze pary przegrzanej 510°C z pierwszym wdrożeniem rur ze stali 15XM (15HM). Dalsza produkcja RAFAKO obejmowała kotły rusztowe typu OR z temperaturą pary przegrzanej 425 i 450°C.

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej

W roku 1963 rozpoczęto produkcję kotłów o mocy 200 MW i parametrach pary 540 °C/ 9,8 MPa (pierwszy kocioł przeznaczony dla Elektrowni Turów), w którym zastosowano na elementy przegrzewacza pary nową stal gat. 10CrMo 910 (10H2M),

nie stosowaną dotychczas w krajach RWPG. Na przełomie lat (60 –70) –tych wdrożono stale trójskładnikowe Cr –Mo –V: radziecką stal 12XMØ, jej polski odpowiednik 13HMF i w latach późniejszych wdrożono stal 14MoV63 wg DIN 17175 o wyższych właściwościach użytkowych tzn. wytrzymałości na pełzanie R_z w 540°C dla 100 i 200 000 godz. odpowiednio o 28 i 11%. Stal ta stosowana była głównie na rurociągi i miała też swoją „drugą twarz”, co przejawiało się dużą skłonnością do pęknięcia złączy spawanych (m.in. w budowanych blokach Elektrowni Bełchatów).

Od tego czasu kotły o mocy 200 MW przechodziły okresy stopniowej modernizacji w aspekcie podwyższania ich sprawności i dyspozycyjności. Ich wiek wynosi 35 – 51 lat i mimo tego do dziś są eksploatowane w liczbie 54 szt. dając blisko 50% produkcji energii elektrycznej. Ich dalszy los jest niejasny ze względu na niską sprawność (około 33%) oraz niespełnianie coraz bardziej restrykcyjnych wymagań ekologicznych. Jednakże należy pamiętać, że na ten czas zapewniają one bezpieczeństwo energetyczne kraju.

W latach 1976 – 77 miało miejsce pionierskie wdrożenie nowych rozwiązań technologicznych kotłów 360 i 500 MW i stali martenzytycznej X20CrMoV12.1 w kotłach o parametrach pary 18,3 MPa /540°C dla Elektrowni Kozienice [2] wymagających wykonania połączeń mieszanych ze stalą Cr –Mo –V (13HMF). Podczas prac montażowych napotkano na szereg problemów technologicznych związanych ze spawaniem i występowaniem pęknięć.

Nowoczesność bloku energetycznego określają jego parametry techniczno-ekonomiczne (m.in. sprawność i niezawodność) oraz spełnianie wymogów ekologicznych, które z chwilą wejścia Polski do Unii Europejskiej stały się poważną barierą dla rozwoju polskiej energetyki i gospodarki. W ostatnich 100 latach średnia sprawność budowanych obiektów energetycznych wzrosła z ok. 12% w roku 1915 do około 46% (48%) obecnie, a ich moc w tym okresie wzrosła z ok. 50 MW do ok. 1000 MW [1].

Po roku 2000 w krajowej energetyce przyjęto program budowy kotłów na parametry nadkrytyczne o sprawności rzędu 42-46% przy temperaturze pary 600/610°C i ciśnieniu powyżej 25 MPa o ograniczonej emisji szkodliwych związków. W pierwszym kotle nadkrytycznym w Elektrowni Bełchatów uruchomionym w 2011 roku parametry pary są niższe. Obecnie w Polsce eksploatowane są kotły nadkrytyczne w kombinacie PAK, ENEA Kozienice, PGE Turów oraz planowane do uruchomienia

w 2019 roku 2 bloki w PGE Opole i Jaworzno III. Do budowy kolejnego bloku nadkrytycznego przystąpiono w Ostrołęce.

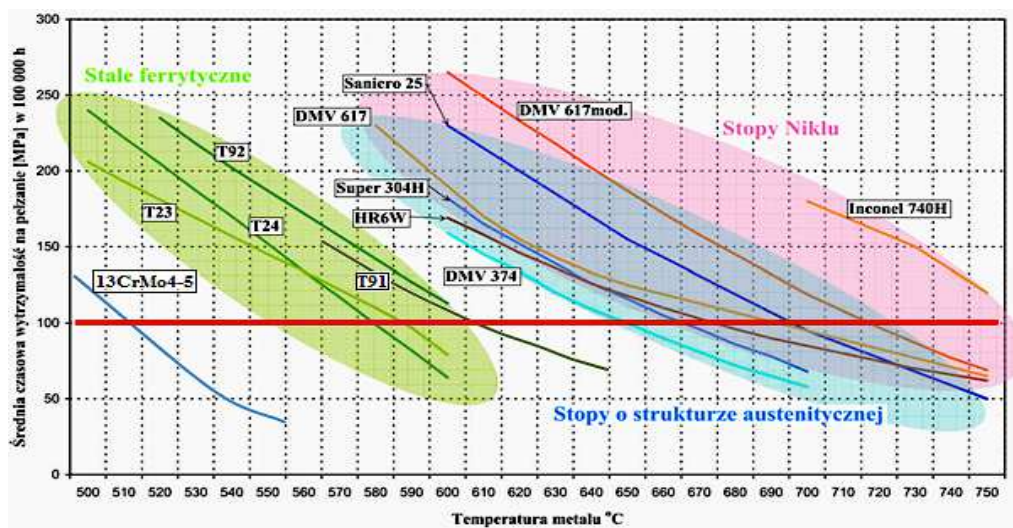
Polityka Unii Europejskiej i liczne akty prawne z hasłem „dekarbonizacji” zobowiązują Polskę do drastycznego eliminowania węgla jako surowca energetycznego, z którego obecnie wytwarza się około 80% energii elektrycznej. Gwałtowne zrezygnowanie z węgla, którego spalanie naturalnie skutkuje emisją CO₂, jest niemożliwe ze względu na bezpieczeństwo energetyczne kraju i problemy finansowe związane z budową ekologicznej energetyki jądrowej. Budowa bloku o mocy 1000 MW trwa około 10 lat, a wg planu zapisanego w Polityce Energetycznej Polski do 2040 roku pierwszy blok jądrowy ma ruszyć do 2033 roku, co nie rozwiązuje problemu. Departament Energii Jądrowej wyliczył, że budowa 6 bloków (łącznie 6-9 GW mocy) ma kosztować 100-135 mld zł. W związku z powyższym, mimo populistycznych haseł niektórych polityków oraz instytucji ekologicznych, Polska skazana jest na dalszy rozwój technologii nisko- lub bez emisyjnej –energetyki wiatrowej i fotowoltaicznej budowę bloków parowo-gazowych, modernizację bloków 200 MW i stopniowe odchodzenie od węgla w okresie do 2050 roku.

2.2. Materiały stosowane do pracy w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia.

Rozwój energetyki i nowych rozwiązań konstrukcyjno –technologicznych jest ściśle związany z rozwojem inżynierii materiałowej. Na przestrzeni ostatnich 100 lat do budowy urządzeń i instalacji energetyki konwencjonalnej stosowana była, oprócz stali węglowych, liczna grupa stali niskostopowych oraz wysokostopowych. Idea kształtowania właściwości żarowytrzymałych opiera się na ciągłej modernizacji składu chemicznego, która ma prowadzić do zapewnienia jak najwyższych właściwości użytkowych w coraz wyższych parametrach eksploatacji. Wymagania te dotyczą głównie: czasowej wytrzymałości na pełzanie R_z i granicy pełzania R_1 , odporności na korozję wysokotemperaturową i utlenianie w parze wodnej. Ponadto od stali żarowytrzymałych wymaga się cech, które bezpośrednio nie są uwzględniane w obliczeniach konstrukcyjnych tzn. odpowiedniej ciągliwości i odporności na pękanie wyznaczanych przez udarność lub pracę łamania, dużej stabilności mikrostruktury i właściwości mechanicznych podczas długotrwałej eksploatacji i wreszcie bardzo dobrych właściwości technologicznych związanych ze spawaniem, obróbką cieplną i gięciem. W kotłach na standardowe parametry pary o temperaturze

poniżej 530°C stosowano głównie stale niskostopowe o osnowie ferrytycznej opracowane w świecie w latach 1920-1950 tj. stale niskowęglowe z dodatkiem 0,5% Mo (w gat. 16M wg PN), stale Cr-Mo (1- 2,25%Cr i 0,5-1Mo w gat.15HM i 10H2M wg PN) oraz stale Cr-Mo-V (0,5Cr-0,5Mo i 0,3V w gat. 13HMF (wg PN).

W kotłach na wyższe parametry pary tj. powyżej 530°C na przegrzewacze pary zaczęto stosować stal wysokostopową o strukturze martenzytycznej o zawartości 12%Cr – 1Mo – 0,3V w gat. X20CrMoV12.1 opracowana w Niemczech w latach 50-tych ubiegłego stulecia [2]. Dalszy rozwój technologii energetycznych i coraz wyższe wymagania odnoszące się głównie do czasowej wytrzymałości na pełzanie oraz odporności na utlenianie w parze wodnej i korozję wysokotemperaturową narzucił konieczność prowadzenia badań i wdrażania nowych stali do budowy kotłów nadkrytycznych. W kręgu zainteresowań światowych i krajowych ośrodków badawczych od lat 90-tych ubiegłego stulecia była nowa generacja stali niskostopowych o strukturze bainitycznej T23 i T24, wysokostopowych o strukturze martenzytycznej o zawartości 8-12% Cr z mikrodotatkami V, Nb i B znane pod handlowymi nazwami T/P91 i T/P92 oraz VM12 SHC a także wysokostopowe stale Cr-Ni z mikrodotatkami niobu i azotu o osnowie austenitycznej znanych jako TP347HFG, SUPER 304H, HR3C oraz Sanicro 25 [7-14] (Rys. 2.1).



Rys. 2.1. Charakterystyka wytrzymałości na pełzanie nowej generacji materiałów dla energetyki

Stale stosowane na walczaki, butle i wodooddzielacze

Do około 1940 roku walczaki nazywane sercem kotła z racji swojej funkcji separacji pary wytwarzane były technologią nitowania, a następnie jako kuto – spawane i spawane z blach walcowanych. Do roku 1962 walczaki wykonywane były ze stali węglowych St36K, St41K, stali 22K wg GOST o grubości płaszcza do 100

mm, a następnie z krajowej stali K22M z dodatkiem Mo z jednoczesnym wdrożeniem technologii spawania elektrożużlowego złączy wzdłużnych walczaków. Rozwój konstrukcji kotłów i wzrost parametrów projektowych kotła pod koniec lat 60-tych poskutkowało wdrożeniem na walczaki stali miedziowej gat. 18CuMNT (o zawartości ok. 1% Cu i Ni oraz dodatkiem Ti). Wdrożenie tej stali pozwoliło zmniejszyć grubość płaszczu do 80-85mm i podnieść temperaturę separacji pary w przestrzeni walczaków do 350 °C. Jednakże dodatek ok. 1% Cu stał się jednym z podstawowych czynników powstawania pęknięć eksploatacyjnych walczaków [25, 26]. Walczak jest zaliczany do krytycznego elementu kotła ze względu na praktyczną niemożliwość jego wymiany. Z tych względów diagnostyczne utrzymanie walczaków, których czas eksploatacji w wielu przypadkach wynosi ponad 250 tys. godz. podlega szczególnemu nadzorowi przez Urząd Dozoru Technicznego i użytkowników. Zmiana konstrukcji kotłów w latach 80-tych na kotły przepływowe jednociągowe „szybowe” praktycznie wyeliminowała wymóg stosowania separacji pary w przestrzeni walczaków, wprowadzając konstrukcję „wodooddzielaczy”, które ze względu na temperaturę pracy są aktualnie projektowane wyłącznie ze stali 15NiCuMoNb5 –6 –4.

Problematyka oceny stanu eksploatowanych walczaków i ich modernizacji nadal jest bardzo aktualna w kontekście ich dalszej eksploatacji znacznie powyżej 250 tys. godz.

2.3. Śląska szkoła inżynierii materiałów dla energetyki.

Do budowanych w przeszłości bloków 100, 200 i 360 MW importowano rury głównie z Niemiec i Francji oraz z byłego Związku Radzieckiego. Obliczenia wytrzymałościowe i projektowanie kotłów na czas obliczeniowy 100 tys. godz. pracy prowadzono w oparciu o właściwości podane przez niemieckie normy np. DIN lub radzieckie GOST.

Wdrażanie nowych materiałów napotykało na wiele nowych problemów materiałowo technicznych związanych ze spawaniem i pękaniem, których poznanie i rozwiązanie wymagało wzbogacenia wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej i zdobycia własnego *know-how*. Naprzeciw temu wyszły zespoły badawcze działające w powstałych instytutach badawczych Śląska, w takich jak Instytut Metalurgii Żelaza i Instytut Spawalnictwa w Gliwicach, Instytut Energetyki w Warszawie oraz Politechnika Śląska – Wydział Energetyczny w Gliwicach oraz Instytut Inżynierii Materiałowej w Katowicach.

Po latach można powiedzieć, że działalność tych zespołów opierała się na tezie ogłoszonej przez Stanisława Staszica, że **nauka jest tyle warta ile z niej praktycznego pożytku**. Z uwagi na lokalizację największych wówczas producentów kotłów FAKOP w Sosnowcu oraz RAFAKO w Raciborzu, Śląsk stał się kolebką naukowej aktywności zespołów badawczych działających na rzecz krajowej energetyki. Swój wkład w poszerzanie wiedzy w tym zakresie mają również zespoły badawcze Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie, Politechniki Krakowskiej oraz Politechniki Częstochowskiej [6].

Pionierem śląskiej szkoły naukowej w zakresie metaloznawczych podstaw żarowytrzymałości i rozwoju stali i stopów żarowytrzymałych, której działalność jest kontynuowana i stale wzbogacana był prof. Adolf Maciejny, który pierwszą pracę dotyczącą badań struktury stali Cr-Mo-V techniką replik opublikował w 1968 roku. Tematyka badawcza kształtowała się w trójkącie Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach (IMŻ) – Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej – przemysł energetyczny. Nieodłączną tematyką związaną z rozwojem materiałów dla energetyki jest dziedzina spawalnictwa realizowana przez Instytut Spawalnictwa w Gliwicach, a także AGH w zespole kierowanym przez prof. Edmunda Tasaka. Ścisła współpraca naukowo badawcza Instytutu Inżynierii Materiałowej z RAFAKO SA rozpoczęła się od lat 90-tych po podpisaniu porozumienia o współpracy pomiędzy RAFAKO SA. i Politechniką Śląską reprezentowaną przez prof. T. Chmielniaka i prof. A. Hernasa.



A B

Rys. 2.2. Prof. Adam Hernas na konferencji w Belchatowie, 2017 r. B) Profesorowie Janusz Dobrzański i Adam Zieliński w Laboratorium Pełzania IMŻ, 2019

Śląska szkoła inżynierii materiałów dla energetyki kojarzona jest z kadrami IMŻ z wiodącą rolą Zbigniewa Borysowskiego, Piotra Milińskiego i Tadeusza Bołda w przeszłości oraz obecnie Janusza Dobrzańskiego i Adama Zielińskiego (Rys. 2.2), którzy swe naukowe awanse uzyskali pod opieką autora tej publikacji. Natomiast

działalność badawcza prowadzona w Instytucie Inżynierii Materiałowej realizowana była w zespołach kierowanych przez prof. Adolfa Maciejnego oraz Adama Hernasa, którzy byli wielokrotnymi członkami rady naukowej IMŻ.

Swój wkład w rozwój inżynierii materiałów dla energetyki wnieśli również profesorowie Marek Cieśla i Jerzy Okrajni z zakresu mechaniki oraz prof. Janusz Adamiec specjalista w dziedzinie problematyki spawania [13, 15, 26, 32].

Wieloletnia działalność zawodowa tych zespołów oraz zgromadzony dorobek naukowo badawczy mieszczą się w grupach tematycznych obejmujących:

- rozwój metod badawczych i charakteryzowania właściwości użytkowych – mechanicznych w temperaturze pokojowej i podwyższonej oraz fizykochemicznych,
- mikrostrukturalne podstawy odkształcenia, umocnienia i pękania stali poddanych działaniu podwyższonej temperatury i naprężenia,
- określanie funkcjonalnych związków pomiędzy strukturą –właściwościami i technologią, głównie spawania,
- wzbogacanie wiedzy i charakterystyk właściwości użytkowych związanych z nowymi nisko- i wysokostopowymi stalami, w tym szczególnie z materiałami do budowy kotłów na parametry nadkrytyczne,
- doskonalenie metod oceny degradacji materiału i stanu elementu oraz problematyka trwałości reszkowej elementów instalacji energetycznej po długotrwałej eksploatacji,
- materiały i technologie wytwarzania pokryć ochronnych na stopach żarowytrzymałych oraz na elementach pracujących w warunkach działania podwyższonej temperatury i agresywnego środowiska,
- promocja wiedzy, organizacja życia naukowego i kształcenie kadr.

2.4. Dorobek zespołów śląskiej szkoły inżynierii materiałów dla energetyki

Prawie 50-cio letni dorobek zespołów badawczych Śląska jest ogromny i nie sposób przedstawić go w pełni w tym opracowaniu. Składają się na niego setki publikacji naukowych i naukowo-technicznych, monograficzne opracowania książkowe oraz rozdziały w pracach zbiorowych, kształcenie kadr w zakresie awansów naukowych, promocja wiedzy na licznych konferencjach krajowych i zagranicznych oraz szkoleniach kadry Urzędu Dozoru Technicznego, producentów oraz użytkowników kotłów. Wreszcie niezliczona jest liczba opracowań o charakterze

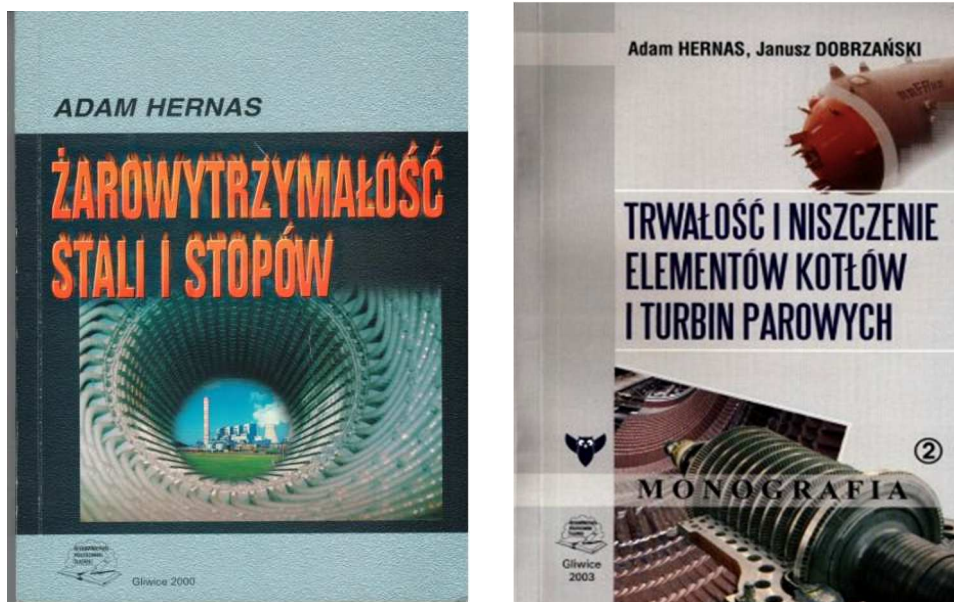
praktycznym zleczanych przez przemysł energetyczny. Poniżej przytoczone zostały znaczące przykłady aktywności i dorobku zespołów zajmujących się problematyką materiałów dla energetyki. Wśród opracowań monograficznych znajdują się (Rys. 2.3):

- Praca zbiorowa opracowana przez zespół IMŻ. pt. Charakterystyki stali do pracy w podwyższonej temperaturze, seria D, t. I, wyd. Śląsk 1973
- Hernas, A. Maciejny: Żarowytrzymałe stopy metali, Wyd. PAN Ossolineum, 1989
- Hernas: Żarowytrzymałość stali i stopów, wyd. Politechniki Śl., Gliwice 2000r. oraz tłumaczenie na język czeski „Žarupevne oceli a slitiny”, Ed. VSB-TU Ostrava 2002
- Hernas, J. Dobrzański: Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin parowych, wyd. Politechniki Śl. Gliwice 2003
- J. Dobrzański: Materiałoznawcza interpretacja trwałości stali dla energetyki, Wyd. Open Access Library, V 3, Gliwice, 2011
- Hernas, J. Dobrzański S. Fudali, J. Pasternak: Charakterystyki nowej generacji materiałów dla energetyki, Wyd. Politechniki Śl., Gliwice 2015
- Zieliński: Trwałość eksploatacyjna żarowytrzymałych stali o osnowie ferrytycznej. Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, Monografia nr 7, Gliwice, 2016
- Rozdziały w pracy zbiorowej pod red. T. Chmielniaka i A. Rusina pt. Maszyny i urządzenia energetyczne węglowych bloków na wysokie parametry pary. Wyd. Politechniki Śl., Gliwice 2015. W tym rozdz., A. Hernas: Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów energetycznych na temperaturę pary do 700 °C oraz
- J. Dobrzański, A. Zieliński: Wysokochromowe stale nowej generacji na wirniki turbin parowych bloków energetycznych o nadkrytycznych parametrach pracy.

Ponadto w ich dorobku są bardzo liczne publikacje w renomowanych czasopismach krajowych i zagranicznych, referaty wygłoszone na krajowych i zagranicznych konferencjach oraz szkolenia prowadzone dla kadry Urzędu Dozoru Technicznego i producentów kotłów. Wybrane przykłady przytoczono w pozycjach [3-17].

Wyniki badań były prezentowane i weryfikowane na licznych naukowych i naukowo-technicznych konferencjach krajowych i zagranicznych. Do najbardziej renomowanych konferencji w tym zakresie zaliczyć należy cykliczne konferencje międzynarodowe „CREEP” w CSRS, „Verformung und Bruch” w Magdeburgu, „High Temperature Alloys for Gas Turbines and other Application” w Liege oraz w Londynie. Z krajowych konferencji wymienić należy cykliczne Konferencje (I-V)

„Stale dla Energetyki” organizowane w Opolu w latach 1975 – 1985, „Zagadnienia Pełzania Materiałów” w Białymstoku, konferencje UDT (I-V) oraz 15 konferencji branżowych organizowanych przez RAFAKO SA i Politechnikę Śl. w Bełchatowie, których przewodniczącym od 2003 roku był prof. A. Hernas.



Rys. 2.3. Okładki monografii autorstwa: A) Adama Hernasa, 2000 r. B) Adama Hernasa i Janusza Dobrzańskiego, 2003 r.

Nobilitacją i szansą podniesienia kompetencji zespołów zajmujących się problematyką materiałów dla energetyki był ich udział w realizacji krajowych i europejskich programach badawczych.

- W latach 70-tych IMŻ był koordynatorem problemu węzłowego 02.1.1, w którym realizowany był temat prowadzony przez prof. Z. Polka „Stale dla energetyki”, którego naukowym konsultantem był prof. A. Maciejny.
- W latach 1976-1985 prowadzone były w Instytucie Inżynierii Materiałowej Międzyresortowe Problemy MR-I-22 na temat „Materiały na urządzenia energetyczne oraz „Nowoczesne materiały wysokotemperaturowe”.
- W latach 1986-1990 realizowano Problem CPBR 2.4 pt. „Nowoczesne materiały i ich technologie” którego kierownikiem grupy tematycznej obejmującej badania materiałów przeznaczonych do pracy w warunkach złożonych obciążeń cieplno-mechanicznych był prof. A. Maciejny.
- W latach 2000 – 2006 pod kierownictwem prof. A. Hernasa realizowano dwa projekty badawcze zamawiane KBN; „Korozyjno-erozyjne niszczenie elementów kotłów, rozwój materiałów i technologii zwiększających ich trwałość”.

- Projekt badawczy KBN, nr 3 T08A 04127: Materiałoznawcze i wytrzymałościowe kryteria trwałości elementów rurowych pracujących w warunkach pełzania i zmęczenia. 2004-2006.
- Projekt Badawczy Zamawiany: PBZ – MEiN – 4/2/2006 - 2009 Nadkrytyczne bloki węglowe. zad. V.2.1 Badania materiałowe (kier. A. Hernas).
- Zespół kierowany przez prof. J. Dobrzańskiego w latach 1999 – 2015 był wykonawcą kilku krajowych projektów badawczych finansowanych przez Komitet Badań Naukowych oraz trzech projektów europejskich COST 522 oraz 536 i 538, które dotyczyły nowych materiałów dla energetyki. Realizowano zadania na temat: Mechanical and creep testing of new Steels and Welds oraz Forecasting of Life and Residual Life of Material and Welded Joints of Power Boiler Pressure Section Components after Long-term Service at Creep Conditions.

Do jednych z większych osiągnięć badawczych Autora zrealizowanych we współpracy z prof. E. Hadasikiem zaliczam rozwiązanie w latach 80-tych problemu materiałów odpornych na ścieranie przeznaczonych na płyty bijakowe i osłony młynów węglowych w Elektrowni Bełchatów. Dobrano materiał w gat. stali 65G i opracowano technologię wytwarzania płyt z wsadu walcowanego na walcierce uniwersalnej i następnie ciętych na wymiar palnikiem acetylenowo-tlenowym. W efekcie wyeliminowano staliwne płyty importowane ze staliwa Hadfielda i zwiększając trwałość wdrożonego produktu z 800 do 1600 godzin eksploatacji. Od tego czasu w elektrowniach spalających węgiel brunatny na płyty bijakowe młynów wentylatorowych stosowany jest ten materiał. Drugim osiągnięciem było wdrożenie w Elektrowni Bełchatów nowej technologii naprawy kół bijakowych, polegającej na zaprojektowaniu stanowiska i opracowaniu technologii napawania zużytych powierzchni, eliminujące mało efektywną technologię bandażowania. To rozwiązanie stosowane jest w PGE Elektrownia Bełchatów do dnia dzisiejszego. Za działalność naukowo badawczą na rzecz przemysłu energetycznego Autor otrzymał kilka honorowych wyróżnień, w tym: „Złotą odznakę Zasłużony Pracownik Fabryki Kotłów Przemysłowych FAKOP w Sosnowcu” (1986), „Medal za wybitny wkład pracy w dzieło budowy Elektrowni Bełchatów” (1988), medal „Zasłużony dla RAFAKO SA” (2009) oraz honorowy medal im. Tadeusza Sendzimira (2009) za osiągnięcia naukowe i innowacyjne w dziedzinie materiałów dla energetyki przyznany przez Krajową Radę Stowarzyszenia Wynalazców i Racjonalizatorów.

2.5. Problematyka badań nowej generacji materiałów przeznaczonych do budowy kotłów na parametry nadkrytyczne

Prawne uwarunkowania związane z zaostrzonymi wymogami ekologicznymi, zapewnienie bezpieczeństwa energetycznego kraju i poprawę wskaźników techniczno-ekonomicznych przy znacznie zdekapitalizowanym stanie krajowej energetyki powodują konieczność podjęcia skutecznych działań inwestycyjnych i modernizacyjnych. Budowa obiektów energetycznych nowej generacji i modernizacja starych wymaga ze strony współwykonawców, w tym RAFAKO SA i użytkowników obiektów, racjonalnego wyboru materiału, a w związku z tym zebrania doświadczeń i opanowania technologii spawania stosowanych nowych stali i stopów żarowytrzymałych. Dotyczy to budowy nowych bloków na parametry nad – i ultra super nadkrytyczne o sprawności η powyżej 46% i temperaturze pary świeżej rzędu $T \sim 600-650^{\circ}\text{C}$ i ciśnieniu 26–28 MPa.

Te wyzwania były podstawą uruchomienia Projektu Strategicznego NCBiR pt. „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” koordynowanego przez prof. T. Chmielniaka przy współpracy z RAFAKO SA Projekt realizowano w latach 2010-2015 i miał on charakter wyprzedzający [13].

W kotłach nadkrytycznych USC i AUSC na elementy ciśnieniowe stosowane są cztery grupy materiałów żarowytrzymałych, które w ostatnich 25 latach były przedmiotem wszechstronnych badań materiałowych nowej generacji stali prowadzonych we współpracy z IMŻ i RAFAKO SA [4-17]. Są to: stale typu T/P23 i T/P24, martenzytyczne na bazie 8-12% Cr z mikrodotatkami N, V, Nb, B, a także Co, i W typu T/P91, T/P92 oraz VM12SHC i HCM12A, stale austenityczne Cr-Ni z mikrodotatkami Nb, N, a także Cu – typu TP347HFG, Super 304H, HR3C oraz Sanicro25 oraz nadstopy niklu typu HR6W, Alloy617*mod.* In 740H (Rys. 2.1).

Pełną charakterystykę tych materiałów przedstawiono w monografii pod red. A. Hernasa pt. Charakterystyki nowej generacji materiałów dla energetyki, Wyd. Politechniki Śl. 2015

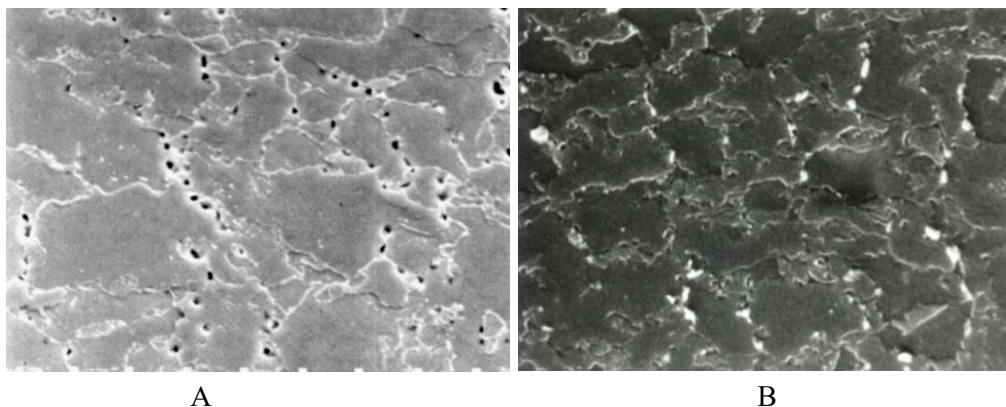
W efekcie prowadzonych badań RAFAKO SA opracowało projekt referencyjnego kotła na parametry ultra super nadkrytyczne pary powyżej 650 °C o sprawności 49%. Równocześnie uzyskało kwalifikacje technologii spawania i gięcia rur z nowych żarowytrzymałych materiałów. Zakres badań prowadzonych w Instytucie Inżynierii Materiałowej pod kierownictwem prof. A. Hernasa obejmował kompleksowe badania struktury i właściwości użytkowych i odporności korozyjnej nowych stali

austenitycznych Super 304H, HR3C i Sanicro 25 oraz nadstopów niklu HR6W, Alloy 617mod. oraz In 740H oraz ich złączy jednorodnych i mieszanych.

Znamiennym efektem badań nowej generacji stali prowadzonych głównie przez IMŻ, Politechnikę Śl., Instytut Spawalnictwa oraz RAFAKO SA była decyzja UDT i urzędów krajowej energetyki o rezygnacji z zastosowania stali T24 na ściany szczelne nadkrytycznych kotłów budowanych w Polsce, a także odstąpienia od stosowania austenitycznej stali HR3C na węzownice przegrzewaczy pary [19].

2.6. Problematyka trwałości resztkowej

W latach 80-tych w Instytucie Metalurgii Żelaza przy współpracy z RAFAKO rozpoczęto badania stanu materiału elementów pracujących długotrwale zarówno w warunkach pełzania (przegrzewacze pary, rurociągi, komory, kadłuby turbin) jak i poniżej temperatury granicznej (np. walczaki). Pionierskie działania w zakresie oceny stanu materiału walczaków, w tym pobierania tzw. korków z płaszcza do badań niszczących przypisuje się inż. K. Kajzerowi z Laboratorium Badawczego RAFAKO SA. Kompleksowe badania materiałoznawcze elementów konstrukcyjnych w zakresie oceny stanu degradacji struktury i trwałości resztkowej rozpoczął w IMŻ Gliwice Janusz Dobrzański przy współpracy z prof. A. Maciejnym oraz prof. A. Hernasem (Rys. 2.4). Badania prowadzone przez ten zespół dotyczą oceny stanu materiału elementów instalacji energetycznych po długotrwałej eksploatacji (szczególnie tych, które osiągnęły czas obliczeniowy 100 tys. godz., a obecnie już 200 tys. godz.), na którą składają się badania rozwoju procesów uszkodzeń wewnętrznych oraz degradacji struktury i właściwości materiałów [18-37]. Zagadnienie przedłużania okresu bezpiecznej eksploatacji urządzeń ciśnieniowych pracujących w warunkach pełzania ma niezwykle ważne znaczenie dla gospodarki kraju głównie ze względu na bezpieczeństwo energetyczne. Podstawą decyzji dopuszczającej kocioł do dalszej eksploatacji jest obiektywny sposób oceny stanu materiału dokonany w oparciu o badania niszczące i nieniszczące ze szczególnym uwzględnieniem badań struktury techniką replik. W tym celu w 2015 roku Urząd Dozoru Technicznego wydał dokument pt. Wytyczne UDT nr 1/2015 odnoszący się do diagnostyki i oceny trwałości eksploatacyjnej elementów kotłów i rurociągów pracujących w warunkach pełzania. Dokument ten został przygotowany na podstawie prac prof. J. Dobrzańskiego i prof. A. Hernasa. W



Rys. 2.4. Przykład pustek pelzaniowych ujawnionych: A) na zglądzie metalograficznym, pow. 500x, B) na replice matrycowej, pow. 500x

Niekwestionowanym liderem o bogatym i uznanym dorobku naukowo-badawczym w dziedzinie oceny stanu materiału po długotrwałej eksploatacji i trwałości resztkowej jest prof. J. Dobrzański. Podsumowanie wieloletnich wyników badań własnych i analiz o charakterze praktycznym przedstawił w ostatniej monografii pt. „Trwałość elementów ciśnieniowych bloków energetycznych” Wyd. IMŻ Gliwice, 2019. W Instytucie Metalurgii Żelaza za sprawą prof. J. Dobrzańskiego oraz A. Zielińskiego zbudowano jedno z największych w Europie bezobsługowego laboratorium pelzania wyposażone w najnowocześniejszą aparaturę pomiarową i sterującą.

2.7. Technologie powłok ochronnych stosowane w energetyce.

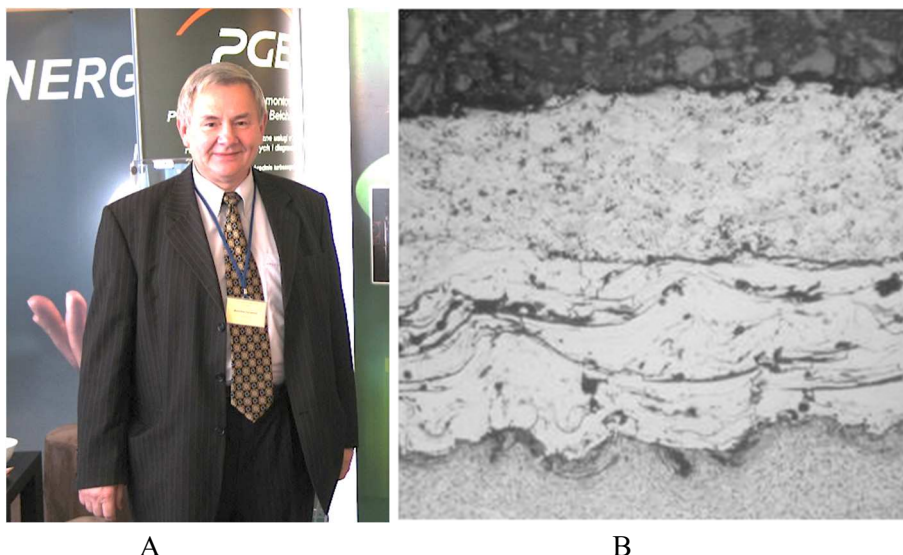
Z żarowytrzymałością nowoczesnych materiałów ściśle związana jest dziedzina inżynierii powierzchni rozwijana w Instytucie Inżynierii Materiałowej w Katowicach na potrzeby lotnictwa oraz energetyki konwencjonalnej w zespołach badawczych kierowanych przez profesorów Adama Gierka i Adolfa Maciejnego. Prowadzone prace badawcze miały zarówno charakter poznawczy jak i użytkowy i realizowane były w dwóch grupach tematycznych:

- pokrycia na łopatkach i elementach turbin gazowych realizowane w zespole kierowanym przez dr hab. inż. Lucjana Swadźbę prof. Pol. Śl. przy ścisłej współpracy z WSK Rzeszów
- pokrycia odporne na wysokotemperaturową erozję i korozję, prowadzone były przez zespół kierowany przez dr Bolesława Formanka (przy współdziałaniu prof. A. Hernasa, prof. B. Szczuckiej-Lasoty oraz dr K. Szymańskiego) i nakierowane na energetykę konwencjonalną.

Spośród wielu znanych metod wytwarzania warstw odpornych na zużycie, szczególnie pracujących w złożonych warunkach oddziaływania podwyższonej temperatury, ścierania, erozji i korozji, najbardziej odpowiednie są metody natryskiwania cieplnego. Należą do nich metody; płomieniowa, łukowa, naddźwiękowa, detonacyjna, plazmowa i laserowa. Sprawnie pracujący zespół w Politechnice Śl. koncentrował się na technologii płomieniowej, łukowej, a w szczególności naddźwiękowej (HVOF) zapewniającej małą porowatość i dobrą przyczepność pokrycia. Efektywne wytwarzanie warstw odpornych na zużycie, szczególnie bezpośrednio na obiekcie, wymaga uwzględnienia wielu czynników decydujących o skuteczności działań w tym zakresie. Podstawowe czynniki wpływające na jakość pokryć ochronnych to odpowiedni dobór materiału na pokrycie uwzględniający specyfikę środowiska kotła, stan powierzchni, technologia nanoszenia, struktura i skład fazowy powłoki. Na rynku europejskim istnieje szereg dostępnych komercyjnych materiałów proszkowych oraz drutowych przeznaczonych do wytwarzania warstw odpornych na zużycie metodami natryskiwania cieplnego. Uniwersalnymi powłokami ze względu na wysoką odporność na ścieranie, erozję, oddziaływanie środowisk korozyjnych i wysokiej temperatury są powłoki $Cr_xC_y - NiCr$ jakkolwiek w wielu praktycznych przypadkach nie spełniają one wysokich wymagań odpowiedniej odporności erozyjnej. Dlatego ciągle trwają poszukiwania i badania nad otrzymywaniem nowych wieloskładnikowych materiałów o budowie kompozytowej. Nowoczesne metody i technologie wytwarzania proszków kompozytowych to np. samo rozwijająca się synteza wysokotemperaturowa (SHS) była przedmiotem badań zespołu dr B. Formanka.

W 1999 roku trzy tematy z zakresu pokryć ochronnych uzyskały akceptację w Brukseli w ramach Programu COST-522, który realizowany był do 2002 roku, są to:

- „Technologia żaroodpornych pokryć ochronnych zwiększających trwałość elementów turbin gazowych” (L. Swadźba)
- „Technologia wytwarzania proszków i natrykiwanych cieplnie powłok o wysokiej dyspersji faz międzymetalicznych” (B. Formanek)
- „Korozyjno-erozyjne niszczenie elementów instalacji energetycznej, opracowanie materiałów i technologii zwiększających trwałość eksploatacyjną” (A.Hernas).



Rys. 2.5. A) Dr inż. Bolesław Formanek, 2009r., B) Dwuwarstwowa powłoka ochronna nałożona płomieniowo + HVOF, pow. 200x

Pionierskie wyniki badań zespołu dr Formanka znalazły praktyczne zastosowanie w wielu kotłach energetycznych fluidalnych i pyłowych szczególnie po zainstalowaniu w nich palników niskoemisyjnych skutkujących nadmierną korozją ścian komory paleniskowej. Testowane materiały i technologie z czasem przeszły do powszechnej praktyki utrzymania kotłów w Polsce.

Skuteczność działań tego zespołu przejawiała się między innymi:

- stworzeniem grupy serwisowej RAFAKO SA – Politechnika Śl. dysponującej kompleksowym rozwiązaniem techniczno-technologicznym, pozwalającym wytwarzać powłoki odporne na korozję metodą łukową oraz naddźwiękową HVOF
- wdrożeniem w 2001 roku pionierskiej w kraju technologii naddźwiękowego nanoszenia pokryć odpornych na wysokotemperaturową erozję i korozję bezpośrednio w kotle fluidalnym EC ŻERAŃ oraz SIERSZA I i II (2002) oraz pilotowe wdrożenie technologii wytwarzania pokryć odpornych na korozję bezpośrednio na ściany szczelne kotłów w Elektrowni KOZIENICE i OPOLE, EC BYDGOSZCZ i ŁÓDŹ oraz w kotłach spalających biomasę np. w MONDI Świecie o gwarantowanej trwałości 5 lat
- opracowaniem zmodernizowanej technologii nakładania powłoki dwuwarstwowej przez połączenie procesów natryskiwania łukowego i naddźwiękowego, którą po raz pierwszy zastosowano w 2006 roku w kotle OFz-230 w Bielsku Białej. Dzięki temu skrócono czas naprawy kotła o co najmniej 30% oraz koszty wykonania powłok.

Po śmierci dr B. Formanka w 2011 roku działalność w tej dziedzinie kontynuują: prof. B. Szczucka-Lasota, dr K. Szymański oraz A. Iwaniak współpracujący z firmą Plasma System w Katowicach. Wybrane publikacje z tej problematyki badań przedstawiono w pozycjach literaturowych [38-45].

Bibliografia

1. Hernas A., Pasternak J., Pohl H.: Rozwój technologii i materiałów do budowy kotłów parowych, XV Int. Konf. Kotłowa, ICBT, Gliwice – Szczyrk, 2014
2. Maciejny A., Hernas A., Kozłowski R., Miliński P.: Badanie procesu pełzania ferrytycznej stali 20H12M1F na rury przegrzewaczy kotłów wysokopięnych, Prace Instytutów Hutniczych nr 26, z.1, Gliwice, 1974
3. Maciejny A., Kozłowski R., Hernas A.: Microstructural features controlling the formation of brittle creep fracture in some heat resistant austenitic steels, 5 th Int. symp. Creep Res. Mater. Vsetin, CSSR, 1976
4. Hernas A.: Uwarunkowania i kierunki rozwoju materiałów żarowytrzymałych, w pracy zbiorowej pod red. M. Hetmańczyka „Postępy nauki o materiałach i inżynierii materiałowej”, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
5. Henderson P., Davis., Hakl J., Hernas A., Karlsson A., Oakey J., Rademakers P.: In-situ Fireside Corrosion Testing of Advanced Boiler Materials with Diverse Fuels, 7th Liege Conf. Materials for Advanced Power Engineering, Liege, 2002
6. Tasak E., Hernas A., Pasternak J., Fudali S.: Dissimilar welded joints without a buffer areas of steel type 9Cr with 1CrMoV to be used for steam boiler pipelines, Proc. of 8th Conf. On Materials for Advanced Power Engineering, Liege, 2006
7. Dobrzański J., Hernas A., Pasternak J.: Microstructure and mechanical properties of welded joints made of creep-resistant steel with 12%Cr,V,W and Co additions, 5th Int. Conf. EPRI on Advances in Mater. Technol. for Fossil Power Plants, Floryda, USA 2007.
8. Praca zbiorowa pod red. A. Hernasa: Materiały i technologie do budowy kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów, Wyd. SITPH, Katowice, 2009, w tym: Dobrzański J., Hernas A., Zieliński A.: Struktura i własności nowych stali żarowytrzymałych o osnowie ferrytycznej, s. 47-101

9. Hernas A., Brózda J., Pasternak J., Moskal G.: Stale austenityczne i nadstopy niklu stosowane w budowie kotłów nadkrytycznych i spalarni odpadów, s.112-134
10. Hernas A., Wala T., Staszewski M.: Charakterystyka i dobór stali na przegrzewacze o nadkrytycznych parametrach pary, Inż. Mater., nr 3, 2009.
11. Dobrzański J., Hernas A., Pasternak J., Zieliński A.: Doświadczenia z zastosowania nowych stali do budowy kotłów na parametry nadkrytyczne, Prace IMŻ, Tom 62, 1/2010.s. 51-60
12. Adamiec J., Hernas A., Szczucka-Lasota B.: Experiences in welding of membrane panels made of 7CrMoVTiB 10-10 steel, Proc. Of 14th Int. Research/ekspert Conf. TMT, Italy 2010, s. 241 – 249
13. Praca zbiorowa pod red. A. Hernasa i J. Pasternaka.: Materiały i technologie stosowane w budowie kotłów nadkrytycznych o temperaturze pary do 700°C, Wyd. Pol. Śl. Gliwice, 2013. (III Międzynarodowa Konferencja Spawalnicza - Ostaniec)
14. Adamiec J., Hernas A.: Structure and Properties of Hybrid Laser + MAG Joint of Nickel Superalloys DMV 617mod, Proc. of 10th Conf. on Mater. for Advanced Power Eng., Liege, Sept. 2014
15. Hernas A., Pasternak J., Fudali S.: Evaluation of welded joints properties and microstructure of new austenitic steels Sanicro 25 and HR6W, Proc. Of 10th Liege Conf., 2014
16. Praca zbiorowa pod red. A. Hernasa, H. Mazura i J. Pasternaka: Bloki o nadkrytycznych parametrach pary. Materiały IV Konf. Powerwelding, Bełchatów 2015
17. Łomozik M., Hernas A., Zeman M.: Effect of welding thermal cycles on the structure and properties of simulated heat-affected zone in X10CrMoVNb9-1 (T91) steel after 100,000 hs of operation, Mater. Sc. and Eng. 2015 p. 11-18
18. Hernas A., Bednarczyk I., Mościcki A., Fudali S., Hajda J.: Mikrostruktura i ciągliwość stali HR3C po starzeniu w 650oC, Energetyka nr 11, 2016.s 664-666
19. Miliński P., Dobrzański J.: Możliwości zwiększenie trwałości elementów ciśnieniowych pracujących w podwyższonej temperaturze, Prace IMŻ., 1986, 38, 1-2 (s. 46-53)
20. Veit P., Dobrzański J., Miliński P., Hernas A.: Eigenschaften und Gefüge von 1Cr-0,5Mo – Stahl nach Betriebs beanspruchung un regenerierender Wärmebehandlung, Wiss. Z. Techn. Univ. Magdeburg 34 (1990) H.7 (s. 75 – 80)

21. Hernas A.: Problematyka trwałości resztkowej w ujęciu materiałoznawczym, Inż. Mater., nr 4-5, 1992
22. Dobrzański J., Hernas A.: Correlation between phase composition and life-time of 1Cr-0,5Mo steels during long-term service at elevated temperatures, Journal of Mat. Proc. Tech., 53 (1995) s. 101-108.
23. Hernas A., Dobrzański J., Čížek L.: The assessment of residual creep life of low alloy steel power plant components, Sbornik Ved Praci VSB – TU Ostrava, nr 1 1996, r. XLII.
24. Hernas A., Mirecki L.: Life assessment methods for low alloy drum steels after long-term service, In Ed. R.K. Penny in Proc. Of the IV Int Col on ageing of materials and methods of life-time assessment., Cape Town, 1997, s. 181-190
25. Kielbus A., Hernas A., Cieśla M., Renowicz D.: Ocena stopnia degradacji stali walczakowej 18CuNMT po długotrwałej eksploatacji, Dozór Techniczny, nr 4 (196) Wyd. Sigma-NOT W-wa, 2001
26. Rodak K., Hernas A., Kielbus A.: Substructure stability of highly alloyed martensitic steels for power industry, Mat. Chem. And Physics. Elsevier Sc.81. (2003), 483-485
27. Hernas A., Moskal G., Dobrzański J.: – Graphite in the low-alloyed 15Mo3 steel after service, Sbornik Ved. Prac VSB-TU Ostrava, nr 1, 2005, ročník XLVIII.
28. Dobrzański J., Hernas A., Zieliński A.: The microstructure degradation of X20 CrMoV121 steel during long-time service, Acta Metall. Slovaca, R. 10., nr 1/ 2004.
29. Hernas A., Dobrzański J., Renowicz D., Zieliński A.: The estimation of residual life of low-alloy cast steel Cr-Mo-V type after long-term creep service, 5th Int. Conf. EPRI on Advances in Mater. Technol. for Fossil Power Plants, Floryda, USA 2007.
30. Zieliński A., Hernas A.: Prognozowanie trwałości resztkowej staliwnych elementów rurociągów pracujących w warunkach pełzania i zmęczenia, Prace IMŻ, T.60, nr 4/2008
31. Zieliński A., Renowicz D., Cieśla M., Hernas A.: Sposób oceny stanu oraz prognoza dalszej bezpiecznej eksploatacji materiału elementów rurociągów parowych pracujących w warunkach pełzania i zmęczenia. Energetyka, Z. nr XIV, 2007, s. 121-125.
32. Zieliński A., Hernas A.: Prognozowanie trwałości resztkowej staliwnych elementów rurociągów pracujących w warunkach pełzania i zmęczenia, Prace IMŻ, T.60, nr 4/2008, s. 1-17.

33. Hernas A., Augustyniak B.: Degradation of superheater tubes made of austenitic T321H steel after long term service, Proc. of 9th Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, Liege, 2010
34. Dobrzański J., Hernas A., Moskal G.: Microstructural degradation in boiler steels: materials developments, properties and assessment, w monografii pt. Power plant life management and performance improvement, Ed. J. Oakley, Woodhead Publ. Series in Energy, London-Singapur, 2011
35. Zieliński A., Dobrzański J.: Ocena stanu i przydatności do dalszej pracy materiału rurociągów parowych eksploatowanych powyżej obliczeniowego czasu pracy, Prace IMŻ Gliwice, 2013, 65, 3 s. 42-55
36. Paszkowska H., Hernas A., Zieliński A., Dobrzański J.: Microstructural and mechanical properties changes of T321H steel after long time creep service, Journal of Achiev. in Mater. and Manuf. Eng. v.58, Issue 1, May 2013. p. 16-23
37. Formanek B.: Naddźwiękowy proces natryskiwania cieplnego – HVOF, nowe rozwiązania i zastosowania, Biuletyn Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach Nr 5/1997.
38. Formanek B., Hernas A., Szymański K., Kaczorowski M., Krupka S., Łęski R.: Damage and protection of combustion chamber walls of CFB boilers, Materials Week 2000, Int. Congress on Advanced Materials, their Processes and Applications, 25-28.09.2000, Monachium.
39. Włodarczyk A., Wala T., Formanek B., Szymański K.: Ograniczenie korozji wysokotemperaturowej w kotłach opalanych węglem kamiennym w działaniach RAFAKO S.A. – Konferencja „Problemy Spalania w kotłach energetycznych” Zakopane, 2003
40. Formanek B., Szymański K., Szczucka-Lasota B., Włodarczyk A.: New generation of protective coatings intended for the power industry, Journal of Materials Processing Technology 164-165 (2005) 850-855,
41. Formanek B., Szymański K., Hernas A.: Trwałość eksploatacyjna natrykiwanych cieplnie powłok do ochrony ścian kotłów, Problemy eksploatacji, Wyd. Instytutu Technologii Eksploatacji Maszyn Radom, nr 2/2011
42. Szczucka - Lasota B., Szymański K.: Oxidation resistance of surface-modified coatings for energy boilers, Arch. Mater. Sci. Eng. 2012 vol. 56 nr 2, s. 75-81
43. Szymański K., Hernas A., Moskal G.: Thermally sprayed coatings resistant to erosion and corrosion for power plant boilers, - a review of technologies and materials applied in Poland", Surface and Coating Technology, 2015

44. Szczucka - Lasota B.: Materiały i urządzenia w technologii HM naddźwiękowego natryskiwania cieplnego powłok o wysokich własnościach odporności korozyjnej dla energetyki, Monografia nr 666 wyd. Politechniki Śl., 2017, s. 146

List of figures

Fig. 2.1. Creep strength characteristic of new generation of materials

Fig. 2.2. A) Prof. Adam Hernas at a conference in Bełchatów, 2017, B) Profesors Janusz Dobrzański and Adam Zieliński in the IMŻ Creep Laboratory, 2019

Fig. 2.3. The books cover authors of; A) Adam Hernas, 2000. B) Adam Hernas and Janusz Dobrzański, 2003

Fig. 2.4. An example of creep cavities observed on: A) metallographic section . Mag. 500x. B) on a replica matrix, Mag. 500x

Fig. 2.5. A) Dr inż. Bolesław Formanek, 2009., B) Two layers coating sprayed by flame + HVOF technic. Mag. 200x

Stanisław ROSKOSZ¹, Agnieszka SZCZOTOK¹

Rozdział 3

ŻAROWYTRZYMAŁE ODLEWNICZE NADSTOPY NA OSNOWIE NIKLU STOSOWANE W TURBINOWYCH SILNIKACH LOTNICZYCH

3.1. Wprowadzenie

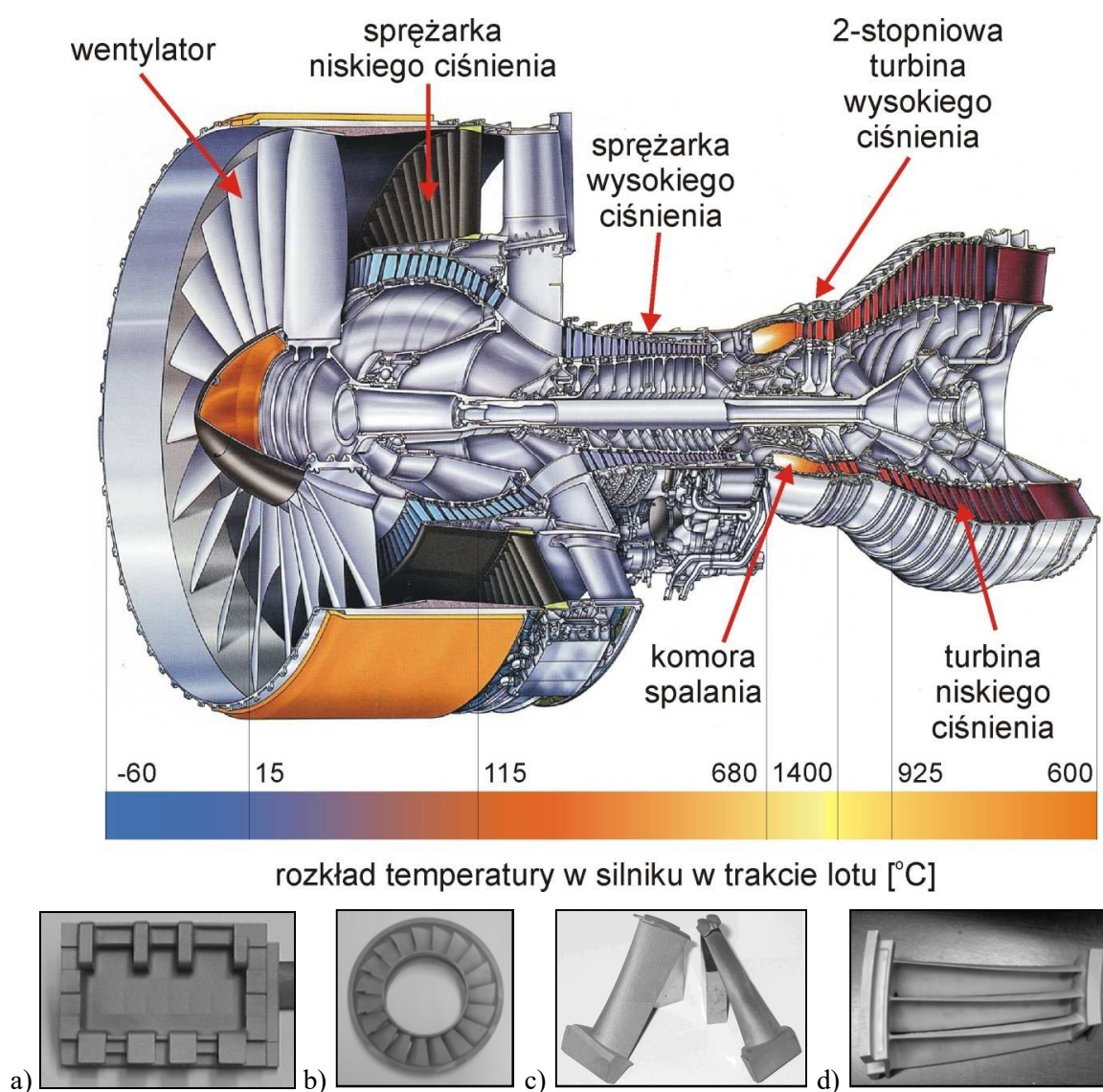
Przemysł lotniczy jest jedną z najbardziej nowoczesnych gałęzi gospodarki światowej, którą charakteryzuje duża innowacyjność produktów i technologii oraz wysoki stopień współpracy z ośrodkami naukowymi i uczelniami wyższymi [1]. Lotnictwo jest dziedziną gospodarki o największej intensywności wykorzystywania badań naukowych. Na świecie ponad 12% kwoty przychodów jest inwestowanych w badania naukowe, których celem jest tworzenie nowych produktów, opracowywanie nowych technologii oraz zastosowanie nowych materiałów. W Polsce odsetek ten jest niższy, niemniej duża część innowacji technologicznych i w mniejszym stopniu produktowych oparta jest na współpracy z krajowym środowiskiem badawczym [2].

Siłą napędową rozwoju w dziedzinie materiałów i technologii ich wytwarzania, stosowanych na komponenty silnika lotniczego pracującego w podwyższonych i wysokich temperaturach jest chęć podwyższenia temperatury na wlocie turbiny lotniczej i poprawienia osiąarów silnika. Jest to związane z faktem, że wyższa temperatura na wlocie turbiny i jej zwiększone obciążenie umożliwia zastosowanie mniejszej liczby komponentów, a także silnika o mniejszej długości i zredukowanej masie, co umożliwia zmniejszenie zużycia paliwa [2].

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej

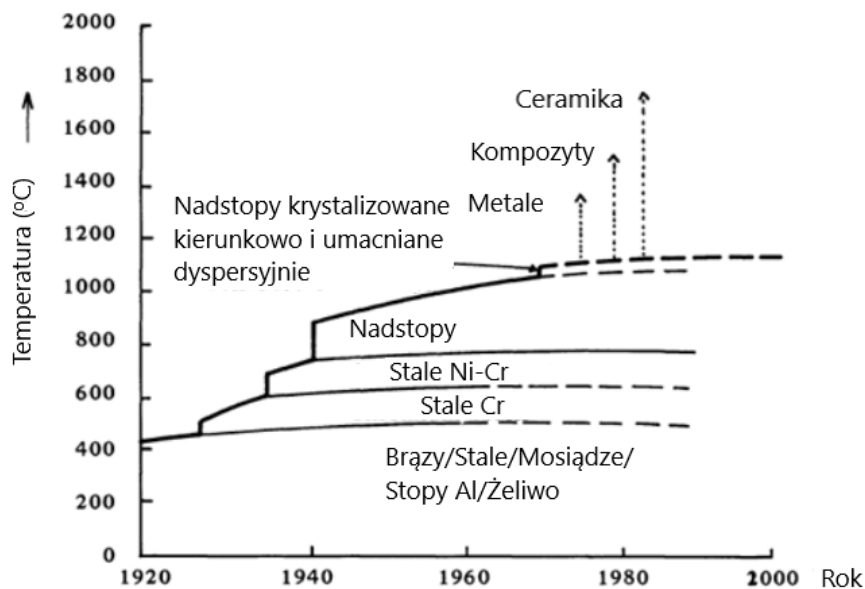
3.2. Rozwój nadstopów na osnowie niklu

Pojawienie się pierwszych żarowytrzymałych i żaroodpornych nadstopów na osnowie niklu w latach 30. XX-wieku w znacznym stopniu umożliwiło postęp w przemyśle lotniczym [3-4]. Umacniane rozтворowo, wydzieleniowo i dyspersyjnie nadstopy na osnowie niklu z unikalną kombinacją wytrzymałości mechanicznej, wytrzymałości na pełzanie, odporności na zmęczenie cieplne, odporności na oddziaływanie środowiska pracy i stabilności mikrostruktury podczas eksploatacji, są szczególnie istotne w produkcji komponentów gorącej sekcji turbinowych silników lotniczych (Rys. 3.1).



Rys. 3.1. Przekrój silnika turboodrzutowego PW 4084 z rozkładem temperatury w trakcie lotu oraz wybrane części turbinowych silników lotniczych z nadstopów Ni i Co: a) segment barierowej osłony cieplnej strefy spalania, b) integralny aparat kierujący, c) łopatki turbiny niskiego ciśnienia, d) segment łopatek

Komponenty te podlegają wyjątkowym wymaganiom dotyczącym procesu produkcji i kontroli jakości. Charakteryzują się wąskimi tolerancjami wymiarowymi i doskonałą jakością powierzchni w stanie lanym i po obróbce cieplnej. Wysokie są również wymagania w zakresie ich czystości metalurgicznej, dopuszczalnej porowatości gazowej i skurczowej odlewów, składu fazowego i morfologii faz w stanie lanym i po obróbce cieplnej oraz żarowytrzymałości i żaroodporności wyrobów po obróbce cieplnej. Poza lotnictwem, nadstopy niklu są stosowane między innymi w energetyce, przemyśle petrochemicznym i innych zastosowaniach wysokotemperaturowych. Na rysunku 3.2 przedstawiono chronologicznie zakres temperatury pracy dla nadstopów na tle innych grup materiałów inżynierskich.



Rys. 3.2. Chronologiczny rozwój materiałów wysokotemperaturowych.

Ciągły rozwój nadstopów prowadzony jest w kilku kierunkach: doskonalenia składu chemicznego i technologii wytwarzania, otrzymywanych właściwości i zakresu zastosowań. W zależności od gatunku nadstopu i przewidywanego jego zastosowania istotne jest również zastosowanie odpowiednich parametrów obróbki cieplnej, łączenia trwałego elementów, modyfikacji powierzchni oraz zabezpieczenia powierzchni przed oddziaływaniem szkodliwych czynników środowiska pracy.

Unikatowy zespół właściwości mechanicznych i fizyko-chemicznych nadstopów niklu uzyskują jedynie przy ściśle określonym składzie chemicznym. Dlatego określa się precyzyjnie zawartość podstawowych pierwiastków stopowych (Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Al i inne), domieszek oraz pierwiastków niepożądanych (S, P, Pb, Zn, Sn, Bi,

Te, Th, Se i Ag), występujących w ilościach od ułamków ppm do max. 10 ppm oraz gazów (N₂, O₂ i H₂).

Pierwotne nadstopy niklu miały nieskomplikowany skład chemiczny. W końcu lat 40-tych XX-tego wieku odkryto, że dodatki metali trudno topliwych umożliwiają ich silne umocnienie roztworowe i umocnienie wydzieleniowe. W kolejnych dekadach coraz więcej pierwiastków dodawano w celu uzyskania określonych cech mikrostrukturalnych i właściwości nadstopów niklu (tabela 3.1).

Tabela 3.1

Skład chemiczny wybranych nadstopów niklu przeznaczonych na odlewy o strukturze polikrystalicznej i kierunkowo krystalizowanej [5-10]

Stop	zawartość, % mas.													
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Fe	C	B	Zr	Inne
nadstopy na łopatki o strukturze polikrystalicznej														
MAR M247	reszta	8,2	10	0,6	10	3	-	5,5	1	-	0,16	0,015	0,05	1,5Hf
IN100	reszta	10	15	3	-	-	-	5,5	4,75	-	0,16	0,015	0,04	0,8V
IN738C	reszta	16	8,5	1,7	2,5	1,7	0,8	3,5	3,5	-	0,17	0,010	0,1	-
IN738LC	reszta	16	8,5	1,7	2,5	1,7	0,8	3,5	3,5	-	0,09	0,010	0,05	-
IN713C	reszta	13,5	-	4,5	-	-	2	6	0,8	-	0,10	0,010	0,06	-
IN713LC	reszta	12	-	4,3	-	-	2	5,8	0,7	-	0,06	0,007	0,06	-
IN718	reszta	19	-	3	-	-	5	0,55	0,9	18	0,05	-	-	-
Rene77	reszta	14,6	15	4,2	-	-	-	4,3	3,3	-	0,07	0,015	0,04	-
Rene80	reszta	14	9,5	4	4	-	-	3	5	-	0,16	0,015	0,03	-
C263	reszta	20	20	5,9	-	-	-	0,45	2,15	-	0,06	0,001	-	-
nadstopy na segmenty łopatek o strukturze polikrystalicznej														
MAR M247	reszta	8,2	10	0,6	10	3	-	5,5	1	-	0,16	0,015	0,05	1,5Hf
IN713C	reszta	13,5	-	4,5	-	-	2	6	0,8	-	0,10	0,010	0,06	-
nadstopy na łopatki kierunkowo krystalizowane (z ziarnami kolumnowymi)														
MAR M247	reszta	8,2	10	0,6	10	3	-	5,5	1	-	0,16	0,015	0,05	1,5Hf
CM247LC	reszta	8	9	0,5	10	3,2	-	5,6	0,7	-	0,07	0,015	0,01	1,4Hf
MAR M002	reszta	9	10	-	10	2,5	-	5,5	1,5	1	0,15	0,015	0,05	1,5Hf
CMSX2	reszta	8	5	0,6	8	6	-	5,6	1	-	-	-	-	-
CMSX4	reszta	6,5	9	0,6	6	6,5	-	5,6	1	-	-	-	-	3Re; 0,1Hf
CMSX6	reszta	10	5	3	-	2	-	4,8	4,7	-	-	-	-	0,1Hf
CMSX10	reszta	2	3	0,4	5	8	0,1	5,7	0,2	-	-	-	-	6Re;0,03Hf
Rene142	reszta	6,8	12	2	5	6	-	6,2	-	-	0,12	0,015	0,02	3Re; 1,5Hf
PWA1426	reszta	6,5	12	2	6	4	-	6	-	-	0,10	0,015	0,03	3Re; 1,5Hf
PWA1480	reszta	10	5	-	4	12	-	5	1,5	-	-	-	0,003	-
B1914	reszta	10	10	3	-	-	-	5,5	5,3	-	-	0,1	-	-
SRR 99	reszta	8	5	-	10	3	-	5,5	2,2	-	-	-	-	-
ZhS6U-VI	reszta	8,7	9,7	1,8	10	-	1,0	5,5	2,4	-	0,16	-	-	-

Rozwój nadstopów o strukturze monokrystalicznej trwa nadal (tabela 3.2). W ostatnim czasie prowadzone są prace nad 6. już generacją tych nadstopów. Celem

przewodnim tych badań jest opracowanie materiału zdolnego do pracy w jeszcze wyższej temperaturze, przy uzyskaniu doskonalszej odporności na zmęczenie cieplno-mechaniczne oraz odporności na utlenianie i korozję wysokotemperaturową w porównaniu z materiałami już znanymi. W najnowszej, szóstej generacji monokrystalicznych nadstopów na osnowie niklu (np. w nadstopie TMS-238) dodawane są wyjątkowo kosztowne pierwiastki stopowe, takie jak ruten i ren. Obecnie do opracowania nowych składów chemicznych nadstopów stosowane jest modelowanie matematyczne z optymalizacją numeryczną.

Tabela 3.2

Skład chemiczny wybranych nadstopów na osnowie niklu przeznaczonych na odlewy o strukturze monokrystalicznej SC [3, 7, 10, 11, 18, 19, 20]

Stop	zawartość, % mas.												
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Hf	Re	Ru	Inne
nadstopy 1 generacji													
CMSX-2	reszta	8	4,6	0,6	8	6	-	5,6	1	-	-	-	
CMSX-3	reszta	8	4,6	0,6	8	6	-	5,6	1	0,1	-	-	
AM3	reszta	8	6	2	5	4	-	6	2	-	-	-	
René N4	reszta	9	8	2	6	4	0,5	3,7	4,2	-	-	-	
SRR 99	reszta	8	5	-	10	3	-	5,5	2,2	-	-	-	
nadstopy 2 generacji													
CMSX-4	reszta	7	9	0,6	6	7	-	5,6	1	0,1	3	-	
MC2	reszta	8	5	2	8	6	-	5	1,5	-	-	-	
René N5	reszta	7	8	2	5	7	-	6,2	-	0,2	3	-	
SC 180	reszta	5	10	2	5	9	-	5,2	1	0,1	3	-	
DD6	reszta	4,3	9	2	8	7,5	0,5	5,6	-	0,1	2	-	
SMP14	reszta	4,8	8,1	1	7,6	7,2	1,4	5,4	-	-	3,9	-	
nadstopy 3 generacji													
CMSX-10	reszta	2	3	0,4	5	8	0,1	5,7	0,2	0,03	6	-	
René N6	reszta	4,2	12,5	1,4	6	7,2	-	5,75	-	0,15	5,4	-	
TMS-75	reszta	3,6	12,6	1,3	2	2	-	13,8	-	0,04	5	-	
TMS-80	reszta	3,5	12,4	1,3	2	2	-	13,6	-	0,04	4,9	-	1,0 Ir
nadstopy 4 generacji													
PWA 1497	reszta	2	16,5	2	6	8,3	-	5,6	-	0,15	6	3	
MC-NG	reszta	4	-	1	5	5	-	6	0,5	0,1	4	4	
TMS-138	reszta	3,2	5,8	2,9	5,9	5,6	-	5,8	-	0,1	5	2	
TMS-138+	reszta	3,2	5,8	2,9	5,6	5,6	-	5,7	-	0,1	5,8	3,6	
nadstopy 5 generacji													
TMS-162	reszta	3	5,8	3,9	5,8	5,6	-	5,8	-	0,1	4,9	6	
TMS-173	reszta	3	5,6	2,8	5,6	5,6	-	5,6	-	0,1	6,9	5	
TMS-196	reszta	4,6	5,6	2,4	5	5,6	-	5,6	-	0,1	6,4	5	
nadstopy 6 generacji													
TMS-238	reszta	4,6	6,5	1,1	4	4,6	-	5,9	-	0,1	6,4	5	

Struktura i właściwości odlewów precyzyjnych z nadstopów niklu kształtowane są w wieloetapowym procesie technologicznym próżniowego przetapiania stopów wsadowych, odlewania precyzyjnego oraz obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej odlewów [6]. Wymaga to zastosowania najnowocześniejszych, próżniowych procesów przetapiania i odlewania w celu otrzymywania nadstopów o dużej czystości metalurgicznej.

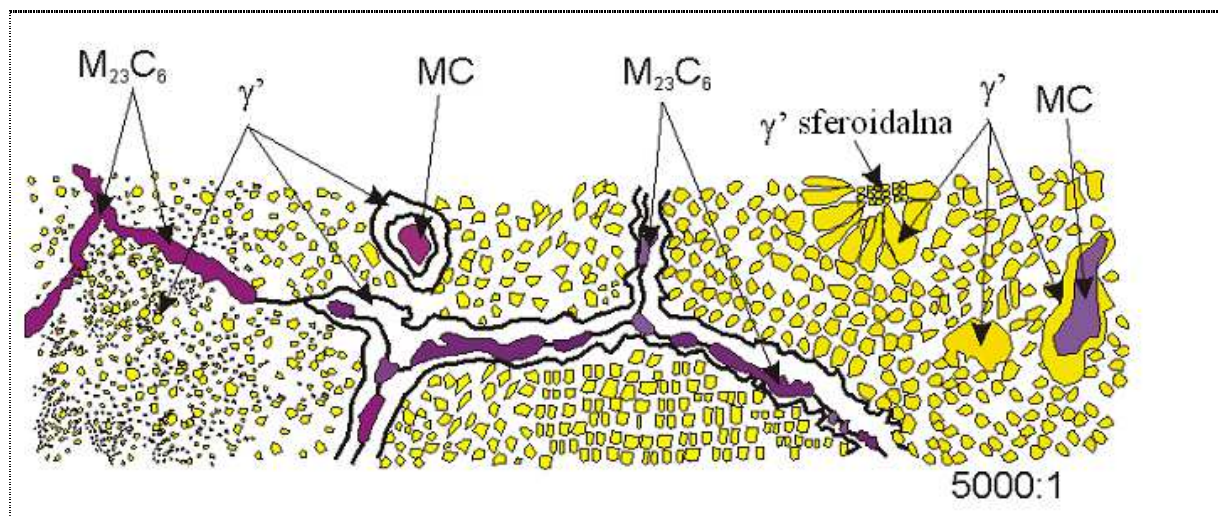
Wpływ pierwiastków stopowych na strukturę i właściwości nadstopów niklu był przedmiotem licznych prac [13-17]. Zebrane dane przedstawiono w tabeli 3.3.

Tabela 3.3

Rola pierwiastków stopowych w nadstopach niklu [9]

Pierwiastki stopowe	Efekty
Co, Cr, Mo, W, Ta, Re	Umacniają roztworowo
Al, Ti	Tworzą fazę γ' (Ni_3Al , Ni_3Ti)
Co	Podwyższa temperaturę solvus γ'
Al, Cr	Zapewniają odporność na utlenianie
Nb	Tworzy fazę γ'' (Ni_3Nb)
Cr, Co	Polepszają odporność na korozję siarkową
Re	Opóźnia rafting wydzieleni fazy γ'
Co, Mo, W, Re, Cr	Tworzą fazy topologicznie zwarcie wypełnione TCP

Charakterystykę faz występujących w strukturze nadstopów niklu wpływających istotnie na ich właściwości przedstawiono w pracy [18]. Schemat typowej mikrostruktury polikrystalicznego nadstopu niklu przedstawiono na rysunku 3.3.



Rys. 3.3. Schemat mikrostruktury odlewniczego nadstopu na osnowie niklu [19]

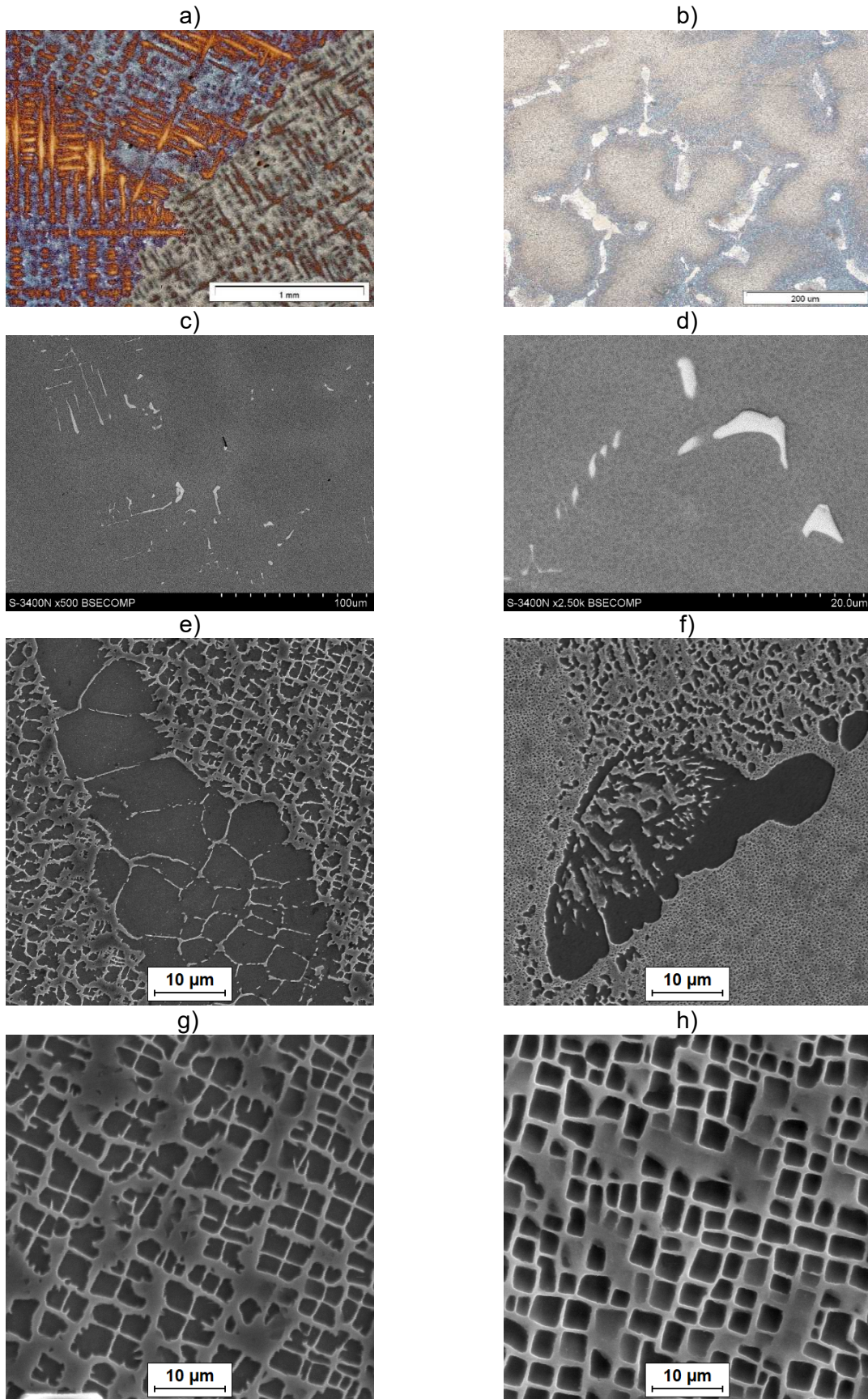
Wybrane przykłady mikrostruktury badanych łopatek i segmentów łopatek z nadstopów polikrystalicznych (na przykładzie IN713C) i monokrystalicznych (na przykładzie CMSX-4) przedstawiono na rysunku 4. Zaprezentowano przykłady faz i elementów mikrostruktury wpływających na jej umocnienie i stabilizację, a pośrednio na uzyskiwane właściwości materiału. Na rysunku 3.4a i 3.4b widoczna jest struktura dendrytyczna. Na rysunku 3.4a można zauważyć dwa sąsiadujące ze sobą ziarna nadstopu polikrystalicznego. Na rysunku 3.4b nie widać granic ziaren, ponieważ jest to przykład nadstopu monokrystalicznego. Rysunek 3.4c i 3.4d przedstawia węgliki o rozmaitej morfologii zarejestrowane przy zastosowaniu mniejszego i większego powiększenia. Na rysunku 3.4e i 3.4f znajdują się przykłady eutektyki γ/γ' , a na rysunku 3.4g i 3.4h – charakterystyczne wydzielenia fazy γ' w osnowie fazy γ .

Czynnikami strukturalnymi wpływającymi na właściwości nadstopów niklu są [18,19,20]:

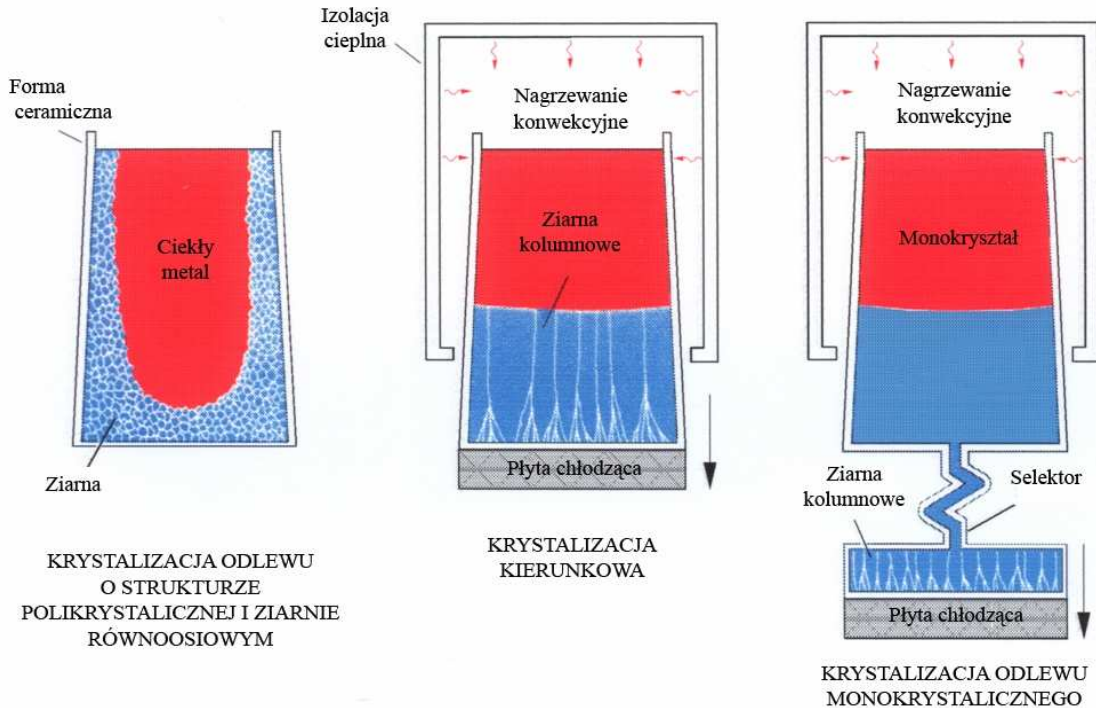
- udział objętościowy, wielkość, kształt i rozmieszczenie porów;
- udział objętościowy, wielkość, kształt i rozmieszczenie egzo- i endogenicznych wtrąceń niemetalicznych;
- wielkość i kształt ziaren pierwotnych ujawnianych w badaniach makroskopowych;
- skład chemiczny i związany z nim stopień umocnienia osnowy – roztworu stałego γ ;
- skład fazowy, morfologia i rozmieszczenie faz międzymetalicznych umacniających stop wydzieleniowo oraz węglików, węglikoazotków i borków;
- udział objętościowy, wielkość, kształt i rozmieszczenie niepożądanych faz topologicznie zwartych (TCP).

Do wytwarzania wcześniej wymienionych elementów konstrukcyjnych turbinowych silników lotniczych stosowane są głównie dwie technologie: odlewanie precyzyjne metodą wytapianych modeli w wielowarstwowych formach ceramicznych oraz krystalizacja kierunkowa łopatek (Rys. 3.5).

Krystalizacja kierunkowa łopatek polega na przemieszczaniu się ciągłego frontu krystalizacji od jednego końca formy do drugiego. W praktyce ten sposób krystalizacji realizować można za pomocą specjalnych urządzeń lub na ochładzalniku (krystalizatorze) umieszczonym zwykle w dolnej części formy odlewniczej (Rys. 3.5). Łopatki kierunkowo krystalizowane z ziarnami kolumnowymi i łopatki kierunkowo krystalizowane monokrystaliczne będące przedmiotem badań w monografii wykonano metodą Bridgmana z płytą chłodzącą *chillplate*.



Rys. 3.4. Wybrane przykłady elementów mikrostruktury badanych w projektach nadstopów: IN713 C (a, c, e, g) i SC CMSX-4 (b, d, f, h). LM + SEM



Rys. 3.5. Schemat procesu krystalizacji odlewów o strukturze polikrystalicznej, kierunkowo krzepnących z ziarnami kolumnowymi oraz kierunkowo krzepnących monokrystalicznych.

Odlewanie precyzyjne metodą wytapianych modeli w wielowarstwowych formach ceramicznych, to proces odlewniczy stosowany do wytwarzania jednoczęściowych odlewów precyzyjnych. Wykonanie odlewu precyzyjnego wymaga zrealizowania kolejno następujących procesów (Rys. 3.6):

- wykonanie modelu woskowego - najczęściej z niskotopliwej mieszaniny różnych wosków: wosku Montana, wosku roślinnego, syntetycznego oraz parafiny, stearyny, często z dodatkiem 2-3% polietylenu; płynny wosk jest wtryskiwany do matrycy metalowej w temperaturze 45-55°C, po zakrzepnięciu wosku model jest wyjmowany z matrycy;
- wykonanie woskowego zestawu modelowego - połączenie modeli łopatek oraz modeli układu wlewowego w zestawy modelowe;
- wykonanie wielowarstwowej formy ceramicznej - zestaw modelowy pokrywany jest warstwami ceramicznymi poprzez 5-12-krotne zanurzenie w ciekłej masie:
- pierwsza warstwa przymodelowa - składa się ona z $ZrO_2 \cdot SiO_2$, spoiwa (krzemionka koloidalna w roztworze wodnym) oraz modyfikatora np. $CoAl_2O_4$,
- warstwy konstrukcyjne - zawierają $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ lub $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ oraz spoiwo - zol kwasu krzemowego,
- wytapianie modeli woskowych i wypalanie resztek wosku - forma jest umieszczana w autoklawie w temperaturze ok. 200°C i ciśnieniem ok. 5-7 bar; wypalanie formy

w piecu elektrycznym w temperaturze 800-1000°C zwiększa jej wytrzymałość i usuwa pozostałości wosku,

- przetopienie stopu wsadowego,
- zalewanie formy ciekłym nadstopem - nadstop jest stapiany w elektrycznych piecach indukcyjnych i wlewany grawitacyjnie do formy,
- usunięcie formy ceramicznej, odcinanie odlewów od układu wlewowego i obróbka wykańczająca odlewów.

(a)



(b)



(c)



(d)



Rys. 3.6. Etapy odlewania precyzyjnego łopatek: a) model woskowy, b) zestaw modelowy do wykonania wielowarstwowej formy ceramicznej wraz z układem wlewowym, c) wielowarstwowa forma ceramiczna, d) gotowe odlewy

Technologie odlewania precyzyjnego umożliwiają precyzyjne i powtarzalne odtwarzanie skomplikowanych geometrycznie, przestrzennych kształtów łopatek

i segmentów łopatek z jednoczesnym uzyskaniem wymaganych właściwości eksploatacyjnych gwarantujących bezpieczeństwo.

3.3. Przegląd projektów dotyczących nadstopów na osnowie niklu realizowanych na WIMiM

Żarowytrzymałe odlewnicze nadstopy na osnowie niklu stosowane w turbinowych silnikach lotniczych były przedmiotem licznych projektów badawczych realizowanych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej. Prace prowadzone były początkowo w Katedrze Nauki o Materiałach, a od 1 września 2017 roku w Instytucie Inżynierii Materiałowej.

Realizowane projekty dotyczyły przede wszystkim doskonalenia technologii odlewania precyzyjnego i kierunkowej krystalizacji oraz strukturalnych kryteriów oceny jakości odlewanych precyzyjnie elementów silników lotniczych z nadstopów niklu. Do najważniejszych z nich należą:

- Projekt badawczy MNIł nr 6 T08 2003 C/06084: „Opracowanie i wdrożenie technologii wytwarzania krytycznych części silników lotniczych ze stopów niklu z podwyższoną zawartością hafnu”; 2003-2006.
- Projekt badawczy zamawiany nr PBZ-KBN-114/T08/2004: „Nowoczesne tworzywa i procesy technologiczne w odlewnictwie”; 2006-2008
- Projekt celowy MNiSW nr 6 ZR7 2007 C/06860: „Optymalizacja konstrukcji i technologii układów zasilających form ceramicznych do precyzyjnego odlewania części lotniczych”; 2007-2009.
- Projekt badawczy zamawiany nr PBZ-MNiSW-03/I/2007/4: „Opracowanie technologii wytwarzania elementów konstrukcyjnych części gorącej silników lotniczych metodą krystalizacji kierunkowej”, Zadanie badawcze: „Opracowanie metod charakteryzacji nano- mikro- i makrostruktury otrzymanych stopów oraz badania fizyko-chemiczne powierzchni metali i ceramik”; 2007-2010.
- Projekt badawczy POIG.01.01.02-00-015/08-00: „Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym” w ramach programu operacyjnego: „Innowacyjna Gospodarka”. Realizowano 2 zadania badawcze: ZB11: Materiały lotnicze o zaawansowanej strukturze (monokryształ, krystalizacja kierunkowa), ZB12: Odlewanie precyzyjne stopów Ni na krytyczne części silników lotniczych; 2008–2015 (ZB11 tylko do 2012r.).

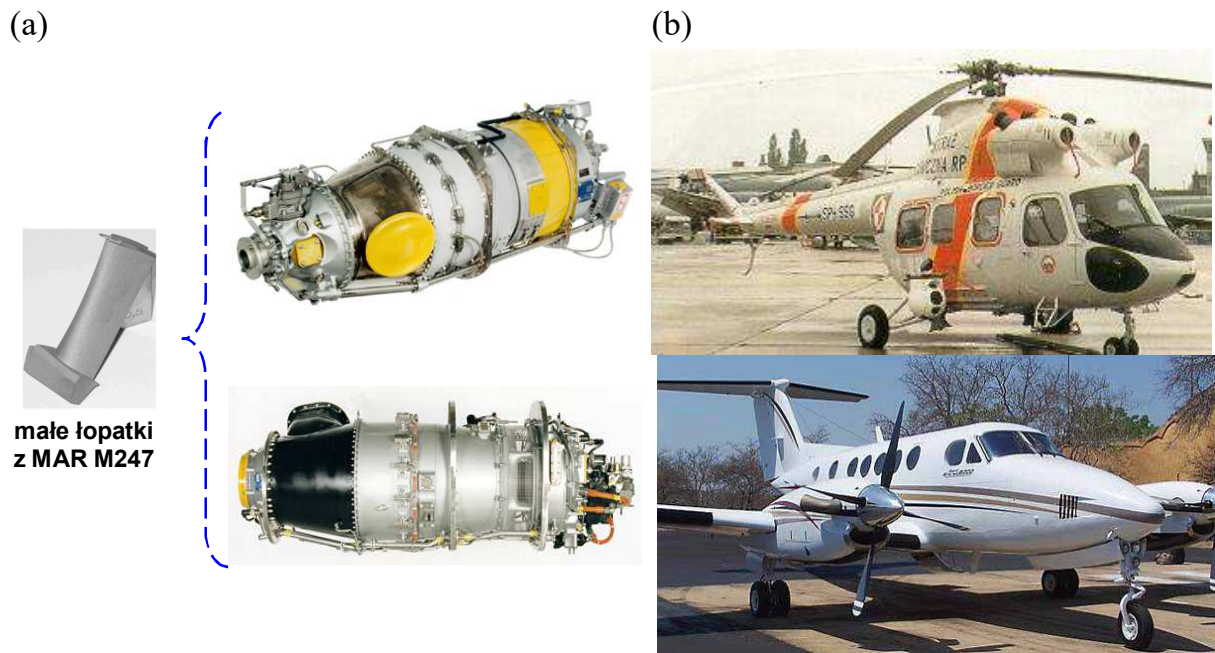
- Projekt badawczy INOTECH nr INNOTECH-K2/IN2/8/181849/NCBR/13: „Technologia wytwarzania typoszeregu precyzyjnych, polikrystalicznych, rdzeniowanych odlewów cienkościennych, wielkogabarytowych łopatek rotora niskiego ciśnienia turbiny nowej generacji silnika lotniczego GP7200”. Zadanie badawcze: „Badania w zakresie opracowania modelowego procesu kształtowania makro- i mikrostruktury typoszeregu precyzyjnych, polikrystalicznych, rdzeniowanych odlewów cienkościennych, wielkogabarytowych łopatek rotora niskiego ciśnienia turbiny nowej generacji silnika lotniczego GP7200”; 2013-2015.
- Projekt badawczy INNOCAST nr INNOLOT/1/8/NCBR/2013: „Zaawansowane technologie odlewnicze” „Investment casting process optimization and validation of hollow LPT multivane clusters with thin walls and trailing edges for GP7000 turbofan jet engines”. Realizowano 2 zadania badawcze: WP7 – „Optymalizacja operacji poodlewniczych, kontrolnych oraz opracowanie procedur” („Post cast operation, quality control techniques and procedures”) i WP8 – „Optymalizacja operacji naprawczych (spawanie, HIP)” („Validation and optimization of casting repairing processes parameters”); 2013-2018.

Zespół badawczy prowadzący badania w ramach tych projektów zmieniał swój skład osobowy na przestrzeni czasów, jednak stałymi członkami tego zespołu byli: prof. Jan Cwajna, prof. Marek Hetmańczyk, prof. Franciszek Binczyk, prof. Janusz Szala, prof. Janusz Adamiec, dr hab. inż. Stanisław Roskosz, dr inż. Agnieszka Szczotok, dr Bartosz Chmiela i dr inż. Jacek Chrapoński.

Partnerami przemysłowi tych projektów byli Wytwórnia Sprzętu Komunikacyjnego „PZL–Rzeszów” S.A., następnie Pratt & Whitney Rzeszów S.A., a od 2016 roku firma Consolidated Precision Products Poland. Bez względu na właściciela współpraca prowadzona była zawsze w ramach dwóch odlewni precyzyjnych: W50 produkującej wyroby o strukturze polikrystalicznej i W67 zajmującej się produkcją wyrobów kierunkowo krystalizowanych i monokrystalicznych. Odbiorcami tych odlewów są czołowe firmy branży lotniczej takie jak m.in.: General Electric Company, Pratt & Whitney Canada i Rolls-Royce.

Przedmiotem badań w tych projektach były łopatki i segmenty łopatkowe (tzw. van clusters lub multivany) stosowane w turbinowych silnikach lotniczych.

Łopatki o małych rozmiarach (najczęściej z nadstopu MAR M247) stosowane są jako elementy grupy silników turboładowych PT6 (Pratt & Whitney Canada). Silniki PT6 stanowią napędy wielu rodzajów samolotów i śmigłowców m.in. śmigłowca Kania, śmigłowca Augusta A119 Koala oraz samolotów m.in. Beechcraft B200 i Pegassus T-44 (Rys. 3.7).

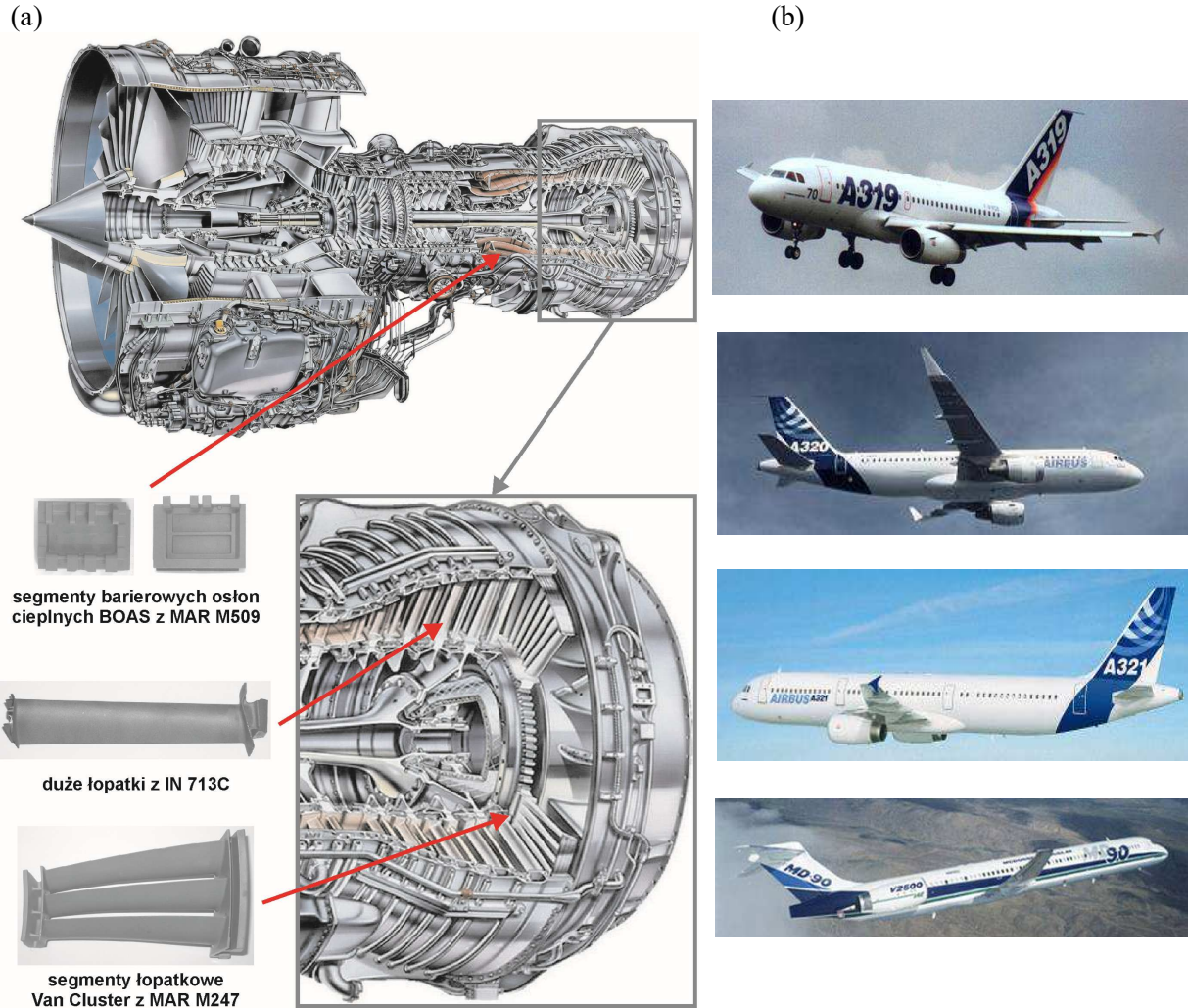


Rys. 3.7. a) Łopatki stosowane w silnikach typu PT6 (od góry): PT64A-34, PT6B-37A, b) przykłady zastosowania silników PT6 (od góry): śmigłowiec KANIA, samolot BEECHCRAFT B200 [21]

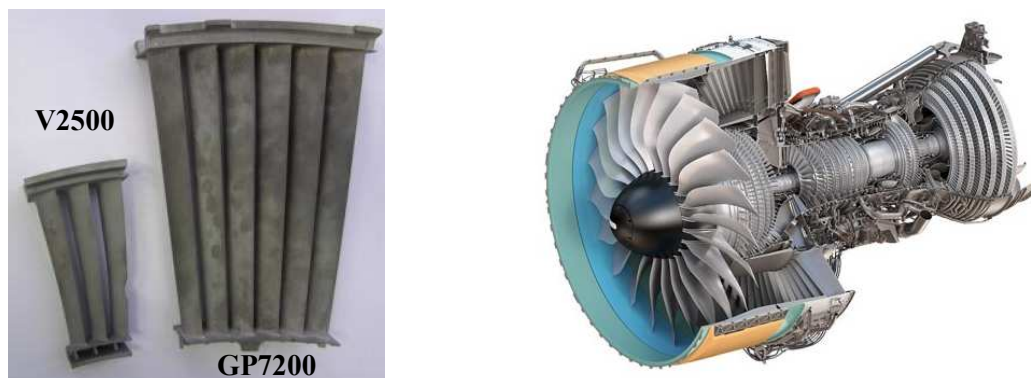
Łopatki o dużych rozmiarach z nadstopu IN 713C, segmenty łopatkowe z nadstopów MAR M247 i IN 713C stosowane są jako elementy silnika odrzutowego V-2500 (joint venture Rolls-Royce, Pratt & Whitney, MTU, JAEC), który stanowi jednostkę napędową wielu samolotów pasażerskich, m. in.: Airbus A319, Airbus A320, Airbus A321 oraz Boeing MD-90 (Rys. 3.8).

Istotnym kamieniem milowym były projekty badawcze, zajmujące się łopatkami rdzeniowanymi i rdzeniowane segmenty łopatek. Stanowią one nowy asortyment precyzyjnych, polikrystalicznych odlewów wielkogabarytowych, cienkościennych łopatek i segmentów łopatek turbiny nowej generacji silnika lotniczego GP7200. Typszereg stanowią łopatki 4,5, i 6-go stopnia turbiny. Przykład modelu łopatki w porównaniu z wymiarami typowej łopatki turbiny niskiego ciśnienia pokazano na rysunku 3.9. Wytworzenie takich odlewów jest szczególnie trudne ze względu na rozmiary odlewów oraz niesymetryczne kanały chłodzące w centralnej części piór łopatek i segmentów łopatek. Powoduje to pocienienie ścianki odlewu poniżej 1 mm grubości na krawędzi spływu. Rdzeniowane odlewy są istotnie lżejsze i znajdują one zastosowanie w turbinach nowoczesnych silników lotniczych, takich jak GP 7200. Silnik GP7200 to jeden z największych i najnowocześniejszych lotniczych silników turbowentylatorowych na świecie. Charakteryzuje się dużym współczynnikiem dwuprzepływowości, wysokim sprężem statycznym oraz dużą siłą ciągu (300000-350000N). Jest on produkowany przez spółkę Engine Alliance, w skład której wchodzi dwie największe amerykańskie firmy lotnicze General Electric i Pratt &

Whitney oraz europejskie firmy współpracujące przy programie MTU Aero Engines i Volvo Aero Corporation. Seria GP7200 tworzy rodzinę silników stosowanych jako napędy główne dla samolotu Airbus A380 (Rys. 3.9).



Rys. 3.8. a) Łopatki, segmenty łopatkowe i segmenty barierowych osłon ciepłych w silniku V2500, b) przykłady zastosowania silnika V2500 w samolotach pasażerskich (od góry): *Airbus A319*, *A320*, *A321* oraz *Boeing MD90* [21]



Rys. 3.9. a) Rdzeniowy segment łopatek turbiny niskiego ciśnienia w porównaniu z typowym segmentem; b) przekrój silnika GP7200

Zakres badań w projektach realizowanych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii obejmował jakościową i ilościową ocenę makrostruktury łopatek i segmentów łopatek, w tym: ocenę struktury pierwotnej [22-26], porowatości [27-33], wielkości ziarna na powierzchniach i przekrojach wyrobów [34, 35] oraz ocenę mikrostruktury materiałów, w tym: analizę wtrąceń niemetalicznych [36], ocenę morfologii fazy γ' (L_1^2) [37, 38], analizę eutektyki γ - γ' oraz węglików pierwotnych i wtórnych [39-44].

Projekty te były również skoncentrowane na opracowaniu wytycznych technologicznych odlewania precyzyjnego [45-47] i obróbki cieplnej nadstopów na bazie Ni, ocenie jakości produkowanych odlewów [48-52], odchudzaniu układów wlewowych i innych.

Badania struktury i składu chemicznego nadstopów niklu prowadzone były z wykorzystaniem metod mikroskopii świetlnej, skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) oraz mikroanalizy składu chemicznego EDS i dyfrakcji rentgenowskiej, przy zastosowaniu zaawansowanych komputerowych metod materiałografii ilościowej oraz metody dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD [53-60].

Prowadzone były także prace w zakresie symulacji komputerowej struktury i właściwości nadstopów niklu [61, 62]. Metody badawcze zastosowane w celu osiągnięcia tych efektów obejmowały badania modelowe procesu odlewania precyzyjnego, w tym symulacje procesów zalewania, krzepnięcia i skłonności do tworzenia porowatości wykonywane w programie ProCast.

Z kolei podstawowe i specjalne metody mikroskopii świetlnej oraz ich rozszerzenie takie jak: technika poszerzonej głębi ostrości i technika składania pojedynczych pól widzenia w złożony obraz pomiarowy oraz metody mikroskopii elektronowej skaningowej i transmisyjnej wraz z analizą EDS i EBSD służyły ocenie porowatości, wielkości ziarna, zanieczyszczenia odlewów wtrąceniami niemetalicznymi oraz badaniem morfologii fazy umacniającej γ' .

Metody ATD i DSC stosowano w badaniach właściwości cieplnych materiałów wsadowych, tzw. wlewków *master heat* [63, 64], materiałów ceramicznych wchodzących w skład wielowarstwowych form ceramicznych [65-69] oraz rdzeni ceramicznych w odlewach rdzeniowanych [70, 71]. W grupie badań właściwości mechanicznych dominowała analiza procesów pełzania.

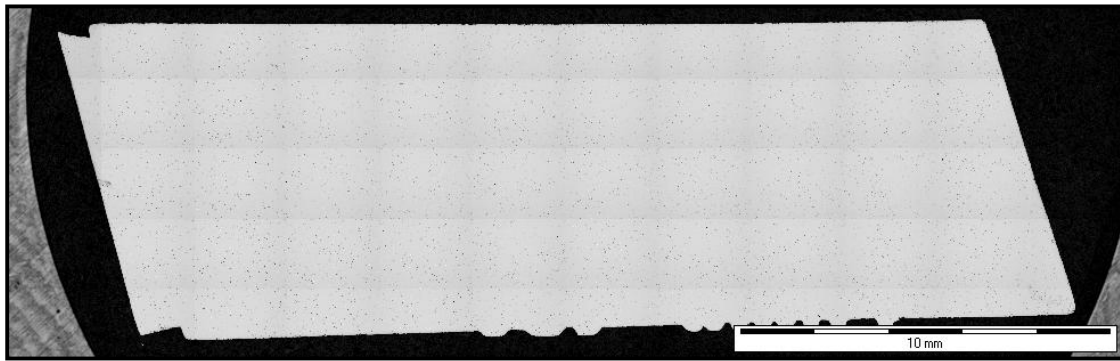
Przykładem efektów projektów dotyczących nadstopów niklu realizowanych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii jest opracowana kompleksowa procedura ilościowej oceny porowatości w różnych odlewach precyzyjnych części silników lotniczych. Konieczność opracowywania takiej procedury wynikała

z rozbieżności uzyskanych wyników i częstych nieporozumień pomiędzy producentem a odbiorcą co do porowatości w odlewach. Badania wykonane w tych projektach wykazały, że głównymi czynnikami decydującymi o poprawności tej oceny są strategia pobierania próbek do badań, metodyka przygotowania zglądów metalograficznych, wybór miejsca krytycznego o największej porowatości i wpływ wielkości obrazu pomiarowego na wyznaczany udział objętościowy porów.

Opracowana procedura zawiera automatyczną binaryzację porów i ich podział na pory gazowe i pory skurczowe. Istotnym jej elementem jest składanie pojedynczych pól widzenia w złożony obraz pomiarowy całego przekroju odlewu i pomiar udziału objętościowego porów w kolejnych obszarach siatki pomiarowej o wielkości określonej w warunkach odbioru technicznego. Umożliwia to obiektywny wybór miejsca pomiaru o największej porowatości oraz wykonanie tzw. „map strukturalnych” (Rys. 3.10).

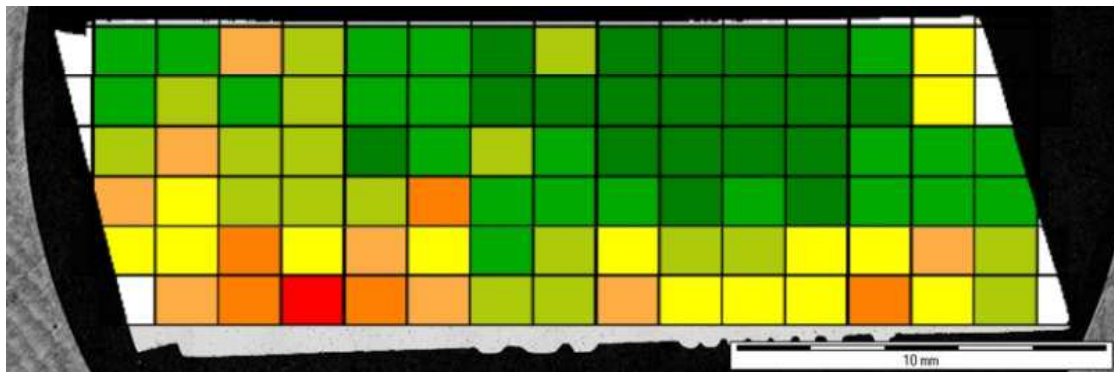
Mapy strukturalne umożliwiają przedstawienie na przekrojach łopatek i segmentów łopatek niejednorodności rozmieszczenia porowatości, położenia obszarów o największej porowatości oraz przedstawienia zakresu ułamka powierzchni zajmowanego przez pory w odpowiedniej skali kolorów, dopasowanej do zakresów dopuszczalnej porowatości.

Kolejnym przykładem jest ujawnianie i ocena wielkości ziarna na powierzchni łopatki turbiny silnika lotniczego przedstawione na rysunku 3.11, a na jej przekrojach poprzecznych – na rysunku 3.12.

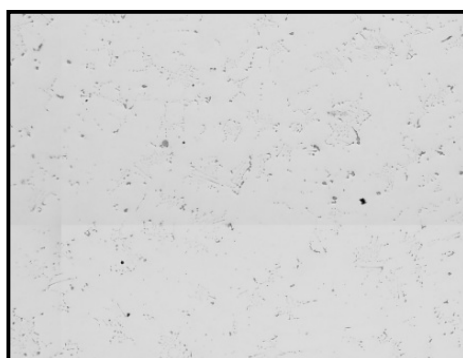


0,18	0,17	0,35	0,25	0,17	0,17	0,15	0,22	0,15	0,10	0,07	0,08	0,18	0,28	
0,16	0,24	0,19	0,25	0,18	0,18	0,13	0,14	0,14	0,10	0,08	0,08	0,14	0,30	
0,22	0,35	0,25	0,25	0,15	0,17	0,21	0,17	0,13	0,12	0,11	0,10	0,17	0,18	0,17
0,35	0,28	0,25	0,22	0,23	0,39	0,20	0,18	0,16	0,14	0,17	0,13	0,20	0,20	0,19
0,30	0,30	0,40	0,29	0,33	0,26	0,19	0,24	0,29	0,22	0,23	0,26	0,29	0,32	0,25
0,32	0,40	0,41	0,36	0,34	0,23	0,24	0,31	0,26	0,28	0,27	0,38	0,29	0,21	

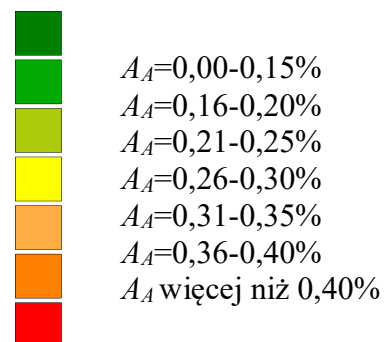
siatka pomiarowa i wyniki pomiarów z zaznaczonym obszarem o największym ułamku powierzchni zajmowanym przez pory



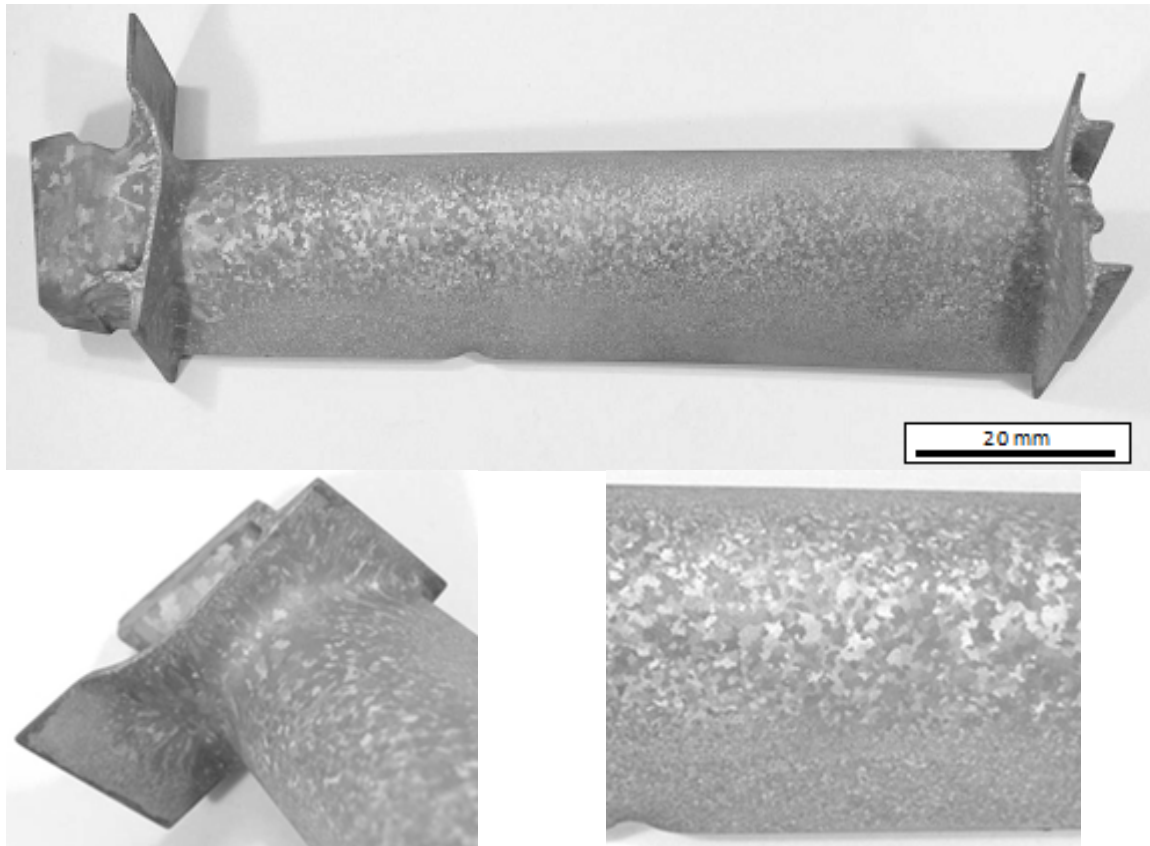
mapa rozkładu ułamka powierzchni zajmowanej przez pory



obraz pola pomiaru porowatości w miejscu o największym udziale powierzchniowym porów



Rys. 3.10. Przykład zastosowania procedury składania obrazów do ilościowej oceny porowatości

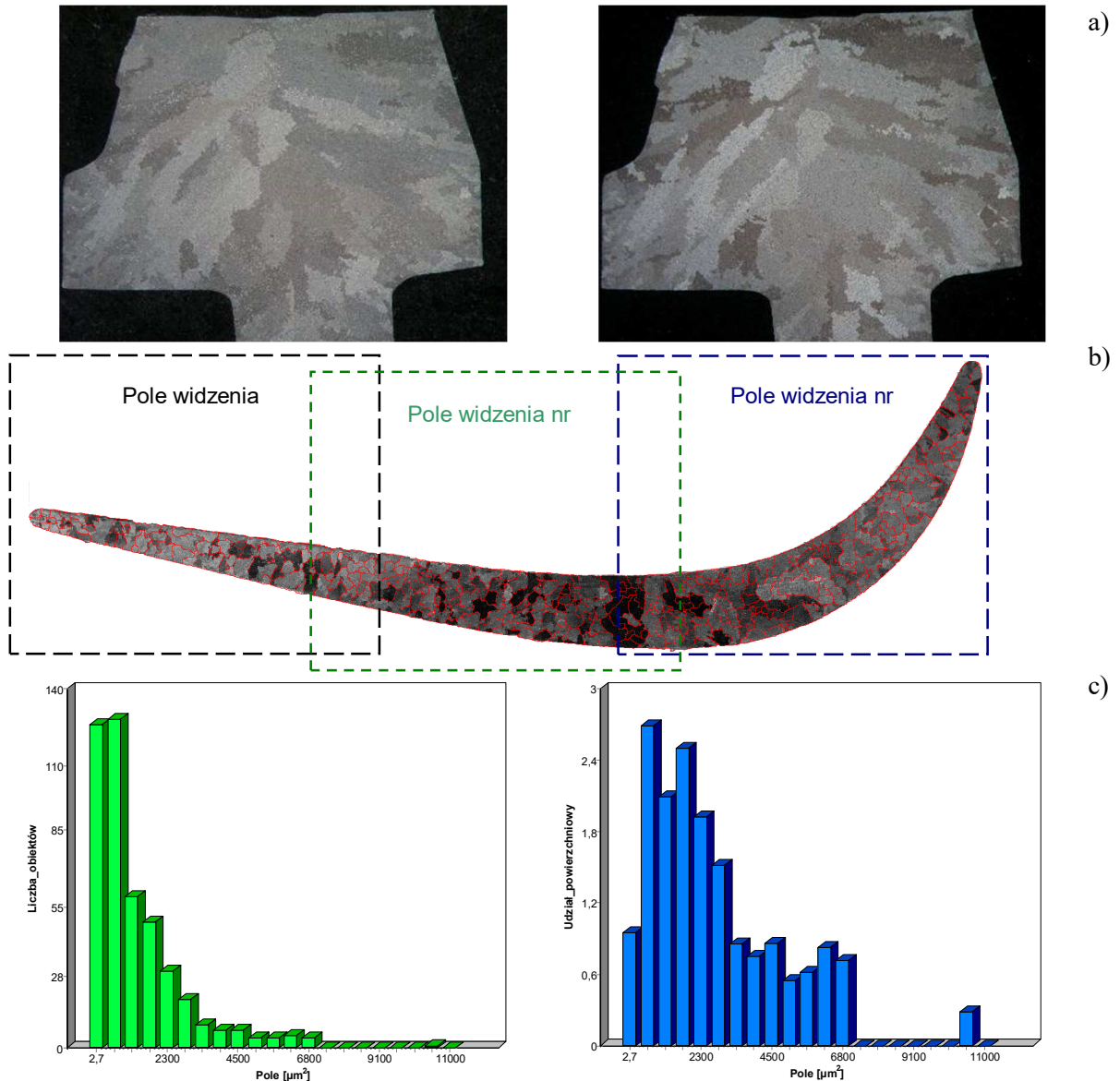


Rys. 3.11. a) Ziarno ujawnione na powierzchni łopatki turbiny z nadstopu IN713C; b) ziarno ujawnione na zamku tej łopatki; c) ziarno na fragmencie pióra tej łopatki

Na powierzchni łopatki (Rys. 3.11a) występują następujące strefy makrostruktury: na znacznej części zamka znajdują się strefy kryształów równoosiowych, jedynie na wąskich jego przekrojach występują strefy kryształów zamrożonych a przy łączeniu z piórem zauważyć można strefę kryształów kolumnowych (Rys. 3.11b). W środkowej części pióra ujawniono strefę kryształów równoosiowych, a w kierunku krawędzi kolejno – strefę kryształów kolumnowych i zamrożonych (Rys. 3.11c).

Do pomiaru wielkości ziarna zgłady trawiono chemicznie w odczynniku ujawniającym granice ziarn. Rejestracji obrazu dokonano przy użyciu mikroskopu stereoskopowego Olympus SZX-9, stosując technikę obserwacji w świetle spolaryzowanym, przy powiększeniu całkowitym 10–20x. Ujawnienie wszystkich granic ziaren występujących w materiale możliwe jest poprzez kilkukrotną zmianę położenia analizatora w badaniach z zastosowaniem światła spolaryzowanego w mikroskopie świetlnym, co przedstawiono na Rys. 3.12a. Zarejestrowane obrazy następnie składano, tak aby otrzymać cały przekrój mierzonego elementu (Rys. 3.12b). Złożone obrazy poddano przekształceniom morfologicznym przy użyciu analizatora obrazu Metllo. Binarne obrazy z granicami ziaren poddano pomiarom. Na ich podstawie uzyskano informacje o analizie rozkładów wielkości ziarna (Rys. 3.12c). Na

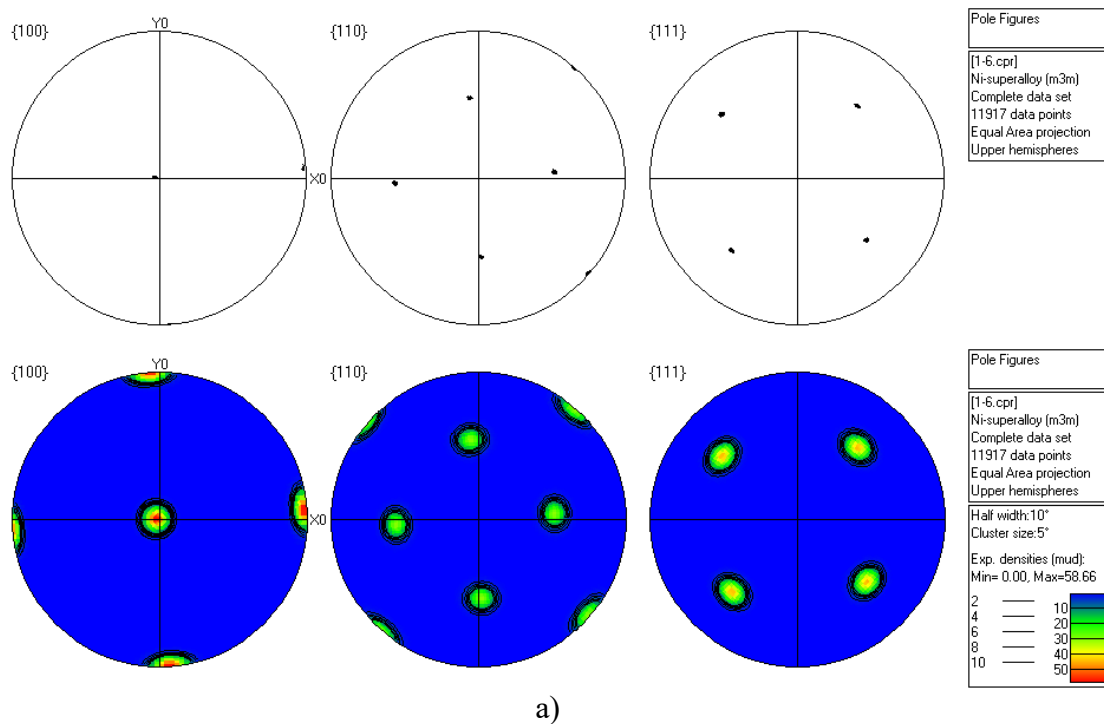
zielono przedstawiono przykład rozkładu częstości ziaren w funkcji pola powierzchni ich płaskiego przekroju, na niebiesko – rozkład udziału powierzchniowego ziaren w funkcji pola powierzchni ich płaskiego przekroju.



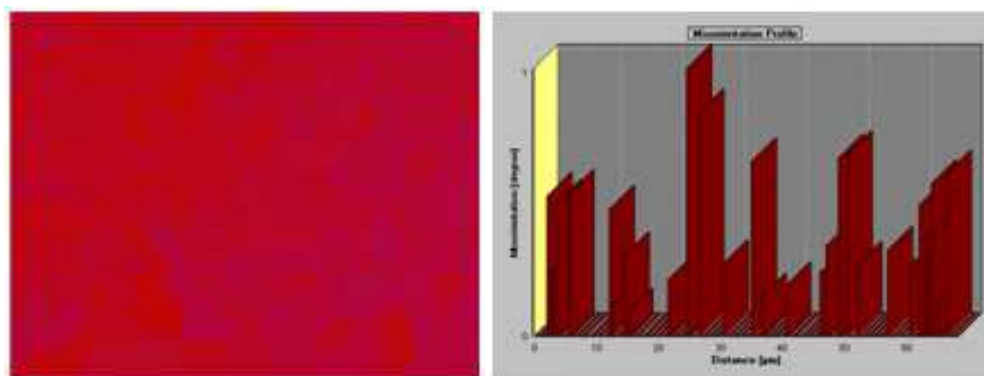
Rys. 3.12. a) Ziarno ujawnione na przekrojach poprzecznych łopatki turbiny z nadstopu IN713C; kolejne położenia kąta polaryzacji umożliwiające ujawnienie wszystkich granic ziarn; b) składanie obrazów na przekroju; c) rozkłady częstości i udziału powierzchniowego ziarn w funkcji pola powierzchni ich płaskiego przekroju dla zmierzonych próbek

W ramach projektów prowadzono także badania oceny orientacji monokrystalicznych łopatek z nadstopu CMSX-4. Wybrane wyniki z zastosowaniem spektrometru EBSD przedstawiono na Rys. 3.13. Na badanych przekrojach wykonano mapy orientacji krystalograficznej oraz wyznaczono figury biegunowe $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ i odwrotne figury biegunowe. Otrzymane wyniki potwierdziły mozaikową

strukturę łopatek monokrystalicznych i umożliwiły ocenę dezorientacji sąsiednich bloków tej struktury.



a)



c)

Rys. 3.13. Ocena orientacji monokrystalicznej łopatki z nadstopu CMSX-4 krystalizowanej z prędkością 1 mm/min: a) figury biegunowe; b) profil dezorientacji bloków mozaikowej struktury łopatki monokrystalicznej

Wykorzystując dane potrzebne do wyznaczenia figur biegunowych (prostych i odwrotnych) określono również kąty odchylenia kierunku $[001]$ od osi wzrostu łopatki na każdym jej przekroju poprzecznym. Na Rys. 3.13b przedstawiono profil dezorientacji bloków mozaikowej struktury łopatki, ujawniający wielkość bloków oraz kąty dezorientacji. Odchylenie osi odlewu od kierunku $\langle 001 \rangle$ dla prezentowanej łopatki wynosi $3,3^\circ$.

3.4. Perspektywy rozwoju nadstopów na osnowie niklu

Rozwój materiałów żarowytrzymałych i żaroodpornych jest sterowany przede wszystkim potrzebami przemysłu turbin gazowych. Obecnie, nadstopy na osnowie niklu stanowią dominującą grupę materiałów w sekcji gorącej gazowych silników turbinowych. Dążenie do podwyższenia maksymalnej temperatury pracy takiego silnika jest czynnikiem sprzyjającym kontynuacji rozwoju nadstopów na osnowie niklu. Jest to dążenie do osiągnięcia pewnego limitu bliskiego temperaturze topnienia nadstopów niklu.

Większość nadstopów monokrystalicznych na osnowie niklu zawiera rzadkie i kosztowne pierwiastki, jak choćby ren czy ruten. Dlatego, biorąc pod uwagę aspekt ekonomiczny, wciąż produkuje się i wykorzystuje wszędzie tam, gdzie to możliwe niektóre komponenty sekcji gorącej gazowych silników turbinowych jako wyroby polikrystaliczne, które są tańsze i mają stosunkowo mniejszą gęstość w porównaniu z monokrystalicznymi. Na całym świecie prowadzone są prace badawcze mające na celu polepszenie trwałości tych elementów poprzez stosowanie rozwiązań inżynierii powierzchni (powłoki ochronne i bariery cieplne) oraz rozwiązań konstrukcyjnych, takich jak zastosowanie wewnętrznych układów kanałów chłodzących.

W ramach programu DFG FOR 727 pod tytułem „Beyond Ni-base Superalloys” rozwijane są nadstopy na osnowie CoRe jako nowa generacja materiałów do pracy w wysokiej temperaturze, które mogą pracować w temperaturze o 100°C powyżej tej, w której pracują monokrystaliczne nadstopy niklu [72].

Wdrożenie inicjatywy "Clean Sky" doprowadzi do wytworzenia nowych technologii, a poprzez ich zastosowanie w transporcie lotniczym umożliwi osiągnięcie szybkiego postępu technicznego [73].

Badania naukowe i rozwój w sektorze lotniczym zwiększają konkurencyjność polskiej gospodarki. Dzięki zadaniom badawczym, które koncentrują się na zaawansowanych i szybko rozwijających się obszarach inżynierii materiałowej i obróbki powierzchni oraz na najnowszych technologiach produkcji, możliwe jest opracowanie, modelowanie, aplikowanie i kontrola wysokowydajnych procesów wytwarzania.

Bibliografia

1. Sektor lotniczy w Polsce Wschodniej. Wydawca: Polska Agencja Informacji i Inwestycji Zagranicznych S.A., Warszawa
2. Strategia badawcza przemysłu lotniczego 2012-2035,2014.
3. Davies J.R.: Directionally solidified and single-crystal superalloys, ASM Specialty Handbook: Heat-resistant materials, ASM International, 1997.
4. Reed R.C.: The Superalloys: Fundamentals and Application, Cambridge University Press, Cambridge 2006.
5. Knop M., Mulvey P., Ismail F., Radecka A., Rahman K.M., Lindley T.C., Shollock B.A., Hardy M.C., Moody M.P., Martin T.L., Bagot P.A.J., Dye D.: A New Polycrystalline Co-Ni Superalloy. JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society 66 (12), 2495.
6. Donachie M.J., Donachie S.J.: Superalloys. A technical Guide. Second Edition ASM International. The Materials Information Society, Materials Park Ohio, 2002.
7. Fuchs G., James A., Gabb T., McLean M., Harada H.: Advanced Materials and Processes for Gas Turbines. A Publication of The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania 2002.
8. Górny Z., Sobczak J.: Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali żelaznych. ZA-PIS, Kraków 2005.
9. Mikułowski B.: Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe – nadstopy, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1997.
10. Cetel AD, Duhl DN (1988) Second generation nickel base single crystal superalloy. In: Reichman S, Ihhl DN, Maurer G, Antolovich, S, Lund C (eds) Superalloys 1988, TMS, Warrendale, PA, USA, 235–244.
11. Ericson Gary L.: A new third generation, single crystal, casting superalloy, JOM (2006) 47(5): 36–39.
12. H. Yu et al., Connecting the Microstructure Stability of Ni Based Superalloys to their Chemical Compositions, Materials Science Forum, Vol. 941, 967-975, 2018
13. Yunrong Z., Yuping W., Jizhou X., Caron P., Khan T.: Effect of chemistry modifications and heat treatments on the mechanical properties of DS MAR-M200 superalloy. The Sixth International Symposium on Superalloys, September 18-22, 1988, Champion, Pennsylvania.
14. Janowski G.M., Heckel R.W., Pletka B.J.: The effects of tantalum on the microstructure of two polycrystalline nickel-base superalloys: B-1900 + Hf and

- MAR-M247. Metallurgical and Materials Transactions A vol. 17 nr 11 (1986) 1891-1905.
15. Hiroto Kitaguchi (September 19th 2012). Microstructure-Property Relationship in Advanced Ni-Based Superalloys, Metallurgy - Advances in Materials and Processes, Yogiraj Pardhi, IntechOpen, DOI: 10.5772/52011. Available from: <https://www.intechopen.com/books/metallurgy-advances-in-materials-and-processes/microstructure-property-relationship-in-advanced-ni-based-superalloys>
 16. Sharat Chand Prasad: Constitutive modeling of creep of single crystal superalloys. Praca doktorska. Texas A&M University. August 2005 – 17 i 18
 17. Durand-Charre M.: The microstructure of superalloys. Gordon & Breach Science Publishers. 2003.
 18. Donachie M.J., Donachie S.J.: Superalloys a Technical Guide. ASM International. Materials Park, Ohio, 2002.
 19. Sims Ch.T., Hagel W.C., Stoloff N.S.: Superalloys II_High temperature materials for aerospace and industrial power. John Wiley & Sons Inc. 1987.
 20. E. Wuchina (red.) High Temperature Corrosion and Materials Chemistry 7, Wyd. 44, The Electrochemical Society, 2009
 21. Roskosz S: Kompleksowa ocena porowatości odlewów precyzyjnych z żarowytrzymałych nadstopów niklu. Rozprawa habilitacyjna, Katowice, 2012.
 22. Szczotok A.: Zastosowanie nowych procedur ilościowej oceny struktury w badaniach odlewanych precyzyjnie łopatek z nadstopu niklu MAR M247. Rozprawa doktorska, Katowice, 2007.
 23. Kościelniak B., Chmiela B., Roskosz S.: Microstructural changes of turbine blades made of IN-713C nickel superalloy after hot isostatic pressing. FEMS EUROMAT 2015, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Warszawa, 20 -24.09.2015.
 24. Łyczkowska K., Adamiec J.: Structure of precision castings made of the Inconel 713C alloy. Archives of Foundry Engineering. 2018 vol. 18 iss. 2, p. 215-219.
 25. Łyczkowska K., Adamiec J.: Repair of precision castings made of the Inconel 713C alloy. Archives of Foundry Engineering, Vol. 17 (3/2017), ISSN (1897-3310).
 26. Adamiec J., Łyczkowska K.: Cracking of Inconel 713C precision castings, Archives of Foundry Engineering – 2018 vol. 18 iss. 2, p. 215 - 219.
 27. Roskosz S.: Quantitative characterization of shrinkage and gas pores in turbine blades made of MAR M247 and IN 713C superalloys. Solid State Phenomena, 197, 2013, s. 64 - 69.

28. Roskosz S.: Evaluation of Porosity of Precision Castings Made of High-Temperature Creep Resisting Nickel Superalloys. *Practical Metallography*, 50, 8, 2013, s. 527 - 547.
29. Roskosz S., Porosity in turbine blades cast into new shell moulds made of SiC based ceramics. *Solid State Phenomena*, 212, 2014, s. 255-258.
30. Roskosz S, Nawrocki J., Kubiak K.: Porosity of solid and cored turbine blades of aircraft engines . *Solid State Phenomena Vol. 226*, 2015, Trans Tech Publications, Switzerland, s. 115 - 118.
31. Roskosz S.: Quantitative evaluation of porosity in turbine blades made of IN713C superalloy after hot isostatic pressing. *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol. 62 (2017), No 1, s. 263 - 268, 2017.
32. Roskosz S.: Quantitative evaluation of porosity in turbine blade made of IN713C superalloy after hot isostatic pressing. *Stermat* 2016.
33. Roskosz S., Cygan R.: The effect of hot isostatic pressing on the porosity of aircraft engine turbine blades. *FEMS EUROMAT 2015, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes*, Warszawa, 20 - 24.09.2015.
34. Chmiela B., Kościelniak B., Cwajna J.: Effect of hot isostatic pressing on the microstructure of turbine blade airfoil made of nickel-base superalloy. *Stermat* 2016.
35. Szczotok A.: Study of casting from IN100 nickel-based superalloy using quantitative metallography and analytical electron microscopy. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 2015, 46, No. 4-5, s. 320 - 329.
36. Chmiela B., Roskosz S., Non-metallic inclusions in castings made of nickel-base superalloys. *Solid State Phenomena*, 2014, s. 211 - 214.
37. Szczotok A., Pietraszek J., Radek N.: Metallographic study and repeatability analysis of γ' phase precipitates in cored, thin-walled castings made of IN-713C superalloy. *Stermat* 2016.
38. Szczotok A., Pietraszek J., Radek N.: Metallographic study and repeatability analysis of γ' phase precipitates in cored, thin-walled castings made of IN-713C superalloy. *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol. 62, Issue 2, 2017, 595 - 601.
39. Kościelniak B., Roskosz S., Cwajna J.: Evaluation of carbides in turbine blade made of IN713C superalloy after hot isostatic pressing. *Stermat* 2016.
40. Kościelniak B., Roskosz S., Cwajna J.: Evaluation of carbides in turbine blade made of IN713C superalloy after hot isostatic pressing. *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol. 62 (2017), No 1, s. 257 - 262, 2017.

41. Szczotok A., Nawrocki J., Pietraszek J.: The impact of the thickness of the ceramic shell mould on the ($\gamma + \gamma'$) eutectic in the IN713C superalloy airfoil blade casting. Archives of Metallurgy and Materials Vol. 62, Issue 2, 2017, 587 - 593.
42. Szczotok A.: Quantitative evaluation of carbides in nickel-base superalloy MAR M247. Materials Science and Engineering; 22; 2011; s. 1 - 11.
43. Szczotok A.; Rodak K.; Microstructural studies of carbides in MAR-M247 nickel-based superalloy. Materials Science and Engineering; 35; 2012; s. 1 - 11.
44. Szczotok A., Nawrocki J., Pietraszek J.: The impact of the wall thickness of the ceramic shell mould on the ($\gamma+\gamma'$) eutectic in the IN713C superalloy airfoil blade casting. Archives of Metallurgy and Materials, vol. 62, Issue 2, 2017, s. 587-593.
45. Roskosz S., Cygan R.: Investment casting parameters impact on IN 713C nickel-based superalloy microstructure. Inżynieria Materiałowa 2 (210), 2016, s. 59-64.
46. Binczyk F., Cwajna J., Gradoń P., Mańka M.: Influence of modification and casting technology on structure of IN-713C superalloy castings. Archives of Foundry Engineering, vol. 16, Issue 3/2016, s. 11-14.
47. Binczyk F., Cwajna J., Gradoń P., Mańka M., Findziński R.: The effect of temperature on the result of complex modification of IN-713C superalloy castings. Archives of Foundry Engineering, vol. 15, Issue 4, 2015, s. 13-17.
48. Chmiela B., Kianicova M., Sozańska M., Swadźba L.; Degradation of Si-Al aluminide coating after service of turbine blades made of ZhS6K superalloy. Materials Science and Engineering; 35; 2012; s. 1 - 9.
49. Sozańska M., Chmiela B., Kianicova M., Cwajna J.; Degradation of microstructure after service in ZhS6K superalloy with diffusive aluminide coating. Solid State Phenomena, 186, 2012, s. 143 - 146.
50. Chmiela B., Kościelniak B., Roskosz S.: Characterizing the effects of hot isostatic pressing on IN713C superalloy blade microstructure by electron backscatter diffraction. Acta Physica Polonica A, Vol. 130, 2016, s. 1097 - 1099.
51. Chmiela B., Kościelniak B, Cwajna J.: Effect of hot isostatic pressing on the microstructure of turbine blade airfoil made of nickel-base superalloy. Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 62, 2017, No 1, s. 241 - 245, 2017.
52. Chmiela B., Kianicova M., Sozańska M.: Degradation of diffusive aluminide coating after service in ZhS6K superalloy. Solid State Phenomena, 227, 2015, s. 349 - 352.
53. Chmiela B.: Zastosowanie metod mikroanalizy rentgenowskiej i techniki EBSD w badaniach materiałów dla lotnictwa. Rozprawa doktorska, Katowice, 2013.

54. Chmiela B., Kościelniak B., Roskosz S.: Application of EBSD to evaluation of microstructure of turbine blades made of IN713C superalloy after hot isostatic pressing. XXIII Conference of Applied Crystallography, Krynica Zdrój, 20 - 24.09.2015
55. Chmiela B., Sozańska M.; Analysis of high angle boundaries in directionally solidified turbine blade made of CMSX-4 superalloy. *Materials Science and Engineering*; 22; 2011; s. 1 - 7.
56. Chmiela B., Sozańska M., Rodak K.; Phase identification in nickel-based superalloys using EBSD/SEM and electron diffraction in STEM. *Solid State Phenomena*, 186, 2012, s. 58 - 61.
57. Sozańska M., Chmiela B., Cwajna J.: Analysis of microstructure and phase identification in nickel-base superalloys ZhS6K using EBSD/SEM method. *Solid State Phenomena*. 186 ,2012, s. 58 - 61.
58. Chmiela B., Sozańska M., Cwajna J., Identification and evaluation of freckles in directionally solidified casting made of PWA 1426 nickel-based superalloy, (2012), *Arch. Metall. Mater.*, 57(2), s. 567 - 572.
59. Chmiela B., Sozańska M., Cwajna J.: Application of EBSD technique to investigation of modern materials for aero engines turbine blades. *Inżynieria Materiałowa*, nr 3 (193), 2013, s. 140 - 144.
60. Chmiela B., Szeliga D., Sozańska M. Jarczyk G., Cwajna J.: Analysis of Strain Grain Formation in Single Crystal CMSX-4 Superalloy. *Practical Metallography*, 50, 8, 2013, s. 548 - 560.
61. Moskal G., Cwajna J., Witala B., Cygan R.: Influence of measurement results of thermal conductivity and heat transfer coefficients on the simulation results of casting process of aircraft engine elements. *Defect and Diffusion Forum Vols.*; 312 - 315; 2011; s. 566 - 570.
62. Binczyk F., Gradoń P., Cwajna J., Szymshal J.: The Relationship Between the Solidification Parameters and Chemical Composition of Nickel Superalloy IN-713C. *Archives of Foundry Engineering*, Volume 14 Issue 4/2014, 5 - 10.
63. Binczyk F., Cwajna J., Roskosz S., Gradoń P.: Evaluation of metallurgical quality of master heat IN-713C nickel alloy ingots. *Krzepnięcie i krystalizacja metali*, 2012, s. 1 - 6.
64. Binczyk F., Cwajna J. , Gradoń P.: ATD and DSC Analysis of IN-713C and ZhS6U-VI Superalloys. *Archives of Foundry Engineering*, Volume 17, Issue 1/2017, s. 13-16.

65. Moskal G., Cwajna J.: Analysis of influence of measurement conditions on repeatable results of thermal diffusivity of ceramic moulds designed for manufacturing the superalloys castings. *Materials Science and Engineering*; 15; 2010; s. 1 - 8.
66. Matysiak H., Wiśniewski P., Ferenc-Dominik J., Michalski J., Kurzydłowski K. J.: Badania właściwości reologicznych ceramicznych mas lejnych do odlewania precyzyjnego części turbin lotniczych. *Szkło i Ceramika* 62, 2011, s. 10 - 14.
67. Szczotok A., Matysiak H.: Influence of constituents of shell mold on the morphology and chemical composition of carbides occurring in IN 713C superalloy castings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, s. 1 - 12.
68. Szczotok A., Nawrocki J., Gądek-Moszczak A., Kołomycki M.: The bootstrap analysis of one-way ANOVA stability in the case of the ceramic shell mould of airfoil blade casting. *Solid State Phenomena*, Vol. 235, 2015, s. 24-30.
69. Binczyk F., Cwajna J., Gradoń P., Mańka M., Findziński R.; Surface modification of cored thin walled castings of nickel superalloy IN-713C. *Archives of Foundry Engineering*, vol.15, Issue 3, 2015, s. 17 - 21.
70. Binczyk F., Cwajna J., Gradoń P.: Application of modified cores for grain refinement in castings of aircraft turbine blades. *Archives of Foundry Engineering*, Volume 17, Issue 2, 2017.
71. Binczyk F., Cwajna J., Gradoń P.: Evaluation of the effects of reverse modification in cored, thin-walled castings made of IN-713C superalloy. *Stermat* 2016.
72. <http://gepris.dfg.de/gepris/projekt/21563363>
73. <https://www.cleansky.eu/>

List of figures

Fig. 3.1. Cross-section of turbojet engine PW 4084 with a) temperature distribution during flight, b) components of a jet turbine engines made of Ni- and Co-based superalloys

Fig. 3.2. Timeline of high temperature materials

Fig. 3.3. The diagram of a typical microstructure of a cast Ni-based superalloy [19]

Fig. 3.4. The selected examples of microstructures of the superalloys investigated within scientific projects: IN713 C (a, c, e, g) and SC CMSX-4 (b, d, f, h). LM + SEM

Fig. 3.5. The diagram of the crystallisation process of castings with a polycrystalline structure, directionally solidified structure with columnar grains and directionally solidified monocrystalline structure.

Fig. 3.6. The steps of a formation and precision casting of turbine blades: a) wax model, b) model set for preparation a multilayer ceramic mould together with a pouring system, c) multilayer ceramic mould, d) finished castings.

Fig. 3.7. Turbine blades used in engines of PT6 type (from the top): a) PT64A-34, PT6B-37A, b) examples of application of PT6 engines (from the top): KANIA helicopter, BEECHCRAFT B200 aeroplane [21]

Fig. 3.8. a) Blades, blade segments and barrier segments of thermal shields in V2500 engine, b) examples of application of the V2500 engine in passenger planes (from the top): Airbus A319, A320, A321 and Boeing MD90 [21]

Fig. 3.9. a) Cored turbine blade segment of low pressure with a) comparison to typical segment; b) overview of GP7200 engine

Fig. 3.10. Example of applying the procedure of combining images for a quantitative evaluation of porosity

Fig. 3.11. a) Grains on the surface of the turbine blade made of IN713C superalloy; b) grains on the platform of the blade; c) grains on the airfoil of the blade

Fig. 3.12. a) Grains on the cross-sections of the turbine blade made of IN713C superalloy; different polarization angles enabled to get visible all grains; b) combining of single fields of view; c) frequency distribution and area fraction vs. main plain section area of measured grains

Fig. 3.13. Evaluation of orientation of the monocrystalline blade made of CMSX-4 with growth rate 1 mm/min speed: a) pole figures; b) inverse pole figures; c) misorientation profile

Janusz RICHTER¹

Rozdział 4

SUPERGRUBOZIARNISTE WĘGLIKI SPIEKANE Z ALTERNATYWNYMI OSNOWAMI METALICZNYM

4.1. Wprowadzenie

Węgliki metali wysokotopliwych po raz pierwszy zostały otrzymane i zbadane na przełomie XIX i XX wieku przez francuskiego chemika Henri Moissana, w 1914 roku H. Voigtländer i H. Lohmann wytworzyli pierwsze ciągadła z topionego węgliku wolframu, przeznaczone do ciągnięcia drutu wolframowego lub molibdenowego. Zasadniczy postęp w rozwoju węglików spiekanych zawdzięcza się Karlowi Schröterowi, który odkrył (patent w 1923 roku), że proszek węgliku wolframu zmieszany z żelazem, niklem i kobaltem, po sprasowaniu, może być spiekany z udziałem fazy ciekłej, dając produkt charakteryzujący się niską porowatością oraz bardzo wysoką twardością oraz wytrzymałością [1].

Węgliki spiekane przyczyniają się do zwiększenia wydajności wielu procesów technologicznych, trwałości części odpornych na ścieranie oraz narzędzi z nich wykonanych; tym samym ich zastosowanie umożliwia uzyskanie znacznych efektów ekonomicznych. w Polsce prace badawcze związane z wytwarzaniem węglików spiekanych rozpoczęto w 1936 roku w hucie Baildon. Począwszy od lat 70. nastąpiła intensyfikacja prac badawczo-rozwojowych, mających na celu optymalizację właściwości chemicznych i struktury węglików spiekanych. w Polsce zostały wprowadzone gruboziarniste gatunki węglików spiekanych zawierające 7 ÷ 11% kobaltu i przystosowane do wysokowydajnych procesów w przemyśle górnym. Kolejnym etapem było wprowadzenie w latach 80-tych tak zwanych

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej

supergruboziarnistych węglików spiekanych o zwiększonej ciągliwości, przeznaczonych na narzędzia górnicze i do robót drogowych.

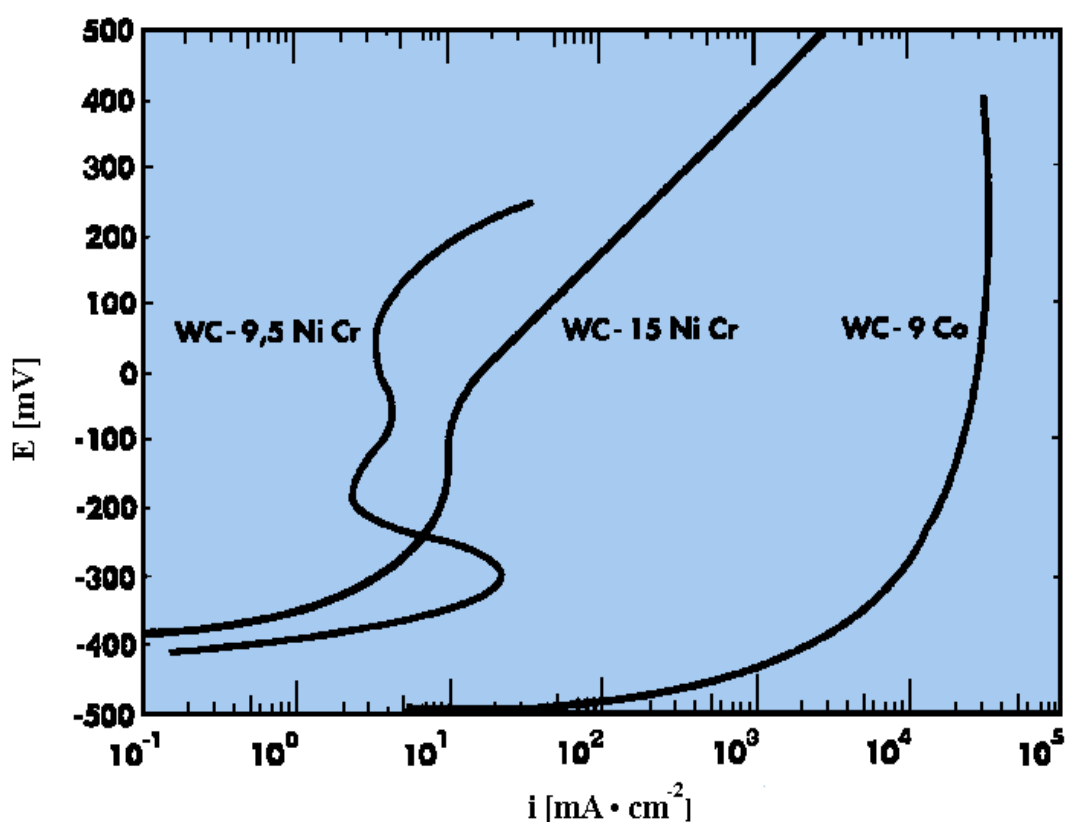
Światowa produkcja węglików spiekanych stale rośnie – 20 tys. ton w roku 1993, 30 tys. ton w roku 2000 i 60 tys. ton w roku 2008. Duży udział w tej produkcji mają Chiny: 7 tys. ton (2011), 20 tys. ton (2011) i 28 tys. (2017) [2].

Współcześnie rozwój spieków WC-Co odbywa się jednocześnie w dwóch kierunkach – poprzez zmniejszenie wielkości ziarna węglików wolframu (gatunki submikronowe i nanostrukturalne) oraz na drodze zwiększania tego parametru (tzw. gatunki supergruboziarniste). Supergruboziarniste gatunki węglików spiekanych (o wielkości ziarna WC $6\div 10\ \mu\text{m}$) charakteryzują się najwyższymi w tej grupie tworzyw wartościami współczynnika K_{Ic}, przy wysokiej odporności na zużycie abrazyjne. z gatunków supergruboziarnistych i gruboziarnistych wykonuje się wiele wyrobów i części, od których wymagana jest jednocześnie duża odporność na pękanie i ścieranie. Dzięki temu, wykonane z nich narzędzia pozwalają na efektywną eksploatację węgla, drażenie chodników, obróbkę kamienia, frezowanie asfaltu i betonu, walcowanie prętów dla przemysłu budowlanego, wiercenia naftowe. Udział spieków przeznaczonych na tego rodzaju narzędzia szacowany jest na 15% [2] do 25% [3].

W bardzo licznych przypadkach zastosowania wyrobów z węglików spiekanych zużycie pod wpływem czynników mechanicznych zachodzi w środowiskach korozyjnych. Przykładem są urządzenia związane z wydobywaniem i przeróbką surowców mineralnych, obróbką drewna, przeróbką metali i tworzyw sztucznych, części pomp, przepływomierzy i wiele innych. Odporność korozyjna spieków typu WC – Co, szczególnie w środowisku kwaśnym, regulowana jest procesem korozyjnym fazy metalicznej. Doniesienia o możliwości częściowej lub całkowitej substytucji kobaltu, metalami o większej odporności korozyjnej, pojawiły się już wiele lat temu; wpływ zastąpienia osnowy kobaltowej niklową lub niklowo–chromową fazą wiążącą ilustrują charakterystyki przedstawione na rys. 4.1.

W większości badań węglików spiekanych, w których osnowę kobaltową całkowicie zastąpiono nikiem, powodował on obniżenie twardości i wytrzymałości [5-7]. Znacznie rzadziej można znaleźć publikacje [8], w których spieki WC-Ni wykazywały zbliżoną twardość i odporność na pękanie do kobaltowych odpowiedników (o jednakowej wielkości i udziale cząstek węgla wolframu). w badaniach gruboziarnistych węglików spiekanych, w których kobalt zastępowano stopniowo nikiem [9] stwierdzono jego korzystny wpływ na odporność na kruche pękanie i dyfuzyjność cieplną, przy zbliżonej trwałości narzędzi mierzonej czasem

drażenia granitu. w programach produkcji wytwórców węglików spiekanych brak jest gatunków supergruboziarnistych zawierających inne, poza kobaltem, metale jako główny składnik fazy wiążącej w ilości ok. 10% i twardości rzędu 1000 HV. Biorąc pod uwagę obecne i przewidywane ceny omawianych metali, badania nad możliwością zastąpienia kobaltu tańszym niklem, przy podwyższonej odporności korozyjnej i co najmniej równorzędnym poziomie pozostałych właściwości, mają duże znaczenie użytkowe. Zainteresowanie osnowami z ograniczoną zawartością kobaltu lub bez tego metalu wzrasta jeszcze bardziej w związku z dyrektywami Unii Europejskiej dotyczącymi toksycznych substancji [10] oraz popytem na kobalt generowanym przez wytwórców pojazdów elektrycznych [2].



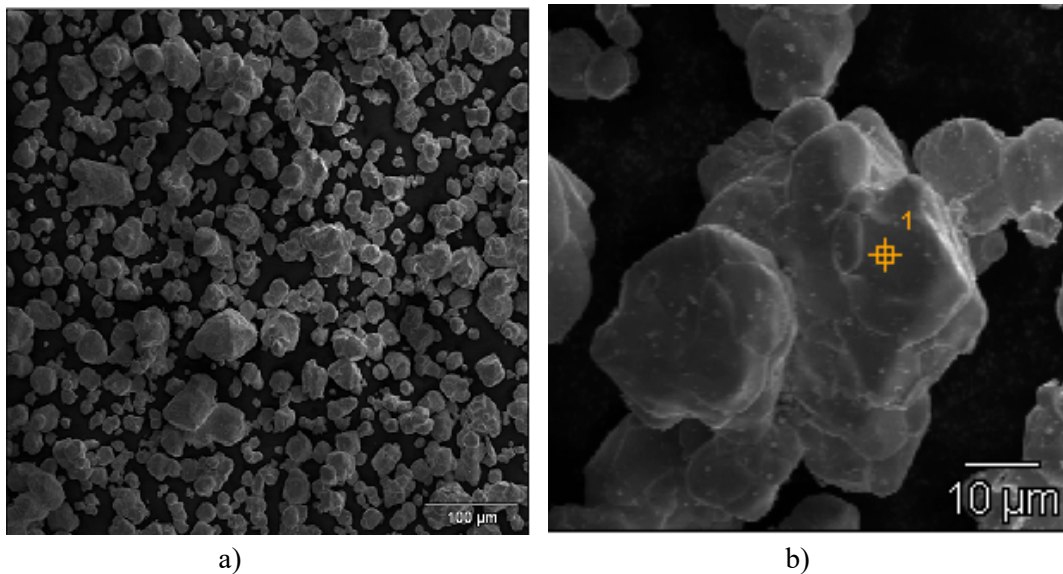
Rys. 4.1. Zależności gęstość prądu – potencjał dla węglików spiekanych WC – 9% Co i WC – (Ni, Cr) [4].

4.2. Opracowanie składu chemicznego faz wiążących, wykonanie metodami metalurgii proszków oraz badania próbek i narzędzi z supergruboziarnistych węglików spiekanych

Dla ustalenia wpływu składu chemicznego metalicznej osnowy na właściwości spiekanych supergruboziarnistych węglików wolframu, wytypowano cztery pierwsze

warianty składu faz wiążących, zawierające nikiel z dodatkami kobaltu, żelaza, chromu i molibdenu. w celach porównawczych do badań włączono także próbki zawierające tylko kobaltową fazę wiążącą (skład odpowiadający gatunkom konwencjonalnym) o zbliżonej wielkości i udziale ziaren WC [11]. Spieki węglkowe wytwarzano metodami metalurgii proszków, w procesie technologicznym stosowanym w Spółce Węglik Spiekane BAILDONIT. Do wytwarzania mieszanek użyto następujących materiałów proszkowych:

- supergruboziarnistego WC, o średnicy cząstek ok. 24 μm (Rys. 4.2),
- kobaltu (śr. średnica cząstek 1,35 μm),
- molibdenu (śr. średnica cząstek 3,65 μm),
- niklu (śr. średnica cząstek 2,0 μm),
- stopu żelaza, niklu i kobaltu (AMPERSINT A6050 - 1,49 μm),
- węglika chromu (śr. średnica cząstek 2,0 μm).



Rys. 4.2. Cząstki proszku WC, FE SEM, SEI: a) x100, b) x 800 oraz widmo EDX

Mieszanki otrzymywano na drodze mielenia proszków na mokro, z dodatkiem 2% parafiny jako środka poślizgowego, w bębnie młyna kulowego, wykonanego ze stali kwasoodpornej. Dla wszystkich namiarów mieszanek stosowano identyczne parametry mielenia (96 obrotów bębna młyna/min., czas wynoszący 10 h). Po zakończeniu mielenia, pulpę poddawano suszeniu w suszarkach próżniowych, w temperaturze 100°C oraz przesiewano przez sito o prześwicie oczka 0,2 mm. Następnie mieszanki prasowano, z wykorzystaniem oprzyrządowania wykonanego z węglików spiekanych, na okresowych prasach hydraulicznych, stosując ciśnienie prasowania około 215 MPa. Proces spiekania wyprasek (w piecu SINTER-HIP firmy SECO/WARWICK) obejmował: odparafinowanie, spiekanie wstępne, spiekanie w próżni (w temperaturze 1420°C próbek z osnową kobaltową, a pozostałych w temperaturze 1450°C), dogęszczanie izostatyczne na gorąco pod ciśnieniem około 5 MPa (po wprowadzeniu argonu do komory pieca) i chłodzenie z piecem.

Na podstawie wyników badań pierwszej serii spieków opracowano składy kolejnych wariantów o zmodyfikowanym składzie chemicznym metalicznej osnowy, przy stałym udziale (90,5%) fazy węglikowej WC; w szczególności spieki ze zróżnicowaną zawartością węgla chromu i molibdenu oraz warianty z grupy Ni-Co-Mo. W ramach optymalizacji technologii zostały też wytworzone próbki z proszku WC o nieznacznie zwiększonej średniej wielkości ziarna (‘ w symbolu), oraz próbki wytworzone z zastosowaniem wydłużonego czasu spiekania (”). Oznaczenia i skład wszystkich badanych spieków przedstawiono w tabeli 4.1.

Stwierdzono wysoką jakość wykonanych spieków - porowatość poniżej 0,02% obj., oraz brak wydzielenia szkodliwych faz (grafitu i fazy η) i wymaganą gęstość. Większość eksperymentalnych spieków węglkowych, charakteryzowała się twardością wymaganą dla gatunków supergruboziarnistych, stosowanych dla potrzeb przemysłu górnictwa (HV30 \geq 1000). Wielkości fazy α (ziaren WC) w mikrostrukturze określono na podstawie długości cięciw ziaren węgla wolframu. Odporność na pękanie powierzchniowe większości spieków eksperymentalnych jest nie mniejsza od wymaganej odporności na kruche pękanie dla handlowego gatunku supergruboziarnistego. Wytrzymałość na zginanie większości badanych spieków z osnową na bazie niklu przekracza 2600 MPa, i jest wyższa od cytowanej dla klasycznego supergruboziarnistego gatunku WC-Co, wartości 2400 MPa.

Właściwości cieplne spieków WC z osnową kobaltową oraz z fazą wiążącą na bazie niklu, oceniono na podstawie badań dyfuzyjności cieplnej, charakteryzującej szybkość wyrównania się temperatury; badania przeprowadzono w zakresie temperatur

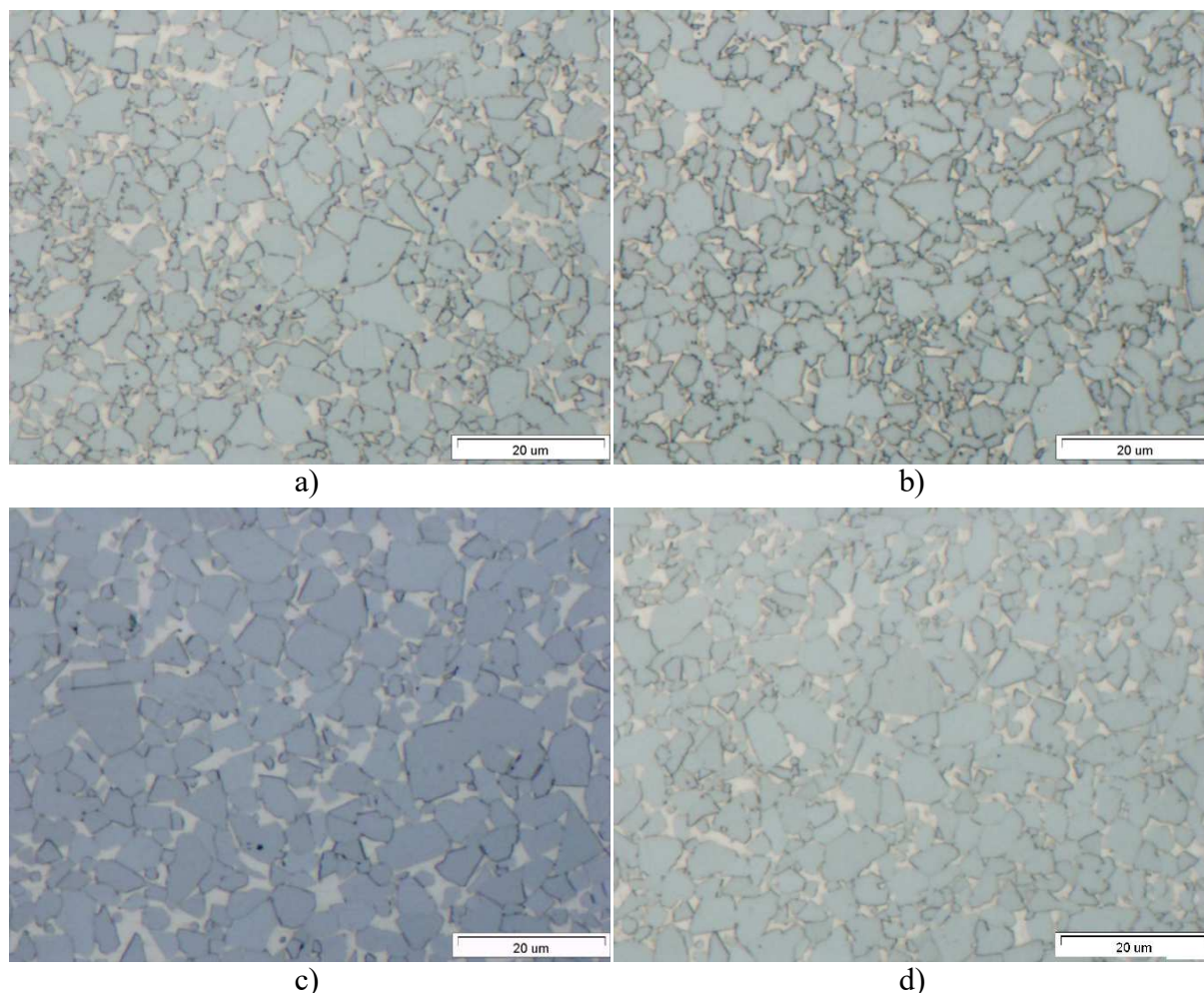
25 ÷ 300°C. Spadek dyfuzyjności ze wzrostem temperatury ma charakter monotoniczny i jest większy dla gatunków z osnową kobaltową. W grupie spieków ze spoiwem zawierającym nikiel, gatunki z żelazem i kobaltem miały wyższą dyfuzyjność cieplną niż spieki z dodatkiem molibdenu oraz molibdenu i chromu. Wartości dyfuzyjności i przewodnictwa cieplnego mieszczą się w stosunkowo wąskich granicach i są większe niż innych materiałów narzędziowych, takich jak stale, sialon, Al_2O_3 , Si_3N_4 .

Tabela 4.1.

Symbole i składy chemiczne wszystkich badanych spieków [5-10]

Symbol spieku (rodzaj osnowy)	Udział masowy składników w spieku [%]						Stężenie składników w osnowie [%]			
	WC	Co	Ni	Fe	Mo	Cr_3C_2^*	Co	Ni	Fe	Mo
Co	90,5	9,5	-	-	-	-	100,0	-	-	-
Co'	90,5	9,5	-	-	-	-	100,0	-	-	-
FeNiCo	90,5	1,9	3,7	3,9	-	-	20,0	38,9	41,1	-
FeNiCo'	90,5	1,9	3,7	3,9	-	-	20,0	38,9	41,1	-
FeNiCo''	90,5	1,9	3,7	3,9	-	-	20,0	38,9	41,1	-
NiMoCr1	90,4	-	8,6	-	0,3	0,7	-	96,6	-	3,4
NiMoCr2	90,5	-	8,0	-	0,6	0,9	-	93,0	-	7,0
NiMo1	90,5	-	9,2	-	0,3	-	-	96,8	-	3,2
NiMo2	90,5	-	8,9	-	0,6	-	-	93,7	-	6,3
NiMo2''	90,5	-	8,9	-	0,6	-	-	93,7	-	6,3
NiMo3	90,5	-	8,6	-	0,9	-	-	90,5	-	9,5
NiMo2,5	90,5	-	8,75	-	0,75	-	-	92,1	-	7,9
NiCoMo2	90,5	2,85	6,05	-	0,6	-	30,0	63,7	-	6,3
NiCoMo3	90,5	2,85	5,75	-	0,9	-	30,0	60,5	-	9,5
NiCo1Mo2	90,5	4,15	4,75	-	0,6	-	43,7	50,0	-	6,3

*węgiel Cr_3C_2 częściowo rozpuszcza się w osnowie



Rys. 4.3. Mikrostruktury spieku FeNiCo (a), NiMoCr2 (b), NiMo1(c) i NiMo2 (d).

Badania żaroodporności (metodą termogravimetryczną) przeprowadzono dla referencyjnego spieku z osnową kobaltową i czterech gatunków eksperymentalnych (NiMo2,5, NiCoMo2, NiCoMo3 i NiCo1Mo2) w temperaturach 750 i 800°C. Najmniejszymi zmianami masy w temperaturze 750°C charakteryzowały się gatunki NiCoMo3 i NiCo1Mo2, w temperaturze 800°C - gatunek NiCoMo3. Metodą rtg stwierdzono różnice w zawartości tlenków WO₃, WCo₄, WNiO₄ w warstwie utlenionej. W gatunkach z osnową metaliczną zawierającą nikiel, udział tlenku WO₃ w powstałych w czasie badań zgorzelinach jest zbliżony lub większy niż w spieku WC-Co. Tlenek WCo₄, stwierdzono tylko w próbkach typu WC-Co, mimo obecności (2,85-4,15%) kobaltu w osnowie trzech z czterech wytypowanych do badań żaroodporności gatunków. Obecności tego tlenku (WCo₄) przypisuje się wyższą żaroodporność spieków WC-Co w stosunku do WC-Ni [12]. Uzyskane wyniki sugerują, że powstający w eksperymentalnych spiekach zawierających nikiel tlenek WNiO₄ (zamiast WCo₄) poprawił (w temp. 750°C spieków NiMo2,5, NiCoMo3; NiCo1Mo2, w temp. 800°C NiCoMo3) lub nie pogorszył (w temp. 750°C spieków

NiCoMo₂, w temp. 800°C NiMo_{2,5}, NiCoMo₂, NiCo₁Mo₂) żaroodporności mierzonej zmianami masy.

Stosując rentgenowską analizę fazową czterech reprezentatywnych gatunków węglików (typu Co oraz z grup Ni-Mo-Cr, Ni-Mo i Ni-Co-Mo), zidentyfikowano węgiel wolframu WC o sieci heksagonalnej ($a_0 = 2,9062 \text{ \AA}$, $c_0 = 2,8378 \text{ \AA}$), ustalono także wielkość parametru sieci kobaltu i niklu oraz względne rozmiary krystalitów.

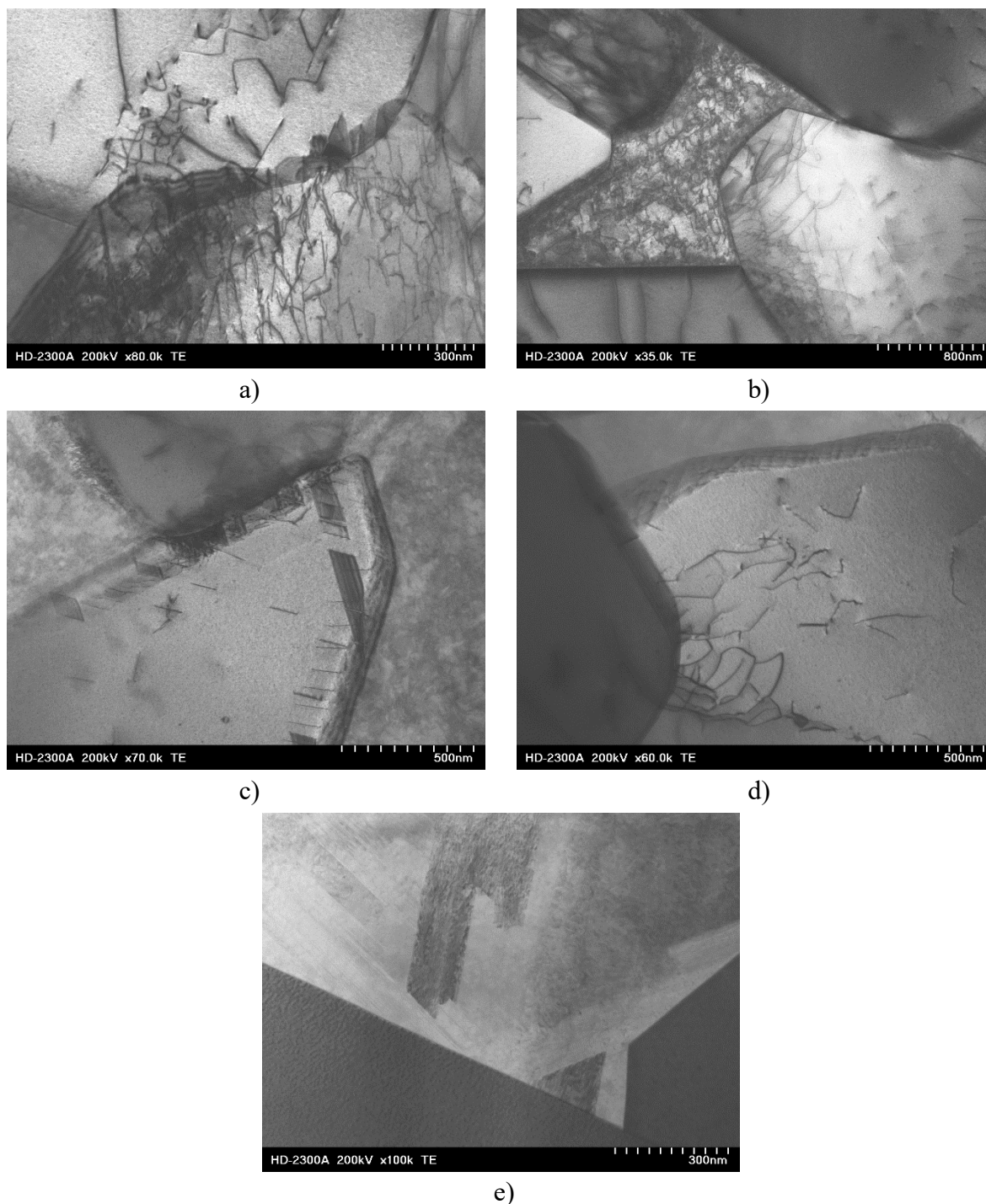
W literaturze doniesienia o technice wykonywania cienkich folii z węglików spiekanych do badań STEM są nieliczne, dlatego opracowano własną procedurę preparatyki [11]. Preparaty przygotowano za pomocą skaningowego mikroskopu jonowego (FIB – Focused Ion Beam) metodą „lift-out” oraz polerowania jonowego według specjalnie opracowanej metodyki. Zastosowano skaningowy mikroskop jonowy (FIB) firmy Hitachi FB-2100 i ścieniarkę jonową firmy Linda model Gentlemill. Porównując mikrostrukturę próbek węglików spiekanych stwierdzono, że:

- nie występują zasadnicze różnice w mikrostrukturze węglików WC: obserwowano w nich dyslokacje (Rys. 4.4a, b) oraz błędy ułożenia (Rys. 4.4c); większą gęstość dyslokacji obserwowano w węglkach WC w pobliżu naroży sąsiednich węglików (Rys. 4.4d), co może świadczyć o zdefektowaniu powstającym podczas procesów prasowania,
- w osnowie nie występują wydzielenia faz międzymetalicznych,
- zdefektowanie osnowy różni się w poszczególnych próbkach: w próbce Co występują głównie mikrobliźniaki (Rys. 4.4e), a w próbkach FeNiCo i NiCo₁Mo₂ dyslokacje; wśród dwóch próbek z osnową niklową większą gęstość dyslokacji stwierdzono w próbce gatunku NiCo₁Mo₂,
- granice międzyfazowe węgiel WC-osnowa we wszystkich próbkach nie wykazują wad: są spójne, bez mikropęknięć i pustek oraz charakteryzują się jednolitą budową.

Opracowano kompleksową procedurę ilościowej oceny mikrostruktury supergruboziarnistych gatunków węglików spiekanych z osnową na bazie kobaltu oraz niklu [11, 14], w tym metodykę wykonania zglądów metalograficznych (tabela 4.2).

Przeprowadzono dobór metody trawienia i odczynników trawiących do ujawnienia struktury badanych gatunków węglików spiekanych na potrzeby automatycznej analizy obrazu. w zakresie akwizycji obrazu, pozytywne wyniki uzyskano także za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) – obrazy w kontraście elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) pozwoliły na detekcję i binaryzację obszarów zajmowanych przez fazę węglkową. Opracowano zestaw przekształceń obrazu wyjściowego w obrazy binarne do selektywnego pomiaru: ścieżki metalicznej,

rozdzielonych węglików WC, siatki granic WC - faza metaliczna oraz siatki granic WC-WC. Pomiar przeprowadzono dla każdego gatunku węglików na 5 polach pomiarowych, co daje liczbę zmierzonych cząstek WC wynoszącą co najmniej 5000, tj. wystarczającą dla powtarzalności wyników badań, przykładowe obrazy uzyskanych mikrostruktur dla gatunku NiMo_{2,5} przedstawiono na rys. 4.5.



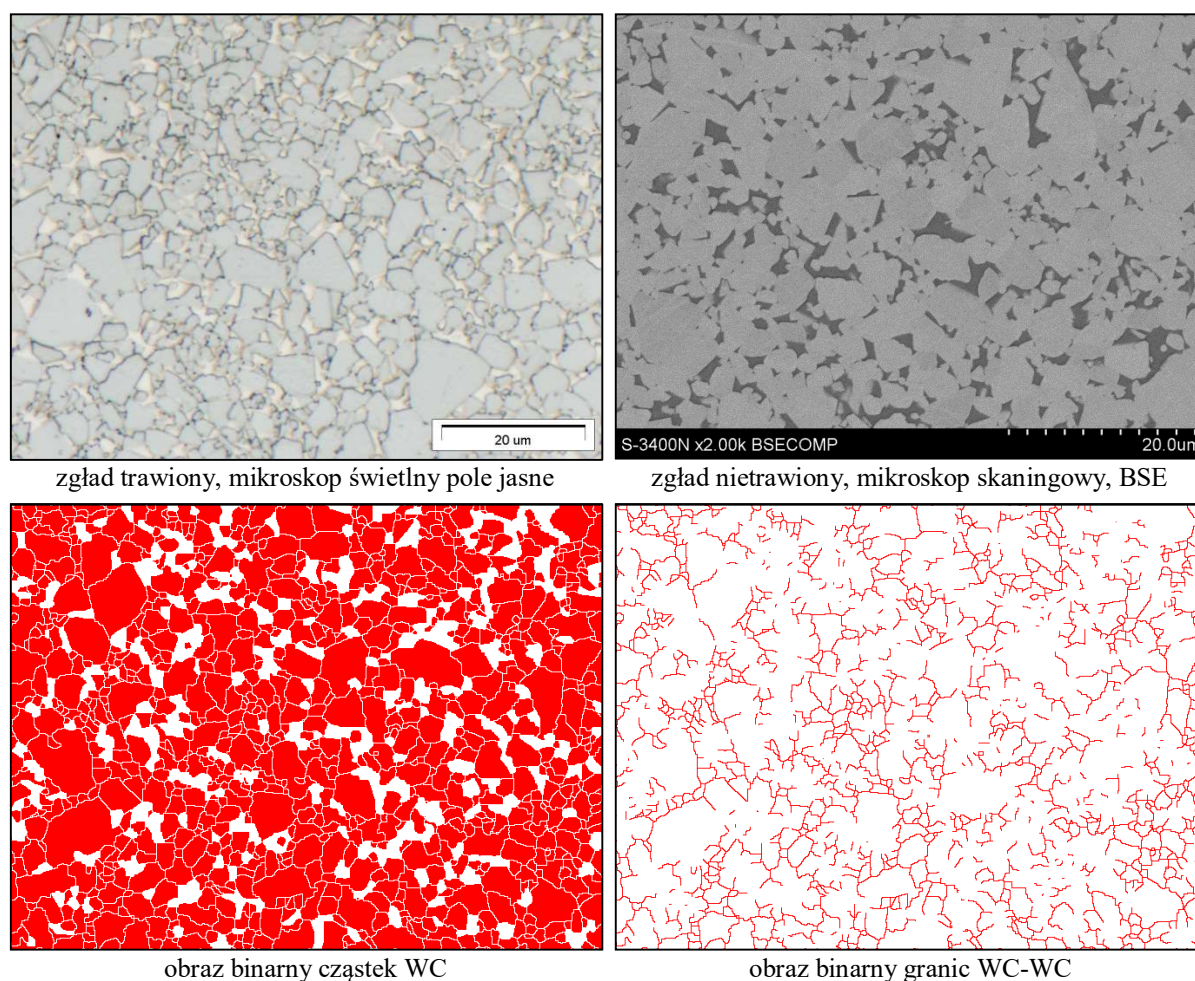
Rys. 4.4. Mikrostruktura (pole jasne) spieków NiCo₁Mo₂ (a, b, c), FeNiCo (d) i Co (e) [11, 13]

Parametry szlifowania i polerowania zglądów metalograficznych z supergruboziarnistych węglików spiekanych

nr etapu	Material	Cząstki ściernie	Siła docisku głowicy	Prędkość obrotowa	Czas
1	tarcza kompozytowa – odpowiednik papieru ściernego P120 z SiC	diament, chłodzenie wodą	25 N	400 obr/min – ruch obrotowy uchwytu z próbkami zgodny do kierunku obrotu tarczy ścierającej	do uzyskania płaskiej powierzchni
2	tarcza kompozytowa – odpowiednik papieru ściernego P220 z SiC	diament, chłodzenie wodą	25 N	400 obr/min – ruch obrotowy uchwytu z próbkami zgodny do kierunku obrotu tarczy ścierającej	2 minuty
3	tarcza kompozytowa – odpowiednik papieru ściernego P600 z SiC	diament, chłodzenie wodą	25 N	400 obr/min – ruch obrotowy uchwytu z próbkami zgodny do kierunku obrotu tarczy ścierającej	2 minuty
4	tkanina Ultra-Pol	zawiesina diamentowa 9 μ m	20 N	150 obr/min – ruch obrotowy uchwytu z próbkami przeciwny do kierunku obrotu tarczy ścierającej	5 minut
5	tkanina trident	zawiesina diamentowa 3 μ m	20 N	150 obr/min – ruch obrotowy uchwytu z próbkami przeciwny do kierunku obrotu tarczy ścierającej	4 minuty
6	plótno Chemomet	0,05 μ m Masterprep – tlenek aluminium	15 N	150 obr/min – ruch obrotowy uchwytu z próbkami przeciwny do kierunku obrotu tarczy ścierającej	2 minuty

Największą wielkością węglików charakteryzuje się supergruboziarnisty gatunek z kobaltową osnową Co (średnia średnica Fereta 3,41 μ m), pozostałe badane gatunki - w zakresie 2,14÷2,32 μ m. Możliwymi przyczynami tej różnicy jest wyższa temperatura spiekania (konieczna dla uzyskania wymaganej jakości) i skład osnowy metalicznej (czyli skład i temperaturę topnienia eutektyki w układzie WC metal). Najmniejszą wartością współczynnika kształtu ($f = \text{obwód}^2 / 4\pi \cdot \text{pole.pow.ziarna}$, $f \leq 1$) ziaren WC wynoszącą 0,78 charakteryzuje się gatunek Co. Pozostałe gatunki węglików spiekanych charakteryzują się tym, że ziarna WC są bardziej zaokrąglone (wartość współczynnika kształtu ziaren WC równa 0,82÷0,85). Wszystkie gatunki

węglików spiekanych charakteryzuje bardzo jednorodne rozmieszczenie WC i fazy wiążącej w strukturze (małe wartości współczynnik zmienności udziału objętościowego). Do ilościowej oceny wzajemnej konfiguracji faz zastosowano współczynnik ciągłości struktury C_{WC} (stosunek powierzchni względnej granic ziaren węglik-węglik do całkowitej powierzchni granic ziaren węglik-ścieżka metaliczna i węglik-węglik, $C_{WC} \leq 1$). Najmniejszą wartością $C_{WC}=0,70$ (czyli mniejszym stopniem rozdzielania ziaren węglików fazą metaliczną) charakteryzuje się struktura gatunku kobaltowego, natomiast pozostałe gatunki charakteryzują się mniejszym stopniem rozdzielania ziaren WC ścieżką metaliczną (C_{WC} w zakresie $0,77 \div 0,84$). Ta cecha mikrostruktury okazała się skorelowana z długościami średniej cięciwy ścieżki metalicznej, które są największe dla gatunku Co - $1,52 \mu\text{m}$, podczas gdy dla gatunków z osnowami niklowymi wynoszą od $1,07$ do $1,45 \mu\text{m}$. w modelu „szkieletowym” węglików spiekanych [15] zarówno mniejsze rozdzielanie cząstek węglików i mniejsza grubość ścieżki kobaltowej są uznawane za czynniki zwiększające wytrzymałość węglików spiekanych.



Rys. 4.5. Obraz mikrostruktury gatunku NiMo2,5

Badania abrazyjne gatunku konwencjonalnego i spieków eksperymentalnych polegały na określeniu ubytku masy badanych próbek, spowodowanej ścieraniem ziarnami tlenku glinu o twardości 2300 ± 200 HV50, znajdującymi się w 80% zawiesinie wodnej, wprowadzanej pomiędzy próbkę a obracającą się powierzchnię tarczy stalowej (196 N). w przeprowadzonych testach największą odporność na ścieranie wykazał spiek NiCoMo_3 , następnie NiCoMo_2 , NiCo1Mo_2 i NiMo_3 . Pozostałe spieki z osnową zawierającą nikiel w większości wykazały odporność na ścieranie zbliżoną do uzyskanej dla referencyjnego gatunku z osnową kobaltową; najniższą odporność miały próbki w gatunku NiMo_1 . Badania fraktograficzne kraterów, powstałych w wyniku ścierania ziarnami Al_2O_3 , wykazały, że zużycie spieków zachodzi głównie wskutek kierunkowego bruzdowania oraz mikroskrawania, z lokalnie tworzącymi się mikrokraterami o wielkości do ok. $80 \mu\text{m}$ [11].

W ramach badań odporności na mikrościeranie zastosowano urządzenie TE-66 Phoenix Tribology do badań w węźle tribologicznym typu kulka-płytką [11]. w badaniach testowych wykonano pomiary w szerokim zakresie sił, dróg i prędkości ścierania wodnymi zawiesinami proszków SiC i diamentu o zróżnicowanej wielkości ziaren. Przetestowano odtwarzalność akwizycji i detekcji obrazów mikrokraterów powstających podczas testu, pomiaru ich średnic i analizy wyników (obliczania współczynników ścieralności). w teście ze sferyczną przeciwpróbką objętość V materiału usuniętego przez ziarna ściernie jest opisana zależnością (4.1):

$$V = k \cdot S \cdot N \quad (4.1)$$

gdzie:

V – objętość materiału usuniętego przez ziarna ściernie,

k - współczynnik ścieralności, m^2N^{-1} ;

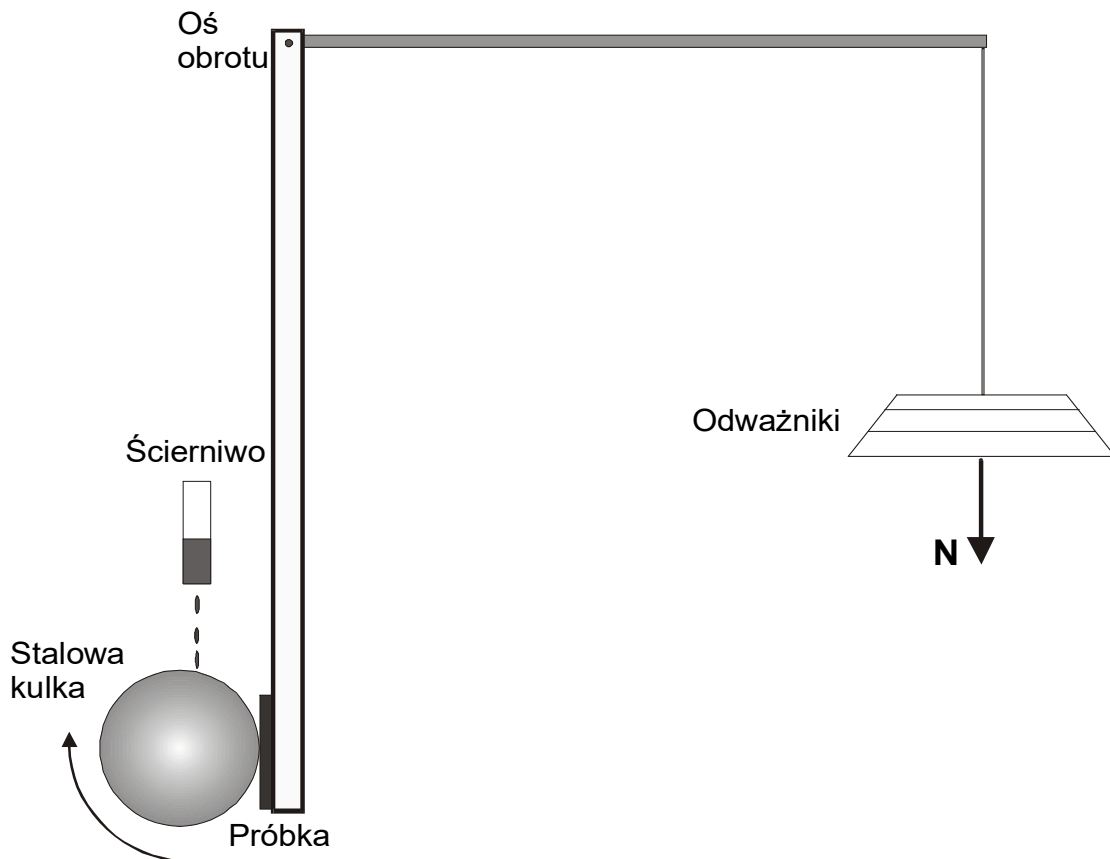
S - droga ścierania, m;

N - siła normalna między próbka i przeciwpróbką.

Objętość utworzonego krateru w kształcie czaszy sferycznej o średnicy b , powstałego z użyciem kulki metalowej o średnicy R , jest dla $b \ll R$ w przybliżeniu równa $\pi b^4/64R$, a wtedy iloczyn drogi ścierania i siły normalnej wynosi (4.2):

$$SN \approx \frac{1}{k} \left(\frac{\pi b^4}{64R} \right) \quad (4.2)$$

Eksperyment prowadzony dla serii rosnących dróg ścierania S pozwala uzyskać liniowy wykres $\pi b^4/64R$ w funkcji SN , jego współczynnik kierunkowy odpowiada wartości współczynnika ścieralności. Badania wykonano stosując piaskowaną kulkę o średnicy 25,4 mm i twardości 990 HV osadzoną na obrotowym wałku. System taki, w odróżnieniu od rozwiązań z kulką swobodną, zapewnia idealnie kulistą geometrię krateru, a dzięki eliminacji poślizgu – dokładność drogi ścierania; próbki mocowano na łożyskowanej belce, pozwalającej na ustalenie siły normalnej z dokładnością do 0,01 N (Rys. 4.6).



Rys. 4.6. Schemat stanowiska pomiarowego do badań odporności na ścieranie w mikroskali.

Najlepszą geometrię powstającego mikrokrateru i powtarzalność wyników uzyskano w badaniach ziarnami diamentowymi o średniej wielkości ziarna $1\ \mu\text{m}$ oraz zastosowaniu dróg ścierania 10, 15, 20, 25 i 30 metrów i siły między kulką i próbką równą 0,45 N. Zbadane współczynniki ścieralności wyniosły:

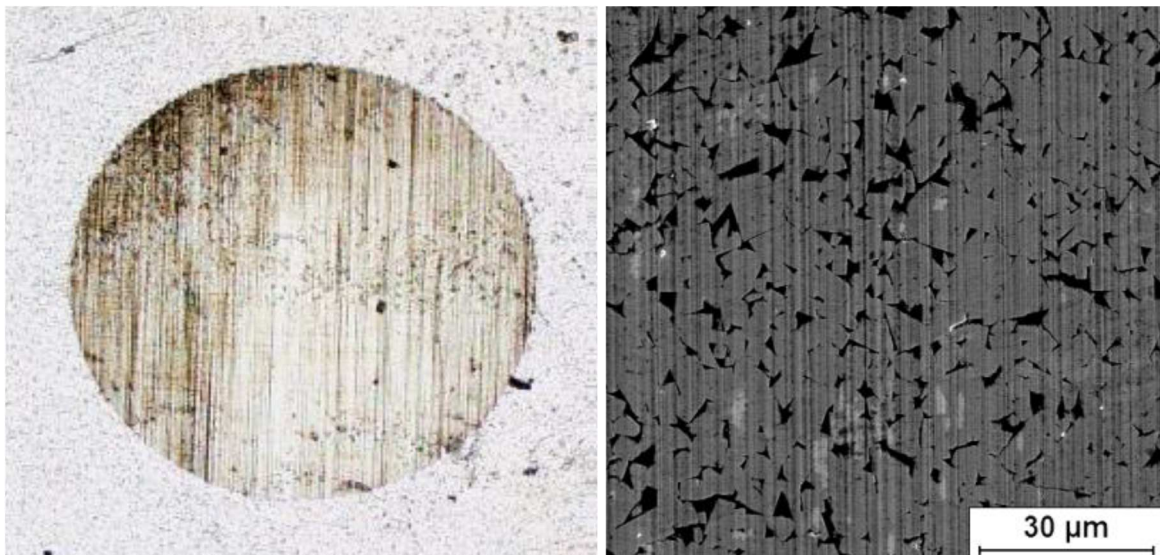
- dla referencyjnego gatunku z osnową kobaltową $2,28 \times 10^{-13}\ \text{m}^2/\text{N}$,
- dla czterech gatunków eksperymentalnych od 1,88 do $2,61 \times 10^{-13}\ \text{m}^2/\text{N}$.

Gatunki z grupy Ni-Co-Mo charakteryzowały się porównywalną, a NiMo2,5 lepszą odpornością na mikrościeranie w stosunku do spieku z tradycyjną osnową kobaltową.

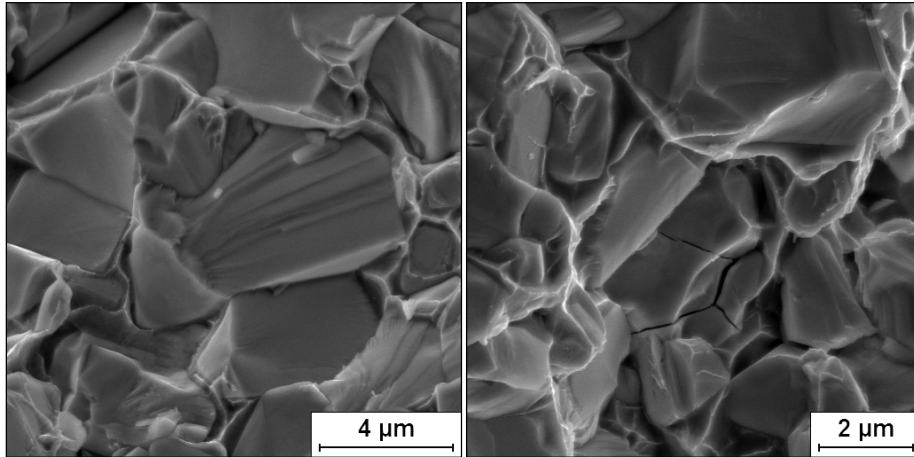
Badane spieki są stosunkowo jednorodne pod względem odporności na mikrościeranie - rozstęp wartości współczynnika ścieralności ($0,73 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$) jest niewielki (stanowi około 10% zakresu wartości współczynnika ścieralności dla węglików spiekanych). Badania fraktograficzne SEM kraterów powstałych wskutek ścierania zawiesiną diamentową o średniej wielkości ziarna $1 \mu\text{m}$, wykazały, że zużycie badanych spieków zachodzi głównie wskutek kierunkowego bruzdowania oraz mikroskrawania (Rys. 4.7).

Badania przełomów powstałych po próbie wytrzymałości na zginanie wykazały [11], że dekohezja węglików spiekanych, zarówno gatunków kobaltowych jak i eksperymentalnych, następuje w wyniku:

- pęknięcia kruchej międzykrystalicznego - wzdłuż granic ziaren węgliku wolframu oraz granic międzyfazowych węglik WC – osnowa metaliczna;
- pęknięcia kruchej transkrystalicznego przez ziarna węgliku wolframu z widocznymi rozgałęzionymi uskokami na płaszczyznach łupliwości, występującego częściej w spiekach z osnową zawierającą nikiel (tzw. pęknięcia wachlarzowe – Rys. 4.8a);
- plastycznego zerwania osnowy metalicznej z nieregularnymi powierzchniami plastycznie zerwanych mikrołączników osnowy, których skład chemiczny jest identyczny ze składem chemicznym osnowy metalicznej poszczególnych spieków;
- pęknięcia wtórnego z pęknięciami promieniowymi cząstek WC na przełomie (Rys. 4.8b).

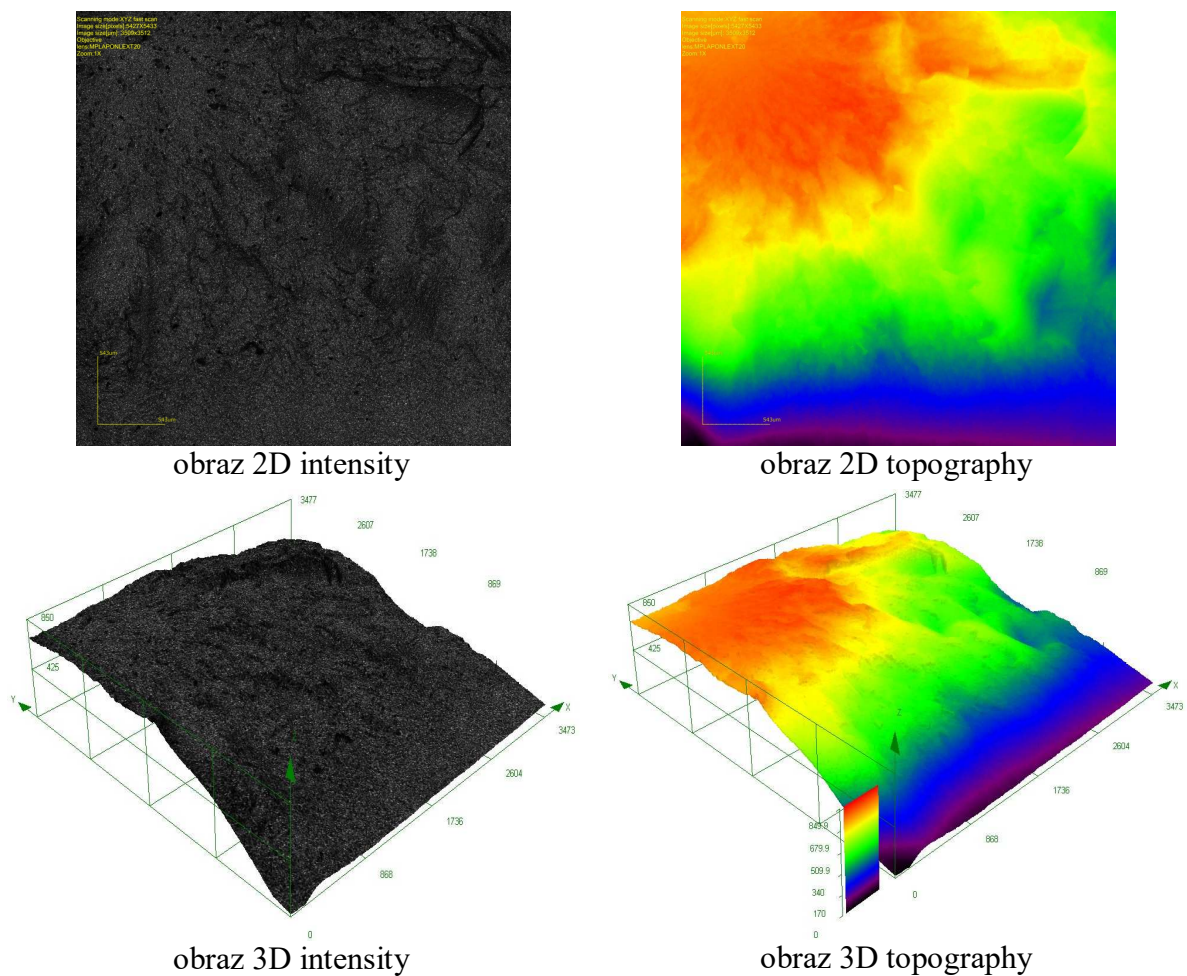


Rys. 4.7. Przykład spieku supergruboziarnistego po badaniu metodą mikrościerania, obraz makroskopowy i powiększony [16].



Rys. 4.8. Pęknięcia wachlarzowe, spiek NiMoCr2 (a) i promieniowe, spiek NiMo2 (b).

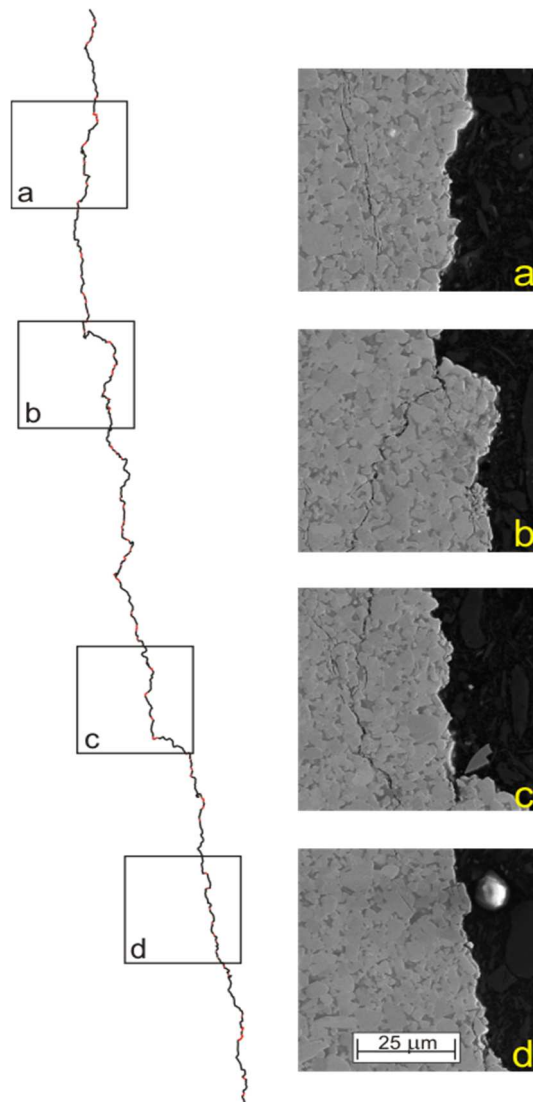
W drugim etapie wykonano ilościowe badania fraktograficzne przełomów z zastosowaniem laserowego skaningowego mikroskopu konfokalnego; przykładowe obrazowanie powierzchni 2D i rekonstrukcję obrazów 3D przełomów po próbie zginania przedstawiono na rys. 4.9.



Rys. 4.9. Przykładowy obraz topografii 2D i 3D węglika spiekanego gatunku NiCoMo2 [11]

W badaniach powierzchni przelomów węglików spiekanych powstałych w próbie zginania, zastosowano również metodę profilometryczną; przykład uzyskanej linii profilu przedstawiono na rys. 4.10 (na czerwono zaznaczono fragmenty profilu przypadające na osnowę metaliczną).

Metodą profilometryczną zmierzono częstość występowania pęknięć transkrystalicznych na przelomie. Najmniejszym udziałem pęknięć transkrystalicznych na profilu charakteryzuje się przelom gatunku Co. w przelomach spieków eksperymentalnych z osnowa inną niż Co częściej występują pęknięcia transkrystaliczne, co potwierdza wyniki jakościowych badań fraktograficznych. Dla spieków NiCoMo_3 i NiCo_1Mo_2 współczynnik dominacji fazy WC na profilu jest większy od 1. Świadczy o silniejszym połączeniu węgla wolframu z osnową dla nowych gatunków supergruboziarnistych węglików spiekanych z osnową zawierającą nikiel niż w spiekach kobaltowych.



Rys 4.10. Charakterystyczne fragmenty linii profilu przelomu gatunku NiCoMo_2 [11]

Badania odporności korozyjnej przeprowadzono w 1N H_2SO_4 , w syntetycznej wodzie kopalnianej oraz 1N NaOH, z zastosowaniem potencjostatu Solatron 1287 i oprogramowania CorrWare3. Uzyskane charakterystyki prądowo-napięciowe badanych dziewięciu gatunków wykazały istotny, korzystny wpływ zastąpienia osnowy kobaltowej stopami na bazie niklu, w szczególności: przesunięciu uległy wartości potencjałów korozji i przebiccia, wzmocniły lub pojawiły się zjawiska pasywacji i pseudopasywacji, znacznemu zmniejszeniu (w kwasie kilkadziesiąt razy, w wodzie kopalnianej kilkanaście razy) uległ prąd korozji [11]

Eksploatacyjne badania trwałości noży styczno-obrotowych ze słupkami z supergruboziarnistych węglików spiekanych z osnową kobaltową (noże referencyjne) i czterema wariantami spieków z eksperymentalnymi osnowami zawierającymi nikiel (NiMo2, NiMo2,5, NiCoMo3, NiCo1Mo2) przeprowadzono w warunkach frezowania organem urabiającym syntetyczny blok skalny o wytrzymałości na ściskanie 42,8 MPa (rys. 4.11)



Rys. 4.11. Nóż styczno-obrotowy przygotowany do badań [11]

Na podstawie pomiarów ubytków masy i skrócenia noży obliczono względne wartości zużycia. Stwierdzono, że noże wykonane z czterech gatunków z osnową zawierającą nikiel charakteryzowały się mniejszą szybkością zużycia od narzędzi wykonanych z konwencjonalnego gatunku kobaltowego: zużycie narzędzi ze spiekami

NiMo₂ i NiCo₁Mo₂ stanowiło 11-42%, a ze spiekami NiMo_{2,5} i NiCoMo₃ 45-84% zużycia maksymalnego (czyli gatunku Co).

Analizę kosztów badanych wariantów supergruboziarnistych węglików spiekanych oparto na porównaniu kosztów surowców proszkowych z pominięciem kosztów węglika wolframu, ze względu na identyczny udział procentowy WC w badanych spiekach (90,5%). w latach 2004 ÷ 2014 koszty wszystkich badanych węglików spiekanych były niższe, a wartość użytkowa, uwzględniająca jednocześnie koszt i zużycie materiału narzędziowego, 4÷11 razy wyższa niż spieków zawierających jedynie osnowę kobaltową.

4.3. Wnioski

- 1) Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają założenia projektowe dotyczące możliwości istotnego zwiększenia odporności korozyjnej supergruboziarnistych węglików spiekanych typu WC–Co, poprzez zmianę składu chemicznego metalicznej osnowy, przy zachowaniu zbliżonych właściwości mechanicznych i odporności na ścieranie, zwiększonej trwałości w próbach eksploatacyjnych oraz obniżonym koszcie materiałowym.
- 2) Uzyskane częściowe lub całkowite zastąpienie kobaltu niklem, żelazem i molibdenem jest zgodne z nowymi europejskimi wymaganiami dotyczącymi toksycznych substancji chemicznych.
- 3) Za czynniki lepszej odporności narzędzi górniczych i dobrej odporności na ścieranie proponowanych spieków z osnowami zawierającymi nikiel można uznać:
 - doskonałą jakość granic fazowych węglik-osnowa,
 - większy udział pęknięć transkrystalicznych i wyższy współczynnik dominacji fazy węglikowej na przelomach (świadczące pośrednio o bardzo dobrej adhezji węglik-osnowa metaliczna),
 - mniejszy stopień otaczania węglików fazą metaliczną (czyli większa ciągłość fazy węglikowej) i skorelowana z nim mniejsza grubość ścieżki metalicznej.
- 4) Głównymi różnicami między supergruboziarnistymi spiekami z klasyczną osnową kobaltową a gatunkami z osnową na bazie niklu są:
 - mniejsza wielkość ziarna węglika wolframu (różnice statystycznie nieistotne i nie wpływające na podstawowe właściwości mechaniczne),
 - wyższy współczynnik kształtu (bardziej regularny kształt) ziaren WC.

- 5) Uzyskane wyniki, w połączeniu z danymi o aktualnych kosztach, pozwalają na bieżący precyzyjny dobór gatunku o wymaganym profilu (ekonomiczny, odporny na ścieranie, odporny na korozję, przeznaczony na narzędzia górnicze, o dobrej żaroodporności/dyfuzyjności cieplnej itd.).
- 6) Opracowano składy chemiczne i technologię produkcji supergruboziarnistych spieków węgla wolframu z osnową zawierającą nikiel, molibden, żelazo i chrom. Grupa spieków z alternatywnymi osnowami została zgłoszona w Urzędzie Patentowym RP (P.4082740) i jest przygotowana do wdrożenia przemysłowego.

Na podstawie pomiarów ubytków masy i skrócenia noży obliczono względne wartości zużycia. Stwierdzono, że noże wykonane z czterech gatunków z osnową zawierającą nikiel charakteryzowały się mniejszą szybkością zużycia od narzędzi wykonanych z konwencjonalnego gatunku kobaltowego: zużycie narzędzi ze spiekami NiMo₂ i NiCo₁Mo₂ stanowiło 11-42%, a ze spiekami NiMo_{2,5} i NiCoMo₃ 45-84% zużycia maksymalnego (czyli referencyjnego gatunku Co).

Bibliografia

1. Schwarzkopf P., Kieffer R.: Cemented carbides, The MACMILLAN COMPANY, New York 1960
2. Garcia J. i in.: Cemented carbide microstructures: a review, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 80, 2019, s. 40-68
3. Katiyar P.K. i in.: Modes of failure of cemented tungsten carbide tool bits (WC/Co): a study of wear parts, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 54, 2016, s. 27–38
4. Kolaska H., Weth W.: Powder metallurgy of hardmetals. Hardmetal as a component part in the chemical industry, *European Powder Metallurgy Association and Fachverband Pulvermetallurgie*, 1995, s. 16/1 - 16/45
5. Barbatti C.F. i in.: Influence of binder metal and sursace treatment on the corosion resistance of (W,Ti)C-based hardmetals, *Surface and Coatings Technology*, 201, 2006, s. 3314-3327
6. Yeo S. i in.: Enhanced corrosion resistance of WC-Co with an ion beam mixed silicon carbide coating, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 29, 2011, s. 582-585
7. Guo Z. i in.: WC-TiC-Ni cemented carbide with enhanced properties, *J. Alloys and Compaunds*, 465, 2008, s. 157-162

8. Tarrago J.M. i in.: Fatigue behavior of WC-Ni cemented carbide, Proc. 18th Plansee Seminar 2013, s. 1809-1817
9. Li Z., Baoqi S.: A new hardmetal for mining with Ni-Co binder, Int. J. Refract. Metals Hard Mater. 14, 1996, 245-248
10. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, 27.01.2019, https://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm
11. Richter J.: *Opracowanie nowych gatunków supergruboziarnistych węglików spiekanych z osnową zawierającą nikiel*, Projekt NCN nr N N507 222240
12. Voitovich V.B. i in.: Oxidation of WC-Co, WC-Ni and WC-Co-Ni hard metals in the temperature range 500-800°C, Int. J. Refract. Metals Hard Mater. 14, 1996, 289-295
13. Richter J., Chrapoński J.: Application of FIB in the preparation of TEM specimens of experimental supercoarse WC-Co(Ni) composites, Int. J. Refract. Metals Hard Mater. 75, 2018, s. 163-169
14. Richter J., Maliński M.: Stereological and statistical evaluation of grain size in experimental Ni-based and conventional supercoarse sintered carbides, Solid State Phenomena 197, 2013, s. 143-148
15. Lee H.C., Gurland J.A.: Hardness and deformation of cemented tungsten carbide, Materials Science and Eng., 33, 1978, 125-133
16. Harabas K., Richter J.: Application of micro wear testing in investigations of super coarse WC-Co type sintered carbides, Solid State Phenomena 246, 2016, s. 3-6
17. Richter J.: Quantitative assessment of fracture in sintered carbides, European Microscopy and Analysis 67, 2000, s. 29-31

List of figures

Fig. 4.1. WC powder particles, FE SEM, SEI : a) x100, b) x 800 , c) EDX spectrum.

Fig. 4.2. Microstructure of FeNiCo (a), NiMoCr2 (b), NiMo1(c) and NiMo2 sinters (d).

Fig. 4.3. Parameters of grinding and polishing of supercoarse sintered carbide microsections

Fig. 4.4. Microstructure (bright field) of NiCo1Mo2 sinter (a, b, c), FeNiCo (d) and Co (e) [11,13].

Fig. 4.5. Microstructure image of NiMo2,5 grade.

Fig. 4.6. Scheme of micro-abrasion resistance tester.

Fig. 4.7. Example of supercoarse sinter after micro-wear testing, macroscopic and microscopic images [16].

Fig. 4.8. Fan-like cracks, NiMoCr₂ sinter (a) and radial cracks, NiMo₂ sinter (b).

Fig. 4.9. Example images of 2D and 3D topography of NiCoMo₂ sintered carbide [11].

Fig. 4.10. Representative sections of NiCoMo₂ sinter's fracture [11].

Fig. 4.11. Tangential-rotary blade before the tests [11].

Małgorzata SOPICKA-LIZER¹

Rozdział 5

JAK ZAAWANSOWANA CERAMIKA ZWIĘKSZAŁA ROZPOZNAWALNOŚĆ POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ W OSTATNIM PÓLWIECZU

Pamięci profesorów Stanisława Pawłowskiego i Stanisława Serkowskiego

5.1. Zamiast wstępu - rys historyczny rozwoju grupy ceramicznej

Formowanie grupy ceramicznej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii można przypisać prof. Stanisławowi Pawłowskiemu, który zrezygnował z kierowania Instytutem Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach i w 1972 r. stanął na czele zespołu młodych absolwentów Politechniki Śląskiej i Akademii Górniczo-Hutniczej mniej lub bardziej związanych z problematyką ceramiki. Ten pionierski zespół, skompletowany w latach 1970-1974, tworzyli Janusz Gajda (kierownik laboratorium ceramiki), Aleksander Smoliński (materiały formierskie dla potrzeb odlewnictwa), Barbara Perzyńska (analiza termograwimetryczna), Eugeniusz Piesiur (powłoki fosforanowe), Małgorzata Sopicka-Lizer (roczny staż przemysłowy w Zakładach Materiałów Ogniotrwałych w Chrzanowie) i Stanisław Serkowski, absolwent studiów doktoranckich na Wydziale Ceramiki AGH w Katedrze Materiałów Ogniotrwałych. Później dołączyła jeszcze Barbara Gruszczyńska (absolwentka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH) i w latach osiemdziesiątych Mariusz Woynarski (absolwent macierzystego wydziału). Zespół naukowy był wspomagany przez ambitny zespół pomocy technicznej: Stanisław Markiewicz, Andrzej Będziński, Eugeniusz

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej

Gadzik. Dotychczasowy profil zawodowy asystentów i kierownika zespołu ciążył wyraźnie w kierunku hutnictwa: materiały ogniotrwałe oraz formierskie i był zgodny z dydaktyką, ponieważ studenci na kierunku Hutnictwo byli kształceni w specjalnościach: odlewnictwo, przeróbka plastyczna i metalurgia. Jednak sztandarowym kierunkiem kształcenia na wydziale była Inżynieria Materiałowa, zupełnie nowy kierunek kształcenia, w Polsce uruchomiony wysiłkiem między innymi profesorów Adolfa Maciejnego i Romana Pampucha (AGH), obejmujący trzy główne grupy materiałowe: metale i stopy, ceramikę, kompozyty i polimery. Kształcenie studentów w tym zakresie było zupełnie pionierskie, bo nie było podręczników w języku polskim, obcojęzyczne nie były dostępne, a grupa asystentów prowadzących zajęcia rachunkowe i laboratoryjne nie miała wzorców do naśladowania.

Osobną sprawę w rozwoju nowego wydziału stanowi zaplecze techniczne i badawcze tak do prowadzenia zajęć dydaktycznych jak i realizacji prac naukowo-badawczych. Nowy wydział w pewnej mierze posiłkował się sprzętem technicznym pozostawionym przez Śląskie Techniczne Zakłady Naukowe, ale były to urządzenia przypadkowe, zupełnie niedostosowane do planowanej dydaktyki i obszaru prac badawczych. Środki finansowe, którymi dysponował dyrektor Instytutu Inżynierii Materiałowej, prof. Adam Gierek, zostały przeznaczone na flagowe obszary badawcze, w tym aluminowanie zanurzeniowe czy metalurgię proszków oraz nowoczesne metody badań mikrostruktury, w tym jeden z pierwszych w Polsce, mikroskopów skaningowych firmy JEOL. Wybór priorytetów badawczych był zrozumiały, szczególnie w gospodarce niedoborów, jaką była PRL, ale nie zmienia to faktu, że grupa ceramiczna musiała zadowolić się bardzo skromnym wyposażeniem laboratorium. Przywołuję z pamięci obraz laboratorium ceramicznego, w którym królowały takie urządzenia techniczne jak wagi techniczne (0,01 g), waga analityczna ręczna (0,0001 g), suszarka (150°C), piec elektryczny do 1100°C z rozrzutem temperatury pieca w komorze około 100 °C. Była też wstrząsarka i zestaw sit do analizy kruszyw. Technologia ceramiki to głównie jednak technologia proszków: rozdrabnianie, zestawianie, homogenizacja, zagęszczanie i formowanie, a urządzenia jakimi dysponowaliśmy, to naczynia porcelanowe o napędzie rąk własnych. Jasnym światłem w tunelu był węgierski Derywatograf do pomiaru zmian masy i efektów cieplnych podczas zmian temperatury (DTA/TG/DTG). Oczywiście urządzenie było na miarę techniki socjalistycznej końca lat sześćdziesiątych, czyli wynik badania był rejestrowany na papierze światłoczułym, a wielkość efektów odczytywano przy pomocy ołówka i linijki. Był też dostęp do dyfraktometru rentgenowskiego DRON, ale już korzystanie z mikroskopów tak optycznych jak elektronowych było niedostępne

z powodu braku urządzeń pomocniczych do przygotowania próbek ceramicznych: cięcie, szlifowanie, polerowanie itp., bo ceramika różni się zasadniczo od próbek metalowych.

W opisanym wyżej otoczeniu miały powstawać nowe materiały, miały być realizowane przełomowe prace badawcze, magisterskie, doktorskie. Władze Instytutu chyba nie miały świadomości, że zespół ceramiki może, co najwyżej, symulować zajęcia laboratoryjne ze studentami, ale nie jest w stanie prowadzić realnych prac badawczych. No i katastrofalny był brak urządzeń technologicznych.

W zderzeniu ambicji młodych asystentów z istotnymi brakami wyposażenia technologicznego pojawiły się idee prac badawczych takich materiałów, które nie wymagają stosowania klasycznej technologii ceramiki, a jednocześnie będą powiązane z lokalnymi potrzebami przemysłu hutniczego. Rozpoczęto więc prace nad otrzymywaniem mas ogniotrwałych i powłok wiązanych spoiwem fosforanowym (S. Serkowski), otrzymywania i modyfikowania włókien glinokrzemianowych dla izolacji termicznej wysokotemperaturowej (M. Sopicka-Lizer), charakterystyki naturalnych włókien azbestowych (B. Perzyńska) a także otrzymywania azotku krzemu z proszku krzemu w złożu fluidalnym (J. Gajda). Otrzymywanie spoiw fosforanowych i ich właściwości było już wcześniej badane, jako perspektywiczny kierunek rozwoju grupy ceramicznej promowany przez prof. A. Gierka, technologia rozwłókniania stopionych surowców glinokrzemianowych była już opracowana w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych, a otrzymywanie azotku krzemu było technologią innowacyjną. Niemniej jednak wyznaczone technologie i materiały miały w większości charakter wtórny, a wyniki badań były przyczynkarskie. Zespół opublikował kilka artykułów w czasopismach branżowych [1-4] oraz prezentował wyniki na krajowych i czeskosłowackich (międzynarodowych) seminariach i konferencjach, przykładowo wymienionych w pozycjach [5-6]. Poniesiony wysiłek miał znaczenie w rozwoju naukowym autorów, ale praktyczne znaczenie wyników było marginalne, pomimo ciekawych osiągnięć w zakresie uzyskania na przykład pęczniejących powłok ognioochronnych czy mas ogniotrwałych do ubijania w trzonach pieców hutniczych, potwierdzonych przyznaniem ochrony patentowej [7-9].

Oryginalnym wynikiem badawczym była przeróbka derywatografu w taki sposób, aby można było bezpośrednio rejestrować zmiany napięcia odpowiadające zmianom temperatury w badanych próbkach wywołanych przez przemiany chemiczne i zastosowanie tej aparatury do opisu przebiegu krystalizacji objętościowej wewnątrz włókien glinokrzemianowych. W rezultacie opublikowano po raz pierwszy artykuł w liczącym się czasopiśmie naukowym o zasięgu międzynarodowym [10]. W miarę

upływu czasu zespół nabierał doświadczenia, rozwijał się naukowo (Rys. 5.1), zmieniał się skład osobowy. w lata osiemdziesiąte grupa ceramiczna wkroczyła w okrojonym składzie: S. Pawłowski, S. Serkowski, B. Gruszczyńska, M. Sopicka-Lizer wraz z nieocenionym talentem inżynierijno-technicznym B. Więńczykiem.



Rys. 5.1. Promocja doktorska pracowników Instytutu Inżynierii Materiałowej, 1980 r. Od lewej: M. Sopicka-Lizer, E. Hadasik, J. Łaskawiec (#2004), W. Chladek (#2011)

Rok 1980, powstanie Solidarności przeszło jak huragan zmian w Instytucie Inżynierii Materiałowej ze względu na rodzinne powiązania prof. Adama Gierka z pierwszym sekretarzem PZPR Edwardem Gierkiem, który właśnie stracił władzę polityczną. w IIM powstał komitet organizacyjny NSZZ Solidarność (adiunkci J. Nowok, J. Mazurkiewicz, A. Sobański, S. Serkowski, M. Sopicka-Lizer), dotychczasowi dyrektorzy, kierownicy tracili znaczenie i wpływy, sporo osób emigrowało (m.in. dr Lech Bajka, prof. Fikus), prof. S. Pawłowski został wybrany dziekanem wydziału. Potem stan wojenny, internowanie dr Jana Nowoka i jego wymuszona emigracja do USA, emigracja zagrożonej zwolnieniem z pracy Izabeli Gdynia-Żyła, odwołanie prof. S. Pawłowskiego ze stanowiska dziekana; duże straty kadrowe, brak zatrudniania nowych pracowników, ograniczone finansowanie badań, na

pewien czas odcięcie dostępu do naukowej literatury, ograniczenia zatrudniania pomocy technicznej. Skutki tego czarnego okresu dla nauki polskiej były długotrwałe. Dam taki osobisty przykład z czasów redakcji mojej monografii habilitacyjnej (1997-1999). Recenzent rozprawy znalazł ewidentny błąd w przebiegu funkcji $G^0_{Si_2N_2O_2}$ w zależności od temperatury, którym posługiwałam się za Hillertem [11]. Aby prześledzić tok obliczeń Hillerta potrzebowałam dostępu do tabelarycznego zestawienia wartości c_p dla zakresu temperatury 298-2500 K opublikowanego przez Fegleya w Journal of the American Ceramic Society [12]. w czytelni AGH, z której zwykle korzystałam, stwierdziłam brak numerów tego czasopisma z okresu lipiec-grudzień 1982. Korzystając z katalogu centralnego czasopism zagranicznych sprowadzanych do Polski dowiedziałam się, że wszystkie 4 polskie uczelnie (PW, AGH, Politechnika Poznańska i Wrocławska) sprowadzające to czasopismo miały przerwę w drugiej połowie roku 1982 wywołaną zakazem sprowadzania literatury zagranicznej podczas stanu wojennego. Dostałam w końcu ten artykuł dzięki uprzejmości wspomnianego wcześniej dr Jana Nowoka, który w USA kontynuował pracę naukową na uczelni. A rozwiązanie mojego problemu obliczeniowego okazało się banalne, bo Hillert zrobił w publikacji błąd edytorski i w wyrazie „-218000 T⁻¹” należało zmienić znak „-” na przeciwny. Szczegóły opisałam w pracy [13].

Lata osiemdziesiąte były trudne dla nauki w ogóle i dla naszej grupy ceramicznej prowadzonej dalej przez prof. S. Pawłowskiego, stopniałej do 3 osób: S. Serkowski, M. Sopicka-Lizer oraz B.Gruszczynska/M. Woynarski. Badania były finansowane przez różne programy międzyresortowe, ale właściwie były to dodatki do pensji zasadniczej; nie umożliwiały kupna aparatury ani kontaktów zagranicznych. Nasza aktywność badawcza skoncentrowała się na włóknach ceramicznych w technologii rozwłókniania stopu lub opracowywanej przez nas technologii otrzymywania lepkich roztworów polimerów soli glinowych. Celem było z jednej strony otrzymanie włókien alkaloodpornych, zdolnych do łączenia ich z cementem portlandzkim czy zastąpieniu przez nie włókien azbestowych, które zaczęto wycofywać z rynku z powodu ich rakotwórczości. Włókna szklane czy też włókna glinokrzemianowe mają niską odporność chemiczną tak ze względu na strukturę amorficzną, kwaśny charakter chemiczny jak i duże rozwinięcie powierzchni przy przeciętnej średnicy włókien poniżej 3 μm . w odróżnieniu od nich włókna azbestowe są krystaliczne i mają bardziej zasadowy charakter chemiczny, bo tworzą je zasadowe krzemiany magnezu, wapnia, żelaza itp. Postawiono więc tezę, że skład chemiczny szkła powinien zostać wzbogacony w w/w kationy, a po rozwłóknieniu stopionej masy szklanej należy włókna poddać kontrolowanej krystalizacji celem uzyskania struktury szkło-krystalicznej,

bardziej odpornej na korozję chemiczną. Ta koncepcja okazała się słuszna i opracowane włókna tzw. wollastonitowe (krzemianowo-wapniowe) wykazywały kilkukrotnie wyższą odporność chemiczną niż włókna szklane, mogły być produkowane z niskotopliwych surowców wapniowo-krzemianowych a nawet z udziałem żużła wielkopieczowego [14-17]. Technologia została opatentowana [18-19] w zakładach włókien mineralnych w Nidzicy. Wyprodukowano kilkusetkilogramową partię włókien, które przeznaczono do przetwórstwa na płyty włókno-cementowe. Niestety początek lat dziewięćdziesiątych nie sprzyjał rozwojowi nowych technologii: zamykanie zakładów produkujących eternit czy płyty cementowo-azbestowe, ogólnokrajowy spadek produkcji przemysłowej. Wysiłki w kierunku przeprowadzenia prób przemysłowych z wyprodukowanej partii włókien na zamkniętej już linii produkcyjnej płyt azbestowo-cementowych w Małkinii zakończyły się niepowodzeniem, a wkrótce wspomniane zakłady w Nidzicy i Małkinii zostały zamknięte lub przebranzowione. Ponadto w tym czasie na polskim rynku pojawiły się włókna alkaloodporne wzbogacone w tlenek wapnia firmy Rockwool, czyli bardzo podobne do naszych włókien wollastonitowych.

Druga koncepcja włókien z tlenku glinu otrzymywanych ze spolimeryzowanych roztworów soli glinowych nie była oryginalna, bo na początku lat osiemdziesiątych pojawiły się na rynku włókna polikrystaliczne z tlenku glinu Saffil, produkowane przez koncern chemiczny ICI, o wysokiej odporności termicznej, rzędu 1600°C i znakomitej odporności chemicznej. Celem zadania w programie międzyresortowym [20], w którym nasza grupa wzięła udział z Instytutem Materiałów Ogniotrwałych (IMO) było opracowanie polskiej technologii, podróbki technologii włókien Saffil, omijającej zastrzeżenia patentowe. Wstępny podział pracy, że IMO pracuje nad polimeryzacją hydroksychlorku glinu, który był przedmiotem patentu, a grupa z Politechniki pracuje nad polimeryzacją innych soli glinu stawiał naszą grupę w mniej korzystnej sytuacji. Poza tym cel pracy jako ominiecie zastrzeżeń patentowych i „podróbka” istniejącej technologii był typowy dla gospodarki socjalistycznej PRL-u i mało ambitny. w rezultacie wysiłek niemal całej dekady prac badawczych zakończył się kilkoma artykułami w czasopiśmie branżowych [21-23] i kilkoma wystąpieniami na konferencjach zagranicznych [24-25].

Znaczący przełom w pracach naukowo-badawczych grupy ceramicznej rozpoczął się po 1989 r. Przejście na emeryturę wieloletniego kierownika grupy prof. S. Pawłowskiego, konieczność poszukiwania nowych źródeł finansowania prac badawczych, brak personelu technicznego, permanentny brak sprzętu technologicznego wymusił na pozostałej dwójce ceramików poszukiwanie nowych form aktywności,

przede wszystkim nawiązywanie współpracy z różnymi ośrodkami, co mogłoby skompensować brak sprzętu technologicznego. S. Serkowski nawiązał współpracę z niemiecką firmą Eirich w zakresie intensywnych mieszalników, co pozwoliło mu na realizację prac badawczych w zakresie stosowania technologii homogenizacji do przeróbki surowców odpadowych (podrozdział 5.3) oraz zakup nowych urządzeń laboratoryjnych o skali ćwierć-technicznej: intensywnego mieszalnika i granulatora. Stworzył też własną grupę badawczą opartą na doktorantach: Agnieszka Kudyba-Jansen, Małgorzata Hordyńska, Jerzy Korol. z kolei M. Sopicka-Lizer uzyskała półroczne stypendium z programu TEMPUS Individual Mobility grant [26] i realizowała prace badawcze z zakresu ceramiki tleno-azotkowej w grupie prof. Rudi Metselaara w Technical University of Eindhoven (TUE). Kontakt z R. Metselaarem okazał się niezwykle ważny, ponieważ był on współtwórcą Europejskiego Towarzystwa Ceramicznego (ECERS), organizatorem pierwszej konferencji ECERS w Maastricht (1990 r.) i założycielem czasopisma naukowego Journal of the European Ceramic Society, dzisiaj prestiżowego czasopisma z zakresu materiałów ceramicznych (IF=3,794 w 2018 r.). M. Sopicka-Lizer stworzyła własną grupę badawczą opartą na studentach realizujących prace magisterskie, studentach z wymiany SOCRATES/ERASMUS, a następnie doktorantach. Znaczącą pomocą okazał się zakup oporowego pieca grafitowego o możliwości pracy do 2200°C (Thermal Technology) ze środków inwestycyjnych katedry. Powstanie Komitetu Badań Naukowych (KBN) otworzyło możliwości ubiegania się o dofinansowanie badań naukowych na bardziej merytorycznych podstawach niż do tej pory; już w latach 1993-1995 pozyskano pierwsze projekty i właściwie aż do 2017 r. każdego roku były realizowane co najmniej 2 projekty badawcze w grupie ceramicznej umożliwiające dalszy rozwój kadry, zakup mniejszych urządzeń technologicznych i udział w konferencjach naukowych.

Szczególnym rodzajem aktywności dydaktycznej i badawczej w grupie ceramicznej stało się rozwijanie międzynarodowej współpracy i wymiany studenckiej z wykorzystaniem różnych programów polskich i europejskich, w tym SOCRATES/ERASMUS, umowy bilateralne Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej w zakresie podwójnego dyplomowania z Fachhochschule Muenster i Bergakademie Freiburg, praktyki studenckie z Ecole Centrale Paris. Sprzyjający klimat do rozpoczęcia wymiany studenckiej zapoczątkował ówczesny dziekan Wydziału Leszek Blacha, a włączyli się w nią byli pracownicy Wydziału, którzy z różnych przyczyn znaleźli się na emigracji: Julian Plewa (Fachhochschule Muenster), Rudolf Kawalla (Bergakademie Freiburg), Wiktor Żymła (Ecole Centrale Paris), Izabela Gdynia-Żyła (Fachhochschule Osnabrück). Najbardziej

owocna i najdłuższa okazała się wymiana studentów z FH-Muenster, ponieważ inspiratorem i entuzjastą tej współpracy był wspaniały organizator prof. Horst Altenburg, a potem kontynuator prof. Michael Bredol. Prace magisterskie studentów były redagowane w języku angielskim, a obrony odbywały się w obecności polskiego i niemieckiego promotora, w Steinfurcie lub w Katowicach, siedzibach współpracujących wydziałów. Warte podkreślenia jest, że wszyscy studenci zaangażowani na poziomie realizacji prac magisterskich nie tylko byli reprezentantami Politechniki Śląskiej i przyczyniali się do rozpoznawalności Alma Mater, ale byli również współautorami artykułów naukowych, przykładowo wymienionych w pozycjach [27-28], brali udział w międzynarodowych konferencjach (Bukareszt, Białowieża, studenckie seminarium naukowe w Katowicach), co podnosiło atrakcyjność studiowania w grupie ceramicznej i chętnych nie brakowało.



Rys. 5.2. Współpraca grupy ceramicznej Politechniki Śląskiej z FH-Muenster. U góry: po obronie prac magisterskich w Steinfurcie (Leszek Mróz i Marcin Łyp), 21.10.2003 r.; u dołu: po wykładzie na temat ceramiki nadprzewodzącej dr J. Plewy w Katowicach 7.05.2003; na zdjęciu od lewej: Zbigniew Pokój, Marta Tańcula (Mikuśkiewicz), M. Sopicka-Lizer, Paweł Smaczyński, Julian Plewa, Adam Szatkowski, Marta Szulc, Piotr Skupień, Anna Wołyniec, Adam Drożny, Tomasz Pawlik, Tomasz Włodek; według pressestelle@fh-muenster.de

Efektym synergii ówczesnej współpracy międzynarodowej było zainteresowanie i podjęcie tematyki ceramiki funkcjonalnej w Katowicach, a także udział Juliana Plewy w projektach realizowanych w Katowicach. Temat ceramiki kobaltanowej o właściwościach termoelektrycznych był realizowany przez studentów w Katowicach i w FH-Muenster w latach 2003-2007 i zakończył się dwoma pracami doktorskimi Karoliny Kozłowskiej i Pawła Smaczyńskiego. Jednakowoż zmiany legislacyjne w systemie kształcenia w nowej UE, wprowadzenie systemu bolońskiego i równoważność uzyskiwanych dyplomów ukończenia szkół wyższych w UE zniwelowały atrakcyjność podwójnego dyplomowania, a obecny program wymiany studentów i wykładowców ERASMUS ogranicza się do jednosemestralnych zajęć dydaktycznych dla przyjeżdżających/wyjeżdżających studentów. Zakład Ceramiki oferuje do dzisiaj wykłady i laboratoria z ceramiki, z których korzystają głównie studenci z Turcji, ale bywają też studenci z Hiszpanii, Grecji, a nawet z Korei.

W omawianym okresie czasu tematykę badawczą zbliżoną do ceramiki, a mianowicie szkieł specjalnych na światłowody podjął Michał Żelechower wspólnie z S. Serkowskim i jego doktorantką Joanną Pisarską. w ten sposób grupa ceramiczna uległa wzmocnieniu.

Efektym szybko rozwijającej się współpracy międzynarodowej i rosnącej rozpoznawalności grupy ceramicznej w obiegu międzynarodowym były zaproszenia do współpracy w ramach Round Robin Test w zakresie utleniania ceramiki z azotku krzemu w 2000 r. [29] oraz do udziału w 6PR w ramach konkursu typu STREP w projekcie ACTIVATION w latach 2004-2007 [30]. Projekt dotyczył zastosowania mielenia/aktywacji mechanochemicznej proszków różnych materiałów (podrozdział 5.2) celem zwiększenia ich reaktywności. Po raz pierwszy grupa doktorantów i studentów miała możliwość uczestniczenia w badaniach prowadzonych w zespole międzynarodowym (GR, DE, ES, UK, RU, TR) przez partnerów uniwersyteckich (St. Petersburg State University, National Technical University of Athens, Dumlupınar University), z instytutów badawczych (EADS, CITEDEC) oraz małych firm greckich i angielskiej. Wkrótce potem M. Sopicka-Lizer pozyskała projekt SiNACERDI z konkursu ERA-NET.MATERA w latach 2010-2014 [31], w którym kierowała zespołami badawczymi z Luksemburga, Islandii i Słowenii, pracującymi nad otrzymaniem materiałów odpornych na ścieranie w podwyższonej temperaturze, z przeznaczeniem na klocki hamulcowe. Wyniki tych projektów międzynarodowych zamknęły się kilkoma znaczącymi publikacjami [32-39], obronionymi pracami doktorskimi (Tomasz Włodek, Tomasz Pawlik, Marek Bracisiewicz, Marta Tańcula-Mikuśkiewicz, Bartosz Hekner), doświadczeniem w realizacji skomplikowanych

projektów, a także pewnym dystansem co do wartości i przydatności praktycznej prac naukowo-badawczych finansowanych ze środków centralnych.

Intensywna praca naukowo-badawcza, kierowanie zespołami wiązało się z naturalnym rozwojem naukowym kierowników grupy i pozyskaniem tytułów naukowych: S. Serkowski (2002), M. Żelechower (2009) i M. Sopicka-Lizer (2011) oraz publikacji monograficznych [40-42]. Złote lata działalności grupy ceramicznej przypadają na okres 2004-2017, ale opinia o ciekawych pracach i możliwościach dalszego rozwoju kariery w Zakładzie Ceramiki nadal jest popularna wśród studentów i przyciąga ambitne jednostki.



Rys. 5.3. Zespół z grupy ceramicznej pracujący nad luminoforami (2016); od lewej pierwszy rząd: dr Marta Mikuśkiewicz, prof. M. Sopicka-Lizer, studenci Katarzyna Rębisz i Aleksandra Miczek; od lewej drugi rząd: dr Daniel Michalik, student Paweł Krzywda, dr Tomasz Pawlik

5.2. Ceramika tlenoazotkowa

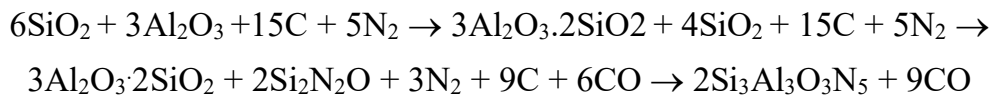
Redukcja karbotermiczna, jako metoda otrzymywania proszków sialonowych

W latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku nastąpił ogromny wzrost zainteresowania azotkami metali, a ze względu na podobieństwo chemiczne,

strukturalne i elektroniczne tlenu i azotu oraz powstanie zaawansowanych metod produkcji takich jak redukcja karbotermiczna czy synteza ciśnieniowa, również nowymi związkami tlenoazotkowymi [43]. Do bardzo atrakcyjnych materiałów z tej grupy należą sialony, które są roztworami stałymi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ w strukturze $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (β -sialon) lub $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (α -sialon z odpowiednim metalem Ln lub Ca, Y). Zainteresowanie tymi materiałami pod koniec XX wynikało z dużej swobody w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości gęstej ceramiki inżynierskiej w zależności od udziału ilościowego faz α i β , kationu metalu tworzącego α -sialon oraz możliwości przemian polimorficznych. Problemy badawcze obejmowały rozwiązywanie zależności między właściwościami jonów lantanowców a pokrojem krystalizujących faz; problemy techniczne sprowadzały się do skutecznego wysokotemperaturowego zagęszczania proszków faz w wysokim stopniu kowalencyjnych aby uniknąć rozkładu azotku krzemu w temperaturze powyżej 1600°C .

W procesie tworzenia się β -sialonu z mieszaniny nanometrycznych proszków SiO_2 i Al_2O_3 wyodrębniono następujące etapy reakcji:

- powstawanie mullitu
- tworzenie tlenoazotku krzemu w wyniku redukcji SiO_2
- powstawanie roztworu stałego β -sialonu w wyniku reakcji $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ z mullitem w atmosferze azotu, co można zapisać w następujący sposób:



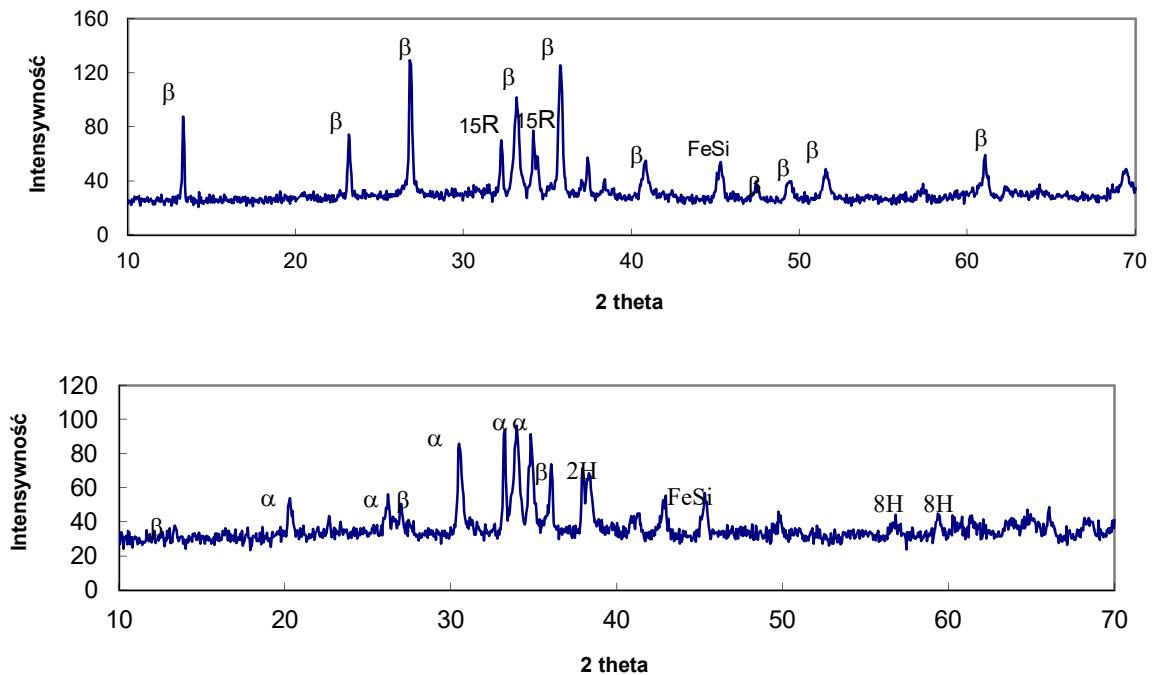
Opublikowane wówczas wyniki [32] stały się prekursorem badań nad redukcją i azotowaniem mieszaniny nanoproszków i do dzisiaj są cytowane w najważniejszych europejskich i amerykańskich czasopismach naukowych. Podkreślono wówczas znaczenie reakcji w fazie gazowej na przebieg redukcji karbotermicznej i powstawania roztworów stałych β -sialonu, co ma szczególne znaczenie w przypadku materiałów o dużym rozwinięciu powierzchni jak nanoproszki. Równie prekursorskie znaczenie omawianych wyników leży w rozpoznaniu zjawiska niekontrolowanej aglomeracji różnych proszków o nanometrycznej wielkości ziaren, chociaż wówczas nie używano pojęcia nano-proszki, tylko proszki o wysokiej powierzchni właściwej, oraz wpływu tej niehomogeniczności na przebieg procesu karboredukcji/azotowania. Połączenie wyników eksperymentalnych z obliczeniami termodynamicznymi pozwoliło na zrozumienie, że przebieg reakcji mullitu z produktem redukcji i/lub azotowania

amorficznej krzemionki polegający na stopniowym tworzeniu roztworu stałego w układzie Si-Al-O-N w reaktorze przepływowym jest procesem heterogenicznym i dynamicznym, zależnym od ciśnienia cząstkowego gazowych reagentów i produktów reakcji, w którym postęp reakcji zależy przede wszystkim od czasu i położenia w złożu reakcyjnym, a mniej zależy od wyjściowej stechiometrii. Co więcej, powstawanie roztworu stałego tlenku glinu w azotku krzemu, czyli β -sialonu ma charakter przejściowy między fazami granicznymi, a zatem, niezależnie od wyjściowej stechiometrii, stopień podstawienia w roztworze stałym jest zmienny i zależy od etapu reakcji, której zakończeniem jest całkowite przejście wyjściowych tlenków do azotków z konsekwencjami w postaci utraty części gazowych półproduktów, czy utlenienia innych, wcześniej powstałych tlenoazotków. Takie podejście do β -sialonu miało kolosalne znaczenie praktyczne przy zastosowaniu otrzymanego proszku do konsolidacji i uzyskiwania ceramiki sialonowej, bo oczywistym stało się, że końcowy skład fazowy ceramiki sialonowej, w szczególności stopień podstawienia tlenu i glinu w β -sialonie będzie odmienny od wyjściowego. Ten proces zmiany składu fazowego w procesie spiekania nazwałam utlenianiem aktywnym β -sialonu, bo wynikowy materiał posiadał wyższą zawartość tlenu w postaci zwiększonej zawartości takich faz jak politypy AlN w postaci fazy 15R, a w skrajnym przypadku był to α -Al₂O₃, jako produkt utleniania fazy 15R. Te wyniki zostały opublikowane w postaci 16 artykułów oraz stały się później podstawą do badań nad właściwościami luminescencyjnymi sialonów i tlenoazotków.

Szczegółowy opis uzyskanych wyników znajduje się w kilku wybranych publikacjach [44-46]. Wyniki otrzymane z mieszanin nanoproszków nie dawały nadziei na stosowanie tej technologii na skalę przemysłową. Powstał więc pomysł, aby w charakterze surowca do produkcji proszku sialonowego używać surowca odpadowego jakim są popioły pochodzące z elektrociepłowni [47], a MNiSW dofinansowało te badania [48].

Popioły są źródłem składników glinokrzemianowych, a ich amorficzność i znaczny stopień rozdrobnienia powinien ułatwić przebieg redukcji karbotermicznej, obniżyć temperaturę, skrócić czas procesu. Za wykorzystaniem popiołów lotnych do redukcji karbotermicznej przemawia także obecność związków wapnia, które pojawiają się po stosowaniu odsiarczania spalin w elektrowniach i elektrociepłowniach. Obecność Ca w dowolnej postaci w popiołach można zdyskontować do otrzymywania Ca- α -sialonu. Spodziewano się, że obecność zanieczyszczeń doprowadzi do tworzenia wieloskładnikowej cieczy eutektycznej, która ułatwi spiekanie, ale nie powinna obniżyć

własności mechanicznych takiej ceramiki, pomimo oczywistego obniżenia zakresu górnej temperatury stosowania.

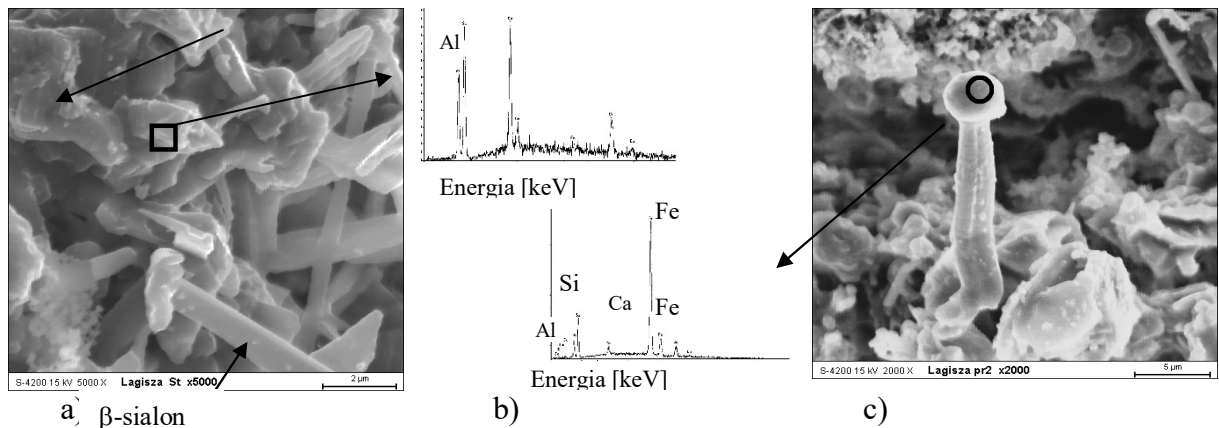


Rys. 5.4. Analiza fazowa (XRD) produktu redukcji popiołów z EC Tychy (górny) i EC Łagisza (dolny) po 3 godz. reakcji.

Po analizie kilku rodzajów popiołów występujących na Śląsku do badań wybrano ostatecznie popioły z elektrociepłowni Łagisza i Tychy ze względu na znaczną zawartość związków wapnia, dużą powierzchnię właściwą, znaczny stopień amorficzności i stabilność składu chemicznego na przestrzeni roku. Analiza termodynamiczna wykazała, a późniejsze wyniki to potwierdziły, że większość zanieczyszczeń znajdujących się w popiołach paruje w warunkach redukcji w azocie. Do wyjątków należą tlenki żelaza, które tworzą fazę FeSi i związki wapnia, które w warunkach redukcji tworzą fazę ciekłą. Badania mikroskopowe i analiza chemiczna (EDS) spieków sialonowych zawierających fazę FeSi wykazały, że dochodzi w niej do koncentracji pierwiastków śladowych (Cr, Ni), które nie ulegają wyparowaniu podczas redukcji karbotermicznej.

Jako główne fazy otrzymywano β -sialon i politypoidy AlN (15R, 8H i 12H itp.). Zmiana warunków przepływu azotu umożliwiła otrzymywanie mono-fazowego β -sialonu z popiołów lotnych z EC-Tychy (Rys.5.4). Przedłużanie czasu reakcji powodowało powstawanie Ca- α -sialonu kosztem β -sialonu i towarzyszyło mu powstawanie faz pochodnych AlN. Tylko znaczące ilości zawartości tlenu wapnia jak w popiołach z EC-Łagisza umożliwiały otrzymanie mieszaniny faz β /Ca- α -sialonu bez

pochodnych AlN (Rys. 5.4b). Morfologia uzyskanych kryształów Ca- α -sialonu jest typowa dla materiału z redukcji karbotermicznej i wskazuje na powstawanie sialonu drogą reakcji w fazie stałej pomimo obecności znaczącej ilości fazy ciekłej (Rys.5.5a). Kryształy β -sialonu w większości były typowe dla redukcji w fazie stałej, chociaż pewna ich ilość miała charakter wydłużony. Znalaziono dowody w mikrostrukturze, że krystalizacja wydłużonych kryształów β -sialonu w obecności Fe następowała z udziałem fazy ciekłej (mechanizm VLS, Rys. 5.5c) [49].



Rys. 5.5. Morfologia produktu o składzie Ca- α/β -sialon po redukcji w 1520 °C. a) Ziarna α -sialonu i β -sialonu ; b) EDS w oznaczonych miejscach; c) kropla Fe(Si) na końcu włóknistego ziarna β -sialonu [49]

Obecność FeSi w produkcji sialonowym można z góry uznać za niepożądaną ze względu na brak zwilżalności sialonu przez ciekłą fazę FeSi (1400°C). Zastosowanie separacji magnetycznej, która pozwalała na wyeliminowanie znaczącej ilości tej fazy jeszcze przed rozpoczęciem spiekania jest zaledwie półśrodkiem, bo badania właściwości mechanicznych ceramiki uzyskanej z popiołów wykazały, że obecność kulistych wtrąceń faz FeSi dramatycznie obniża wytrzymałość na zginanie [50]. Zrealizowany projekt badawczy [48] został wyróżniony do publikacji w przeglądzie KBN – EUREKA, był przedmiotem pracy doktorskiej T. Pawlika i prezentowany na konferencji 9 ECERS oraz szeregu konferencji krajowych. Upływ czasu wykazał jednak, że zmiana technologii spalania węgla na bardziej nowoczesne w kotłach fluidyzacyjnych pogorszyła właściwości popiołów lotnych pod kątem ich przydatności do redukcji karbotermicznej: niższy stopień amorfizacji struktury, obecność nieprzereagowanych fragmentów skały płonnej, a tym samym niższa reaktywność tego surowca wtórnego.

Zastosowanie aktywacji mechanochemicznej do procesu spiekania reakcyjnego ceramiki

Nawiązanie współpracy międzynarodowej i stopniowo rosnąca liczba publikacji w najlepszych czasopismach naukowych sprawiły, że kierowany przeze mnie zespół został w 2004 roku włączony do konsorcjum realizującego projekt badawczy w ramach 6PR-UE: ACTIVATION [30]. Zespół ceramiki realizował zadania związane z aktywacją mechanochemiczną (AMC) prekursorów sialonowych i ich zagęszczaniem, a celem naszej części projektu było uzyskanie takiego stopnia zdefektowania kowalencyjnych proszków wyjściowych w procesie mechanochemicznym, że będzie możliwe obniżenie temperatury spiekania do poziomu, w którym procesy transportu masy będą przebiegały efektywnie bez konieczności stosowania ciśnienia w czasie zagęszczania. Udział w projekcie umożliwił dostęp do nowoczesnych urządzeń mielących dających wysokie przyspieszenie w komorach mielących, jak i możliwość pracy w grupie doskonałych ekspertów.

Aktywację mechanochemiczną można zdefiniować jako proces deformacji, pęknięcia i spawania cząstek ciała stałego (proszku) podczas powtarzalnych kolizji z mielnikami w czasie wysoko-energetycznego mielenia. Proces jest znany od wielu lat jako mechaniczne stopowanie, jeśli mamy do czynienia z odkształcającymi się plastycznie proszkami metali/stopów [51]. Energia mielenia powinna być na tyle wysoka, aby dochodziło do zrywania wiązań chemicznych, po którym cząstki proszku znajdują w stanie nierównowagowym z czasem relaksacji rzędu 10^{-7} - 10^{-3} , a więc krótszym niż ma to miejsce podczas gwałtownego ochładzania stopu. w rezultacie w materiale tworzy się szereg defektów sieci krystalicznej, w tym nowych granic ziarnowych, które prowadzą do zwiększenia energii swobodnej materiału, czasami nawet bliskiej stanu amorficznego i stanowią ścieżki szybkiej dyfuzji podczas następnej obróbki termicznej. Oczywiście rodzaj i objętość defektów zależą od właściwości mielonego materiału, w szczególności rodzaju wiązań chemicznych, struktury krystalicznej, modułu sprężystości i właściwości powierzchniowych. Zupełnie wyjątkowe efekty aktywacji mechanochemicznej mają miejsce podczas mielenia mieszanin proszków, ponieważ w stanie nierównowagowym tworzy się szereg par reakcyjnych łącznie z transferem materii, i co najważniejsze, produkt reakcji nie jest barierą dyfuzyjną, ponieważ w następnym zderzeniu cząstki z mielnikiem zostaje on usunięty/zdefektowany. o ile literatura dotycząca stopowania mechanicznego jest dość obszerna [40], to zastosowanie tej techniki do związków kowalencyjnych było w 2004 r. praktycznie nieznane ze względu na niską energię dostępnych urządzeń mielących. Udział w projekcie

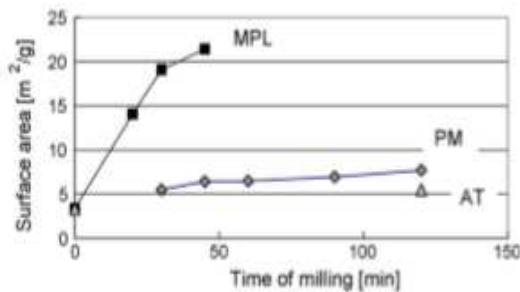
Activation umożliwił przeprowadzenie prób AMC w urządzeniach rosyjskich, gdzie uzyskiwano przyspieszenie cząstek podczas kolizji z młynkami o wartości 28-50 g (g =przyspieszenie ziemskie), o energii porównywalnej z energią wiązań Si-N. Efektem zaplanowanych badań było wykazanie powstawania odkształceń plastycznych sieci krystalicznej takich związków kowalencyjnych jak α - i β -Si₃N₄ pod wpływem energii mielenia oraz spodziewany wpływ zdefektowania na przebieg reakcji i spiekania w układzie Y-Si-Al-O-N.

Wyniki badań efektów procesu AMC mieszanin prekursorów sialonowych wykazały znaczący wzrost powierzchni właściwej mielonych proszków, towarzyszący mu wzrost zawartości tlenu w mieszaninie oraz znaczący efekt poprawy spiekalności mieszaniny [36]. z drugiej strony zauważono, że każdy ze składników mieszaniny wykazuje inną podatność na proces AMC, zgodnie ze zróżnicowanymi właściwościami każdego z proszków (Rys. 5.6-7). Najłatwiej odkształcał się proszek tlenku glinu, nawet przy niższej energii mielenia widoczny był szereg nowych dyslokacji w obserwowanych ziarnach, natomiast zmiany wielkości kryształitów azotku krzemu były słabiej widoczne, w szczególności odmiany α -Si₃N₄, który ma nieco inną sieć krystaliczną niż faza β , wyższą twardość i wyższy moduł sprężystości. Natomiast dodatek spiekający w postaci Y₂O₃ był wykrywalny rentgenograficznie tylko w śladowych ilościach po mieleniu aktywacyjnym.

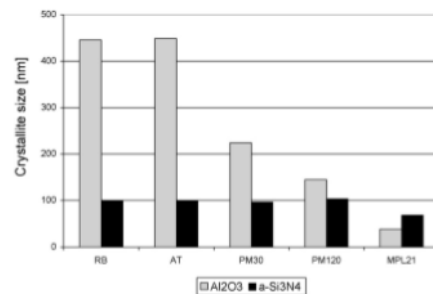
W wymiarze technologicznym wyniki te przekładają się na możliwość obniżenia temperatury spiekania tych związków, a co za tym idzie wyeliminowanie spiekania ciśnieniowego i obniżenie kosztów produkcji. Innym efektem jest możliwość kontrolowania krystalizacji zdefektowanych kryształów podczas spiekania i uzyskania nanoceramiki o średnicach ziaren poniżej 100 nm, co było przedmiotem kolejnego projektu prowadzonego przez T. Pawlika [52]. Co więcej, również spiekanie ciśnieniowe aktywowanego prekursora prowadzi do powstania ceramiki o znakomicie zdyspergowanej tlenkowo-azotkowej fazie szklistej i znacząco lepszych właściwościach mechanicznych (Rys. 5.8).

Nieoczekiwanym skutkiem wysokoenergetycznej aktywacji mechanochemicznej (przyspieszenie 80 g) prekursorów zawierających azotek okazało się zwiększenie podatności tego proszku na jego rozkład w wysokiej temperaturze i ucieczkę SiO_(g), jeśli zagęszczano materiał bezciśnieniowo. Jest to oczywiście logiczną konsekwencją zdefektowania i pewnej amorfizacji cząstek tego proszku, ale niestety niepożądaną, jeśli zamierzamy produkować bezporowatą ceramikę inżynierską. Interesujące wyniki tych badań były szeroko publikowane [36, 53-58] i podsumowane w publikacjach [59-60]. Co więcej, wyniki zostały zaprezentowane na prestiżowych konferencjach: MST

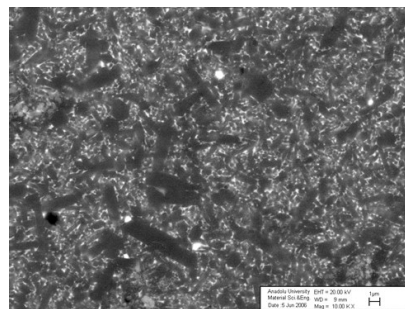
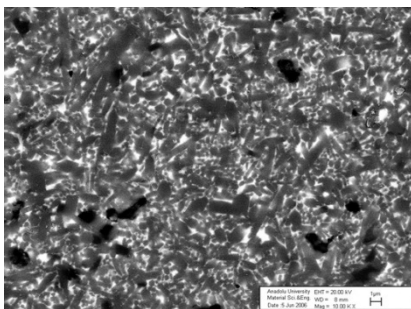
(Cincinnati-USA, 2006) ISAC-3 (Singapore, 2006), CICC-5 (Chang-Sha, Chiny, 2007), 2-ISSNOX (Ise-Shima, Japan 2007), 2 ICC (Verona, 2008), przy czym niektóre z nich były referatami zaproszonymi przez Japońskie (ISAC-3 oraz 2-ISSNOX) lub Chińskie (CICC-5) Towarzystwa Ceramiczne. W ramach tego projektu została też zrealizowana praca doktorska dr inż. M. Mikuśkiewicz (Tańcula). Intensywna działalność publikacyjna z zakresu technologii mechanochemicznej (AMC) oraz aktywny udział w znaczących konferencjach naukowych zwróciły uwagę wydawnictwa Woodhead Publishing Ltd. z Cambridge, które w 2007 r. wystąpiło z propozycją przygotowania monografii na temat specjalnych efektów strukturalnych jakie techniką AMC można uzyskać w różnych materiałach oraz praktycznych efektów nowej technologii [40]. (www.woodheadpublishing.com)



Rys. 5.6. Zmiany powierzchni właściwej prekursora sialonowego w zależności od czasu mielenia w atrytorze (AT), młynku planetarnym o przyspieszeniu 4.2g (PM) oraz młynku o przyspieszeniu 28g (MPL) [36]



Rys. 5.7. Rozmiar krystalitów α -Al₂O₃ i α -Si₃N₄ po mieszaniu na rolkach (RB), mieleniu w atrytorze (AT), młynie planetarnym przyspieszeniu 4.2 g przez 30 min (PM30) i 120 min (PM120) oraz młynie o przyspieszeniu 28g przez 21 min. (MPL21) [36]



Rys. 5.8. Mikrostruktura ceramiki z azotku krzemu spiekanej ciśnieniowo w 1800°C C/30 min/5 bar otrzymanej z prekursora (β -Si₃N₄+Al₂O₃+Y₂O₃) mieszanego (a) lub aktywowanego mechanochemicznie (b)

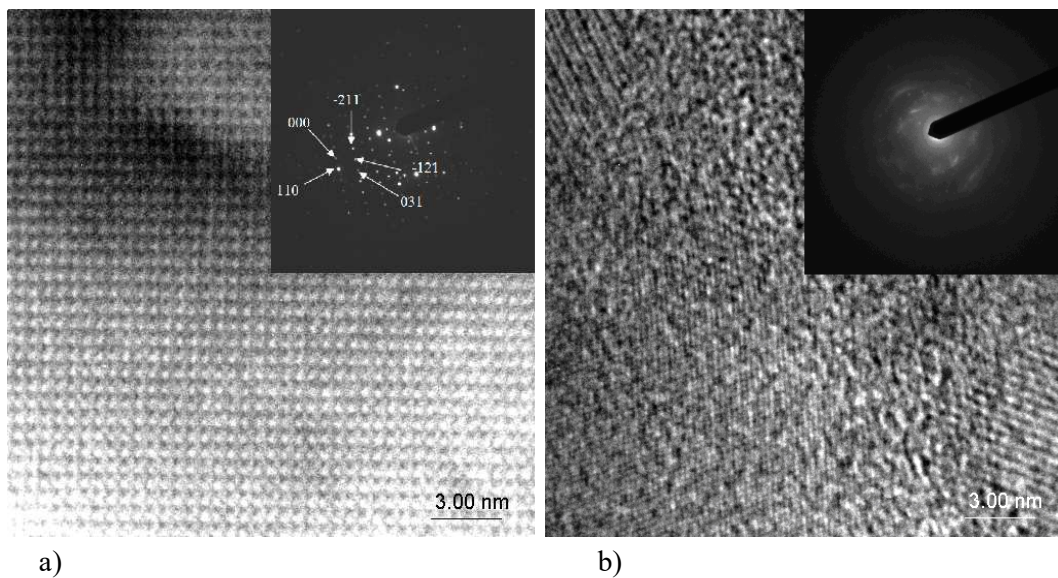


Rys. 5.9. 9 Kongres Chińskiej Ceramiki (CICC), Guilin (Chiny), 2016 r. od lewej prof. J. Partyka, Yan-Chun ZHOU (v-ce president of Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, China); Hua-Tay LIN (Oak Ridge National Laboratory, USA); M. Sopiccka-Lizer, Z. Pędzich (przewodniczący Polskiego Towarzystwa Ceramicznego), J. Szczërba, M. Bućko (Kierownik Katedry Ceramiki i Materiałóv Ogniotrwałych, AGH)

Doświadczenia wyniesione z badań nad procesem AMC zainspirowały naszą grupę do zastosowania tej techniki do spiekania reakcyjnego ceramiki granatu itrowo-glinowego $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ (YAG). Problemy przy otrzymywaniu jednofazowej bezporowatej ceramiki YAG wynikają ze ściśle stechiometrycznego składu tego związku, który w praktyce może wykazywać lokalne odstępstwa i w rezultacie obok YAG-u tworzą się pozostałe fazy tego układu, czyli jednoskośny $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) lub perowskitowy YAlO_3 (YAP). Obecność faz domieszkowych w polikrystalicznej ceramice granatu YAG ma zasadnicze znaczenie dla jej trwałości, ponieważ fazy YAM i YAP różnią się między sobą gęstością, co może prowadzić do lokalnego spękania tej ceramiki. z drugiej strony wiadomo, że synteza YAG-u z mieszaniny proszków tlenku glinu i itru odbywa się na drodze dyfuzji małych kationóv Al^{3+} do dużych kationóv itrowych, stąd homogenizacja obu proszków ma fundamentalne znaczenie dla reakcyjnego spiekania ceramiki granatu. Aktywacja mechanochemiczna może pomóc w tworzeniu ogniw/par reakcyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$, tym bardziej, że z wynikóv badań nad aktywacją prekursora sialonowego wynikała duża podatność obu proszków na odkształcenia i amorfizację (Rys. 5.10). Badania przeprowadzone przez D. Michalika

w ramach jego pracy doktorskiej (promotor J. Plewa) [61] w pełni potwierdziły przyjęte założenia i czysty proszek YAG-u otrzymano po wygrzewaniu aktywowanego prekursora w temperaturze 1300°C [62]. Co więcej, stosując te samą technikę AMC otrzymano domieszkowaną przeświecającą polikrystaliczną ceramikę YAG:Ce⁴⁺ [63] jako jedną z pierwszych opublikowanych w światowej literaturze.

Światowym prekursorem badań nad wykorzystaniem sialonów i tlenoazotków jako sieci macierzystej dla materiałów luminescencyjnych był dr H.T. Hintzen z TUE z grupy prof. R. Metselaara, z którym współpracowałam od 1991 r. Korzyści wynikające z zastępowania tlenków przez azotki do tworzenia sieci macierzystej przedstawione są na Rys. 5.11.

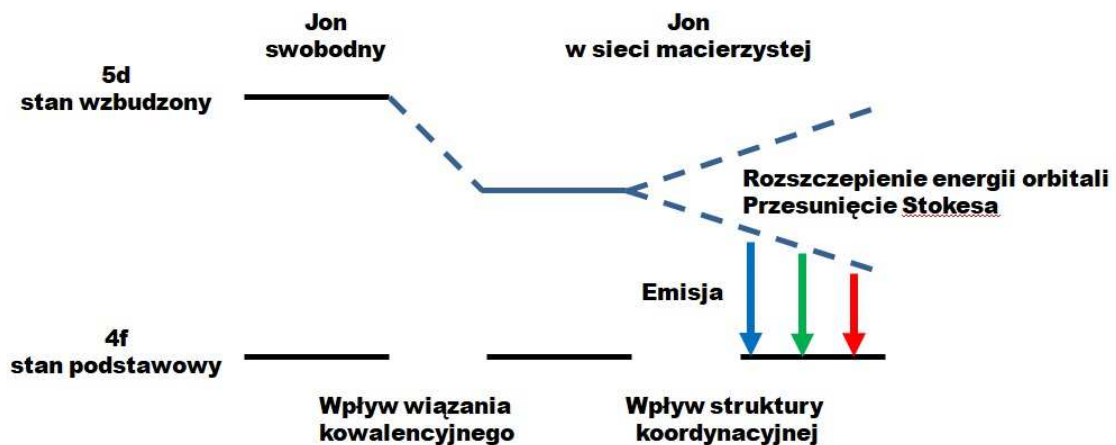


Rys. 5.10. Obrazy HR-TEM struktury krystalicznej cząstek Y₂O₃ przed (a) i po (b) mieleniu wysokoenergetycznym; stopień zaburzenia struktury krystalicznej po mieleniu jest bliski amorficznej

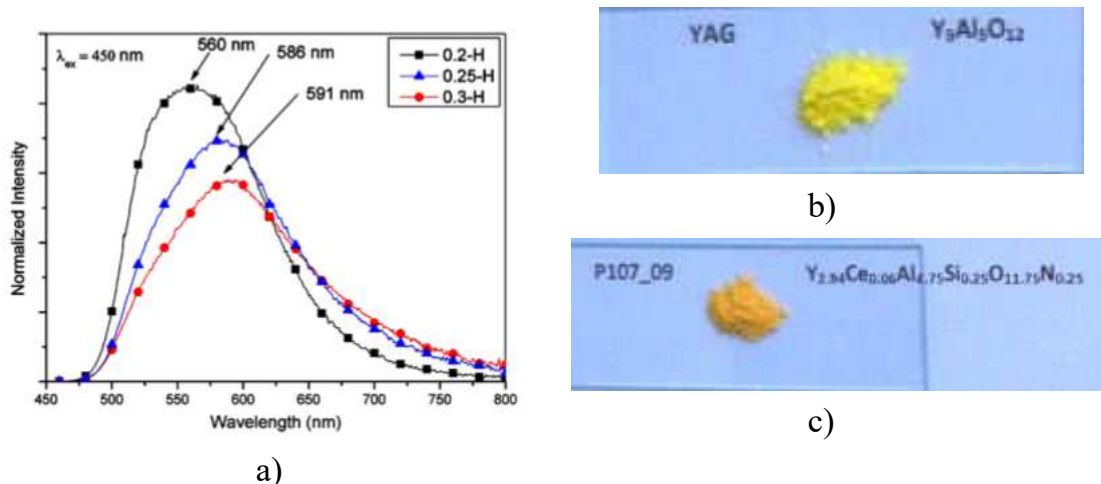
Szerokość przerwy energetycznej między pasmem walencyjnym anionu a pasmem przewodnictwa kationu zmniejsza się na skutek wprowadzenia azotu w miejsce tlenu ponieważ orbital N 2*p* ma wyższą energię potencjalną niż orbital o 2*p*. Ponadto azot ma niższą wartość elektroujemności niż tlen, wyższą polaryzowalność, czyli tworzy związki o bardziej kowalencyjnym charakterze. Ponadto azot ma wyższy ładunek formalny niż tlen, a zatem wzrasta wytrzymałość pola krystalicznego. w rezultacie te efekty mogą zredukować energie orbitali 5*d* jonów metali ziem rzadkich domieszkowanych do tlenoazotków i tym samym przesunąć widma wzbudzenia i emisji w szerokim zakresie. Tym samym właściwości luminescencyjne tlenoazotków będą zależały w dużej mierze od stosunku tlenu do azotu w danym materiale.

Pomysł domieszkowania azotem luminoforu YAG:Ce³⁺ celem uzyskania przesunięcia długości fali emitowanego promieniowania luminoforu w kierunku

wyższych długości fali, co pozwoli na zmianę charakterystyki optycznej białej diody LED zbudowanej z niebieskiej diody GaN i luminoforu YAG:Ce konwertującego promieniowanie niebieskie jest autorstwa J. Plewy z FH-Muenster, ale praktyczne wykonanie tego pomysłu okazało się dużo trudniejsze. Postanowiłam wykorzystać swoje doświadczenia z tworzenia roztworów stałych w układach Me-Si-Al-O-N do modyfikowania składu granatu YAG:Ce³⁺ przez podstawienia Si-N w miejsce Al-O metodą AMC i uzyskaliśmy dofinansowanie tego projektu z MNiSW [64].



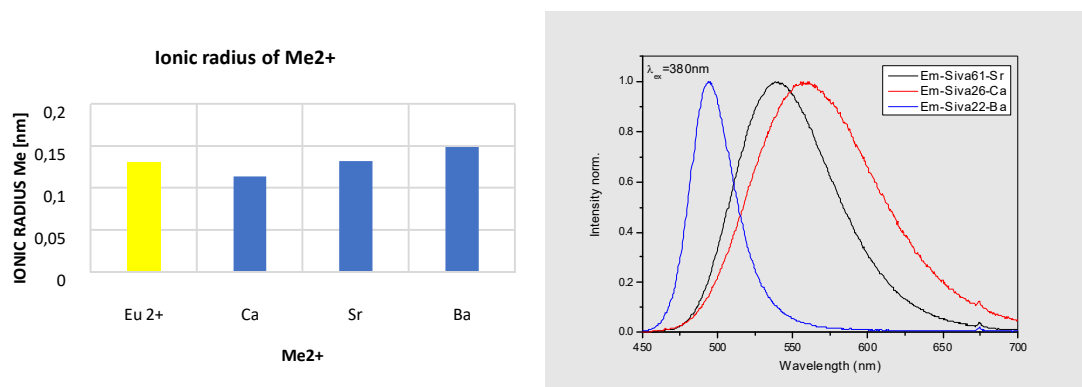
Rys. 5.11 Schemat poziomów energetycznych Ce³⁺/Eu²⁺



Rys. 5.12. Widma emisji ($\lambda_{exc.} = 450\text{nm}$) proszku YAG:Ce³⁺ domieszkowanego (Si,N) o nominalnym składzie $Y_{2,94}Ce_{0,06}Al_{(5-x)}Si_xO_{(12-x)}N_x$ dla $x=0.2-0.3$ (a) [65]; proszek niedomieszkowanego YAG:Ce³⁺ (b) i domieszkowanego (Si,N) (c)

Otrzymane wyniki potwierdziły tezę, albowiem uzyskano przesunięcie emisji od światła żółtego (540 nm) do pomarańczowego (około 600 nm) – Rys. 5.12. Prezentacja tych wyników na specjalistycznej konferencji 3rd International Conference on SiAlONs

and Non-oxides, Cappadocia (TR) (2010) oraz szeroko cytowana publikacja [65] otworzyły drogę do uznania naszych wyników badań w obszarze tlenoazotkowych luminoforów stosowanych w białych diodach, wchodzących wówczas na rynek oświetlenia ogólnego.



Rys. 5.13. Wielkość promieni jonowym wybranych kationów oraz widma emisji ($\lambda_{exc}=380$ nm) dla $Me_{0.98}Eu_{0.02}Si_2O_2N_2$ dla $Me=Ca, Sr, Ba$

Naturalną kolejną rzeczą było podjęcie prac badawczych nad otrzymywaniem Ca- α -sialonu domieszkowanego europem ze względu na dużą ilość stopni swobody w manipulowaniu składem roztworu stałego tego sialonu i tym samym zmianę długości fali emitowanego promieniowania przez zmianę stosunku tlenu do azotu. Finansowanie tego projektu z NCN pozyskał T. Pawlik, który zdobył ogromne doświadczenie przy syntezie sialonu wspomaganą aktywacją mechanochemiczną podczas pracy doktorskiej i późniejszych projektów. Wyniki projektu zostały opublikowane w postaci szeregu wartościowych artykułów [66-70].

Uzyskane doświadczenie w zakresie otrzymywania tlenoazotkowych luminoforów zostało nagrodzone kolejnym projektem z konkursu NCBR w zakresie tak poszukiwania nowych luminoforów jak i rozszerzenia skali produkcyjnej [71]. Najbardziej obiecującym kierunkiem badań okazały się luminofory typu $MeSi_2O_2N_2$, gdzie $Me=Sr, Ca, Ba$, aktywowanych Eu^{2+} . Okazało się, że zmiany stosunku zawartości tlenu do azotu wywołują inne skutki w zakresie charakterystyki emitowanego światła, niż miało to miejsce w sialonach. Przede wszystkim te materiały niechętnie tworzą roztwory stałe, a struktura warstwowa składa się ze sztywnych warstw tetraedrów krzemozotowych, pomiędzy którymi umieszczone są jony metalu Me^{2+} , koordynowane w większości przez aniony tlenowe. Zmiana wielkości kationów Me^{2+} i ich podobieństwa do kationu Eu^{2+} decyduje o wielkości liczby koordynacyjnej anionów oraz stosunku ilości azotu do tlenu w warstwie metalowej między tetraedrami $[SiN_4]$. Taka struktura decyduje o tym, że przesunięcie emisji promieniowania zależy

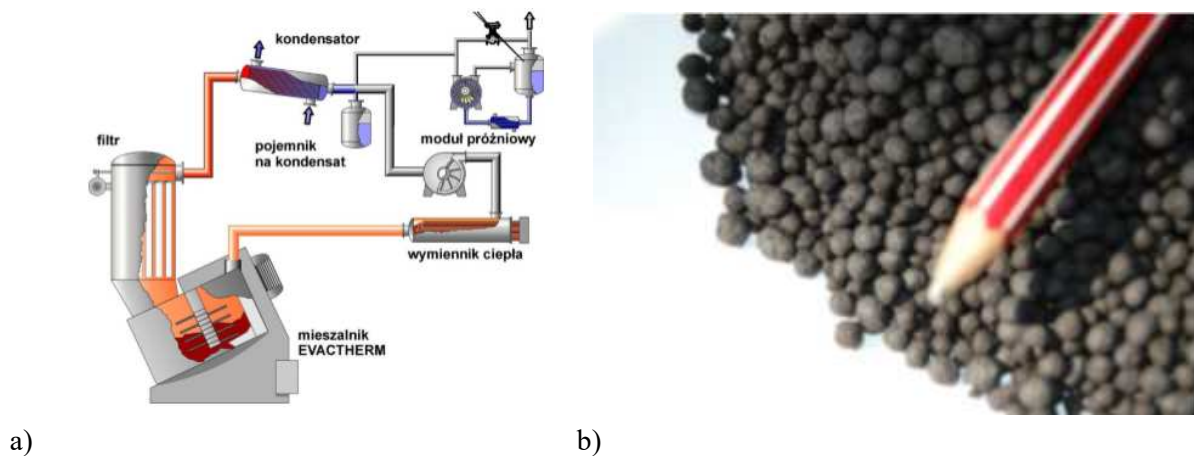
od wielkości kationu Me^{2+} , a nie zależy od stosunku ilości azotu do tlenu (Rys. 5.13). Dalsze możliwości zmiany maksimum emisji daje współdomieszkowanie metalami na pozycji Me^{2+} . Natomiast dla danego kationu Me^{2+} położenie maksimum emisji pozostaje praktycznie bez zmian dla różnych zawartości tlenu, o ile materiał jest jednofazowy. Część wyników projektu została już opublikowana [72-74].

Istotnym osiągnięciem tego projektu jest wykrycie, że w otrzymanym materiale mogą występować dwie fazy: trójskośny $SrSi_2O_2N_2$ oraz heksagonalny $Sr_3Si_6O_9N_4$ o tym samym stosunku Si/Sr, ale różnym stosunku O/N. Ze względu na opisaną wcześniej strukturę energia emitowanego światła jest taka sama dla obu związków. z bliżej nieznanego powodu, prawdopodobnie transferu energii, kilkuprocentowy udział heksagonalnej fazy bogatej w tlen zwiększa wydajność kwantową luminoforu $SrSi_2O_2N_2$ co najmniej dwukrotnie w porównaniu do czystego fazowo materiału zawierającego fazę trójskośną. Co więcej, taki luminofor wykazuje opóźnioną luminescencję (afterglow) w zakresie kilkunastu minut. Te interesujące wyniki zostały zgłoszone do ochrony patentowej i obecnie trwają prace nad publikacją kolejnych wyników.

W realizację projektu został zaangażowany duży zespół z Politechniki Śląskiej i Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracami zespołu UG kierował prof. Marek Grinberg, a z Politechniki Śląskiej w zakresie otrzymywania luminoforów tlenoazotkowych kierował D. Michalik, który współpracował aktywnie ze studentami kierunku Inżynieria Materiałowa. Na przestrzeni czterech lat byli to studenci, którzy realizowali prace inżynierskie lub magisterskie. Wśród nich należałoby wymienić następujące osoby: Katarzyna Rębisz, Krzysztof Strzech, Małgorzata Falewicz, Paweł Krzywda, Aleksandra Miczek, Katarzyna Kołdon, Kamil Zieliński, Grzegorz Porwoł, Krzysztof Pęczak, Adam Sekuła, Aleksandra Buczek, Krzysztof Pęczak. Doktorantka Barbara Adamczyk zrealizowała swoją pracę doktorską w zakresie wpływu topników na syntezę i właściwości luminoforów $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$, uzyskała grant Amerykańskiego Towarzystwa Ceramicznego na prezentację swoich wyników na konferencji na Florydzie (2015), uzyskała nominację Polskiego Towarzystwa Ceramicznego do udziału w konkursie studenckich referatów na Konferencji Europejskiego Towarzystwa Ceramicznego (ECERS 2017, Budapeszt) oraz prezentowała swoje wyniki na konferencjach ICC6 (6th international Congress on Ceramics, Drezno 2016) i ISSNOX9 (International Symposium on Nitrides and Related Materials, Sapporo 2017). z kolei T. Pawlik pokierował pracami, które umożliwiły syntezę 300 g wybranego luminoforu w warunkach półtechnicznych, w jednej kampanii, o powtarzalnych i ujednorodnionych właściwościach optycznych. Wyniki są gotowe do sprzedaży licencji.

5.3. Zastosowanie procesów ceramicznych w utylizacji odpadów

Badania nad utylizacją odpadów mineralnych były domeną grupy ceramicznej kierowanej przez S. Serkowskiego. Osią tych badań było wykorzystanie intensywnego mieszalnika do przerobu odpadów mineralnych do postaci umożliwiającej ich wykorzystanie w dalszej produkcji. Intensywny mieszalnik z obrotową, pochyloną misą dzięki wysokiej energii mieszania nawet do 20 kW/100 kg, dużych szybkościach przemieszczania mieszanego materiału dochodzących do 30 m/s stwarza zupełnie nowe możliwości w procesach granulacji materiałów o różnej konsystencji i specyficznych właściwościach.



Rys. 5.14. Schemat urządzenia EVACTHERM (a) i granulat z sadzy poreakcyjnej o średnicy granul 2-4 mm i ciężarze nasypowym 880 kg/m³ (b)

Szczególnie interesujące zastosowanie intensywnego mieszalnika miało miejsce w rezultacie kolejnych projektów i wdrożeń:

- Technologie stabilizacji i zestalania odpadów niebezpiecznych opierają się na procesach ograniczenia rozpuszczalności zawartych w odpadzie kationów i anionów oraz jednoczesnym przekształcaniu odpadu (najczęściej szlamów) w materiał o określonych właściwościach mechanicznych i odpornościowych. w projekcie stabilizacji odpadów ze składowiska po nieistniejących już Z.Ch. „Tarnowskie Góry” jako dodatek stabilizujący i zestalający zastosowano produkt uzyskiwany z lotnych popiołów w elektrowniach o nazwie handlowej DISPERGAT. w rezultacie uzyskano wysoką skuteczność stabilizacji jonów siarczanowych, boru i arsenu jako efekt synergii procesów chemicznych oraz zwartości mikrostruktury granulek. Zastosowanie popiołów elektrownianych do otrzymywania spoiwa było również przedmiotem pracy doktorskiej M. Hordyńskiej [75].

- Granulacja materiałów o wysokiej porowatości lub bardzo niskiej gęstości nasypowej. Droбноziarniste materiały lekkie (o wysokiej porowatości) wykazują ekstremalnie niskie gęstości nasypowe, co powoduje określone problemy w transporcie, składowaniu i późniejszym dozowaniu do kolejnych faz przerobu. Takim materiałem są na przykład drobne frakcje ekspandowanego perlitu lub sadza. Granulacja drobnych frakcji porowatego perlitu 0-1 mm jest praktycznie niemożliwa w otwartych urządzeniach typu granulatory talerzowe lub bębnowe z uwagi na wysokie pylenie i konieczny dodatek dużej ilości wody. w mieszalniku intensywnym bardzo kruche ziarna ekspandowanego perlitu ulegają rozdrobnieniu i zwiększa się ilość frakcji poniżej 0,1 mm, korzystnej dla procesu granulacji. Hermetyczność urządzenia eliminuje zagrożenia wynikające z wtórnego pylenia w początkowym etapie granulacji. z kolei sadza poreakcyjna, która jest produktem pirolitycznej metody utylizacji złomu elektronicznego lub też procesów zgazowania odpadów biologicznych, jest materiałem, który ekstremalnie niski ciężar nasypowy zawdzięcza tworzeniu się bardzo luźnych agregatów mikrocząsteczek tworzących się z fazy gazowej. w efekcie tworzy się bardzo lekki materiał o gęstości 90-100 kg/m³, który jest unoszony przy najlżejszym powiewie powietrza. Ze względu na zawartość w niej pewnych ilości metali szlachetnych sadza powinna być zawracana do pieca plazmowego, w którym będzie ponownie przetopiona. w tym celu konieczna jest granulacja w urządzeniu o wysokiej szczelności i filtracji. w intensywnym mieszalniku energia zderzeń aglomeratów sadzy z łopatkami wirnika niszczy je całkowicie i w ten sposób uzyskano granulaty o uziarnieniu 2-4 mm i ciężarze nasypowym prawie 10-krotnie wyższym niż materiał wyjściowy (Rys. 5.14b).
- Granulacja próżniowa polega na połączeniu kilku operacji technologicznych: intensywnego suszenia szlamu (np. zawiesina z proszku poddawanego granulacji), granulacji zagęszczonej zawiesiny oraz zagęszczaniu granulek w wyniku działań mechanicznych i ciągłego usuwania wilgoci. System efektywnego nagrzewania materiału przegrzaną parą wodną pozwala granulować masy o wysokiej wilgotności przy czym zużycie energii na proces suszenia jest wielokrotnie niższe niż w suszarniach rozpyłowych. Efekt ten uzyskuje się dzięki obniżeniu ciśnienia, bezpośredniemu nagrzewaniu przegrzaną parą wodną suszonego materiału utrzymywanego w stanie zbliżonym do złoża fluidalnego – co zapewnia maksymalne rozwinięcie powierzchni wymiany ciepła i parowania – oraz wykorzystaniu efektu

raptownego obniżenia ciśnienia pod koniec procesu do usunięcia resztek wilgoci z jednoczesnym efektem schłodzenia granulatu [76]. Opisaną technologię zastosowano do otrzymywania granulatu ZrO_2 z którego formuje się wkłady do wylewów ogniotrwałych stosowanych w instalacji ciągłego odlewania stali. Element ten pracujący w kontakcie z przepływającym strumieniem ciekłej stali musi wykazywać się możliwie najwyższą odpornością na wysokotemperaturową erozję i jego żywotność mierzy się ilością godzin nieprzerwanej pracy do czasu rozkalibrowania się otworu wylewowego. Zastosowanie granulacji próżniowej pozwoliło uzyskać produkt, który po prasowaniu na zimno osiągał wartość 88 % gęstości teoretycznej, podczas gdy dotychczasowe prasowanie proszku pozwalało na uzyskanie zaledwie 65 % wartości teoretycznej [77-80]. Podobne rezultaty osiągnięto dla próżniowej granulacji tlenku glinu [81], ale interesującym zjawiskiem było zachowanie w mikrostrukturze materiału śladów granic granul po spiekaniu.

- Mikrogranulacja to termin zastrzeżony do wytwarzania granulatów o wielkości granulek poniżej 1 mm. Duże szybkości przemieszczania materiału w obrębie wirnika intensywnego mieszalnika umożliwiają uzyskiwanie również mikrogranulek. Stosowanie specjalnych wirników wspomaga ten proces i w warunkach przemysłowych uzyskiwanie granulatów w zakresie wielkości 0,1 do 0,7 mm jest osiągalne. Te zakresy uziarnienia granulek są np. pożądane w produkcji proppantów i granulatów do formowania ciśnieniowego wyrobów ceramicznych [82]. w realizowanym projekcie zastosowano mikrogranulację do przygotowania wsadu do procesu zawiesinowego w produkcji miedzi w miejsce technologii prażenia utleniającego koncentratów, gdzie następuje częściowe utlenienie siarczków miedzi. Przy mikrogranulacji koncentratów miedzi uzyskuje się sypki granulaty o wilgotności 8-10%. Obecność wody kompensuje ciepło wytwarzane w procesie spalania się węgla organicznego i tym samym obniża temperaturę spalania utleniającego siarczków miedzi, co korzystnie wpływa na skład miedzi blister oraz wydajność procesu.
- Inne zastosowania intensywnego mieszalnika zostały sprawdzone w technologii recyklingu mułków zgorzelinowych [83], formowania materiałów ogniotrwałych o zadanej porowatości [84] lub przygotowania energooszczędnych granulatów do formowania płytek ceramicznych [85].

W grupie M. Sopickej-Lizer realizowano również projekt finansowany z konkursu GEKON (2014-2017), którego celem było zagospodarowanie szkła klejonego z przednich szyb samochodowych, zanieczyszczonych folią PVB i niezdatnych do

wykorzystania jako gospodarcza stłuczka szklana [86]. Beneficjentem projektu była firma KAPADORA, która zajmuje się przetwórstwem odpadów uciążliwych i niebezpiecznych. w projekcie opracowano technologię granulacji wysokotemperaturowej z wykorzystaniem mielonego szkła z szyb samochodowych, odpadów pokopalnianych w postaci łupków węglowych i popiołów elektrownianych lub odpadów z produkcji pasty do zębów [87]. Produktem technologii są porowate ceramiczne granule przeznaczone dla ceramiki budowlanej, substytutu kruszyw drogowych lub w ogrodnictwie. Autorem technologii jest T. Pawlik, który w realizacji projektu współpracował ze studentami WIMiM: Jakub Smoleń, M. Wilkołek i Marcin Godzierz, studentka ERASMUSA G. Torun, współautorami publikacji, a także mieli okazję prezentować swoje wyniki na konferencjach międzynarodowych [88-89]. Najbliższy czas pokaże, czy firma Kapadora będzie w stanie wdrożyć opracowaną technologię.

5.4. Podsumowanie

Pół wieku działalności grupy ceramicznej doprowadziło do powstania prężnego zakładu, aktywnego w pozyskiwaniu projektów, publikującego w dobrych czasopismach z listy JCR, wyposażonego w ciekawe urządzenia technologiczne tak do przerobu surowców wtórnych jak i do produkcji ceramiki nie tlenkowej funkcjonalnej i inżynierskiej, dysponującego aparaturą pomiarową do charakteryzacji proszków, własności fizyko-chemicznych, strukturalnych i funkcjonalnych, znanego w Polsce i Europie, atrakcyjnego dla studentów i doktorantów. Studenci i doktoranci, którzy uczestniczyli w projektach, referowali wyniki swoich prac w gronie europejskich partnerów, wygłaszali referaty na konferencjach międzynarodowych zdobywali taką wiedzę i umiejętności, że potem wygrywali staże w dużych firmach posiadających zaplecze badawcze, w tym nawet staż w Japonii, zdobywali ciekawą pracę. Jeden z dyplomowanych doktorów, J. Korol uzyskał już stopień doktora habilitowanego i od 2018 r. jest zatrudniony na stanowisku profesora nadzwyczajnego w GIG-u.

Trzeba jednak zauważyć, że jubileusz 50-lecia Wydziału Inżynierii Materiałowej zamknął też pewną epokę: śmierć profesora S. Serkowskiego (2016), przejście na emeryturę prof. M. Sopickiej-Lizer (2018) i prof. M. Żelechowera (2018), który też od pewnego czasu współtworzył grupę ceramiczną, brak zatrudnienia dr D. Michalika zmienia skład osobowy i obszar badawczy. Nowy Zakład Ceramiki, Kompozytów i Technologii Odlewniczych kierowany przez dr hab. Inż. Grzegorza Moskala, prof.

Politechniki Śląskiej, rozpoczął w 2016 r. nowy rozdział w działalności grupy ceramicznej. Życzymy mu powodzenia.

Posłowie

Opracowany tekst dotyczy zdarzeń i osób na przestrzeni niemal 50 lat. W tym czasie zmieniały się komórki organizacyjne Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, w tym także nazwa wydziału. Opisywana grupa ceramiczna działała w różnych zespołach, często we współpracy z innymi grupami, na przykład z grupą kompozytów lub bez niej. Autorka uznała, że szczegółowe przypisywanie okresu działalności „grupy ceramicznej” do określonego zakładu, laboratorium, katedry czy instytutu, wymienianie składu osobowego danej jednostki zgubiłoby w szczegółach sens opowieści o tej samej grupie ludzi, którzy podejmowali prace naukowo-badawcze w zakresie materiałów ceramicznych. Dlatego wybrano formułę „grupy ceramicznej” dla opisu ich działań. Po drugie jest rzeczą oczywistą, że na przestrzeni opisywanych lat uczestnicy „grupy ceramicznej” podnosili swoje kwalifikacje, zdobywali kolejne stopnie naukowe i tytuły. Z tego powodu zrezygnowano z „tytułomanii” pozostawiając nazwiska bez aktualnego tytułu. W niektórych przypadkach nazwiska są opatrzone tytułem profesora i dotyczy to tych osób, które w momencie pojawiania się na scenie grupy ceramicznej ten tytuł już posiadały.

Bibliografia

1. Pawłowski S., Sopicka-Lizer M., Chruszczyk M.: Przyczynek do badań dewitryfikacji i struktury włókien kaolinowych pod wpływem działania niektórych modyfikatorów. *Materiały Ogniotrwałe*, nr 6, (1976), s.121-124
2. Pawłowski S., Serkowski S., Sopicka-Lizer M.: Adhezyjne powłoki ogniotrwałe na wiązaniu fosforanowym podwyższające własności użytkowe tworzyw ogniotrwałych, *Ceramika*, nr 28, (1978), s. 127-130
3. Pawłowski S., Sopicka-Lizer M., Serkowski S., Fołek S.: Samopęczniejąca powłoka ognioochronna na konstrukcje stalowe, *Zeszyty Naukowe Pol. Śl., seria Hutnictwo*, z.19, (1979), s. 175-181
4. Pawłowski S., Serkowski S., Sopicka-Lizer M., Piesiur E.: Mikrosfery; podstawowe własności, powstawanie i możliwość zastosowania w produkcji tworzyw termoizolacyjnych. *Mat. Konf. Materiały na Urządzenia Energetyczne*

- i Technologiczne pracujące w Podwyższonych temperaturach, MR-I-22, Katowice-Kozubnik, v.1, (1980), s. 454-461
5. Pawłowski S., Sopicka-Lizer M.: Wlianie okisłov Cr₂O₃, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃ na process devitryfikacji kaolinovych volokon. Mat. Konf. VI Konferencja o Ziaromaterialoch, Koszyce, v. III, (1978), s. 196-212
 6. Sopicka-Lizer M., Gruszczyńska B.: The applicability of aluminasilicate fibers for armying of refractory monolithic walls” Mat. Konf. VII Conference on Refractories, Brno, (1981), s. 60-71
 7. Masa magnezytowa, patent nr 98 478 z dn. 10.01.1979 r.
 8. Sposób otrzymywania tworzywa korundowo-grafitowego, patent nr 112 703 z dn. 16.09. 1982 r.
 9. Środek do wytwarzania powłok ognioochronnych samopęczniających i sposób otrzymywania środka do wytwarzania powłok ognioochronnych samopęczniających, patent nr 114 868 z dn. 29.10.1982 r.
 10. Sopicka-Lizer M. Pawłowski S.: The applicability of DTA for the study of crystallization process of ceramic fibers”, *Thermochimica Acta*, 38, (1980), s.293-297
 11. Hillert M., Jonsson S., Sundman B.: Thermodynamic calculation of the Si-N-O system. *Z. Metallkd.*, 83 (9) (1992) s. 648-54
 12. Fegley M.B. The thermodynamic properties of silicon oxynitride, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1982), C124-126
 13. Sopicka-Lizer M.: Ceramika sialonowa z proszku otrzymwanego karbotermicznie -fizykochemiczne podstawy wytwarzania i własności. *Wyd. Pol. Śląskiej, Hutnictwo*, z.55, Gliwice 2000, str.47
 14. Sopicka-Lizer M.: The applicability of DTA to the study of ceramic fibers, *Thermochimica Acta*, nr 93, (1985), s. 585-588
 15. Sopicka-Lizer M., Pawłowski S.: The study of thermal behaviour of alumina fibres precursor, *Materials Science Monographs*, v.38c, *Wyd. Elsevier Sci. Publ., B.V. Amsterdam* (1987), s.2327-35
 16. Sopicka-Lizer M.: Thermal decomposition of aluminium hydroxychloride” 1st ECERS, Ed. G.de With, R. Metselaar, R. Terpstra, *Elsevier Appl. Sci., Amsterdam*, 1, (1989), s. 1609-1613
 17. Sopicka-Lizer M., Pawłowski S.: Alkali resistant wollastonite fibres for cement bonded materials” *Ceramica Acta*, 3, (6) (1991), s.39-45
 18. Włókna glinokrzemianowe patent nr 127 522 z dn. 12.11.1986 r.

19. Włókna mineralne alkaloodporne i sposób wytwarzania włókien mineralnych, alkaloodpornych” patent nr 158 273 z dn. 26.03.1993 r.
20. Pawłowski S., Serkowski S., Sopicka-Lizer M.: Opracowanie technologii, zaprojektowanie, budowa i uruchomienie doświadczalnej linii wytwarzania włókien na bazie tlenku glin, przeznaczonych do izolacji cieplnej w temperaturze 1600 °C. CPBR 2.4, a 383, zad.2, 1986-1989 r.
21. Pawłowski S., Serkowski S., Sopicka-Lizer M.: Włókna z tlenku glinu otrzymywane metodą dwustopniowego rozwłókniania octano-mrówczanu glinu” Materiały Ogniotrwałe, nr 5-6 (1984), s. 131-135
22. Pawłowski S., Serkowski S., Sopicka-Lizer M., Woynarski M.: Wysokoogniotrwałe włókna glinokrzemianowe dla izolacji termicznej i do zbrojenia stopów metali, Inżynieria Materiałowa, nr 2, (1989), s. 64-67
23. Sopicka-Lizer M., Pawłowski S.: The study of thermal behaviour of alumina fibres precursor”, Materials Science Monographs, 38c, Wyd. Elsevier Sci. Publ., B.V. Amsterdam (1987), s.2327-35
24. Pawłowski S., Sopicka-Lizer M., Serkowski S.: The properties of alumina polycrystalline fibers. Mat. Konf. VIII Conference on Refractory Concrete, Bratislava, (1983)
25. Pawłowski S., Sopicka-Lizer M., Serkowski S.: The investigations on forming of polycrystalline alumina-spinel fibres, Mat. Konf. VIII Conference on Refractories, Karlove Vary, (1984)
26. TEMPUS IMG-PLT-0166-90, indywidualny.: Karbotermiczne uzyskiwanie sialonu z mieszaniny nanoproszków glinokrzemianowych. TUE, Eindhoven, 1991
27. Sopicka-Lizer M., Winiarska-Uhlig K., Włodek, T., Braciszewicz, M., Bourdin E., Duhoux B.: Reaction bonded X-sialon-mullite ceramics – the influence of attrition milling on nitridation” Inżynieria Materiałowa, 22 (5) (2001) s.861-4
28. De Graaf D., Braciszewicz M., Hintzen H.T., Sopicka-Lizer M., de With G.: The influence of the composition on (the load dependence of) the microhardness of Y-Si-Al-O-N glasses as measured by Vickers indentation“ J. Mater Sci, 39 (6) (2004) s.2145-2149
29. EUR 19039 EN.: Oxidation Round-Robin (Monolithic Technical Ceramics), Petten, 2000 r.
30. NMP-2-CT-2004-505885, „Superhigh energy milling in the production of hard alloys, ceramics and composite materials” Sopicka-Lizer M. kier. zespołu polskiego w projekcie UE, 6 Program Ramowy, 2004-2007 r

31. ERA-NET MATERA/HPE/2217.: Nanostructured composite materials and reinforced ductile iron for high wear application, koordynator konsorcjum, 2011-2014
32. Sopicka-Lizer M., Metselaar R., Terpstra R.: Carbothermal production of β' -sialon from alumina, silica and carbon mixture”, *J. Mat. Sci.*, 30 (1995), s. 6363-6369
33. Sopicka-Lizer M., Metselaar R.: Development of the phase composition in the carbothermally derived β -sialon ceramics”, *Inżynieria Materiałowa*, 19 (4) (1998) s. 735-38
34. Sopicka-Lizer M.: Ceramika sialonowa.: właściwości i perspektywy rozwoju. *Inżynieria Materiałowa*, 20 (3-4) (1999) s.167-177
35. Włodek T., Sopicka-Lizer M., Gocmez H., Duran C.: Influence of the milling environment on the reaction progress in the Si-Al₂O₃ system” *J. Ceram. Soc.* 27 (2007) s. 739-742
36. Sopicka-Lizer M., Tańcula M., Włodek T., Rodak K., Hüller M., Kochnev V., Fokina E.: The effect of mechanical activation on the properties of β -sialon precursor. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) s. 279-288
37. Michalik D., Valle, N., Guillot J., Pawlik T., Sopicka-Lizer M., Witkowska A., Myalski J.: Preparation and characterization of Al-Si₃N₄ composite particles. *Solid State Phenomena*, 197 (2013) s. 155-161
38. 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) s.291-300
39. Hekner B. , Myalski J., Pawlik T., Sopicka-Lizer M.: Effect of Carbon in Fabrication Al-SiC Nanocomposites for Tribological Application, *Materials*, 10, (2017) s. 679-694
40. Sopicka-Lizer (Red.): High-energy ball milling. Mechanochemical processing of nanopowders. Wyd. Woodhead Publishing Ltd., 2010; ISBN.: 978-1-84569-531-6 (www.woodheadpublishing.com)
41. Sopicka-Lizer M.: Ceramika Tlenoazotkowa, monografia, Wyd. Pol. Śl. Gliwice, 2011
42. Serkowski S., Pawłowski S.: Materiały ogniotrwałe w metalurgii, Cz.I i II, Wyd. Politechniki Śląskiej, 1995 r.
43. Marchand R., Laurent Y., Guyader J., L'Haridon ., Verdier P.: Nitrides and Oxynitrides.: Preparation, Crystal Chemistry and Properties, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 8, (1991) s. 197–213

44. Sopicka-Lizer M.: Karbotermiczne otrzymywanie β -sialonu z nanoproszków substratów tlenkowych. *Materiały Ogniotrwałe*, nr 3 (1994) s. 76-82
45. Sopicka-Lizer M.: Badania wpływu Y_2O_3 na stabilność wysokotemperaturową β -sialonu pochodzącego z redukcji karbotermicznej” *Szkło i Ceramika*, 49 (2) (1998) s.12-19
46. Sopicka-Lizer M., Serkowski S.: Carbothermal reduction and nitridation as production method of β -sialon. *Bull. Polish Acad. Sci., Tech. Sci.* 47 (4) (1999) s.423-439
47. Sopicka-Lizer M.: Popioły śląskich elektrowni jako źródło sialonu – właściwości popiołów i ich wpływ na skład fazowy produktu redukcji karbotermicznej, *Inżynieria Materiałowa*, nr 3 (2002) s. 113-121,
48. Projekt 7 T08D 036 17 „Wykorzystanie pyłów i popiołów lotnych do produkcji ceramiki sialonowej”, 1999-2001r.,
49. Sopicka-Lizer M., Pawlik T.: Influence of process parameters on the phase composition of sialon ceramics from Polish fly ash” *Key Engineering Materials*, v. 264-268 (2004) s. 1005-1008,
50. Sopicka-Lizer M., Pawlik T., Roskosz S.: Określenie wpływu parametrów mikrostruktury na własności mechaniczne ceramiki α/β -sialonowej z popiołów lotnych, *Ceramika-Ceramics, Polish Ceramic Bulletin*, 88 (2005) s.191-202
51. de Barbadillo J.I., Froes F.H.: Schwartz R. (redaktorzy): *Mechanical alloying for structural applications*. ASM International, Materials Park, OH (1993)
52. Projekt N N507 373335.: „Nanostrukturalna ceramika na bazie azotku krzemu” 2008-2011
53. Sopicka-Lizer M., Tańcula M., Pawlik T., Kochnev V., Fokina E.: The new top-to-bottom method of sialon precursor preparation by activation in a planetary mill with a high acceleration. *Materials Science Forum* 554 (2007) s.59-64
54. Sopicka-Lizer M., Pawlik T., Włodek T., Tańcula M., Chernik G.: The effect of sialon precursor nanostructurization in a planetary mill on the properties of sintered ceramics”, *Key Engineering Mat.* 352 (2007) s. 179-184
55. Sahin O., Uzun O., Sopicka-Lizer M., Gocmez H., Kölemen U.: Analysis of Load-Penetration Depth Data using Oliver-Pharr and Cheng-Cheng Methods of SiAlON Ceramics, *J. Phys. D.; Appl. Phys.* 41 (2008) s.035305
56. Sahin O., Uzun O., Sopicka-Lizer M., Gocmez H., Kölemen H.: Hardness and Elastic Modulus Calculation of Porous SiAlON Ceramics using Nanoindentation Tests, *J. Eur. Ceram.Soc.*, 28 (2008) s. 1235-1242

57. Sopicka-Lizer M., Pawlik T., Włodek T., Tańcula M.: The phase evolution in the Si₃N₄-AlN system after high-energy mechanical treatment of the precursor powder, *SiAlONs and Non-oxides, Key Engineering Materials*, 403 (2009) s. 7-10
58. Pawlik T., Sopicka-Lizer M., Michalik D., Włodek T.: Characterization of the mechanochemically processed silicon nitride-based powders, *Archives of Metallurgy and Materials*, 56 (4) s.1205-1210
59. Sopicka-Lizer M., Pawlik T.: Application of mechanochemical processing for preparation of Si₃N₄-based powder mixtures. *J. Korean Ceramic Society*, 49 (4), (2012) s.337-341
60. Sopicka-Lizer M., Duran C., Gocmez H., Pawlik T., Mikuskiewicz M., MacKenzie K.: Effect of high energy milling on the formation and properties of sialon ceramics prepared from silicon nitride-aluminium nitride precursors. *Ceram. Intern.* 39 (2013) s.4269-79
61. Michalik D., Sopicka-Lizer M., Plewa J., Pawlik T.: Application of mechanochemical processing to synthesis of YAG:Ce garnet powder, *Archives of Metallurgy and Materials*, 56 (4) s. 1257-1264
62. Michalik D.: Wpływ modyfikacji granatu itrowo-glinowego krzemem i azotem na jego właściwości. Praca doktorska. Promotor: Julian Plewa. Politechnika Śląska, Katowice
63. Michalik D., Sopicka-Lizer M., Pawlik T., Chrapoński J.: Preparation of translucent YAG:Ce ceramics by reaction sintering. *IOP Conf. Series: Mat. Sci.&Eng.*, .35 (2012) s.012018
64. N N507 467737 „Otrzymywanie i właściwości granatu itrowego (YAG) domieszkowanego azotem i cerem”, 2009-2012
65. Sopicka-Lizer M., Michalik D., Plewa J., Juestel D., Winkler W., Pawlik T: The effect of Al-O substitution for Si-N on the luminescence properties of YAG:Ce phosphor, *J. European Ceramic Society*, 32 (7) (2012) s.1383-1387
66. Michalik D., Sopicka-Lizer M., Pawlik T., Lisiecki R: The effect of synthesis parameters on luminescence properties of Ca- α -Sialon:Eu²⁺, *Archives of Metallurgy and Materials*, 58 (4) (2013) s. 1309-1312
67. Pawlik T., Michalik D., Sopicka-Lizer M., Serkowski S: Influence of m and n parameters of Ca- α -sialon:Eu solid solution on phosphor's optical properties, *Advances in Science and Technology* 90 (10) (2014) s. 149-156

68. D. Michalik, T. Pawlik, M. Sopicka-Lizer, R. Lisiecki: Synthesis and optical characterization of M- α -Sialon (M=Ca, Ba, Sr) doped by europium, *Advances in Science and Technology* v. 90 [10] (2014) 141-148
69. Pawlik T., Michalik D., Sopicka-Lizer M., Lisiecki R., Adamczyk M., Pławecki M., Mieszczak Ł., Walerczyk W.: Luminescence properties of the Ca- α -sialon :Eu solid solution. *Optical Materials*, 59 (2016) s.43-48
70. Sopicka-Lizer M., Pawlik T., Michalik D., Lisiecki R.: Engineering of Synthesis of Eu,Ca- α -Sialon Phosphor via the Solid-Liquid Synthesis. *Materials Science Forum*, 904 s.125-129, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.904.125
71. PBS3/A5/48/2015: Otrzymywanie wysokowydajnych tlenoazotkowych luminoforów dla potrzeb przemysłu oświetleniowego, konsorcjum Politechniki Śląskiej i Uniwersytetu Gdańskiego, 2014-2018, koordynator: M. Sopicka-Lizer
72. Adamczyk B.J., Jüstel T., Plewa J., Sopicka-Lizer M., Michalik D.: The influence of Na₂CO₃ flux on photoluminescence properties of SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺ phosphor, *Ceramics International*, 43 (2017) s.12381–12387
73. Michalik D., Pawlik T., Kuklinski B., Lazarowska A., Lesniewski T., Barzowska J., Mahlik S., Grinberg M., Adamczyk B., Pławecki M., Sopicka-Lizer M.: Dopant concentration induced optical changes in Ca,Eu- α -sialon. *Crystals* 7 (2017) s. 342;
74. Pawlik T., Michalik D., Barzowska J., Szczodrowski K., Leśniewski T., Sopicka-Lizer M., Grinberg M.: The influence of synthesis temperature on manufacturing and properties of SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺ powders. *Arch. Metall. Mater.* 62 (2) (2017) s. 687-690,
75. Hordyńska M.: Popioły elektrowniane w procesach stabilizacji odpadów niebezpiecznych. Politechnika Śląska, Katowice, praca doktorska, 2003 r
76. Serkowski S., Müller M.: Vacuum granulation of ceramic powders—Device and ability, *Journal of Materials Processing Technology*, 175 (1–3) (2006) s. 382-386
77. Serkowski S: Projekt celowy 6.T08-2003C/06252
78. Korol J: Kształtowanie mikrostruktury ogniotrwałego tworzywa z gruboziarnistego proszku ZrO₂. Politechnika Śląska, Katowice, praca doktorska, 2009
79. Serkowski S., Korol J.: Mikroporowate ogniotrwałe tworzywo z proszku ZrO₂. *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials*, 61 (4) (2009) s. 238-243

80. Serkowski S., Hessling G.: Energooszczędna technologia przygotowania granulatów ceramicznych. Cz. I – Przemiał i granulacja, *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials*, 63 (2) (2011) s. 266-272
81. Korol J., Serkowski S.: Vacuum granulation of aluminum oxide, 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Berlin, 2007
82. Serkowski S., Korol J.: Ocena środowiskowa technologii wytwarzania proppantu na podstawie analizy LCA – analiza porównawcza, *Szkło i Ceramika*, 65 (5) (2014) s. 12-15
83. Korol J., Serkowski S.: Koncepcja technologii przerobu mułków zgorzelinowych pod kątem ich recyklingu, *Hutnik, Wiadomości Hutnicze* 72 (5), 296-300
84. Wojsa J., Śliwa A., Serkowski S.: Materiały ogniotrwałe o zredukowanych rozmiarach porów, *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials*, 63, (3) (2011) s. 570-573
85. Izak P., Serkowski S.: Energooszczędna technologia przygotowania granulatów ceramicznych. Cz. II – Właściwości granulatu, *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials* 63 (3) (2011) s. 552-557
86. GEKON2/O5/267917/14/2015: „Produkcja lekkich ceramicznych agregatów z materiałów odpadowych – EKOKERAMZYT”, 2015-2017
87. Pawlik T., Michalik D., Sopicka-Lizer M., Godzisz M.: Manufacturing of Light Weight Aggregates from the Local Waste Materials for Application in the Building Concrete. *Mat. Sci. Forum*, 904 (2017), s.174-178
88. Smoleń J., Pawlik T., Sopicka-lizer M., Michalik D.: structure and properties of lightweight ceramic aggregates based on local Silesian waste materials. *Arch. Metall. Mater.* 63 (2018), 3, 1321-1328

List of figures

Fig. 5.1 PhD promotion of researchers from Institute of Materials Engineering, 1980. From left: M. Sopicka-Lizer, E. Hadasik, J. Łaskawiec (#2004), W. Chladek (#2011)

Fig. 5.2 Cooperation of the ceramic group from Silesian University of Technology and FH-Muenster. Upper: after master thesis defence in Steinfurt (21.10.2003); bottom: after dr J. Plewa's lecture on high-temperature ceramic conductors, Katowice, 7.05.2003

Fig. 5.3 The ceramic team working on phosphors (2016); left, 1st row from left: M. Mikuśkiewicz, M. Sopicka-Lizer, K. Rębisz, A. Miczek; 2nd row: D. Michalik, P. Krzywda, T. Pawlik

Fig. 5.4 XRD of the product after 3 hours reduction of fly-ash from the power station of Tychy (upper) and Łagisza (bottom)

Fig. 5.5 The morphology of powder with composition of Ca- α/β -sialon after reduction at 1520 °C. a) α -sialon and β -sialon grains; b) EDS results in the given place; c) Fe(Si) droplet at the top of β -sialon grain

Fig. 5.6 Specific surface area of sialon precursor mixture 1 after milling for various times in different mills with various centrifugal factors. Key: (■) MPL mill 28g, (◆) PM mill, 4.2g, (▲) attritor [36]

Fig. 5.7 Crystallite size of alumina and β -Si₃N₄ in the mixture after initial mixing (RB) and milling in the attritor (AT), in the PM mill at an acceleration of 4.2g and the MPL mill at an acceleration of 28g. The milling times (min) are indicated after the mill designation [36]

Fig. 5.8 Microstructure of silicon nitride ceramics from (β -Si₃N₄+Al₂O₃+Y₂O₃) precursor (β -Si₃N₄+Al₂O₃+Y₂O₃) mixed on a roller bench (a) or mechanochemically activated (b) after sintering at 1800 °C for 30 min at 5 bar pressure

Fig. 5.9 Chinese International Congress on Ceramics (CICC), Guillin (Chiny), 2016 r. from left: prof. J. Partyka, Yan-Chun ZHOU (v-ce president of Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, China) ; Hua-Tay LIN (Oak Ridge National Laboratory, USA); M. Sopicka-Lizer, Z. Pędzich (president of Polish Ceramic Society) J. Szczerba, M. Bućko (AGH).

Fig. 5.10 HR-TEM picture of Y₂O₃ crystal structure before (a) and after (b) high-energy milling; nearly amorphous structure after milling

Fig. 5.11 Schematic of Ce³⁺/Eu²⁺ energy levels

Fig. 5.12 Emission spectra ($\lambda_{exc.}=450\text{nm}$) of (Si, N) doped YAG:Ce powders with nominal composition of Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_(5-x)Si_xO_(12-x)N_x for x=0.2–0.3(a) [65]; YAG:Ce³⁺ powder (b), nitrogen doped YAG:Ce³⁺ powder (c) [65]

Fig. 5.13 Ionic radii for Me²⁺ cations (a); Emission spectrum ($\lambda_{exc.}=380\text{ nm}$) for Me_{0.98}Eu_{0.02}Si₂O₂N₂, where Me= Ca, Sr, Ba

Fig. 5.14 The scheme of EVACTHERM equipment (a) and granules obtained from post-reaction carbon black; diameter of granules = 2-4 mm, apparent density: 880 kg.m³ (b)

Michał ŻELECHOWER¹

Rozdział 6

WŁÓKNA OPTYCZNE ZE SZKIEŁ I SZKŁO-CERAMIKI TLENOFLUORKOWEJ I FLUORKOWEJ

6.1. Streszczenie

W połowie lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku mój przyjaciel z czasów studiów Witold Ryba-Romanowski namówił mnie na bliższe zainteresowanie się szklami nietlenkowymi, jako światłowodami zdolnymi transmitować światło w bardzo szerokim zakresie długości fal – od zakresu UV i widzialnego (VIS), aż do średniej podczerwieni (NIR, MIR). Motywacją dla naszych prób było znalezienie materiału, który transmitowałby promieniowanie lasera CO₂ (długość fali 10.6 μm), co poszerzyłoby jego aplikacje w medycynie (dla super czystych szkieł krzemionkowych – fused silica, granica transmisji, to około 3.5 μm). W tym czasie pojawiły się już komercyjne szkła fluorkowe oparte o fluorek cyrkonu (ZBLAN) więc zdecydowaliśmy zająć się szklami opartymi o fluorek indu. Okazało się, że szkła te transmitują promieniowanie podczerwone o długości fali do około 14 μm. Jednak niewielka różnica pomiędzy temperaturą transformacji szklistej i temperaturą początku krystalizacji tych szkieł (80-130°C) oraz ograniczenia technologiczne dla szkieł fluorkowych (bezwodna atmosfera w całym procesie) skłoniły nas do skoncentrowaniu się na szklach tlenofluorkowych, a później na szkło-ceramicie tlenofluorkowej. Został opracowany podstawowy skład surowcowy naważek oraz wybrano spośród lantanowców (Eu, Tm, Ho, Er, Yb, Pr) aktywne domieszki – erb i iterb. Nauczyliśmy się wytapiać szkła o doskonałych własnościach transmisyjnych i emisyjnych, a następnie wyciągać włókna szklane i szklano-ceramiczne, przy czym

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej

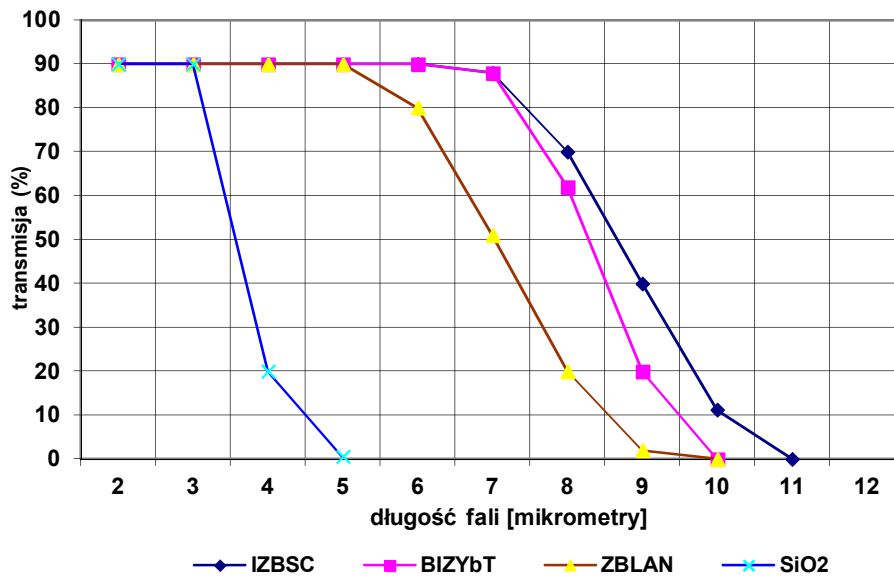
domieszki Er/Yb lokują się prawie wyłącznie w fazie krystalicznej (nanokryształy). Ten nowy materiał wykazuje emisję 1550 nm (NIR) charakterystyczną dla monokryształów przy zachowaniu technologicznych własności szkła. Nasze najbliższe plany, to skonstruowanie wielomodowego lasera włóknowego opartego na szklano-ceramicznych włóknach tlenofluorkowych (z domieszkami erbu i iterbu).

W okresie 1996 – 2018 w ramach omawianej tematyki zostało wykonanych 19 prac dyplomowych magisterskich i 5 rozpraw doktorskich (4 obronione). Tematyka była intensywnie rozwijana w ramach 5 projektów badawczych MNiSZW oraz NCN. W druku ukazały się 23 publikacje naszego współautorstwa w czasopiśmie z listy JCR związane z powyższą tematyką oraz szereg publikacji w czasopiśmie krajowych. Wyniki naszych prac były referowane na wielu konferencjach poza granicami Polski, a także na konferencjach (także międzynarodowych) organizowanych w kraju. Można dodać, że współpracowaliśmy z Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME), Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Instytutem Fizyki UMK i Politechniką Białostocką.

6.2. Szklá fluoroindowe

Historia naszej przygody ze szklami nietlenkowymi zaczyna się w drugiej połowie lat dziewięćdziesiątych. Dwadzieścia lat wcześniej M. Mortiere i bracia Poulain odkryli, że oprócz znanych, tlenkowych substancji szkłotwórczych takie właściwości mogą mieć także fluorki. Idąc tym tropem wytworzyli szkło, w którym substancją szkłotwórczą był fluorek cyrkonu ZrF_2 . Stwierdzili także, iż elementarną „cegiełką” tego szkła (wielościanem koordynacyjnym) nie jest tetraedr (czworościan) SiO_4 , tak jak w krzemionce, ale oktaedr (ośmiościan) ZrF_6 . Na przełomie osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych lat XX wieku wytworzono szkła komercyjne oparte o fluorek cyrkonu, nazwane ZBLAN. W Polsce krótkoseryjną produkcję tych szkieł podjął ITME (Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych). Najistotniejszą cechą szkieł fluorkowych z punktu widzenia ich zastosowań optycznych jest szerokie pasmo transmisji światła (UV, VIS, NIR, MIR). W zależności od źródła pasmo to obejmuje długości fal (w przybliżeniu) od 200 nm do 12 μm , czyli zawiera falę o długości 10.5 μm , odpowiadającą promieniowaniu lasera mocy CO_2 . Innymi słowy, można to promieniowanie transmitować światłowodem wytworzonym ze szkła fluorkowego bez istotnej utraty mocy. To z kolei pozwala na całkiem nowe możliwości w mikrochirurgii.

Taki stan ówczesnej wiedzy zainspirował nas do poszukiwania innego wariantu szkła fluorkowego. Na podstawie studium literatury przedmiotu nasz wybór padł na szkła oparte o fluorek indu InF_3 . Przypuszczaliśmy – i potwierdziły to nasze eksperymenty (J. Pisarska, S. Zych, T. Wandzik, M. Ślęzok, E. Augustyn), że pasmo transmisji szkieł fluorindowych może być szersze niż pasmo dla szkieł fluorocyrcynowych (Rys. 6.1).

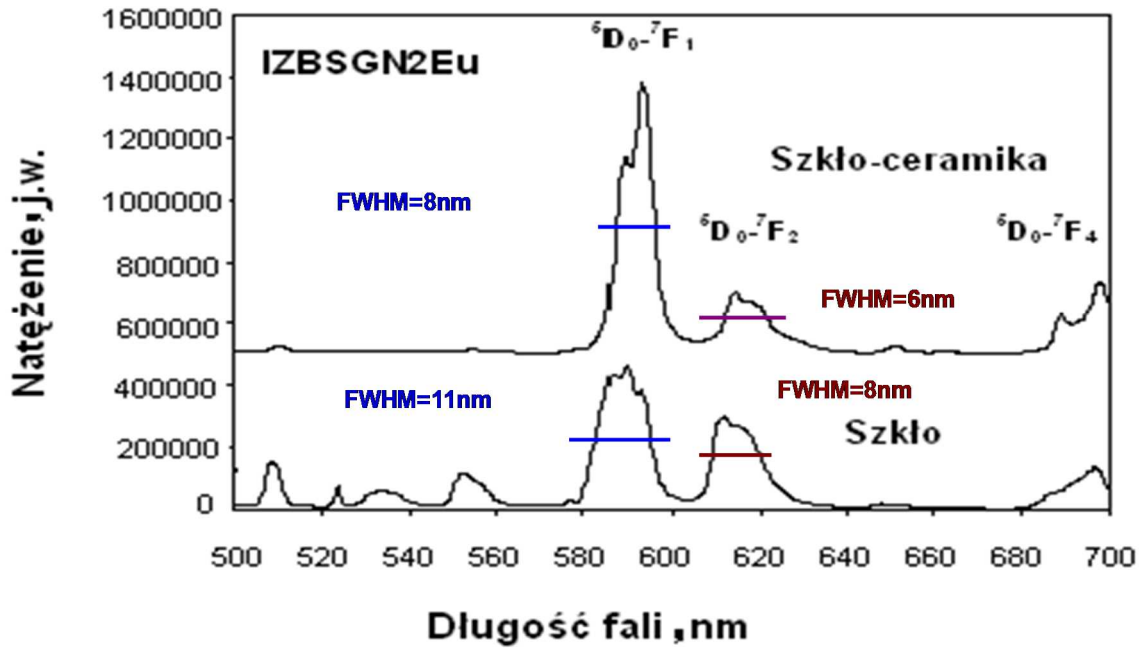


Rys 6.1. Porównanie pasm transmisji dla szkieł krzemionkowych i fluorkowych

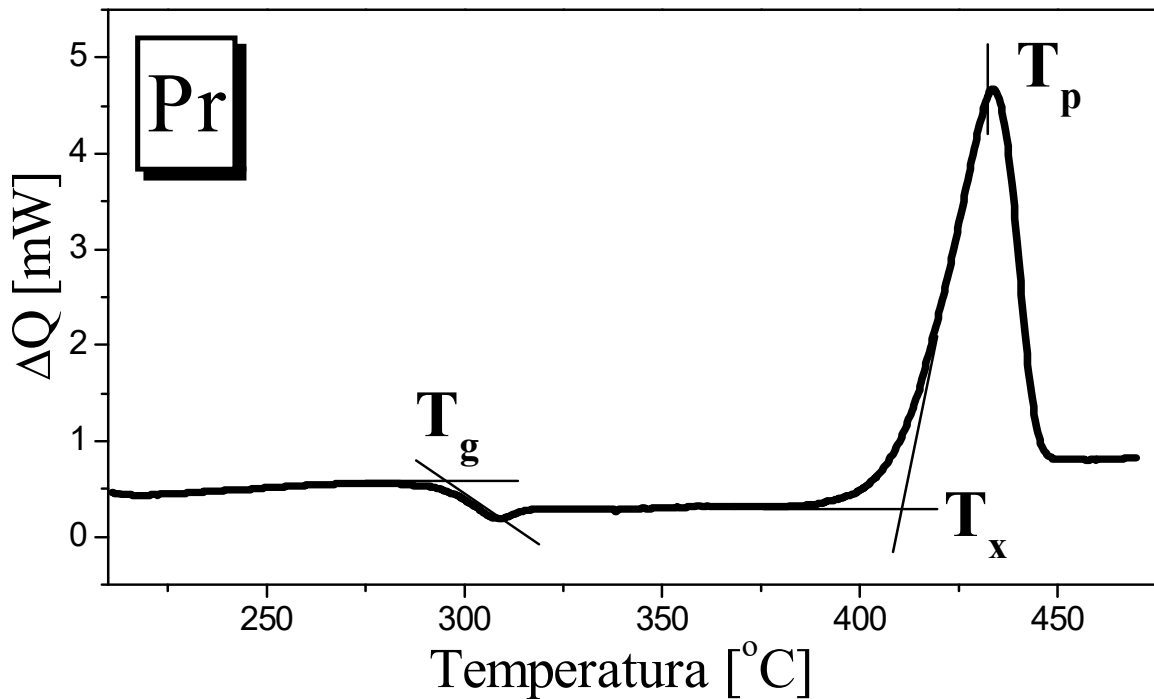
Własności absorpcyjne i emisyjne nowych szkieł fluorindowych po ich domieszkowaniu jonami lantanowców (Pr, Eu, Ho, Er, Tm) zostały gruntownie przebadane w rozprawie doktorskiej J. Pisarskiej (2001) (Rys. 6.3). Następnym krokiem w kierunku zastosowania tych szkieł w technice światłowodowej była hipoteza, iż drogą wygrzewania tych szkieł można wytworzyć w nich nanokryształy wzbogacone w optycznie aktywny jon lantanowca (Eu, Ho, Tm) (E. Augustyn 2001) oraz Tm, Pr (M. Ślęzok rozprawa doktorska 2006). Próby te zakończyły się tylko częściowym sukcesem – stwierdzono istotną redukcję szerokości linii emisyjnych lantanowców (Eu, Pr, Tm) w szkło-ceramice (Rys. 6.1a).

Równolegle prowadziliśmy próby wyciągania włókien optycznych ze szkła tlenkowych oraz fluorkowych. Pierwsza taka próba dotyczyła wyciągania włókna z rdzeniem ze szkła fosforanowego, domieszkowanego neodymem i wykonano ją na specjalnej wieży w Politechnice Białostockiej (prof. J. Dorosz), a autorem pracy dyplomowej był R. Marciniak (2004 – Rys. 6.4). Próby wytworzenia preformy (pręt o przekroju kołowym) ze szkła fluorindowego, przeprowadzone w ITME (Warszawa) zakończyły się niepowodzeniem. Przyczyn takiego rezultatu należy szukać w zbyt

wąskim (ok. 100 °C) zakresie formowalności szkła. Tą cechą szkła fluorindowego ilustruje krzywa DSC na Rys. 6.2 oraz Tablica 6.1.



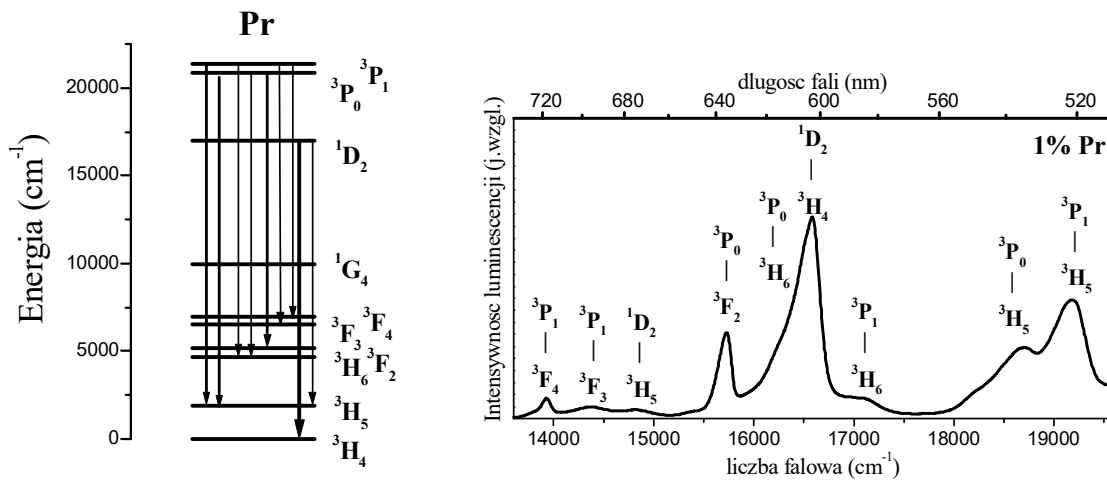
Rys. 6.1a. Redukcja szerokości linii emisyjnej jonu Eu^{3+} w szkło-ceramice fluorindowej



Rys. 6.2. Temperatury charakterystyczne i parametry stabilności szkła fluorindowego domieszkowanego jonami Pr^{3+}

Temperatury charakterystyczne i parametry stabilności szkła fluorindowego domieszkowanego jonami Pr³⁺

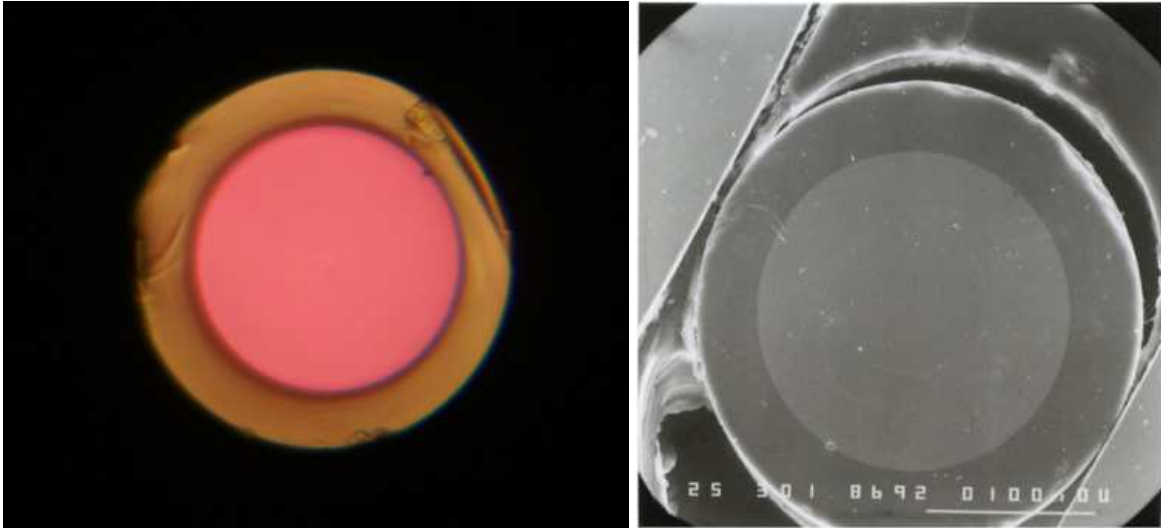
Temperatura transformacji	T_g [°C]	294
Temperatura początku krystalizacji	T_x [°C]	408
Temperatura maksymalnej prędkości krystalizacji	T_p [°C]	434
Parametr stabilności	ΔT [°C]	114
Parametr Hrubby'ego	H	0,39
Parametr Saada	S [K]	10,08



Rys. 6.3. Schemat poziomów jonu Pr³⁺ i zachodzące przejścia emisyjne w szkle (po lewej) oraz widmo emisyjne szkła fluorindowego domieszkowanego jonami Pr³⁺ (po prawej)

6.3. Szklá tlenofluorkowe

Ponieważ wylewanie szkieł fluorindowych do cylindrycznej, podgrzewanej formy mosiężnej dało negatywne rezultaty (prawie pełna krystalizacja), podjęta została próba przejścia na szklá tlenofluorkowe.



Rys. 6.4. Przekrój poprzeczny włókna z rdzeniem ze szkła fosforanowego domieszkowanego neodymem i płaszczą ze szkła sodowo-wapniowego. Mikroskop optyczny (po lewej) i SEM (po prawej)

6.4. Szkło-ceramika tlenofluorkowa

Równoległe rozważaliśmy wytworzenie tzw. szkło-ceramiki fluorkowej i tlenofluorkowej celem uzyskania mikrostruktury siatki nanokryształów fluorków lub tlenofluorków w matrycy szklistej, ze zgrupowaniem jonów lantanowców w otoczeniu krystalicznym. Kamieniami milowymi w realizacji tego zamysłu były rozprawy doktorskie Marii Ślęzek (2006) i Elżbiety Augustyn (2010). W tym czasie wytwarzaliśmy już włókna ze szkieł fluorkowych i tlenofluorkowych (widok preformy po wytopie oraz przygotowanej do wyciągania włókna – Rys. 6.5) przy pomocy mini-więży skonstruowanej w Katedrze Nauki o Materiałach (Rys. 6.6).

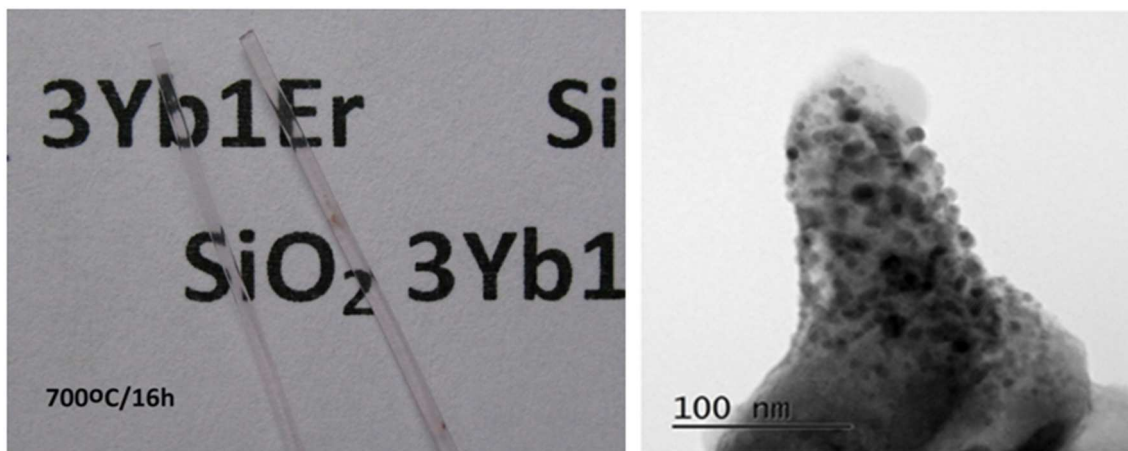


Rys. 6.5. Widok preform ze szkła tlenofluorkowego przygotowanych do wyciągania włókien

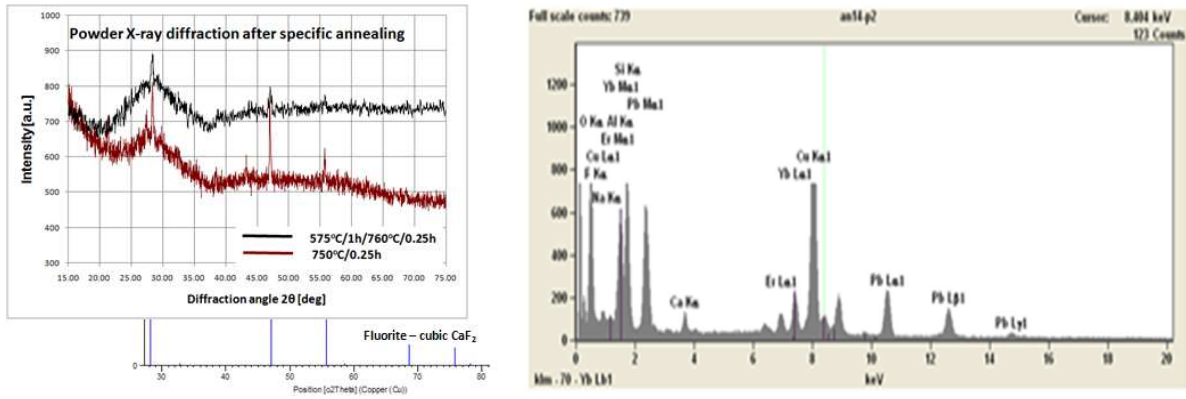


Rys. 6.6. Schemat wieży do wyciągania włókien optycznych (po lewej), wieża skonstruowana w KNoM (w środku) i bęben odbiorczy z wyciągniętym włóknem ze szkła tlenofluorkowego (na dole)

W rozprawie doktorskiej E. Augustyn uzyskała pożądaną mikrostrukturę włókien optycznych, czyli nanokryształy wzbogacone w Er i Yb w osnowie szklistej (Rys. 6.7).

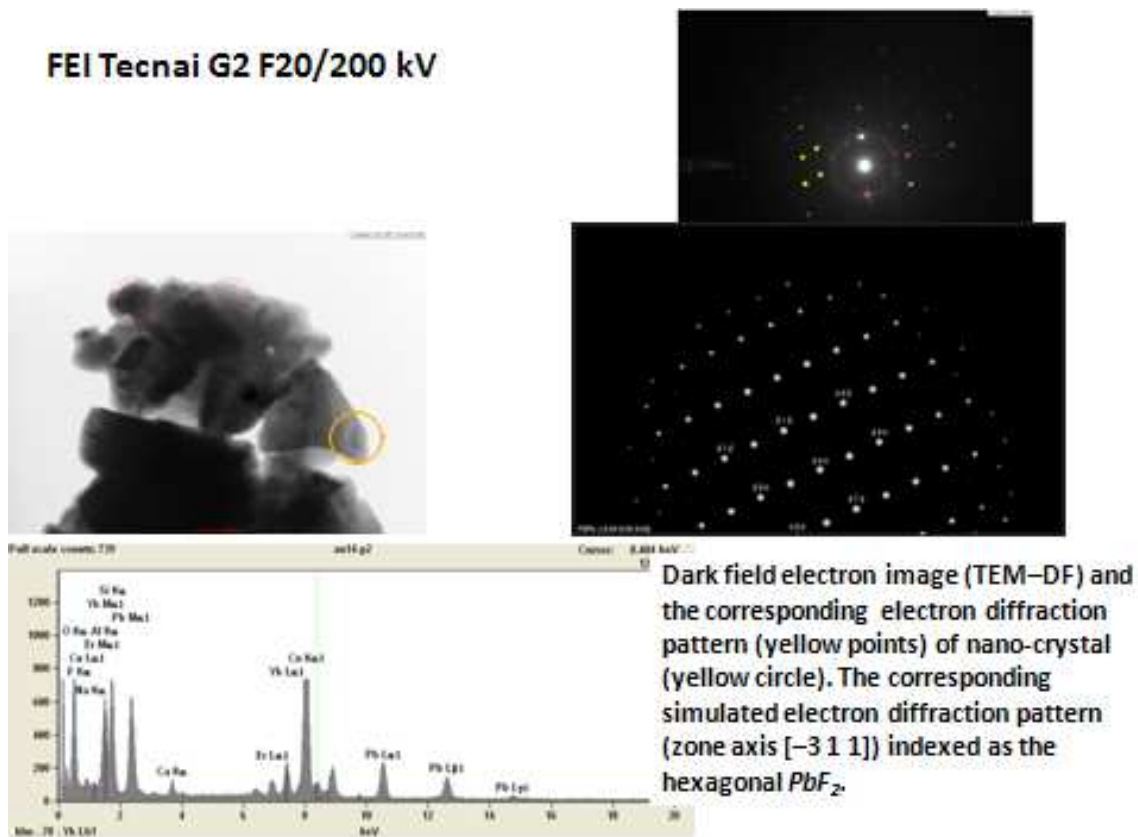


Rys. 6.7. Widok włókien szklanych 3YbF31ErF3 po kontrolowanej krystalizacji (po lewej) oraz ich mikrostruktura (STEM – po prawej)



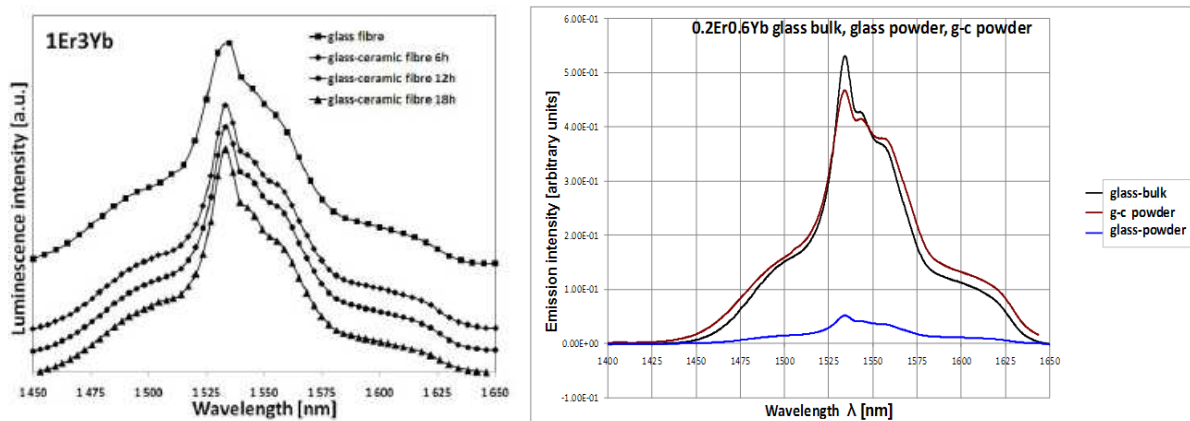
Rys. 6.8. Dyfraktogram rentgenowski szkło-ceramiki tlenofluorkowej wskazujący na obecność nanokryształów fluorytu (po lewej) oraz widmo rentgenowskie nanokryształu (TEM/EDS) wskazujące na obecność Er, Yb, Pb, Ca (po prawej)

Analiza dyfraktogramów rentgenowskich i elektronowych wykazała, że nanokryształy wzbogacone w erb i iterb mają strukturę fluorytu (CaF_2), jednak ich chemia znacznie odbiega od stechiometrii (duże stężenie Pb – patrz Rys. 6.8). Nie można także wykluczyć, iż część nanokryształów – to heksagonalny PbF_2 (Rys. 6.9).



Rys. 6.9. Dyfraktogram elektronowy nanokryształu (prawy, górny) wskazujący na heksagonalny PbF_2

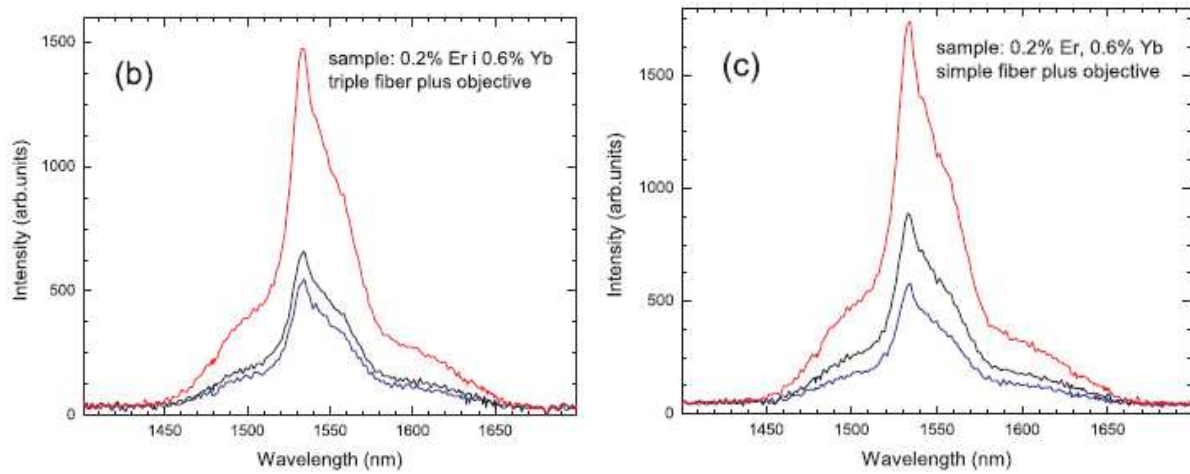
Powyższe rozważania strukturalne pozwoliły na powiązania mikrostruktury wyciąganych włókien szklanych oraz uzyskanych następnie włókien szklano-ceramicznych z ich własnościami optycznymi. Szkła tlenofluorkowe oraz szkło-ceramika tlenofluorkowa były poddawane pomiarom podstawowych, użytecznych własności optycznych (transmisja, absorpcja, luminescencja, czasy życia poziomów wzbudzonych, konwersja krótko i długofalowa) w postaci próbek litych, proszków i włókien. Na podstawie porównania wyników eksperymentów z różnymi składami szkła oraz szeregiem lantanowców (Tm, Ho, Pr, Er, Yb, Eu) zdecydowano, iż docelowym materiałem przeznaczonym na włókna aktywne (lasery, wzmacniacze optyczne) będzie szkło-ceramika tlenofluorkowa (skład zestawu szklarskiego $48\text{SiO}_2-11\text{Al}_2\text{O}_3-7\text{Na}_2\text{CO}_3-10\text{CaO}-10\text{PbO}-13.2\text{PbF}_2-0.6\text{YbF}_3-0.2\text{ErF}_3$) współdomieszkowana erbem i iterbem, a wykorzystywanym promieniowaniem będzie emisja erbu o długości fali 1550nm. Eksperymenty wykonane w ramach rozpraw doktorskich E. Augustyn, M. Świdorskiej i E. Czerskiej wykazały, że linia emisyjna erbu 1550 nm (odpowiadająca przejściu promienistemu $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ w erbie) dla szkło-ceramiki ma mniejszą szerokość połówkową (FWHM) (Rys. 6.10 – po lewej) oraz wyższe natężenie, niż te wielkości w materiale szklistym (lata 2010-2016 – Rys. 6.10 – po prawej).



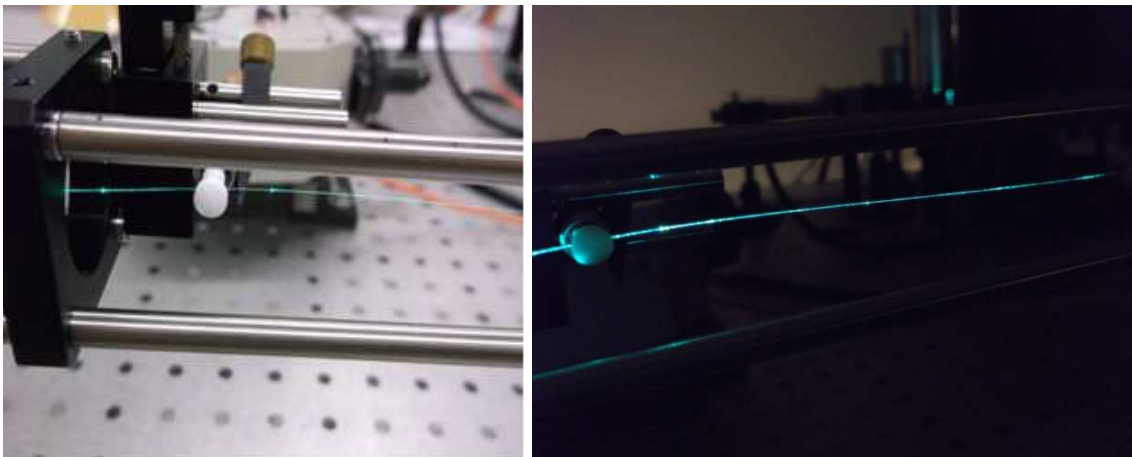
Rys. 6.10. Porównanie szerokości połówkowej (FWHM) linii erbu 1550 nm w szkło-ceramicie tlenofluorkowej i w szkłe (po lewej) oraz porównanie natężenia emisji tej linii w szkłe i szkło-ceramicie (po prawej)

Decydujące o perspektywach naszych włókien tlenofluorkowych eksperymenty zostały przeprowadzone w Instytucie Fizyki UMK w latach 2015-2017, a ich wyniki przedstawiono na Rys. 6.11-12. Przede wszystkim widoczna jest transmisja światła lasera argonowego (długość fali ok. 520 nm) we włóknach na długości kilkudziesięciu centymetrów (Rys. 6.12), podczas gdy na Rys. 6.11 pokazano, że natężenie emisji

promieniowania erbu 1550 nm (bliska podczerwień – NIR) jest znacznie wyższe we włóknach szkło-ceramicznych, niż we włóknach szklanych.



Rys. 6.11. Natężenie emisji 1550 nm erbu we włóknach ze szkła (linia czarna) i ze szkło-ceramiki po specjalnym, dwustopniowym wygrzewaniu (linia czerwona)



Rys. 6.12. Włókna ze szkło-ceramiki tlenofluorkowej wzbudzone laserem argonowym. Widoczna transmisja światła lasera na długości kilkudziesięciu centymetrów

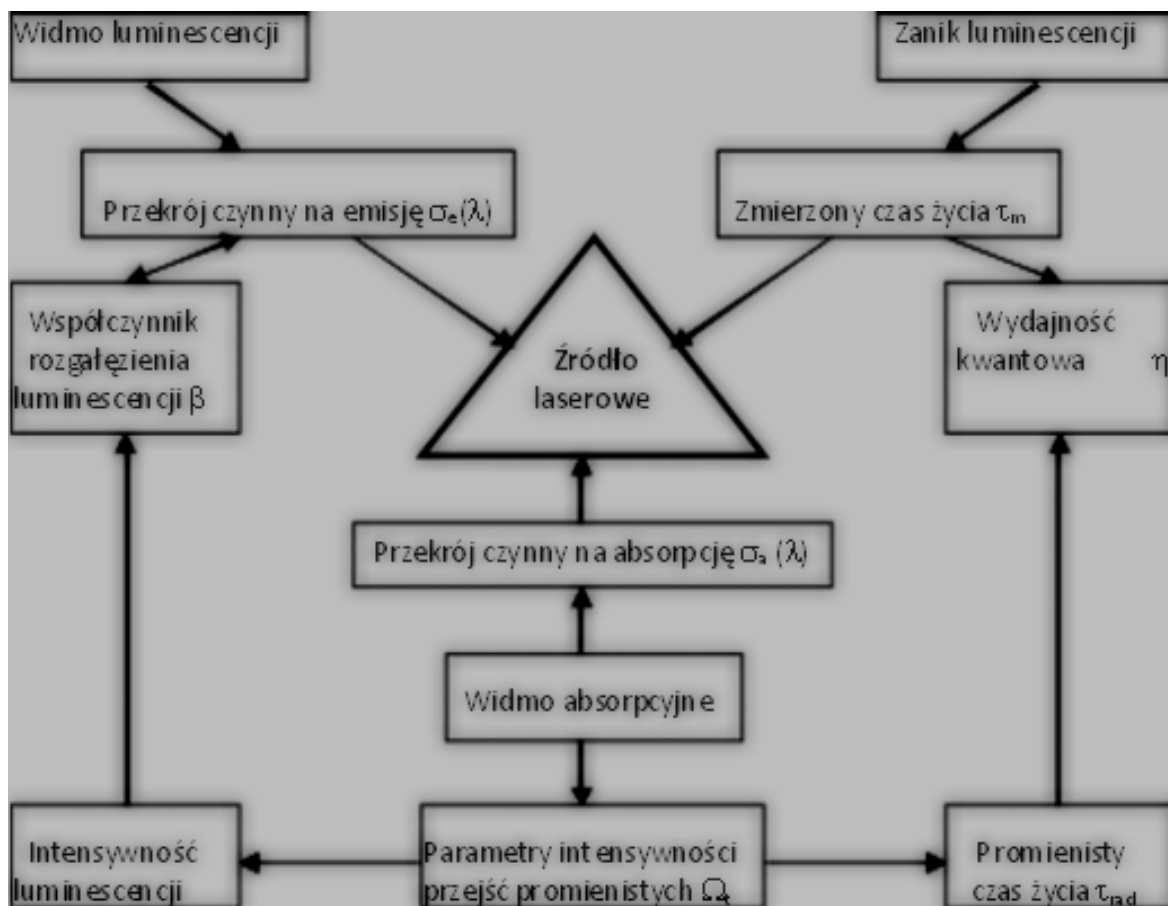
Oddzielnym zagadnieniem dla wytworzenia aktywnego światłowodu było dobranie materiału na płaszcz, który powinien mieć nieco niższy współczynnik załamania światła, niż szklano-ceramiczny rdzeń światłowodu ($n=1.52$) oraz musi się łatwo nakładać na rdzeń. Zagadnienie to opracowała w swojej rozprawie doktorskiej M. Świdarska (2016) i uznała za materiał spełniający wszystkie wymogi fizyczne i technologiczne polimer na bazie PMMA (ze zmienioną zawartością monomeru), którego współczynnik załamania określiła na $n=1.42$. Wyniki jej eksperymentów przedstawiono na Rys. 6.13.

Podsumowując cykl badawczy dotyczący szkieł szkło-ceramiki tlenofluorkowej, współdomieszkowanej jonami erbu i iterbu ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) można stwierdzić, że wytworzone włókna optyczne są obiecującymi kandydatami na wielomodowy laser

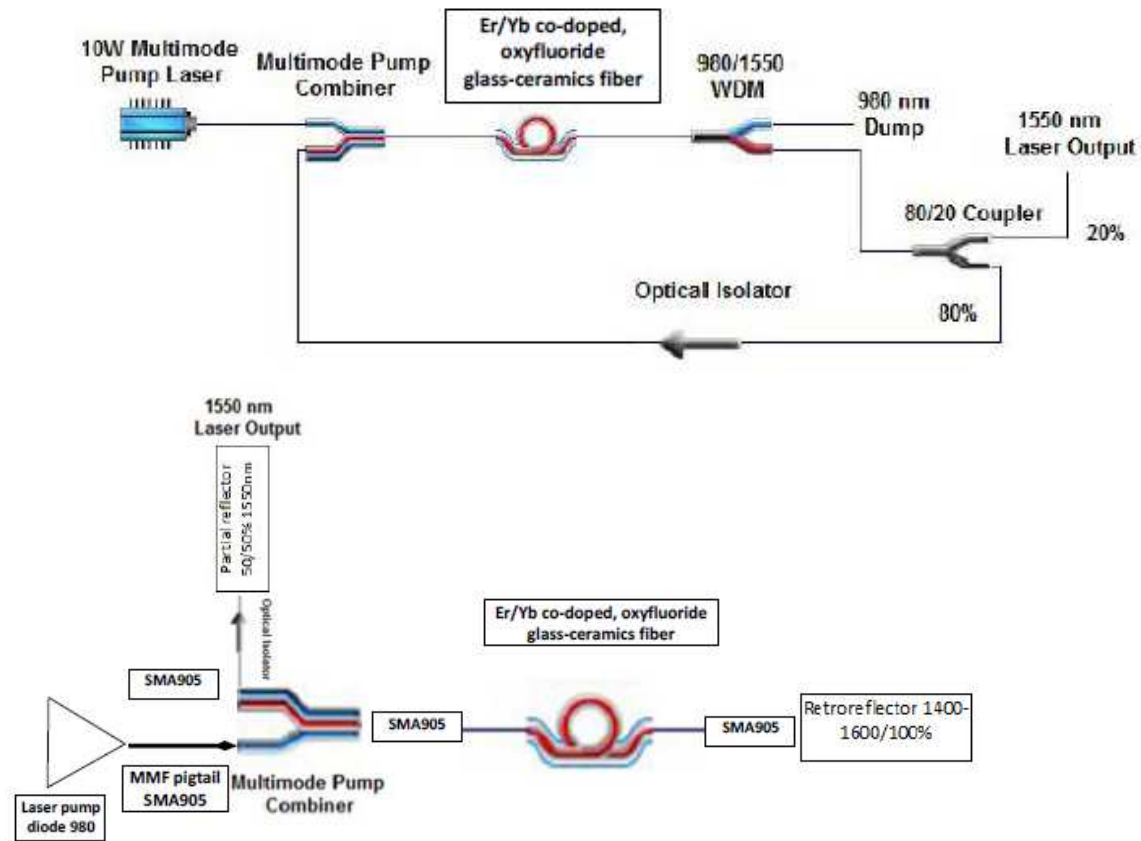
włóknowy 1550 nm, wzbudzany pompą optyczną 980 nm. Na schemacie (Rys. 6.14) pokazano cały cykl pomiarowo-obliczeniowy w zakresie własności optycznych, któremu został poddany omawiany materiał (udokumentowany w spisie publikacji), a wariantowy schemat takiego lasera włóknowego, ze światłowodami wielomodowymi z rdzeniem szklano-krystalicznym jako potencjalnym rezonatorem Fabry-Perota, przedstawiono na Rys. 6.15.



Rys. 6.13. Włókno ze szkło-ceramiką tlenofluorkową w otulinie zmodyfikowanego polimeru PMMA



Rys. 6.14. Schemat pomiarowo-obliczeniowy dla szkło-ceramiką tlenofluorkową domieszkowaną jonami Er/Yb, prowadzący do zastosowania tego materiału jako rdzenia w laserze włóknowym (obejmuje m. in. rachunek Judda-Ofelta)



Rys. 6.15. Dwa warianty konstrukcyjne włóknowego lasera 1550 nm z pompą optyczną 980 nm ze szkło-ceramiką tlenofluorkową jako rdzeniem światłowodu wielodomowego (tzw. „ring laser – u góry oraz klasyczny układ wnęki rezonansowej Fabry-Perota z lustrami – u dołu)

6.5. Historia badań nad technologią i własnościami użytkowymi szkieł fluorkowych i tlenofluorkowych oraz szkło-ceramiki fluorkowej i tlenofluorkowej w latach 1998-2018 prowadzonych w Instytucie Inżynierii Materiałowej.

Dyplomy (19)

- Joanna Pisarska-Gabryś (1996)
- Sławomir Zych (2000)
- Tomasz Wandzik (2002)
- Elżbieta Augustyn, Zbigniew Pokój, Radosław Marciniak (2004)
- Aleksandra Musioł, Wojciech Kulesz (2005)
- Renata Kuzia (2006)
- Anna Ćwikalska – Góra (2007)
- Paweł Gąska, Anna Szostak, Marta Świdorska, Bartłomiej Walnik, Robert Wojtynek, Marcin Jamróz (2009)

- Katarzyna Kocorek, Paulina Nowak, Piotr Olesik (2017)

Rozprawy doktorskie (5)

- Joanna Pisarska-Gabryś (2002)
- Maria Ślęzak (2006)
- Elżbieta Augustyn (2010)
- Marta Świdowska (2016)
- Elwira Czerska (w redakcji)

Zrealizowane projekty badawcze (5: 1998-2017)

- T08D 028 16 „*Badanie własności strukturalnych i optycznych syntetyzowanych wieloskładnikowych szkieł na bazie fluorku indu domieszkowanych jonami metali o niezapełnionych powłokach 3d lub 4f*” (1998-2000).
- T08D pt. „*Otrzymywanie nanokryształów fluorków w szklach tlenkowo-fluorkowych i fluoroindowych domieszkowanych jonami pierwiastków o niezapełnionych powłokach 4f drogą kontrolowanej rekrytalizacji szkieł oraz badanie ich właściwości strukturalnych i optycznych*” (2001-03).
- T08D pt. „*Nanostruktury typu szkło-ceramika na bazie szkieł fluoroindowych i tlenkowo-fluorkowych (germanowo-olowiowych) domieszkowanych prazeodymem i tujem z przeznaczeniem na planarne i liniowe wzmacniacze optyczne*” (2004-07).
- N N507 316436 *Wyciąganie włókien szklano-ceramicznych z preform na bazie $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ domieszkowanych jonami tulu, erbu i iterbu z przeznaczeniem na światłowody aktywne oraz określenie ich własności transmisyjnych i emisyjnych* (2009-2011).
- NCN 2014/13/B/ST8/04041 *Ilościowy opis kinetyki zarodkowania i krystalizacji nano-kryształów fluorków i tlenofluorków we włóknach ze szkieł tleno-fluorkowych współdomieszkowanych erbem i iterbem oraz własności transmisyjne i luminescencyjne włókien szklano-ceramicznych* (2014-2017).

Bibliografia

1. Gabryś-Pisarska J., Pisarski W.A., Żelechower M., Gołąb S., Bałuka M. and Ryba-Romanowski W.: Optical properties of fluoroindate glasses doped with rare earth ions, *Optica. Appl.*, Vol. 30, No.4, 2000, pp. 517-528

2. Ryba-Romanowski W., Golab S., Dominiak-Dzik, G., Zelechower, M., Pisarska J.: Excited state relaxation dynamics and non-radiative energy transfer in fluorindate glass singly doped with thulium and doubly doped with thulium and terbium, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 325, Issue: 1-2, 2001, pp. 215-222
3. Pisarska J., Ślęzok M., Żelechower M., Serkowski S.: Some properties of InF₃ based fluoride glasses doped with Tm³⁺ and Tm³⁺ - Tb³⁺ ions, *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of SPIE - the International Society for Optical Engineering*, vol. 5028, 2003, pp.181-185
4. Mazurak Z., Pisarski W.A., Pisarska J., and Żelechower M.: Optical properties and concentration dependence of the luminescence of Pr³⁺ ion in fluorindate glass, *Physica Status Solidi (B)*, 237, No. 2, 581– 591 (2003)
5. Pisarska J, Slezok M, Zelechower M, Pisarski WA, Goryczka T, Ryba-Romanowski W.: Physical properties of InF₃ -based glasses, *Optica Applicata*, Vol. 33 (1): 133-139, 2003
6. Ryba-Romanowski W., Dominiak-Dzik G., Solarz P., Klimesz B., Zelechower M.: Effect of thermal treatment on luminescence and VUV-to-visible conversion in oxyfluoride glass singly doped with praseodymium and thulium, *Journal of Non-Crystalline Solids* 345&346 (2004) 391–395
7. Klimesz B., Dominiak-Dzik G., Solarz P., Zelechower M., Ryba-Romanowski W.: Pr³⁺ and Tm³⁺ containing transparent glass ceramics in the GeO₂–PbO–PbF₂–LnF₃ system, *Journal of Alloys and Compounds*, 382 (2004) 292–299
8. Klimesz B., Dominiak-Dzik G., Solarz P., Zelechower M., Ryba-Romanowski W.: Optical study of GeO₂–PbO–PbF₂ oxyfluoride glass singly doped with Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ and Eu³⁺, *Journal of Alloys and Compounds* Volume: 403, Issue: 1-2, November 10, 2005, pp. 76-85
9. Zelechower M., Pisarska J., Ślęzok M., Pisarski W.A., Augustyn: E.: Glass-ceramics nanostructures on the base of rare-earth ions doped fluorindates, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. 5775, 2005, pp. 238-244
10. Pisarska, J., Kaczmarczyk B., Mazurak Z., Zelechower M., Goryczka T., Pisarski, W.A.: Influence of P₂O₅ concentration on structural, thermal and optical behavior of Pr-activated fluorindate glass, *Physica B: Condensed Matter* 388, 2007, (1-2), pp. 331-336

11. Klimesz, B.; Dominiak-Dzik, G., Zelechower M.: et al., Optical study of GeO₂-PbO-PbF₂ oxyfluoride glass single doped with lanthanide ions, *OPTICAL MATERIALS*, Volume: 30 Issue: 10 Pages: 1587-1594 JUN 2008
12. Lisiecki R., Augustyn E., Ryba-Romanowski W., Zelechower, M.; et al.: Er-doped and Er, Yb co-doped oxyfluoride glasses and glass-ceramics, structural and optical properties, *OPTICAL MATERIALS* Volume: 33 Issue: 11 Pages: 1630-1637 Published: SEP 2011
13. Augustyn E., Stremplewski P., Rozanski M., Zelechower M., et al.: Comparison of selected optical properties of oxyfluoride glass fibers doped with Er³⁺ and co-doped with Er³⁺ Yb³⁺, *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS*, Volume: 105 Issue: 4 Pages: 933-940 Published: DEC 2011
14. Augustyn E., Zelechower, M., Stroz, D. et al.: The microstructure of erbium-ytterbium co-doped oxyfluoride glass-ceramic optical fibers, *OPTICAL MATERIALS* Volume: 34 Issue: 6 Special Issue: SI Pages: 944-95 Published: APR 2012
15. Augustyn E., Zelechower M., Czerska E. et al.: Reduction of the 1.55 μm Er³⁺ emission band half-width in Er doped and Er/Yb co-doped oxy-fluoride glass-ceramics fibers, *Book Series: Proceedings of SPIE* Volume: 9228 Article Number: 922807 Published: 2014
16. Zelechower M., Czerska E., Augustyn E.: Erbium/Ytterbium co-doped oxyfluoride glass-ceramics — promising candidate for fiber lasers and optical amplifiers at 1550 nm, *Inżynieria Materiałowa (Materials Engineering)* 6 (214) (2016) 341÷349
17. Zelechower M.; Czerska E.; Augustyn E.; et al.: The crystallization kinetics of Er/Yb co-doped oxyfluoride glasses, *Book Series: Proceedings of SPIE* Volume: 10325 Article Number: UNSP 1032509 Published: 2017
18. Czerska E.; Wisniewski K., Augustyn E.; Zelechower M.; et al.: Erbium and ytterbium co-doped transparent oxyfluoride glass-ceramics optical fibers, *Book Series: Proceedings of SPIE* Volume: 10453 Article Number: UNSP 104530F Published: 2017
19. Lisiecki R., Czerska E., Zelechower M. et al.: Oxyfluoride silicate glasses and glass-ceramics doped with erbium and ytterbium - An examination of luminescence properties and up-conversion phenomena, *MATERIALS & DESIGN* Volume: 126 Pages: 174-182 Published: JUL 15 2017

20. Koepke Cz., Wisniewski K., Żelechower M., Czerska E.: The role of phonons in the luminescence characteristics of SICLOF oxyfluoride glass and glass-ceramic fibers doped with Er³⁺/Yb³⁺, *Journal of Luminescence* 204 (2018) 278–283
21. Plewa J., Augustyn E., Żelechower M.: Partial crystallization of the erbium/ytterbium co-doped oxyfluoride glass, *Inżynieria Materiałowa (Materials Engineering)* 6 (226) (2018) 204–214

List of figures

Fig. 6.1. Comparison of a transmission band for fused silica and fluoride glasses

Fig. 6.1a. The Eu emission line halfwidth (FWHM) reduction in the fluoroindate glass-ceramics

Fig. 6.2. Specific temperatures and stability parameters of the Pr-doped fluoroindate Glass

Fig. 6.3. The Pr³⁺ ion energy levels diagram and corresponding transitions (left) and the Pr-doped fluoroindate glass emission spectra (right)

Fig. 6.4. The Nd-doped phosphate glass core/soda-lime glass cladding optical fiber cross-section. Optical microscope image (left) and SEM image (right)

Fig. 6.5. The fluoroindate glass preforms prepared for a fiber drawing

Fig. 6.6. Optical fibers drawing tower scheme (left), the mini-tower constructed in the Institute (centre) and the spool with fabricated fiber (right)

Fig. 6.7. Oxyfluoride glass-ceramics fibers (left) and the STEM image of their microstructure (right)

Fig. 6.8. The oxyfluoride glass-ceramics XRD pattern identified as corresponding to the fluorite structure (left) and TEM/EDS X-ray spectra indicating the presence of Er, Yb, Pb, Ca

Fig. 6.9. Electron diffraction pattern (upper right) indicating hexagonal PbF₂ structure

Fig. 6.10. The 1550 nm erbium emission line comparison in oxyfluoride glass and glass-ceramics: halfwidth (FWHM) – left and the intensity – right

Fig. 6.11. The 1550 nm erbium emission line intensity in the oxyfluoride glass fiber (black) and glass-ceramics fiber (red)

Fig. 6.12. The oxyfluoride glass-ceramics fibers excited by the argon laser. The laser light transmission visible at the several tens of centimeters distance

Fig. 6.13. The oxyfluoride glass-ceramics fiber embedded in the modified PMMA

Fig. 6.14. The scheme of measurements and computations for Er/Yb co-doped oxyfluoride glass-ceramics approaching to its application as the fiber laser core (including Judd-Ofelt approach)

Fig. 6.15. Two versions of the 1550 nm oxyfluoride glass-ceramics core, multimode fiber laser pumped by 980 nm (the ring laser – upper graph and the two-mirror Fabry-Perot cavity – lower graph)

Grzegorz MOSKAL¹, Marta MIKUŚKIEWICZ¹, Michał STOPYRA¹,
Sebastian JUCHA¹, Anna JASIK¹, Dawid NIEMIEC¹, Damian MIGAS¹

Rozdział 7

NOWE MATERIAŁY CERAMICZNE O NISKIM WSPÓŁCZYNNIKU PRZEWODNICTWA CIEPLNEGO DEDYKOWANE POWŁOKOWYM BARIEROM CIEPLNYM

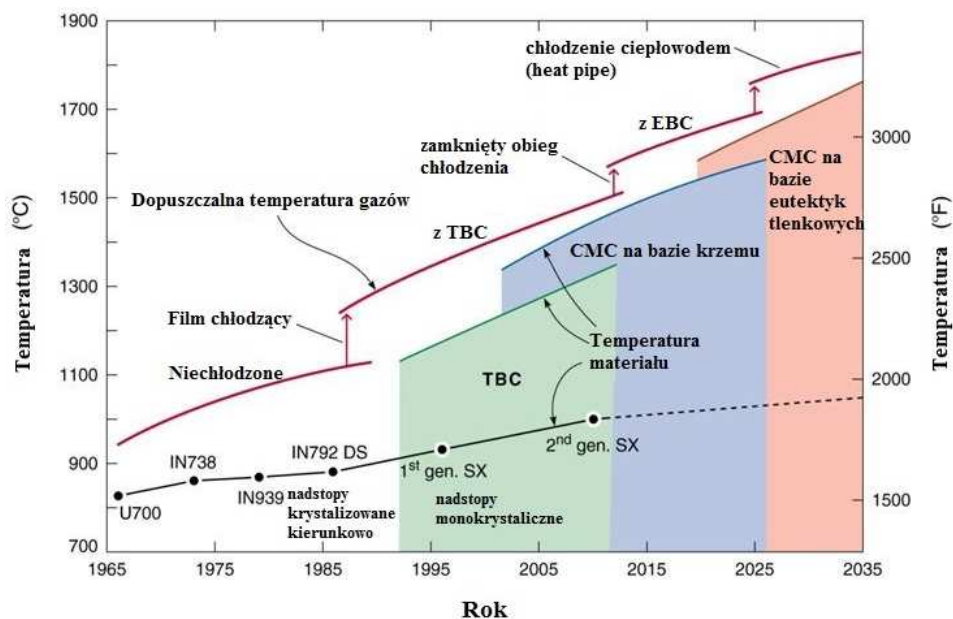
7.1. Wprowadzenie

Powłokowe bariery cieplne (*thermal barrier coatings – TBC*) to układ wielowarstwowy, zbudowany z kilku typów materiałów o całkowicie różnych właściwościach fizyko-chemicznych, pozwalający na osiągnięcie takiego poziomu właściwości użytkowych, który nie byłby możliwy do uzyskania dla każdego z tych materiałów osobno. W skład takiego układu wchodzi materiał podłoża, którym jest zazwyczaj nadstop na bazie niklu. Zapewnia on uzyskanie wysokiego poziomu trwałości eksploatacyjnej elementu w warunkach oddziaływania silnego stanu obciążeń, skrajnie agresywnego środowiska i temperatury, jednakże podstawowym czynnikiem limitującym jego trwałość i możliwości szerszego stosowania jest temperatura topnienia, która jest nieprzekraczalnym kryterium eksploatacyjnym. Tylko stosunkowo niewielką poprawę tego parametru uzyskano poprzez wprowadzenie zaawansowanych systemów chłodzenia wewnętrznego. Drugim elementem układu TBC jest powłoka ceramiczna. Gwarantuje ona wysoką odporność na działanie agresywnego środowiska, jak również skrajnie wysokiej temperatury. Podstawową jej wadą jest z kolei brak tolerancji na odkształcenia plastyczne i skłonność do pęknięcia. Jednakże połączenie tych dwóch typów materiałów pozwala na uzyskanie synergicznego efektu, który poprawia ogólną żarotrwałość chronionego w ten sposób elementu. Czynnikiem niezbędnym do połączenia metalicznego podłoża

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej

z ceramiczną powłoką jest dodatkowa międzywarstwa, zazwyczaj na bazie stopów niklu typu Ni-(Co)-Cr-Al-Y lub Ni-Al-(Pt), o wysokiej odporności na utlenianie i korozję, łagodząca ponadto efekt niedopasowania współczynników rozszerzalności cieplnej materiału metalicznego i ceramiki [1-4]. Schematyczny rozwój materiałów żarotrwałych przedstawiono na rys. 7.1.

Trwałość każdego z elementów składowych systemów TBC jest krytycznym czynnikiem wpływającym na trwałość całego systemu powłokowych barier cieplnych. Dlatego też rozwój tego typu powłok wiąże się z badaniami w zakresie nowych żarowytrzymałych nadstopów na bazie niklu (oraz innych alternatywnych materiałów do zastosowań wysokotemperaturowych np. stopy z układu Ti-Al), nowych żaroodpornych materiałów powłokotwórczych przeznaczonych do natrysku cieplnego międzywarstwy, jak również nowych materiałów ceramicznych o m.in. skrajnie niskim przewodnictwie cieplnym, wysokiej stabilności składu fazowego oraz „kompatybilności chemicznej” z pozostałymi elementami systemu TBC [6-8]. Zaprojektowanie materiału ceramicznego, który charakteryzowałby się tymi trzema cechami, jak również relatywnie wysoką wartością współczynnika rozszerzalności liniowej, modułu Younga i twardością, a także tolerancją na odkształcenia, odpornością na spiekanie i szoki cieplne, jest zagadnieniem bardzo trudnym, a w wielu przypadkach niemożliwym do pogodzenia. Pewne możliwości pogodzenia tych krytycznych wymagań daje odpowiednie zaprojektowanie budowy samej warstwy ceramicznej [9].



Rys. 7.1. Rozwój materiałów żarowytrzymałych i pokryć ochronnych [2]

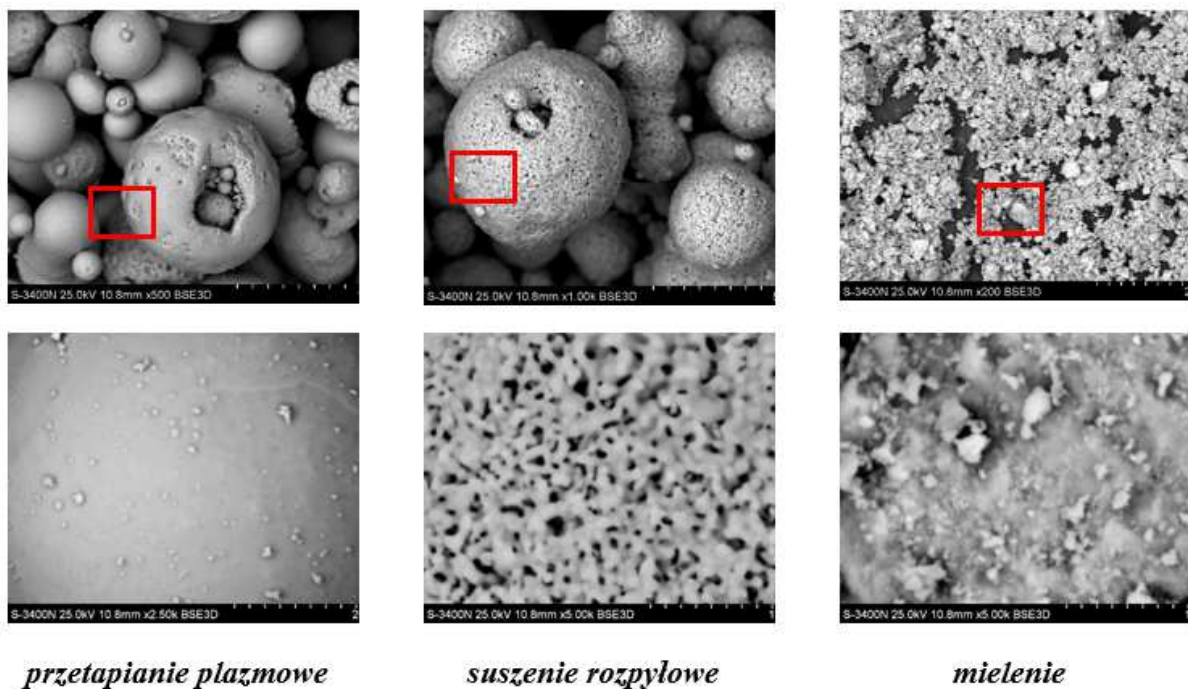
7.2. Materiały ceramiczne stosowane na warstwę izolacyjną powłok TBC

Zazwyczaj zewnętrzną warstwę ceramiczną powłokowej bariery cieplnej to materiał na bazie tlenku cyrkonu modyfikowanego tlenkiem itru, oznaczany jako YSZ (*yttria stabilized zirconia*). Zawartość tlenku Y_2O_3 wahać się może od 4 do 20 % wag., przy czym dominują materiały typu 6-8YSZ, z dodatkiem tlenku itru w ilości od 6 do 8 % wag. (od 3,5 do 4,5 % mol.), co jest dla tego materiału wartością optymalną. Wprowadzenie takiej właśnie ilości Y_2O_3 zapewnia przede wszystkim uzyskanie stabilnej cieplnie struktury jednofazowej o sieci tetragonalnej, przy równocześnie niskim przewodnictwie cieplnym i względnie niskiej skłonności do spiekania. 8YSZ wykazuje wiele pożądanых właściwości tj. [1-4, 6, 10, 11]:

- wysoką temperaturę topnienia ok. 2700°C;
- jeden z najniższych, wśród tworzyw ceramicznych, współczynników przewodnictwa cieplnego rzędu 2,3 $Wm^{-1}K^{-1}$;
- relatywnie wysoki współczynnik rozszerzalności cieplnej $11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$;
- małą gęstość – 6,4 g/cm^3 ;
- niski moduł sprężystości $E=50GPa$;
- wysoką twardość rzędu 14GPa;
- wysoką skłonność do przenikania tlenu;
- wysoką stabilność składu fazowego do temperatury 1200°C.

Najczęściej powłoki TBC wytwarzane są metodą natryskiwania cieplnego w atmosferze powietrza APS (*Air Plasma Spray*), pod obniżonym ciśnieniem LPPS (*Low Pressure Plasma Spray*) lub metodą EB-PVD (*Electron Beam Physical Vapour Deposition*). Metodami natryskiwania cieplnego z wykorzystaniem pistoletów plazmowych wykonuje się powłoki barierowe na elementach komór spalania i łopatkach kierujących turbiny, natomiast łopatki wirujące pokrywane są przy użyciu technologii EB-PVD. W przypadku procesów natrysku cieplnego 8YSZ dostarczany jest w postaci proszków o różnej gradacji, wytwarzanych technikami przetapiania plazmowego, suszenia rozpyłowego, a w przypadkach proszków nanokrystalicznych również mielenia. Morfologię przykładowych proszków typu 8YSZ wytworzonych różnymi technologiami i przeznaczonych do natrysku cieplnego powłok przedstawiono na rys. 7.2. W przypadku procesu EB-PVD następuje odparowywanie wiązką elektronów tlenków cyrkonu i itru z wałków o założonym składzie chemicznym [10, 11].

Zastosowanie metody natrysku plazmowego pozwalana na uzyskanie struktury lamelarnej zbudowanej z płaskich splatów i porowatości od 10 do 25% i grubości do nawet 500 μm . Przy czym w przypadku elementów wirujących turbin lotniczych (EB-PVD) zazwyczaj stosuje się powłoki z warstwą izolacyjną o grubości w zakresie od 100 do 250 μm , natomiast w powłokach dla elementów stacjonarnych (APS) może to być zakres od 250 do 500 μm . Jeszcze grubsze warstwy izolacyjne powłok TBC można spotkać w przypadku TTBC (*Thick Thermal Barrier Coatings*) spotykanych w energetyce, gdzie grubość warstwy ceramicznej sięga nawet do 3 mm [12]. Przykładowe obrazy mikrostruktury powłok TBC otrzymanych metodą APS oraz EB-PVD przedstawiono na rys. 7.3.



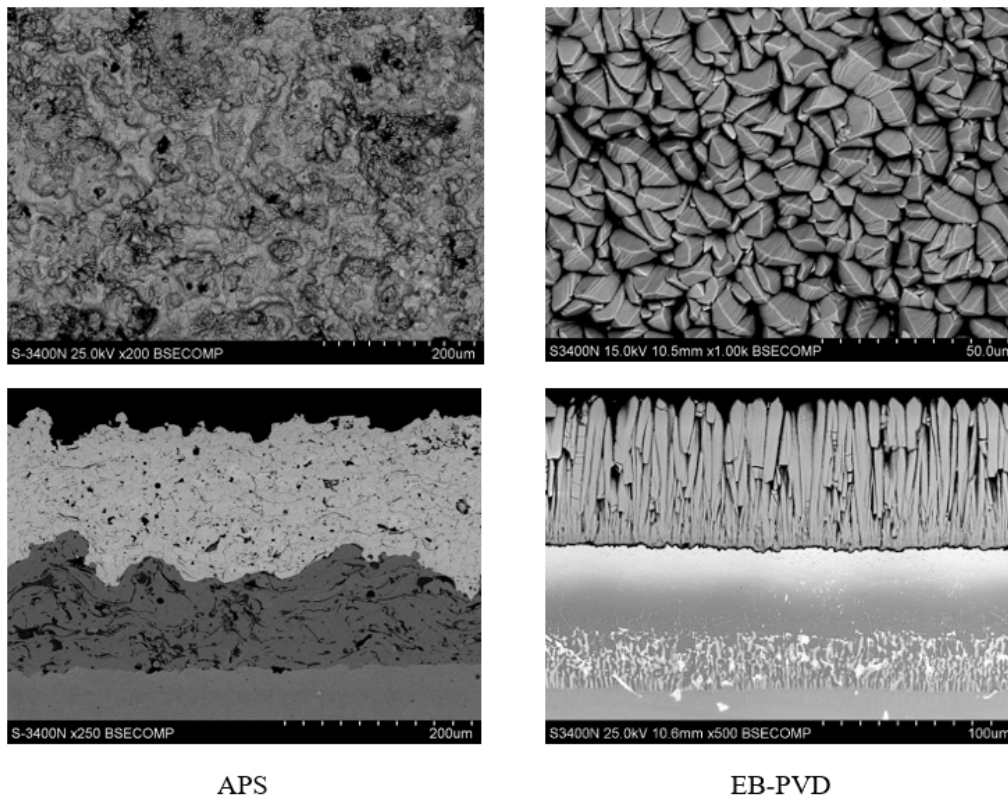
Rys. 7.2. Morfologia proszków typu 8YSZ przeznaczonych do natrysku plazmowego warstw izolacyjnych powłok TBC

Mimo, iż warstwy barierowe TBC bazujące na ceramice typu 6-8YSZ są stosowane już od 45-u lat, nadal ich trwałość jest ich zasadniczym problemem, ograniczającym szersze stosowanie. Istnieje wiele przyczyn przyspieszonego niszczenia tego rodzaju pokryć, niemniej do najważniejszych zaliczyć można [1-4]:

- różnice w rozszerzalności cieplnej pomiędzy elementami składowymi tzn. pomiędzy ceramiką, międzywarstwą i podłożem metalicznym;
- utlenianie materiału podłoża (zazwyczaj nadstopów niklu);
- zmiany w mikrostrukturze i składzie chemicznym w poszczególnych elementach pokrycia TBC;

- degradacja i przemiany fazowe w warstwie ceramicznej;
- niewielką odporność na tzw. „*hot corrosion*”, korozję CMAS (*calcia-magnesia-silica-alumina*) i w pyłach wulkanicznych.

Wszystkie te zjawiska wiążą się, mniej lub bardziej, z procesem cieplnego rozpadu w warunkach eksploatacyjnych metastabilnej fazy tetragonalnej oznaczanej jako t' (będącej efektem procesów otrzymywania powłok TBC zarówno metodą APS jak i EB-PVD), do ubogiej w tlenek itru formy tetragonalnej (zawierającej ok. 4% wag. Y_2O_3) i formy bogatej w ten tlenek o kubicznym typie sieci (zawierającej 14% wag. Y_2O_3). W konsekwencji po przekroczeniu temperatury $1200^\circ C$ następuje przemiany tetragonalnego tlenku cyrkonu w jego niskotemperaturową formę jednoskośną ($m - ZrO_2$), co wiąże się z 3% wzrostem objętości nowo powstałej fazy i stanu naprężeń sprzyjającemu katastrofalnemu pękaniu warstwy ceramicznej [13-15]. Drugim czynnikiem decydującym o inicjacji i propagacji pęknięć jest zjawisko spiekania porowatej struktury warstwy ceramicznej, które również sprzyja zmniejszeniu tolerancji powłoki na stan odkształceń. Zjawiska te sprzyjają degradacji powłok TBC, której końcowy objaw sprowadza się generalnie do inicjacji, propagacji i rozwoju pęknięć warstw ceramicznej i końcowego jej złuszczenia (odpadania) [12, 16, 17].

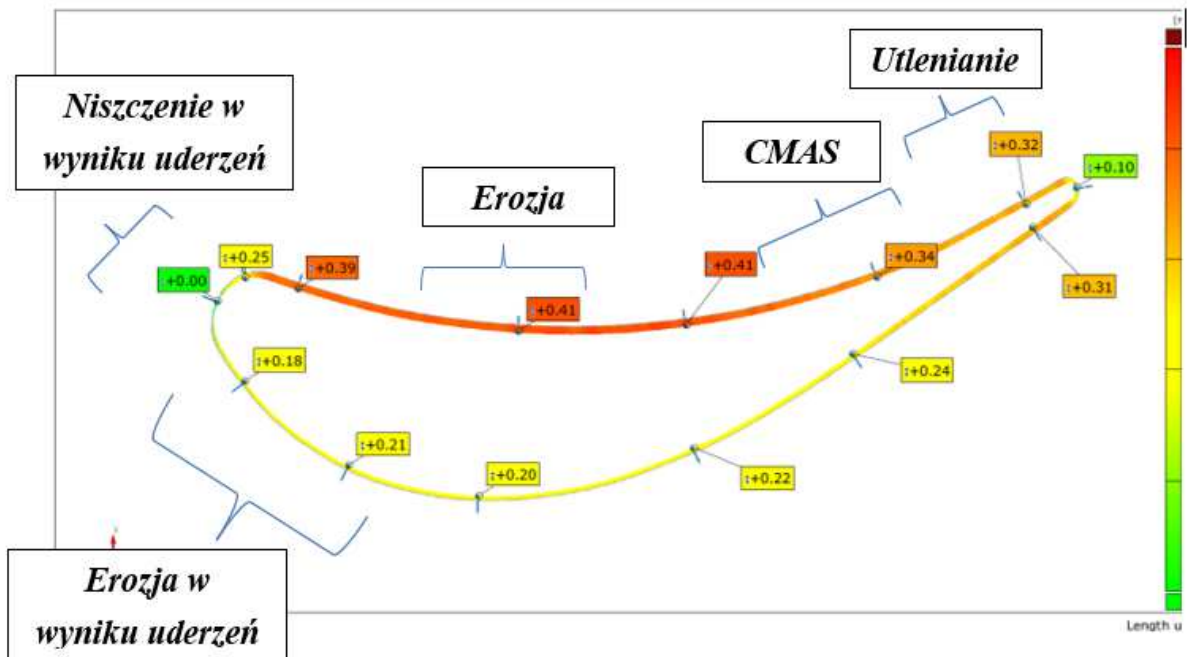


APS

EB-PVD

Rys. 7.3. Morfologia powłok TBC otrzymanych metodą APS i EB-PVD

Typową lokalizację uszkodzeń na przykładzie chronionej powłoką TBC łopatki wirującej przedstawiono na Rys. 7.4. Konsekwencją dotychczas nie rozwiązanych problemów eksploatacyjnych jest silny nacisk na zaprojektowanie nowych materiałów ceramicznych i wytworzenie nowych powłok TBC o większej trwałości i wyższej odporności na procesy niszczenia, zwłaszcza korozyjnego typu CMAS, w pyłach wulkanicznych oraz w osadach ciekłych soli siarczanowo-wanadowych. Punktem krytycznym tych poszukiwań jest uzyskanie materiału o lepszych właściwościach izoloacyjnych, zgodności cieplno-chemicznej z tlenkiem aluminium oraz odpornego na wymuszone przemiany fazowe, indukowane zewnętrznym środowiskiem korozyjnym, które w przypadku 8YSZ przejawiały się „wyciąganiem” tlenki itru z osnowy telnku cyrkonu i przemieszczeniem go do obszaru przemiany fazy jednoskośnej do tetragonalnej.



Rys. 7.4. Schematyczna lokalizacja uszkodzeń eksploatacyjnych na łopatce wirującej oraz rozkład grubości powłoki ceramicznej typu APS

7.3. Przewodnictwo cieplne tlenku cyrkonu modyfikowanego tlenkiem itru

Tlenek cyrkonu wykazuje trzy odmiany alotropowe: monokliniczną, tetragonalną oraz kubiczną. Ze względu na pożądane właściwości oraz stabilność termiczną, największe zainteresowanie jako materiał na warstwę izolacyjną TBC wzbudza forma kubiczna. W pracach teoretycznych oraz eksperymentalnych dotyczących właściwości cieplnych materiałów pojawia się pojęcie podstawowego przewodnictwa cieplnego

(ang. *intrinsic thermal conductivity*) tj. wartości wynikającej wyłącznie z charakterystyki idealnej sieci krystalicznej danego związku. Standardowym podejściem eksperymentalnym do tego zagadnienia jest wytworzenie próbki pozbawionej porowatości, polikrystalicznej, o dużym ziarnie oraz możliwie wysokiej czystości. Przyjmuje się, że taki materiał wykazuje podstawowe przewodnictwo cieplne, będące punktem odniesienia dla ilościowej oceny wpływu np. defektów sieci krystalicznej, wtrąceń, czy wielkości ziarna. Z punktu widzenia takich rozważań polimorfizm tlenku cyrkonu stanowi pewne ograniczenie, gdyż uzyskanie formy kubicznej w temperaturze pokojowej wymaga stabilizacji, np. przez wprowadzenie Y_2O_3 . W konsekwencji wprowadzane są defekty punktowe, a zatem nie jest możliwe uzyskanie materiału do badań o idealnej strukturze krystalicznej celem pomiaru podstawowego przewodnictwa cieplnego [18]. Jego wartość można zatem jedynie szacować na podstawie obliczeń.

Teoretyczny opis przewodnictwa cieplnego w YSZ został przedstawiony w pracach [18, 19]. W tym materiale, jako w dielektryku, przewodnictwo elektronowe jest pomijalne, dlatego całkowite teoretyczne przewodnictwo cieplne k_C jest sumą dwóch składowych – fononowej k_P i radiacyjnej k_R [20]:

$$k_C = k_P + k_R \quad (7.1)$$

Gdy struktura krystaliczna wolna jest od defektów oraz innych zewnętrznych czynników mogących rozpraszać fonony (np. granice ziaren, pory) składowa fononowa jest równa podstawowemu przewodnictwu cieplnemu (k_{int}) [20]:

$$k_P = k_{int} = \frac{\psi}{T} \quad (7.2)$$

gdzie T – temperatura bezwzględna, natomiast ψ – stała wyznaczana z równania [20]:

$$\psi = \frac{3}{2} \gamma^2 \left(\frac{\mu v^2}{\omega_D N^{-2/3}} \right) \quad (7.3)$$

gdzie γ – parametr Grüneisena, μ - moduł ścinania, v – prędkość fali poprzecznej w kryształ (może być wyznaczona jako $(\mu/\rho)^{1/2}$ gdzie ρ – gęstość), ω_D – częstotliwość Debey'a, N – liczba atomów w jednostce określonej wzorem stechiometrycznym (dla ZrO_2 $N=3$).

Jak wspomniano, w praktyce wytworzenie ZrO_2 (C) o strukturze wolnej od defektów jest niemożliwe, wiele z wymienionych parametrów ma zatem nieznaną

wartości. Szacowana wartość ψ dla ZrO_2 wynosi ok 1700 Wm^{-1} . W konsekwencji, podstawowe przewodnictwo cieplne dla ZrO_2 (C) określone jest wzorem [18]:

$$k_{int} = 1,7 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} \quad (\text{W/mK}) \quad (7.4)$$

7.4. Kierunki badań nad nowymi materiałami ceramicznymi stosowanymi na warstwę izolacyjną powłok TBC

Konsekwencją oczekiwań w zakresie nowych materiałów o coraz lepszych właściwościach izolacyjnych, są intensywne badania nad nowymi materiałami ceramicznymi w założeniu pozbawionymi wyżej wspomnianych wad. Oczywistym jest, że pierwszym kryterium doboru takiego materiału musi być współczynnik przewodnictwa cieplnego niższy niż w przypadku 8YSZ (wartość teoretyczna współczynnika przewodnictwa cieplnego to $2,2 \text{ W/mK}$). Opracowanie takiego materiału pozwoli w pierwszej kolejności na zmniejszenie grubości (a zatem wagi) zastosowanej powłoki, co już samo w sobie jest nie do przecenienia. Ostatnie 30 lat badań pozwoliły praktycznie na obniżenie współczynnika przewodnictwa cieplnego o ok. 30-50% [1-4].

Wpływ na właściwości izolacyjne warstwy ceramicznej ma też oczywiście sama morfologia powłoki, czyli jej porowatość (pozwalająca na obniżenie przewodnictwa cieplnego o 25 do 50% w stosunku do wartości teoretycznej masywnego materiału bazowego), wielkość ziarna, granice międzyfazowe, granice między splatami, obecność innych składników fazowych, jak również gęstość i zdefektowanie strukturalne samego materiału ceramicznego [21, 22]. W zasadzie wyróżnić możemy tutaj czynnik technologiczny związany z budową powłoki jak i czynnik stricte materiałowy, który pozwolił na uzyskanie powłok o przewodnictwie cieplnym na poziomie $0,8 \text{ W/mK}$ w przypadku powłok natryskiwanych plazmowo. Dodatkowy efekt redukcji przewodnictwa cieplnego poza porowatością uzyskano tu w wyniku obecności granic splatów. Z punktu widzenia nowych materiałów ceramicznych istotnym wydaje się być w zasadzie jedynie opracowanie materiału o maksymalnie zdefektowanej sieci krystalicznej, co pozwoli na skuteczne rozpraszanie fali fononowej i obniżenie przewodnictwa cieplnego [23].

Pierwszą możliwością uzyskania takiego efektu jest modyfikacją dotychczas stosowanego materiału typu YSZ poprzez częściowe lub całkowite zastąpienie tlenu itru innymi tlenkami, głównie na bazie tlenków pierwiastków ziem rzadkich typu RE_2O_3 (proces współdopowania). Ma to na celu zwiększenie stopnia zdefektowania

sieci poprzez wzrost nieuporządkowania sieci (wprowadzenie kationów metalu) i zwiększenia ilości wakansów tlenowych. Dodatkowo wprowadzenie kationów pierwiastków ziem rzadkich o dużej masie i średnicy pozwala na generowanie korzystnych, z punktu widzenia rozpraszania fali fononowej, stanów naprężeń wokół zainkorporowanych kationów. Analiza układów równowagi $ZrO_2-RE_2O_3$ wykazały silne podobieństwo z układem $ZrO_2-Y_2O_3$ oraz tendencję do rozszerzania obszaru występowania ZrO_2 o strukturze fluorytu oraz wzrostu stabilności cieplnej cyrkonianów wraz ze wzrostem średniej średnicy kationów pierwiastków ziem rzadkich. Analizy wykazały również obecności niemal liniowej zależności charakteryzującej zmniejszanie się współczynnika przewodnictwa cieplnego w funkcji średnicy kationów [24-29].

W tej grupie materiałów zasadniczo istnieją dwie możliwości projektowania składu chemicznego nowych materiałów o obniżonej wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego. Pierwsza z tych grup zawiera materiały na bazie 8YSZ modyfikowane jednym lub większą ilością tlenków pierwiastków ziem rzadkich. Zazwyczaj materiały te zawierają dodatek tlenku itru oraz tlenków ziem rzadkich o małej średnicy (Yb, Sc) oraz tlenków pierwiastków ziem rzadkich o dużej średnicy kationów (Sm, Nd, Gd). Związki tego typu wykorzystują tzw. efekt „*defect cluster systems*”, gdzie nano-wymiarowe klastry kationów o małej i dużej średnicy tworzą się w różnych obszarach przy jednorodnym rozmieszczeniu itru. Przyjmuje się, że efekt rozpraszania fononów w wyniku oddziaływania tego mechanizmu jest znacznie silniejszy, niż w przypadku związku 8YSZ dopowanego tylko jednym składnikiem [24-29].

Drugą grupę nowych rozwiązań materiałowych stanowią związki o strukturze typu pirochlorów i ogólnym wzorze $RE_2Zr_2O_7$. Po raz pierwszy patent dotyczący tych materiałów pojawił się w roku 1996. Szczególne zainteresowanie budzą cyrkoniany pierwiastków ziem rzadkich o dużych średnicach kationów tj. La i Gd, które wykazują stabilności do co najmniej $1500^\circ C$. Źródłem silnego efektu rozpraszania fononowego i obniżania przewodnictwa cieplnego jest duża zawartość składników w postaci tlenków RE_2O_3 (ok. 50% w porównaniu do maksymalnie 15% w pierwszej grupie nowych materiałów) oraz szeroki zakres różnicy w masie kationów pomiędzy RE i Zr w porównaniu do pary Y i Zr. Sprawia to, że oczekiwania dotyczące obniżenia przewodnictwa cieplnego tych materiałów są duże i lokują się w obszarze 1,1-1,7 W/mK w zakresie temperatury $700-1200^\circ C$. Dalszym skutecznym sposobem redukcji przewodnictwa cieplnego tych związków jest wprowadzenie w pozycji RE i Zr dodatkowych tlenków, co pozwala np. w przypadku cyrkonianu lantanu dopowanego

tlenkami Nd, Eu lub Gd na zmniejszenie współczynnika przewodnictwa cieplnego z wartości 1,55 do ok. 0,9 W/mK w 800°C [30-50].

Na przestrzeni ostatnich piętnastu lat, wytypowane zostały do dalszych badań cztery grupy materiałów ceramicznych, których właściwości wydają się być najbardziej obiecujące. Do owych grup zalicza się:

- związki tlenku cyrkonu, domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich, charakteryzujące się silnym zdefektowaniem sieci, np. $ZrO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3-Yb_2O_3$;
- związki o sieci typu perowskitu i ogólnym wzorze ABO_3 , np. $(Sr,Ba,Ca)/SrZrO_3$, $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$;
- związki należące do grupy heksaaluminaty, np. $LaMgAl_{11}O_{19}$;
- związki o sieci typu pirochlorów/fluorytu i ogólnym wzorze $A_2B_2O_7$, np. $La_2Zr_2O_7$.

Szczególnie ten ostatni wymieniany jest jako najlepiej rokujący dla zastosowania na nową generację powłokowych barier cieplnych [51-57]. W badaniach uwzględniane były również inne materiały, jak np. krzemiany ($ZrSiO_4$), mulit, granaty (YAG oraz YAM) i CMZP ($Ca_{1-x}Mg_xZr_4(PO_4)_6$). Głównym parametrem który wykluczał zastosowanie wymienionych związków był niski współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Perowskity uznane zostały za obiecujące materiały na TBC głównie ze względu na ich odporność wysokotemperaturową, wysoką temperaturę topienia, rozszerzalność cieplną powyżej $8,5 \times 10^{-6} K^{-1}$ oraz przewodność cieplną poniżej 2,2 W/mK. W dalszych badaniach wykazano jednak, iż złożone perowskity (np. $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $La(Al_{1/4}Mg_{1/2}Ta_{1/4})O_3$) rozkładają się podczas natryskiwania a w konsekwencji dochodzi do wytwarzania się faz wtórnych. Z kolei $SrZrO_3$ podlega przemianom fazowym w temperaturze ok. 740°C, które to związane są ze zmianą objętości. Problem ten rozwiązany został poprzez zastosowanie domieszek Yb_2O_3 oraz Gd_2O_3 , które to hamują przemianę fazową jak również wpływają na obniżenie przewodnictwa cieplnego (nawet do 20%). Modyfikacja ta wydłużyła również cykliczne okresy życia w stosunku do standardowego YSZ przy powłoce typu DCL w temperaturze powyżej 1300°C [58-61].

Heksaaluminaty to związki o strukturze magnetoplumbitu, z pośród których najczęściej badany jest hexaaluminan lantanu $LaMgAl_{11}O_{19}$ (LMA). Charakteryzuje się on podobną przewodnością cieplną jak YSZ, niskim modułem Younga, znacznie wyższą odpornością na spiekanie oraz strukturalną i termochemiczną odpornością w temperaturze pracy powyżej 1400°C. Podstawowy wzór heksaaluminatu to $MMeAl_{11}O_{19}$, gdzie M to najczęściej La oraz Nd natomiast Me stanowią pierwiastki

ziem alkalicznych. Płytkowa struktura LMA zapewnia nie tylko niską przewodność cieplną, niski moduł Younga, ale także wysoką tolerancję na naprężenia. Związane jest to z powstawaniem siatki pęknięć segmentacyjnych w powłoce w stanie po natrysku cieplnym. Pęknięcia te kompensują odkształcenia w powłoce podczas badania na szoki cieplne gdyż dochodzi na nich do relaksacji naprężeń rozciągających w sposób podobny jak w powłokach wykonanych metodą EB-PVD, wpływa to na długą żywotność termiczną powłoki LMA. Najnowszym rozpatrywanym materiałem o strukturze podobnej do magnetoplumbitu jest $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ (LTA), wykazuje on bardzo niską przewodność cieplną (1,0-1,3 W/mK w temp. 200-1500°C), stabilność fazową do 1600°C, rozszerzalność cieplną na poziomie $8-12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ w temp. 200-1400°C. Niemniej jednak, nie zaobserwowano znaczącej poprawy odporności na cieplne obciążenia cykliczne w przypadku natryśnięcia monowarstwy, dopiero wariant dwuwarstwowe powłok TBC znacznie poprawił ten parametr [62-71].

Kolejnym naturalnym kandydatem na ceramiczną powłokę TBC są materiały o strukturze **fluorytu**. Wśród kandydatów w tej grupie materiałów znajdują się tlenki HfO_2 , CeO_2 i ThO_2 . Badania wykazały że domieszkowanie tlenku cyrkonu i hafnu, powoduje obniżenie przewodnictwa cieplnego. Analizowane były modyfikacji innymi tlenkami niż Y_2O_3 , m. in. MgO , CaO , RE-O, mieszaniną dwóch różnych tlenków np. CaO-CeO_2 , oraz układy wieloskładnikowe w tym tlenku itru z tlenkami ziem rzadkich. Najlepsze wyniki uzyskano przy domieszkowaniu YSZ, mieszaniną trójwartościowych jonów większych niż Y^{3+} z jonami mniejszymi do Y^{3+} , przy jednoczesnym zachowaniu struktury meta stabilnego tlenku cyrkonu. Szeroko badanym wariantem, ze względu na niską przewodność cieplną są związki typu $\text{RE}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Hf}$), posiadające również strukturę fluorytu [72].

Najpopularniejszą grupą materiałów z pośród badanych w ostatniej dekadzie są związki o strukturze **pyrochloru**. Z pośród wszystkich wymienionych, wydają się one być najbardziej obiecujące. Swoją popularność zawdzięczają posiadaniu kombinacji pożądanых właściwości. Struktury pyrochloru oraz fluorytu są do siebie bardzo podobne, ogólny wzór pyrochloru to $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, gdzie A stanowią kationy 3+, 2+, natomiast B to kationy 4+, 5+. Komórkę elementarną pyrochloru stanowi osiem komórek elementarnych fluorytu, z których każda zawiera pojedynczą wakancję tlenową. Związek między tymi dwoma strukturami, najlepiej zobrazować w układzie cyrkonianu itru. Pyrochlor $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ jest związkiem niestabilnym i przeważnie występuje jako nieuporządkowany materiał fluorytu $(\text{ZrO}_2)_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, jako silnie domieszkowany YSZ. Zastąpienie jonu Y^{3+} większym jonem z grupy lantanowców, np. $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{La}^{3+}$ o stosunku promienia jonowego do Zr^{4+} 1,46 do 1,61, skutkuje

uzyskaniem stabilnej struktury pirochloru do temperatury co najmniej 1500°C. Jony lantanowców charakteryzujące się małymi promieniami jonowymi których stosunek do promienia jonowego Zr^{4+} wynosi od 1,35 do 1,44 dla pierwiastków $Lu^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ skutkują krystalizacją jako zdefektowana struktura fluorytu. Podobnie zastąpienie jonu Zr^{4+} przez mniejszy jon, jak np. Ti^{4+} czy Mo^{4+} , również stabilizuje strukturę pirochloru. Cyrkoniany lantanowców o strukturze pirochloru, o wzorze ogólnym $Ln_2Zr_2O_7$ oznaczane symbolem LZ, lub bardziej ogólnie cyrkoniany pierwiastków ziem rzadkich $RE_2Zr_2O_7$, z pośród wszystkich przebadanych wariantów, związków posiadających omawianą strukturę wydają się być najbardziej obiecujące w zastosowaniu na barierę TBC [30-50].

LZ charakteryzują się bardzo niskim współczynnikiem przewodnictwa cieplnego ($\lambda=1,1 - 1,7$ W/mK w temp. 700-1100°C, dla cyrkoniantów Gd, Sm, Eu, Nd, La). Związane jest to wysokim stężeniem wakancji tlenowych, wysokim stopniem podstawienia kationów (w porównaniu z YSZ) jak również dużą różnicą mas atomowych między cyrkonem a lantanowcami. Wszystko to skutkuje wzrostem siły rozpraszania fononów. W dalszych badaniach mających na celu zmniejszenie przewodności cieplnej zaproponowano domieszkowanie pirochlorów, zarówno w stronie A jak i B. Szacuje się jednak że opracowane związki posiadają przewodność cieplną bliską minimum możliwemu do uzyskania [72]. Kolejną zaletą materiałów LZ jest ich wysoka stabilność fazowa w wysokiej temperaturze. W przeciwieństwie do YSZ, w materiałach tych nie zachodzą przemiany fazowe w całym zakresie temperatury pracy. Pierwsza przemiana jakiej podlegają owe materiały to przejście z pirochloru w strukturę zdefektowanego fluorytu. Wartość tej temperatury rośnie wraz ze wzrostem promienia jonowego kationu lantanowca ($Gd \rightarrow Nb$). $Gd_2Zr_2O_7$ ma najniższą temperaturę stabilności, która wynosi 1550°C, natomiast dla $La_2Zr_2O_7$ struktura pirochloru jest stabilna aż do temperatury topienia związku tj. 2283°C [35,37]. Materiały LZ charakteryzują się również stosunkowo wysokim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, są to jednak dla większości rozwiązań wartości nieco niższe a jeżeli w przypadku YSZ co prowadzi do wystąpienia wyższych naprężeń termicznych związanych z niedopasowaniem CTE. Wartości CTE dla $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd$) wahają się w granicach $9,1$ do $12,2 \times 10^{-6} K^{-1}$. Różnice w danych literaturowych wynikają głównie z różnych metod pomiarowych. Najkorzystniejsze wydają się jednak rozwiązania z $Sm_2Zr_2O_7$ i $Gd_2Zr_2O_7$, których rozszerzalność cieplna oscyluje w granicach $11 \times 10^{-6} K^{-1}$, a więc jest bliska tej zmierzonej dla YSZ [17]. Związki LZ wykazują ponadto wysoką odporność na pracę w środowiskach ciekłych depozytów CMAS, pyłów wulkanicznych AVA oraz soli

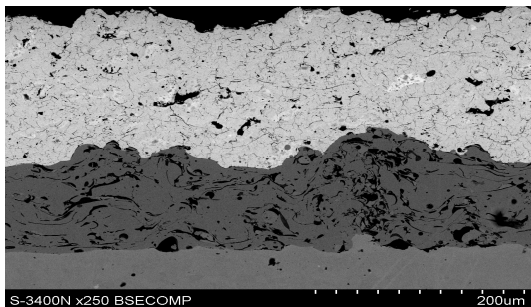
siarczanowo-wanadowych. Przewagą $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nad 8YSZ jest jej zdolność do wchodzenia w reakcje z roztopionymi osadami CMAS i tworzenia w jej skutek wysokotopliwych związków uszczelniających powłokę i blokujących dalszą infiltrację depozytów w głąb materiału co w przypadku 8YSZ kończy się zazwyczaj natychmiastową delaminacją powłoki po skryształowaniu osadu. Podobnie ma się sprawa w przypadku pyłu wulkanicznego. W osadach ciekłych soli siarczanowo-wanadowych poszukiwany jest materiał odporny na wymuszone przemiany fazowe, indukowane zewnętrznym środowiskiem korozyjnym, które w przypadku 8YSZ przejawia się „wyciąganiem” tlenku itru z osnowy tlenku cyrkonu i przemieszczeniem go do obszaru przemiany fazy jednoskośnej do tetragonalnej [73-75]. Największym mankamentem pyrochlorowej powłoki jest jej tendencja do wchodzenia w reakcję z Al_2O_3 tworzącym strefę TGO. W wyniku tej reakcji, na granicy TGO z ceramiką izolacyjną dochodzi do wytwarzania porowatej struktury perowskitu MAIO_3 . Reakcja ta została opisana dla $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ i $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Problem ten rozwiązany został poprzez zastosowanie powłoki typu DCL z wewnętrzną warstwą YSZ zapewniającą kompatybilność termiczną z materiałem TGO. Innym pozytywnym efektem rozwiązania dwuwarstwowego jest także wykorzystanie wysokiej wytrzymałości YSZ w pobliżu TGO charakteryzującym się niskim CTE [76, 77].

7.5. Projektowanie budowy wewnętrznej powłokowych barier cieplnych.

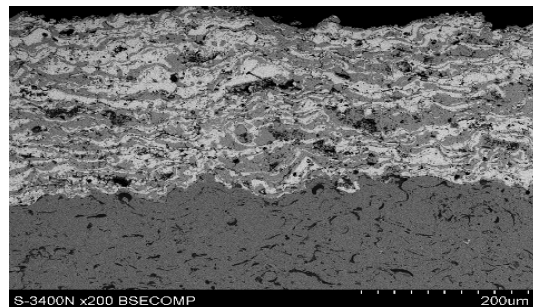
Projektowane budowy wewnętrznej odnosi się w głównej mierze do różnych typów układów warstw ceramicznych. Rozróżnić można rozwiązania jednowarstwowe, wielowarstwowe, kompozytowe (gdzie warstwa stanowi mieszankę dwóch lub większej ilości materiałów ceramicznych), jak również kombinacje układów wielowarstwowych i kompozytowych. Takie zwiększanie złożoności układów ma na celu uzyskanie pożądanych właściwości, bądź poprawę już istniejących.

Głównym mankamentem powłok jednowarstwowych jest brak materiału, który gwarantował by zapewnienie wysokiego poziomu spełnienia wszystkich wymagań stawianych przed pokryciami TBC [10]. Główną wadą obecnie stosowanych warstw na bazie 8YSZ jest ich trwałość oraz słaba odporność na oddziaływanie ciekłych osadów. Z drugiej strony powłoki jednowarstwowe na bazie pirochlorów czy heksaaluminatów również nie spełniają wszystkich stawianych przed nimi wymagań, gdyż stanowiąc lepsze środowisko do dyfuzji tlenu, słabo zabezpieczają międzywarstwę przed utlenianiem. Większość prowadzonych prac, sugeruje

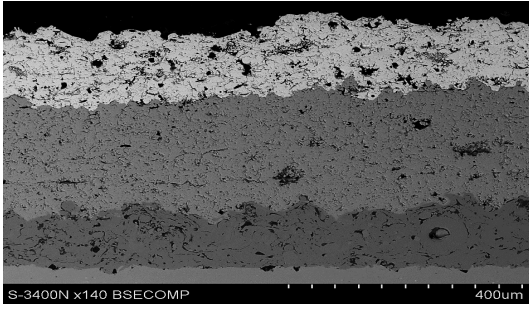
zastosowanie powłok wielowarstwowych. Powłoki składające się z większej liczby faz współdziałały się na ogół uzyskanymi właściwościami. W warstwach typu DCL (*double ceramic layer*) sugeruje się zazwyczaj zastosowanie materiału 8YSZ przy strefie międzywarstwy, by zapewnić jej ochronę przed utlenianiem, z kolei powłoka zewnętrzna ma za zadanie ochronę przed oddziaływaniem agresywnego środowiska korozyjnego. Problematyczna w tym przypadku wydaje się jednak obecność ostrej granicy rozdziału między obiema ceramikami. Wpływa ona przeważnie na powstawanie w tym obszarze naprężeń związanych między innymi z różnicą we współczynniku rozszerzalności cieplnej oraz ze skokową zmianą modułu Younga. Sposobem na uniknięcie bądź zminimalizowanie skali tego zjawiska jest wprowadzenie w obszarze rozdziału faz gradientu mikrostruktury składu chemicznego. Można to uzyskać poprzez wprowadzenie warstwy kompozytowej stanowiącej mieszankę ceramik. Strefa ta tworząc funkcjonalny gradient prowadzi do poprawy żywotności powłoki. Ponadto, wprowadzenie warstwy kompozytowej, wpływa znacząco na zwiększenie udziału granic międzyfazowych, co z kolei pozwala na dodatkowe obniżenie przewodności cieplnej warstwy. W literaturze poza powłokami z gradientem funkcjonalnym rozpatrywane są również powłoki wielowarstwowe wykonane z naprzemiennie natryśniętych cienkich powłok ceramicznych. W jednym i drugim przypadku celem zastosowania warstwy o dużym stopniu skomplikowania jest minimalizowanie słabości każdego z materiałów, co przekłada się na wyraźną poprawę żywotności warstwy TBC. Badania dowodzą że zastosowanie powłok wielowarstwowych jak i tych z gradientem pozwala osiągnąć dobrą przyczepność między warstwami, obniżenie współczynnika przewodności cieplnej, zwiększenie trwałości podczas pracy w cyklicznych obciążeniach termicznych, dobre zabezpieczenie międzywarstwy przed utlenianiem oraz zmniejszenie naprężeń termicznych w powłoce [78-82]. Rysunek 7.5 przedstawia przykładowe rozważane typy budowy złożonych powłok TBC.



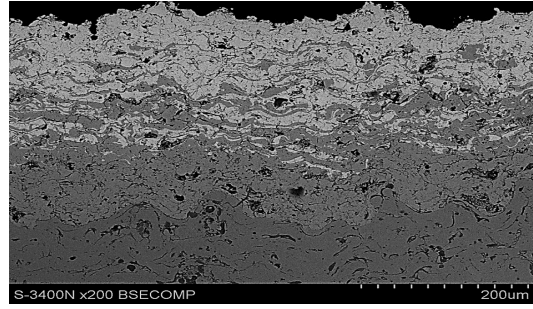
Powłoka jednowarstwowa



Powłoka kompozytowa



Powłoka dwuwarstwowa DCL

Powłoka dwuwarstwowa DCL
z kompozytową strefą przejściową

Rys. 7.5. Rodzaje morfologii wewnętrznej powłok TBC

7.6. Perspektywy dalszego obniżania przewodnictwa cieplnego cyrkonianów pierwiastków ziem rzadkich

Cyrkoniany metali ziem rzadkich są uważane za najbardziej obiecujących kandydatów na warstwę izolującą w nowoczesnych powłokach TBC, przede wszystkim ze względu na niskie przewodnictwo cieplne. Jednak badania przeprowadzone w ostatnich 10 latach wykazały, że modyfikacja składu chemicznego pozwala na dalsze obniżenie współczynnika przewodnictwa cieplnego. Najskuteczniejszym sposobem obniżenia przewodnictwa cieplnego jest wprowadzenie defektów punktowych, które dzięki różnicy masy oraz lokalnemu zniekształceniu sieci krystalicznej sprzyjają rozpraszaniu fononów. W pierwszej kolejności rozpatrzony zostanie przypadek kationów substytucyjnych występujących na tym samym stopniu utlenienia. Teoretyczny model wraz z jego eksperymentalną weryfikacją został przedstawiony w pracy [28] na przykładzie $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$. Założono, że La oraz Gd występują w jednej podsieci, natomiast w podsieciach odpowiadających Zr, O oraz wakansom nie zachodzi mieszanie jonów. Zgodnie z równaniami opracowanymi przez Klemensa [83], przewodnictwo cieplne materiału zawierającego defekty jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu współczynnika rozpraszania na defektach Γ . Może on zostać obliczony z zależności:

$$\Gamma_i = f_i \left\{ \left(\frac{\Delta M_i}{M} \right) + 2 \left[6.4 \cdot \frac{1}{3} \gamma \frac{1+v}{1-v} \left(\frac{\Delta \delta_i}{\delta} \right)^2 \right] \right\} \quad (7.5)$$

gdzie: Γ_i – współczynnik rozpraszania fononów związany z obecnością kationu substytucyjnego i , f_i – udział i w danej podsieci, ΔM_i – różnica mas atomowych podstawianych kationów, M - uśredniona masa atomowa kationów podstawianych M_i oraz rozpuszczalnika M_j z uwzględnieniem udziału x , obliczona jako $M = xM_i + (1-$

x) M_j , γ – współczynnik Grüneisena, ν – współczynnik Poissona, $\Delta\delta_i$ - różnica promieni jonowych podstawianych kationów, δ – uśredniony promień jonowy kationów podstawianych δ_i oraz rozpuszczalnika δ_j z uwzględnieniem udziału x , obliczony jako $\delta = x\delta_i + (1-x)\delta_j$.

Podsumowując, w wyrażeniu 7.5 pierwszy składnik sumy określa zatem wpływ różnicy mas atomowych, a drugi odkształceń sieci krystalicznej, będących konsekwencją obecności jonów o różnych promieniach. Stwierdzono, że najwyższe wartości Γ , a w konsekwencji najniższe wartości przewodnictwa cieplnego otrzymywane są przy maksymalnej koncentracji defektów punktowych, co odpowiada wartości parametru kompozycyjnego $x \approx 0.5$. Wniosek ten został eksperymentalnie potwierdzony zarówno dla składów, w których podstawiano jony La^{3+} za Gd^{3+} [84] oraz równoczesne podstawianie w obu pozycjach w roztworze $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_x(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}$ [85]. W przypadku podstawiania Zr^{4+} za Ti^{4+} [86] również stwierdzono podobną zależność, ale jedynie w temperaturze pokojowej.

W przypadku podstawiania jonów mocno różniących się masą oraz promieniami jonowymi pewne ograniczenie w obniżaniu przewodnictwa cieplnego może stanowić wzajemna rozpuszczalność. Np. w układzie $(\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dla $0,33 \leq x \leq 0,66$ występują w równowadze dwie fazy: wzbogacony w La pirochlor oraz wzbogacony w Yb fluoryt. Choć autorzy prac [87, 88] nie przypisują granicom fazowym istotnego wpływu na przewodnictwo cieplne, dwufazowa struktura niesie za sobą inne korzyści, tj. poprawę własności mechanicznych oraz lepszą stabilność drobnoziarnistej struktury i mniejszą spiekalność. Dwie ostatnie cechy tłumaczone są zachowaniem granic międzyfazowych jako barier przeciwdziałających dyfuzji. Ponadto, pomimo mniejszej koncentracji defektów punktowych niż ma to miejsce w roztworach stałych o nieograniczonej rozpuszczalności, współwystępujące w obszarze dwufazowym fazy P oraz F są i tak silnie zdefektowane, a tlenki o dwufazowej strukturze wykazują bardzo niskie i słabo zależne od temperatury przewodnictwo cieplne na poziomie 1.2-1.3 W/mK. W przypadku podstawiania jonów Yb^{3+} (0.985Å) za La^{3+} (1.16Å) należy rozważyć dodatkowe zjawisko. Wartości przewodnictwa cieplnego zbliżone do 1W/mK oraz niemal całkowity zanik zależności przewodnictwa od temperatury przypominają bardziej zachowanie materiałów amorficznych, niż kryształów jonowych, stąd efekt ten został nazwany *glass-like thermal conductivity* [89]. Skuteczność z jaką podstawianie małych jonów Yb^{3+} w miejsce dużych La^{3+} obniża przewodnictwo cieplne sugeruje, że efekt ten nie może być wyjaśniony jedynie klasycznym modelem rozpraszania na defektach punktowych. Autorzy zasugerowali, że za ekstremalnie silne rozpraszanie fononów odpowiedzialne jest przesunięcie równowagowej pozycji

zajmowanej przez jony Yb^{3+} . Wynikające ze stechiometrii $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nieobsadzenie pozycji 8b przez tlen powoduje przesunięcie jonu $\text{O}^{2-}(48\text{f})$ w kierunku wakansu, a w konsekwencji wydłużenie wiązania $\text{La}^{3+}(16\text{c})-\text{O}^{2-}(48\text{f})$. Luka zajmowana przez duży jon La^{3+} jest więc dodatkowo powiększona, a gdy podstawiony jest w nią relatywnie mały i ciężki jon Yb^{3+} , jest on słabo związany z otaczającymi go jonami. Sprzyja to zlokalizowanym rezonansowym drganiom cieplnym tego jonu, niekoherentnym względem drgań sąsiadujących jonów. Efekt ten został nazwany *rattlingiem*, a jego wpływ na obniżenie przewodnictwa cieplnego przypisywany jest rozpraszaniu fononów o szerokim zakresie długości fali (w przeciwieństwie do zwykłych defektów punktowych, które efektywnie rozpraszają głównie fonony o krótkiej długości fali).

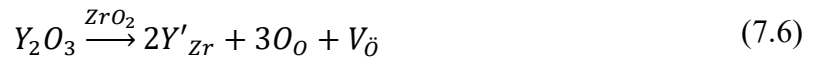
Warto podkreślić, że chociaż przewodnictwo cieplne cyrkonianów może być istotnie obniżone przez podstawianie jonów o tym samym stopniu utlenienia, to jednak siła tego efektu może być różna dla różnych cyrkonianów. Można przyjąć, że większe zmiany osiąga się tlenków o wyższych wartościach przewodnictwa cieplnego, zrozumiałe jest zatem także, że efekt obniżenia przewodnictwa cieplnego przez podstawianie jonów jest silniejszy w niższej temperaturze. Kompleksowe zestawienie dla cyrkonianów La, Nd, Sm oraz Gd, modyfikowanych różnymi jonami zarówno RE^{3+} jak i M^{4+} przedstawiono w pracy [90]. Przykładowo, w temperaturze pokojowej dla $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ $k \approx 2,6 \text{ W/mK}$ a dla $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Hf}_{0.3})_2\text{O}_7$ uzyskano $k \approx 1.2$ (redukcja o 54%). W tych samych warunkach $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wykazuje przewodnictwo cieplne $k \approx 1.9 \text{ W/mK}$, natomiast najniższe raportowane przewodnictwo dla składu modyfikowanego osiągnięto dla składu $(\text{Sm}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, wynosi ono ok 1.5 W/mK (redukcja o 40%). Interesujące, że skład $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wykazał wyższe przewodnictwo (ok. 1.8 W/mK). Omówione wyniki pozwalają zauważyć następujące fakty:

- przewodnictwo cieplne silnie zależy od koncentracji defektów punktowych, jednak nie oznacza to, że minimum przewodnictwa cieplnego odpowiada maksimum stężenia defektów. Przy różnych zawartościach podstawianych jonów, ich wpływ na lokalne zniekształcenia sieci może być różny, co ma szczególne znaczenie przy jonach istotnie różniących się wielkością;
- mimo niewątpliwie istotnych zmian przewodnictwa, jakie można uzyskać przez wprowadzanie jonów substytucyjnych, wartość przewodnictwa cieplnego zbliża się asymptotycznie do pewnej minimalnej wartości która może być różna dla różnych cyrkonianów;
- większa względna zmiana w przypadku $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ i jego modyfikacji może wynikać z większego zainteresowania tym materiałem, na co wskazuje większa

ilość danych dotyczących tego materiału. Ponadto La^{3+} jest największym jodem spośród lantanowców, co sprzyja uzyskaniu efektu *rattlingu* przy podstawianiu mniejszych jonów na jego miejsce.

Szczególnym przypadkiem defektu punktowego jest wakans. Przyjmując, że wpływ defektu punktowego na rozpraszanie fononów zależy od różnicy mas atomowych oraz odkształcenia sieci wywołanego powstaniem danego defektu, można przewidzieć, że wakanse najsilniej wpływają na obniżenie przewodnictwa cieplnego. Ma to związek z różnicą masy wynoszącą 100% oraz maksymalnym niedopasowaniem sieci i brakującymi wiązaniami atomowymi. W przypadku kryształów jonowych można wyróżnić dwa typy wakansu: anionowy (tlenowy) oraz kationowy.

Wprowadzenie wakansów tlenowych zostało wykorzystane jako podstawowy mechanizm obniżania przewodnictwa cieplnego w YSZ. Dodatek Y_2O_3 ma za zadanie głównie stabilizowanie fazy kubicznej ZrO_2 , jednak ze względu na różnicę w stopniu utlenienia, podstawianie Y^{3+} za ZrO^{4+} powoduje powstanie wakansów tlenowych, co można opisać następującym równaniem:



gdzie $\text{Y}'_{\text{Zr}} - \text{Y}^{3+}$ zajmujący pozycję Zr^{4+} (z ujemnym ładunkiem), V_O – wakans tlenowy (z dodatnim ładunkiem).

Biorąc pod uwagę podobieństwo mas atomowych i promieni jonowych Zr^{4+} i Y^{3+} można stwierdzić, że za obniżenie przewodnictwa cieplnego spowodowanego podstawianiem Y_2O_3 za ZrO_2 odpowiedzialne są przede wszystkim właśnie wakanse tlenowe. Zgodnie ze stechiometrią, dla 7YSZ koncentracja wakansów wynosi ok 2%, a towarzyszy jej obniżenie przewodnictwa cieplnego o ok 30% w porównaniu do niestabilizowanej formy monoklinicznej ZrO_2 . Podobną tendencję stwierdzono dla ZrO_2 stabilizowanego innymi tlenkami, w tym RE_2O_3 . Jednak dla tych układów stwierdzono, że przewodnictwo cieplne spada ze wzrostem koncentracji wakansów do ok 5%, co odpowiada składowi $\text{Zr}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{O}_{1.9}$. Przy większych stężeniach przewodnictwo nie zmienia się już istotnie, co przypisywane jest porządkowaniu sieci krystalicznej oraz interakcjom między wakansami.

Osobną grupę materiałów stanowią tlenki $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, w których na skutek podstawiania kationów RE^{3+} za Zr^{4+} w stosunku 1:1, koncentracja wakansów tlenowych sięga 12,5% (1/8). Charakteryzują się one bardzo niskim przewodnictwem cieplnym ($<2\text{W/mK}$). Różnice pomiędzy różnymi cyrkonianami są stosunkowo

niewielkie, co sugeruje że rodzaj kationu RE^{3+} oraz odpowiadające mu wiązanie RE-O ma mniejsze znaczenie niż sama koncentracja wakansów. W literaturze również znajdują się dane dotyczące tlenków o jeszcze większych stężeniach wakansów, sięgających nawet 16,5%, jak w przypadku $BaREAlO_5$, o strukturze zbliżonej do perowskitu. Stwierdzono, że mogą one wykazywać nawet niższe przewodnictwo cieplne niż pirochlory.

Wakanse kationowe występują znacznie rzadziej w materiałach ceramicznych. Ponadto z przeglądu literatury wynika [90], że wpływ wakansów kationowych na obniżenie przewodnictwa cieplnego jest słabszy niż ma to miejsce dla wakansów anionowych. Kolejnym zjawiskiem występującym w cyrkonianach RE, które pozwala obniżyć przewodnictwo cieplne jest przemiana fazowa, co zostało zademonstrowane na przykładzie serii $(Sm_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$ w pracy [91]. Jak wspomniano wcześniej, o stabilności uporządkowanej struktury pirochloru decyduje stosunek promieni jonowych r_{RE}/r_{Zr} - dla wartości większych niż 1.46 występuje forma uporządkowana, a dla mniejszych stwierdzono stabilność nieuporządkowanego fluorytu. Dla stechiometrycznego $Sm_2Zr_2O_7$ stosunek ten wynosi 1.50, a dla $Yb_2Zr_2O_7$ 1.37, dlatego stopniowe podstawianie Yb^{3+} za Sm^{3+} obniża stabilność pirochloru. Zanik nadstruktury zaobserwowano przy $x=0.33$, średni stosunek promieni jonowych dla takiej wartości parametru kompozycyjnego wynosi 1.46. Autorzy podkreślają, że właśnie dla składu $(Sm_{2/3}Yb_{1/3})_2Zr_2O_7$ zmierzono najniższe przewodnictwo cieplne spośród badanych materiałów ($1 \leq x \leq 0$), podczas gdy w oparciu o wyniki dla serii $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ i model rozpraszania na defektach punktowych, można było spodziewać się minimum przewodnictwa cieplnego przy równomolowym stosunku Sm^{3+} i Yb^{3+} . Oprócz minimum przewodnictwa cieplnego, dla rozpatrywanego składu zaobserwowano lokalne minimum wartości modułu Younga. Na tej podstawie stwierdzono, że przyczyną obniżonego przewodnictwa cieplnego jest osłabienie wiązań atomowych w sieci krystalicznej, które poprzedza przemianę fazową. Hipotezę tę zdaje się potwierdzać praca [70], w której stwierdzono występowanie maksimum przewodnictwa cieplnego dla roztworów stałych, w których średni stosunek promieni jonowych jest bliski granicznej wartości określającej stabilność pirochloru. Autorzy spekulowali, że współistnienie faz P+F prowadzi do akumulacji energii na granicach międzyfazowych, czego efektem jest zwiększona mobilność jonów tlenowych.

Przegląd literatury dotyczącej nowoczesnych materiałów na warstwę izolacyjną powłokowych barier cieplnych pozwala postawić następujące wnioski:

- Stechiometryczne cyrkoniany wykazują obiecujące właściwości użytkowe, jednak badania nad przewodnictwem cieplnym cyrkonianów o modyfikowanym składzie

wykazały, że wciąż istnieje możliwość obniżania przewodnictwa cieplnego. Najbardziej skuteczne w tym zakresie są defekty punktowe, gdyż odległości między nimi są relatywnie bliskie średniej drodze swobodnej fononu. W przypadku podstawiania kationów, zarówno w pozycji A^{3+} jak i B^{4+} , **należy dążyć do jak największej różnicy mas atomowych oraz promieni jonowych podstawianych kationów**, gdyż te cechy intensyfikują rozpraszanie fononów. Obniżeniu przewodnictwa cieplnego sprzyja nie tylko charakter, lecz również koncentracja defektów punktowych, skutkiem czego minimum przewodnictwa cieplnego

w seriach $(RE_{1-x}RE'_x)_2Zr_2O_7$ oraz $RE_2(Zr_{1-x}M_x)_2O_7$ wypada typowo przy $x=0.5$.

- Podstawianie kationów o skrajnie różnych promieniach jonowych przy wartościach x bliskich 0.5 prowadzi do powstania struktury dwufazowej pirochlor + fluoryt. Materiały o takiej strukturze, np. z serii $(La_{1-x}Yb'_x)_2Zr_2O_7$ wykazują obiecujące właściwości, pomimo faktu, że rozpad skrajnie zdefektowanego roztworu stałego na dwie fazy prowadzi do obniżenia koncentracji defektów punktowych w każdej z faz. Ma to związek z odmiennym zachowaniem bardzo małych jonów (np. Yb^{3+}) zajmujących miejsca znacznie większych (La^{3+}). Silne rozpraszanie fononów przez te defekty wynika z osłabienia wiązań z otaczającymi jonami, oraz rezonansowymi, niekoherentnymi drganiami tego jonu. Zjawisko to nazywane jest *rattlingiem* i jest jeszcze relatywnie słabo poznane.

7.7. Nowa koncepcja opracowania składu chemicznego materiału na wysokotemperaturową warstwę izolacyjną powłok TBC

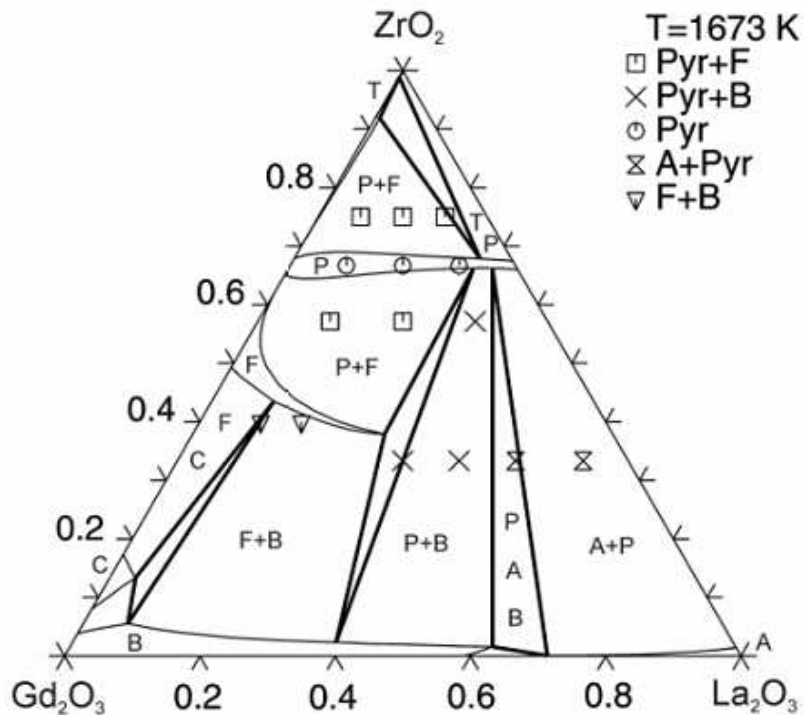
Bazując na powyższych założeniach oraz wynikach badań zrealizowanych w Instytucie Inżynierii Materiałowej tj. potwierdzonych badawczo obserwacjach, że:

- podstawianie kationów RE^{3+} sprzyja rozpraszaniu fononów na defektach punktowych i obniżeniu przewodnictwa cieplnego, co wykazano na przykładzie serii związków typu $(RE_{0.5}RE'_{0.5})_2Zr_2O_7$;
- składy dwufazowe charakteryzują się najniższymi wartościami przewodnictwa cieplnego, czego przykładem są związki typu $(Pr_{0.5}Ho_{0.5})_2Zr_2O_7$ oraz $(La_{0.5}Tm_{0.5})_2Zr_2O_7$. Tłumaczone jest to silnym efektem rozpraszania fononów przez drgania jonów o niewielkich promieniach, zajmujących miejsca jonów o dużych promieniach. Rozpad roztworu stałego prowadzi ponadto do powstania lokalnych niejednorodności składu chemicznego na poziomie mikrostruktury, co

jak wykazano na przykładzie $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ i $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, otrzymanych metodami PCM i SSR również sprzyja obniżeniu przewodnictwa cieplnego;

Dysponując opracowanym (skorygowanym) układem potrójnym $\text{LaO}_{3/2}\text{-GdO}_{3/2}\text{-ZrO}_2$ [92] można zaproponować nową koncepcję opracowania składu chemicznego nowego materiału na warstwę izolacyjną TBC, która pozwoli wykorzystać zarówno czynniki strukturalne, jak i mikrostrukturalne w celu minimalizacji przewodnictwa cieplnego.

Analizując bowiem skorygowany układ potrójny $\text{LaO}_{3/2}\text{-GdO}_{3/2}\text{-ZrO}_2$ stwierdzono, że na linii odpowiadającej udziałowi 0.5ZrO_2 występuje roztwór stały o strukturze pirochloru $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ w całym zakresie stężeń, tj. $0 \leq x \leq 1$ (do temperatury ok 1560°C , w której $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ulega odwracalnej przemianie w zdefektowany fluoryt). Przesuwając się na układzie potrójnym od tej linii w kierunku narożnika ZrO_2 , w pierwszej kolejności pozostajemy w zakresie niestechiometrycznym pirochloru, a po przekroczeniu granicy rozpuszczalności ZrO_2 wchodzimy w obszar dwufazowy P+F, z wyraźnie odseparowanymi refleksami tych faz.



Rys. 7.6. Skorygowany układ potrójny $\text{LaO}_{3/2}\text{-GdO}_{3/2}\text{-ZrO}_2$. Przekrój izotermiczny układu w 1400°C [92]

Wybór składu z tego obszaru, przy zachowaniu stosunku $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Gd}_2\text{O}_3$ 1:1 pozwoli na osiągnięcie następujących efektów mikrostrukturalnych oraz strukturalnych:

- uzyskanie stabilnej dwufazowej struktury (w przeciwieństwie do związków na bazie pierwiastków ziem rzadkich różniących się znacznie średnicą kationów) pozwoli w kontrolowany sposób wprowadzić lokalną niejednorodność składu chemicznego na poziomie mikrostruktury;
- jednoczesne wprowadzenie do podsieci A jonów La^{3+} oraz Gd^{3+} zapewni wysoką koncentrację defektów punktowych w pirochlorze, ponieważ między La^{3+} oraz Gd^{3+} występuje relatywnie duża różnica promieni jonowych, niepowodująca przy tym rozpadu roztworu na linii stechiometrycznego cyrkonianu. Należy jednak mieć na uwadze, że w przypadku struktury dwufazowej P+F, stężenia tych jonów będą różne w tych fazach, co wynika z faktu, że La^{3+} jako większy jon silnie stabilizuje pirochlor.
- w nasyconym ZrO_2 pirochlorze, jony Zr^{4+} zajmują pozycję RE^{3+} , co w modelu termodynamicznym pirochloru opisane jest jako mieszanie RE^{3+} oraz Zr^{4+} w pierwszej z pięciu podsieci. Zakładając, że zjawisko *rattlingu* związane jest przede wszystkim ze znacznie mniejszym rozmiarem podstawianego jonu, a nie z jego masą, możemy spodziewać się intensywnej manifestacji tego efektu w rozpatrywanym składzie, gdyż Zr^{4+} charakteryzuje się znacznie mniejszym promieniem jonowym (0.72\AA , przy masie atomowej 91.22u) niż najmniejszy z lantanowców (Lu – 0.977\AA , masa atomowa 174.967u). Przypuszczenie to poparte jest wystąpieniem niskich i słabo zależnych od temperatury wartości przewodnictwa cieplnego np. w $(\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, co tłumaczone było właśnie zajmowaniem przez Y^{3+} (1.019\AA , przy masie atomowej 88.91u) miejsc La^{3+} [93].

Wyniki badań wykazały, że zaproponowana koncepcja nowego sposobu obniżania przewodnictwa cieplnego okazała się skuteczna. Korzystną strukturę, mikrostrukturę oraz właściwości uzyskano na drodze koncepcji podstawiania jonów w pozycji A przy jednoczesnym odejściu od stechiometrii $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ przez wprowadzenie nadmiaru kationu B. Dotychczas podobne efekty osiągnęto przy zachowaniu stechiometrii $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Otrzymany skład $0.17\text{GdO}_{3/2}-0.17\text{LaO}_{3/2}-0.66\text{ZrO}_2$ charakteryzuje się dwufazową strukturą P (pirochlor) + F (fluoryt), przy czym w fazie P w miejsce La^{3+} podstawiane są zarówno kationy Gd^{3+} jak i Zr^{4+} , dzięki czemu uzyskano efekt tzw. *rattlingu*.

W rezultacie zaproponowany skład charakteryzował się najniższym przewodnictwem cieplnym spośród badanych materiałów, co czyni go atrakcyjnym materiałem na warstwę wierzchnią TBC. Zaobserwowany dla tego materiału wzrost przewodnictwa cieplnego w funkcji temperatury sugeruje wskazuje na ekstremalne zdefektowanie

struktury, a tym samym sugeruje, że zmierzone wartości są bliskie minimalnym, osiągalnym dla tego typu materiałów.

Podobnie zachowujące się materiały były już opisane w literaturze, jednak uzyskano je stosując odmienne podejście, tj. podstawiając małe, ciężkie jony RE^{3+} w miejsce większych, lżejszych. W niniejszej pracy, dzięki znajomości wybranego układu równowagi możliwe było uzyskanie podobnych efektów stosując La^{3+} oraz Gd^{3+} , które są powszechniej stosowane niż np. Yb^{3+} . Co więcej, wprowadzenie nadmiaru Zr^{4+} pozwoliło ograniczyć zawartość $REO_{3/2}$ o blisko 1/3 (34%_{at.}, podczas gdy w stechiometrycznym pirochlorze wynosi ona 50%_{at.}). Oprócz atrakcyjnych właściwości, zwiększeniu potencjału aplikacyjnego omawianego materiału sprzyja także czynnik ekonomiczny.

7.8. Modelowanie rozkładu temperatury i stanu naprężeń w powłokowych barierach cieplnych

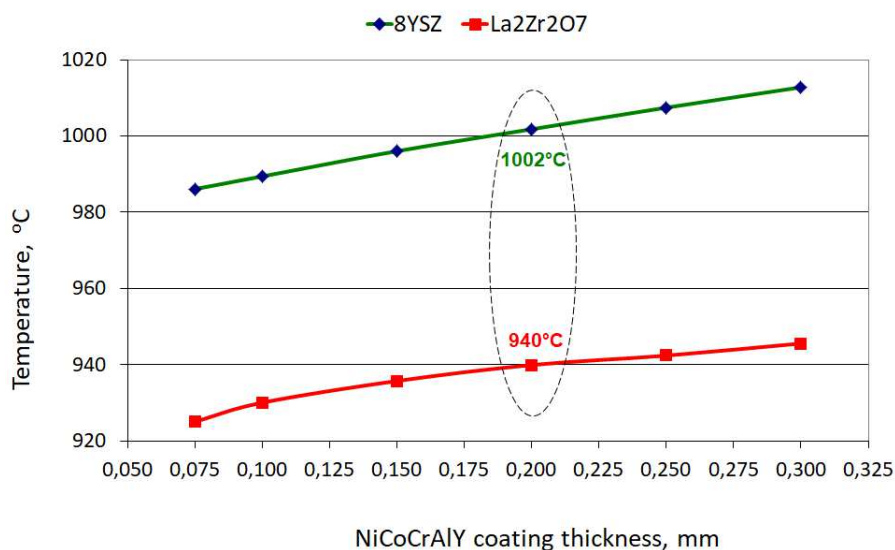
Analiza właściwości izolacyjnych i naprężeń cieplno-mechanicznych w powłokowych barierach cieplnych są niezbędne do oceny niezawodności i trwałości pokryć TBC. Ważną rolę w badaniach tych problemów odgrywa metoda elementów skończonych (MES), która jest wykorzystywana do obliczeń termoizolacji oraz problemów związanych z trwałością warstw TBC. Metodę elementów skończonych wykorzystuje się również do wyznaczania naprężeń, które tworzą się w procesie natryskiwania plazmowego lub są spowodowane niedopasowaniem wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej pomiędzy powłoką a podłożem. Metody numeryczne stosowane są również do wyznaczania zmiany gradientu temperatury w rzeczywistych warunkach eksploatacyjnych. Rozwiązanie wymienionych problemów oparte jest na obliczeniach termo-mechanicznych [94].

Do zrealizowanych obliczeń zastosowano model uproszczony poprzez zastosowanie osiowosymetrycznych modeli obliczeniowych. W analizowanym problemie przyjęto elementy 2D osiowo - symetryczne, czterowęzłowe. Analizie numerycznej poddano model powłoki jedno i dwuwarstwowe typu DCL o sumarycznej grubości warstwy ceramicznej 300 μm oraz zróżnicowanych grubościach warstwy podkładowej.

Modele w swym założeniu złożone są z materiału podłoża - warstwy nadstopu niklu typu In 625, warstwy podkładowej NiCrAlY oraz warstwy ceramiki $La_2Zr_2O_7/8YSZ$ o wzajemnym stosunku grubości 50%-50%. Doboru proporcji

grubości ceramiki dokonano na podstawie prowadzonych wcześniej prac, gdzie uzyskano optymalną warstwę DCL. Poszczególne warstwy ceramiki $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oraz 8YSZ mają grubość po 150 mm, co stanowi razem grubość 300 mm. Badania obejmowały analizę rozkładów temperatury oraz odkształceń sprężystych. Pierwszym etapem badań było przeprowadzenie analizy numerycznej pola temperatury. W analizowanym modelu zadano warunki brzegowe pierwszego rodzaju, tzw. warunki Dirichleta, określone przez rozkład temperatury T_s na powierzchni ciała w każdej chwili. Rozwiązanie zagadnienia przy rozpatrywaniu pól temperatury w ciałach stałych sformułowano jako zadanie proste, polegające na określeniu rozkładu temperatury z danych warunków początkowych i brzegowych oraz właściwości materiałowych rozpatrywanego ciała. Przyjęto obciążenie temperaturą odpowiednio na powierzchniach modelu. Na powierzchni warstwy ceramicznej zadano temperaturę wynoszącą 1200°C , natomiast na zewnętrznej powierzchni nadstopu niklu przyjęto temperaturę 800°C . Drugim etapem oceny stanu wyężenia elementów pokrytych powłokami ceramicznymi TBC poddanych obciążeniom cieplnym było przeprowadzenie obliczeń numerycznych wyznaczających poziom ich naprężeń. Bazą obliczeniową w tym wypadku stanowi numeryczny model obliczeniowy zastosowany w obliczeniach termicznych wraz z informacją na temat wartości temperatury w każdym geometrycznym punkcie obiektu. Jest to warunek konieczny do definicji warunków brzegowych w analizie wytrzymałościowej.

Jednoznacznie wykazano, że zastosowanie materiału o lepszych właściwościach izolacyjnych obniża temperaturę obu powierzchni w znacznie większym stopniu niż zastosowanie materiału konwencjonalnego typu 8YSZ (Rys. 7.7).

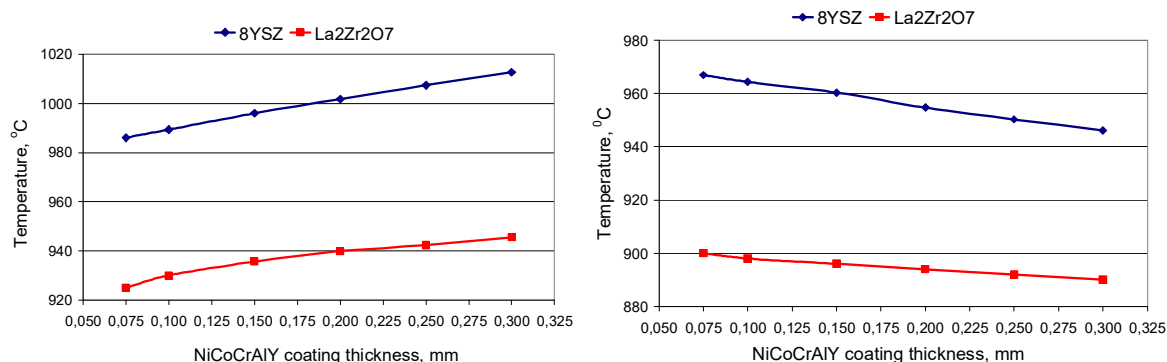


Rys. 7.7. Porównanie temperatury powierzchni warstwy NiCoCrAlY w powłokach TBC bazujących na konwencjonalnym materiale 8YSZ oraz cyrkonianie lantanu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

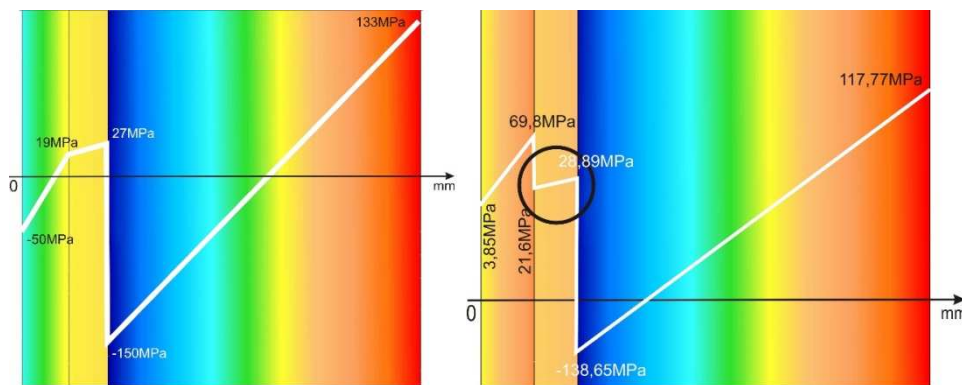
Jednakże grubość warstwy podkładowej NiCrAlY też ma istotne znaczenie. Wykazano, że w przypadku różnic w grubości np. ok 75 μm , różnica w temperaturze powierzchni może wynosić ok. 15°C. Oznacza to, że w przypadku powłok chropowatych (natryskiwanych plazmowo) przy dużych różnicach wysokości profilu chropowatości (Ra) różnica temperatury może mieć duże znaczenie w warunkach utleniania powierzchni i tworzenia strefy TGO (Rys. 7.8). Pamiętać należy, że chropowatość międzywarstwy jest czynnikiem technologicznym niezbędnym do zapewnienia odpowiedniej przyczepności warstwy mechanicznej, która wykazuje adhezyjne połączenie z podłożem.

Analiza stanu naprężeń wykazała jednak, że zastosowanie cyrkonianu lantanu zamiast 8YSZ wygeneruje na powierzchni między warstwy niekorzystny stan naprężeń powodujących dużą skłonność do pęknięcia tego typu powłok, co znalazło potwierdzenie w prowadzonych badaniach [95].

Jako rozwiązanie tego problem zaproponowano powłoki dwuwarstwowe (DCL) zbudowane z zewnętrznej warstwy ceramicznej na bazie cyrkonianu lantanu i wewnętrznej wykonanej z konwencjonalnego 8YSZ (Rys. 7.9-7.11).

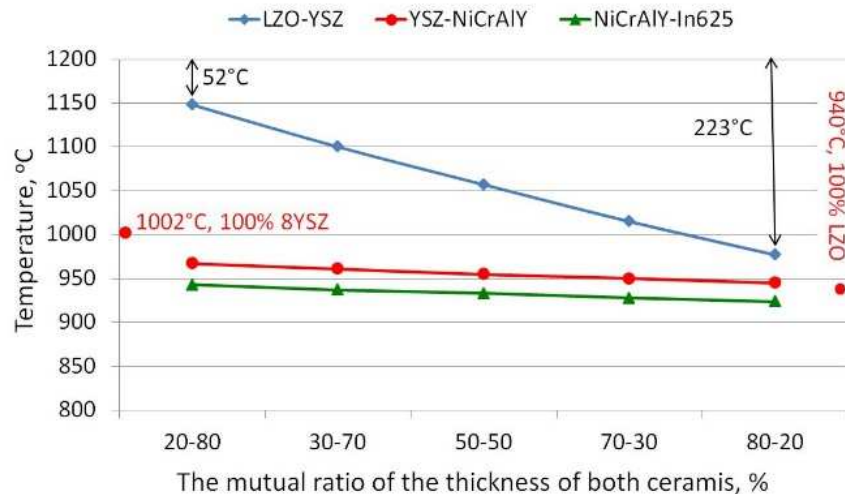


Rys. 7.8. Porównanie temperatury powierzchni warstwy NiCrAlY (z lewej) oraz powierzchni stopu IN 625 (z prawej) dla warstwy ceramicznej o grubości 300 μm

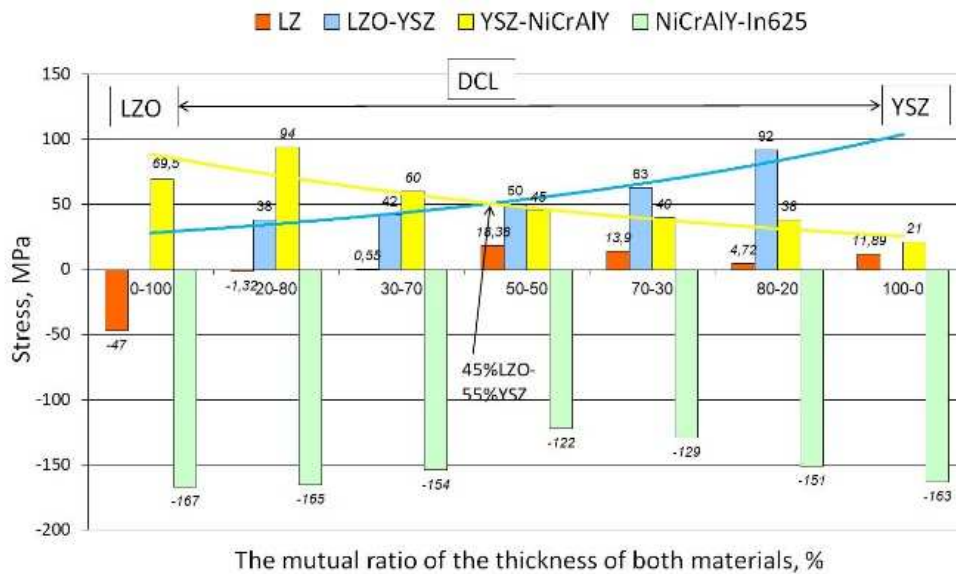


Rys. 7.9. Naprężenia w powłokach jednowarstwowych TBC typu 8YSZ i $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Z przeprowadzonych analiz wynika, że najskuteczniejszy efekt izolacyjny uzyska się w przypadku powłok z dominującym udziałem cyrkonianu lantanu, co nie jest zaskakujące (Rys. 7.9). Nie mniej na granicy rozdziału obu materiałów ceramicznych (LZO-YSZ) pojawią się bardzo niekorzystne naprężenia, co również będzie sprzyjać pękaniu jak w powłokach jednowarstwowych (Rys. 7.10).

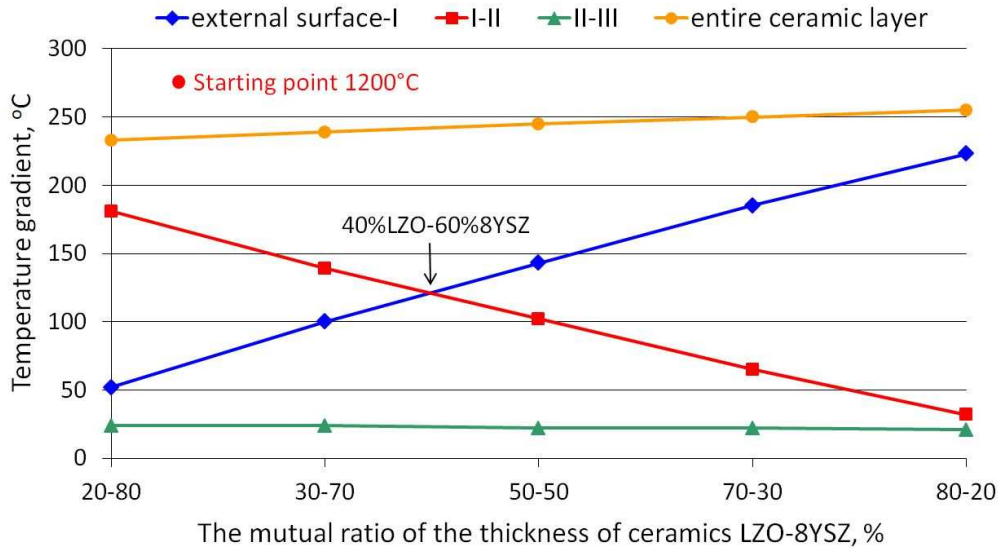


Rys. 7.10. Rozkład temperatury w powłokach TBC DCL typu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$



Rys. 7.11. Rozkład naprężeń w powłokach TBC DCL typu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$

Z rys. 7.10 wynika, że najbardziej optymalnym wariantem powłoki DCL jest układ o zbliżonej grubości obu warstw ceramicznych, który zapewni korzystne zestawienie wartości naprężenia pomiędzy obiema warstwami ceramicznymi (LZO-YSZ) oraz warstwą ceramiczną i międzywarstwą (YSZ-NiCrAlY). Wyniki te zostały również potwierdzone analizą rozkładu temperatury uwzględniającą jej gradient pomiędzy powierzchnią zewnętrzną oraz obszarem połączenia LZO-YSZ (Rys. 7.12).



Rys. 7.12. Gradient temperatury w powłokach TBC DCL typu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$

Z obliczeń tych wynika, że łącznie gradient temperatury na grubości całej warstwy izolującej jest bardzo podobny, niezależnie od proporcji obu warstw ceramicznych. Natomiast rozpatrując gradient na grubości warstwy 8YSZ i $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wykazują odwrotne przebiegi. Minimum ich różnicy obserwuje się również w przypadku powłoki DCL o zbliżonych grubościach obu warstw. Przewagę takiego rozwiązania w warunkach utleniania wykazano w sposób jednoznaczny w trakcie przeprowadzonych na wydziale Inżynierii Materiałowej badań.

7.9. Podsumowanie

Badania nad nowymi materiałami ceramicznymi przeznaczonymi na warstwę izolacyjną powłokowych barier cieplnych realizowane są na wydziale Inżynierii Materiałowej od wielu lat. Dotyczy to zarówno technologii otrzymywania powłok, która rozwijana była w zespole prof. Lucjana Swadźby, jak również projektowania i syntezy samych materiałów ceramicznych, co realizowane jest w zespole Autorów niniejszego rozdziału.

Działania te realizowane były w ramach projektu zamawianego MNiSW nr 01/I/2007pt.: „Technologia modyfikacji warstwy wierzchniej zaawansowanych materiałów konstrukcyjnych”, zadania pt.: „Opracowanie podstaw technologii otrzymywania, metodą natryskiwania cieplnego, powłokowych barier cieplnych (TBC) z wykorzystaniem nowych materiałów ceramicznych oraz charakterystyka ich właściwości” realizowanego w latach 2007-2010. Badania te następnie kontynuowano

w ramach projektu strategicznego pt.: „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania” (nr wniosku: POIG.01.01.02-00-015/09) w latach 2010-2015 oraz projektu NCN pt.: „Nieniszcząca metoda wyznaczania przewodności cieplnej ciał stałych” realizowanego w latach 2014-2017.

Wyniki badań dotyczące syntezy, mikrostruktury oraz właściwości nowych materiałów ceramicznych dedykowanych do zastosowań w powłokowych barierach cieplnych opublikowane zostały w wielu publikacjach naukowych w tym np. w *Journal of European Ceramic Society*, *Ceramic International* czy *Surface and Coatings Technology*.

Ponadto wyniki te wykorzystano w badaniach stanowiących podstawę rozpraw doktorskich i rozprawy habilitacyjnej zatytułowanych:

- „Odporność korozyjna powłokowych barier cieplnych na bazie pierwiastków ziem rzadkich” – Sebastian Jucha;
- „Struktura i właściwości cieplne tlenków $A_2B_2O_7$ o sieci krystalicznej typu pirochloru” – Michał Stopyra;
- „Mikrostruktura i właściwości natryskiwanych plazmowo powłokowych barier cieplnych na bazie cyrkonianu gadolinu” – Grzegorz Moskal.

Wyniki te wykorzystane zostaną także w rozprawie doktorskiej mgr inż. Dawida Niemca, oraz rozprawach habilitacyjnych dr inż. Marty Mikuśkiewicz, jak również dr inż. Anny Jasik. Obie członkinie zespołu realizowały w tym obszarze swoje projekty badawcze:

- Marta Mikuśkiewicz: „Nowe izolacyjne materiały na bazie tlenku cyrkonu o obniżonej przewodności cieplnej.” Projekt NCN SONATA (2017-2019)
- Anna Jasik: „Projektowanie oraz weryfikacja numeryczna i eksperymentalna właściwości izolacyjnych i stanu naprężeń w powłokach ceramicznych w funkcji ich budowy wewnętrznej”, Projekt NCN MINIATURA 1 (2018)

Bibliografia

1. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H., Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications, *Science* 296 (2012) 280-284.
2. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D., Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1-10.
3. Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P., Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bulletin* 37 (2012) 891-898.

4. Miller R.A., Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions, *Journal of Thermal Spray Technology* 6 (1997) 35-42.
5. <http://www.virginia.edu/ms/research/wadley/high-temp.html>, [online], [dostęp 05. 05. 2015r.]
6. Tailor S., Mohanty R.M., Doub A.V., Development of a new TBC system for more efficient gas turbine engine application, *Materials Today: Proceedings* 3 (2016) 2725-2734.
7. DeMasi-Marcin J.T., Gupta D.K.: Protective coatings in the gas turbine engine. *Surface and Coating Technology* 68-69 (1994) 1-9.
8. Materials/manufacturing plan for advanced turbine systems program. DOEJOR Report 2007, U.S. Department of Energy, Washington, DC, (1994) [w:] *Proceedings of the 1995 Thermal Barrier Coating Workshop*. Compiled by W.J. Brindley. NASA Conference Publication 3312 (1995).
9. Lee W.Y., Stinton D.P., Berndt C.C., Erdogan F., Lee Y.-D., Mutasim Z.: Concept of functionally graded materials for advanced thermal barrier coating applications: A review, *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 3003-3012.
10. Clarke D.R., Phillpot S.R.: Thermal barrier coating materials, *Materials Today* June (2005) 22-29.
11. Bakan, E., Vasen R. Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties. *Journal of Thermal Spray Technology* 26 (2017) 992-1000.
12. Di Girolamo G.: Current Challenges and Future Perspectives in the Field of Thermal Barrier Coatings, Production, Properties, and Applications of High Temperature Coatings, red.: Amir Hossein Pakseresht, Published in the United States of America by IGI Global Engineering Science Reference (2018) 25-59.
13. Scot H.G., Phase relationships in the zirconia-yttria system, *Journal of Materials Science* 10 (1975) 1527-1535.
14. Götsch T., Wallisch W., Stöger-Pollach M., Klötzer B., Panner S.: From zirconia to yttria: Sampling the YSZ phase diagram using sputter-deposited thin films, *AIP Advances* 6 (2016) 025119.
15. Wang, Ch.: Experimental and Computational phase studies of the ZrO₂-based systems for thermal barrier coatings. Dissertation an der Universität Stuttgart (Report nr.189). Stuttgart, Germany: Universität Stuttgart (2006)
16. Hassanzadeh M., Saremi M., Valefi Z., Pakserecht A.H., Investigation on Improved – Durability Thermal Barrier Coatings, Production, Properties, and

- Applications of High Temperature Coatings, eds. Amir Hossein Pakseresht, Published in the United States of America by IGI Global Engineering Science Reference, (2018) 60-78.
17. Vasen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., Stöver D.: Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 938-942.
 18. Klemens P.G.: Thermal conductivity of zirconia, w: K.E. Wilkes, R.B. Dinwiddie, S.G. Graves (Red.), *Therm. Conduct.* 23, Technomic Publishing, Lancaster, Pennsylvania 17604 U.S.A, (1996) 209–220.
 19. Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G., Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 3003–3010.
 20. Klemens P.G., w: Tyne R.P (Red.), *Therm. Conduct.* 1, Academic Press, London, (1969) 1-68.
 21. Curry, N. (2014). Design of Thermal Barrier Coatings. PhD Thesis Production Technology 2014 No.3, Trollhattan Sweden: University West.
 22. Gupta, M. (2014). Design of Thermal Barrier Coatings. A modelling approach. PhD Thesis Production Technology 2014 No. 3, Trollhattan Sweden: University West.
 23. Moskal G.: Mikrostruktura i właściwości powłokowych barier cieplnych na bazie cyrkonianu gadolinu, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
 24. Yokokawa H, Sakai N, Kawada T, Dokiya M.: Phase diagram calculations for ZrO₂ based ceramics: thermodynamic regularities in zirconate formation and solubilities of transition metal oxides. In: Badwal SPS, Bannister MJ, Hannink RHJ, editors. Science and technology of zirconia V. Technomic Publishing, (1990) 59–68.
 25. Leclercq B, Mevrel R.: Thermal conductivity of zirconia-based ceramics for thermal barrier coatings. In: 10th International Ceramics Congress (CIMTEC) July 14–19, 2002, Firenze, Italy; 2002. p. 365-372.
 26. Nicholls J.R., Lawson K.J., Johnstone A., Rickerby D.S.: Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs, *Surface and Coatings Technology* 151-152 (2002) 383-391.
 27. Zhu D., Miller R.A.: Thermal conductivity and sintering behavior of advanced thermal barrier coatings. *Ceramic Engineering Science Proceedings* 23 (2002) 457-468.
 28. Zhu D., Chen Y.L., Miller R.A.: Defect clustering and nano-phase structure characterization of multi-component rare earth oxide doped zirconia-yttria

- thermal barrier coatings, *Ceramic Engineering Science Proceedings* 24 (2003) 525-534.
29. Rigney J.D., Darolia R.: Yttria-stabilized zirconia with reduced thermal conductivity. US Patent, US 6,586,115 B2; 2003.
 30. Maloney M.J.: Thermal barrier coating systems and materials. US Patent, 6,117,560; 2000.
 31. Maloney M.J.: Thermal barrier coating systems and materials. European Patent Application, EP 0 992 603 A1; 2000.
 32. Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., Stöver D. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *Journal of American Ceramic Society* 83 (2000)2023-2028.
 33. Wu J., Wei X., Padture N.P., Klemens P.G., Gell M., Garcia E., et al. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal barrier coating applications, *Journal of American Ceramic Society* 85 (2002) 3031-3035.
 34. Maloney M.J.: Thermal barrier coating systems and materials. US Patent Application, 20030049470 A1; 2003.
 35. Levi C.G.: Current Opinion in Solid State and Materials Science 8 (2004) 77-91.
 36. Zhu D., Miller R.A.: Thermal conductivity and elastic modulus evolution of thermal barrier coatings under high heat flux conditions. *Journal of Thermal Spray Technology* 9 (2000) 175-180.
 37. Clarke D.R.: Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings, *Surface and Coating Technology* 163-164 (2003) 67–74.
 38. Klemens P.G.: The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections. *Proc Phys Soc London A*68 (1955) 1113-1128
 39. Suresh G., Seenivasan G., Krishnaiah M.V., Murti P.S.: Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of gadolinium and lanthanum, *Journal of Nuclear Materials* 249 (1997) 259-261.
 40. Suresh G., Seenivasan G., Krishnaiah M.V., Murti P.S.: Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium and europium, *Journal of Alloys and Compounds* 269 (1998) L9–L12.
 41. Maloney M.J, Thermal barrier coating systems and materials. US Patent, 6,177,200; 2001.
 42. Lehmann H., Pitzer D., Pracht G., Vassen R., Stöver D.: Thermal conductivity and thermal expansion coefficient of the lanthanum rare-earth element zirconate system, *Journal of American Ceramic Society* 86 (2003) 1338-1344

43. Subramanian R.: Thermal barrier coating having high phase stability. US Patent, 6,258,467; 2001.
44. Wu J., Padture N.P., Klemens P.G., Gell M., Garcia E., Miranzo P., et al.: Thermal conductivity of ceramics in the ZrO₂-GdO_{1.5} system, *Journal of Materials Research* 17 (2002) 3193-3200.
45. Fevre M.: Etudes microstructurales d'oxydes desordonnes et modelisation de leurs proprietes thermiques. Doctoral Dissertation in Science. Universite de Paris XI Orsay; 2003.
46. Vassen R., Lehmann H., Dietrich M., Cao X., Stöver D., Pracht G.: Heat-insulating layer based on La₂Zr₂O₇ for high temperatures. International Patent Application, WO 02081768 A2; 2002.
47. Maloney M.J., Achter H.S., Barkalow R.H.: Development of ceria base low thermal conductivity thermal barrier coatings. In: Cincinnati OH, Brindley WJ, editors. *Proceedings of the 1997 Thermal Barrier Coating Workshop*, NASA Lewis Research Center: 1997.
48. Maloney M.J.: Article having a durable ceramic coating. US Patent, 6,187,453; 2001.
49. Cao X., Vassen R., Fischer W., Tietz F., Jungen W., Stöver D.: Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier coating material for high temperature applications, *Advanced Materials* 15 (2003) 1438-1441.
50. Friedrich C.J., Gadow R., Schirmer T.: Lanthanum hexaaluminate – a new material for atmospheric plasma spraying of advanced thermal barrier coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 10 (2001) 592–598.
51. Bast, U., Schumann E. (2002). Development of Novel Oxide Materials for TBCs. *Ceramic Engineering and Science Proceeding* 23, 525-532;
52. Wu J., Wei X.Zh., Padture N.P., Klemens P.G., Gell M., Garcia E., Osendi M.I.: Thermal conductivity of ceramics in the ZrO₂-GdO_{1.5} system. *Journal of Materials Research* 17 (2002) 3193-3200.
53. Wu J., Wei X., Padture N.P., Klemens P.G., Gell M., Garcia E., Osendi M.I.: Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications. *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 3031-3035.
54. Lehmann H., Pitzer D., Pracht G., Vassen R., Stover D.: Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System. *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 1338-1344.

55. Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., Stover D.: Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *Journal of American Ceramic Society* 83 (2000) 2023-2028.
56. Suresh G., Seenivsan G., Krishnaiah M.V., Murti P.S.: Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of gadolinium and lanthanum. *Journal of Nuclear Materials* 249 (1997) 259-261.
57. Vassen R., Traeger F., Stover D.: New thermal barrier coatings based on pyrochlore/YSZ double layer systems. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 1 (2004) 351–356
58. Jarligo M.O., Mauer G., Sebold D., Mack D.E., Vassen R., Stöver D.: Decomposition of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite during atmospheric plasma spraying, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 2515–2520,
59. Ma W., Jarligo M.O., Mack D.E., Pitzer D., Malzbender J., Vassen R., Stöver D.: New Generation Perovskite Thermal Barrier Coating Materials, *Journal of Thermal Spray Technology* 17 (2008) 831-837.
60. Jarligo M.O., Mack D.E., Vassen R., Stöver D., Application of Plasma-Sprayed Complex Perovskites as Thermal Barrier Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009) 187-193.
61. Ma W., Mack D.E., Malzbender J., Vassen R., and Stöver D.: Yb_2O_3 and Gd_2O_3 Doped Strontium Zirconate for Thermal Barrier Coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 3071-3081.
62. Gadow R., Lischka M., Lanthanum Hexaaluminate - Novel Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications—Materials and Process Development, *Surf. Coat. Technol.* 151-152 (2002) 392-399.
63. Schafer G.W., Gadow R.: Lanthanum Aluminate Thermal Barrier Coating, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 20 (1999) 291-297
64. X. Xie, H. Guo, S. Gong, and H. Xu, Lanthanum–Titanium– Aluminum Oxide: A Novel Thermal Barrier Coating Material for Applications at 1300°C, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1677-1683.
65. Cao X.Q., Zhang Y.F., Zhang J.F., Zhong X.H., Wang Y., Ma H.M., Xu Z.H., He L.M., and Lu F.: Failure of the Plasma-Sprayed Coating of Lanthanum Hexaluminate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1979-1986.
66. Bonsal N.P., Zhu D.: Thermal properties of oxides with magnetoplumbite structure for advanced thermal barrier coatings, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2698–2703.

67. Friedrich C., Gadow R., Schirmer T.: Lanthanum Hexaaluminate—a New Material for Atmospheric Plasma Spraying of Advanced Thermal Barrier Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 10 (2001) 593.
68. Dhineshkumar S.R., Duraiselvamb M., Natarajan S., Panwar S.S., Jana T., Khan M.A.: Enhanced ablation resistance through laser glazing of plasma sprayed LaTi₂Al₉O₁₉-based functionally graded thermal barrier coating, *Ceramics International* 42 (2016) 10184-10190;
69. Bansal N.P., Zhu D.: Thermal properties of oxides with magnetoplumbite structure for advanced thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2698 –2703.
70. Sun J., Wang J., Zhou X., Dong S., Deng L., Jiang J., Cao X.: Microstructure and thermal cycling behavior of plasma-sprayed LaMgAl₁₁O₁₉ coatings, *Ceramics International* 44 (2018) 5572-5580.
71. Jana P., Jayan P.S., Mandal S., Biswas K.: Thermal cycling life and failure analysis of rare earth magnesium hexaaluminate based advanced thermal barrier coatings at 1400°C, *Surface and Coatings Technology* 328 (2017) 398-409.
72. Vasen R., Stöver D.: Conventional and new materials for thermal barrier coatings, *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology*, NATO Science Series Volume 16, 2001, pp 199-216 Aygun, A. (200).
73. Novel thermal barrier coatings (TBC) that are resistant to high temperature attack by CaO-Mgo-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) glassy deposits. Dissertation presented in partial fulfillment of the requirements for the degree Doctor of Philosophy in the Graduate School of The Ohio State University. Columbus, OH: The Ohio State University
74. Drexler J.M. (2011). Thermal barrier coatings resistant to glassy deposits. Dissertation presented in partial fulfillment of the requirements for the degree Doctor of Philosophy in the Graduate School of The Ohio State University. Columbus, OH: The Ohio State University
75. Habibi M.H. (May 2014). Hot corrosion behaviour of new candidates for thermal barrier coatings application in turbine simulated environments. A Dissertation Submitted to the Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in The Department of Mechanical and Industrial Engineering. Baton Rouge, LA: The Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College;

76. Leckie R.M., Krämer S., Rühle M., Levi C.G.: Thermochemical Compatibility Between Alumina and ZrO_2 - $GdO_{3/2}$ Thermal Barrier Coatings, *Acta Mater.* 53 (2005) 3281-3292.
77. Zhao H., Begley M.R., Heuer A., Sharghi-Moshtaghin R., Wadley H.N.G.: Reaction, Transformation and Delamination of Samarium Zirconate Thermal Barrier Coatings, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 4355-4365.
78. Vasen R., Pracht G., Stöver D.: New thermal barrier coating systems with a graded ceramic coating, *Proc. of the International Thermal Spray Conference 2002*, Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf, 2001, 202–207.
79. Chen H., Liu Y., Gao Y., Tao S., Luo H.: Design, Preparation, and Characterization of Graded $YSZ/La_2Zr_2O_7$ Thermal Barrier Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1732–1740.
80. Gok M.G., Goller G.: Production and characterisation of $GZ/CYSZ$ alternative thermalbarrier coatings with multilayered and functionally graded designs, *Journal of the European Ceramic Society* 36 (2016) 1755–1764. M.M. Dokur, G. Goller, Processing and characterization of $CYSZ/Al_2O_3$ and $CYSZ/Al_2O_3+YSZ$ multilayered thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 258 (2014) 804–813.
81. Han Z., Xu B., Wang H., Zhou S.: A comparison of thermal shock behaviour between currently plasma spray and supersonic plasma spray CeO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 graded thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 201(2007) 5253–5256,
82. Viswanathan V., Dwivedi G., Sampath S.: Multilayer, multimaterial thermal barrier coating systems: design, synthesis, and performance assessment, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1769–1777
83. Klemens P.G.: Thermal Resistance due to Point Defects at High Temperatures, *Phys. Rev.* 119 (1960) 507–509.
84. Wan C.L., Pan W., Xu Q., Qin Y.X., Wang J.D., Qu Z.X., Fang M.H., Effect of point defects on the thermal transport properties of $(La_xGd_{1-x})_2Zr_2O_7$: Experiment and theoretical model, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74 (2006) 144109.
85. Zhao M., Ren X., Pan W., Mechanical and thermal properties of simultaneously substituted pyrochlore compounds $(Ca_2Nb_2O_7)_x(Gd_2Zr_2O_7)_{1-x}$, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2014) 1055–1061.

86. Wan C., Qu Z., Du A., Pan W., Influence of B site substituent Ti on the structure and thermophysical properties of A₂B₂O₇-type pyrochlore Gd₂Zr₂O₇, *Acta Mater.* 57 (2009) 4782–4789.
87. Ren X., Zhao M., Wan C., Zheng Y., Pan W.: Higherature Aging of Plasma Sprayed Quasi-Eutectoid LaYbZr₂O₇ – Part II: Microstructure & Thermal Conductivity, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2836–2842.
88. Ren X., Zhao M., Wan C., Zheng Y., Pan W.: High-Temperature Aging of Plasma Sprayed Quasi-Eutectoid LaYbZr₂O₇ – Part I: Phase Evolution, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2829–2835.
89. Wan C., Zhang W., Wang Y., Qu Z., Du A., Wu R., Pan W.: Glass-like thermal conductivity in ytterbium-doped lanthanum zirconate pyrochlore, *Acta Mater.* 58 (2010) 6166–6172.
90. Zhao M., Pan W., Wan C., Qu Z., Li Z., Yang J.: Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 1–13.
91. Wan C., Qu Z., Du A., Pan W.: Order-Disorder Transition and Unconventional Thermal Conductivities of the (Sm_{1-x}Ybx)₂Zr₂O₇ Series, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 592–596.
92. Stopyra M., Rozprawa Doktorska: Równowaga faz w układzie ZrO₂-RE₂O₃-RE'₂O₃ a możliwości obniżania przewodnictwa cieplnego wybranej ceramiki, Katowice 2018
93. Zhou H., Yi D.: Effect of rare earth doping on thermo-physical properties of lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings, *J. Rare Earths.* 26 (2008) 770–774.
94. Bäker M., Sailer P.: A Guide to Finite Element Simulations of Thermal Barrier Coatings, *J Therm Spray Tech* 26 (2017) 1146–1160.
95. Mikuškiewicz M., Moskal G., Jasik A.: Degradation of La₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings, *Ochrona przed Korozją* 61(6) (2018), 155-158.

List of figures

Fig. 7.1. Development of high temperature resistant materials and coatings [2]

Fig. 7.2. Morphology of commercial powders of 8YSZ type dedicated to plasma spraying of ceramic insulation layers in TBC systems

Fig. 7.3. Morphology of TBC systems deposited by APS and EB-PVD methods

Fig. 7.4. Localization of typical operating failures of TBC systems on the cross section of rotating blades and distribution of ceramic layer thickness

Fig. 7.5. Different internal morphology of TBC systems

Fig. 7.6. Corrected ternary system of $\text{LaO}_3/2\text{-GdO}_3/2\text{-ZrO}_2$ type. Isothermal section at 1400°C [92]

Fig. 7.7. Comparison the NiCoCrAlY surface temperature in TBC systems based on 8YSZ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Fig. 7.8. Comparison the change of temperature on the NiCoCrAlY surface (left) and In625 substrate surface (right) with a $300\ \mu\text{m}$ thick ceramics top coat

Fig. 7.9. Stress level in monolayered TBC coatings of 8YSZ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ type

Fig. 7.10. Temperature distribution in DCL TBC coatings of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ type

Fig. 7.11. Stress distribution in DCL TBC coatings of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ type

Fig. 7.12. Gradient of temperature in DCL TBC coatings of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ type

Anna J. DOLATA¹, Maciej DYZIA¹, Jakub WIECZOREK¹

Rozdział 8

KOMPOZYTY METALOWE NA OSNOWIE STOPÓW ALUMINIUM

8.1. Wprowadzenie

Kompozyty metalowe, których początek wpisuje się w lata 70-te i 80-te XX wieku, należą do grupy materiałów inżynierskich, w których szczególną rolę odgrywają główne założenia inżynierii materiałowej wiążące zależności pomiędzy strukturą, właściwościami a technologią wytwarzania. Poprzez odpowiedni dobór postaci, rodzaju, wielkości i udziału objętościowego komponentów zbrojących oraz sposobu wytwarzania możliwe jest uzyskanie materiałów o szczególnych właściwościach. Na przykład wprowadzenie do stopu AlSi twardych faz ceramicznych typu Al₂O₃ lub SiC pozwala na uzyskanie materiału o podwyższonej odporności na zużycie w warunkach tarcia, a cząstek grafitu (GR), węgla szklistego (Cg) lub miki zapewnia dobre właściwości ślizgowe. Natomiast zastosowanie dyspersyjnych faz ceramicznych (tj.: TiC, Al₂O₃, SiC, Cr₃C₂) czy też międzymetalicznych, z układu Al-Ti lub Al-Fe, pozwala na podwyższenie granicy plastyczności i wzrost odporności na pełzanie, co umożliwia ich wykorzystanie w warunkach podwyższonej temperatury. Z kolei zastosowanie zbrojenia w postaci włókien (np. węglowych czy borowych) prowadzi do wzrostu wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do niezbrojonego materiału osnowy.

Pierwsze prace doktorskie w tym obszarze badawczym, zrealizowane na Wydziale pod kierunkiem Pani Profesor Izabelli Hyla, to lata 80 ubiegłego wieku. Dotyczyły między innymi optymalizacji parametrów technologii otrzymywania kompozytu

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej

AK11-drut H25N20S2 z uwzględnieniem mechanizmu oddziaływania na granicy faz [1], wpływu parametrów technologicznych na wytrzymałość zmęczeniową kompozytów z osnową metaliczną [2], a także roli węgla tytanu i azotku tytanu jako międzywarstw w kompozycie włókno węglowe - stop aluminium [3]. Problem kształtowania właściwości kompozytów stop Al-cząstki ceramiczne wytwarzanych metodami odlewniczymi z uwzględnieniem teoretycznych podstaw wytwarzania zawiesin kompozytowych oraz warunków krzepnięcia został opisany w monografii habilitacyjnej dr inż. Józefa Śleziona [4], późniejszego Profesora, Kierownika Katedry Technologii Stopów Metali i Kompozytów, a co istotne pomysłodawcy - założyciela Laboratorium Kompozytów Metalowych (LKM) na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, nad którym opiekę obecnie sprawuje dr hab. inż. Anna Janina Dolata.

W ramach realizacji pierwszych projektów badawczych [5,6,7,8], którymi kierował prof. dr hab. inż. Józef Śleziona finansowanych ze środków Komitetu Badań Naukowych MNiSW w latach 1997-2004, wykonano wiele prac o charakterze poznawczym i technologicznym. Dotyczyły one różnych aspektów wytwarzania oraz kształtowania struktury i właściwości kompozytów o osnowie aluminium i jego stopów w procesach ciekłofazowych, zarówno ex situ jak i in situ z wykorzystaniem metody mechanicznego mieszania (stir casting) oraz opracowania technologii wytwarzania kompozytów o osnowie faz międzymetalicznych w procesach reaktywnej infiltracji i spiekania. Efektem tych prac są m.in. 3 prace doktorskie [9, 10, 11], kilkanaście prac magisterskich oraz liczne publikacje wskazujące na duży potencjał metalowych materiałów kompozytowych, m.in. [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26].

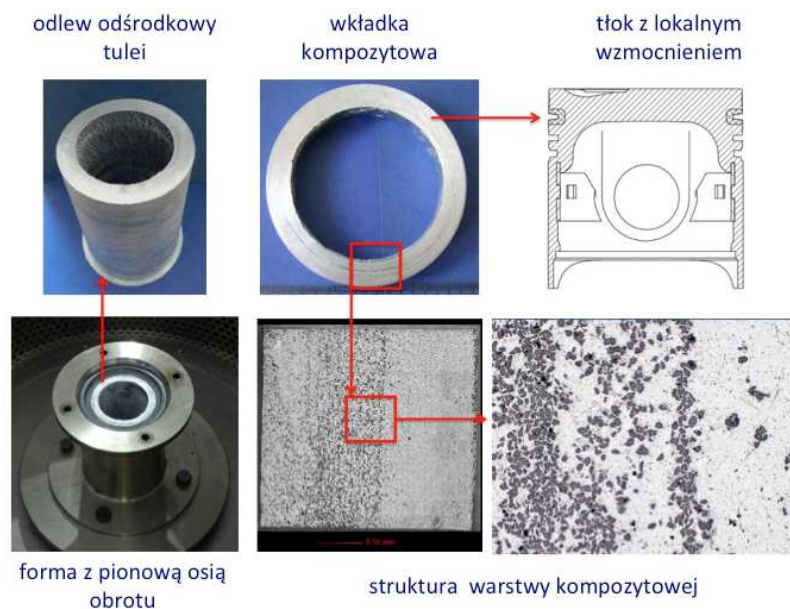
Istotny rozwój Laboratorium Kompozytów Metalowych oraz wybór wiodącego zakresu działalności naukowo - badawczej Zespołu nastąpił w wyniku realizacji szerokiego programu badawczego prowadzonego w ramach kolejnych projektów, których wyniki dały dobrą podstawę do kontynuacji obecnie realizowanych prac przedwdrożeniowych.

Niniejszy rozdział stanowi krótkie i syntetyczne podsumowanie dotychczasowych działań, efektem których jest zdobyte doświadczenie, wiedza i obecne zaplecze technologiczne LKM pozwalające na realizację tematyki z zakresu odlewanych i infiltrowanych kompozytów metalowo-ceramicznych o dużym potencjale aplikacyjnym. W opracowaniu ujęto nowy kierunek prac badawczych obejmujący działania prowadzące do opracowania efektywnych metod wytwarzania kompozytów o celowo ukształtowanej, niejednorodnej strukturze warstwowej lub gradientowej,

zapewniającej stopniową (ciągłą) lub dyskretną (skokową) zmianę właściwości, o strukturze perkolacyjnej i dwóch wzajemnie przenikających się fazach metalowej i ceramicznej oraz materiałów wielofazowych (hybrydowych, heterofazowych) zbudowanych z trzech lub więcej składników, zawierających osnowę i różne co do właściwości typy zbrojenia. Przedstawiono także autorskie rozwiązania w oparciu o metody odlewania do form wirujących, zaliczane do technologii „near net shape”, pozwalające na ograniczenie konieczności stosowania kosztownej obróbki wykończeniowej metalowych wyrobów kompozytowych, tym samym zmniejszenie ilości odpadów, a finalnie obniżenie kosztów produkcji.

8.2. Zarys działalności badawczo - technologicznej Laboratorium Kompozytów Metalowych

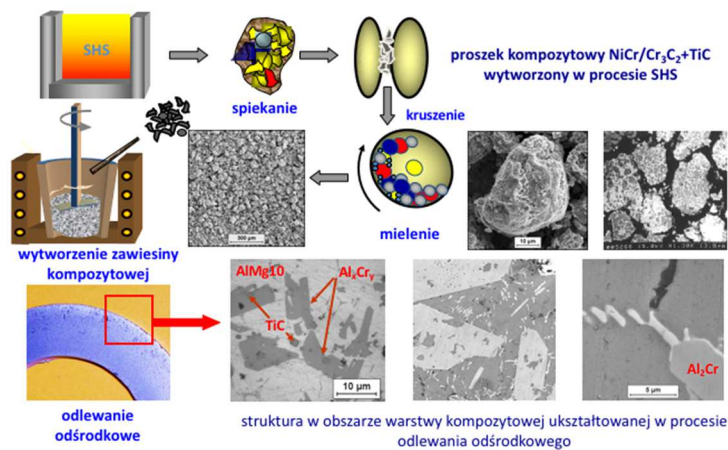
Jednym z obszarów działalności Zespołu tworzącego LKM są prace badawcze związane z projektowaniem i wytwarzaniem kompozytów przeznaczonych do pracy w złożonych warunkach obciążeń, głównie w węzłach tarcia. Przykładem są prace nad doбором materiałów w skojarzeniu tłok kompozytowy - tuleja kompozytowa (Rys. 8.1), w którym zakłada się istotne ograniczenie zużycia tribologicznego.



Rys. 8.1. Potencjalny przykład wykorzystania wyników prac badawczych

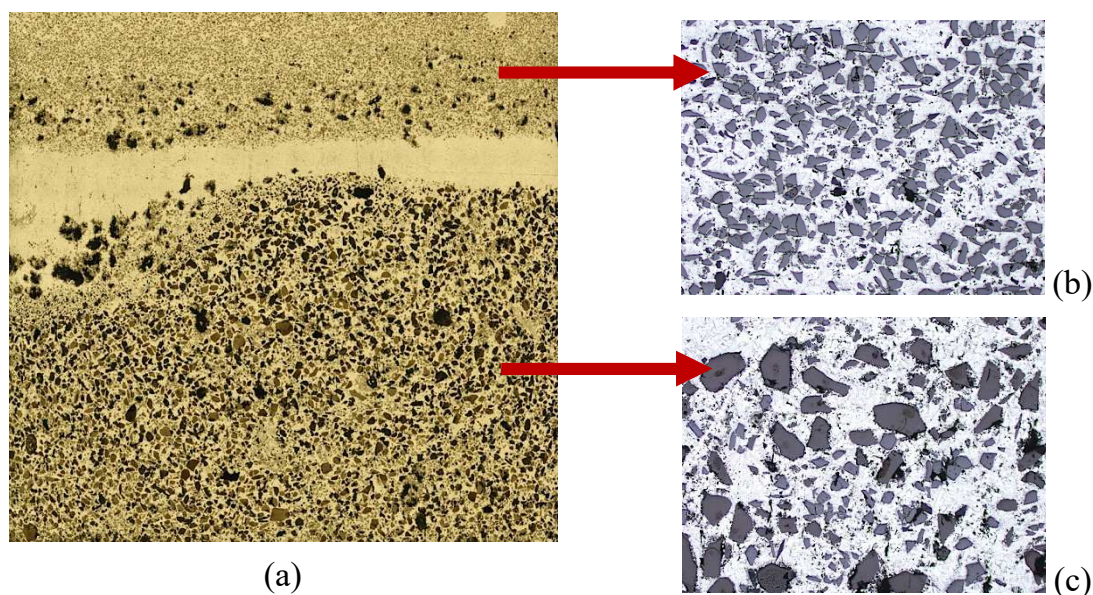
Budowa i rozwój zaplecza technologicznego LKM rozpoczęła się w 2005 roku. Zespół uzyskał wówczas fundusze na realizację projektu badawczego związanego z problematyką wytwarzania wielofazowych zawieszin kompozytowych i kształtowania

funkcjonalnej, warstwowej struktury odlewów z wykorzystaniem procesu odlewania odśrodkowego [27], którym kierowała Anna J. Dolata (KBN 3 T08D 024 28). Zrealizowane prace dotyczyły różnych aspektów materiałowych, technologicznych i strukturalnych w obszarze kompozytów *ex situ* o zbrojeniu heterofazowym typu tlenek $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{C}$ i $\text{SiC}+\text{Cg}$ [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34] oraz kompozytów *in situ* i hybrydowym zbrojeniu, którego nośnikiem były wytwarzane w procesie samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej proszki kompozytowe o znanym składzie chemicznym i fazowym [35, 36, 37, 38, 39, 40]. Ważnym elementem prac wykonanych w grupie kompozytów *in situ* było opracowanie autorskiej koncepcji materiałowo - technologicznej otrzymywania wielofazowych, hybrydowych odlewów kompozytowych w połączonych procesach metalurgii proszków i odlewania odśrodkowego (Rys. 8.2). Wykazano między innymi, że wprowadzenie do stopu AlMg10 reaktywnego proszku typu $\text{NiCr}/\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-TiC}$ prowadzi do powstawania faz międzymetalicznych i ceramicznych koherentnych z osnową, co pozwala na uzyskanie efektu umocnienia dyspersyjnego. Dodatkowo zastosowanie reaktywnego proszku kompozytowego zawierającego dyspersyjne cząstki węgla chromu i tytanu w osnowie NiCr pozwoliło na ukształtowanie struktury warstwy zewnętrznej w tulei wytworzonej w procesie odlewania odśrodkowego właściwego z pionową osią wirowania, której mechanizm kształtowania wynika z różnicy gęstości pomiędzy stopem osnowy a komponentami zbrojącymi. Uzyskana warstwa charakteryzowała się złożoną strukturą faz o różnej dyspersji, morfologii i składzie chemicznym. Wykazano, że wraz ze wzrostem udziału objętościowego zbrojenia zmianie ulega charakter zużycia tribologicznego z adhezyjno - abrazyjnego na abrazyjny [39, 40], co jest korzystne z punktu widzenia eksploatacji węzła tribologicznego żeliwo - warstwa kompozytowa.



Rys. 8.2. Schemat wytwarzania warstwy kompozytowej z wykorzystaniem reaktywnych proszków kompozytowych otrzymywanych w procesie SHS

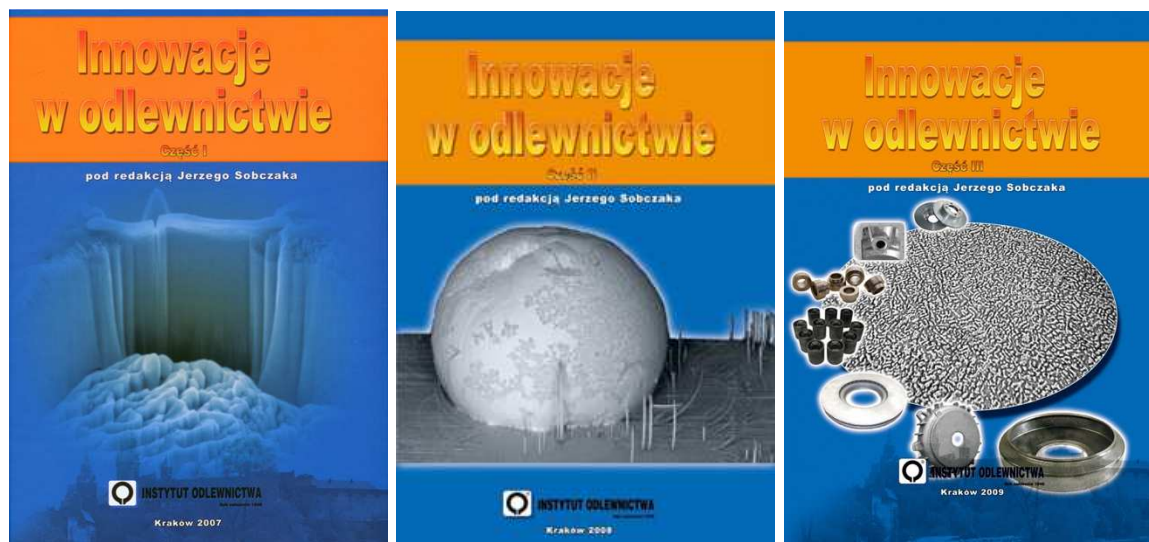
Z kolei na podstawie uzyskanych wyników badań, opisanych m.in. w pracach [41, 42, 43] wykazano, że zastosowanie zawiesin heterofazowych typu $AlSi/Al_2O_3+Cg$ i $AlSi/SiC+Cg$ prowadzi do uzyskania w odlewie odśrodkowym dwóch funkcjonalnych warstw kompozytowych o różnej grubości i korzystnych właściwościach tribologicznych, będących w korelacji z rodzajem, udziałem i wielkością cząstek zbrojących oraz specyficznym ich rozkładem w odlewie (Rys. 8.3). Działanie siły odśrodkowej wymusza przemieszczanie się cząstek zbrojenia do zewnętrznych obszarów odlewu, kształtując tym samym warstwy kompozytowe o zwiększonym udziale objętościowym w porównaniu do ich udziału w zawieszynie wyjściowej. Jest to korzystne zarówno z punktu widzenia właściwości odlewniczych zawiesin kompozytowych, opisanych m.in. [44, 45, 46, 47, 48, 49], głównie zdolności do przepływu we wnęce formy (lejność) oraz zdolności do odwzorowania szczegółów jej powierzchni, jak i finalnych właściwości odlewów.



Rys. 8.3. Struktura kompozytu $AlSi/20\% (SiC+Cg)$ kształtowana w procesie odlewania odśrodkowego: (a) makrostruktura na przekroju poprzecznym tulei kompozytowej, pow. 10x (b) mikrostruktura w obszarze zewnętrznym - widoczne cząstki SiC , (c) mikrostruktura w obszarze wewnętrznym - widoczne duże cząstki węgla szklatego (Cg) otoczone znacznie mniejszymi cząstkami węgla krzemowego (SiC)

Równocześnie, pod kierunkiem profesora Józefa Śleziona, realizowano dwa zadania badawcze (PBZ/II.4.2/2005, PBZ/II.5.2/2005) dotyczące opracowania technologii wytwarzania zawiesin kompozytowych typu stop Al -cząstki ceramiczne w ramach projektu zamawianego pt.: „Nowe tworzywa i procesy technologiczne w odlewnictwie” (PBZ-KBN-114/T08/2004). W efekcie szerokiego programu badawczego opracowano sposób wytwarzania zawiesin kompozytowych w układach

AlSi/SiC, AlSi/Cg oraz heterofazowym typu AlSi/SiC+Cg. Dodatkowym rezultatem prac zrealizowanych w skali laboratoryjnej są procedury technologiczne wytwarzania odlewów kompozytowych w procesach odlewania grawitacyjnego, ciśnieniowego oraz odśrodkowego. Otrzymane wyniki opisano w wielu publikacjach i usystematyzowano w postaci rozdziałów tematycznych [50, 51, 52, 53, 54, 55] zawartych w zbiorowej monografii naukowej pt. *Innowacje w Odlewnictwie* wydanej w trzech częściach pod redakcją profesora Jerzego Sobczaka (Rys. 8.4).



Rys. 8.4. „Tryptyk odlewniczy” wydany w latach 2007-2009 poświęcony nowoczesnym materiałom innowacyjnym oraz metodom wytwórczym i badawczym stosowanym we współczesnym odlewnictwie

Istotnym elementem opracowanych rozwiązań była ich weryfikacja w warunkach przemysłowych we współpracy z rodzimym przemysłem odlewniczym. Próby odlewania ciśnieniowego zawieszin kompozytowych zrealizowano w firmie PRESS [56], o dużym doświadczeniu w dziedzinie odlewnictwa ciśnieniowego stopów metali nieżelaznych. Przeprowadzono również udane próby odlewania kokilowego tłoków kompozytowych zbrojonych w całej objętości odlewu z przeznaczeniem do pracy w sprężarkach powietrza [57, 58]. Proces odlewania tłoków zrealizowano w ramach współpracy z firmą „Złotecki” Sp. z o.o., producentem precyzyjnych części silnikowych takich jak tłoki i sworznie tłokowe. Przebadano strukturę i właściwości wytworzonych odlewów.

Zadowalające wyniki wykonanych prac eksperymentalnych dały podstawę do kontynuacji badań w ramach zadania ZB9 (FSB-34/RM2/2009/ZB9), realizowanego w zakresie Indywidualnego Projektu Kluczowego (POIG.0101.02-015/08-00), a także Projektu Badawczo - Rozwojowego finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (PBR N N07 0011 06), którym kierował dr inż. Maciej Dyzia.

W efekcie realizacji prac badawczo-rozwojowych zaprojektowano i zbudowano stanowisko piecowe do wytwarzania zawieszin kompozytowych na skalę półtechniczną (Rys. 8.5), co pozwoliło na realizację procesu wytwarzania kompozytu metodą zawieszinową w jednym cyklu obejmującym rafinację, modyfikację stopu osnowy, wprowadzanie cząstek ceramicznych i homogenizację w powtarzalnych i stabilnych warunkach [59, 60, 61, 62, 63, 64]. Opracowany sposób wytwarzania kompozytu heterofazowego o osnowie stopów aluminium chroniony jest patentem PL 217146 [65].



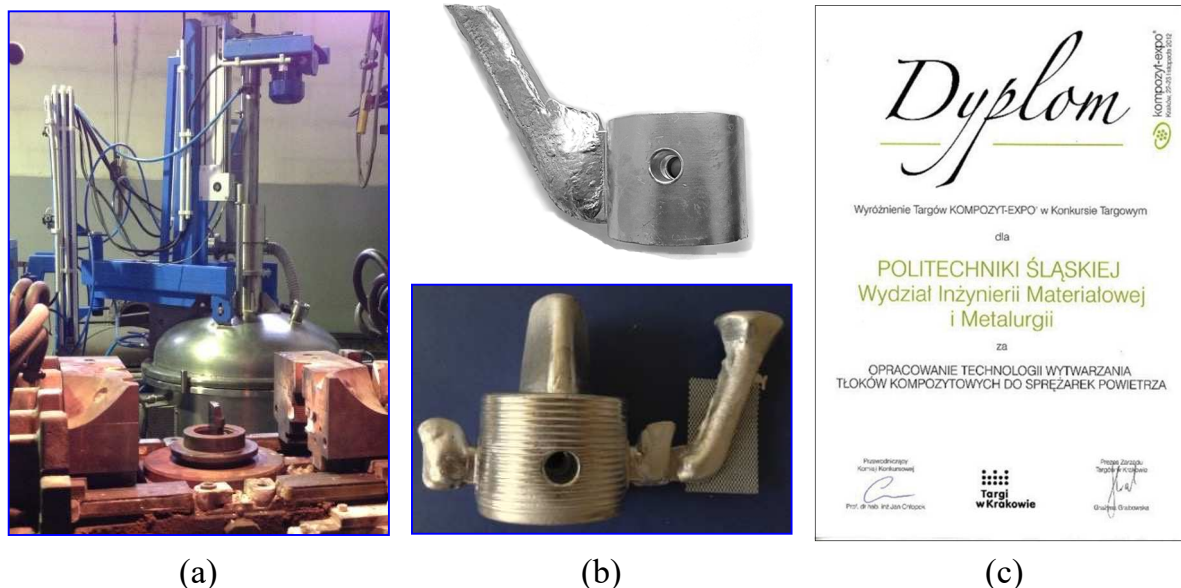
(a)



(b)

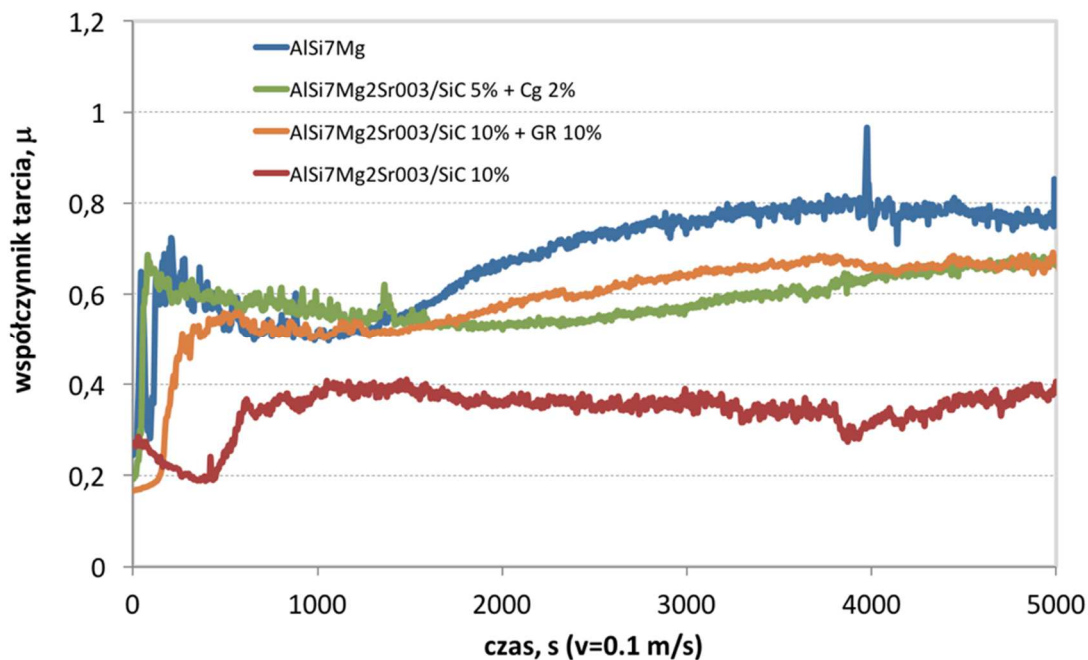
Rys. 8.5. (a) Stanowisko do wytwarzania zawieszin kompozytowych na skalę półtechniczną; (b) Patent nr 217146

Efektem końcowym projektu rozwojowego jest pełna dokumentacja techniczna opracowanej technologii wytwarzania tłoków kompozytowych w oparciu o metodę odlewania kokilowego oraz prototypowa partia 50 tłoków z przeznaczeniem do sprężarek powietrza zrealizowana we współpracy z odlewnią „Złotecki” Sp. z o.o. w Rojewie (Rys. 8.6a i 6b). Opracowana technologia została wyróżniona na Międzynarodowych Targach KOMPOZYT-EXPO® w 2012 roku (Rys. 8.6c).



Rys. 8.6. (a) Stanowisko do wytwarzania zawieszin kompozytowych na skalę półtechniczną; (b) Widok tłoka kompozytowego zbrojonego w całej objętości – odlew laboratoryjny i przemysłowy (c) Nagroda na Międzynarodowych Targach KOMPOZYT-EXPO® 2012

Problemem okazało się zagadnienie ekonomicznie opłacalnej metody kształtowania wyrobu w postaci tłoka kompozytowego, począwszy od odcinania nadlewów i układu zalewowego, poprzez toczenie, wiercenie otworów i wykonanie rowków pod pierścieniowych [66]. Stanowiło to główną przesłankę do podjęcia dalszych badań, realizowanych pod kierunkiem doktora Macieja Dyzia, związanych z opracowaniem składu fazowego kompozytu pod kątem możliwości kształtowania powierzchni roboczych tłoków kompozytowych w ramach Programu Badań Stosowanych (NCBiR PBS1/B6/13/2013). Projekt został zrealizowany w konsorcjum z Instytutem Metali Nieżelaznych OML w Skawinie, Instytutem Zaawansowanych Technologii Wytwarzania IZTW w Krakowie oraz partnerem przemysłowym, odlewnią „Złotecki” Sp. z o.o. w Rojewie. Jako główne kryterium doboru składu fazowego kompozytu pod kątem możliwości kształtowania powierzchni roboczych tłoków przyjęto właściwości tribologiczne wytworzonych materiałów kompozytowych. Jak wykazały badania w warunkach tarcia technicznie suchego w układzie żeliwny trzpień – tarcza kompozytowa zastosowanie zbrojenia w postaci cząstek SiC o wielkości $45\mu\text{m}$ i udziale objętościowym 10% stabilizuje wartość współczynnika tarcia na poziomie $\mu = 0,4$. Z kolei w przypadku zbrojenia heterofazowego (5% SiC + 2% Cg, 10% SiC + 10% GR) współczynnik tarcia dążył do wartości $\mu = 0,8$ dla niezbrojonej osnowy (Rys. 8.7).

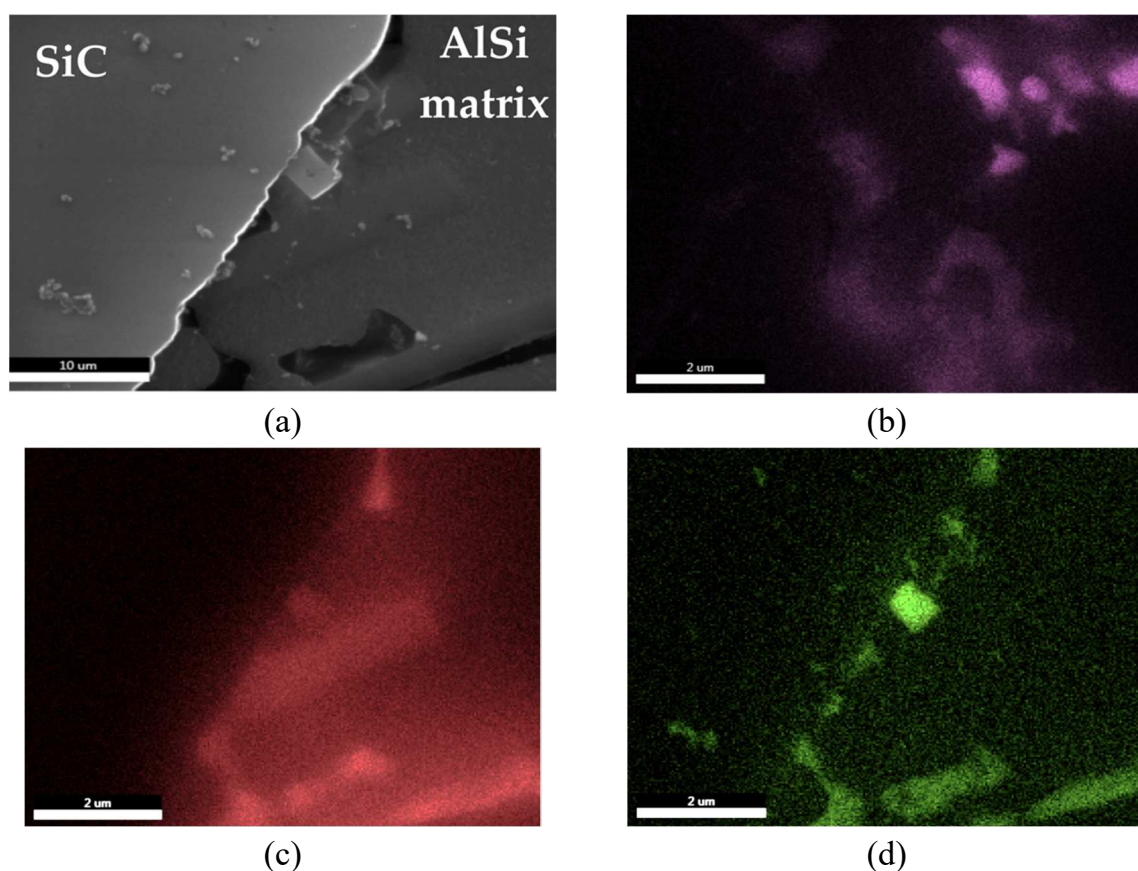


Rys. 8.7. Zmiana współczynnika tarcia w czasie materiałów kompozytowych w porównaniu z niezbrojonym materiałem osnowy

Również testy zużycia abrazyjnego wykazały korzystny wpływ zbrojenia cząstkami SiC na właściwości tribologiczne materiału kompozytowego. Zużycie w próbie z wykorzystaniem kół ścierających H18 próbek pobranych z odlewów kompozytowych o zbrojeniu cząstkami SiC o wielkości $45\ \mu\text{m}$ i udziale objętościowym 10% było ponad dwukrotnie niższe niż w przypadku odlewów kompozytowych o zbrojeniu heterofazowym [67].

Za istotne, z punktu widzenia inżynierii materiałowej, należy uznać także wyniki prac badawczych dotyczące modyfikacji składu chemicznego stopu osnowy pod kątem uzyskania zwilżania i trwałego połączenia w układzie metal – ceramika. Zrealizowane badania wykazały korzystne oddziaływanie magnezu i strontu, zarówno w fazie wytwarzania, jak i w czasie krzepnięcia zawiesiny kompozytowej. Na podstawie badań struktury, w tym analiz SEM - EDS zidentyfikowano fazy z układu Mg-O-Sr powstające na granicy rozdziału cząstka – osnowa (Rys. 8.8). Wykazano, że dodatek 2% wag. Mg i 0.03% wag. Sr ogranicza reaktywność w układzie aluminium – węgiel krzemu i hamuje powstawanie hydrofilowej fazy Al_4C_3 [68, 69, 70, 71]. Uzyskanie trwałego połączenia na granicy cząstka – osnowa umożliwiło późniejszą obróbkę skrawaniem odlewów kompozytowych. Jak wykazały badania powierzchni płaszcza tłoka, w wyniku kontaktu narzędzia skrawającego z twardą cząstką ceramiczną następuje jej rozkruszenie, natomiast brak jest śladów wrywania cząstek z osnowy co świadczy

o ich trwałym połączeniu i poprawnym doborze parametrów procesu wytwarzania zawiesiny kompozytowej [72, 73, 74].



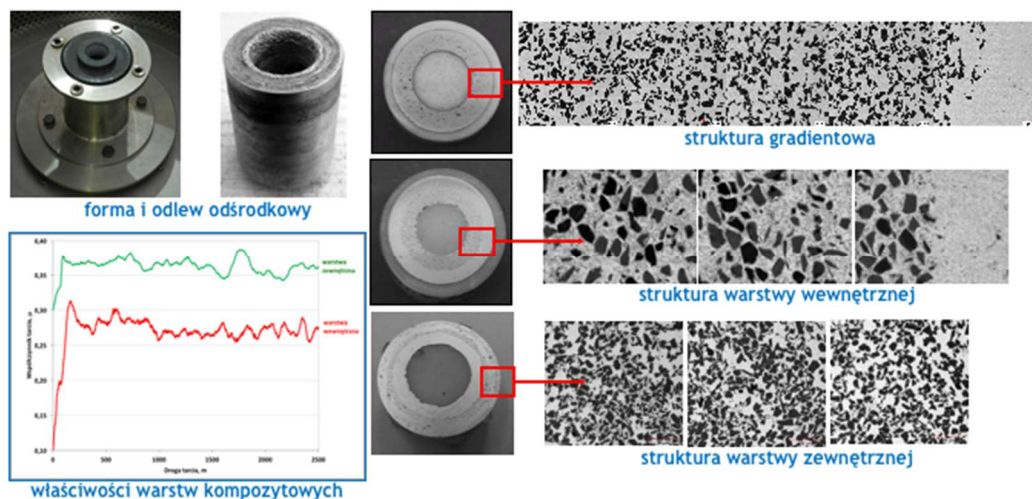
Rys. 8.8. Powierzchniowy rozkład pierwiastków na granicy rozdziálu pomiędzy osnową AlSi7Mg2Sr003 i cząstką SiC: (a) obraz SEM; (b) Sr K; (c) Mg K; (d) O K, [74]

Zrealizowane w warunkach przemysłowych prace badawcze wykazały, że modyfikacja składu chemicznego stopu AlSi7Mg0.6, proces homogenizacji zawiesiny oraz proces odlewania kokilowego i późniejsza obróbka skrawaniem pozwalają na wytworzenie tłoków kompozytowych, które mogą być stosowane w sprężarce powietrza. Opracowana technologia wytwarzania tłoków kompozytowych w oparciu o metodę ciekłofazową wytwarzania zawiesiny kompozytowej została wyróżniona w konkursie organizowanym przez Konsorcjum Centrum Innowacji i Transferu Technologii Politechniki Śląskiej oraz Spółkę Celową Innowacje Politechniki Śląskiej Sp. z o.o. w ramach projektu Inkubator Innowacyjności +. Panel ekspertów zasiadających w Komitecie Inwestycyjnym projektu uchwałą 1/RJO5/FSB/2017 z dnia 25.09.2017 przyznał wsparcie finansowe związane z realizacją dalszych prac przedwdrożeniowych. Efektem tych prac jest zgłoszenie wiedzy know-how pt. Optymalizacja procesu wytwarzania kompozytów metalowych metodami ciekłofazowymi (nr ewidencyjny na Politechnice Śląskiej ZDI/2018/095). W celu

komercjalizacji opracowanego rozwiązania w ramach programu projakościowego realizowanego na Politechnice Śląskiej została powołana spółka spin-out INNOMAT Sp. z o.o.

Z kolei koncepcję wytwarzania odlewów kompozytowych o celowo ukształtowanej, niejednorodnej strukturze i lokalnym rozmieszczeniu zbrojenia kontynuowano

w kolejnym projekcie finansowanym z funduszy Narodowego Centrum Nauki w latach 2011–2013 (NCN N N508 630540) pod kierunkiem Anny J. Dolata [75]. Zawiesziny kompozytowe, wytworzone zgodnie z metodyką opracowaną w ramach projektu rozwojowego, odlewano do wirującej formy kształtując tym samym warstwową strukturę wyrobu (Rys. 8.9).



Rys. 8.9. Widok formy wirującej i odlewu w postaci tulei oraz przykłady struktury i właściwości tribologicznych warstw kompozytowych

Problematyka projektu dotyczyła głównie nowego obszaru badań, którym są zagadnienia związane z kształtowaniem struktury materiałów o wzajemnie przenikających się fazach, np. metalowej i ceramicznej (Interpenetrating Phase Composites, IPCs). Jest to nowa klasa kompozytów, w których obie fazy wykazują ciągłość w trzech kierunkach (3D). Materiały te charakteryzują się głównie większą zdolnością do absorbowania energii, wyższym modułem sprężystości, a także lepszymi właściwościami tribologicznymi w porównaniu do klasycznych kompozytów wzmocnionych cząstkami typu Al_2O_3 , SiC, TiC. Korzystne charakterystyki mechaniczne są wynikiem specyficznej makrostruktury kompozytu o perkolacji faz ceramiki i metalu. Metody wytwarzania tego typu materiałów bazują na procesach nasycania ciekłym metalem porowatej struktury ceramicznej. W zależności od warunków zwilżania w układzie metal - ceramika proces ten może zachodzić

samorzutnie (pressureless infiltration) lub w sposób wymuszony w wyniku działania ciśnienia zewnętrznego na lustro ciekłego metalu (pressure infiltration). Dodatkowe ciśnienie zewnętrzne może być wywierane przez stempel/tłok tak, jak w procesach wysokociśnieniowych (np. squeeze casting infiltration, die-casting infiltration) lub przez gaz w procesie gazowej infiltracji ciśnieniowej (gas pressure infiltration), zaliczanym do technik niskociśnieniowych. Dodatkowe ciśnienie może być również generowane działaniem siły odśrodkowej w czasie wirowania formy (centrifugal infiltration).

Niewątpliwym novum w tym obszarze badawczym było wykorzystanie procesu odlewania odśrodkowego do kształtowania odlewów zbrojonych lokalnie szkieletami ceramicznymi o znanej przestrzennej strukturze. W efekcie działania siły odśrodkowej na lustro ciekłego stopu AlSi wytworzono odlewy z warstwą kompozytową o strukturze perkolacyjnej (Rys. 8.10). Podstawy teoretyczne oraz wyniki prac eksperymentalnych i badawczych nowego rozwiązania materiałowo-technologicznego przedstawiono między innymi w pracach [76, 77, 78, 79].

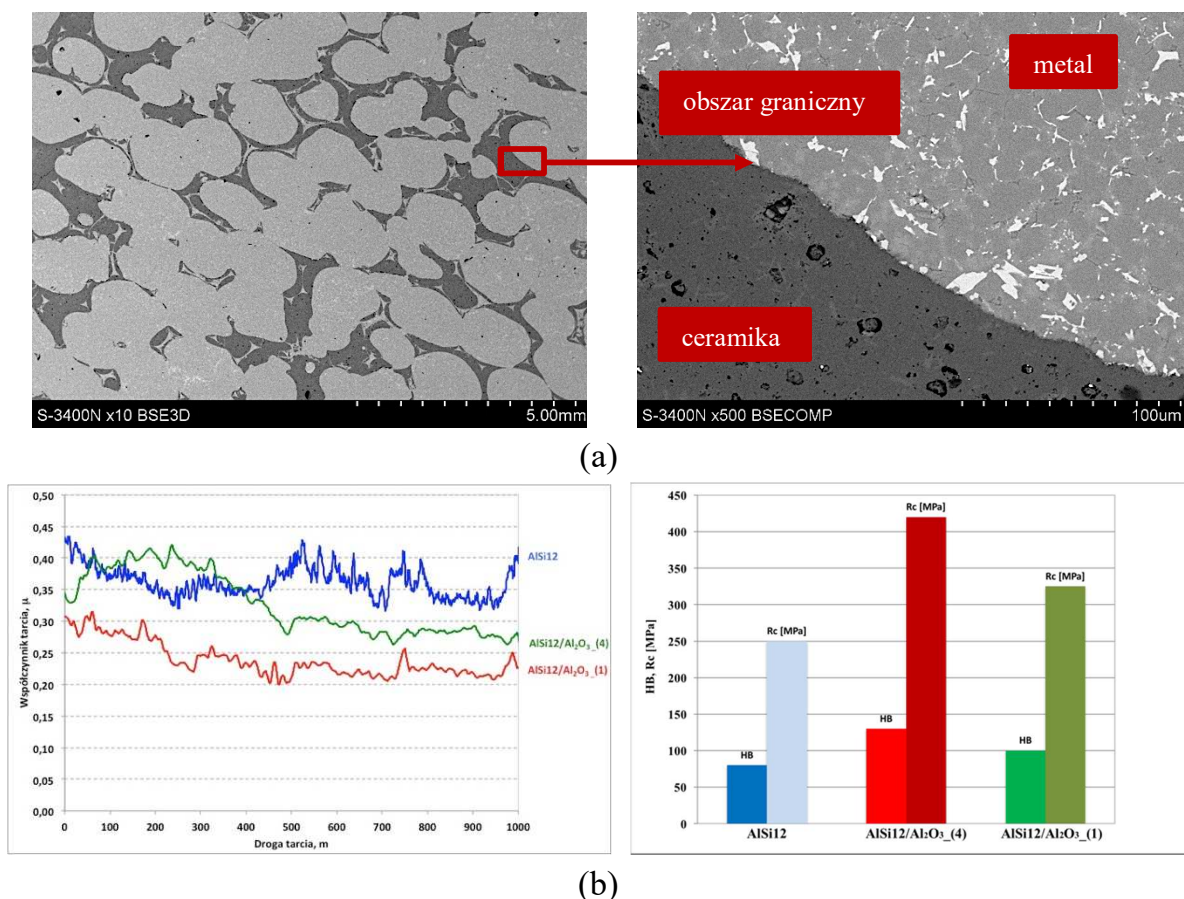


Rys. 8.10. Widok formy, odlewu i przykłady struktury w obszarze wzmocnionym preformą ceramiczną

W rozważaniach teoretycznych, opisanych szczegółowo w pracy [78], uwzględniono ciśnienie hydrostatyczne wynikające z ruchu obrotowego formy, ciśnienie kapilarne będące efektem warunków zwilżania ceramicznej preformy przez ciekły metal oraz opory przepływu metalu przez strukturę porowatą opisane prawem Darcy'ego. Analizie poddano również wymianę ciepła pomiędzy preformą a metalem w oparciu o bilans cieplny w obszarze frontu infiltracji. Analiza zjawisk zachodzących w czasie infiltracji wymagała dostosowania modeli matematycznych, znanych z literatury i wykorzystywanych do opisu procesów infiltracji preform włóknistych. W zaproponowanym modelu uwzględniono obecność porów zamkniętych

w szkieletach ceramicznych, które nie występują w preformach włóknistych. Na podstawie rozważań modelowych stwierdzono, że takie zjawiska, jak ciśnienie kapilarne i opory przepływu, nie stanowią istotnej przeszkody w infiltracji preformy przez ciekły metal w proponowanym procesie wytwarzania. Dla założonych prędkości wirowania formy (powyżej 1500 obr./min.) o stopniu nasycenia porowatych kształtek ciekłym metalem nie decydują również rozkład porowatości i rozmiar porów. Wskazano natomiast, że istotna z punktu widzenia procesu wytwarzania jest porowatość preformy ceramicznej. Obecność porów zamkniętych wpływa na wymianę ciepła pomiędzy infiltrującym metalem a preformą, a przez to na krzepnięcie metalu w trakcie infiltracji. W oparciu o bilans cieplny w obszarze frontu infiltracji, wyznaczono granicę porowatości, przy której następuje całkowite zakrzepnięcie metalu na ścianie preformy i zatrzymanie procesu infiltracji.

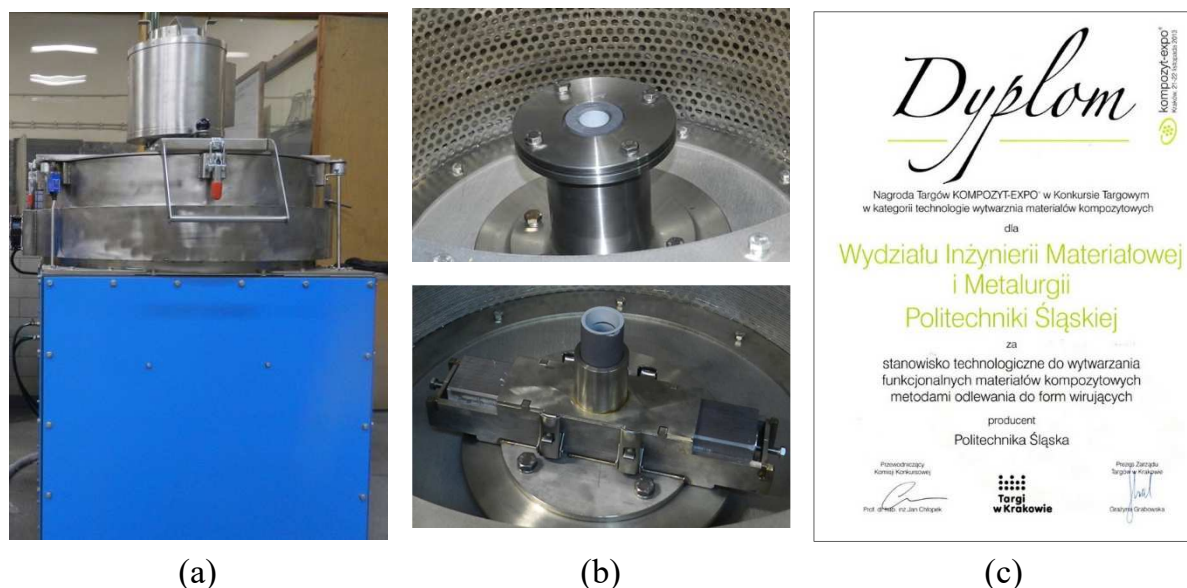
Istotnym elementem zrealizowanych prac była weryfikacja eksperymentalna przyjętych założeń modelowych [78-80]. W próbach infiltracji wykorzystano korundowe kształtki ceramiczne (Al_2O_3) o różnej porowatości i mikrostrukturze wynikającej z zastosowanej metody ich wytwarzania (odwzorowanie komórkowej struktury matrycy polimerowej, spienianie mechaniczne). Eksperymenty nasycania porowatej ceramiki ciekłym stopem AlSi w warunkach działania ciśnienia wywołanego siłą odśrodkową przeprowadzono na wcześniej zaprojektowanym i zbudowanym stanowisku technologicznym. Wyniki wykonanych prac eksperymentalnych potwierdziły poprawność przyjętego modelu. Dla preform ceramicznych wytworzonych metodą spieniania mechanicznego, o niższej porowatości całkowitej (na poziomie 50%), zaobserwowano szybkie krzepnięcie metalu na froncie infiltracji, a w efekcie końcowym zatrzymanie procesu nasycania. Z kolei dla kształtek o porowatości całkowitej w granicach 80 % i prędkości obrotowej formy rzędu 4000 obr./min. uzyskano bardzo wysoki stopień nasycenia sferycznych komórek niezależnie od ich rozkładu i rozmiaru. Porowatość reszkowa obszarów wzmocnionych, wyznaczona metodą tomografii komputerowej, nie przekroczyła 1%. Całkowite wypełnienie komórek oraz brak defektów struktury i nieciągłości na granicy faz metal - ceramika potwierdziły również szczegółowe badania z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, EDS). Dobre połączenie komponentów oraz charakterystyczna struktura warstwy kompozytowej o wzajemnie przenikających się fazach ceramicznej i metalowej pozwoliły uzyskać istotną poprawę właściwości mechanicznych (twardość, wytrzymałość na ściskanie) i tribologicznych (zużycie, współczynnik tarcia) w obszarach wzmocnionych w porównaniu do stopu osnowy, (Rys. 8.11).



Rys. 8.11. Warstwa kompozytowa AlSi12/Al₂O₃: (a) struktura, SEM; (b) właściwości [79,80]

Zaletą zaproponowanego procesu wytwarzania jest niskie ciśnienie infiltracji, które nie powodując uszkodzenia struktury przestrzennej zapewnia jej pełne nasycenie stopem osnowy i umożliwia uzyskanie funkcjonalnej warstwy kompozytowej o podwyższonych właściwościach [80].

Istotne z punktu widzenia rozwoju zaplecza technologicznego Laboratorium Kompozytów Metalowych było opracowanie założeń, koncepcji i budowa stanowiska technologicznego, którego rozwiązanie konstrukcyjne umożliwia kształtowanie funkcjonalnych odlewów kompozytowych metodami odlewania do form wirujących. Zarówno stanowisko technologiczne, jak i opracowana metoda wytwarzania, znalazły uznanie komisji konkursowej i zostały nagrodzone główną nagrodą międzynarodowych Targów KOMPOZYT-EXPO® 2013 za opracowanie oryginalnej technologii otrzymywania lekkich kompozytów ceramiczno - metalicznych w kategorii technologie wytwarzania materiałów kompozytowych (Rys. 8.12).



Rys. 8.12. (a) Widok stanowiska MOV-500; (b) Forma do odlewania odśrodkowego właściwego w osi pionowej oraz forma do odlewania z ciśnieniem odśrodkowym; (c) Nagroda na Międzynarodowych Targach KOMPOZYT-EXPO ® 2013

Obiecujące wyniki badań eksperymentalnych, podbudowane analizą teoretyczną, stanowiące integralną część rozprawy habilitacyjnej Anny J. Dolata [81], a także rezultaty innych prac wchodzących w zakres zrealizowanego projektu badawczego, m.in. [82, 83, 84, 85] motywację do aplikowania o finansowanie dalszych badań w ramach Wspólnego Przedsięwzięcia Narodowego Centrum Nauki i Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w konkursie TANGO II [86]. Celem naukowym projektu jest opracowanie technologii wytwarzania kształtki kompozytowej w procesie odlewania odśrodkowego [87] z przeznaczeniem na lokalne wzmocnienie łąły odlewów aluminiowych do zastosowań na elementy konstrukcyjne pracujące w złożonym stanie obciążeń. Z kolei głównym celem aplikacyjnym jest opracowanie koncepcji wytwarzania odlewów z lokalną kształtką kompozytową i wskazanie możliwości ich potencjalnego wykorzystania w praktyce przemysłowej. W pierwszej fazie projektu (Faza K) na podstawie analizy rynku przygotowano koncepcję wdrożenia opracowanego rozwiązania, a główne działania koncertowały się na pozyskaniu partnera przemysłowego zainteresowanego udziałem w pracach badawczo - rozwojowych. W ramach prac koncepcyjnych przygotowano ofertę technologiczną, w formie „Karty Technologii”, zawierającą opis rozwiązania materiałowo-technologicznego będącego rezultatem projektu bazowego, jego poziomu gotowości wdrożeniowej oraz istotne informacje dotyczące korzyści i potencjalnych możliwości wykorzystania. Kluczowym jest współpraca z Partnerem przemysłowym współfinansującym Fazę B+R projektu - firmą ZŁOTECKI Sp. z o.o.. Efektem

rozpoczętych prac badawczo-rozwojowych jest wspólne zgłoszenie patentowe dotyczące sposobu wytwarzania tłoka z lokalnym wzmocnieniem w postaci metalowo-ceramicznej kształtki kompozytowej (UPRP, zgłoszenie nr P.429029 z dnia 25.02.2019). Obecnie trwają prace nad wytworzeniem serii próbnej odlewów w postaci tłoków kompozytowych wzmocnionych lokalnie kształtkami kompozytowymi oraz badania ich właściwości użytkowych ukierunkowane na wskazanie korzyści wynikających z zastosowania nowych materiałów. Zaproponowane rozwiązanie materiałowo-technologiczne może przyczynić się w przyszłości do wzrostu poziomu technicznego i konkurencyjności przedsiębiorstw, wykorzystujących innowacyjne rozwiązania, a potencjalne korzyści to przede wszystkim wdrożenie do produkcji nowej generacji materiałów kompozytowych.



(a)



(b)

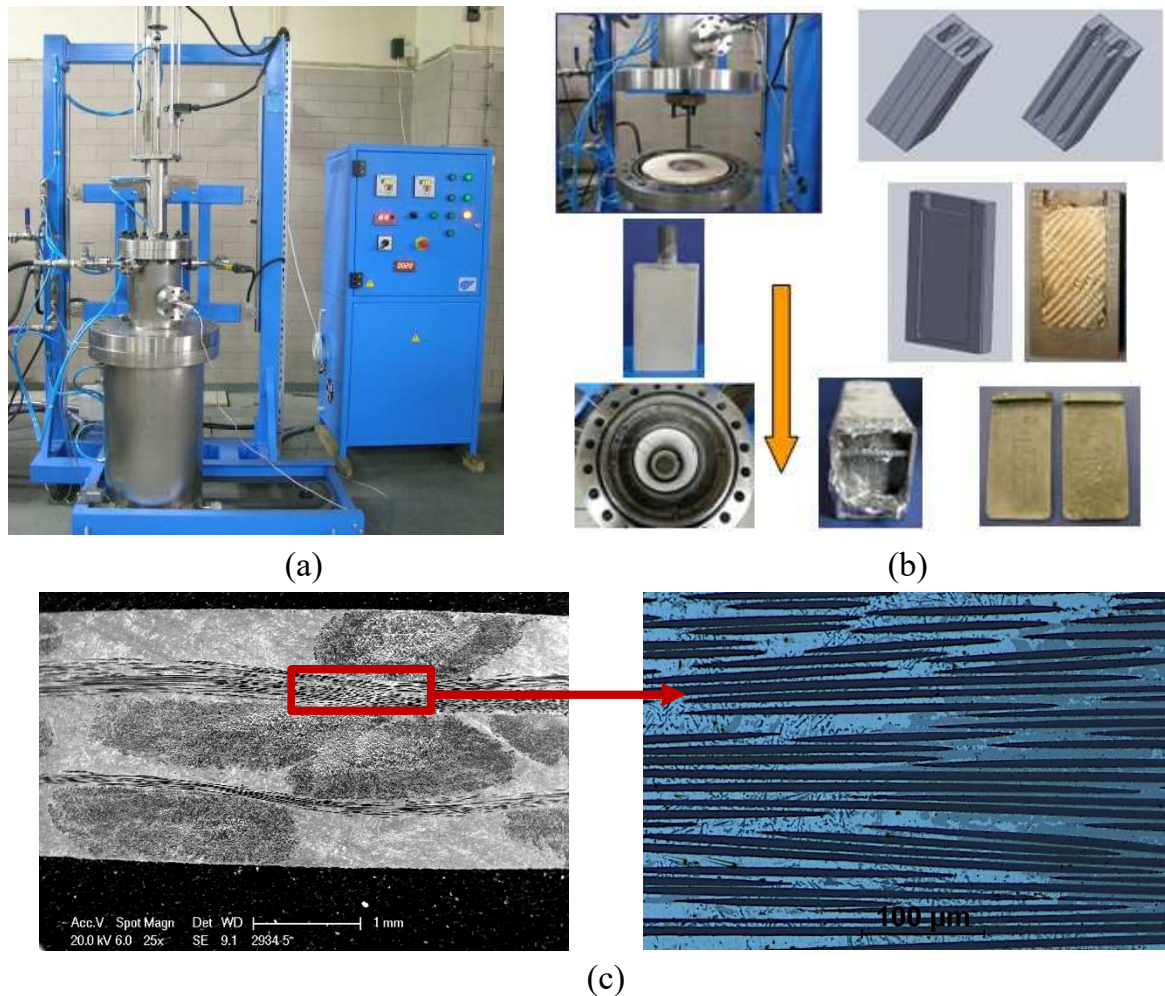
Rys. 8.13. Wyróżnienia uzyskane w Konkursie o Medal Expo Silesia na Targach Technologii Przemysłowych INDUSTRYmeeting: (a) w roku 2018; (b) w roku 2019

Wysoki potencjał aplikacyjny opracowanych rozwiązań dotyczących odlewów zbrojonych lokalnie metalowo-ceramiczną kształtką kompozytową został dwukrotnie wyróżniony w Konkursie o Medal Expo Silesia na Targach Technologii Przemysłowych INDUSTRYmeeting w 2018 i 2019 roku (Rys. 8.13).

Innym obszarem zastosowania metod ciekłofazowych do wytwarzania kompozytów konstrukcyjnych jest metoda infiltracji gazowej, która została opracowana w ramach realizacji dwóch bilateralnych polsko - niemieckich projektów badawczych (106/N-DFG/2008/0 i 796/N-DFG/2010/0) o wspólnym tytule „Kompozyty o osnowie aluminiowej ze wzmocnieniem tekstylnym typu 3-D (3D-CF/Al-MMC) dla elementów podlegających złożonym obciążeniom w przemyśle samochodowym i w budowie maszyn”. Były to projekty o charakterze interdyscyplinarnym i obejmowały zagadnienia inżynierii materiałowej, mechaniki oraz technologii odlewania. Poszczególne zadania zrealizowano w ramach Konsorcjum w składzie: Politechnika Warszawska (Lider strony polskiej), Politechnika Śląska, Politechnika Wrocławska, Instytut Odlewnictwa we współpracy z niemieckimi ośrodkami naukowo – badawczymi takimi, jak: ILK TU Dresden, ZMP U Erlangen, Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems. Wspólnym celem Zespołów realizujących prace badawcze w obszarze kompozytów 3D-CF/Al-MMC było opracowanie efektywnych i powtarzalnych metod wytwarzania kompozytów włókno węglowe / osnowa aluminiowa wzmocnianych tkaniną typu 3D oraz teoretycznych i technologicznych podstaw wytwarzania nowej generacji metalowych materiałów kompozytowych o małej gęstości, jak również metod ich projektowania w zależności od prognozowanych warunków pracy. W trakcie trwania projektu dużą część prac poświęcono odpowiedniej modyfikacji powierzchni włókien węglowych oraz modyfikacji stopów aluminium, a także poznaniu zjawisk zachodzących na etapie wytwarzania kompozytów z wykorzystaniem technik infiltracji gazowo-ciśnieniowej (gas pressures infiltration - GPI) i wysokociśnieniowej (high pressure die casting - HPDC). Istotną część prac stanowiły badania zwilżalności powierzchni włókien węglowych bez pokrycia i pokrytych powłokami typu Ni-P, Ni-P z nanocząstkami, TiN, SiC, Al₂O₃ wytwarzanymi przez Partnerów projektu.

Zasadniczym celem prac badawczych, zrealizowanych w Laboratorium Kompozytów Metalowych, było opracowanie osnowy na bazie stopu metali lekkich i jej obróbki cieplnej dla kompozytów wzmocnianych włóknem węglowym (3D). Badania wykonane w tym zakresie obejmowały głównie dobór stopu osnowy z uwzględnieniem specyfiki warunków infiltracji preform węglowych w wybranych procesach wytwarzania (GPI, HPDC) oraz modyfikację składu chemicznego wytypowanych stopów pod kątem poprawy zwilżalności powierzchni włókien CF przez ciekły stop Al i zmniejszenia reaktywności w układzie CF/Al. Istotne z punktu widzenia prac technologicznych było zaprojektowanie i wykonanie stanowiska, które wykorzystano do oceny lejułości metali w oparciu o analizę dokładności odwzorowania

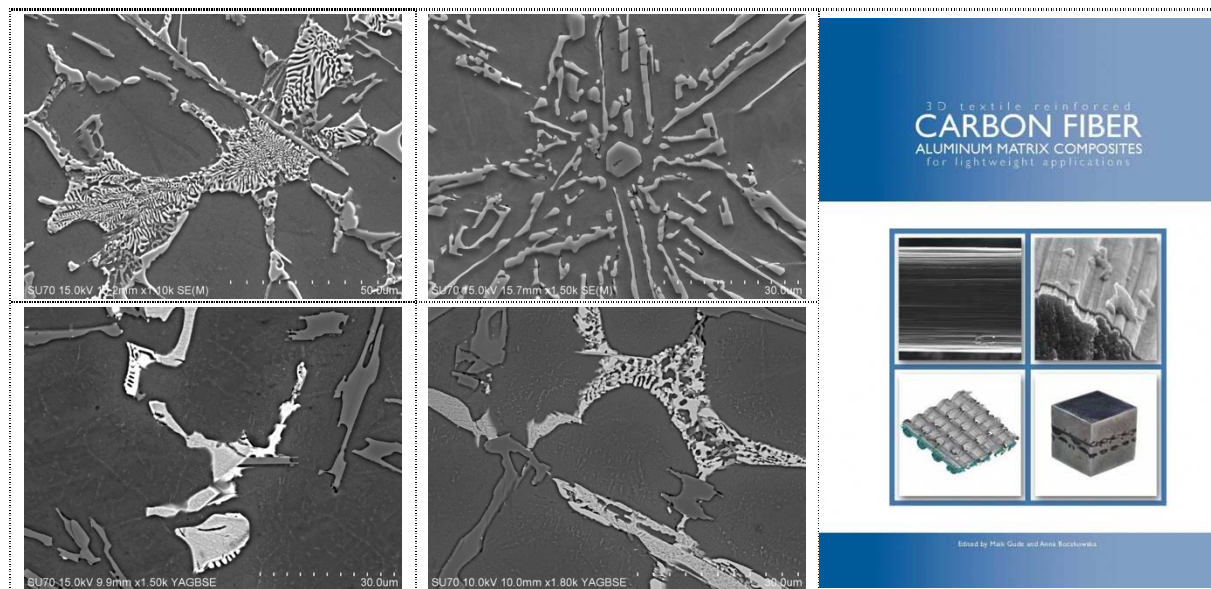
wnęki formy oraz analizy zjawisk zachodzących w czasie krzepnięcia metalu i wyznaczenia zakresu temperatury krzepnięcia (likwidus – solidus) nowo opracowanych stopów Al. W ramach realizacji projektu zaprojektowano i zbudowano stanowisko autoklawowe z przeznaczeniem do infiltracji struktur przestrzennych z wykorzystaniem metody ciśnieniowo-próżniowej (Rys. 8.14), co istotnie poszerzyło zaplecze technologiczne, a tym samym możliwości badawcze LKM [88, 89].



Rys. 8.14. (a) Widok stanowiska PTA-8/PrGC; (b) Schemat procesu infiltracji gazowo-próżniowej (GPI); (c) Struktura kompozytu typu 3D-CF/Al

W ramach realizacji prac badawczych opracowano także parametry obróbki cieplnej wytypowanych stopów Al i kompozytów typu Al/CF, dokonano również analizy wpływu stosowanej modyfikacji i obróbki cieplej na strukturę, właściwości mechaniczne i wytrzymałościowe stopów osnowy i kompozytów wytworzonych w procesie GPI. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na optymalizację składu stopu Al spełniającego wymagania technologiczne w stosowanych procesach infiltracji (GPI, HPDC). Wyniki krótko scharakteryzowanych prac zespołowych zostały szeroko

omówione w artykułach opublikowanych w czasopismach krajowych i zagranicznych oraz w zagranicznych materiałach konferencyjnych, m.in. [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96]. Rezultaty tych prac przedstawiono również w dwóch rozdziałach 250 stronicowej monografii wieloautorskiej pt. 3D Textile Reinforced Carbon Fibre Aluminium Matrix Composites for Lightweight Applications [97, 98] (Rys. 8.15).



Rys. 8.15. Struktura nie-modyfikowanego stopu 226D w monografii naukowej [97]

Dodatkowym efektem prac prowadzonych w zakresie kompozytów infiltrowanych i zbrojonych lokalnie jest zgłoszenie wynalazku, pt.: Sposób wytwarzania kompozytowych odlewów ceramiczno – metalicznych, zarejestrowane w Urzędzie Patentowym RP pod numerem P.411713 w dniu 23-03-2015 [99].

8.3. Podsumowanie

Efektom zrealizowanych prac badawczych na przestrzeni ostatnich 15 lat, oprócz znaczącego zwiększenia dorobku publikacyjnego i awansu zawodowego Członków Zespołu, jest przede wszystkim rozbudowa zaplecza badawczo-technologicznego. Zaprojektowana i zbudowana aparatura w ramach realizacji projektów badawczy finansowanych ze środków KBN, NCN oraz NCBiR umożliwiła rozwój technologii ciekłofazowych wytwarzania kompozytów o osnowie stopów AlSi z poziomu badań podstawowych do poziomu badań rozwojowych (Rys. 8.16).

			
			 
2005 (1,5 kg)	2010 (2,5 kg)	2012	2015 (50 kg)
Badania podstawowe	Badania przemysłowe		Prace rozwojowe

Rys. 8.16. Poziomy zaawansowania technologicznego prac badawczych realizowanych w Laboratorium Kompozytów Metalowych

Bibliografia

1. Śleziona J.: Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1981
2. Myalski J.: Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1987
3. Olszówka-Myalska A.: Rozprawa Doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1988
4. Śleziona J.: Monografia habilitacyjna, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Z. 47, Gliwice 1994
5. KBN (7 T08D 042 13), Wytwarzanie i kształtowanie właściwości warstwowych odlewów kompozytowych w układzie stop aluminium-cząstki ceramiczne, okres realizacji projektu: 1.06.1997 - 30.11.1999
6. KBN (7 T08D 010 19), Kompozyty z osnową aluminiową o funkcjonalnych strukturach z dyspersyjnymi fazami międzymetalicznymi i ceramicznymi, okres realizacji projektu: 15.07.2000 - 15.07.2002
7. KBN (PBZ-KBN-041/T08/08), Stopy na osnowie faz międzymetalicznych – technologia, struktura, właściwości i zastosowanie, ZB 10: Opracowanie technologii wytwarzania kompozytów na osnowie faz międzymetalicznych w procesach reaktywnej infiltracji i spiekania, okres realizacji projektu: 15.11.2001 - 15.11.2004

8. KBN (7 T08D 023 21), Wytwarzanie i kształtowanie struktury kompozytowych odlewów aluminiowych o założonym rozmieszczeniu cząstek ceramicznych, okres realizacji projektu: 1.08.2001 - 31.01.2003, grant promotorski
9. Dolata-Grosz A.: Rozprawa doktorska. Kształtowanie struktury kompozytów Al-cząstki ceramiczne w procesie odlewania odśrodkowego, Politechnika Śląska, Gliwice 2002
10. Wieczorek J.: Rozprawa doktorska. Właściwości trybologiczne warstw kompozytowych w odlewach z kompozytu AK12 - cząstki ceramiczne, Politechnika Śląska, Gliwice 2002
11. Dyzia M.: Rozprawa doktorska. Otrzymywanie kompozytów o osnowie aluminiowej z wykorzystaniem reaktywnych tlenków żelaza i tytanu, Politechnika Śląska, Gliwice 2004
12. Śleziona J., Hyla I., Myalski J.: Formation of layer structure in Al-ceramic particle composites, *Science and Engineering of Composite Materials*, 7(4), 1998, s. 287-290
13. Śleziona J., Hyla I., Dolata-Grosz A., Urantówka G., Wieczorek J.: Odlewy kompozytowe o warstwowym rozmieszczeniu zbrojenia, *Inżynieria Materiałowa*, nr. 3-4, 1999, s.158-162
14. Dolata-Grosz A., Wieczorek J., Dyzia M., Śleziona J.: Struktura kompozytowych odlewów otrzymywanych odśrodkowo, *Kompozyty (Composites)* 1 (2001) 2, s. 141-143
15. Śleziona J., Formanek B., Wieczorek J., Dolata-Grosz A.: Wytwarzanie kompozytów na osnowie stopów aluminium zbrojonych drobnodispersyjnymi cząstkami ceramicznymi, *Kompozyty (Composites)* 1 (2001) 2, s. 180-183,
16. Wieczorek J., Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J.: Właściwości tribologiczne kompozytowych materiałów o osnowie stopu aluminium AK12 zbrojonych cząstkami ceramicznymi, *Kompozyty (Composites)* 1 (2001) 2, s. 207-210
17. Dyzia M., Dolata-Grosz A., Śleziona J., Wieczorek J.: Struktura kompozytów AK12-cząstki ceramiczne otrzymywanych w różnych warunkach studzenia, *Archiwum Odlewnictwa, Rocznik 1, nr 1, PAN Oddział Katowice, Katowice 2001, s. 88-93*
18. Olszówka-Myalska, A., Szala, J., Śleziona, J., Formanek, B., Myalski, J.: Influence of Al-Al₂O₃ composite powder on the matrix microstructure in composite casts, *Materials Characterization*, 49 (2), 2002, s. 165-169
19. Śleziona J., Dyzia M., Formanek B., Dolata-Grosz A., Wieczorek J.: Zastosowanie proszków reaktywnych z tlenkiem tytanu do wytwarzania kompozytów o osnowie aluminiowej, *Kompozyty (Composites)* 2 (2002) 5, s. 302-305
20. Dolata-Grosz A., Śleziona J., Wieczorek J., Dyzia M.; Struktura strefowa kompozytów AK12-Al₂O₃ i AK12-SiC kształtowana w procesie odlewania odśrodkowego, *Kompozyty (Composites)* 2 (2002) 5, s. 305-308
21. Wieczorek J., Śleziona J., Myalski J., Dolata-Grosz A., Dyzia M.: Zużycie i struktura powierzchni po współpracy w warunkach tarcia technicznie suchego

- w kompozytach AK12- cząstki ceramiczne, *Kompozyty (Composites)* 2 (2002) 4, s. 212-216
22. Śleziona, J., Dyzia, M., Myalski, J., Wieczorek, J.: The structure and properties of sinters produced from composite powders Al-Al₂O₃-Al₃Fe-Al₃Ti, *Journal of Materials Processing Technology*, 162-163 (SPEC. ISS.), 2005, s. 127-130
 23. Śleziona J., Wieczorek J., Dolata-Grosz A.: Struktura i właściwości trybologiczne warstw kompozytowych stop AK12 cząstki ceramiczne Al₂O₃ wytworzonych technologią odlewania odśrodkowego, *Inżynieria Materiałowa*, 4 (25), 2004, s. 760-766
 24. Dolata-Grosz A., Śleziona J.: Identyfikacja porowatości w kompozytach typu stop Al-cząstki ceramiczne wytwarzanych metodą odlewania odśrodkowego, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji*, 24 (1), 2004, s. 57-66
 25. Dolata-Grosz A., Śleziona J.” Wpływ odlewania odśrodkowego na jakość kompozytów wzmacnianych cząstkami ceramicznymi i fazami międzymetalicznymi: aspekt porowatości, *Archiwum Odlewnictwa*, 4 (11), 2004, s. 114-121
 26. Dolata-Grosz A., Formanek B., Śleziona J., Wieczorek J.: Aluminiowe kompozyty z hybrydowym umocnieniem faz międzymetalicznych i ceramicznych, *Archiwum Odlewnictwa*, 4 (14), 2004, s.126-131
 27. KBN (3 T08D 024 28), Kształtowanie funkcjonalnej, warstwowej struktury odlewów kompozytowych zawierających zbrojenie heterofazowe, okres realizacji projektu: 30.05.2005 - 29.11.2007
 28. Myalski J., Wieczorek J., Śleziona J., Dolata-Grosz A., Dyzia M.: Tribologiczne właściwości kompozytów zbrojonych mieszaniną cząstek ceramicznych i węgla szklстого, *Inżynieria Materiałowa*, 3 (146), 2005, s. 93-104
 29. Myalski J., Wieczorek J., Dolata-Grosz A., Śleziona J.: Właściwości trybologiczne kompozytów o heterofazowym zbrojeniu mieszaniną cząstek ceramicznych i węgla szklстого, *Kompozyty (Composites)*, 5(2005)2, s. 11-16
 30. Dolata-Grosz A., Wieczorek J., Śleziona J., Dyzia M.: Możliwości wykorzystania technik próżniowych do podnoszenia jakości zawieszin kompozytowych, *Archiwum Odlewnictwa*, 6 (18), 2006, s. 285-290
 31. Śleziona J., Wieczorek J., Dolata-Grosz A.: Wpływ procesu odgazowania na strukturę kompozytów aluminiowych zawierających cząstki węgla szklстого i węgla krzemu, *Inżynieria Materiałowa*, 3 (151) 2006, s. 665-667
 32. Dolata-Grosz A., Śleziona J., Myalski J., Formanek B., Wieczorek J.: Formowanie struktury kompozytowych odlewów aluminiowych z wielofazowym umocnieniem, *Inżynieria Materiałowa*, 3 (151) 2006, s. 688-691
 33. Myalski J., Wieczorek J., Dolata-Grosz A.: Tribological properties of heterophase composites with an aluminum matrix, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 15 (1-2), 2006, s. 53-57
 34. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J., Myalski J.: Analiza procesu krzepnięcia kompozytu heterofazowego, *Archiwum Odlewnictwa*, 6 (22), 2006, s. 145-151

35. Dolata-Grosz, A., Formanek, B., Śleziona, J., Wieczorek, J.: Al-FeAl-TiAl-Al₂O₃ composite with hybrid reinforcement, *Journal of Materials Processing Technology*, 162-163 (SPEC. ISS.), 2005, s. 33-38
36. Dolata-Grosz A., Śleziona J., Formanek B.: Aluminium matrix cast composite (AMCC) with hybrid reinforcement, *Archives of Foundry* 5 (15), 2005, s. 70-77
37. Dolata-Grosz A., Formanek B., Śleziona J.: Otrzymywanie AMCów w połączonych procesach odlewania i metalurgii proszków, *Kompozyty (Composites)* 6 (2006) 1, s. 8-14
38. Dolata-Grosz A., Formanek B., Śleziona J., Wieczorek J.: Struktura heterofazowych aluminiowych odlewów kompozytowych zawierających węgliki chromu i tytanu, *Kompozyty (Composites)*, 5(2005)3, s. 81-85
39. Dolata-Grosz A., Wieczorek J.: Tribological properties of composite working under dry technically friction condition, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 18(1-2), 2006, s. 83-86
40. Dolata-Grosz A., Wieczorek J.: Tribological properties of hybrid composites containing two carbide phases, *Archives of Materials Science and Engineering* 28 (3), 2007, s. 149-155
41. Dolata-Grosz A., Śleziona J., Wieczorek J.: Tribological consequences of kind, size and segregation of heterophase reinforcement development by centrifugal casting, *Inżynieria Materiałowa*, 3-4 (157-158), 2007, s. 762-767
42. Dolata-Grosz A., Wieczorek J., Śleziona J., Myalski J.: Właściwości tribologiczne kompozytu heterofazowego odlewanego odśrodkowo, *Kompozyty (Composites)*, 7(2007)1, s. 46-50
43. Wieczorek J., Śleziona J., Dolata-Grosz A., Myalski J.: Wpływ materiału partnera tarcia na tribologiczne właściwości kompozytów heterofazowych, *Kompozyty (Composites)* 8 (2008)1, s. 5-10
44. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J.: Solidification and structure of heterophase composite, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 20 (1-2), 2007, s.103-106
45. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J.: Solidification analysis of AMMCs with ceramic particles, *Archives of Materials Science and Engineering*, 28 (7), 2007, s. 401-404
46. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J.: Rozmieszczenie cząstek zbrojących w kompozycie AK12/ SiC+C kształtowane podczas krzepnięcia odlewu, *Kompozyty (Composites)* 8(2008)3, s. 296-301
47. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J.: Structure and technological properties of AlSi12 – (SiC+C_{gp}) composites, *Archives of Foundry Engineering*, 8 (1), 2008, s. 43-46
48. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J.: Solidification curves and structure of heterophase composite, *Archives of Materials Science and Engineering*, 29 (1), 2008), s. 10-15,
49. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J.: The solidification process of the AK12/ SiC+C composite suspension in various heat exchange conditions, *Archives of Materials Science and Engineering*, 34 (2), 2008, s. 75-80

50. Śleziona J.: Uwarunkowania technologiczne wytwarzania zawieszin kompozytowych typu Al-SiC/C, W: *Innowacje w Odlewnictwie*, cz. I pod red. Jerzego Sobczaka, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2007, s. 181-186
51. Śleziona J.: Wybrane problemy technologii homogenizacji zawieszin kompozytowych, W: *Innowacje w Odlewnictwie*, cz. I pod red. Jerzego Sobczaka, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2007, s. 225.
52. Śleziona J., Dolata-Grosz A., Dyzia M., Myalski J., Wieczorek J.: Wpływ parametrów wytwarzania i homogenizacji na właściwości zawiesziny i kompozytów AK12-C, AK12-SiC/C, AK12-SiC, W: *Innowacje w Odlewnictwie*, cz. II pod red. Jerzego Sobczaka, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2008, s. 259-266
53. Śleziona J., Myalski J., Wieczorek J.: Właściwości tribologiczne kompozytów AK12-SiC, AK12-C, AK12-SiC/C, W: *Innowacje w Odlewnictwie*, cz. II pod red. Jerzego Sobczaka, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2008, s. 217-223
54. Śleziona J., Wieczorek J., Dolata-Grosz A., Dyzia M., Myalski J.: Weryfikacja parametrów technologii wytwarzania kompozytów - procedury wytwarzania odlewów kompozytowych, W: *Innowacje w Odlewnictwie*, część III pod red. Jerzego Sobczaka, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2009, s. 163-168
55. Śleziona J., Dolata-Grosz A., Dyzia M., Wieczorek J.: Kształtowanie struktury i właściwości kompozytów AK12/SiC, AK12/C i AK12/SiC+C w różnych procesach odlewania, W: *Innowacje w Odlewnictwie*, część III pod red. Jerzego Sobczaka, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2009, s. 141-152
56. Wieczorek J., Śleziona J., Dyzia M., Dolata-Grosz A., Myalski J.: Struktura i właściwości kompozytów po odlewaniu ciśnieniowym, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji*, 30 (1), 2010, s. 41-49
57. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J., Wieczorek J.: Composites applied for pistons, *Archives of Foundry Engineering*, 2007, vol. 7/1, s. 37-40
58. Dyzia M., Dolata-Grosz A., Śleziona J., Wieczorek J., Starczewski M.: Kompozytowe tłoki do sprężarek wytwarzane metodą odlewania kokilowego, *Kompozyty (Composites)* 7(2007)2, s. 83-86
59. Dyzia M., Dolata-Grosz A., Śleziona J.: Możliwości zastosowania kompozytów heterofazowych w tłokowych sprężarkach powietrza, *Kompozyty (Composites)*, 10 (2010) 4, s. 399-400
60. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Lech-Grega M.: Heterofazowa struktura tłoków kompozytowych wytwarzanych metodą odlewania kokilowego, *Rudy i Metale Nieżelazne*, 55 (9), 2010, s. 614-618
61. Dyzia M., Dolata-Grosz A., Wieczorek J., Śleziona J.: Die-cast heterophase composites with AlSi13Mg1CuNi matrix, *Archives of Foundry Engineering*, 10 (1), 2010, s. 301-304
62. Dyzia M., Dolata-Grosz A., Wieczorek J., Śleziona J., Starczewski M., Złotecki M.: Aluminiowe kompozyty heterofazowe przeznaczone na tłoki do sprężarek powietrza, *Archives of Foundry Engineering*, 11 (2), 2011, s. 35-38

63. Dolata-Grosz A.: Interaction of Al-Si alloys with SiC/C ceramic particles and their influence on microstructure of composites, *Solid State Phenomena*, Vol. 176, 2011, s. 55-62
64. Dolata A.J., Dyzia M.: Aspects of fabrication aluminium matrix heterophase composites by suspension method, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 35 (2012), Article Number: 012020, doi:10.1088/1757-899X/35/1/012020
65. Patent UPRP nr. 217146, Sposób wytwarzania kompozytu heterofazowego o osnowie aluminiowej, 2014, Sleziona J., Dyzia M., Dolata-Grosz A., Wieczorek J.
66. Wieczorek J., Dyzia M., Dolata A.J., Machinability of Aluminium Matrix Composites, *Light Metals and their Alloys II Solid, State Phenomena*, Vol. 191, 2012, s. 75-80
67. Dyzia M., Dolata A.J., Putyra P., Jaworska L.: Dobór składu fazowego kompozytu na bazie stopu AlSi pod kątem możliwości kształtowania powierzchni roboczych tłoków, *Inżynieria Materiałowa* 6 (208) 2015, s. 519-523
68. Dolata A.J., Dyzia M.: Effect of chemical composition of the matrix on AlSi/SiC_p+C_p composite structure, *Archives of Foundry Engineering*, 14 (1), 2014, s. 135-138
69. Dolata A.J., Dyzia M., Boczek S.: Structure of interface between matrix alloy and reinforcement particles in Al/SiC_p + C_{gp} hybrid composites, *Materials Today – Proceedings* 3 (2), 2016, s. 235-239
70. Boczek S., Dolata A.J., Nowak M., Effect of SiC and GR reinforcement particles on the structure and functional properties of composite casting, *Archives of Metallurgy and Materials* 61 (1), 2016, s. 399-404
71. Dolata A.J., Dyzia M., Boczek S., Influence of the Sr and Mg alloying additions on the bonding between matrix and reinforcing particles in the AlSi7Mg/SiC-C_g hybrid composite, *Archives of Metallurgy and Materials*, 61 (2A), 2016, s. 651-656
72. Putyra P., Wojteczko K., Dyzia M., Czechowski K., Jaworska L., Dolata A.J., Metody kształtowania odlewniczych materiałów kompozytowych, *Mechanik*, (8-9), 2014, s. 634-636
73. Dolata A.J., Dyzia M., Jaworska L., Putyra P., Cast hybrid composites designated for air compressor pistons, *Archives of Metallurgy and Materials*, 61 (2A), 2016, s. 705-708,
74. Dyzia M., Aluminum Matrix Composite (AlSi7Mg2Sr0.03/SiC_p) Pistons Obtained by Mechanical Mixing Method, *Materials*, 11 (1), 2018, DOI: 10.3390/ma11010042
75. NCN (N N508 630540), Odlewy z warstwami kompozytowymi wytwarzane metodami odlewania do form wirujących, okres realizacji projektu: 24.05.2011 - 23.05.2013
76. Dolata A.J., Structure of aluminium matrix composite with ceramic preform obtained by centrifugal infiltration process, in *Technologies and Properties of Modern Utility Materials XXI*, *Solid State Phenomena* Vol. 212, 2014, s. 7-10

77. Dolata A.J., Centrifugal castings locally reinforced with porous Al₂O₃ preform, *Archives of Metallurgy and Materials*, 59 (1), 2014, s. 345-348
78. Dolata A.J., Centrifugal infiltration of porous ceramic preforms by the liquid Al alloy - theoretical background and experimental verification, *Archives of Metallurgy and Materials*, 61 (1), 2016, s. 411-418
79. Dolata A.J., Fabrication and Structure Characterization of Alumina-Aluminum Interpenetrating Phase Composites, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25 (8), 2016, s. 3098-3106
80. Dolata A.J., Tribological Properties of AlSi12-Al₂O₃ Interpenetrating composite layers in comparison with unreinforced matrix alloy, *Materials*, 10 (9), 2017, DOI: 10.3390/ma10091045
81. Dolata A.J., Rozprawa habilitacyjna/cykl publikacji pt. Kształtowanie funkcjonalnej struktury warstwy kompozytowej w odlewach o osnowie stopów aluminium w procesach odlewania do form wirujących, Gliwice, 2016.
82. Dolata A.J., Dyzia M., Walke W., Influence of Particles Type and Shape on the Corrosion Resistance of Aluminium Hybrid Composites, *Light Metals and their Alloys II, Solid State Phenomena*, Vol. 191, 2012, s. 81-87
83. Zagórski Z., Dolata A. J., Dyzia M., Course of Solidification Process of AlMMC – Comparison of Computer Simulations and Experimental Casting, *Light Metals and their Alloys II, Solid State Phenomena*, Vol. 191, 2012, s. 89-98
84. Dolata A.J., Wieczorek J., The correlation between the surface geometry of tested materials and the shape of lubricant drop, in *Technologies and Properties of Modern Utility Materials XXI, Solid State Phenomena Vol. 212*, 2014, s. 45-48
85. Dolata A.J., Dyzia M., Jaegermann A., Structure and physical properties of alumina ceramic foams designed for centrifugal infiltration process, *Composites Theory and Practice*, 17 (3), 2017, s. 136-143
86. NCBiR (TANGO2/340272/NCBR/2017), Opracowanie technologii wytwarzania kształtki kompozytowej z przeznaczeniem na lokalne wzmocnienie odlewów aluminiowych, okres realizacji projektu: 01.04.2017 – 31.03.2020, kierownik: A.J. Dolata
87. Dolata A.J., Golak S., Ciepliński P., The eulerian multiphase model of centrifugal casting process of particle reinforced Al matrix composites, *Composites Theory and Practice*, 17 (4), 2017, s. 200-205
88. Boczkowska A., Chabera P., Dolata A.J., Dyzia M., Kozera R., Oziębło A., Fabrication of Ceramic-Metal Composites with Percolation of Phases Using GPI, *Solid State Phenomena*, Vol. 191 (2012), s. 57-66
89. Boczkowska A., Chabera P., Dolata A.J., Dyzia M., Oziębło A., Porous ceramic-metal composites obtained by infiltration methods, *Metalurgija* 52 (3), 2013, s. 345-348
90. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J., Influence of modification on structure, fluidity and strength of 226D aluminium alloy, *Archives of Foundry Engineering*, 8 (3), 2008, s. 13-16

91. Dyzia M., Dolata-Grosz A., Śleziona J., Hufenbach W., Gude M., Czulak A., Próby sycenia preform z włókien węglowych modyfikowanym stopem AlSi9Cu(Fe), *Kompozyty (Composites)* 9 (2009) 3, s. 210-213,
92. Hufenbach W., Gude M., Czulak A., Śleziona J., Dolata-Grosz A., Dyzia M., Development of Textile-Reinforced Carbon Fibre Aluminium Composites Manufactured with Gas Pressure Infiltration Methods, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 35 (2), 2009, s.177-183
93. Dyzia M., Dolata-Grosz A., Śleziona J., Aspekty technologiczne wytwarzania kompozytów stop aluminium włókno węglowe - dobór materiału osnowy, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji*, 30 (3), 2010, s. 19-25
94. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J., Wytwarzanie i struktura nasycanych kompozytów Al -włókno węglowe, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji*, 30 (3), 2010, s. 11-18,
95. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J., Struktura kompozytów Al-CF wytwarzanych metodami infiltracji, *Archives of Foundry Engineering*, 11 (2), 2011, s. 23-28
96. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J., Al/CF composites obtained by infiltration method, *Kompozyty (Composites)*, 11 (2011) 4, s. 310-316
97. Śleziona J. et al., (2014), Selected Materials, In: Gude M. and Boczkowska A. (Ed.), *3D Textile Reinforced Carbon Fibre Aluminium Matrix Composites for Lightweight Applications*, Foundry Research Institute, Cracow, s. 15-31
98. Hufenbach W. et al., (2014), Microstructure and Properties of MMC, In: Gude M. and Boczkowska A. (Ed.), *3D Textile Reinforced Carbon Fibre Aluminium Matrix Composites for Lightweight Applications*, Foundry Research Institute, Cracow, s. 173-210
99. Zgłoszenie patentowe UPRP nr. P.411713 z dnia 23-03-2015, Sposób wytwarzania kompozytowych odlewów ceramiczno – metalicznych, A.J. Dolata, M. Dyzia

List of figures

Fig. 8.1. The potential example of using the results of researches

Fig. 8.2. Scheme for the production of a composite layer using reactive composite powders obtained in the SHS process

Fig. 8.3. Structure of AlSi/20% (SiC+Cg) composite obtained by centrifugal casting: (a) macrostructure on the cross section of the composite sleeve, mag. 10x (b) microstructure in the outer area - SiC particles are visible (c) structure in the inner region - large of glassy carbon (Cg) particles surrounded by much smaller SiC particles are visible

Fig. 8.4. „Foundry triptych” created in the period of 2007-2009 devoted to the advanced and innovative materials and to various research and manufacturing techniques

Fig. 8.5. applied in modern foundry industry Stand for the production of composite suspension on a semi-technical scale; (b) Patent no 217146

Fig. 8.7. Stand for the production of composite suspension on a semi-technical scale; (b) View of the composite piston reinforced in the entire volume - laboratory and industrial cast; (c) Award at the KOMPOZYT-EXPO ® 2012

Fig. 8.8. Changing the coefficient of friction over time of composite materials in comparison with unreinforced matrix

Fig. 8.9. The surface distribution of elements at the interface between the AlSi7Mg2Sr003 matrix and the SiC particle: (a) SEM image; (b) Sr K; (c) Mg K; (d) O K, [74]

Fig. 8.10. Scheme for the production of a composite layer using reactive composite powders obtained in the SHS process

Fig. 8.11. View of the mould, composite cast and examples of microstructure in the area reinforced with a ceramic preform

Fig. 8.12. AlSi12/Al₂O₃ composite layer: (a) structure, b) properties, [79,80]

Fig. 8.13. (a)View of MOV-500 stand; (b) Centrifugal moulds; (c) Award at the KOMPOZYT-EXPO ® 2013

Fig. 8.14. Distinctions obtained in the Competition for the Expo Silesia Medal at the Industrial Technology Fair INDUSTRYmeeting: (a) in 2018; (b) in 2019

Fig. 8.15. View of PTA-8/PrGC stand; (b) Scheme of gas pressures infiltration (GPI); (c) Structure of 3D-CF/Al composite

Fig. 8.16. Structure of non-modified 226D alloy in monograph [97]

Fig. 8.18. Levels of technological advancement of researches carried out in the Metal Composites Laboratory

Jerzy MYALSKI¹, Mateusz KOZIOŁ¹

Rozdział 9

KOMPOZYTY POLIMEROWE ORAZ MATERIAŁY WĘGLOWE

9.1. Wstęp

Organizatorem i pierwszym kierownikiem Zespołu Kompozytów i Tworzyw Sztucznych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej była pani prof. dr inż. Izabella Hyla. Jej następcami i kontynuatorami m.in. tematyki kompozytów byli prof. dr hab. inż. Józef Śleziona i dr hab. inż. Jerzy Myalski prof. PŚ. Zespół posiada bardzo duży dorobek związany z materiałami kompozytowymi, zarówno w zakresie nauki, ale również dydaktyki. Już od początku istnienia Wydziału Metalurgii w treściach programowych pojawiła się tematyka związana z materiałami kompozytowymi i polimerowymi. Prof. Izabella Hyla była autorką pierwszej w Polsce monografii nawiązującej do tematyki kompozytów wydanej w 1978 r. pt.: Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych, autorką wielu skryptów i podręczników [1-5]. Na wyróżnienie zasługuje cieszący się dużą popularnością (3 wydania) skrypt „Tworzywa sztuczne. Właściwości- Technologia-Zastosowanie”. Znaczący udział w rozpowszechnianiu wiedzy o kompozytach z zakresu technologii, właściwości ich projektowaniu i ocenie właściwości został również zawarty w skryptach i monografiach prof. Józefa Śleziona [4, 6-8]. Tematyka związana z nową grupą materiałów w obszarze inżynierii materiałowej jakimi są kompozyty, bardzo szybko znalazła zainteresowanie wśród studentów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii. Przyczyniło się to do utworzenia z początkiem lat 90 ubiegłego stulecia specjalności ściśle związanej z materiałami kompozytowymi. w ramach nauczania wykształcono ponad 300 specjalistów z zakresu tworzyw kompozytowych, doskonale radzących sobie w coraz popularniejszej branży nowej grupy materiałów

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej

konstrukcyjnych, zajmujących obecnie odpowiedzialne stanowiska kierownicze lub rozwijających własną działalność.

Działalność dydaktyczna i opieka naukowa prof. Hyli doprowadziły do utworzenia zespołu badawczego zajmującego się materiałami kompozytowymi. Zespół tworzyli na początku doktoranci prof. Hyli, obecnie profesorowie Józef Śleziona oraz Anita Olszówka-Myalska, a także prof. Politechniki Śląskiej J. Myalski [9-11]. Skład zespołu zajmującego się kompozytami został powiększony o doktorantów profesora Śleziona, do których należy zaliczyć pracowników Instytutu Inżynierii materiałowej: dr hab. inż. Anna Dolata, dr hab. inż. Mateusz Kozioł, dr inż. Maciej Dyzia, dr inż. Jakub Wieczorek - pracowników wydziału oraz osób które obecnie nie są pracownikami: dr inż. Katarzyna Łuczak, dr inż. Monika Rutecka, dr inż. Aleksandra Bogdan-Włodek oraz dr inż. Bartosza Heknera (promotor J. Myalski). w pracach zespołu brali również udział zatrudnieni jako asystenci i pracownicy techniczni, mgr inż. Artur Lizurek. mgr inż. Adam Koruszowicz, mgr inż. Grzegorz Urantówka, mgr inż. Stanisław Węgrzyniak, inż. Jacek Świerzy.

Tematyka podjęta w trakcie realizacji prac doktorskich pozwoliła na znaczne rozszerzenie początkowej tematyki z zakresu kompozytów aluminiowych i oddziaływania na granicy międzyfazowej o nowe grupy materiałów kompozytowych wzmocnianych cząstkami ceramicznymi i węglowymi [13-16], kompozytów polimerowych [17] oraz recyklingu [18] i wykorzystania włókien naturalnych do zbrojenia kompozytów [12]. Aspekty poznawcze, doświadczenia technologiczne i metodyczne zdobyte w trakcie realizacji prac doktorskich i habilitacyjnych pozwoliły na zwiększenie potencjału technologicznego i badawczego, utworzeniem oryginalnych rozwiązań nowych stanowisk technologicznych i aparatury. Wyrazem tego były liczne projekty naukowo-badawcze finansowane ze środków Komitet Badań Naukowych, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Narodowe Centrum Badań, Unię Europejską. Nowatorskie rozwiązania dotyczące nowych grup materiałów i technologii otrzymywania kompozytów znalazły również wyraz w licznych przyznanych patentach i zgłoszeniach patentowych.

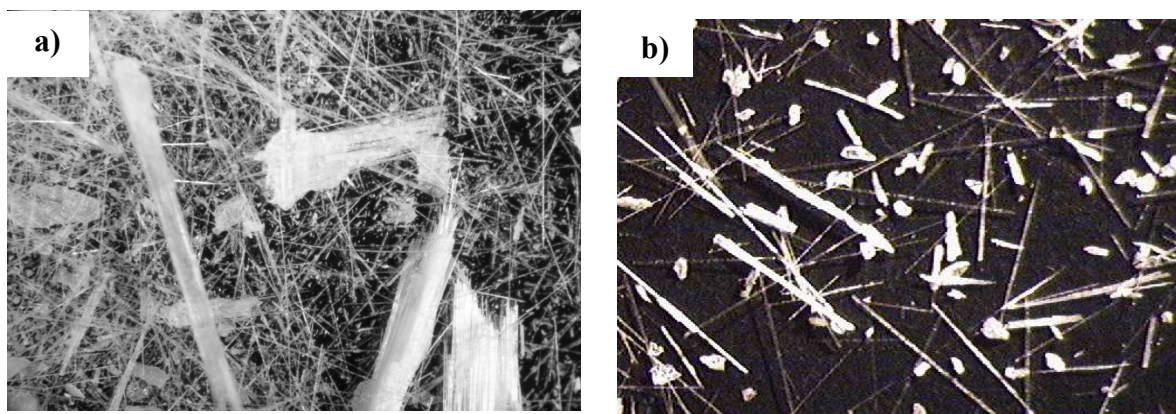
Kompozyty na osnovach polimerowych są obecnie jedną z najdynamiczniej rozwijających się grup materiałów. Ich zastosowanie obejmuje głównie różne konstrukcje nie pracujące w podwyższonej temperaturze, gdzie wymagana jest duża sztywność i wytrzymałość, przy jednocześnie małej masie. Predestynuje je to do stosowania na szeroką skalę w budowie pojazdów (w tym w szczególności statków powietrznych), ale wkraczają one również w branżę budowlaną. Specyficzną grupą komponentów materiałowych, uzyskiwaną głównie z polimerowych prekursorów, są

materiały węglowe. Obejmują one m.in. węgiel szklisty w postaci cząstek oraz przestrzenne struktury szkieletowe. Materiały węglowe funkcjonują jako komponenty materiałów kompozytowych, kształtując wiele ich cech, takich jak odporność na ścieranie lub przewodność cieplna/elektryczna.

W rozdziale omówiono wybrane zagadnienia dotyczące kompozytów z osnową polimerową i ich recyklingu oraz możliwościami wykorzystania materiałów węglowych stosowanych głównie jako komponenty umacniające i modyfikujące w kompozytach polimerowych metalowych i ceramicznych, zrealizowane w Zespole Kompozytów i Tworzyw Sztucznych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej.

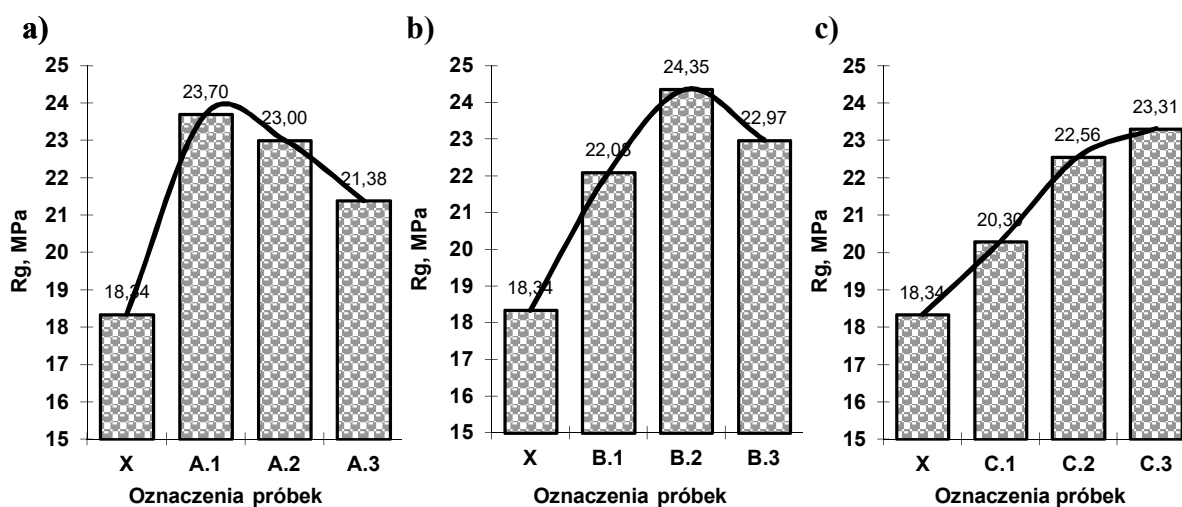
9.2. Recykling kompozytów polimerowych

Problemy związane z utylizacją bądź zagospodarowaniem coraz częściej pojawiającymi się odpadami kompozytowymi, wymagają nowych rozwiązań w obszarze ogólnie pojętego recyklingu odpadów w aspekcie nie tylko ekologicznym. Kompozyty składają się z co najmniej dwóch faz, chemicznie lub termicznie utwardzonej żywicy ograniczającej recykling do procesów recyklingu chemicznych lub termicznego oraz wzmocnienia najczęściej na bazie włókien szklanych, którego praktycznie nie można zutylizować. Jako rozwiązanie zaproponowano recykling materiałowy pozwalający na rozdrobnienie odpadów do takiej postaci, która pozwoli wykorzystać włókna zbrojące zawarte w recyklocie jako komponent umacniając, a nie tylko jako materiał napełniacza (rys. 9.1).

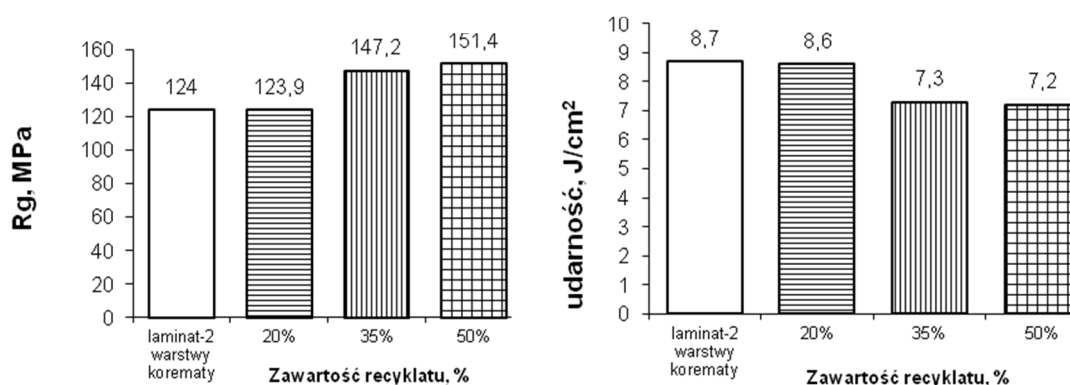


Rys. 9.1. Wygląd recyklatu (mikroskop stereoskopowy): a) przedział wielkości cząstek $>1,6\text{mm}$, b) przedział wielkości cząstek $0,063\div 0,16\text{mm}$

Wybrane metody rozdrabniania i opracowane technologie obróbki powierzchniowej recyklatów z żywicą osnową epoksydową, poliestrową i fenolową umacnianych włóknem szklanym umożliwiły ich wykorzystanie jako komponentu zmieniającego właściwości różnego rodzaju wyrobów. Przedstawiono szereg rozwiązań pozwalających wykorzystać recyklat kompozytowy jako dodatkowy składnik w klejach, polimerobetonach, laminatach konstrukcyjnych strukturalnych a nawet w asfaltach drogowych [20-23]. Zastosowanie recyklatu pozwoliło na podwyższenie właściwości wytrzymałościowych w odniesieniu do polimerobetonów niewzmacnianych określanych w ilość 2,5, 5, 10% cz.wag. (rys. 9.2) [21, 25].



Rys. 9.2. Wpływ udziału recyklatu w polimerobetonach na wytrzymałość na zginanie w zależności od wielkości recyklaty: a) 6mm, b) 2mm, c) 0,5mm

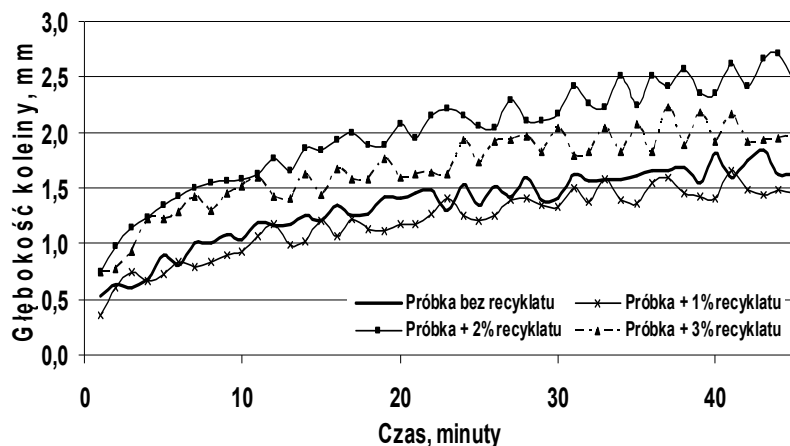


Rys. 9.3. Wyniki wytrzymałości na zginanie (a) i (b) udarności laminatu z okładzinami w postaci maty szklanej i korematy

Korzystny jest również wpływ dodatku recyklatu w laminatach przekładkowych, w których pomiędzy poszczególne warstwy tkaniny wprowadzono 20, 35 i 50%

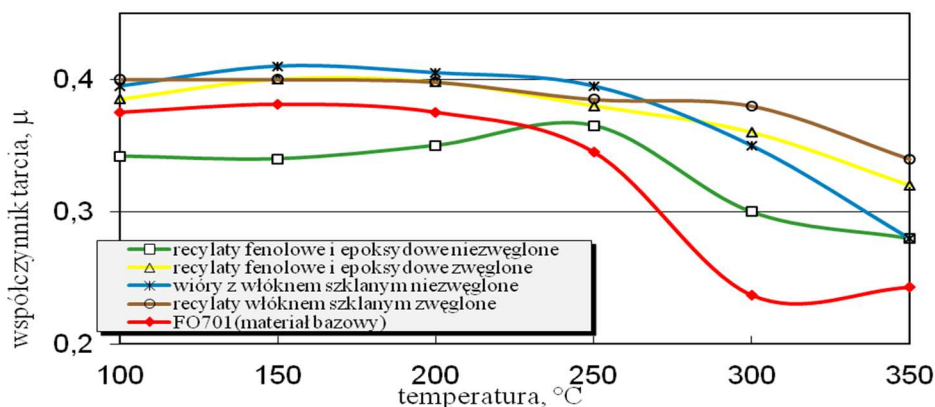
recyklatu [23, 25, 26]. Skutkuje to wzrostem wytrzymałości na zginanie i niewielkim spadkiem udarności (rys. 9.3).

Odpowiednio przygotowane recklaty mogą być wykorzystane jako napelniacze asfaltów drogowych, ograniczających zdolność asfaltu do koleinowania (rys. 9.4).



Rys. 9.4. Wyniki pomiaru głębokości koleiny asfaltów zawierających recyklaty po 45min, w temperaturze 60°C

Badania prowadzone wspólnie z Fabryką Okładzin Ciernych „Fomar–Roulunds” wykazały, że dodatek recyklatu kompozytowego przyczynił się do podwyższenia właściwości mechanicznych i tribologicznych materiałów ciernych. w produkcji materiałów hamulcowych można wykorzystać, oprócz recyklingu materiałowego również recykling termiczny, pozwalający dodatkowo podwyższyć odporność termiczną i korzystnie wpłynąć na stabilność termiczną współczynnika tarcia [23, 27]. Wpływ dodatków recyklatów pozyskanych w recyklingu materiałowym i termiczny przedstawiono na rys. 9.5.



Rys. 9.5. Wyniki pomiaru współczynnika tarcia materiałów ciernych zawierających węglone i niezwęglone recyklaty

Rezultatem prac było dwa patenty dotyczące technologii wytwarzania kompozytów ciernych zawierających recyklaty [28, 29]. Uzyskane podczas realizacji badań

dotyczących recyklingu związanych z dwoma projektami finansowanymi przez KBN [30,31] oraz projektem dotyczącym scenariuszy rozwoju materiałów polimerowych współfinansowanym przez Unię Europejską [32], pozwoliły na opracowania wytycznych odnośnie projektowania zarówno składu i struktury kompozytów zawierających dodatek recyklatu o określonej wytrzymałości mechanicznej i odpowiednim poziomie właściwości fizycznych, np. odporności termicznej lub właściwości przetwórczych.

Zdobyte w tym zakresie doświadczenie pozwoliło na współpracę z Wytwórnią Wentylatorów WENTECH w zakresie opracowania technologii wytwarzania wyrobów z laminatów dla przemysłu elektromaszynowego oraz utylizacji odpadów poprodukcyjnych. W ramach współpracy zaprojektowano i wykonano urządzenia do rozdrabniania wewnątrzzakładowych odpadów poliestrowo-szkłanych i wykorzystania ich do wyrobu klejów stosowanych w łączeniu konstrukcji chłodni kompozytowych.

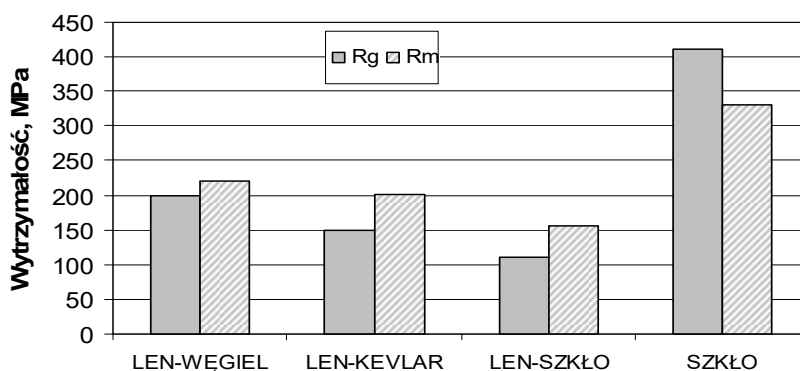
Problemy recyklingu dotyczyły również innych rozwiązań konstrukcyjnych, w których stosowane są materiały polimerowe. Podjęta współpraca z Zakładem Bistal Bielsko-Biała zajmującym się odzyskiem szkła z szyb samochodowych pozwoliła na wykorzystanie wysokojakościowej folii poliwinylbutyralowej służących do łączenia szyb zespolonych w samochodach. Opracowana technologia recyklingu pozwoliła na oddzielenie szkła i łączącej go folii. Uzyskany dzięki temu recyklat z folii poliwinylbutyralu charakteryzował się dużą czystością i postacią ułatwiającej dalsze jej wykorzystanie jako regranulatów w procesach przetwórstwa lub do sporządzania klejów. Wynikiem współpracy był patent [33] oraz pilotażowa linia recyklingu szyb zespolonych wykonana w w/w zakładzie. Opracowana technologia została przekazana przez Politechnikę Śląską w formie licencji firmie N.T.I. Sp. z o.o., z siedzibą w Głogowie.

9.3. Kompozyt wzmacniane włóknami naturalnymi

Kolejnym zagadnieniem z zakresu kompozytów polimerowych, realizowanym w Zespole było szeroko pojęte zastosowanie włókien naturalnych jako materiałów wzmacniających. Było to niejako kontynuacją prac związanych z recyklingiem. Zastosowanie do wzmocnienia włókna naturalne pozwalają na prowadzenie recyklingu energetycznego. w takim przypadku zarówno materiał osnowy kompozytowej oraz wzmacniających włókien organicznych pozwala na całkowitą utylizację odpadów tego

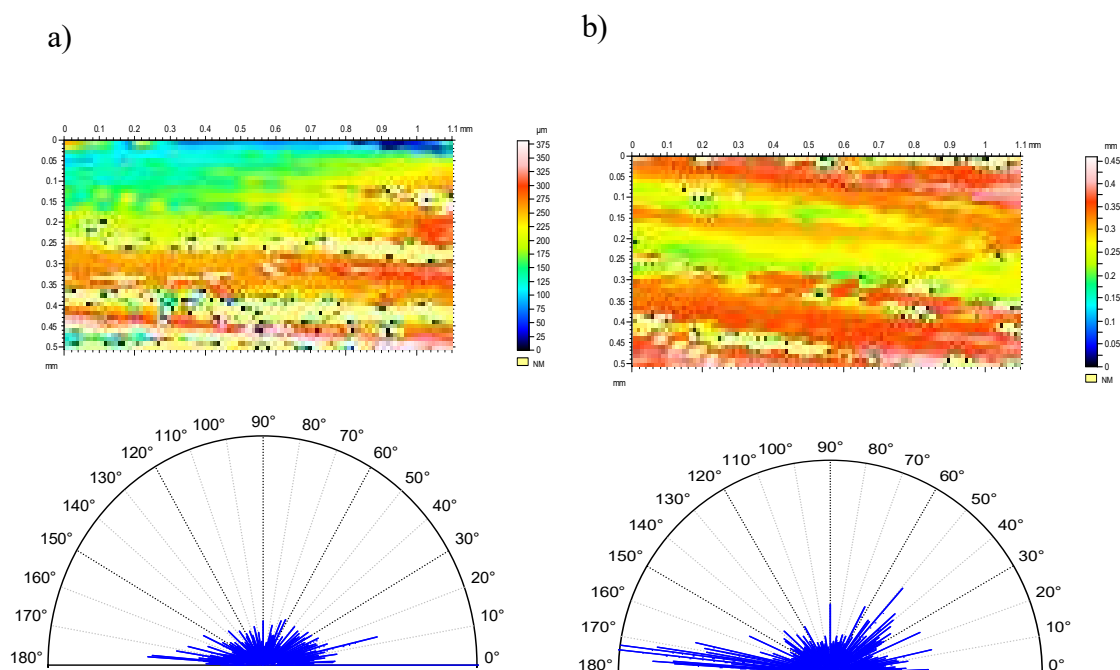
rodzaju podczas spalania. Prace te obejmowały możliwości wykorzystania głównie włókien jutowych i lnianych, poddawanych różnym obróbkom środkami chemicznymi oraz fizycznymi i były przedmiotem projektu badawczego własnego finansowanego przez MNiSW pod kierunkiem J. Myalskiego [34], we współpracy z poznańskim Instytutem Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich. Opracowana i przeanalizowana metodologia modyfikacji włókien, wraz z solidną weryfikacją wytworzonych kompozytów, pokazała optymalne ścieżki prowadzące do poprawy właściwości, ale i obnażyła liczne słabości tychże materiałów, nieanalizowane wcześniej w literaturze. Poza pozytywnym zakończeniu projektu, głównym efektem prac był doktorat Aleksandry Bogdan-Włodek [19].

Przedstawione wyniki badań dotyczące możliwości wytwarzania kompozytów zawierających zbrojenie z włókien naturalnych wykazały, że uzyskanie laminatów zawierających włókna naturalne wymaga ingerencji w strukturę nie tylko włókna, ale także zmiany dotyczącej przygotowania odpowiedniej jego postaci [35, 37]. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że możliwe jest wytwarzanie kompozytów zawierających włókna naturalne, których właściwości zapewniłyby wykorzystanie ich jako elementów nie tylko o walorach estetycznych (np. okładziny izolacyjne i akustyczne), ale o właściwościach mechanicznych porównywalnych z właściwościami kompozytów zawierających zbrojenie z włókna szklanego [36, 38, 41]. Poprawa wytrzymałości jest możliwa jedynie poprzez wykorzystanie zbrojenia hybrydowego włókna naturalne+włókna polimerowe (rys. 9.5) lub odpowiedniego przygotowania zbrojenia rowingowego z ściśle uporządkowaną orientacją poszczególnych włókien w paśmie (rys. 9.6).



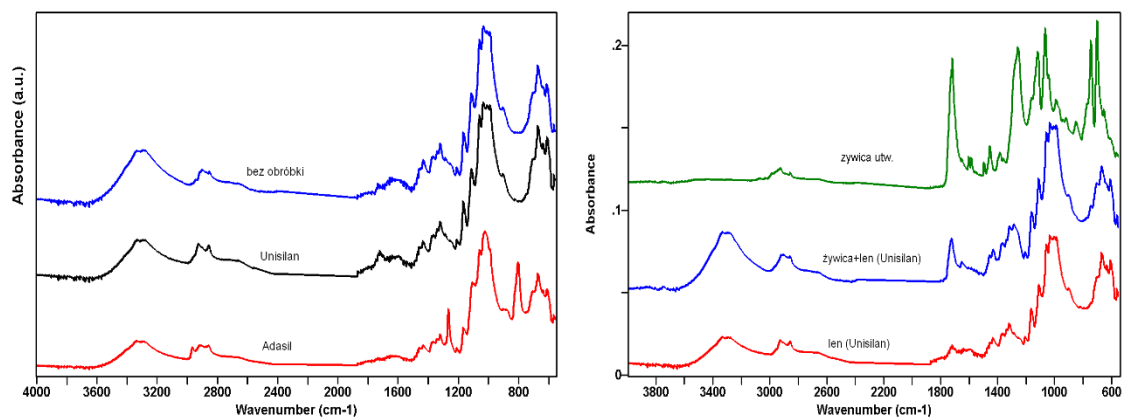
Rys. 9.6. Wytrzymałość na zginanie i rozciąganie przekładkowych laminatów umacnianych hybrydowo

Wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że zastosowanie odpowiedniego rodzaju obróbki powierzchniowej włókien wpływa na poprawę zwilżalności przez żywicę, ułatwia wypełnienie przestrzeni kapilarnych między włóknami (rys. 9.7), zwiększa wytrzymałość połączenia komponentów. Obróbka w związkach alkalicznych w głównej mierze przyczynia się do usunięcia ligniny i hemicelulozy ze struktury włókna, ale w nieznacznym stopniu zmniejsza jego wytrzymałość [39,40].



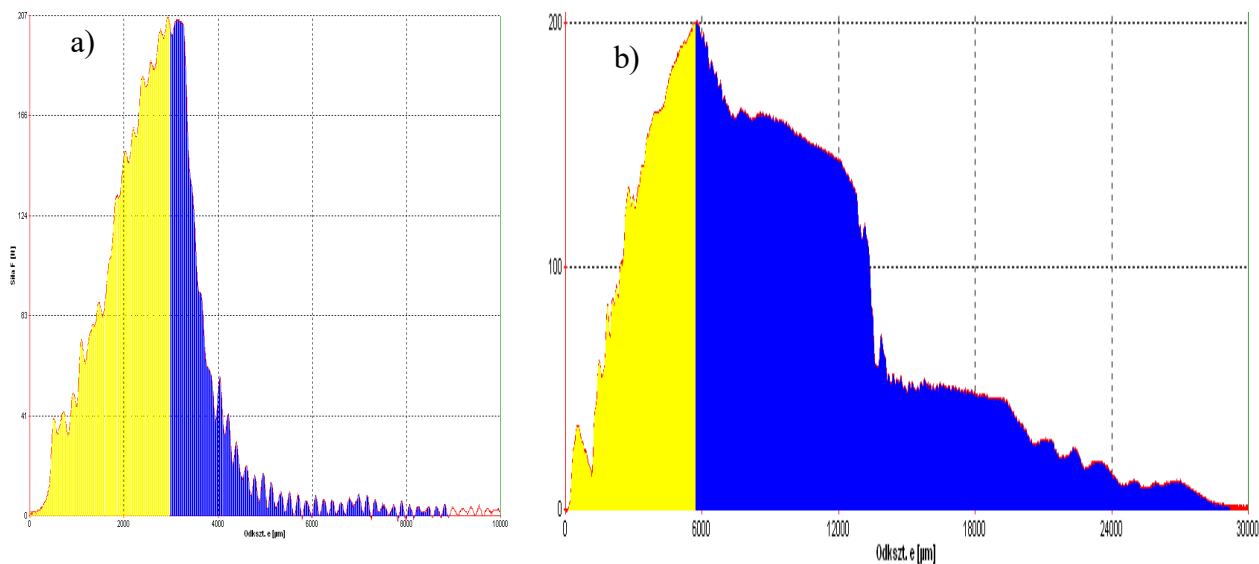
Rys. 9.7. Wygląd przędzy z tkaniny i orientacji włókien w paśmie przędzy uzyskany po badaniach profilometrycznych z zaznaczeniem kierunków orientacji, a- włókna ukierunkowane, b- włókna nieuporządkowane

Natomiast obróbka z wykorzystaniem związków organicznych w wyniku zabsorbowania na powierzchni włókna chemicznie aktywnych grup takich jak silany, octany, a także poliwinylbutyrale jest łatwiejsza z punktu widzenia technologii. Jej zastosowanie w znacznej mierze może przyczynić się do eliminacji wieloetapowych procesów obróbki w alkaliach np. merceryzacji. Grupy te reagując z żywicą (rys. 9.8) poprawiają zwilżalność, gwarantują jakościowo poprawną strukturę kompozytu pozbawioną wad strukturalnych [43]. Reakcja pomiędzy żywicą a tak obrobionym włóknem przyczynia się do zmiany mechanizmu zniszczenia, powodując nie tylko zwiększenie energii potrzebnej do zniszczenia kompozytu (energia inicjacji pęknięcia jest porównywalna ale zwiększa się energia związana z propagacją pęknięcia – rys. 9.9b). Powoduje to ale także zwiększenie odkształcenia towarzyszącego zniszczeniu z utworzeniem przełomów ciągłych zapewniających trwałość resztkową przełomów (rys. 9.10).

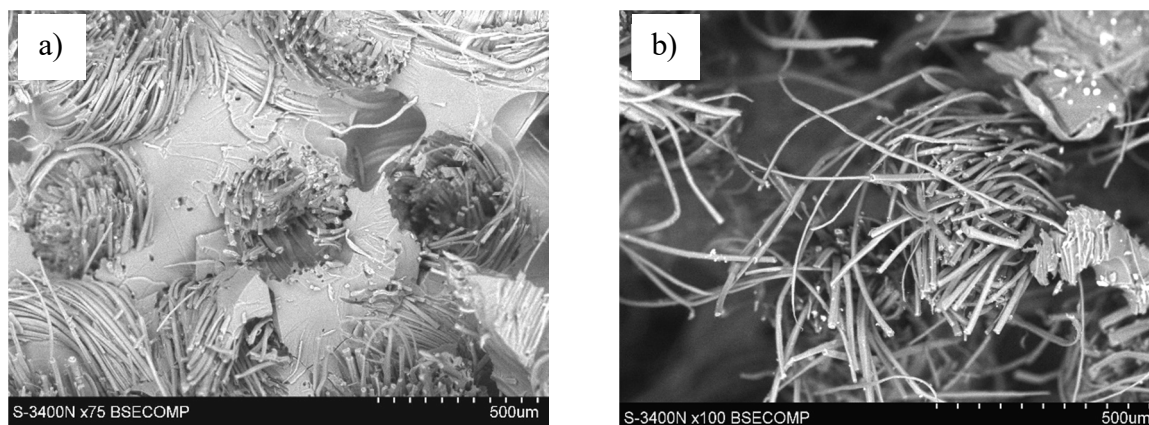


Rys. 9.8. Widmo promieniowania IR dla tkanin lnianych przed i po modyfikacji związkami silanu (po lewej) i zmiana widma w kompozycie po reakcji tkaniny z żywicą poliestrową (po prawej)

Realizowane w pracy badania pozwoliły również na opracowanie i wykorzystanie nowych technik badawczych dotyczących w szczególności zastosowanie metod profilometrycznych do oceny powierzchni przędzy i tkanin związanej z określeniem stopnia skręcenia włókien występujących po obróbce powierzchniowej, pomiaru zwilżalności tkanin z włókien naturalnych metodą leżącej kropli, przesączalności struktury zbrojenia przez żywicę czy też zmiany właściwości przędzy po obróbce [41, 42].



Rys. 9.9. Zmiana siły i odkształcenia kompozytu zawierającego włókna lnu bez obróbki (a) i po obróbce silanem (b)



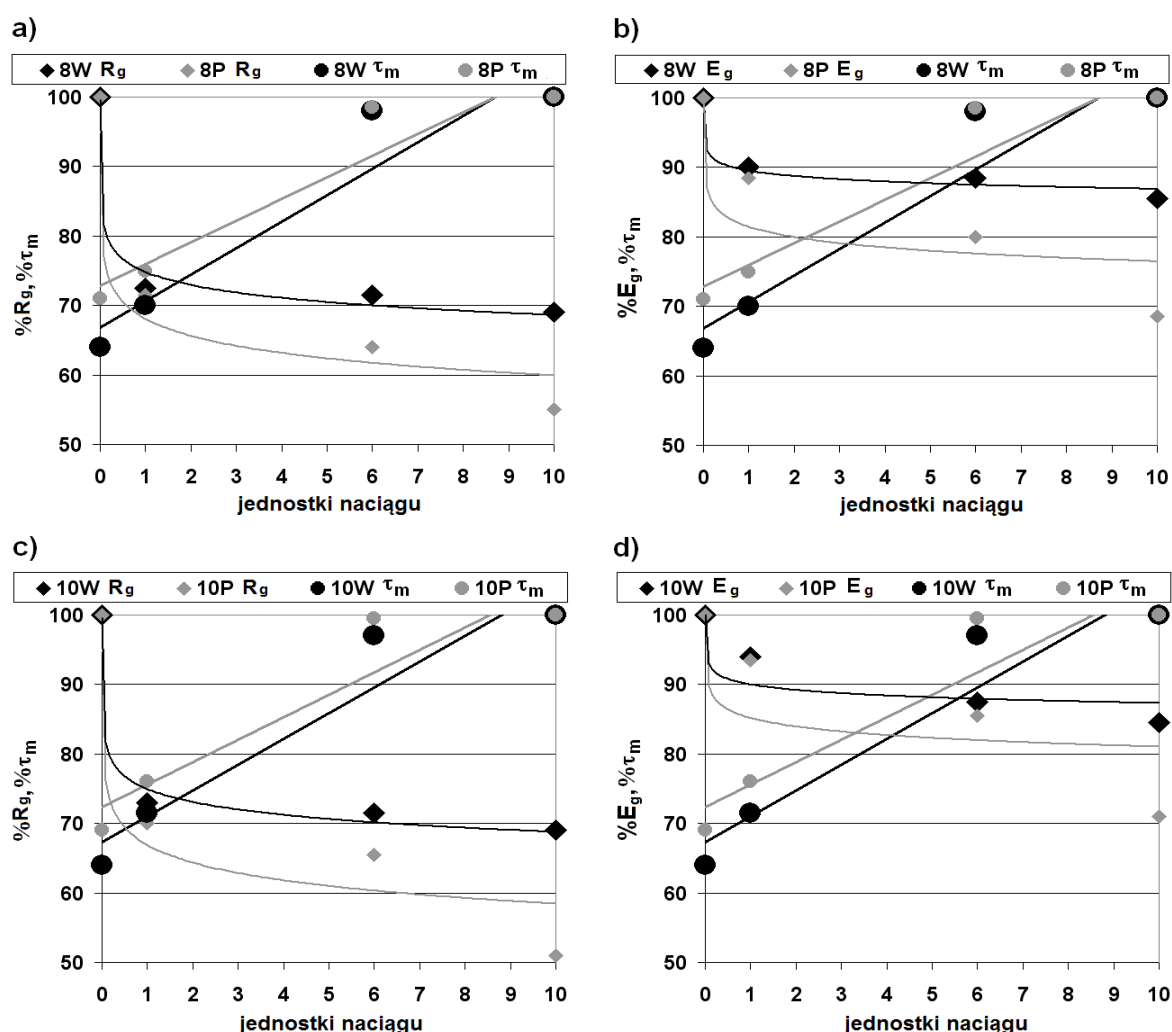
Rys. 9.10. Widok przełomu kompozytu wzmocnionego włóknem lnianym, a) przełom kruchy – tkanina nieobrobiona, b) przełom ciągliwy – tkanina z nałożoną warstwą silanową

9.4. Formowanie ciśnieniowe oraz ocena właściwości laminatów polimerowo-włóknistych

Zagadnieniem od lat analizowanym i realizowanym w Zespole Kompozytów i Tworzyw Sztucznych jest formowanie ciśnieniowe oraz ocena właściwości laminatów polimerowo-włóknistych. Szeroko pojęta analiza procesów ciśnieniowego formowania laminatów polimerowo-włóknistych była przedmiotem wieloletnich badań w Zespole i wiele jej aspektów wciąż pozostaje obiektem różnych prac badawczych. Jednakże, należy wyróżnić pewną zamkniętą całość, jaką stanowi okres lat 2003 – 2017, w którym realizowano prace związane ze stosowaniem wzmocnień trójwymiarowych i ich wpływem na właściwości mechaniczne laminatów oraz formowaniem ciśnieniowym laminatów na bazie tego typu wzmocnień. w ramach tej tematyki zrealizowano jeden projekt promotorski (nr 3 T08E 015 29, realizacja w latach 2005 – 2007, kierownik Józef Ślężona) oraz projekt badawczy własny (nr N N508 628640, realizacja w latach 2011 – 2013, kierownik Mateusz Kozioł). w ramach prac podjęto owocną współpracę z wieloma ośrodkami, m.in. z Instytutem Konstrukcji Lekkich (Uniwersytet Techniczny w Dreźnie) oraz z Głównym Instytutem Górnictwa, z którym zrealizowano projekt badawczy w ramach programu Lider (nr LIDER/08/31/L-2/10/NCBiR/2011, realizacja w latach 2011 – 2014, kierownik Mateusz Kozioł). z ogólnej tematyki prac prowadzonych w zakresie technologii i oceny właściwości laminatów, można wyróżnić analizę przebiegu zniszczenia, m.in. z użyciem metod emisji akustycznej wibroakustyki, analizę procesów sieciowania żywic, czy też analizę ekonomiczną produkcji laminatów. Osiągnięto bardzo szeroki zakres wyników, które opublikowano w licznych publikacjach [46-84]. Miały one

istotny wpływ na stan zagadnienia w ujęciu globalnym. Do ważniejszych efektów prac prowadzonych w przedmiotowym zakresie należą doktorat oraz habilitacja kolegi Mateusza Kozioła, a także cztery przyznane patenty [85-88].

Przykładowymi wynikami badań, które w reprezentatywny sposób pokazują wybrane zagadnienia z omówionego szerokiego spektrum mogą być zestawienia wyników prób zginania oraz ścinania międzywarstwowego laminatów o wzmocnieniu zszywanym przy różnym naciągu nici (Rys. 9.11). Zestawienia te pozwoliły na optymalizację siły naciągu względem wytrzymałości na zginanie i ścinanie międzywarstwowe (wielkości te zmieniają się przeciwstawnie ze wzrostem/obniżaniem siły naciągu).

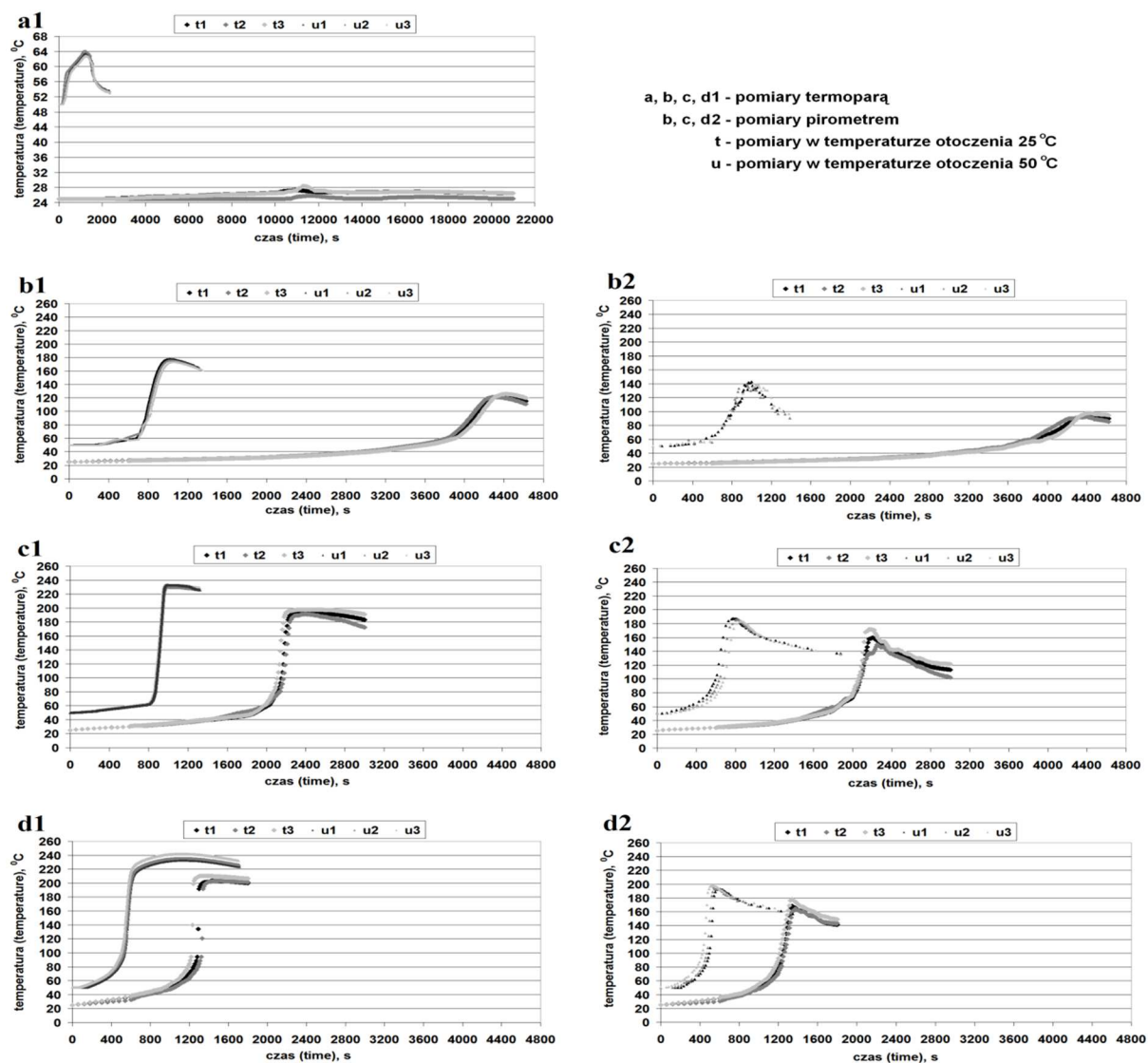


Rys. 9.11. Próba optymalizacji siły naciągu nici zszywające wzmocnienie laminatów polimer-włókno szklane względem dwóch przeciwstawnych parametrów – wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe i wytrzymałości (lub modułu sprężystości) na zginanie: a) i b) laminat 8-warstwowy, c) i d) laminat 10-warstwowy [78]

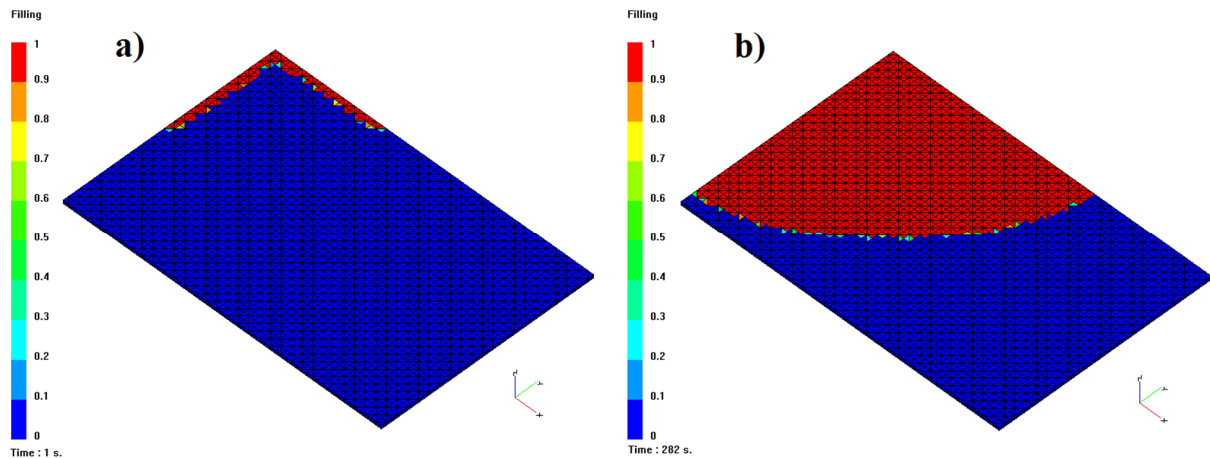
Innym przykładowym zestawem wyników jest pełny zestaw wykresów temperatura-czas uzyskanych w procesach utwardzania żywicy epoksydowej, dla

różnej wielkości porcji – rys. 9.12. Wykazują one skalę zależności intensywności procesu utwardzania od objętości utwardzanej porcji, co ma fundamentalne znaczenie z punktu widzenia planowania procesów technologicznych, a jest często bagatelizowane w przedmiotowej literaturze naukowo-technicznej

Jeszcze jednym przykładem prowadzonych prac były symulacje numeryczne procesów ciśnieniowego nasycania preform włóknistych. Przykładowy obraz z prowadzonych prób symulacyjnych pokazano na rys. 9.13. Prowadzone prace miały na celu opracowanie uniwersalnej procedury dla skutecznego zastosowania symulacji do planowania procesów infuzji próżniowej. Na szczególną uwagę zasługuje tu opracowanie uproszczonego sposobu wyznaczania przepuszczalności preform.



Rys. 9.12. Krzywe temperatura-czas dla procesów utwardzania żywicy epoksydowej, przy różnej objętości utwardzanej porcji: a) $3,14 \text{ cm}^3$, b) 43 cm^3 , c) 123 cm^3 , d) 1860 cm^3 [78]

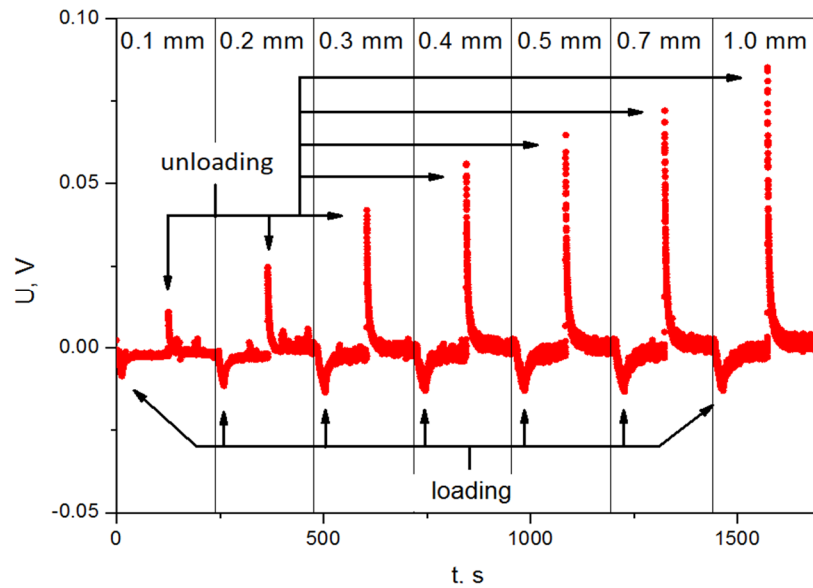


Rys. 9.13. Przykładowe obrazy symulacyjne skośnego nasycania prostokątnej preformy włóknistej [72]

9.5. Zastosowanie nanokompozytów polimerowych jako materiałów piezoelektrycznych

Najnowszym, aktualnie realizowanym w Zespole zagadnieniem jest wytwarzanie nanokompozytów z osnową polimerową (zarówno żywiczną, jak i termoplastyczną) w celu zastosowania ich w dwóch obszarach: jako zintegrowane czujniki odkształcenia – np. w laminatach polimerowo-włóknistych, oraz jako materiału piezoelektrycznego przetwarzanego metodą druku 3D FDM. Działania technologiczne i badawcze są prowadzone w ścisłej współpracy z Instytutem Fizyki Politechniki Śląskiej. Wstępne wyniki uzyskane w ramach prac są bardzo obiecujące i wskazują na celowość kontynuowania tego kierunku. Koncepcja uzyskała finansowanie w ramach Rektorskiego Grantu Projakościowego Na Badania Przełomowe. Dotychczasowym efektem są dwie publikacje, w tym w bardzo prestiżowym czasopiśmie kompozytowym [83, 84]. w oparciu o przedmiotowe prace planowany jest też jeden doktorat.

Przykładowe wyniki uzyskane w ramach prac w zakresie nanokompozytów piezoelektrycznych to odpowiedź elektryczna na uginanie płytek laminatów zawierających zintegrowany czujnik nanokompozytowy. Na rys. 9.14 przedstawiono takie właśnie wyniki dla laminatu epoksydowo-szklanego, wzmacnianego 10 warstwami tkaniny.

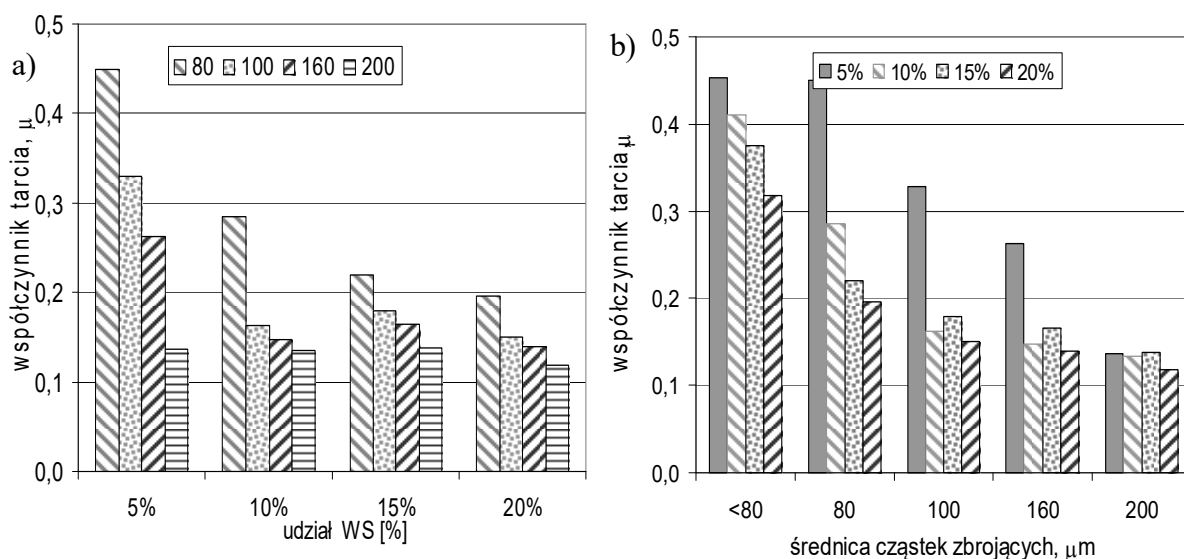


Rys. 9.14. Odpowiedzi elektryczne generowane przez zintegrowany czujnik, zarejestrowane dla różnych wartości ugięcia płytki laminatowej przy stałej prędkości obciążania i odciążania ($v=1$ mm/min) [84]

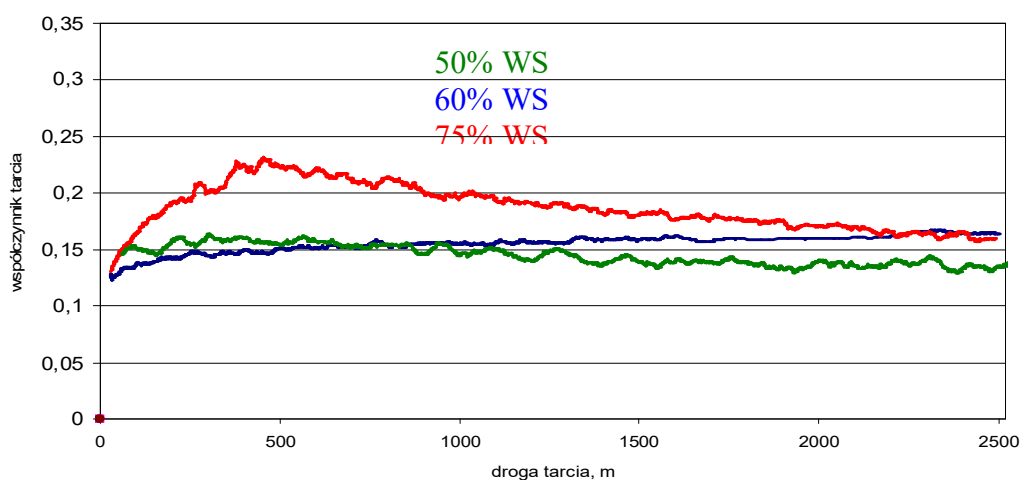
9.6. Wykorzystanie węgla szklanego oraz przestrzennych struktur węglowych jako komponentów w kompozytach

Wykorzystanie węgla szklanego oraz przestrzennych struktur węglowych jako wzmocnień w kompozytach jest przedmiotem badań rozpoczętych w latach 90 XX wieku. Realizacja licznych projektów badawczych kierowanych przez Jerzego Myalskiego [89-93] pozwoliła na opracowanie autorskich metod otrzymywania węgla szklanego z prekursorów fenolowo-formaldehydowych, a w ostatnim okresie także metod otrzymywania struktur węglowych w postaci przestrzennych otwarto-komórkowych pian umacniających otrzymywanych z prekursorów pianek polimerowych. Wynikiem projektów i badań własnych były liczne patenty dotyczące zastrzeżeń parametrów technologii otrzymywania węgla szklanego i pian węglowych [94-97] oraz technologii otrzymywania kompozytów zawierających zbrojenie węglowe w których osnową były stopy metali Al i Mg, polimery duroplastyczne oraz materiały ceramiczne SiC, Al₂O₃, Si₃N₄ [98-102]. Węgiel szklany wytworzony i użyty w badaniach jest mało znanym i wykorzystywanym komponentem, a jego właściwości związane z dużą odpornością termiczną, dobrym przewodnictwem cieplnym, stabilnością wymiarów w podwyższonej temperaturze, dużą twardością i odpornością na ścieranie pozwalają na kształtowanie właściwości kompozytów, ze szczególnym uwzględnieniem charakterystyk tribologicznych [103-110]. Poznanie zjawisk i mechanizmów towarzyszących procesom tribologicznym w materiałach

kompozytowych pozwoliło na opracowanie wytycznych służących do prognozowania i projektowania właściwości kompozytów przeznaczonych do pracy w węzłach tarcia przedstawionych w monografii habilitacyjnej J. Myalskiego [111]. Węgiel szklisty może być komponentem uniwersalnym, który w zależności od udziału, wielkości, postaci przyczynia się do zmiany współczynnika tarcia w bardzo szerokim zakresie. Można go wykorzystać w kompozytach ciernych oraz ślizgowych. Na rysunku 9.15 przedstawiano wpływ udziału i wielkości cząstek węgla szklistego na zmianę wartości współczynnika tarcia kompozytu na bazie stopu aluminium-krzem i kompozytu polimerowego charakteryzującego się małą wartością współczynnika tarcia [108,112].



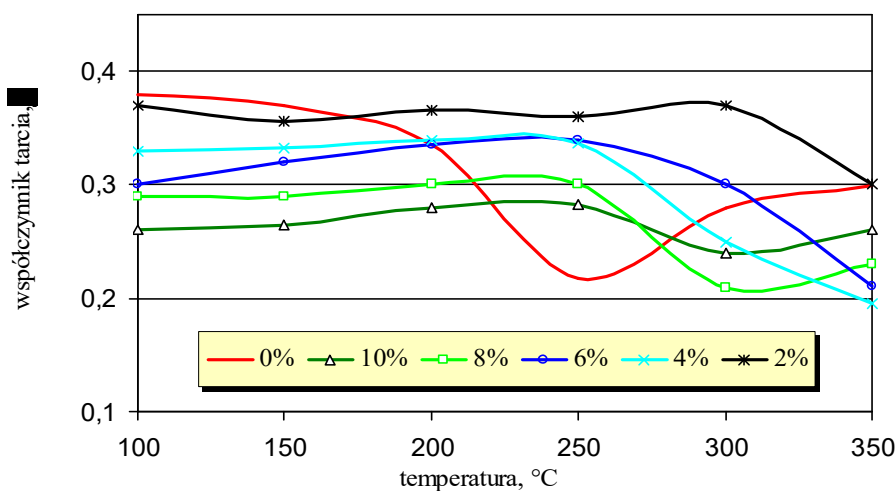
Rys. 9.15. Współczynnik tarcia kompozytu AK12 + WS: a)- w zależności od udziału zbrojenia, b) – w zależności od wymiaru cząstek zbrojących



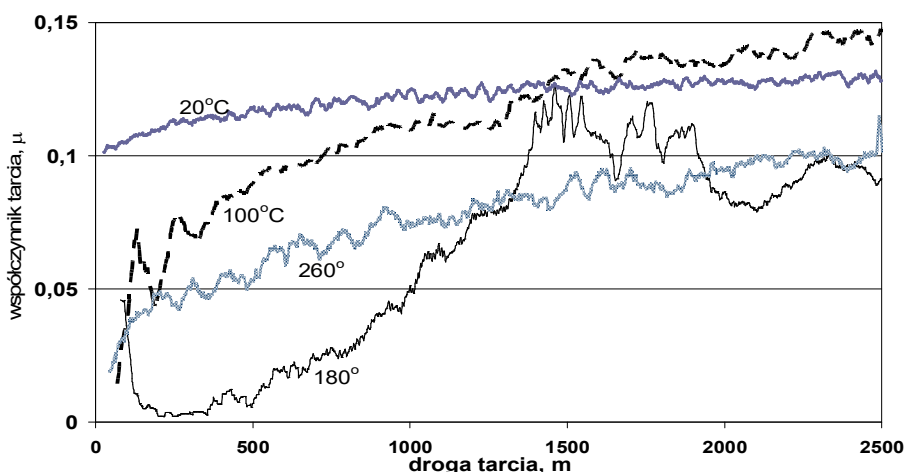
Rys. 9.16. Zmiana współczynnika tarcia kompozytów ślizgowych z różną zawartością węgla szklistego przy współpracy z żeliwem EN GJS300 ($p=5\text{ MPa}$, $v=0,5\text{ m/s}$)

Węgiel szklisty jest także komponentem pozwalającym na znaczne podwyższenie dopuszczalnych obciążeń mechanicznych i cieplnych materiałów kompozytowych

stosowanych w węzłach tarcia. Decydują o tym właściwości cieplne węgla szklanego: współczynnik przewodnictwa cieplnego, pojemność cieplna, odporność termiczna. Ciepło generowane w procesach tarcia jest przejmowane przez cząstki węgla i ogranicza procesy destrukcji materiału osnowy [112-114]. Szczególnie istotny wpływ węgla szklanego na ograniczenie procesu destrukcji termicznej kompozytu występuje w przypadku kompozytów ciernych lub ślizgowych z osnową polimerową (rys. 9.16.). Duża zawartość WS w kompozycie polimerowym pozwoliła na znaczne zwiększenie dopuszczalnej temperatury pracy w przypadku materiałów ciernych hamulcowych ograniczając fading temperaturowy (rys. 9.17), a w przypadku kompozytu polimerowego obniżenie i zachowanie stabilności współczynnika tarcia do temperatury zbliżonej do temperatury rozkładu termicznego polimeru (Rys. 9.18).

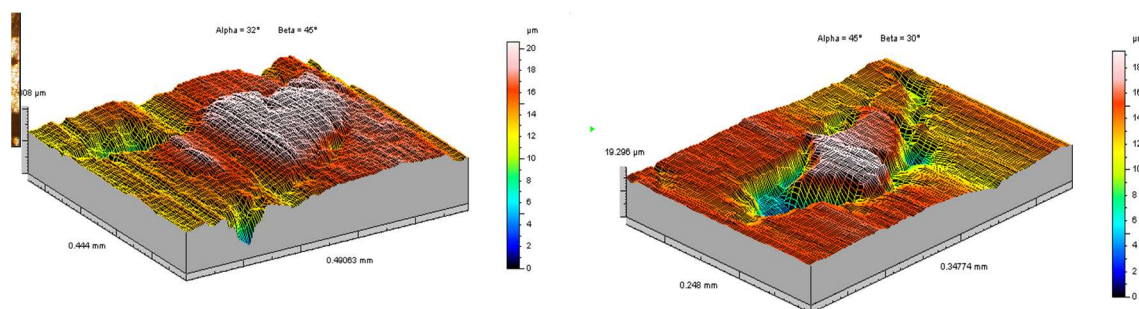


Rys. 9.17. Wpływ udziału węgla szklanego na zmianę współczynnika tarcia w funkcji temperatury materiałów ciernych ($p=1,4$ MPa, $v=7,5$ m/s)



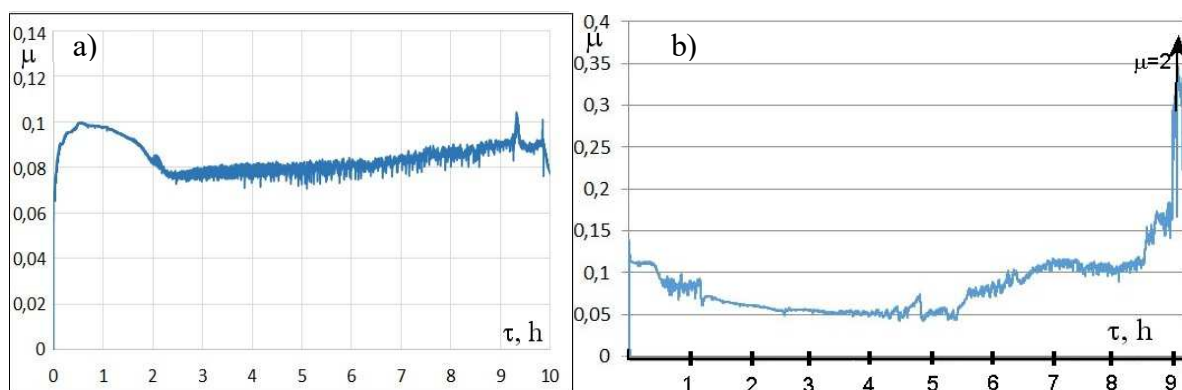
Rys. 9.18. Zmiana współczynnika tarcia kompozytów zawierających 50% węgla szklanego w temperaturze podwyższonej 100, 180 i 260°C ($p=5$ MPa, $v=0,5$ m/s)

Cząstki węgla charakteryzujące się dużą twardością, dobrym przewodnictwem cieplnym i odpornością termiczną, wystają nad powierzchnię kompozytu i podczas tarcia przejmują obciążenia i generowane ciepło (rys. 9.19). Ogranicza to wpływ temperatury i procesów zużycia osnowy kompozytu, zapewnia stabilność współczynnika tarcia i ogranicza zużycie. Cząstki węgla szklonego o bardzo dużej twardości nie powodują zwiększenia zużycia materiału z nim współpracującego.



Rys. 9.19. Profil powierzchni tarcia z typowymi zmianami powierzchni podczas tarcia kompozytu AK12-10%WS i wymiarze cząstek 80 μm

Jest to związane, z kolejną korzystną cechą węgla szklonego, a mianowicie małą wytrzymałością na ścinanie. Pod wpływem sił tarcia, zachodzi odrywanie się nawet drobnych fragmentów węgla, które zostają zabsorbowane na powierzchni współpracującej z kompozytem. Prowadzi to do tworzenia tzw. filmu tribologicznego, (warstwy węglowego smaru stałego) ograniczającego tarcie i zużycie. Zostało to stwierdzone w wielu pracach podczas współpracy kompozytu w węzle tarcia z twardymi ceramicznymi materiałami [106, 115,116].



Rys. 9.20. Zależność współczynnika tarcia od czasu współpracy badanych skojarzeń krzywka/popychacz: a- z opracowaną powłoką, b- z powłoką odniesienia

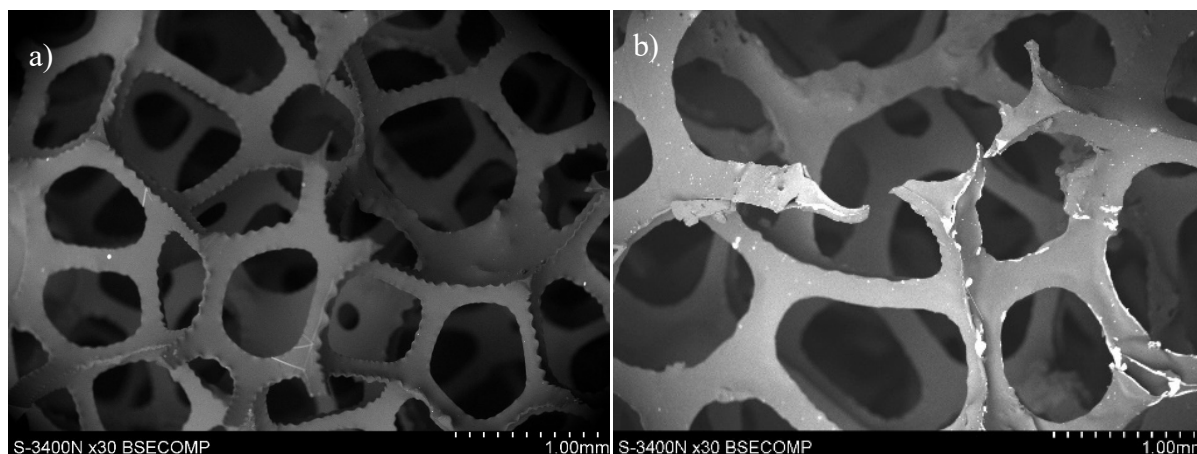
Potwierdzają to również wyniki badań prowadzonych wspólnie z prof. Andrzejem Posmykiem z Wydziału Transportu Politechniki Śląskiej. Badania te obejmowały prace dotyczące wykorzystania kompozytów zawierających smary stałe [117-122]

oraz opracowanie powłok zawierających węgiel szklisty jako smar stały silników spalinowych dla lotnictwa [120]. w powłokach na osnowie żywic duroplastycznych jako smar stały zastosowano ultradyspersyjne cząstki węgla szklistego. Przeprowadzone zostały badania porównawcze skojarzeń krzywka/popychacz pokryty opracowaną powłoką oraz krzywka/popychacz pokryty powłoką referencyjną w warunkach symulujących warunki pracy podzespołów silnika spalinowego po zaniku smarowania w wyniku awarii systemu podawania oleju. Po przeprowadzonych badaniach tribologicznych stwierdzono, że opracowana powłoka może pracować o wiele dłużej niż powłoka komercyjna i skuteczniej zapobiega procesowi zatarcia skojarzenia. Po 10 godzinach pracy, powłoki z węglem zapewniła jeszcze mała wartość i stabilność współczynnika tarcia, natomiast powłoka komercyjna doprowadziła do zatarcia skojarzenia już po 8 godzinach (rys. 9.20)

Celem wykorzystania unikatowych z punktu widzenia właściwości węgla szklistego jako komponentu w materiałach ciernych i eliminacji trudnych technologicznie procedur wprowadzania cząstek węgla do osnowy, podjęto próbę wytworzenia przestrzennych struktur umacniających. Zapewniło to homogeniczne rozmieszczenie zbrojenia węglowego w strukturze kompozytu, korzystnie wpływającego na właściwości otrzymanego takimi technologiami kompozytu [123, 126]. Pozwoliło na eliminację zmiany położenia cząstek lub włókien, jaka może mieć miejsce podczas wytwarzania, skutkującej nierównomiernym składem fazowym osnowy i zbrojenia w kompozycie, zapobiegając koagulacji, sedymentacji cząstek lub włókien zbrojących w ciekłej osnowie metalowej i polimerowej oraz uzyskanie poprawnego zwilżania. Opracowano technologię wytwarzania pian z węgla szklistego o różnej porowatości związanej z wielkością sfer oraz technologię otrzymywania kształtek o różnej geometrii. Kształtki takie mogą być umieszczane w formie preform tylko w określonych miejscach wyrobu, a nie w całej objętości kompozytu, jak to ma miejsce w przypadku cząstek węglowych. Tego rodzaju postać ciągłego, przestrzennego zbrojenia nie była dotychczas wykorzystywana. Część prac związana z pianami węglowymi realizowana między innymi w projekcie kluczowym dotyczącym materiałów dla lotnictwa [93], projektów promotorskich i doktoracie B. Heknera [20] oraz przy współpracy z Instytutem Polimerów i Materiałów Węglowych PAN oraz firmą Carbograf. Wyniki dotychczasowych badań dały bardzo interesujące wnioski i wzbudziły duże zainteresowanie. Wyrazem tego mogą być publikacje w prestiżowych czasopismach dotyczących kompozytów [106, 117, 119, 125, 126]. Innowacyjne rozwiązania technologiczne i materiałowe związane z przestrzennymi

strukturami węglowymi pozwoliły na opracowanie 6 patentów i zgłoszeń patentowych.

Przez zastosowanie pianek węglowych o różnej porowatości (rys. 9.21) można wpływać na zmiany wartości współczynnika tarcia i zużycie. Odpowiednie cechy stereologiczne porów, tj. ich wymiary i równomierność rozmieszczenia pozwalają na uzyskanie określonej, oczekiwanej wartości współczynnika tarcia [127-129]. Wielkości sfer-porów pianek, wyrażanych jako ilość porów przypadającą na 1 cal (PPI -pore per inch), można zmieniać w szerokim zakresie od 10-100 PPI. Otwartokomórkowe pianki, nawet o bardzo małej średnicy sfer zapewniają wypełnienie ciekłym metalem w procesie infiltracji (rys. 9.23), a jeszcze przed procesem karbonizacji można z nich wykonać preformy o dowolnym kształcie (rys. 9.22).

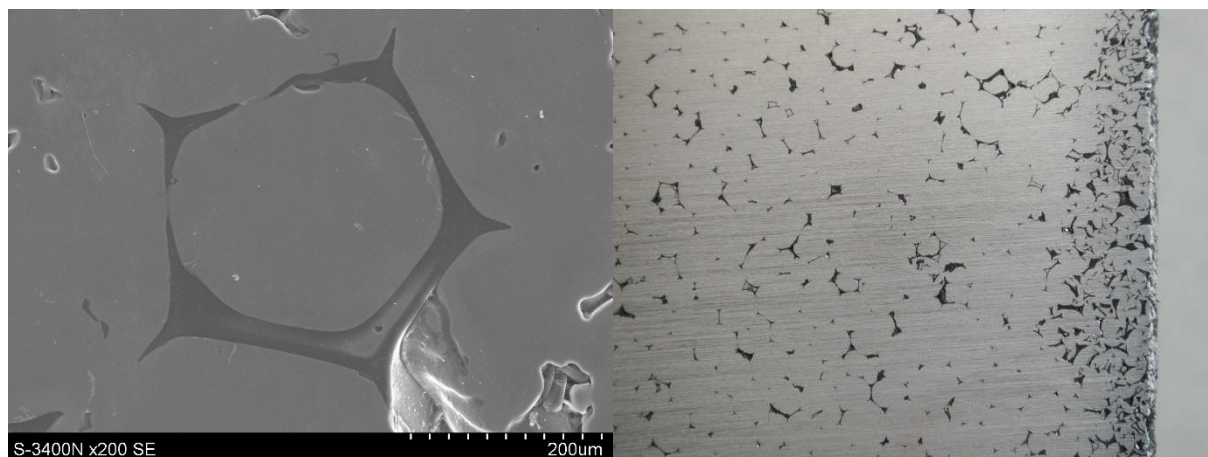


Rys. 9.21. Struktura pianek węglowych o porowatości 80 (a) i 40 PPI



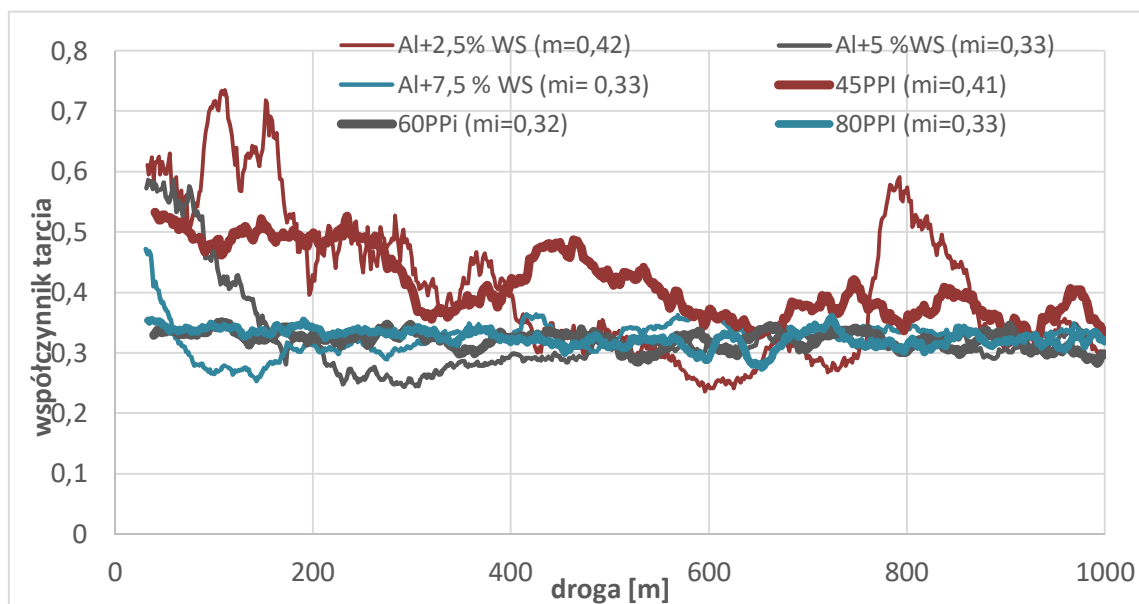
Rys. 9.22. Kształt proform wykonanych z węgla szklonego

Równomierność rozmieszczenia węgla szklistego w strukturze kompozytu, wynikająca z ciągłej postaci umocnienia, już przy niewielkiej zawartości zbrojenia węglowego (około 2%), zmniejsza intensywność tarcia i zużycia, osiągając wartości porównywalne do kompozytów umacnianych cząstkami zawierającymi od 7,5-10% cz. wag.(rys. 9.23).



Rys. 9.23. Makro i mikrostruktura kompozytu stop Al - pianka węglowa o porowatości 40 PPI

Równomierność rozmieszczenia węgla szklistego w strukturze kompozytu, wynikająca z ciągłej postaci umocnienia, już przy niewielkiej zawartości zbrojenia węglowego (około 2%), zmniejsza intensywność tarcia i zużycia, osiągając wartości porównywalne do kompozytów umacnianych cząstkami zawierającymi od 7,5-10% cz. wag.(rys. 9.24).



Rys. 9.24. Porównanie wartości współczynników tarcia kompozytów zawierających zbrojenie w postaci cząstek i pianek węglowych

Tematyka związana z wykorzystaniem węglowych materiałów umacniających takich jak włókna, cząstki i pianki w kompozytach z osnową magnezu była intensywnie badana w wielu projektach badawczych realizowanych przez prof. Anitę Olszówkę-Myalską [130-132]. Prace te były realizowane w bardzo szerokim zakresie dotyczącym opracowania warunków technologii przygotowywania i wprowadzania cząstek i włókien węglowych do ciekłego stopu [133-136], oceny struktury i właściwości kompozytów oraz określenia zjawisk fizykochemicznych zachodzących na granicy rozdziału osnowa zbrojenie [104,137-139].

Bibliografia

1. Hyla I.: Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych, PWN 1978
2. Hyla I.: Tworzywa sztuczne. Własności - przetwórstwo – zastosowanie, Wyd. Politechniki Śląskiej skrypt nr 2351, wyd.1 1999, wyd.2, wyd.3 2004
3. Hyla I.: Tworzywa sztuczne-laboratorium, praca zbiorowa pod red. I.Hyla, Wyd. Politechniki Śląskiej, skrypt nr 1056, 1982
4. Hyla I., Myalski J., Śleziona J.: Kompozyty, Ćwiczenia laboratoryjne, Wyd. Politechniki Śląskiej, skrypt nr 1256, 1986
5. Hyla I.: Elementy mechaniki kompozytów, Gliwice: Wydaw. Politechniki Śląskiej, 1995 Skrypty Uczelniane nr 1945, Politechnika Śląska
6. Hyla I., Śleziona J.: Kompozyty. Elementy mechaniki i projektowania, Gliwice, Wydaw. Politechniki Śląskiej, 2004
7. Hyla I., Śleziona J.: Podstawy procesów fizykochemicznych w wybranych technologiach wytwarzania kompozytów metalicznych, Wyd.. Politechniki Śląskiej, skrypt nr 1751, 1993
8. Śleziona J.: Podstawy technologii kompozytów, Gliwice, Wyd. Politechniki Śląskiej, 1998
9. Śleziona J.: Optymalizacja parametrów technologii otrzymywania kompozytu silumin AK11 - drut H25N2052 przeznaczonego do pracy w podwyższonej temperaturze z uwzględnieniem mechanizmu oddziaływania komponentów na granicy faz, rozprawa doktorska, promotor Hyla I, Politechnika Śląska.1980
10. Myalski J.: Wpływ parametrów technologicznych na wytrzymałość zmęczeniową kompozytów z osnową metaliczną, rozprawa doktorska, promotor Hyla I, Politechnika Śląska.1987

11. Olszówka-Myalska A.: Rola węgliku tytanu i azotku tytanu jako międzywarstw w kompozycie włókna węglowe - stop aluminium, rozprawa doktorska, promotor Hyla I, Politechnika Śląska, 1988
12. Śleziona J.: Kształtowanie właściwości kompozytów stop Al-cząstki ceramiczne wytwarzanych metodami odlewniczymi, monografia habilitacyjna, Wydaw. Politechniki Śląskiej, 1994
13. Dolata-Grosz A. : Kształtowanie struktury kompozytów Al - cząstki ceramiczne w procesie odlewania odśrodkowego, rozprawa doktorska, promotor Śleziona J., Politechnika Śląska 2002
14. Wieczorek J. : Właściwości trybologiczne warstw kompozytowych w odlewach z kompozytu AK12 - cząstki ceramiczne, rozprawa doktorska, promotor Śleziona J., Politechnika Śląska, 2002
15. Dyzia M: Otrzymywanie kompozytów o osnowie aluminiowej z wykorzystaniem reaktywnych tlenków żelaza i tytanu, rozprawa doktorska, promotor Śleziona J., Politechnika Śląska, 2003
16. Łuczak K.: Przebieg procesów korozyjnych w kompozytach aluminium - cząstki ceramiczne, rozprawa doktorska. promotor Józef Śleziona, Politechnika Śląska, 2005
17. Kozioł M.: Odporność na delaminację zszywanych laminatów polimer - włókno szklane, rozprawa doktorska, promotor Śleziona J., Politechnika Śląska, 2007
18. Rutecka M.: Wpływ recyklatu na właściwości kleju przeznaczzonego do łączenia laminatów, rozprawa doktorska, promotor Śleziona J., Politechnika Śląska, 2008
19. Bogdan-Włodek A.: Wpływ modyfikacji powierzchni włókien naturalnych na właściwości mechaniczne laminatów, rozprawa doktorska, promotor Śleziona J., Politechnika Śląska, 2012
20. Hekner B.: Właściwości tribologiczne heterofazowych kompozytów aluminium-ceramika modyfikowanych komponentami węglowymi, rozprawa doktorska, promotor Myalski J., Politechnika Śląska, 2018
21. Rutecka M., Kozioł M., Śleziona J., Myalski J.: Wykorzystanie recyklatu poliestrowo – szklanego jako napełniacza osnowy w laminatach epoksydowo - szklanych, *Kompozyty*, 5 (2005) 2, s. 68 – 73
22. Rutecka M., Kozioł M., Myalski J.: Odpady kompozytowe jako składnik klejów, monografia *Problemy współczesnej techniki w aspekcie inżynierii i edukacji*, s. 135 – 140, Kraków – Białka Tatrzańska, 2005

23. Rutecka M., Koziół M., Myalski J. : Wpływ wypełniacza z recyklatu poliestrowo – szklanego na właściwości mechaniczne laminatów, *Kompozyty*, 6(2006)4, s. 41 – 46
24. Myalski J., Śleziona J.: The assesment of possibilites for utilisation of composites with thermoseting matrix, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 162-163, 2005, s. 96-101
25. Myalski J.: Properties of laminates containing polymer glass fiber recyclates, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol.14 , issue 1-2, 2006, s. 54-58
26. Myalski J., Rutecka M.: Modyfikacja powierzchniowa recyklatu poliestrowo-szklanego, *Mechanika*, z. 6-M/35,2006, s.365-368
27. Rutecka M., Myalski J., Dyzia M., Koziół M.: Ocena możliwości wykorzystania odpadów kompozytowych jako napełniacza kleju, *Kompozyty* vol.7, nr 4 (2007), s. 206-211
28. Myalski J., Śleziona J.: Influence of preparing of GFR recyclates on the properties of polyester matrix composites, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol.18 , issue 1-2, 2006, s. 163-166
29. Patent P-169845, Sposób wytwarzania materiału ciernego na okładziny hamulcowe i sprzęgłowe, Myalski J., Hyla I., Śleziona J., Węgrzyniak S., Kotlarska-Krysiak G., Wydrzysek J., Bielecka M.
30. Patent P-322311, Sposób wytwarzania materiału ciernego zawierającego odpady z osnową duroplastyczną, 1998, Myalski J., Hyla I., Śleziona J., Węgrzyniak S., Kotlarska-Krysiak G., Wydrzysek J., Bielecka M., Sokołowski Myalski J., Hyla I., Śleziona J., Węgrzyniak S., Kotlarska-Krysiak G., Wytrzysek J., Bielecka M.,
31. Projekt badawczy KBN 7 TO8E 025 15, Kształtowanie właściwości kompozytów ciernych zawierających odpady materiałów z osnową duroplastyczną, 1998-2000
32. Projekt badawczy KBN nr 7 T08E 034 26, Opracowanie warunków recyklingu materiałowego kompozytów polimerowych i ocena właściwości użytkowych wyrobów zawierających recyklaty, 2004-2005
33. Projekt Foresight technologiczny materiałów polimerowych w Polsce, współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, 2006-2008
34. Patent P-364 255, Sposób recyklingu szyb samochodowych, Myalski J., Bekier S., Śleziona J. 2003

35. Projekt badawczy KBN N N508 440936 pt., Kształtowanie struktury i właściwości użytkowych laminatów kompozytowych wzmacnianych włóknami naturalnymi w procesach modyfikacji fizycznej, chemicznej i technologicznej, 2009-2011
36. Bogdan A., Myalski J., Wieczorek J., Koziół M.: Wpływ obróbki chemicznej wodnym roztworem $Mg(OH)_2$ na strukturę oraz właściwości wytrzymałościowe włókien juty przeznaczonych do wytwarzania kompozytów polimerowych, *Kompozyty*, 9(2009)4, s. 358 – 362
37. Koziół M., Myalski J., Wróbel M.: Kompozyty o wzmocnieniu hybrydowym: włókno szklane – włókno naturalne, *Materiały Konferencyjne X Międzynarodowa Konferencja Naukowo – Techniczna Kompozyty 2010 – Monografia* (praca zbiorowa pod red. Gabriela Wróbla) *Polimery i kompozyty konstrukcyjne*, s. 174 – 180, Wisła, 2010
38. Bogdan – Włodek A., Koziół M., Myalski J.: Wpływ obróbki powierzchniowej na procesy zwilżania włókna naturalnego przez ciekłą żywicę, *materiały konferencyjne, materiały Polimerowe Pomerania – Plast 2010 - Monografia „Materiały Polimerowe ‘2010, praca zbiorowa pod redakcją Tadeusza Spychaja i Stanisławy Spychaj*, Wydawnictwo Uczelniane ZUT w Szczecinie, s. 123 – 128, Szczecin, 2010
39. Koziół M., Bogdan – Włodek A., Myalski J., Wieczorek J.: Ocena wpływu obróbki powierzchniowej włókien naturalnych na ich właściwości mechaniczne, *materiały konferencyjne, Materiały Polimerowe Pomerania – Plast 2010, monografia Materiały Polimerowe ‘2010, praca zbiorowa pod redakcją Tadeusza Spychaja i Stanisławy Spychaj”*, Wydawnictwo Uczelniane ZUT w Szczecinie, s. 325 - 330, Szczecin, 2010
40. Zimniewska M., Myalski J., Koziół M., Mańkowski J., Bogacz E.: Natural Fibers Textile Structures Suitable For Composite, *materiały konferencyjne The Fiber Society 2011 Spring Conference, Hong Kong Polytechnic University*, s. 103 – 104, Hong Kong, 2011
41. Bogdan–Włodek A., Wieczorek J., Myalski J., Koziół M.: Effect of jute fibre structure change on interaction with liquid polymer resin, *Kompozyty*, 11 (2011) 3, s. 240 – 246
42. Koziół M., Bogdan-Włodek A., Myalski J., Wieczorek J.: Influence of wet chemistry treatment on the mechanical performance of natural fibres, *Polish Journal of Chemical Technology*, 13 (2011) 4, s. 21 – 27

43. Koziół M., Wieczorek J., Myalski J., Bogdan-Włodek A.: Use of optical profilographometry for evaluation of resin absorbability of natural fibres, materiały konferencyjne 3rd International Conference on Innovative Natural Fibre Composites for Industrial Applications, Sapienza University, s. 133 – 152, Rzym, 2011
44. Bogdan – Włodek A., Koziół M., Myalski J.: Influence of surface treatment on the wetting process of jute fibres with thermosetting polyester resin, Polish Journal of Chemical Technology, 14 (2012) 1, s. 21 – 27
45. Zimniewska M., Myalski J., Koziół M., Mańkowski J., Bogacz E.: Natural fiber textile structures suitable for composite materials, Journal of Natural Fibers, 9 (2012) 4, s. 229 – 239
46. Koziół M., Hyla I., Rutecka I.: Wpływ zszywania zbrojenia laminatów polimer – włókno szklane na ich właściwości wytrzymałościowe podczas zginania statycznego oraz dynamicznego, Materiały Konferencyjne Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej. XII Seminarium Naukowe, s. 173 – 178, Katowice, 2004
47. Koziół M., Hyla I.: Badanie przebiegu zniszczenia laminatów poliestrowo – szklanych o zszywanym zbrojeniu za pomocą rejestracji sygnału emisji akustycznej przy statycznym zginaniu, Kompozyty, 5(2005)3, s. 30 – 34
48. Koziół M., Rutecka M., Ślężiona J.: Ocena wytrzymałości resztkowej zszywanych laminatów żywica poliestrowa – włókno szklane, Kompozyty, 6(2006)2, s. 3 – 7
49. Koziół M., Ślężiona J.: Właściwości mechaniczne zszywanych laminatów żywica poliestrowa – włókno szklane, Kompozyty, 6(2006)2, s. 14 – 20
50. Koziół M., Ślężiona J.: Wpływ deformacji struktury zbrojenia na właściwości mechaniczne zszywanych laminatów żywica poliestrowa – włókno szklane, Inżynieria Materiałowa, nr 3 (151) rok XXVII maj – czerwiec 2006, s. 616 – 620
51. Koziół M., Ślężiona J.: Wpływ grubości zszywanego laminatu żywica poliestrowa – włókno szklane na jego właściwości mechaniczne, Czasopismo Techniczne, 6 – M/2006, s. 281 – 286
52. Hyla I., Koziół M.: Wpływ struktury układów wielowarstwowych na rozwój procesu zniszczenia w laminatach, Inżynieria Materiałowa, nr 2 (156) rok XXVIII marzec – kwiecień 2007, s. 99 – 104
53. Koziół M., Rutecka M., Ślężiona J.: Wpływ geometrii szycia na właściwości mechaniczne zszywanych laminatów żywica poliestrowa – włókno szklane, Kompozyty, 7(2007)1, s. 19 – 24

54. Koziół M., Kulawik A., Śleziona J.: Kształt delaminacji w laminacie zszywanym po próbie udarowej z użyciem spadającego ciężarka, *Kompozyty*, 7(2007)1, s. 25 – 31
55. Koziół M., Śleziona J.: Kompozyty polimerowo – włókniste o trójwymiarowym zbrojeniu, *Kompozyty*, 8(2008)2, s. 123 – 129
56. Koziół M., Śleziona J.: Charakterystyka płyt kompozytowych wytworzonych metodą RTM na bazie zszywanych preform włókna szklanego, *Inżynieria Materiałowa*, nr 2 (162) rok XXIX marzec – kwiecień 2008, s. 109 – 113
57. Koziół M., Śleziona J.: Metody wzmacniania laminatów polimerowo – włóknistych w kierunku translaminarnym, *Inżynieria Materiałowa*, nr 5 (165) rok XXIX wrzesień – październik 2008, s. 502 – 508
58. Koziół M., Śleziona J.: Przebieg zniszczenia przy statycznym zginaniu laminatów poliestrowo – szklanych o wzmocnieniu zszywanym, *Polimery*, 2008, 53, nr 11 – 12, s. 876-882
59. Koziół M., Śleziona J.: Rury kompozytowe o różnych strukturach wzmocnienia wytworzone metodą RTM, *Kompozyty*, 9(2009)3, s. 244 – 249
60. Koziół M.: Wpływ osnowy polimerowej na właściwości mechaniczne laminatów wzmocnionych włóknem szklanym, *Kompozyty*, 10(2010)4, s. 317 – 321
61. Koziół M.: The effect of reinforcing fabric type on mechanical performance of laminar FR epoxy composite, *Kompozyty*, 12(2012)1, s. 60 – 65
62. Koziół M.: Experimental study on the effect of stitch arrangement on mechanical performance of GFRP laminates manufactured on a basis of stitched preforms, *Journal of Composite Materials*, 46(2012)9, s. 1067 – 1078
63. Koziół M.: Rydarowski H., Myalski J.: Evaluation of vacuum resin infusion process on selected glass fibre preforms, *Kompozyty*, 12(2012)4, s. 285 – 290
64. Koziół M., Hufenbach W., Czulak A., Małdachowska A.: Ocena aplikacji płyt z laminatów na bazie wyplatanych preform włókien szklanych wytwarzanych metodą RTM, *Przetwórstwo Tworzyw*, 20 (2013) 1, s. 16 – 22
65. Koziół M.: Effect of thread tension on mechanical performance of stitched glass fibre-reinforced polymer laminates – experimental study, *Journal of Composite Materials*, 47 (2013) 16, s. 1919 – 1930
66. Koziół M., Rydarowski H.: Wytwarzanie wyrobów z laminatów żywica utwardzalna - włókno na przykładzie łopaty wentylatora przemysłowego, monografia, Wydawnictwo Głównego Instytutu Górniczego, Katowice, 2014
67. Koziół M., Budziński M.: Opłacalność produkcji wyrobów kompozytowych, *Ekonomika i Organizacja Przedsiębiorstwa*, 774(2014) 7, s. 107 – 120

68. Figlus T., Koziół M.: Evaluation of failure progress in glass- and jute-fibre reinforced polymer laminates by analysis of vibration and noise, *Journal of Vibroengineering*, 16 (2014) 7, 3449 – 3468
69. Rydarowski H., Koziół M.: Repeatability of glass fiber reinforced polymer laminate panels manufactured by hand lay-up and vacuum-assisted resin infusion, *Journal of Composite Materials*, 49(2015)5, s. 573 – 586
70. Koziół M., Figlus T.: Failure Progress of 3D Reinforced GFRP Laminate during Static Bending, Evaluated by Means of Acoustic Emission and Vibrations Analysis, *Materials*, 8(2015)12, 8751–8767, DOI,10.3390/ma8125490
71. Koziół M., Bator M., Rydarowski H., Hekner B.: Comparative evaluation of GFRP laminate panels manufactured by VARI and RTM methods, *Composites Theory and Practice (Kompozyty)*, 15(2015)4, s. 196 – 202
72. Koziół M.: Simplified simulation of VARI process using PAM-RTM software, *Composites Theory and Practice (Kompozyty)*, 15(2015)4, s. 218 – 227
73. Koziół M., Mocek P., Jankowski P.: Wpływ objętości próbki chemoutwardzalnej żywicy poliestrowej na przebieg jej utwardzania, *Polimery*, (2016)2, s. 133 – 141, DOI, dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.133
74. Koziół M.: Mechanical performance of GFRP laminates manufactured from deformed stitched and three-dimensional woven preforms, *Journal of Composite Materials*, 50(2016)19, 2617 – 2631, DOI, 10.1177/0021998315609975
75. Figlus T., Koziół M., Diagnosis of early-stage damage to polymer - glass fibre composites using non-contact measurement of vibration signals, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 30(2016)8, 3567-3576, DOI 10.1007/s12206-016-0717-1
76. Koziół M., Hekner B., Wieczorek J.: Surface quality and mechanical properties of epoxy-glass fibre laminates manufactured by VARI method with use of gelcoat, *Composites Theory and Practice (Kompozyty)*, 16(2016)3, s. 167 – 173
77. Koziół M., Wieczorek J., Hekner B.: Surface quality and mechanical properties of epoxy-glass fibre laminates manufactured by RTM method with use of gelcoat, *Composites Theory and Practice (Kompozyty)*, 16(2016)3, s. 189 – 195
78. Koziół M.: Nasycanie ciśnieniowo-próżniowe zszywanych oraz tkanych trójwymiarowo preform z włókna szklanego, monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2016
79. Koziół M., Figlus T.: Evaluation of the Failure Progress in the Static Bending of GFRP Laminates Reinforced With a Classic Plain-Woven Fabric and a 3D

- Fabric, by Means of the Vibrations Analysis, *Polymer Composites*, 38(2017)6, 1070-1085
80. Koziół M., Okrajni J., Marek A.: Behaviour of plain-woven glass-fiber reinforced polymer laminate plates during symmetrical bending on a circular support, Part I, Experimental evaluation, *Inżynieria Materiałowa*, nr 3 (223) rok XXXIX maj – czerwiec 2018, s. 21 – 25, DOI,10.15199/28.2018.3.4
 81. Okrajni J., Koziół M., Marek A.: Behavior of plain-woven glass-fiber reinforced polymer laminate plates during symmetrical bending on a circular support – Part II, Numerical analysis, *Inżynieria Materiałowa (Materials Engineering)* 29(2018)4, 158-163, DOI,10.15199/28.2018.4.5
 82. Koziół M., Gradoń B.: Effect of glass fibre presence on curing process of unsaturated polyester resin, *Composites Theory and Practice (Kompozyty)*, 18(2018)4, s. 191 – 195
 83. Koziół 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(2017)9, s. 640 – 654
 84. Koziół M., Toroń B., Szperlich P., Jesionek M., Fabrication of a piezoelectric strain sensor based on SbSI nanowires as a structural element of a FRP laminate, *Composites Part B*, 157(2019), 58 – 65, DOI, 10.1016/j.compositesb.2018.08.105
 85. Koziół M., Rydarowski H., Urządzenie do prób zmęczeniowego uginania łopat wentylatorowych, zgłoszenie Patentowe nr 407631, Biuletyn Urzędu Patentowego 2015 nr 19, s. 34, data publikacji 2015-09-28, przyznany WUP 05/2017
 86. Figlus T., Koziół M.: Sposób oceny przebiegu zniszczenia materiałów kompozytowych oraz urządzenie pomiarowe do realizacji tego sposobu, zgłoszenie Patentowe nr 406442, Biuletyn Urzędu Patentowego 2015 nr 13, s. 41, data publikacji 2015-06-22, przyznany WUP 10/2017
 87. Koziół M., Rydarowski H.: Sposób wytwarzania kompozytowej łopaty wentylatora, Patent nr 229483, Wiadomości Urzędu Patentowego 07/2018 s. 2305
 88. Koziół M., Rydarowski H.: Sposób wytwarzania wyrobu z kompozytu żywica-włókno, Patent nr 229519, Wiadomości Urzędu Patentowego 07/2018 s. 2305
 89. Projekt badawczy KBN 7 TO8E 016 08 zrealizowany w latach 1996-1997, Ocena możliwości wykorzystania węgla szklanego w bezazbestowych materiałach ciernych

90. Projekt badawczy KBN 7 TO8E 044 21 realizowany w latach 2001-2003, Kształtowanie właściwości kompozytów ciernych zawierających węgiel szklisty, czas trwania projektu 2000-2003
91. Projekt celowy KBN nr C/3477, Materiały cierne z osnową polimerową zastosowane w kolejnictwie do wytwarzania okładzin hamulcowych, czas trwania projektu 2001-2002
92. Projekt badawczy PBZ-PW-004/ITE/2005, Termoutwardzalne kompozyty polimerowe przeznaczone do wytwarzania wysokoobciążonych, ślizgowych elementów maszyn i urządzeń, temat zdania , Polimerowe kompozyty ślizgowe zawierające węgiel szklisty, czas trwania projektu 2005-2007
93. Projekt kluczowy finansowany przez UE WND-POIG.01.01.02-00-015/08, Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym, Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, Priorytet 1 Badania i Rozwój Nowoczesnych Technologii, Działanie 1.1 Wsparcie badań naukowych dla budowy gospodarki opartej na wiedzy, Poddziałanie 1.1.2 Strategiczne programy badań naukowych i prac rozwojowych (zadanie badawcze ZB nr 9), Metaliczne materiały kompozytowe w aplikacjach lotniczych w tym materiały typu Glare
94. Patent P-294493, Sposób wytwarzania węgla szklistego, 1994, Myalski J., Hyla I., Śleziona J.
95. Zgłoszenie P-416930 pt., Sposób otrzymywania otwartokomórkowych pianek węglkowych, 2016, Myalski J., Olszówka-Myalska A., Hekner B.
96. Patent P-1611222 pt., Sposób wytwarzania kompozytu o osnowie z aluminium, lub jego stopów zbrojonych cząstkami, 1993, Myalski J., Hyla I., Śleziona J.
97. Patent P-348 212, Sposób wytwarzania kompozytowego materiału ciernego na osnowie aluminiowej, 2002, Myalski J., Śleziona J., Posmyk A.
98. Patent P-222 748, Sposób wytwarzania odlewanych ciśnieniowo wyrobów z kompozytu z osnową z magnezu lub stopów magnezu, 2013, Olszówka-Myalska A., Myalski J., Hetmańczyk M.,
99. Patent P-226651, Sposób wytwarzania kompozytu z osnową ze stopów magnezu i zdyspergowanymi komponentami węglowymi, 2013, Olszówka-Myalska A., Myalski J., Kiełbus A., Hetmańczyk M., Jarosz R.
100. Patent P-227568, Sposób wytwarzania kompozytu aluminiowo-ceramicznego zawierającego smary stałe, 2012, Posmyk A., Myalski J, Wistuba H.
101. Patent P-222175, Sposób przetwarzania półproduktów z kompozytów z osnową ze stopów metali lekkich zawierających zbrojenie heterofazowe, 2015, Myalski J., Grosman F., Tkocz M., Hekner B.

102. Patent P-229765, Sposób wytwarzania granul z rozseparowanych włókien węglowych krótkich rozmieszczonych izometrycznie przeznaczonych do aplikacji w kompozytach z osnową metalową, 2018, Olszówka-Myalska A., Myalski J.
103. Śleziona J., Hyla I., Myalski J.: Formation of the layer structure in Al - ceramic particle composites, *Science and Engineering of Composite Materials*, v.7, no 4. 1998, p. 287-291,
104. Olszówka-Myalska A., Myalski J., Botor-Probierz A.: Microstructural Characteristics of an AZ91 Matrix-Glassy Carbon Particle Composite, *Advanced Engineering Materials*, 2010, nr 12, vol.7, s. 609–615
105. Myalski J., Śleziona J.: Glassy carbon particles as a component to the modification of tribological properties, *Achievements in Mechanical and Materials Engineering*, 2003, p. 635-640
106. Hekner B., Myalski J., Pawlik T., Sopicka-Lizer M.: Effect of carbon in fabrication Al-SiC nanocomposites for tribological application, *Materials* 2017 vol. 10 iss. 6, art nr. 679, s. 1-15
107. Hekner B., Myalski J.: Correlations between stereological parameters of carbon component and tribological properties of heterophase composites Al-Al₂O₃+C, *Composites Theory and Practice*, 2016 vol. 16 nr 2, s. 67-73
108. Myalski J., Śleziona J.: Mechanical properties of aluminium matrix composites reinforced with glassy carbon particles, *Light metals and their alloys I. Technology, microstructure and properties*. Eds, Agnieszka Botor-Probierz, Andrzej Kielbus. Stafa-Zurich , Trans Tech Publications, 2011, s. 39-48 (*Solid State Phenomena* ; vol. 176)
109. Hekner B., Myalski J.: Wpływ dodatków węglowych na właściwości tribologiczne kompozytów spiekanych na osnowie aluminiowej, *Tribologia* 2015 R. 46 nr 5, s. 29-40
110. Hekner B., Myalski J., Krzywda P., Miczek A.: The influence of mass fraction and size of glassy carbon particles on the tribological properties of metal - ceramic composites, *Solid State Phenomena* , 2016, vol. 246-; 1662-9779, s. 157
111. Myalski J.: Kształtowanie właściwości tribologicznych kompozytów zawierających węgiel szklisty, monografia habilitacyjna, Gliwice, Wydaw. Politechniki Śląskiej, 2011
112. Myalski J.: Właściwości tribologiczne materiałów kompozytowych zawierających węgiel szklisty, *Tribologia* 2011 R. 42 nr 4, s. 203-210

113. Myalski J.: Właściwości tribologiczne kompozytów z osnową polimerową zawierających węgiel szklisty, *Problemy Eksploatacji*, 2007, nr 1, s. 87-95
114. Posmyk A., Służalek G., Myalski J.: Zjawiska cieplne podczas tarcia materiałów kompozytowych, *Kompozyty*, vol. 4, nr 10, 2004, s. 179-183
115. Myalski J., Wieczorek J., Dolata-Grosz A., J. Sleziona J.: Właściwości tribologiczne kompozytów o heterofazowym zbrojeniu mieszaniną cząstek ceramicznych i węgla szklistego, *Kompozyty*, nr 2, 2005, s.11-16
116. Posmyk A., Myalski J., Hekner B.: Composite coatings with ceramic matrix including nanomaterials as solid lubricants for oil-less automotive applications, *Arch. Metall. Mater.*, 2016 vol. 61 iss. 2, s. 1039-1043
117. Posmyk A., Myalski J.: Processing of sliding hybrid composites with aluminum alloy matrix containing solid lubricants, *Mater. Manuf. Process*, 2016 vol. 31 iss. 10, s. 1324-1332
118. Myalski J., Posmyk A.: Precursor influence on structure of metal-ceramic composites designed for aviation machine parts, *Composites Theory and Practice*, 2015 vol. 15 nr 1, s. 28-33
119. Posmyk A., Myalski J.: Precursor influence on tribological properties of metal-ceramic composites designed for aviation machine parts, *Composites Theory and Practice*, 2015 vol. 15 nr 1, s. 16-20
120. Posmyk A., Myalski J.: Designing cylinder liners made from hybrid composites containing solid lubricants, *Composites Theory and Practice*, 2016 vol. 16 nr 1, s. 15-19
121. Posmyk A., Myalski J., Hekner B.: Glassy carbon coating deposited on hybrid structure of composite materials, *Arch. Metall. Mater.* 2016 vol. 61 iss. 2, s. 1045-1050
122. Posmyk A., Myalski J.: Composite coatings including solid lubricants designed for aviation, *Composites Theory and Practice*, 2018 vol. 8 nr 1, s 3-6
123. Posmyk A., Myalski J.: Composites including foam inserts designed for combustion engine cylinder liners, *Composites Theory Practice*, 2017 vol. 17 nr 1, s. 25-29
124. Posmyk A., Myalski J., Wistuba H.: Properties of aluminium-ceramic composite with glassy carbon as solid lubricant designed for automotive applications, *Arch. Metall. Mater.* 2015 vol. 60 iss. 4, s. 2573-2578
125. Szeluga U., Pusz S., Kumanek B., Myalski J., Hekner B., Tsynarski R., Oliwa B., Trzebicka B.: Carbon foam based on epoxy/novolac precursor as porous micro-

- filler of epoxy composites, Composite part , A, Appl. Sci. Manuf. 2018 vol. 105, s. 28-39
126. 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, Compos. Sci. Technol, 2016 vol. 134, s. 72-80
 127. Myalski J., Hekner B.: Glassy carbon foams as skeleton reinforcement in polymer composite, Composites Theory and Practice, 17, 1 (2017) s.41-46
 128. Myalski J., Hekner B., Materiały kompozytowe o osnowie stopu aluminium umacniane pianami ceramicznymi, Inżynieria Materiałowa, 2015 r. 36, nr 5, s. 220-224
 129. Myalski J., Hekner B., Posmyk A.: Wpływ węglowej struktury szkieletowej na właściwości tribologiczne kompozytów z osnową aluminiową, Tribologia 2015 R. 46 nr 5, s. 89-98
 130. Projekt badawczy KBN Nr N N507 4689 33, Analiza oddziaływania międzypowierzchniowego stopy magnezu-węgiel w aspekcie możliwości wytwarzania nowych tworzyw konstrukcyjnych, 2007-2010
 131. Projekt badawczy NCN N 507 2933 39, Rola składników stopowych w kształtowaniu struktury połączenia w kompozytach stopy magnezu-zbrojenie węglowe, (promotorski) 2011-2012, kierownik Olszówka-Myalska A.
 132. Projekt badawczo-rozwojowy NCBiR nr N R15-0077-10/2010, Opracowanie założeń technologicznych odlewania ciśnieniowego kompozytu stop magnezu-zbrojenie węglowe, 2010-2014, kierownik Olszówka-Myalska A.
 133. Olszówka-Myalska A.: Kompozyty magnezowe. Wybrane zagadnienia technologiczne, Wydaw. Politechniki Śląskiej, 2017
 134. Olszówka-Myalska A., Myalski J., Chrapoński J.: Influence of casting procedure on microstructure and properties of Mg alloy-glassy carbon particle composite, Int. J. Mater. Res. 2015 vol. 106 no. 7, s. 741-749
 135. Olszówka-Myalska A., Myalski J.: Magnesium alloy AZ31 - short carbon fiber composite obtained by pressure die casting, Light metals and their alloys IV, Technology, microstructure and properties. Ed. Anna J. Dolata and Maciej Dyzia. Stafa-Zurich , Trans Tech Publications, 2015, s. 115-122, (Solid State Phenomena, vol. 229 1662-9779

136. Olszówka-Myalska A., Myalski J., Godzisz M., Wrześniowski P.: Magnesium matrix composite with open-celled carbon foams obtained by powder metallurgy, *Arch. Metall. Mater.* 2018 vol. 63 iss. 2, s. 825-83
137. Olszówka-Myalska A.: Impact of Diffusion Process on the Interface Microstructure in AZ91 Magnesium Matrix Composites Reinforced with TiN Nanolayer Modified Carbon Fibres, *Defect and Diffusion Forum Vols. 312-315* (2011), s. 589-594
138. Olszówka-Myalska A.: Some Physicochemical Phenomena Observed During Fabrication of Mg-C Cast Composites, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol.25 (2016), s. 3091-3097
139. Godzisz M., Olszówka-Myalska A.: Microstructural corrosion effects on carbon foam-AZ31 magnesium matrix composite surface, *Composites Theory and Practice*, 18, 3, 2018, s. 133-139

List of figures

Fig. 9.1. Appearance of the recyclate (stereoscopic microscope): a) particle size range > 1.6 mm, b) particle size range 0.063 ÷ 0.16 mm

Fig. 9.2. The impact of the share of recyclate in polymer concrete on the bending strength depending on the size of the recyclate: a) 6 mm, b) 2 mm, c) 0.5 mm

Fig. 9.3. Results of the bending strength (a) and (b) of the impact strength of a laminate with facings in the form of a glass mat and a chamber.

Fig. 9.4. Results of the measurement of the rut depth of asphalts containing recyclates after 45 min, at a temperature of 60 °C

Fig. 9.5. Results of the measurement of the friction coefficient of friction materials containing carbonized and non-carbonated recyclates

Fig. 9.6. Bending and tensile strength of hybrid-hardened sandwich laminates

Fig. 9.7. The appearance of the yarn from the fabric and the orientation of the fibers in the yarn strand obtained after profilometric tests with the orientation directions marked, a- directed fibers, b- random fibers

Fig. 9.8. IR radiation spectrum for linen fabrics before and after modification with silane compounds (left) and change of spectrum in the composite after reaction of the fabric with polyester resin (right)

Fig. 9.10. View of the fracture of the composite reinforced with flax fiber, a) brittle fracture - untreated fabric, b) ductile fracture - fabric with a silane layer applied

Fig. 9.9. Change in strength and deformation of a composite containing flax fibers without treatment (a) and after treatment with silane (b)

Fig. 9.11. An attempt to optimize the tension force of the stitching the reinforcement of polymer-glass fiber laminates in relation to two opposing parameters - interlayer shear strength and bending strength (or modulus of elasticity): a) and b) 8-layer laminate, c) and d) 10-layer laminate [78]

Fig. 9.12. Temperature-time curves for epoxy resin curing processes, with different volumes of the cured batch: a) 3.14 cm³, b) 43 cm³, c) 123 cm³, d) 1860 cm³ [78]

Fig. 9.13. Examples of simulation images of skew saturation of a rectangular fibrous preform [72]

Fig. 9.14. Electrical responses generated by an integrated sensor, recorded for different values of the deflection of the laminate plate at a constant speed of loading and unloading ($v = 1 \text{ mm / min}$) [84]

Fig. 9.15. Coefficient of friction of the composite AK12 + WS: a) - depending on the proportion of reinforcement, b) - depending on the size of reinforcing particles

Fig. 9.16. Change of the friction coefficient of sliding composites with different contents of glassy carbon in cooperation with EN GJS300 cast iron ($p = 5 \text{ MPa}$, $v = 0.5 \text{ m / s}$).

Fig. 9.17. Influence of glassy carbon on the change of the friction coefficient as a function of temperature of friction materials ($p = 1.4 \text{ MPa}$, $v = 7.5 \text{ m / s}$)

Fig. 9.18. Change in the friction coefficient of composites containing 50% glassy carbon at an elevated temperature of 100, 180 and 260°C ($p = 5 \text{ MPa}$, $v = 0.5 \text{ m / s}$)

Fig. 9.19. Friction surface profile with typical surface changes during friction of AK12-10% WS composite and particle size 80 μm

Fig. 9.20. Dependence of the friction coefficient on the time of cooperation of the tested cam / pusher associations: a- with the developed coating, b- with the reference coating

Fig. 9.21. Structure of carbon foams with porosity 80 (a) and 40 PPI

Fig. 9.22. Shape of proforms made of glassy carbon.

Fig. 9.23. Macro and microstructure of the composite Al alloy - carbon foam with a porosity of 40 PPI

Fig. 9.24. Comparison of the values of friction coefficients of composites containing reinforcement in the form of particles and carbon foams

Anita OLSZÓWKA-MYALSKA¹

Rozdział 10

ODDZIAŁYWANIE FIZYKOCHEMICZNE ZBROJENIE–OSNOWA I JEGO WPŁYW NA MIKROSTRUKTURĘ METALOWYCH KOMPOZYTÓW EX SITU

10.1. Wprowadzenie

W materiałach kompozytowych z osnową metalową typu *ex situ* komponent ceramiczny, tzw. zbrojenie, występuje w postaci cząstek, włókien krótkich lub ciągłych oraz pianek i może zwiększyć właściwości mechaniczne, zmienić właściwości fizyczne, zwiększyć odporność na zużycie itp. Ze względu na to, że w tego typu kompozytach skład fazowy, kształt i wielkość zbrojenia ukształtowane zostają przed jego konsolidacją z metalem, kluczowe zagadnienie w procesie technologicznym stanowią zjawiska zachodzące pomiędzy metalem i ceramiką w skali makro, mikro i nano. Ich poznanie pozwala projektować nowe kompozyty oraz odpowiednio sterować parametrami procesu konsolidacji komponentów i wymaga wykorzystania odpowiedniej bazy technologicznej i badawczej.

Zainteresowanie materiałami kompozytami, w tym metalowymi, rozpoczęło się na Wydziale Metalurgicznym Politechniki Śląskiej, w Instytucie Inżynierii Materiałowej w połowie lat 70. XX w., kiedy Profesorowie Izabella Hyla (wówczas docent dr inż., zm. 2019) i Adam Gierek (prof. dr hab. inż., członek korespondent Polskiej Akademii Nauk) jako pierwsi w Polsce wprowadzili do programu kształcenia przedmiot „Kompozyty”. Początkowo był to wykład o tej nazwie, prowadzony przez prof. Izabellę Hylę, obejmujący podstawy teoretyczne i technologiczne oraz odpowiadające treściom wykładu laboratorium. Studenci stosunkowo szybko po wprowadzeniu nowego przedmiotu dysponowali materiałami dydaktycznymi w postaci podręcznika [1] i skryptu [2]. z czasem zagadnienia dotyczące kompozytów zostały rozszerzone

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej

o zajęcia o charakterze badawczym i projektowym, zwłaszcza w rocznikach gdy prowadzona była i jest specjalność zawierająca w nazwie kompozyty, materiały dla lotnictwa, przemysłu samochodowego czy energetyki, a materiały dydaktyczne w postaci książkowej autorstwa kierowanego przez profesor Izabellę Hylę zespołu ulegały systematycznemu wzbogaceniu.

Działalności dydaktycznej od początku towarzyszyły intensywne prace związane z budową bazy technologicznej – zakupiono prasę Degussa do prasowania na gorąco w próżni, która umożliwia wytwarzanie kompozytów metodami metalurgii proszków oraz infiltracji ciśnieniowej preform. Zbudowano według własnej koncepcji pierwsze stanowiska technologiczne do wytwarzania zawieszin aluminiowo-ceramicznych oraz zalewania preform (J. Śleziona, J. Myalski). w późniejszych latach baza technologiczna umożliwiająca wytwarzanie kompozytów z osnową aluminiową, w tym odlewanych ciśnieniowo i odśrodkowo, została znacząco rozbudowana przez zespół w składzie J. Śleziona, M. Dyzia, A. J. Dolata, J. Wieczorek, a zgodnie z projektami J. Myalskiego i A. Olszówki-Myalskiej powstały urządzenia do wytwarzania kompozytów magnezowo-węglowych (stanowiska do wytwarzania zawieszin magnezowych, III generacje reaktorów do wytwarzania komponentów węglowych z prekursorów organicznych). Duże zasługi w zakresie wytwarzania tych prototypowych urządzeń miała firma CZYLOK z Wodzisławia Śląskiego, która stała się głównym wykonawcą autorskich rozwiązań technologicznych. Komplementarnie do możliwości technologicznych rozwijała się baza związana z charakterystyką mikrostruktury i właściwościami scharakteryzowana w innych rozdziałach monografii.

Pierwsze prace doktorskie, które powstały na podstawie eksperymentów przeprowadzonych w Instytucie Inżynierii Materiałowej Pol. Śl., w których m.in. analizowano oddziaływanie fizykochemiczne zbrojenie-osnowa, dotyczyły kompozytów z osnową ze stopów aluminium. Były to prace J. Śleziony [3] i J. Myalskiego [4]. Między innymi opisano w nich mechanizm wzrostu faz międzymetalicznych z układu Al-Fe na granicy druty zbrojące-osnowa. w kolejnej pracy doktorskiej, autorstwa A. Olszówki-Myalskiej [5], metodą infiltracji wytworzono kompozyt aluminiowy z włóknami węglowymi. Osiągnięto poprawę zwilżalności włókien węglowych ciekłym stopem dzięki obecności nanostrukturalnej warstwy TiC oraz uzyskano zabezpieczenie powierzchni rozdziału przed tworzeniem hydrofilowego węgla Al_4C_3 dzięki pokryciu włókien nanostrukturalną warstwą TiN. Problem makrosegregacji samorzutnej cząstek ceramicznych SiC oraz Al_2O_3 w ciekłym stopie aluminium, wynikający z różnicy gęstości komponentów został szeroko opisany w monografii habilitacyjnej. J. Śleziony [6]. Zagadnienie to później,

w warunkach odlewania ośrodkowego, rozwinęła w swojej dysertacji A. J. Dolata-Grosz [7]. Badania nad kompozytami aluminiowymi z cząstkami wygenerowały również przyznany patent o charakterze technologicznym [8].

Problematyka oddziaływania zbrojenie – osnowa aluminiowa znalazła się również w pracach poświęconych kształtowaniu właściwości tribologicznych kompozytów z cząstkami ceramicznymi SiC i Al₂O₃, w tym w pracy doktorskiej J. Wieczorka [9]. oraz kompozytów z węglem szklistym. Aplikacja zbrojenia z węgla szklistego (amorficznego) w kompozytach aluminiowych stanowi novum w światowej literaturze naukowej, co zostało potwierdzone również w przyznanach patentach i zgłoszeniach patentowych m.in. [10-13]. Zastosowano w nich cząstki oraz otwartokomórkowe piany węglowe wytworzone zgodnie z procedurą opracowaną przez pracowników Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii. Uzyskane wyniki zaprezentowano między innymi w monografii habilitacyjnej J. Myalskiego [14], pracy doktorskiej B. Heknera [15] oraz publikacjach [16,17]. Aspekt oddziaływania zbrojenie–metal w tych pracach dotyczył mechanizmu degradacji połączenia pomiędzy komponentami oraz zjawisk tworzenia produktów zużycia w warunkach tarcia suchego.

Opracowaniem poświęconym wyłącznie zjawiskom fizykochemicznym na granicy rozdziału była monografia habilitacyjna A. Olszówki-Myalskiej [18], dotycząca kompozytów aluminiowych zarówno *ex situ*, jak i *in situ*. Powstała dzięki finansowaniu dwóch projektów badawczych Komitetu Badań Naukowych [19, 20]. Analizowano w niej zjawiska fizykochemiczne występujące głównie w kompozytach otrzymywanych w wyniku prasowania na gorąco mieszanin proszków Al–SiCp, Al–Al₂O₃p, uwzględniając modyfikację powierzchni ceramiki nanowarstwą Ni. Scharakteryzowano mechanizm degradacji powierzchni rozdziału w kompozytach będący efektem dyfuzji w podwyższonej temperaturze oraz pokazano efekty strukturalne wynikające z aplikacji proszków kompozytowych (Al–Al₂O₃)p i (Al–Al₂O₃–Ni)p. Należy podkreślić, że badania nad technologią wytwarzania proszków kompozytowych na przełomie XX i XXI wieku na Wydziale zapoczątkował dr inż. B. Formanek (zm. 2011) i jego prace w zakresie wytwarzania wielofazowych proszków kompozytowych w młynach wysokoenergetycznych miały charakter pionierski [21-23]. w dalszych latach ten typ półproduktu stał się na świecie przedmiotem licznych badań poświęconych nowej generacji powłok, kompozytom typu *in situ*, materiałom nanostrukturalnym oraz technologiom addytywnych typu druk 3D.

Kolejną grupę materiałów, dla której przeprowadzono analizę zjawisk na granicy rozdziału, stały się kompozyty z osnową magnezową i fazami węglowymi w postaci cząstek, włókien i otwartokomórkowych pianek, otrzymane metodami metalurgii

proszków i metodami odlewniczymi. Stanowiło to nowość nie tylko w warunkach krajowych. Podjęcie tej tematyki wygenerowały wcześniejsze doświadczenia technologiczne i metodyczne z zakresu kompozytów aluminiowych oraz znaczące osiągnięcia grup badawczych pracowników Wydziału (między innymi J. Adamiec, J. Cwajna, E. Hadasik, A. Kiełbus, D. Kuc, K. Rodak, T. Rzychoń, J. Szala) skoncentrowanych na technologiach wytwarzania i przetwarzania wyrobów ze stopów magnezu dla motoryzacji i lotnictwa. Natomiast nowe kompozyty magnezowe zawierające cząstki węglowe zostały wytworzone i scharakteryzowane w ramach projektów finansowanych przez Komitet Badań Naukowych, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowe Centrum Badań [24-26]. Główne zagadnienia technologiczne i materiałowe wynikające z ich realizacji opisano m.in. w monografii A. Olszówki-Myalskiej [27] i pracy doktorskiej A. Botor-Probierz [28].

Zjawiska na granicy rozdziału w kompozytach *ex situ* stały się również elementem prac nad nowym kompozytem z osnową ze stopów srebra zawierającym cząstki SiC, prowadzonych w wieloosobowych zespołach kierowanych przez J. Łabaję i J. Wieczorkę [29, 30].

Równolegle do badań nad metalowymi kompozytami typu *ex situ* na Wydziale pracowano nad kompozytami typu *in situ* z różnego typu osnową metalową, a tematykę tą zapoczątkował dr inż. Grzegorz Smółka otrzymując w urzędzeniu własnej konstrukcji kompozyt kierunkowo krystalizowany Ni/Cr–TiC [31]. Wytworzono również kompozyty typu *in situ* z osnową aluminiową, w których prekursorem faz zbrojących były ilmenit [32] i azot [33] oraz proszki metali Ni, Fe i Ti [34-39], a docelowymi cząstkami zbrojącymi tlenki, azotki i fazy międzymetaliczne. Zaletą takich kompozytów jest możliwość uzyskania zbrojenia silnie rozdrobnionego i dobrze połączonego z osnową, dzięki znikomemu zdefektowaniu granicy rozdziału. w odniesieniu do kompozytów z osnową magnezową typu *in situ* z prekursorów w postaci nanoziarnistego SiO₂ [40] mikroziarnistego Ti [41] w ramach prac własnych otrzymano zbrojenie w postaci faz międzymetalicznych i tlenków.

Celem niniejszego rozdziału jest pokazanie, na podstawie doświadczeń uzyskanych podczas realizacji projektów badawczych [19, 20, 24-26] i prac własnych, efektów oddziaływania pomiędzy fazami zbrojącymi i osnową metaliczną w kompozytach *ex situ* z osnową aluminiową i magnezową w aspekcie poznawczym i technologicznym. Różny charakter tych zjawisk oraz intensywność, zależne od typu procesu technologicznego i jego parametrów, determinują makrostrukturę i mikrostrukturę, a w konsekwencji właściwości kompozytów. Zagadnienie zostało potraktowane

syntetycznie, a szersze jego rozwinięcie Czytelnik znajdzie w cytowanych pozycjach literaturowych i innych pracach Autorki.

10.2. Oddziaływanie ciekły metal-zbrojenie

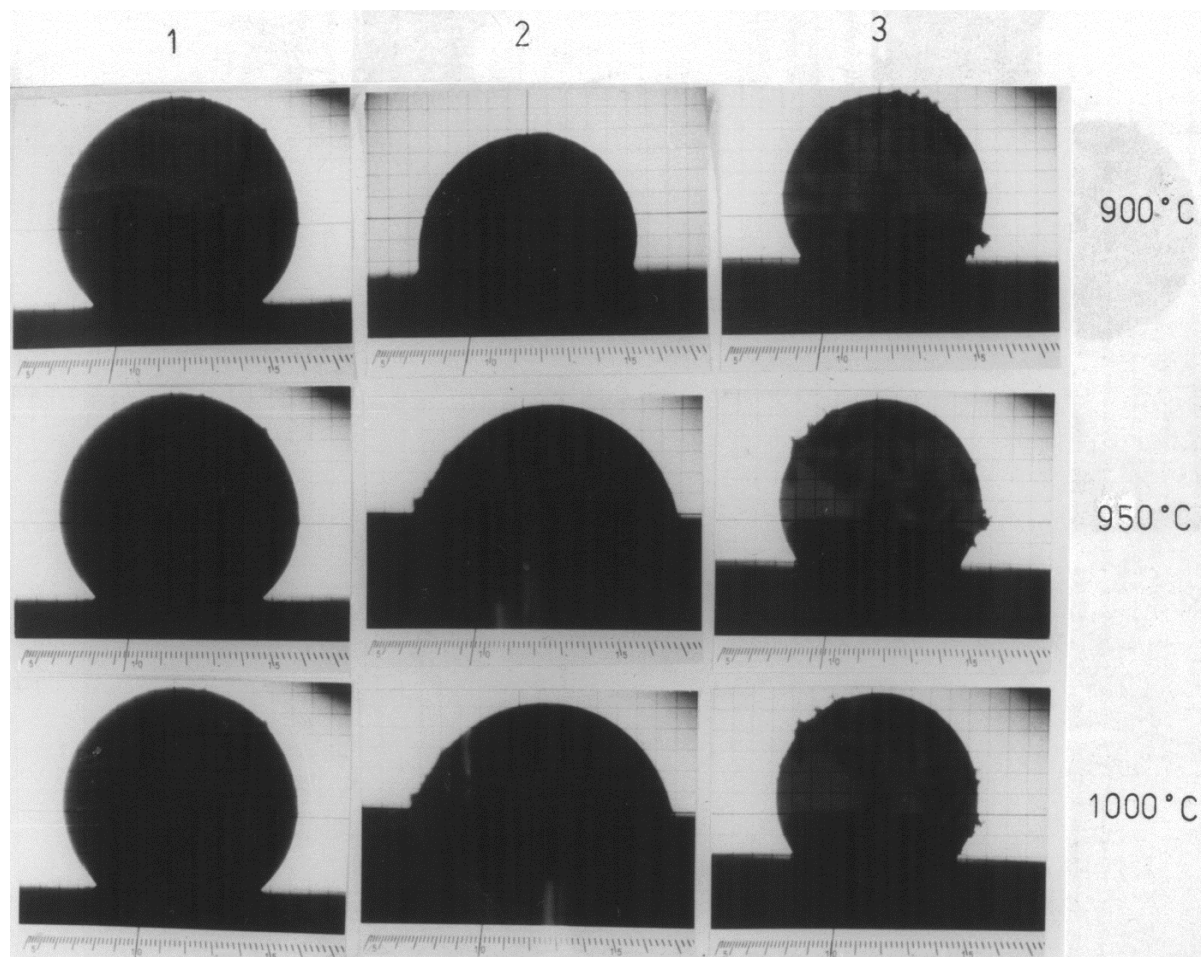
Problem zwilżalności

W ciekłofazowych procesach otrzymywania kompozytów zagadnieniem podstawowym oprócz doboru zbrojenia i stopu wynikających z ich właściwości jest określenie warunków, w których uzyska się pełny kontakt metal–zbrojenie. Zależy to od stanu powierzchni zbrojenia, składu chemicznego stopu oraz temperatury i ciśnienia podczas konsolidacji. Znany z wielu analiz materiałowych klasyczny pomiar zwilżalności metodą leżącej kropli, przeprowadzony w mikroskopie wysokotemperaturowym lub w innej wysokospecjalistycznej aparaturze badawczej [42] i polegający na wyznaczeniu kąta zwilżania θ , który tworzy kropla metalu z płaskim podłożem w stanie stałym, daje jedynie informacje pogładowe. Obrazuje tendencje zmian wartości kąta θ ze wzrostem temperatury oraz wynikające z zastosowanych modyfikacji stanu fizykochemicznego powierzchni ceramiki i wpływu dodatków stopowych. Wpływ tych dwóch pierwszych czynników, temperatury i stanu powierzchni, dla siluminu AK11 i grafitu bez modyfikacji oraz pokrytego nanokrystalicznymi monowarstwami TiN i TiC ilustruje rysunek 10.1.

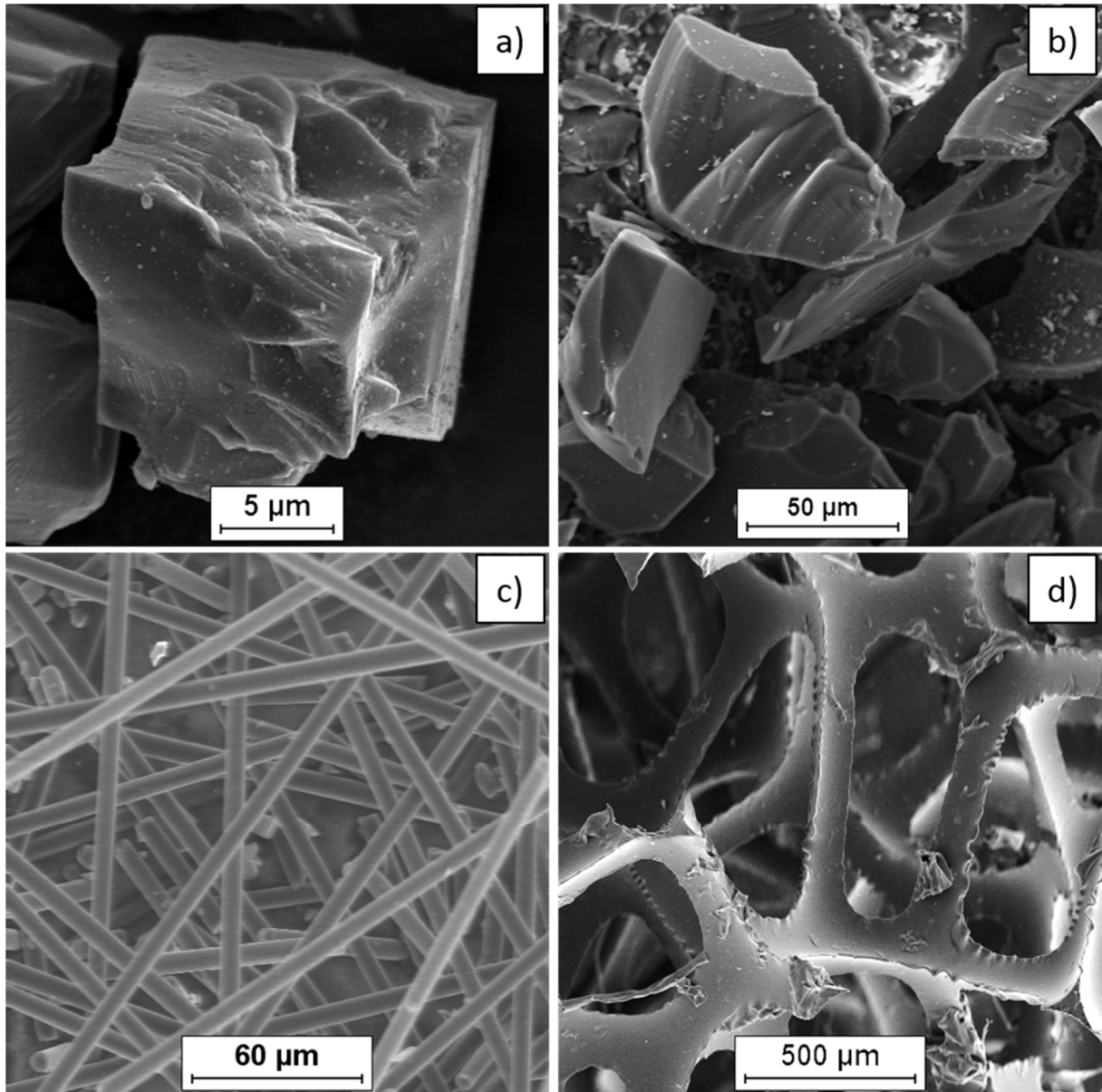
Brak możliwości jednoznacznego wyznaczenia parametrów procesu konsolidacji komponentów w procesach ciekłofazowych jedynie na podstawie wyników pomiarów zwilżalności wynika z tego, że w rzeczywistych układach powierzchnia zbrojenia nie jest płaska (Rys. 10.2) i dodatkowo zawiera mikro- i nanonierówności. Ponadto, kontaktowi ciekłego metalu z podłożem towarzyszy dyfuzja, w tym reaktywna, powodująca zmiany jego składu fazowego, co sprawia że kąt zwilżania w tej samej temperaturze ulega zmianie w czasie. Ustalona na podstawie pomiarów zwilżalności wartość kąta θ większa od 90° (brak zwilżalności samorzutnej) nie oznacza jednak, że nie ma możliwości konsolidacji komponentów. Wskazuje natomiast, że oprócz ewentualnej nanomodyfikacji powierzchni fazy zbrojącej dostosowanej do składu osnowy lub/i wprowadzenia odpowiednich dodatków stopowych do osnowy, należy zastosować dodatkowe ciśnienie zewnętrzne.

Zagadnienie modyfikacji powierzchni fazy zbrojącej poprzez wytworzenie na jej powierzchni nanostrukturalnej warstwy może być analizowane z punktu widzenia

możliwości poprawy zwilżalności, jak i ochrony układu przed tworzeniem produktów reakcji osnowa-zbrojenie destabilizujących mikrostrukturę i właściwości. Równie ważny jest aspekt techniczny takiego rozwiązania, który wymaga uwzględnienia wydajności procesu obróbki powierzchniowej i jego kosztów. Badania w tym zakresie objęły włókna i cząstki węglowe [5, 24-27] oraz cząstki SiC i Al₂O₃ [19, 20]. Analizowano celowość aplikacji powłok TiN, TiC, HfC, Al₂O₃, SiO₂, Ni, Cr, które wytwarzano metodami osadzania z fazy gazowej (CVD, RCVD, PVD), zol-żel, chemiczną i elektrochemiczną. Przykłady takich powłok pokazano na rysunku 10.3, a ich wpływ na strukturę powierzchni rozdziału i właściwości kompozytu scharakteryzowano m.in. w pracach [43-46]. Badania wykazały, że w kompozytach aluminiowych warstwa technologiczna TiC na włóknach węglowych poprawia zwilżalność, TiN jest barierą przed tworzeniem Al₄C₃, nanowarstwa niklu przekształca się w kruchy aluminidek [47].

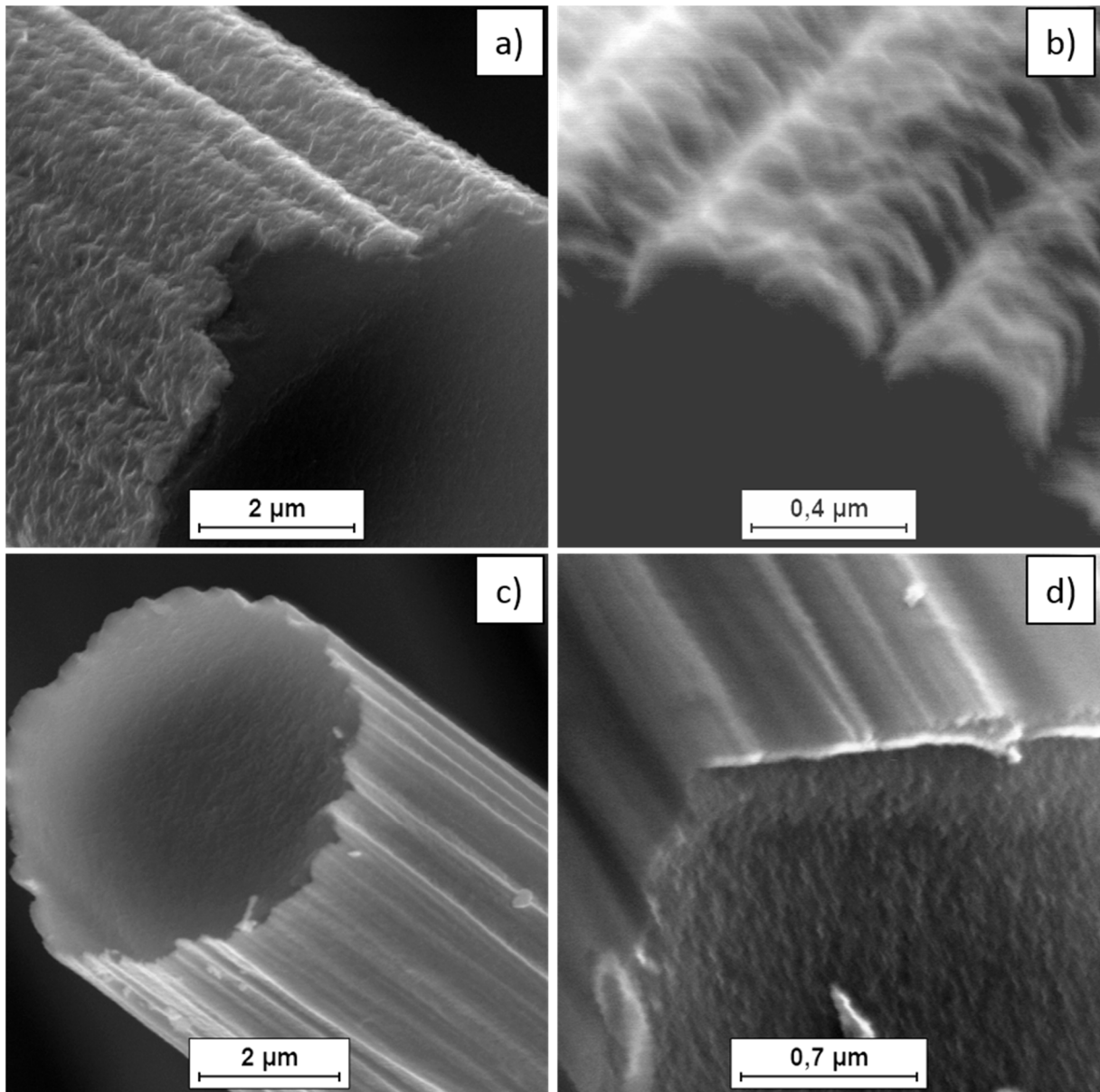


Rys. 10.1. Widok kropli stopu AK11 na pastylce grafitowej (1) w różnej temperaturze oraz na pastylkach grafitowych pokrytych nanowarstwą TiC (2) i TiN (3), mikroskop wysokotemperaturowy [5]



Rys. 10.2. Mikrofotografie SEM powierzchni różnego typu zbrojenia: cząstek SiC (a), węgla szklanego (b), preformy 3D z włókien węglowych krótkich (c), otwartokomórkowej piany z węgla szklanego (d)

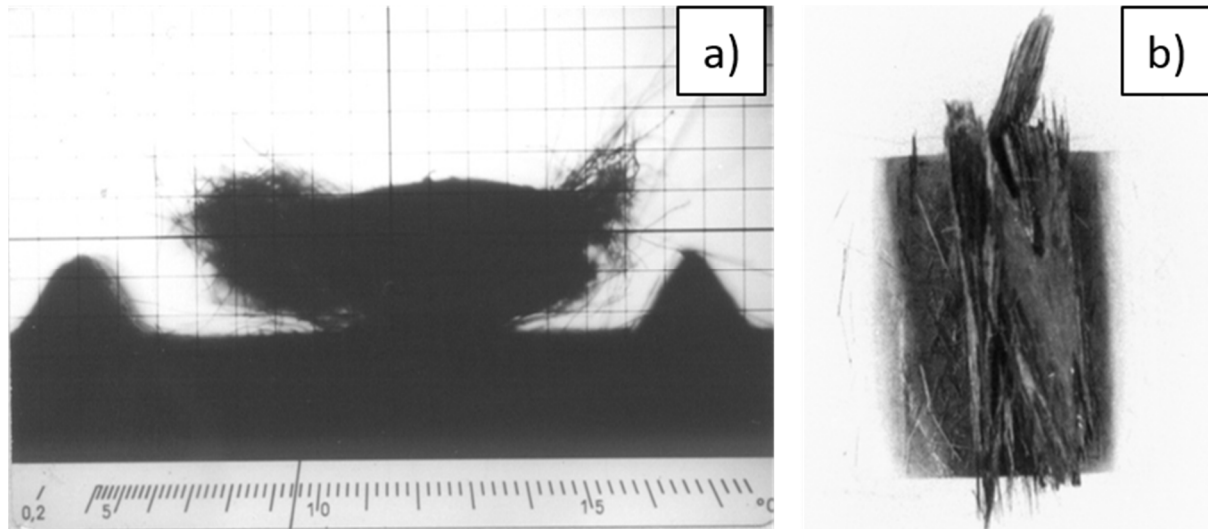
W kompozytach magnezowych, zarówno na włóknach jak i cząstkach węglowych, najkorzystniejsza z punktu widzenia mikrostruktury połączenia pomiędzy komponentami i możliwości technologicznych okazała się aplikacja nanowarstwy SiO_2 . Ogólnie jednak należy podkreślić, że z uwagi na koszty procesów wytwarzania nanostrukturalnych warstw ceramicznych na powierzchni zbrojenia jak i ograniczoną ich wydajność, taka obróbka jest uzasadniona tylko wtedy gdy modyfikacja składu chemicznego stopu i parametrów konsolidacji komponentów nie zapewniają wymaganej mikrostruktury i właściwości połączenia metal–zbrojenie.



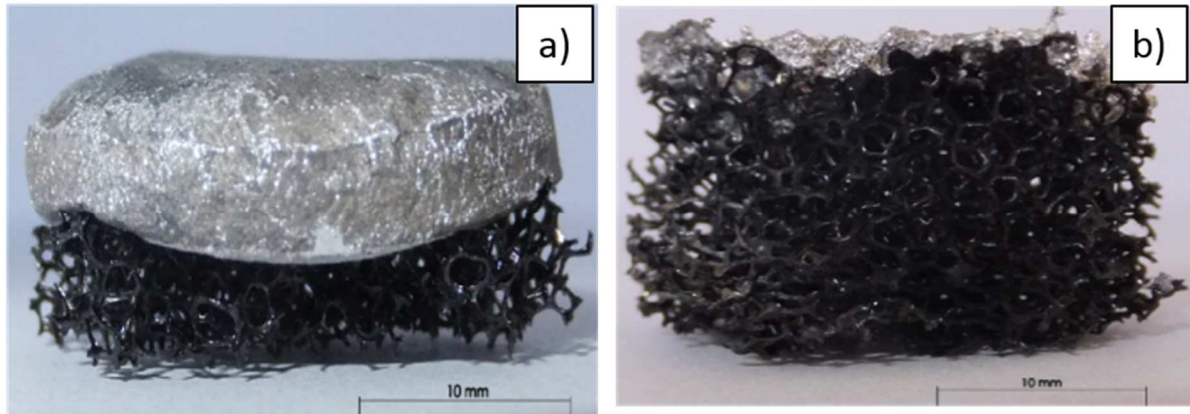
Rys. 10.3. Mikrofotografie SEM warstw nanostrukturalnych osadzonych różnymi metodami na włóknach węglowych: TiC metodą RCVD (a), TiN metodą CVD (b), HfC metodą CVD (c) i SiO₂ metodą zol-żel [24]

Z praktycznego punktu widzenia więcej informacji odnośnie możliwości zwilżenia zbrojenia przez stop w wybranej temperaturze, szczególnie w przypadku włókien i pian, dają próby topienia metalu bezpośrednio na podłożu z materiałów przewidzianych do aplikacji jako zbrojenie, z zachowaniem odpowiedniej atmosfery ochronnej (np. argon). Dla wiązki włókien węglowych pokrytych n-TiC ilustruje to rysunek 4, widoczny jest efekt wchłonięcia włókien (Rys. 10.4a) przez kroplę stopu aluminium AK11 oraz wiązka wypełniona skryształizowanym po schłodzeniu stopem (Rys. 10.4b). Należy nadmienić, że w przypadku włókien węglowych, które komercyjnie dostępne są w postaci przędzy liczącej kilka tysięcy równoległe ułożonych i stykających się ze sobą pojedynczych włókien ciągłych, korzystnym

rozwiązaniem technologicznym jest aplikacja włókien ciętych z przędzy i dodatkowo spreparowanych do postaci granul 3D (rys. 10.2c). Efektem takiej, autorskiej i opatentowanej procedury [48] jest wytworzenie izometrycznego w skali mikroskopowej rozmieszczenia rozdzielonych od siebie włókien, co ułatwia przemieszczanie się metalu i ich prawidłowe zwilżanie.



Rys. 10.4. Widok wiązki włókien węglowych modyfikowanych powierzchniowo n-TiC zwilżonych stopem AK11: w mikroskopie wysokotemperaturowym w temp.950°C (a) oraz po schłodzeniu (b) [5]



Rys. 10.5. Makrofotografia układu piana węglowa- czysty magnez (a) i piana węglowa-stop RZ5 (b) po wygrzaniu w temperaturze 700°C i atmosferze argonu [49]

To samo zagadnienie w odniesieniu do oddziaływania ciekłego magnezu oraz jego stopu RZ5 z otwartokomórkowymi pianami węglowymi ilustruje rysunek 10.5. Nie stwierdzono [49] możliwości samorzutnej infiltracji, a jedynie potwierdzono różną intensywność parowania stopów w tych samych warunkach (temperatura, czas, atmosfera). Taki efekt wskazuje na konieczność zastosowania dodatkowego ciśnienia zewnętrznego podczas konsolidacji komponentów, które ułatwi penetrację piany stopem.

Przygotowanie zawiesin stop-zbrojenie i ich stabilność

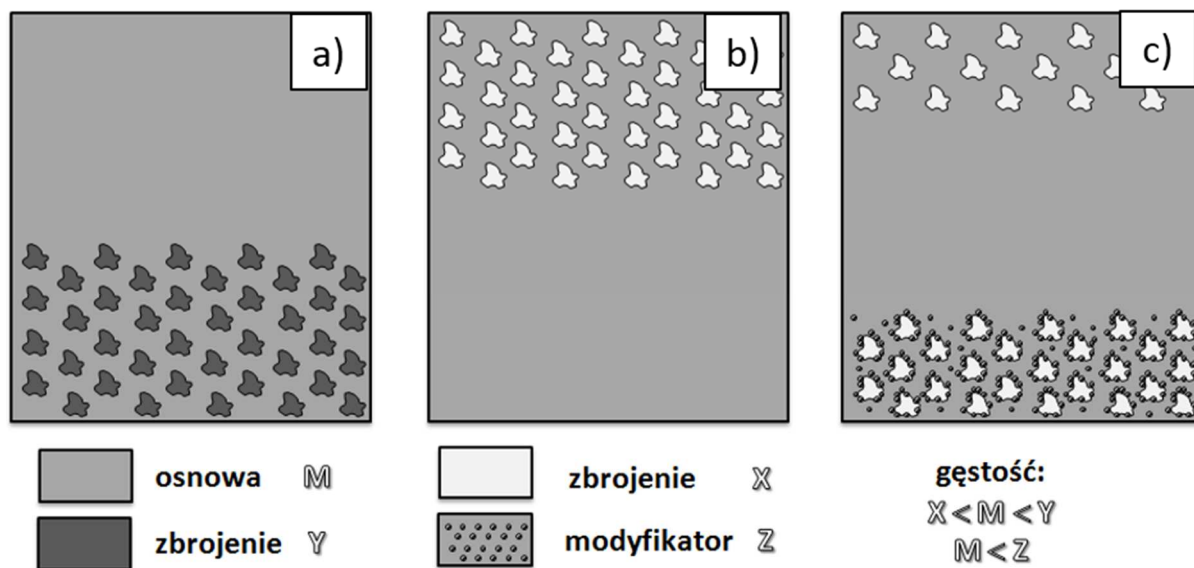
Wytwarzanie kompozytów metalowych z zawiesin, nazywanych również suspensjami, odlewanych grawitacyjnie lub ciśnieniowo jest najczęściej proponowanym rozwiązaniem technologicznym. Przygotowanie zawiesin polega na wytworzeniu homogenicznych mieszanin metal-zbrojenie i obejmuje między innymi:

- przygotowanie stopu o zadanym składzie i temperaturze,
- podgrzanie faz zbrojących (cząstki, włókna krótkie),
- wprowadzenie zbrojenia do tygla pieca z mieszanym ciekłym metalem,
- ujednorodnienie mieszaniny poprzez ciągłe mieszanie.

Zastosowana procedura winna uwzględnić oddziaływania wynikające z dwóch podstawowych czynników: różnicy gęstości pomiędzy stopem osnowy a fazami zbrojącymi oraz reakcji chemicznych pomiędzy komponentami. Z jednej strony wymagania te determinują zastosowany w procesie kształt i wielkość mieszadła oraz jego prędkość obrotową zapewniające homogeniczność mieszaniny, a z drugiej ograniczają maksymalną temperaturę i czas procesu. Wpływ różnicy gęstości na zachowanie się zbrojenia w ciekłym metalu ilustruje rysunek 10.6. Po zaprzestaniu mieszania, jeszcze przed odlaniem kiedy mieszanina znajduje się w piecu lub kadzi, jak i w trakcie wolnego krzepnięcia konwencjonalnego odlewu grawitacyjnego możliwa jest różnego typu makrosegregacja zbrojenia. Są to opadanie zbrojenia o większej gęstości – sedymentacja (dla układów stop Al-SiC, stop Mg-SiC), gromadzenie lżejszego zbrojenia w górnej części – flotacja (dla układów stop Al-Al₂O₃, stop Mg-komponenty węglowe) oraz segregacja trójstrefowa występująca w przypadku równoczesnej obecności w stopie zbrojenia o mniejszej gęstości i nierozpuszczalnego modyfikatora lub drugiego typu zbrojenia o większej gęstości. Ten ostatni typ segregacji, trudny do zauważenia w tyglu lub kadzi, ma miejsce np. w zawiesinach ze stopów Mg z Zr i zbrojeniem węglowym, w których Zr migrując na dno zbiera część cząstek węgla szklatego lub włókien węglowych krótkich. Natomiast część cząstek lub włókien tej samej zawiesiny flotuje i w efekcie pomiędzy strefami z cząstkami tworzy się strefa stopu bez zbrojenia zubożona w Zr [50, 51]. Intensywność segregacji rośnie ze wzrostem temperatury (zmniejsza się lepkość) i czasem. Wymusza to zachowanie dużej dyscypliny technologicznej szczególnie w warunkach przemysłowych, gdyż działa tu efekt skali i segregacja skutkować będzie zróżnicowanym udziałem zbrojenia w wyrobach końcowych.

Drugi z wymienionych wcześniej czynników, który musi być uwzględniony w procesie wytwarzania oraz przetwarzania suspensji metal-zbrojenie, to

oddziaływanie pomiędzy komponentami decydujące o mikrostrukturze i właściwościach powierzchni rozdziału w kompozycie. w skrajnym przypadku podczas wytwarzania zawiesin pierwotnych lub wtórnych (przetop wlewków kompozytowych), w zbyt wysokiej temperaturze można doprowadzić do degradacji fizykochemicznej zbrojenia, co ma miejsce w układach Al–C, Al–SiC, Mg–Al–C. Tworzą się wówczas higroskopijne węgliki (głównie Al_4C_3). Zwykle jednak oddziaływanie metal-zbrojenie podczas tworzenia zawiesiny sprowadza się do wytworzenia na zbrojeniu nanostrukturalnych ciągłych i zwartych warstw tlenkowych Al_2O_3 i MgO , odpowiednio dla osnów aluminiowych i magnezowych. Są one wzbogacone w pierwiastki stopowe zastosowane w osnowach, które również tworzą tlenki proste lub złożone [44-46, 51-53]. Powstanie połączeń tlenkowych jest efektem reakcji tlenu zaabsorbowanego przez zbrojenie oraz silnej reaktywności aluminium i magnezu, jak i niektórych dodatków stopowych (pierwiastki ziem rzadkich). Dodatkowym efektem towarzyszącym oddziaływaniu metal–zbrojenie jest dyfuzja metali do ceramiki i jej wzbogacenie w pierwiastki osnowy, co szczególnie widoczne jest w przypadku zbrojenia węglowego i magnezu [52,53].



Rys. 10.6. Efekty makrosegregacji zbrojenia w zawieszynie kompozytowej w zależności od gęstości komponentów: segregacja dwustrefowa – sedimentacja (a), segregacja dwustrefowa – flotacja (b), segregacja trójstrefowa (c)

Należy podkreślić, że wybór technologii wytwarzania kompozytów z użyciem zawiesin związany jest z ograniczeniami w zakresie udziału objętościowego faz zbrojących (realnie od kilku do kilkunastu procent), co wynika ze wzrostu lepkości zawiesin i obniżenia lejności w porównaniu do metalu, spowodowanych obecnością komponentu stałofazowego.

10.3. Infiltracja preform 3D

Preformy 3D stosowane w kompozytach metalowych występują w dwóch postaciach – są to struktury przestrzenne utworzone przez włókna krótkie i włókna ciągłe (tkane i dziane), zwykle węglowe lub z Al_2O_3 , oraz otwartokomórkowe piany np. z Al_2O_3 i węgla szklanego. Samorzutna infiltracja preform włóknistych (np. Rys. 10.2c) nie jest częsta, ale przy dobrej zwilżalności materiału włókna stopem dodatkowo wspomagana jest przez siły kapilarne. Jednak korzystny efekt z punktu widzenia technologii konsolidacji komponentów uzyskuje się stosując dodatkowe ciśnienie zewnętrzne lub podciśnienie. Infiltracji towarzyszy nieznaczne przemieszczanie się włókien, jak i możliwe jest wystąpienie mikroobszarów niezwilżonych, zwłaszcza w przypadku preform z włókien ciągłych. Wynika to z adhezyjnego szepiania się pojedynczych włókien w preformach, bez względu na zastosowaną modyfikację ich powierzchni.

Aplikacja preform z pianek otwartokomórkowych (Rys. 10.2d) daje możliwość wcześniejszego ustalenia udziału objętościowego zbrojenia w kompozycie, ukształtowania jego rozmieszczenia z uwzględnieniem wielkości komórek, grubości ścianek i wielkości okien pomiędzy komórkami. Jednak transport metalu w pianie odbywa się wyłącznie przez okna i proces wymaga takiego doboru parametrów (temperatura, czas, ciśnienie) aby zapewnić właściwe wypełnienie komórek piany bez uszkodzenia jej szkieletu.

Tego typu nowe kompozyty z udziałem pianek węglowych i osnową aluminiową zostały scharakteryzowane m in. w pracach [15-17]. Natomiast pierwsze wyniki prac nad nowymi materiałami kompozytowymi z osnową magnezową i pianami węglowymi pokazano w publikacjach [53-56]. Zostały one również objęte ochroną patentową [57, 58] i są przedmiotem realizowanej pracy doktorskiej M. Godziera [59].

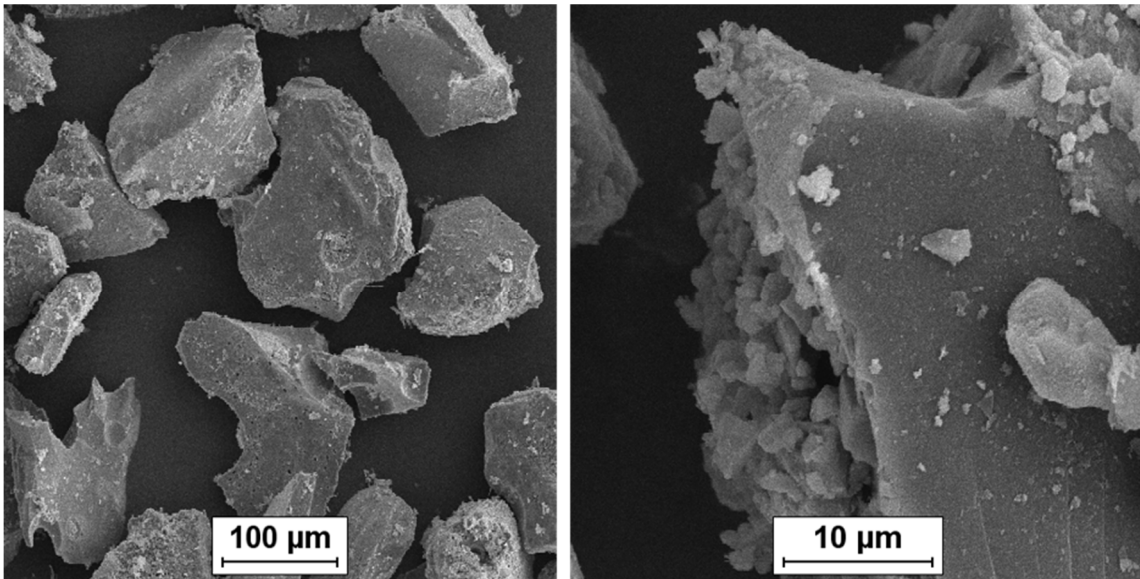
10.4. Efekty krystalizacji

Stop osnowy przed krystalizacją ulega zmianom w porównaniu ze stanem bezpośrednio po stopieniu, wynikającym z oddziaływania ciekły metal–zbrojenie. Następuje dyfuzja pierwiastków osnowy do zbrojenia oraz na granicy rozdziału tworzy się zwarta i ciągła nano/mikrowarstwa produktów ich reakcji, głównie tlenków, jak i istnieje możliwość nieznacznego rozpuszczania się zbrojenia w osnowie.

Do głównych efektów związanych z obecnością zbrojenia w krzepnącym stopie należy zaliczyć:

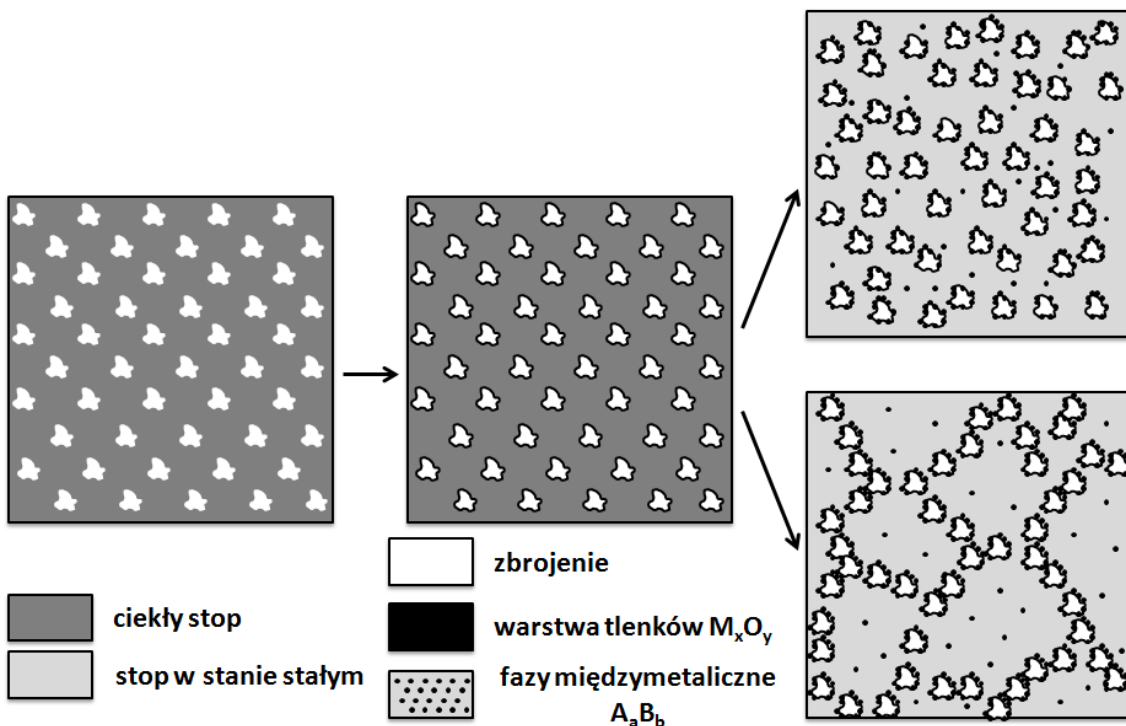
- możliwość przemieszczania zdyspergowanego zbrojenia (cząstki i włókna krótkie) wraz z frontem krystalizacji roztworu stałego, co powoduje utworzenie przez nie struktury komórkowej, ale dotyczy zbrojenia o dużej dyspersji i określonego zakresie udziału objętościowego;
- oddziaływanie zbrojenia jako heterogenicznych zarodków krystalizacji metalu, dzięki czemu następuje rozdrobnieniem ziarna osnowy roztworu stałego;
- gromadzenie się faz międzymetalicznych na powierzchni zbrojenia, co jest związane z ich wcześniejszą krystalizacją w metalu i przemieszczaniem się wraz z frontem krystalizacji roztworu stałego.

Ten ostatni z wymienionych efektów jest niezależny od postaci zbrojenia, dotyczy cząstek i włókien, preform włóknistych oraz pianek, i ma znaczący wpływ na ostateczną mikrostrukturę powierzchni rozdziału. Występuje tu w skali mikro/submikro następujący układ warstwowy: *zbrojenie wzbożone w pierwiastki stopowe* → *strefa produktów reakcji chemicznych* → *fazy międzymetaliczne* → *roztwór stały*. Precyzyjna charakterystyka składu fazowego powierzchni rozdziału wymaga badań metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) z zastosowaniem dyfrakcji elektronów (SADP), wspomaganej przez mikroanalizę składu chemicznego (WDS, EDS) [43-46]. Efekt oddziaływania stopu na zbrojenie i charakter połączenia z osnową obserwowany przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego pokazano na rysunku 10.7, a szerzej przedstawiono w pracach [28, 43-46, 52-53]. Widoczne są na nim cząstki węgla szklanego wyekstrahowane chemicznie z kompozytu stop magnezu–cząstki, bezpośrednio na ich powierzchni obecna jest cienka warstwa tlenkowa, a na niej nieregularne fazy międzymetaliczne. Warstwa tlenkowa jest trwała i ponowny przetop kompozytu nie spowoduje jej usunięcia z powierzchni zbrojenia, może nawet spowodować dalszy dyfuzyjny wzrost. Nie dotyczy to faz międzymetalicznych, których morfologia i rozmieszczenie mogą być korygowane również na drodze rozpuszczania i wydzielenia w stanie stałym, podczas obróbki cieplnej. Wymaga to bardzo precyzyjnego doboru parametrów, gdyż taki zabieg może spowodować niekorzystną zmianę mikrostruktury połączenia zbrojenia z osnową, wywołaną przez procesy dyfuzji.



Rys. 10.7. Mikrofotografie SEM cząstek węgla szklistego wyekstrahowanych z kompozytu z osnową ze stopu magnezu, powierzchnia pokryta zwartą warstwą tlenkową i nieregularnymi fazami międzymetalicznymi [52]

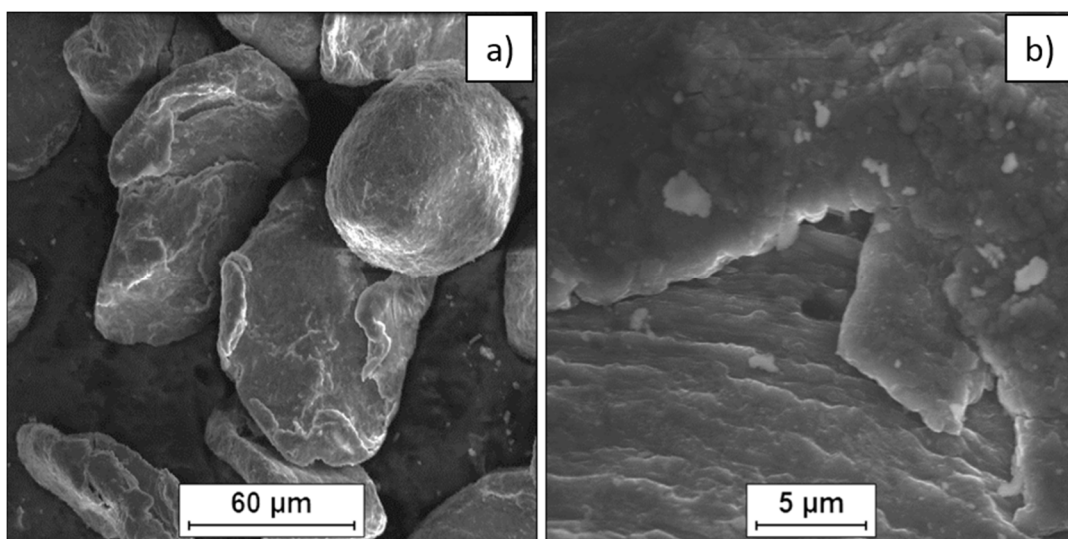
Uproszczony schemat oddziaływania ciekłego metalu ze zdyspergowanym zbrojeniem ceramicznym podczas wytwarzania kompozytu przedstawiono na rysunku 10.8. Uwzględnia on tworzenie warstwy tlenków na powierzchni zbrojenia, gromadzenie faz międzymetalicznych na granicy rozdziału oraz możliwość utworzenia przez zbrojenie homogenicznej albo komórkowej mikrostruktury.



Rys. 10.8. Schemat kształtowania się mikrostruktury kompozytów z osnową ze stopów metali i zdyspergowanym zbrojeniem ceramicznym

10.5. Oddziaływania proszek metalu–zbrojenie

W technologiach kompozytów aluminiowych i magnezowych znane są również aplikacje proszków aluminium i magnezu jako surowców wyjściowych. Ta postać metalu pozwala zastosować do konsolidacji komponentów typowe technologie metalurgii proszków, głównie prasowania na gorąco mieszanin proszków, zwykle z udziałem fazy ciekłej. Przykłady wyników takich badań można m.in. znaleźć dla kompozytów aluminiowych w pracy [18], a dla magnezowych w pracach [27, 28]. Podstawowa różnica w porównaniu z technologiami odlewniczymi, oprócz dodatkowych problemów z samozapłonem proszków, związana jest z obecnością na ich powierzchni cienkich warstw tlenkowych, odpowiednio Al_2O_3 i MgO . Warstwy te utrudniają dyfuzyjne tworzenie połączenia osnowa–zbrojenie i podczas przygotowania mieszanin i prasowania następuje ich częściowe ścieranie z powierzchni proszków i dalsze rozdrabnianie. w efekcie osnowa kompozytu wzbogacona zostaje w tlenki o różnej morfologii, a część z nich pozostaje na granicy rozdziału. w przypadku wprowadzania proszku metalu do komórek pian otwarokomórkowych metodą zagęszczania wibracyjnego, co stanowi etap wstępny konsolidacji komponentów [54], oprócz rozdrobnionych tlenków o zwartej budowie tworzą się tlenki płatkowe. Powstają one w wyniku mikroskrawania na ostrych krawędziach okien komórek i przemieszczają się do dolnej strefy piany. Obecność tlenku na powierzchni proszku magnezu i ślady takiego oddziaływania proszku metalu ze zbrojeniem ilustruje rysunek 10.9.



Rys. 10.9. Mikrofotografie SEM proszku Mg po procesie zagęszczania wibracyjnego w pianie węglowej (a), powierzchnia pojedynczej cząstki Mg z warstwą tlenku (od góry) i mikrobrzdami (od dołu) (b) [59]

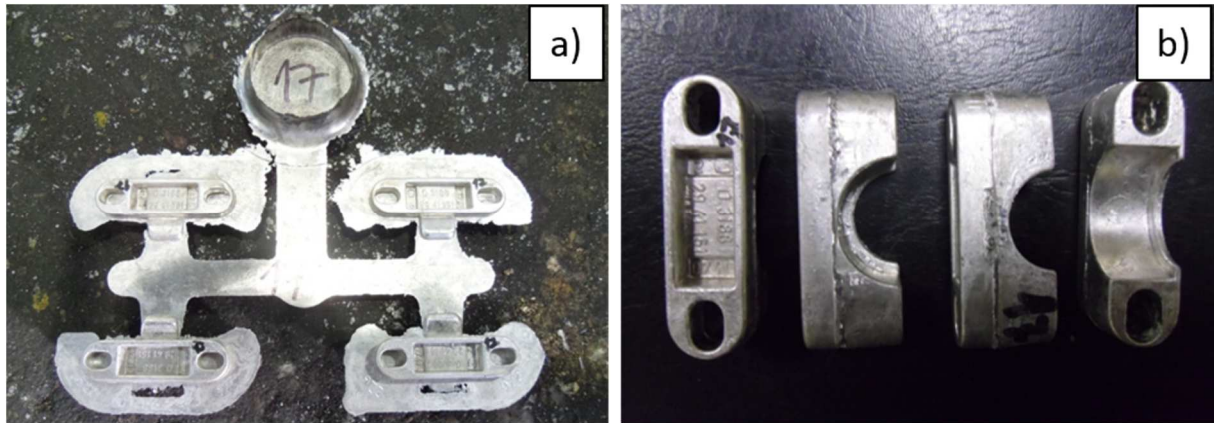
Należy podkreślić, że efekty oddziaływania metal–zbrojenie w kompozytach wytwarzanych z udziałem proszku metalu wynikające z uwarunkowań termodynamicznych tworzenia się nowych faz są podobne jak w kompozytach odlewniczych. Powierzchnia rozdziału ma charakter tlenkowy i krystalizacji fazy ciekłej towarzyszy gromadzenie faz międzymetalicznych przy granicy rozdziału osnowa–zbrojenie, jak i możliwe jest komórkowe rozmieszczenie zbrojenia. Struktura komórkowa w kompozytach otrzymywanych metodami metalurgii proszków może być zarówno wynikiem krystalizacji fazy ciekłej jak i, co jest częściej spotykane, dużej różnicy wielkości pomiędzy ziarnami proszku metalu a proszku zbrojenia. Natomiast intensywność dyfuzji w tych technologiach jest mniejsza, gdyż procesy prowadzone są z zasady w niższej temperaturze.

10.6. Podsumowanie

Prace poświęcone charakterystyce zjawisk na granicy rozdziału osnowa–zbrojenie w kompozytach z osnową aluminiową i magnezową, prowadzone na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej przez kilka ostatnich dziesięcioleci i finansowane ze środków publicznych, dotyczyły weryfikacji różnych koncepcji modyfikacji zarówno składu chemicznego osnowy jak i postaci, składu fazowego i stanu powierzchni faz zbrojących oraz warunków ich konsolidacji. Wymagały wytworzenia własnych materiałów badawczych i opracowania procedur ich charakterystyki. Wygenerowały liczne publikacje o charakterze poznawczym, z których część wymieniono w bibliografii, a także złożyły się na awanse naukowe ich autorów.

Natomiast wiedza uzyskana na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, w tym prowadzonych w warunkach przemysłowych, pozwoliła opracować autorskie technologie wytwarzania nowych kompozytowych półproduktów i produktów. Część z nich objętych jest ochroną w postaci patentów udzielonych lub oczekujących na udzielenie w Urzędzie Patentowym RP. Opracowania technologiczne dotyczące wytwarzania półproduktów węglowych obejmują cząstki węgla szklistego, piany węglowe, granule izometrycznie rozmieszczonych włókien węglowych krótkich [10, 13, 48]. Te komponenty znalazły się w zaproponowanych rozwiązaniach technologicznych umożliwiającym wytworzenie z zawiesin kompozytowych stopy magnezu–włókna węglowe krótkie i stopy magnezu–cząstki węgla szklistego półproduktów w postaci wlewków do otrzymywania kompozytowych zawiesin

wtórnych oraz wyrobów w postaci odlewów grawitacyjnych [52, 60, 61] i precyzyjnych małowymiarowych odlewów ciśnieniowych [52, 62, 63]. Przykłady takich elementów z kompozytów odlewanych z zawieszin pokazano na rysunkach 10.10 i 10.11.



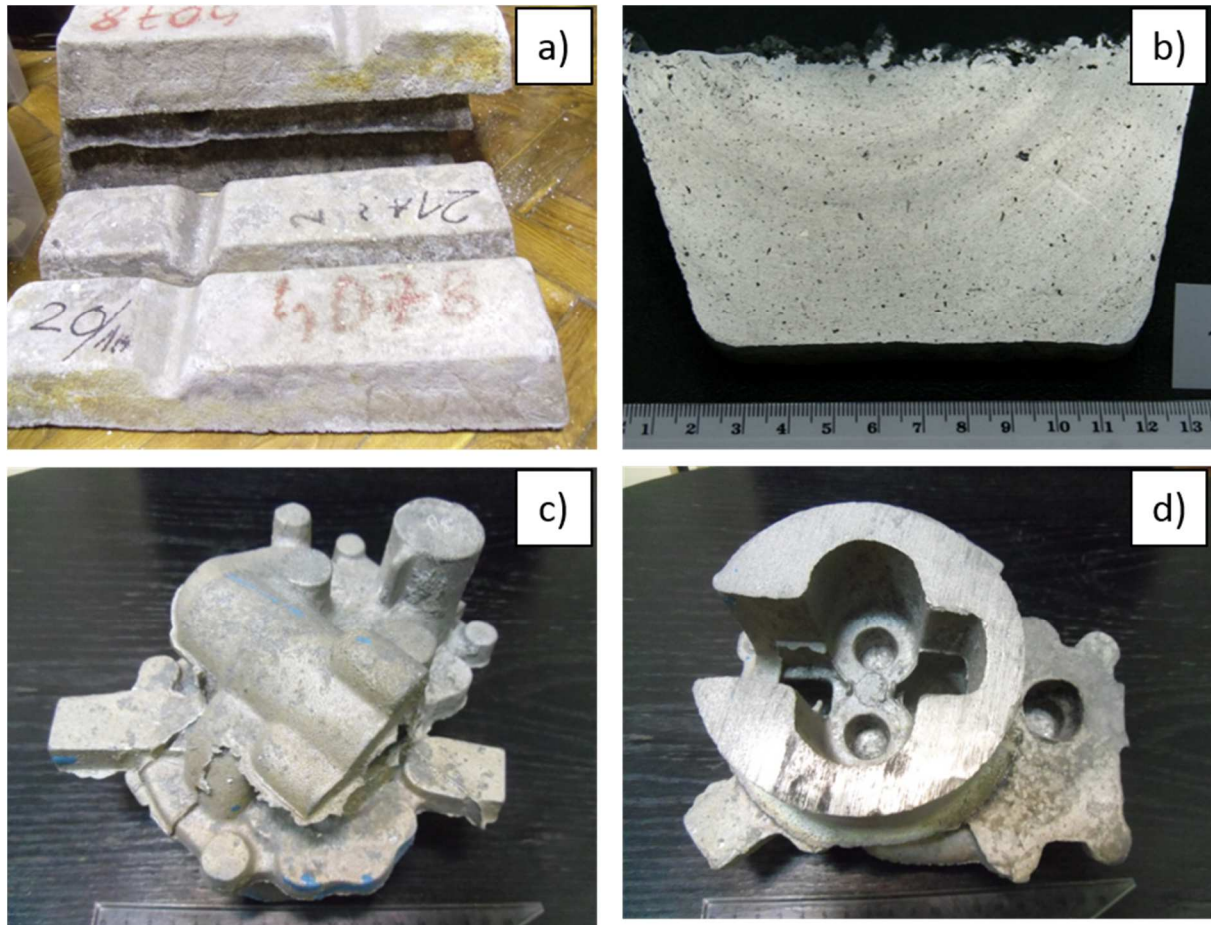
Rys. 10.10. Makrofotografie odlewów ciśnieniowych wykonanych z kompozytu stop Mg-C: po wyjęciu z maszyny odlewniczej (a), po wykrojeniu (b) [26]

Ponadto wykazano, że otrzymane wlewki kompozytowe magnez-włókna węglowe krótkie i magnez-cząstki węgla szklistego można przerabiać plastycznie metodą wyciskania na gorąco oraz wyciskania na zimno KOBÓ [64, 65]. Aktualnie prowadzone są również prace nad wytwarzaniem kompozytów, w których fazę zbrojącą stanowią piany otwartokomórkowe. Dotyczą one kompozytów aluminiowych z pianami Al_2O_3 [66-69] wytwarzanych metodą odlewania odśrodkowego oraz magnezowych z pianami z węgla szklistego. Dla tych ostatnich zaproponowano dwa rozwiązania technologiczne – jednym jest ich infiltracja ciśnieniowa [55, 56, 58], a drugim zagęszczanie wibracyjne połączone z prasowaniem na gorąco [54, 58].

Badania zjawisk fizykochemicznych w kompozytach aluminiowych i magnezowych, w tym związanych z oddziaływaniem metal-faza zbrojąca, wskazują że ze względu na złożoność tych zjawisk kompozyty na osnowie metali lekkich nie mogą być materiałami wytwarzanymi i przetwarzanymi na tak dużą skalę, jak komercyjne stopy stanowiące często ich osnowę. Równocześnie wykazano, że po uwzględnieniu wymogów technicznych i zachowaniu precyzyjnych parametrów procesu, można wytwarzać wyroby kompozytowe w warunkach przemysłowych i szczególnie do tego celu predestynowane są mniejsze specjalistyczne zakłady metalurgiczne.

Dotyczy to przede wszystkim technologii zawieszinowych i infiltracji, które mogą być z powodzeniem zrealizowane w istniejących odlewniach, odpowiednio wyposażonych. Również technologie metalurgii proszków, które z natury generują

więcej ograniczeń i wymagań, mogą być wykorzystane do wytwarzania małych elementów o niezbyt skomplikowanym kształcie, ale większym udziale faz zbrojących.



Rys. 10.11. Makrofotografie wytworzonego w warunkach przemysłowych kompozytu stop Mg-C: wlewki kompozytowe przeznaczone do przetopu i otrzymywania zawiesiny wtórnej (a i b) oraz odlewy grawitacyjne (c i d) [26]

Bibliografia

1. Hyla I.: Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych, PWN 1978
2. Hyla I., Myalski J., Śleziona J.: Kompozyty, Ćwiczenia laboratoryjne, Wyd. Politechniki Śląskiej skrypt nr 1256, 1986
3. Śleziona J.: Optymalizacja parametrów technologii otrzymywania kompozytu silumin AK11–drut H25N2052 przeznaczonego do pracy w podwyższonej temperaturze z uwzględnieniem mechanizmu oddziaływania komponentów na granicy faz, rozprawa doktorska, promotor Hyla I, Politechnika Śląska.1980

4. Myalski J.: Wpływ parametrów technologicznych na wytrzymałość zmęczeniową kompozytów z osnową metaliczną, rozprawa doktorska, promotor Hyla I, Politechnika Śląska, 1987
5. Olszówka-Myalska A.: Rola węgliku tytanu i azotku tytanu jako międzywarstw w kompozycie włókna węglowe-stop aluminium, rozprawa doktorska, promotor Hyla I, Politechnika Śląska, 1988
6. Śleziona J.: Kształtowanie właściwości kompozytów stop Al–cząstki ceramiczne wytwarzanych metodami odlewniczymi, monografia habilitacyjna, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 1994
7. Dolata-Grosz A.: Kształtowanie struktury kompozytów Al–cząstki ceramiczne w procesie odlewania odśrodkowego, rozprawa doktorska, promotor Śleziona J., Politechnika Śląska 2002
8. Patent P-1611222 pt.: Sposób wytwarzania kompozytu o osnowie z aluminium, lub jego stopów zbrojonych cząstkami, 1993, Myalski J., Hyla I., Śleziona J.
9. Wieczorek J.: Właściwości trybologiczne warstw kompozytowych w odlewach z kompozytu AK12 - cząstki ceramiczne, rozprawa doktorska, promotor Śleziona J., Politechnika Śląska, 2003
10. Patent P-294493 pt.: Sposób wytwarzania węgla szklistego, 1995, Myalski J., Hyla I., Śleziona J.
11. Patent P-169845 pt.: Sposób wytwarzania materiału ciernego na okładziny hamulcowe i sprzęgłowe, Myalski J., Hyla I., Śleziona J., Węgrzyniak S., Kotlarska-Krysiak G., Wydrzysek J., Bielecka M.
12. Patent P-348 212 pt: Sposób wytwarzania kompozytowego materiału ciernego na osnowie aluminiowej, 2002, Myalski J., Śleziona J., Posmyk A.
13. Zgłoszenie P-416930 pt.: Sposób otrzymywania otwartokomórkowych pianek węglkowych, 2016, Myalski J., Olszówka-Myalska A., Hekner B.
14. Myalski J.: Kształtowanie właściwości tribologicznych kompozytów zawierających węgiel szklisty, monografia habilitacyjna, Wydaw. Politechniki Śląskiej, 2011
15. Hekner B.: Właściwości tribologiczne heterofazowych kompozytów aluminium–ceramika, modyfikowanych komponentami węglowymi, rozprawa doktorska, promotor Myalski J., Politechnika Śląska, 2018
16. Posmyk A., Myalski J.: Composites including foam inserts designed for combustion engine cylinder liners, *Composites Theory and Practice*. 2017 vol. 17 nr 1, s. 25-29

17. Myalski J., Hekner B.: Materiały kompozytowe o osnowie stopu aluminium umacniane pianami ceramicznymi, *Inżynieria Materiałowa*. 36 nr 5, 2015, s. 220-224
18. Olszówka-Myalska A.: Struktura połączenia między osnową aluminiową i cząstkami wzmacniającymi w kompozytach, monografia habilitacyjna, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2004
19. Projekt KBN 7 T08C 001 16, Wpływ fizykochemicznej modyfikacji powierzchni cząstek Al_2O_3 na strukturę powierzchni rozdziału, umocnienie i dekohezję kompozytu cząstki ceramiczne-stop, 1999-2001, kierownik Olszówka-Myalska A.
20. Projekt KBN 4 T08C 007 22, Metody inżynierii powierzchni w kształtowaniu struktury kompozytów z osnowa aluminiową, 2002-2005, kierownik Olszówka-Myalska A.
21. Dercz G., L. Pająk L., Formanek B.: Dispersion analysis of NiAl-TiC- Al_2O_3 composite powder ground in a high-energy attritorial mill, *Journal of Materials Processing and Technologies*. vol. 175 no 1/3, 2006, s. 334-337
22. Grabowski A., Formanek B., Sozańska M., Janicki D., Nowak M.: Laser remelting of Al-Fe-TiO powder composite on aluminium matrix, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* vol. 33 iss. 1, 2009, s. 78-85
23. Dolata-Grosz A., Formanek B., Ślężona J., Wieczorek J.: Al-FeAl-TiAl- Al_2O_3 composite with hybrid reinforcement, *Journal of Materials Processing and Technology*, 2005 vol. 162/163, s. 33-38
24. Projekt badawczy KBN Nr N N507 4689 33, Analiza oddziaływania międzypowierzchniowego stopy magnezu-węgiel w aspekcie możliwości wytwarzania nowych tworzyw konstrukcyjnych, 2007-2010, kierownik Olszówka-Myalska A.
25. Projekt badawczy NCN N 507 2933 39, Rola składników stopowych w kształtowaniu struktury połączenia w kompozytach stopy magnezu-zbrojenie węglowe, (promotorski) 2011-2012, kierownik Olszówka-Myalska A.
26. Projekt badawczo-rozwojowy NCBiR nr N R15-0077-10/2010, Opracowanie założeń technologicznych odlewania ciśnieniowego kompozytu stop magnezu-zbrojenie węglowe, 2010-2014, kierownik Olszówka-Myalska A.
27. Olszówka-Myalska A.: Kompozyty magnezowe. Wybrane zagadnienia technologiczne, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2017

28. Botor-Probierz A.: rozprawa doktorska, Rola składników stopowych w kształtowaniu struktury połączenia w kompozytach stopy magnezu-zbrojenie węglowe, promotor Olszówka-Myalska A., Politechnika Śląska, 2011
29. Wieczorek J., Oleksiak B., Łabaj J., Węcki J., Mańka M.: Silver matrix composites - structure and properties, *Materials Science*, vol. 61 iss. 1, 2016 s. 323-328
30. Patent. nr 227 793. B22D 27/20, C22C 5/06. Politechnika Śląska, Gliwice, Zgłosz. nr 399 943, 2018, 4, Sposób wytworzenia kompozytu, stop srebra - ceramiczne cząstki zbrojące, Wieczorek J., Łabaj J., Blacha L., Lipart J., Oleksiak B., Siwiec G.
31. Smółka G.: Kształtowanie struktury i własności stopu N/Cr/Ti – TiC o składzie zbliżonym do eutektycznego przy wykorzystaniu krystalizacji kierunkowej, rozprawa doktorska, promotor Maciejny A., Politechnika Śląska, 1981
32. Dyzia M.: Otrzymywanie kompozytów o osnowie aluminiowej z wykorzystaniem reaktywnych tlenków żelaza i tytanu, rozprawa doktorska, promotor Śleziona J., Politechnika Śląska, 2003
33. Dyzia M., Śleziona J.: Aluminium matrix composites reinforced with AlN particles formed by in situ reaction, *Archives of Materials Science and Engineering*, Vol. 31, 2008, , s. 17-20
34. Olszówka-Myalska A., Formanek B., Maciejny A., Szopiński K.: Microstructure of sinters produced from Al-Ni-Al₂O₃ composite powders, *EUROMAT'99*, Vol. 12, ed. Müller, WILEY-VCH, Weinheim 2000 s. 94-98
35. Olszówka-Myalska A.: Microstructural study of the aluminium/nickel aluminide interface formed in hot-pressed in situ composite, *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, nr 81 , 2003, s. 333 –335
36. Olszówka-Myalska A.: Microstructure of Nickel Aluminides Formed in Situ in Aluminium Matrix Composites, *Microchimica Acta*, Springer Verlag , 1-4, 2004, s. 133-137
37. Olszówka-Myalska A., Maziarz W.: Microstructural analysis of iron aluminide formed by self-propagating high-temperature synthesis mechanism in aluminium matrix composite, *Journal of Microscopy*, Vol. 224, Part 1, 2006, s.1-3
38. Olszówka-Myalska A., Szala J., Cwajna J.: Characterization of iron aluminides formed in situ in an aluminium matrix composite, *Materials Characterization*, 56, 2006, s. 379-383

39. Olszówka-Myalska A., Maziarz W.: Microstructural analysis of titanium aluminide formed in situ in an aluminium matrix composite, Institute of Physics, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 7 (2010) 012021, s 1-6
40. Olszówka-Myalska A., McDonald S. A., Withers P. J., Myalska H., Moskal G.: Microstructure of in situ Mg metal matrix composites based on silica nanoparticles, Solid State Phenomena Vol. 191, 2012, s. 189-198
41. A. Olszówka-Myalska A.: Tribological Properties of In Situ Composite Obtained From Sintered Mg-Ti-Al Powder Mixture, Solid State Phenomena, Vol. 246, 2016,, s. 163-170, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.246.163
42. Turalska P., Homa M., Brizda G., Sobczak N., Kaban I., Mattern N., Eckert, J.D.: Wetting behavior and reactivity between liquid Gd and ZrO₂ substrate, Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, Volume 53, Issue 3, 2017, s. 285-293
43. Olszówka-Myalska A., Myalski J., Botor-Probierz A.: Microstructural Characteristics of an AZ91 Matrix-Glassy Carbon Particle Composite, Advanced Engineering Materials, 12, No. 7, 2010, s. 609-616
44. Olszówka-Myalska A., Botor-Probierz A.: Studies of the AZ91 magnesium alloy/SiO₂ coated carbon fibers composite microstructure, Institute of Physics, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 7, 2010, 012022, s. 1-9
45. Olszówka-Myalska A.: Impact of Diffusion Process on the Interface Microstructure in AZ91 Magnesium Matrix Composites Reinforced with TiN Nanolayer Modified Carbon Fibres, Defect and Diffusion Forum Vols. 312-315, 2011, s. 589-594
46. Olszówka-Myalska A., Botor-Probierz A.: Effect of TiN nano-coating on the interface microstructure of carbon fibres-AZ91 alloy composite, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 32, 2012, 012019 doi:10.1088/1757-899X/32/1/012019
47. Olszówka Myalska A.: Interface of Al-(Al₂O₃)_p Composite Modified with Nickel, Microchimica Acta, Springer Verlag, 139, 2002, s.119-123
48. Patent P-229765, Sposób wytwarzania granul z rozseparowanych włókien węglowych krótkich rozmieszczonych izometrycznie przeznaczonych do aplikacji w kompozytach z osnową metalową, 2018, Olszówka-Myalska A., Myalski J., Hetmańczyk M.
49. Godzierz M., Olszówka-Myalska A. Wrześniowski P.: The interaction characteristics of liquid magnesium alloys with open-celled glassy carbon foams, Inżynieria Materiałowa/Materials Engineering, 222, 2018, s. 61-68

50. Olszówka-Myalska A.: The influence of remelting parameters on Mg alloy/glassy carbon suspension stability, *Composites Theory and Practice*, 14:2 (2014) 96-100
51. Olszówka-Myalska A., Some Physicochemical Phenomena Observed During Fabrication of Mg-C Cast Composites, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol.25 (2016), s. 3091-3097
52. Olszówka-Myalska A., Myalski J., J Chrapoński J.: Influence of casting procedure on microstructure and properties of Mg alloy–glassy carbon particle composite *International Journal of Materials Research (formerly Z. Metallkd.)*106, 7; 2015, s. 741 – 749
53. Olszówka-Myalska A., Chrapoński J.: Study of interaction between liquid magnesium alloy and glassy carbon particles *Solid State Phenomena* Vol. 227, 2015, s. 178-181
54. Olszówka-Myalska A., Myalski J., Godzierz M., Wrześniowski P.: Magnesium matrix composite with open-celled carbon foams obtained by powder metallurgy method, *Archives of Metallurgy and Materials Science*. 63 2, 2018, s. 825-831
55. Godzierz M., Olszówka-Myalska A.: Microstructural corrosion effects on carbon foam-AZ31 magnesium matrix composite surface, *Composites Theory and Practice*, 18: 3, 2018, s. 133-139
56. Olszówka-Myalska A., Godzierz M., Wrześniowski P.: Influence of matrix composition on pressure infiltration of glassy carbon foam, 73th World Foundry Congress “Creative Foundry”, Kraków 2018, s. 259-260
57. Zgłoszenie P.422243 z dn. 17.07.2017, Sposób wytwarzania elementów magnezowych zawierających wkładki z pian węglowych, Olszówka-Myalska A., Myalski J., Godzierz M., Hekner B.
58. Zgłoszenie P.422259 z dn. 18.07.2017, Sposób wytwarzania kompozytów magnezowych z pianami węglowymi, Olszówka-Myalska A., Myalski J., Godzierz M. Godzierz M., rozprawa doktorska w przygotowaniu, Możliwości kształtowania mikrostruktury kompozytów piana węglowa–magnez, data wszczęcia 11.07.2017r, promotor Olszówka-Myalska A., Politechnika Śląska
59. Olszówka-Myalska A., Myalski J.: Applying stir casting method for Mg alloy – short carbon fiber composite processing, *Composites Theory and Practice* 14: 2, 2014, s. 81-85
60. Patent P-226651 pt.: Sposób wytwarzania kompozytu z osnową ze stopów magnezu i zdyspergowanymi komponentami węglowymi, 2013, Olszówka-Myalska A., Myalski J., Kiełbus A., Hetmańczyk M.

61. Olszówka-Myalska A., Myalski J., K. Wrzała K.: Fabrication of magnesium matrix composite with glassy carbon particles by pressure die casting, *Composites Theory and Practice*, 14:2,2014, s. 101-105
62. Patent P-222 748 pt.: Sposób wytwarzania odlewanych ciśnieniowo wyrobów z kompozytu z osnową z magnezu lub stopów magnezu, 2013, Olszówka-Myalska A., Myalski J., Hetmańczyk M.
63. Zgłoszenie P.416644 z dn. 25.03.2016, Sposób wytwarzania kompozytu magnezowego z włóknami węglowymi z submikro lub nanoziarnistą osnową magnezową, Olszówka-Myalska A., Kuc D., Myalski J., Bochniak T.
64. Zgłoszenie P.416645 z dn. 25.03.2016, Sposób wytwarzania kompozytu magnezowego z cząstkami węgla szklistego z submikro lub nanoziarnistą osnową, Olszówka-Myalska A., Kuc D., Myalski J., Bochniak T.
65. Boczkowska A., Chabera P., Dolata A.J., Dyzia M., Oziębło A.: Porous Ceramic-Metal Composites Obtained by Infiltration Methods, *Metalurgija*, 2013, 52, s.345–348
66. Dolata A.J.: Centrifugal castings locally reinforced with porous Al₂O₃ preform. *Archives of Metallurgy and Materials Science*, 59, 2014, s.345–348
67. Dolata A.J.: Fabrication and Structure Characterization of Alumina-Aluminum Interpenetrating Phase Composites, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, 2016, s. 3098–3106
68. Dolata A.J.: Tribological properties of AlSi12-Al₂O₃ interpenetrating composite layers in comparison with unreinforced matrix alloy, *Materials*, vol. 10 iss. 9, 2017, s. 1-10

List of figures

Fig. 10.1. View of AK11 alloy on graphite tablet (1) at different temperature, and graphite tablets coated with TiC nanolayer (2) and TiN nanolayer (3), high temperature microscope [5]

Fig. 10.2. SEM micrographs of surface of different reinforcement type: SiC particles (a), glassy carbon particles (b), 3D preform formed by short carbon fibers (c), open-celled carbon foam (d)

Fig. 10.3. SEM micrographs of nanostructural coatings deposited on carbon fibers by different methods: TiC by RCVD (a), TiN by fibers CVD(b), HfC by CVD (c), SiO₂ by sol-gel [24]

Fig. 10.4. View of carbon fibers bundle modified with n-TiC and wetted with AK11 alloy in high temperature microscope (a) and after cooling (b) [5]

Fig. 10.5. Macrographs of carbon foam– pure magnesium system (a) and carbon foam– RZ5 magnesium alloy (b) after annealing at temperature of 700°C in argon atmosphere [49]

Fig. 10.6. Effects of reinforcement macrosegregation in composite suspension dependent on the components density: II-zones – sedimentation (a), II- zones – flotation (b), III-zones (c)

Fig. 10.7. SEM micrographs of glassy carbon particles extracted from magnesium alloy matrix, surface coated with thin compacted oxide layer and irregular intermetallic phases [52]

Fig. 10.8. Scheme of microstructure formation in metal matrix composites with dispersed ceramic reinforcement

Fig. 10.9. SEM micrographs of Mg powder after vibratory compaction (a), surface of single particle with oxide layer (top) and microgrooves (down) (b) [59]

Fig. 10.10. Macrographs of Mg alloy–C composite fabricated in industrial conditions: composite ingots intended for remelting and secondary suspension fabrication (a and b) and gravity casts (c and d) [26]

Fig. 10.11. Macrographs of Mg alloy–C composite elements obtained by die pressure casting: after removing from casting machine (a), after punching (b) [26]

Marian NOWAK¹

Rozdział 11

FIZYKA I NANOTECHNOLOGIA

11.1. Wstęp

Od zawsze jedną z podstaw wykształcenia inżynierów była fizyka. Równocześnie rozwój tej żywej dyscypliny otwierał nowe perspektywy dla nauk technicznych, w tym także dla inżynierii materiałowej. Przykładem może być nanotechnologia bazująca na osiągnięciach w badaniach podstawowych z zakresu mechaniki kwantowej i własności nanoobjektów. Kolejnym etapem takich prac jest opracowanie technologii i wytwarzanie funkcjonalnych elementów zaspokajających wybrane potrzeby społeczeństwa. Ten naturalny proces zdobywania wiedzy, odkrywania nowych własności materiałów, a przede wszystkim nabywania umiejętności kształtowania tychże własności dla stworzenia praktycznych aplikacji miał i ma nadal miejsce na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w Katowicach.

11.2. Historia jednostki prowadzącej badania z fizyki w ośrodku Politechniki Śląskiej w Katowicach

Z chwilą powstania w Katowicach Wydziału Metalurgii w 1969 roku została tam zlokalizowana część Katedry Fizyki Technicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Zadaniem jej pracowników było zorganizowanie laboratorium z fizyki dla studentów nowo powstałego Wydziału. Oprócz tego, pracownicy ci zaczęli tworzyć swój warsztat naukowo-badawczy bazujący na współpracy z Wydziałem Metalurgii, później przekształconym w Wydział Metalurgii i Inżynierii Materiałowej. Gdy w roku 1971 Katedra Fizyki Technicznej została przekształcona w Instytut Fizyki, doc. dr hab.

¹ Instytutu Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktyczne

Bolesław Wysłocki zorganizował w Katowicach Zespół Fizyki Ciała Stałego, którego działalność naukowa była skoncentrowana na badaniach własności magnetycznych ciał stałych.

Po przeniesieniu się doc. dra hab. B. Wysłockiego na Politechnikę Częstochowską, w roku 1976 kierownictwo Zespołu Fizyki Ciała Stałego przejął doc. dr hab. inż. Andrzej Zastawny. w kolejnych latach ukończyli swoje prace doktorskie pracownicy tego Zespołu: J. Białoń (1979), K. Kobylańska-Szkaradek (1984), E. Kwaśniewicz (1984) oraz E. Berdowska (1984), a w roku 1984 kierownik Zakładu uzyskał tytuł naukowy profesora. w tym samym roku, wskutek zmian organizacyjnych w Politechnice Śląskiej Zespół w Katowicach przestał istnieć, a prof. dr hab. inż. A. Zastawny objął kierownictwo nowo powstałego Zakładu Zastosowań Radioizotopów w Gliwicach, do którego zostali włączeni pracownicy Instytutu Fizyki pracujący w Katowicach.

W 1990 roku powstał pod kierownictwem doc. dra hab. inż. Mariana Nowaka Zakład Fizyki Ciała Stałego (ZFCS) Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej w Katowicach. w związku z dekapitalizacją istniejącej bazy laboratoryjnej w pierwszej kolejności pracownicy Zakładu zmodernizowali i znacznie poszerzyli laboratoria dydaktyczne dla studentów. Opublikowali też skrypty zarówno do ćwiczeń laboratoryjnych, jak i do ćwiczeń rachunkowych oraz wykładów prowadzonych w Katowicach. Równolegle tworzone były pracownie naukowe wykorzystywane również jako pracownie specjalistyczne dla studentów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, a następnie Wydziału Inżynierii Materiałowej, Metalurgii, Transportu oraz Organizacji i Zarządzania studiujących w Katowicach oraz dla studentów fizyki technicznej oraz elektroniki i telekomunikacji Wydziału Matematyczno-Fizycznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Pracownicy ZFCS zorganizowali również laboratoria dydaktyczne z fizyki dla studentów Wydziałów Transportu oraz Inżynierii Materiałowej i Metalurgii w Tychach (dr Ewa Wilk, dr Anna Starczewska i dr inż. Piotr Duka) oraz w Bytomiu (dr Barbara Solecka). Zajęcia w pierwszym z tych ośrodków były prowadzone w latach 2001-2015, a w drugim w latach 2003-2013. Modernizując zajęcia dydaktyczne, dr inż. Piotr Duka wykorzystał oprogramowanie Mathematica w nauczaniu fizyki studentów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, a także Wydziału Matematyczno-Fizycznego i następnie Matematyki-Stosowanej.

Laboratoria ZFCS wykorzystywali również studenci kierunków fizyka techniczna oraz elektronika i telekomunikacja Wydziału Matematyczno-Fizycznego Politechniki Śląskiej studiujący według indywidualnego programu studiów. Laboratoria te służyły

także dyplomantom i magistrantom tych kierunków studiów oraz kierunku inżynieria materiałowa Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii.

Pracownicy ZFCS od początku istnienia Zakładu pracowali z młodzieżą szkół średnich województwa śląskiego. Prowadzili wykłady, pokazy eksperymentalne a także ćwiczenia laboratoryjne i rachunkowe dla uczniów wielu szkół średnich oraz członków Pracowni Fizycznej Pałacu Młodzieży w Katowicach. w szczególności dr inż. Joachim Gmyrek aktywnie zapisał się w działalności tej ostatniej instytucji.

Początkowo w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego prowadzone prace naukowe koncentrowały się na badaniach własności optycznych, fotoelektrycznych i fotomagnetoelektrycznych półprzewodników. w wyniku tych prac opublikowano wiele artykułów w czasopiśmie międzynarodowych, a pracownicy Zakładu uzyskali stopnie naukowe doktorów nauk fizycznych: Janusz Jaglarz (1996), Andrzej Grabowski (1997), Barbara Solecka (1998), Mirosława Kępińska (1999), Anna Starczewska (2000), Maria Szałajko (2004), Anna Michalewicz (2005) oraz Bartłomiej Toroń (2014). w wyniku współpracy naukowej w badaniach półprzewodników w roku 1996 pracownicy ZFCS (J. Jaglarz, A. Grabowski, M. Kępińska i B. Solecka) odbyli kilkumiesięczne staże w Instytutach Fizyki Uniwersytetów w Bari oraz w Camerino we Włoszech.

W roku 1999 kierownik Zakładu uzyskał tytuł naukowy profesora. w roku 1995 do Zakładu przeszedł doc. dr hab. Jan Cisowski z Zakładu Fizyki Ciała Stałego PAN w Zabrze. Jego działalność naukowa koncentrowała się na badaniach własności półprzewodników półmagnetycznych poszerzając tym samym tematykę badawczą Zakładu. Oprócz licznych publikacji efektem tych prac była rozprawa doktorska Joanny Bartkowskiej (2002). Po uzyskaniu tytułu naukowego profesora w 2002 roku prof. dr hab. J. Cisowski przeniósł się do Instytutu Fizyki Politechniki Krakowskiej.

W latach 1996-1997 do Zakładu Fizyki Ciała Stałego, z racji zajęć dydaktycznych prowadzonych w Katowicach, należał dr hab. Edward Kwaśniewicz owocnie pracujący naukowo w dziedzinie fizyki jądrowej. w roku 1997 przeniósł się on do Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach.

Oprócz badań półprzewodników w ZFCS prowadzono badania nad laserową obróbką materiałów. Efektem tych prac były publikacje oraz monografie habilitacyjne pracowników Zakładu. Krystyna Kobyłańska-Szkaradek uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego w 2005 r. na podstawie monografii „Wpływ przetapiania laserowego na strukturę i własności powłok ceramicznych $ZrO_2-Y_2O_3$ jako barier cieplnych”. Andrzej Grabowski stopień naukowy doktora habilitowanego otrzymał

w 2014 r. na podstawie rozprawy habilitacyjnej p.t. „Oddziaływanie wiązki laserowej z kompozytami silumin – cząstki SiC”.

W roku 2010, w wyniku współpracy z ZFCS nad wykorzystaniem promieniowania emitowanego przez łuk elektryczny do monitorowania procesu spawania, Marek St. Węglowski, pracownik Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach, uzyskał pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. M. Nowaka stopień naukowy doktora w AGH w Krakowie.

Od roku 2002 w Zakładzie rozpoczęto prace technologiczne nad otrzymywaniem i badaniem własności jodosiarczku antymonu (SbSI), będącego ferroelektrycznym półprzewodnikiem. w wyniku tych prac w roku 2004 Andrzej Kidawa pracujący naukowo jako wolontariusz w ZFCS uzyskał stopień naukowy doktora nauk fizycznych. Kontynuując te prace pod kierunkiem prof. dr hab. inż. M. Nowaka opracowano sonochemiczną technologię wytwarzania nanomateriałów oraz prowadzono prace w dziedzinie badań i zastosowań nanomateriałów. Efektem tych prac były uzyskane patenty, publikacje w liczących się czasopismach naukowych oraz dysertacje naukowe, w wyniku których stopnie doktora nauk fizycznych uzyskali: Piotr Szperlich (2006), Beata Kauch (2006), Andrzej Nowrot (2010), Łukasz Bober (2011), Michalina Kotyczka-Morańska (2011), Marcin Jesionek (2011) oraz Krystian Mistewicz (2015).

Efektom badań półprzewodników oraz nanomateriałów są także monografie habilitacyjne pracowników Zakładu. Mirosława Kępińska uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego nauk fizycznych w 2017 r. na podstawie monografii „Spektrogoniometria optyczna w badaniach materiałów”. Anna Starczewska stopień naukowy doktora habilitowanego nauk fizycznych otrzymała w 2018 r. na podstawie rozprawy habilitacyjnej p.t. „Kryształy fotoniczne o strukturach opalu i opalu odwrotnego. Metody wytwarzania i własności optyczne”.

Prace prowadzone w ZFCS były dofinansowywane w ramach licznych grantów m.in. Komitetu Badań Naukowych, Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Narodowego Centrum Nauki oraz Politechniki Śląskiej.

W roku 2014 powstało Laboratorium Nanotechnologii Sonochemicznych (LabSoN), które jest jednym z Centrów Kompetencji wchodzących w skład Autostrady Technologii i Innowacji (IATI). w skład tego laboratorium wchodzi następujący pracownicy ZFCS:

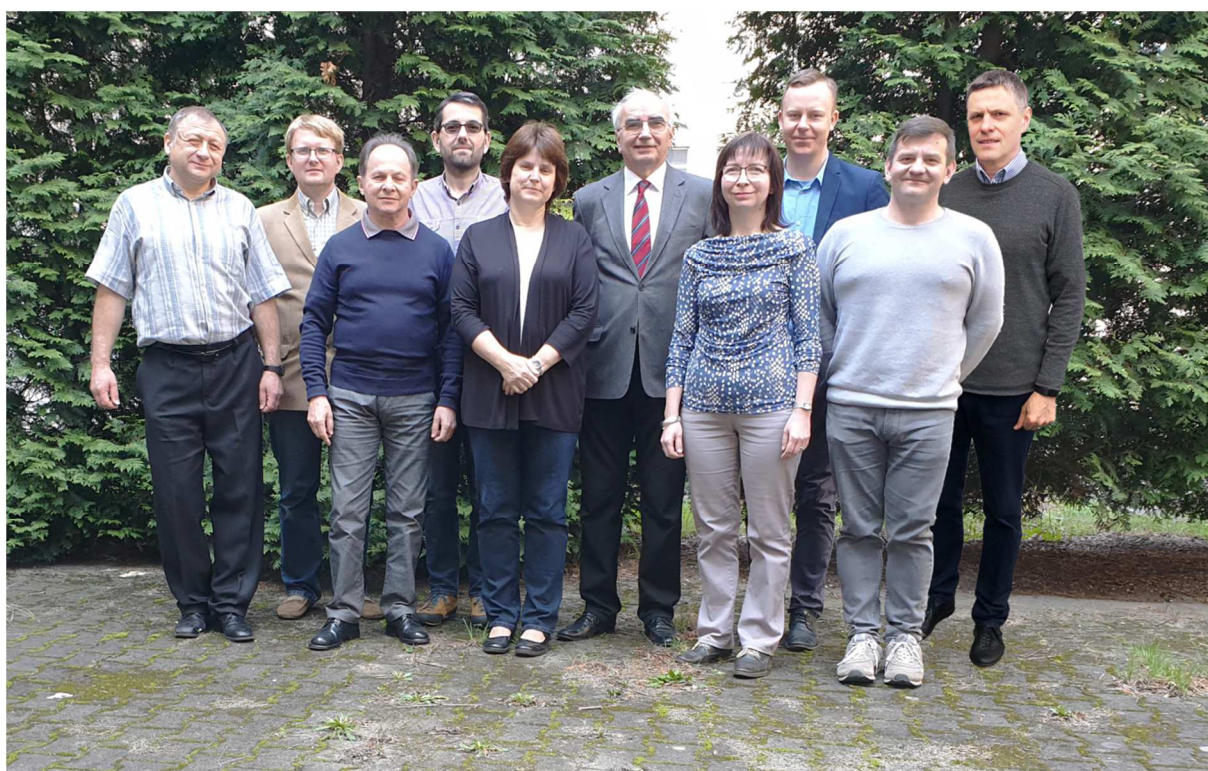
- prof. dr hab. inż. Marian Nowak - kierownik,
- dr hab. Mirosława Kępińska, prof. Pol. Śl.,
- dr hab. Anna Starczewska, prof. Pol. Śl.,

- dr inż. Piotr Duka,
- dr Marcin Jesionek,
- dr inż. Krystian Mistewicz,
- dr inż. Piotr Szperlich,
- dr inż. Bartłomiej Toroń.

Do Zakładu Fizyki Ciała Stałego należą jeszcze:

- dr hab. Andrzej Grabowski, prof. Pol. Śl.,
- Paweł Soleckio.

Najdłużej, bo od 1972 r. do 2019 r., w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej w Katowicach pracował mgr inż. R. Curyło opiekujący się pracownią fizyczną.



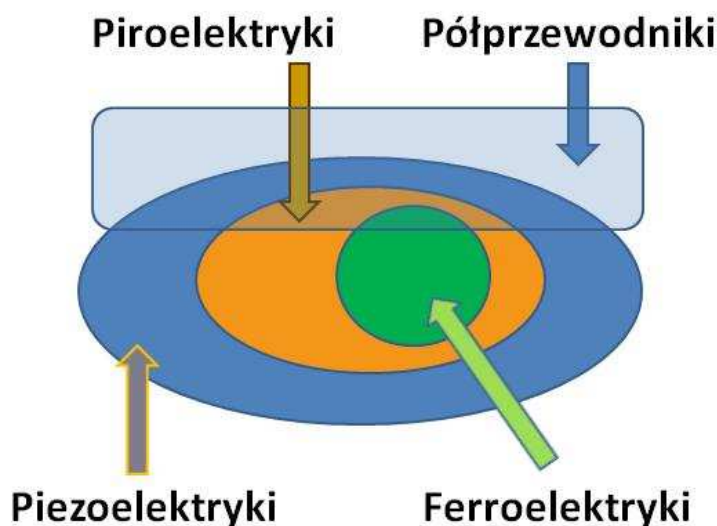
Rys. 11.1. Pracownicy Zakładu Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktycznego Politechniki Śląskiej (rok 2019)

11.3. Nanotechnologia w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki

Pracownicy ZFCS wyspecjalizowali się w wytwarzaniu, badaniu własności oraz praktycznych zastosowaniach nanomateriałów $A^V B^VI C^{VII}$ utworzonych przez pierwiastki z grup 15, 16 i 17. Najdokładniej zbadanym związkiem typu $A^V B^VI C^{VII}$ (gdzie np. $A=Bi, Sb, As, B=Se, S, Te, C=Br, I, Cl$) jest jodosiarczek antymonu ($SbSI$). Materiał ten posiada interesujące własności będąc ferroelektrykiem (o temperaturze

Curie $T_c=292(1)$ K), a tym samym piroelektrykiem i piezoelektrykiem (Rys. 11.2). Posiada on jedne z największych wartości współczynników piroelektrycznego ($\gamma_{333}=0.06$ C/(m²K)) i pirooptycznego ($dn/dT=7.5 \cdot 10^{-3}$ K⁻¹). Jego współczynniki piezoelektryczny ($d_{333}=7(2) \cdot 10^{-9}$ m/V) oraz elektrostrykcji ($Q_{3333}=4.6(1) \cdot 10^{-13}$ m²/V²) również osiągają jedne z największych wartości, czego efektem jest 87 % wzajemna konwersja za pomocą SbSI pomiędzy energiami mechaniczną i elektryczną.

Równocześnie SbSI jest półprzewodnikiem o przerwie energetycznej około 1.83(3) eV, co sprawia iż oświetlenie go fotonami o odpowiedniej energii wpływa nie tylko na jego własności jako wspomnianego ferroelektryka, piroelektryka i piezoelektryka, lecz również powoduje m.in. wzrost przewodnictwa elektrycznego i własności fotokatalityczne. Wszystkie te własności predysponują SbSI, jak również inne materiały z jego grupy do licznych zastosowań praktycznych.



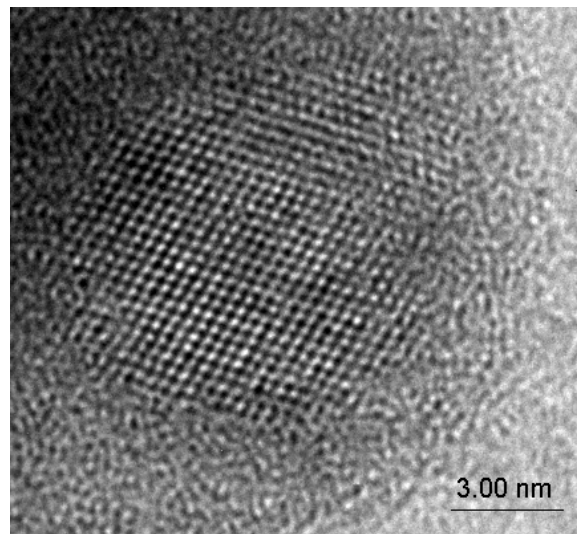
Rys. 11.2. Rodzaje nanomateriałów wytwarzanych w laboratorium LabSoN

W Laboratorium Nanotechnologii Sonochemicznych LabSoN wytwarza się następujące rodzaje nanomateriałów:

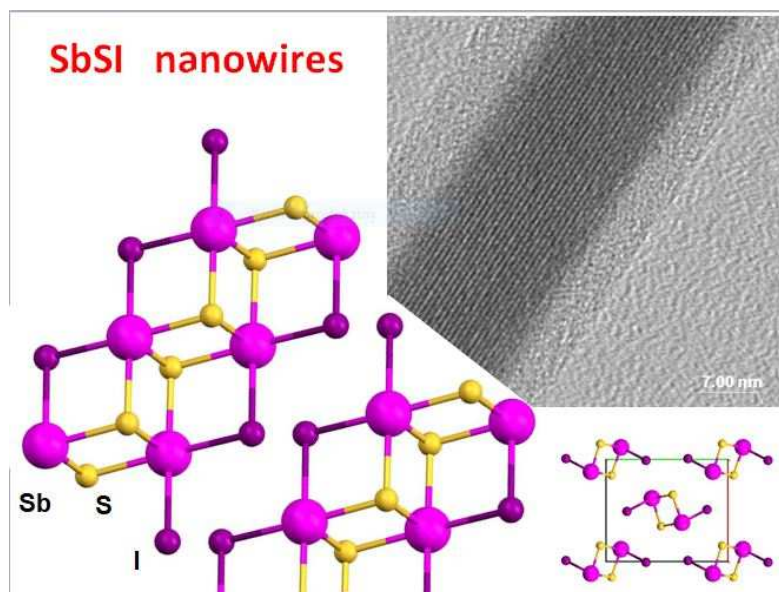
- nanokropki (np. SbSI, Rys. 11.3),
- nanodruty (np. SbSI, SbSeI, SbS_{1-x}Se_xI, Rys. 11.4),
- nanodruty w nanorurkach węglowych (np. SbSI@CNT, SbSeI@CNT, Rys. 11.5),
- warstwy zorientowanych nanodrutów (np. SbSI, Rys. 11.6),
- kryształy foniczne, (np. opale wypełnione SbSI oraz opale odwrotne Sb-S-I, Rys. 11.7).

Nanoprodukty LabSoN służą jako składniki materiałów kompozytowych, które są wytwarzane w ZFCS (np. nanodruty SbSI/guma silikonowa, nanodruty SbSI/celuloza), jak i wytwarzanych we współpracy z innymi Instytutami. Takimi materiałami są np.:

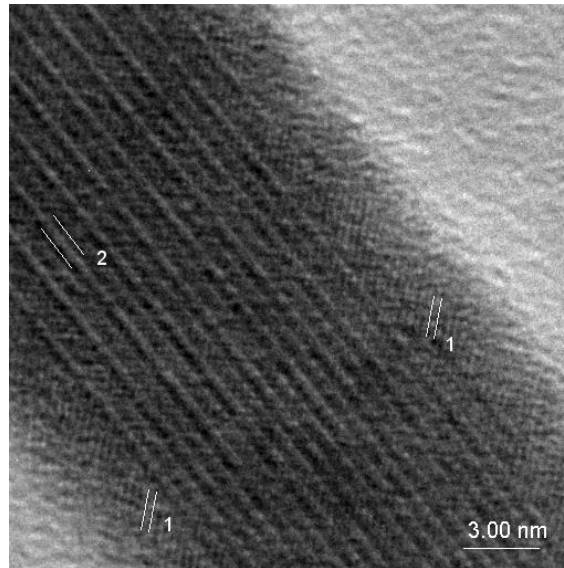
- polimerowe włókna i maty kompozytowe PAN/SbSI lub PVP/SbSI wywarzone metodą elektroprzędzenia przez pracowników Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej,
- kompozytowe włókna wytwarzane metodą „na mokro” przez pracowników Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej oraz Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej,
- laminaty zawierające nanodrutu SbSI w osnowie żywic utwardzalnych wytwarzane przez pracowników Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej.



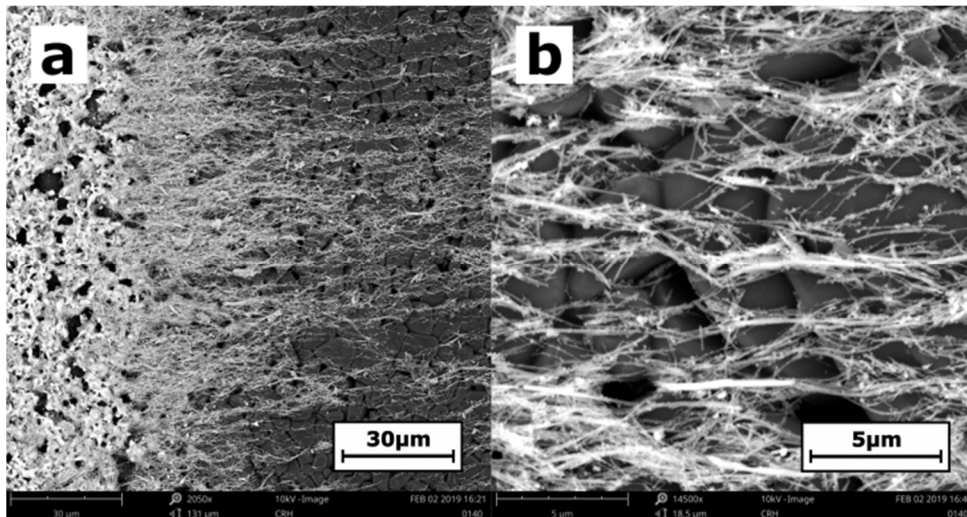
Rys. 11.3. Obraz HRTEM nanokropki SbSI wytworzonej sonochemicznie w etanolu.



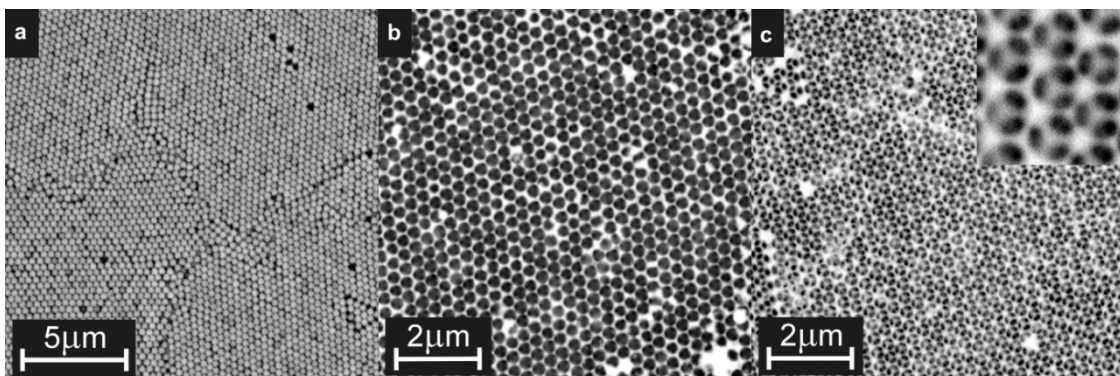
Rys. 11.4. Obraz HRTEM pojedynczego nanodrutu SbSI. Odległości pomiędzy prążkami interferencyjnymi 0.642(2) nm korespondują z odległościami pomiędzy płaszczyznami (110) kryształu SbSI. Diagram przedstawia podwójne łańcuchy $(Sb_2S_2I_2)_n$ zorientowane w kierunku osi c (równoległe do nanodrutu) oraz obraz struktury SbSI w płaszczyźnie prostopadłej do osi c [M6]



Rys. 11.5. Obraz HRTEM pojedynczej nanorurki węglowej wypełnionej nanodrutem SbSeI. Odległości pomiędzy prążkami interferencyjnymi 0.332(5) nm (1) oraz 0.432(13) nm (2) korespondują z odległościami pomiędzy płaszczyznami (002) w nanorurkach węglowych oraz (200) w kryształach SbSeI [D6]



Rys. 11.6. Typowe obrazy SEM ułożonych równolegle nanodrutów SbSI (a) przy elektrodzie Pt (z lewej strony) oraz (b) pomiędzy elektrodami na podłożu Al_2O_3 [39]

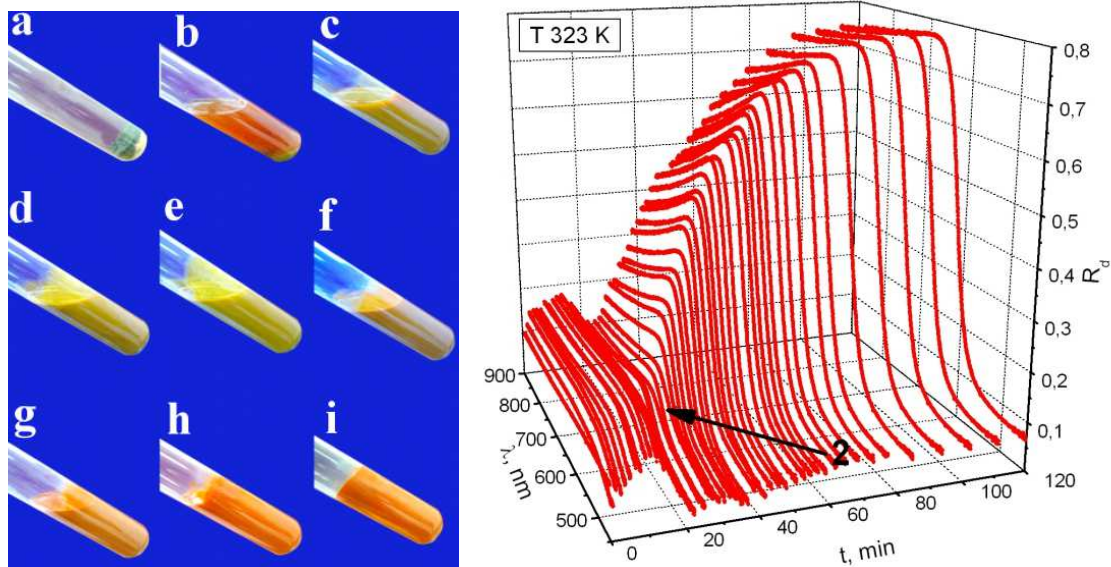


Rys. 11.7. Obrazy SEM opalu (a), opalu wypełnionego Sb-S-I (b), oraz opalu odwrotnego Sb-S-I ($D_{\text{SEM}} = 320 \text{ nm}$) [30].

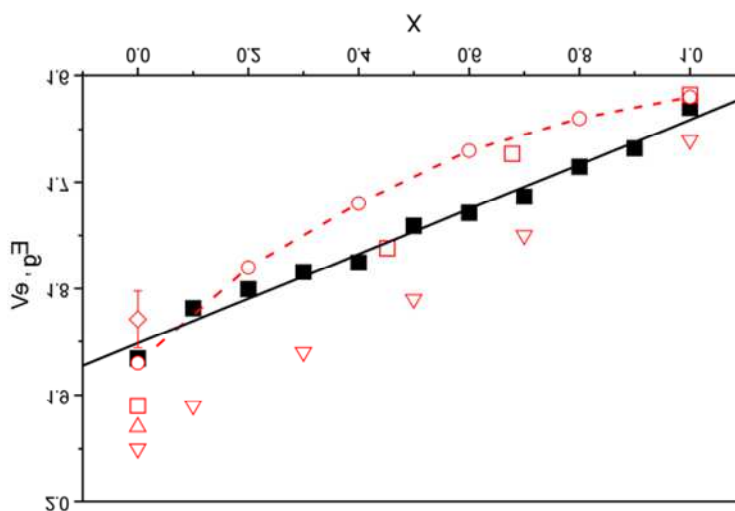
Wytwarzanie wszystkich wymienionych nanoproduktów bazuje na sonochemicznym otrzymywaniu nanomateriałów $A^V B^VI C^{VII}$, np. jodosiarczku antymonu (SbSI). Kawitacja zachodząca pod wpływem fal ultradźwiękowych w cieczach powoduje gwałtowny wzrost temperatury (rzędu 5000°C) i ciśnienia (rzędu 2000 atm) w trakcie implozji mikropęcherzyków. Przy tym zmiany zachodzą bardzo szybko (zmiany temperatury są rzędu 10^{11} K/s). Zaletami tej technologii polegającej na zastosowaniu ultradźwięków w chemii są między innymi.:

- zmiana warunków niezbędnych do zajścia reakcji chemicznych, np. obniżenie temperatury procesu (klasyczna reakcja syntezy SbSI jest prowadzona w temperaturze około 673 K, podczas gdy reakcja sonochemiczna zachodzi nawet w temperaturach niższych od temperatury pokojowej),
- efektywne mieszanie,
- skrócenie czasu produkcji (klasyczna reakcja syntezy SbSI jest prowadzona przez kilka do kilkudziesięciu godzin, podczas gdy reakcja sonochemiczna może zachodzić w czasie krótszym od dwóch godzin),
- zwiększona wydajność produkcji materiałów.

Istotnym jest fakt, iż sterując gęstością mocy stosowanych ultradźwięków można kontrolować morfologię i rozmiary sonochemicznie wytwarzanych nanoproduktów. Przedstawione na rys. 11.8 zmiany barwy w trakcie wytwarzania zolu oraz żelu SbSI są przejawem efektów kwantowych związanych z wpływem wielkości nanocząsteczek na widmo energetyczne elektronów w nich występujących. Wpływ na morfologię produkowanego materiału ma również rodzaj cieczy (polarnej lub niepolarniej), w której zachodzi synteza sonochemiczna. Tworzenie się nanodrutów wynika ze specyfiki wiązań w danym materiale. w przypadku SbSI tworzą się podwójne łańcuchy atomów antymonu, siarki i jodu z wiązaniami kowalencyjno-jonowymi. Tymczasem pomiędzy łańcuchami występują słabe siły Van der Waalsa. Sprzyja to anizotropii tworzącego się materiału (Rys. 11.4).



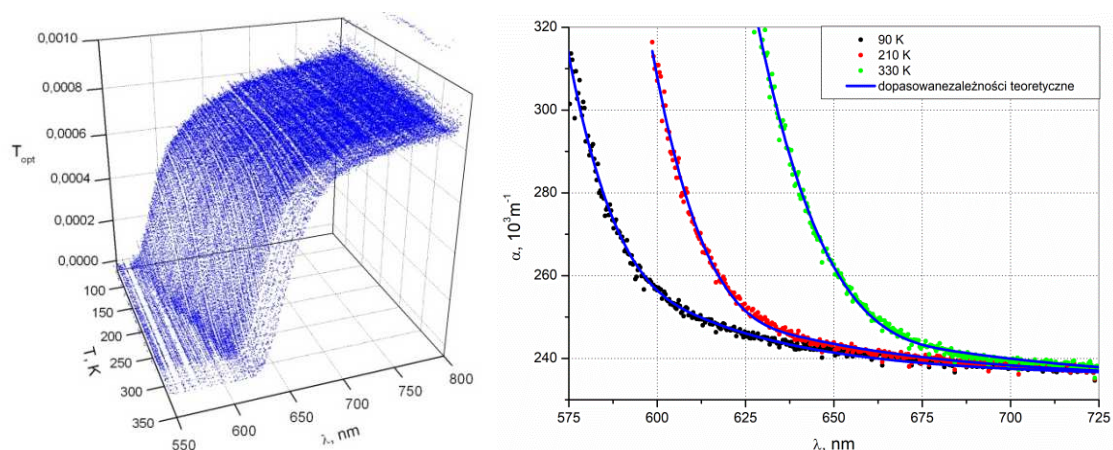
Rys. 11.8. Zmiana barwy i konsystencji w trakcie otrzymywania zolu oraz żelu etanolozelu SbSI w funkcji czasu procesu wytwarzania (a- reagenty Sb, S, I₂ przed wymieszaniem i rozpoczęciem procesu wytwarzania; b- składniki zalane etanolem; c- po 20 s działania ultradźwięków; d- po 3 min.; e- po 6 min.; f- po 26 min.; g- po 48 min.; h- po 75 min.; i- zestalony żel SbSI po 110 min. Rysunek po prawej stronie przedstawia wykres czasowych i widmowych zmian współczynnika odbicia dyfuzyjnego podczas wytwarzania SbSI [D1]



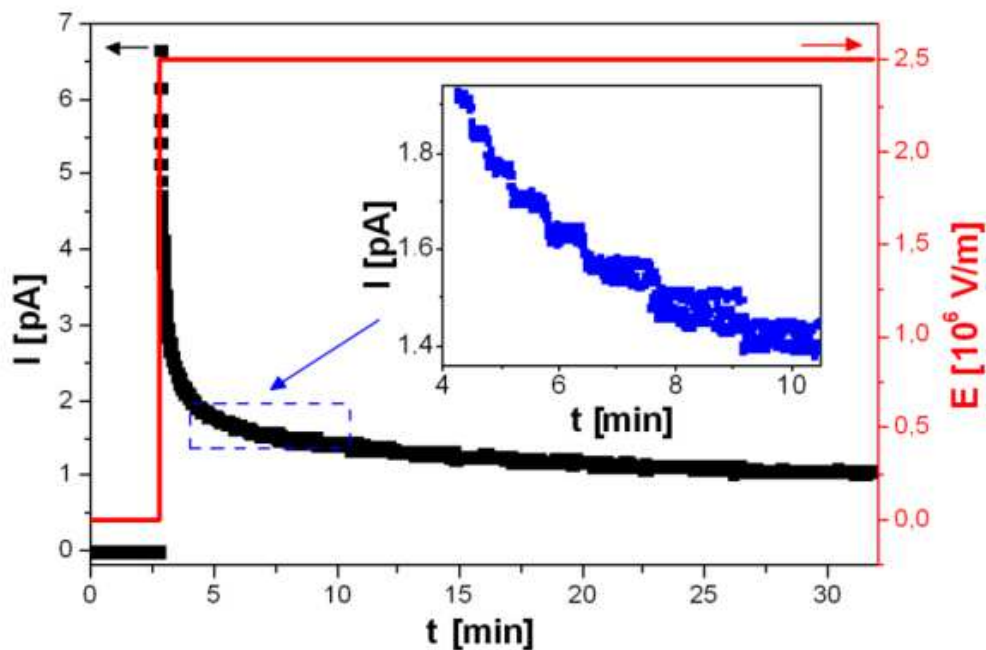
Rys. 11.9. Zależność przerwy energetycznej kserożeli SbS_{1-x}Se_xI (■) od składu procentowego (kolorem czerwonym przedstawiono dane literaturowe dla kryształów dużych rozmiarów) [10]

Zmiana składu molowego reagentów pozwala na tzw. inżynierię szerokości przerwy energetycznej, a tym samym na sterowanie optycznymi, elektrycznymi i fotoelektrycznymi własnościami wytwarzanych nanoproductów (Rys. 11.9). Zarówno optyczne, jak i elektryczne własności wytworzonych nanomateriałów są badane w ZFCS. Rysunek 11.10 przedstawia przykładowe wyniki badań optycznych kserożelu SbSI, na podstawie których wyznacza się np. szerokość przerwy energetycznej wytworzonego materiału. Rysunek 11.11 pokazuje efekty kwantowe

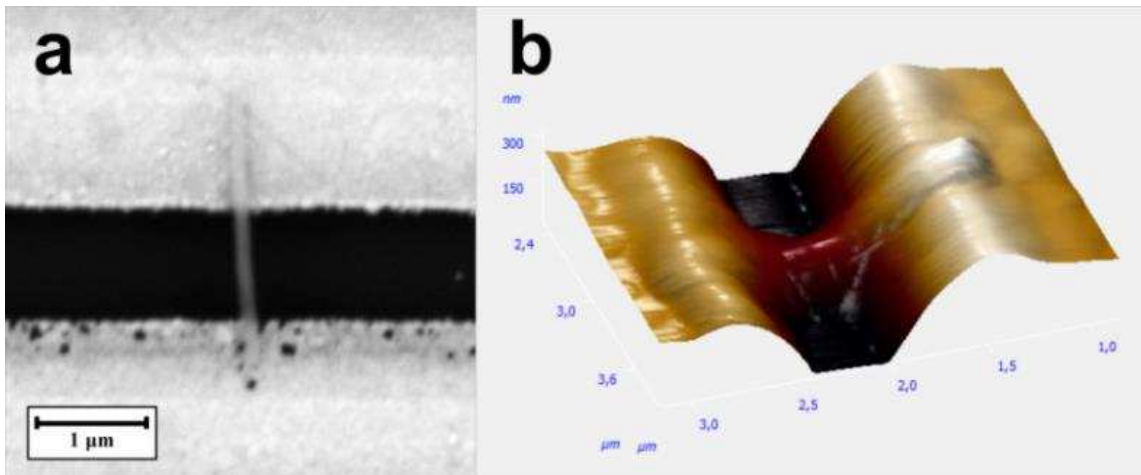
w charakterystyce czasowej odpowiedzi prądowej nanodrutu SbSI na zmianę przyłożonego do niego napięcia. Każda skokowa zmiana prądu jest odpowiednikiem zmiany przewodnictwa elektrycznego o wielkość $2e^2/h$. Tak subtelne efekty były obserwowane w temperaturze pokojowej dzięki opanowaniu w ZFCS techniki zgrzewania ultradźwiękowego nanodrutów z mikroelektrodami (Rys. 11.12). Sonotrody użyte do tego zgrzewania zostały wytworzone dzięki współpracy z prof. dr hab. inż. J. Ślezioną z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej.



Rys. 11.10. (a) Charakterystyki transmisji optycznej próbki etanolozelu SbSI o grubości $30 \mu\text{m}$ oraz (b) wyznaczone charakterystyki widmowe współczynnika absorpcji światła dla kilku wybranych temperatur wraz z dopasowanymi zależnościami teoretycznymi (krzywe ciągłe) [D1]



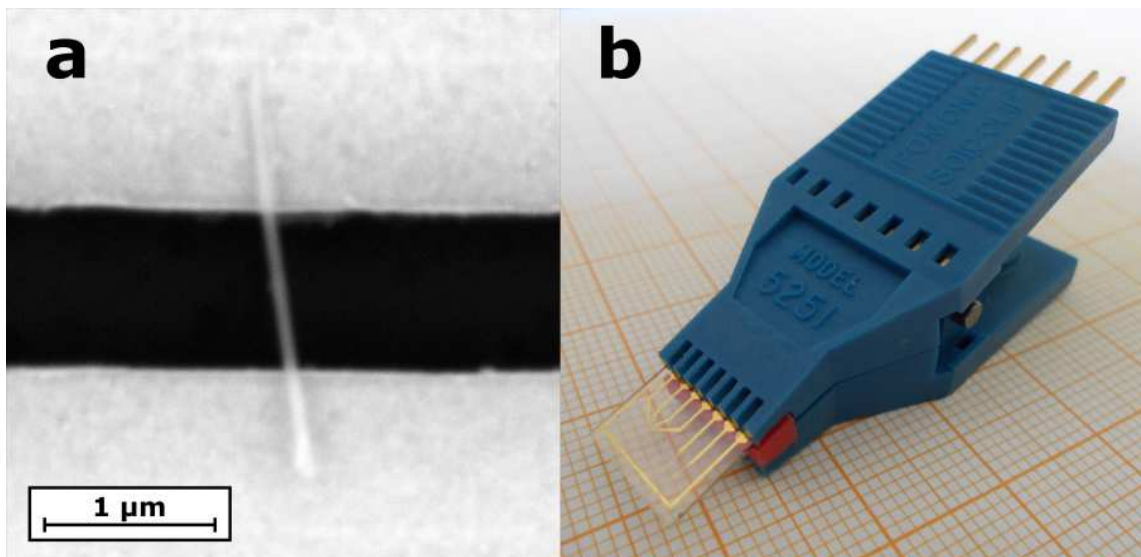
Rys. 11.11. Odpowiedź prądowa (■) nanodrutu SbSI na zmianę przyłożonego do niego napięcia (czerwona krzywa). Wstawka przedstawia powiększenie części wykresu zaznaczonego na rysunku [18]



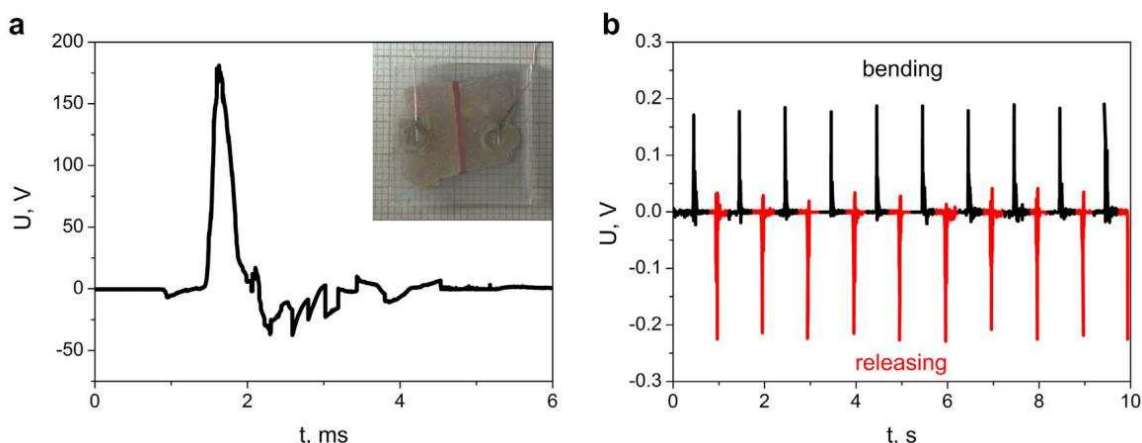
Rys. 11.12. Obrazy SEM (a) oraz AFM (b) nanodrutu SbSI zgrzanego ultradźwiękowo z mikroelektrodami Au na podłożu szklanym [31]

Wykorzystując opracowane technologie pracownicy zakładu ZFCS wytwarzają i badają następujące nanourządzenia:

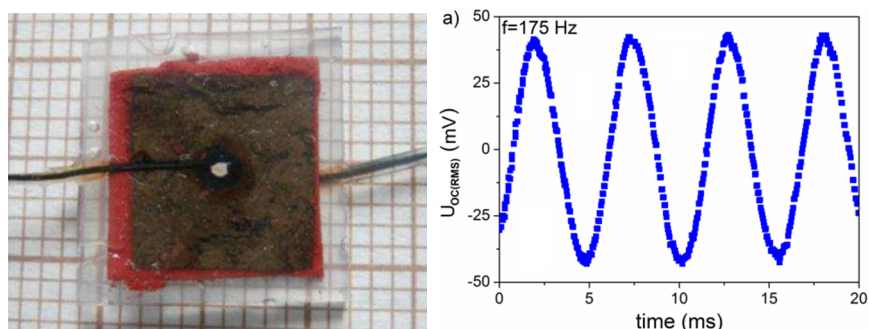
- nanosensory gazów (Rys. 11.13),
- nanosensory nacisku,
- nanofotodetektory,
- nanogeneratory piezoelektryczne (Rys. 11.14 i Rys. 11.15),
- nanogeneratory piroelektryczne.



Rys. 11.13. Obraz SEM pojedynczego nanodrutu SbSI zgrzanego ultradźwiękowo z mikroelektrodami Au na podłożu IAME-co-IME2-1AU (a) oraz fotografia przygotowanego sensora gazu (b) z uchwytem testowym STC 7 [39]



Rys. 11.14. (a) Typowa charakterystyka czasowa napięcia elektrycznego wytworzonego w nanogeneratorze przez falę uderzeniową. Wstawka przedstawia nanogenerator planarny skonstruowany z włóknistej maty (PAN/SbSI) składającej się z włókien polimerowych wytworzonych metodą elektroprzędzenia zawierających nanodruity SbSI. (b) Charakterystyka czasowa napięcia otwartego obwodu nanogeneratora poddanego cyklicznym zginaniom [36]



Rys. 11.15. (a) Fotografia piezoelektrycznego nanogeneratora o konstrukcji przekładkowej (ang. sandwich) wytworzonego z kompozytu celuloza/SbSI. (b) Odpowiedź nanogeneratora celuloza/SbSI na falę akustyczną [38]

We współpracy z pracownikami Wydziału Inżynierii Materiałowej w laboratorium LabSoN trwają obecnie prace nad nanoceramikami oraz ich zastosowaniami. Należy zauważyć, iż działalność naukowa w nanotechnologii, dziedzinie zaliczanej do „high-tech”, wymaga bardzo zaawansowanego, a tym samym bardzo drogiego warsztatu naukowego, którego nie posiada Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej. Fakt ten motywował do współpracy naukowej z wieloma pracownikami zarówno z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w Katowicach jak i wielu innych instytutów naukowych. w szczególności byli to: prof. dr hab. inż. Janusz Szala, prof. dr hab. inż. Maria Sozańska, prof. dr hab. inż. Józef Śleziona, dr hab. inż. Tomasz Rzychoń, dr hab. inż. Grzegorz Moskal, dr hab. inż. Mateusz Kozioł, dr inż. Iwona Bednarczyk, dr inż. Jakub Wiczorek z Wydziału Inżynierii Materiałowej, prof. dr hab. inż. Tomasz Tański i dr inż. Wiktor Matysiak z Wydziału Mechaniczno-Technologicznego, prof. dr hab. inż. Jerzy Bodzenta z Instytutu Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktycznego Politechniki Śląskiej, prof. dr hab. Roman Wrzalik, prof. dr

hab. Joachim Kusz, prof. dr hab. Ewa Talik z Instytutu Fizyki oraz prof. dr hab. Danuta Stróż, prof. dr hab. Jan Dec i dr hab. Włodzimierz Bogdanowicz z Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach i Chorzowie, prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz z Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, dr inż. Włodzimierz Biniś i dr inż. Dorota Biniś z Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej, płk dr inż. *Krzysztof Kopczyński* i dr. *Jarosław Młyńczak* z *Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie*, oraz z prof. dr. Anthony Guiseppi-Elie z Center for Bioelectronics, Biosensors and Biochips, Clemson University, Clemson, USA. Współpraca ta zaowocowała wspólnymi publikacjami oraz zgłoszeniami patentowymi.

Bibliografia

1. Nowak M., Szperlich P., Bober Ł., Szala J., Moskal G., Stróż D.: Sonochemical Preparation of SbSI Gel, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 709–716. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.09.003>
2. Starczewska A., Wrzalik R., Nowak M., Szperlich P., Bober Ł., Szala J., Stróż D., Czechowicz D.: Infrared spectroscopy of ferroelectric nanowires of antimony sulfoiodide, *Infrared Physics & Technology* 51 (2008) 307-315; <http://dx.doi.org/10.1016/j.infrared.2007.09.004>
3. Szperlich P., Nowak M., Bober Ł., Szala J., Stróż D.: Ferroelectric properties of ultrasonochemically prepared SbSI ethanogel, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 398–401. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.09.001>
4. Starczewska A., Wrzalik R., Nowak M., Szperlich P., Jesionek M., Moskal G., Rzychoń T., Szala J., Stróż D., Maślanka P.: Influence of the solvent on ultrasonically produced SbSI nanowires, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 537–545. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.12.010>
5. Nowak M., Kauch B., Szperlich P., Jesionek M., Kępińska M., Bober Ł., Szala J., Moskal G., Rzychoń T., Stróż D.: Sonochemical Preparation of SbSeI Gel, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 546–551; <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.01.003>

6. Nowak M., Kauch B., Szperlich P.: Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy, *Review of Scientific Instruments* 80 (2009) 046107-1-3. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3103603>
7. Nowak M., Jesionek M., Szperlich P., Szala J., Rzychoń T., Stróż D.: Sonochemical growth of antimony sulfoiodide in multiwalled carbon nanotube, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 800-804. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.03.007>
8. Nowak M., Talik E., Szperlich P., Stróż D.: XPS analysis of sonochemically prepared SbSI ethanogel, *Applied Surface Science* 255 (2009) 7689–7694. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.138>
9. Nowak M., Szperlich P., Talik E., Szala J., Rzychoń T., Stróż D., Nowrot A., Solecka B.: Sonochemical preparation of antimony subiodide, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 219-227. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.05.016>
10. Nowak M., Kauch B., Szperlich P., Stróż D., Szala J., Rzychoń T., Bober Ł., Toroń B., Nowrot A.: Sonochemical preparation of $SbS_{1-x}Se_xI$ nanowires, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 487–493. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.10.006>
11. Stróż D., Nowak M., Jesionek M., Bałdys K.: Structure of antimony sulfoiodide ultrasonically prepared in carbon nanotubes, *Solid State Phenomena Vol. 163* (2010) 88-92. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.163.88>
12. Jesionek M., Nowak M., Szperlich P., Stróż D., Szala J., Jesionek K., Rzychoń T.: Sonochemical growth of antimony selenoiodide in multiwalled carbon nanotube, *Ultrasonics Sonochemistry* 19 (2012) 179-185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.06.006>
13. Starczewska A., Nowak M., Szperlich P., Toroń B., Mistewicz K., Stróż D., Szala J.: Influence of humidity on impedance of SbSI gel, *Sensors and Actuators A: Physical*, 183 (2012) 34-42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2012.06.009>
14. Starczewska A., Szala J., Kępińska M., Nowak M., Mistewicz K., Sozańska M.: Comparison of the investigations of photonic crystals using SEM and optical technics, *Solid State Phenomena Vol. 197* (2013) 119-124. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.197.119>
15. Nowak M., Szperlich P.: Temperature dependence of energy band gap and spontaneous polarization of SbSI nanowires, *Optical Materials* 35 (2013) 1200-1206, <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2013.01.020>

16. Nowak M., Bober Ł., Borkowski B., Kępińska M., Szperlich P., Stróż D., Sozańska M.: Quantum efficiency coefficient for photogeneration of carriers in SbSI nanowires, *Optical Materials* 35 (2013) 2208–2216, <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2013.06.003>
17. Jesionek M., Nowak M., Kępińska M., Bednarczyk I.: Temperature Dependences of Optical Energy Gaps of SbSI@CNT and SbSeI@CNT, *Acta Physica Polonica a* 124 (2013) 836-837. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.124.836>
18. Mistewicz K., Nowak M., Wrzalik R., Jesionek M., Szperlich P., Paszkiewicz R., Guiseppi-Elie A.: Quantum effects in conductivity and photoconductivity of a single SbSI nanowire, *Acta Physica Polonica a* 124 (2013) 827-829. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.124.827>
19. Nowak M., Mistewicz K., Nowrot A., Szperlich P., Jesionek M., Starczewska A.: Transient characteristics and negative photoconductivity of SbSI humidity sensor, *Sensors and Actuators A: Physical* 210 (2014) 32–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2014.02.004>
20. M. Nowak, A. Nowrot, P. Szperlich, M. Jesionek, M. Kępińska, A. Starczewska, K. Mistewicz, D. Stróż, J. Szala, T. Rzychoń, E. Talik and R. Wrzalik, Fabrication and characterization of SbSI gel for humidity sensors, *Sensors and Actuators a Physical* 210 (2014) 119–130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2014.02.012>
21. Nowak M, Solecka B., Jesionek M.: Determination of Diffusion Length of Carriers in Graphene Using Contactless Photoelectromagnetic Method of Investigations, *Acta Physica Polonica a* 126 (2014) 1104-1106. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.126.1104>
22. Jesionek M., Nowak M., Szperlich P., Kępińska M., Mistewicz K., Toroń B., Stróż D., Szala J., Rzychoń T.: Properties of Sonochemically Prepared $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{S}_2$ and $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$, *Acta Physica Polonica a* 126 (2014) 1107-1109. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.126.1107>
23. Szperlich P., Nowak M., Jesionek M., Starczewska A., Mistewicz K., Szala J.: Desorption of Gasses Induced by Ferroelectric Transition in SbSI Nanowires, *Acta Physica Polonica a* 126 (2014) 1110-1112. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.126.1110>
24. Mistewicz K., Nowak M., Szperlich P., Jesionek M., Paszkiewicz R.: SbSI Single Nanowires as Humidity Sensors, *Acta Physica Polonica a* 126 (2014) 1113-1114. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.126.1113>

25. Kępińska M., Starczewska A., Duka P., Nowak M., Szperlich P.: Optical Properties of SbSI Photonic Crystals, *Acta Physica Polonica a* 126 (2014) 1115-1117. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.126.1115>
26. Starczewska A., Szperlich P., Nowak M., Bednarczyk I., Bodzenta J., Szala J.: Fabrication of SbSI Photonic Crystals, *Acta Physica Polonica a* 126 (2014) 1118-1120. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.126.1118>
27. Kępińska M., Starczewska A., Szala J.: Determination of refractive index and concentration of iodine solutions using opals, *Optical Materials* 36 (2014) 932–935. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2013.12.036>
28. Kępińska M., Starczewska A., Bednarczyk I., Szala J., Szperlich P., Mistewicz K.: Fabrication and characterisation of SbI₃-opal structures, *Materials Letters* 130 (2014) 17-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.063>
29. Starczewska A., P. Szperlich, Nowak M., T. Rzychoń, I. Bednarczyk, R. Wrzalik, Morphology and structure of SbSI photonic crystals fabricated with different approaches, *Materials Letters* 157 (2015) 4–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.078>
30. Starczewska A., Kępińska M., Nowak M., P. Szperlich, Optical study of Sb-S-I glass photonic crystals, *Optical Materials* 50 B (2015) 215-219 <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2015.10.030>
31. Mistewicz K., Nowak M., Wrzalik R., Śleziona J., Wieczorek J., Guiseppi-Elie A.: Ultrasonic processing of SbSI nanowires for their application to gas sensors, *Ultrasonics* 69 (2016) 67–73 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultras.2016.04.004>
32. Mistewicz K., Nowak M., Stróż D., Paszkiewicz R.: SbSI nanowires for ferroelectric generators operating under shock pressure, *Materials Letters* 180 (2016) 15-18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.093>
33. Mistewicz K., Nowak M., Starczewska A., Jesionek M., Rzychoń T., Wrzalik R., Guiseppi-Elie A.: Determination of electrical conductivity type of SbSI nanowires, *Materials Letters* 182 (2016) 78-80, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.073>
34. Mistewicz K., Nowak M., Paszkiewicz R., Guiseppi-Elie A.: SbSI nanosensors: from gel to single nanowire devices, *Nanoscale Research Letters* (2017) 12:97, <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-017-1854-x>
35. Kępińska M., Starczewska A., Duka P.: Method of determining dispersion dependence of refractive index of nanospheres building opals, *Optical Materials* 73 (2017) 437-440 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.08.036>

36. Nowak M., Tański T., Szperlich P., Matysiak W., Kępińska M., Stróż D., Bober Ł., Toroń B.: Using of sonochemically prepared SbSI for electrospun nanofibers, *Ultrasonics Sonochemistry* 38 (2017) 544-552, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.03.042>
37. Jesionek M., Nowak M., Mistewicz K., Kępińska M., Stróż D., Bednarczyk I., Paszkiewicz R.: Sonochemical growth of nanomaterials in carbon nanotube, *Ultrasonics* 83 (2018) 179-187, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultras.2017.03.014>
38. Toroń B., Szperlich P., Nowak M., Stróż D., Rzychoń T.: Novel piezoelectric paper based on SbSI nanowires, *Cellulose* 25 (2018) 7–15, <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-017-1597-y>
39. Mistewicz K., Nowak M., Stróż D., Guiseppi-Elie A.: Ferroelectric SbSI nanowires for ammonia detection at a low temperature, *Talanta* 189 (2018) 225-232. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.086>
40. Matysiak W., Tański T., Jarka P., Nowak M., Kępińska M., Szperlich P.: Comparison of optical properties of PAN/TiO₂, PAN/Bi₂O₃, and PAN/SbSI nanofibers, *Optical Materials* 83 (2018) 145-151 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.055>
41. Nowak M., Kępińska M., Tański T., Matysiak W., Szperlich P., Stróż D.: Optical properties of nanocomposite fibrous polymer mats containing SbSeI nanowires, *Optical Materials* 84 (2018) 383-388 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.012>
42. Kozioł M., Toroń B., Szperlich P., Jesionek M.: Fabrication of a piezoelectric strain sensor based on SbSI nanowires as a structural element of a FRP laminate, *Composites Part B* 157 (2019) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.105>
43. Nowak M., Jesionek M., Solecka B., Szperlich P., Duka P., Starczewska A.: Contactless photomagnetolectric investigations of 2D semiconductors, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018) 2741–2749. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.256>
44. Mistewicz K.: Recent Advances in Ferroelectric Nanosensors: Toward Sensitive Detection of Gas, Mechano-thermal Signals, and Radiation, *J. of Nanomaterials* (2018), Article ID 2651056, <https://doi.org/10.1155/2018/2651056>
45. Szperlich P., Toroń B.: An Ultrasonic Fabrication Method for Epoxy Resin/SbSI Nanowire Composites, and their Application in Nanosensors and Nanogenerators, *Polymers* 11 (2019) 479; <https://doi.org/10.3390/polym11030479>
46. Mistewicz K., Nowak M., Stróż D.: a ferroelectric photovoltaic effect in SbSI nanowires, *Nanomaterials* 9 (2019) 580; <https://doi.org/10.3390/nano9040580>

47. Mistewicz K., Jesionek M., Nowak M., Koziół M.: SbSeI pyroelectric nanogenerator for a low temperature waste heat recovery, *Nano Energy* 64 (2019) 103906 <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103906>
48. Jesionek M., Toroń B., Szperlich P., Biniś W., D. Biniś, S. Rabiej, Starczewska A., Nowak M., Kępińska M., Dec J.: Fabrication of a new PVDF/SbSI nanowire composite for smart wearable textile, *Polymer* 180 (2019) 121729 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121729>
49. Starczewska A., Kępińska M., Szperlich P., Duka P., Nowak M.: Influence of temperature on optical spectra of SbSI photonic crystals. *Optical Materials*, 100 (2020) 109606 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109606>

Wykaz monografii i rozdziałów w monografiach poświęconych nanotechnologii i nanomateriałom, których autorami są pracownicy ZFCS

- M1. M. Nowak, Photoferroelectric nanowires, in: *Nanowires Science and Technology*, Edited by Nicoleta Lupu, INTECH, 2010, ISBN 978-953-7619-89-3, pp. 269-308, DOI: 10.5772/39496 www.intechopen.com/articles/show/title/photoferroelectric-nanowires
- M2. M. Nowak, M. Jesionek, Carbon nanotubes filled with ternary chalcogenides, in: *Nanowires - Recent Advances*, Edited by Xihong Peng, INTECH, 2012, ISBN 978-953-51-0898-6, pp. 263-293, DOI: 10.5772/52590,
- M3. M. Kępińska, Spektrogoniometria optyczna w badaniach materiałów, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2016, str. 1-283.
- M4. K. Mistewicz, M. Nowak, Prevention of Food Spoilage Using Nanoscale Sensors, in: *Nanotechnology in the Agri-Food Industry*, A.M. Grumezescu (ed.), *NanoBioSensors*, vol. 8, Elsevier (2017) 245-288. ISBN: 978-0-12-804301-1, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-804301-1.00007-2>
- M5. A. Starczewska, Kryształy fotoniczne o strukturach opalu i opalu odwrotnego. *Metody Wytwarzania i własności optyczne*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2016, str. 1-245.
- M6. M. Nowak, M. Jesionek, K. Mistewicz, Fabrication Techniques of Group 15 Ternary Chalcogenide Nanomaterials, w: *Nanomaterials Synthesis*, Eds. Y.B. Pottathara, S. Thomas, N. Kalarikkal, Y. Grohens, V. Kokol, Elsevier (2019), pp. 337-384. ISBN 9780128157510, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815751-0.00010-9>.

- M7. M. Nowak, M. Jesionek, K. Mistewicz, Applications of group 15 ternary chalcogenide nanomaterials, w: Industrial Applications of Nanomaterials, Eds. S. Thomas, Y. Grohens, Y.B. Pottathara, Elsevier (2019), pp. 225-282. ISBN: 978-0-12-815749-7, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815749-7.00009-8>.

Wykaz prac doktorskich z zakresu nanotechnologii i nanomateriałów, których promotorem był prof. dr hab. inż. Marian Nowak

- D1. Piotr Szperlich, Otrzymywanie i własności etanożelu SbSI, Praca obroniona z wyróżnieniem na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach (2006 r.),
- D2. Beata Kauch, Dyfuzyjne odbicie światła od półprzewodników, Praca obroniona na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach (2006 r.),
- D3. Andrzej Nowrot, Otrzymywanie i właściwości hydrożelu SbSI, Praca obroniona w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (2010 r.),
- D4. Łukasz Bober, Otrzymywanie oraz własności warstw SbSI, Praca obroniona w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (2011 r.),
- D5. Michalina Kotyczka-Morańska. Wytwarzanie i badanie własności $SbI_3 \cdot S_8$, Praca obroniona w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (2011 r.),
- D6. Marcin Jesionek, Otrzymywanie oraz własności hybrydowego materiału zawierającego nanokrystaliny SbSI oraz SbSeI w nanorurkach węglowych, Praca obroniona w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (2011 r.),
- D7. Krystian Mistewicz, Własności sensorowe pojedynczych nanodrutów SbSI, Praca obroniona w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (2015 r.).

Wykaz patentów pracowników ZFCS w zakresie nanotechnologii i nanomateriałów

- P1. Nowak M., Szperlich P., Sposób magazynowania zwłaszcza wodoru i materiał magazynujący zwłaszcza wodór, Patent nr PL208498-B1.
- P2. Nowak M., Szperlich P., Sposób otrzymywania związku półprzewodnikowego składającego się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz VII układu okresowego

- i postać fizyczna tego związku zwłaszcza jodosiarczku antymonu SbSI, Patent nr PL209058-B1.
- P3. Nowak M., Jesionek M., Sposób otrzymywania hybrydowego nanomateriału zawierającego nanokrystaliny składające się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego w nanorurkach węglowych i postać fizyczna tego materiału, Patent nr PL214330-B1.
- P4. M. Nowak, K. Mistewicz, Sposób wyznaczania względnej wilgotności gazu. Patent nr PL223753-B1.
- P5. M. Kępińska, A. Starczewska, P. Duka, Sposób wyznaczania dyspersyjnej zależności współczynnika załamania nanokul budujących opale, Patent nr PL227334.
- P6. A. Starczewska, M. Nowak, P. Szperlich, Sposób otrzymywania kryształów fonicznych o strukturze opali i odwrotnych opali. Patent nr PL228773.
- P7. T. Tański, M. Nowak, W. Matysiak, P. Szperlich, Nanostrukturalny włóknisty materiał kompozytowy o osnowie polimerowej z fazą wzmacniającą oraz sposób jego wytwarzania. Patent nr PL416931.

List of figures

Fig. 11.1. Employees of the Department of Solid State Physics, Institute of Physics - Scientific and Didactic Center of the Silesian University of Technology (2019)

Fig. 11.2. Types of materials fabricated in LabSoN laboratory

Fig. 11.3. HRTEM image of SbSI quantum dot fabricated sonochemically in ethanol

Fig. 11.4. HRTEM image of an individual SbSI nanowire. The fringe spacings of 0.642(2) nm correspond to the interplanar distances between the (110) planes of SbSI crystal. Diagrams show double chains $(\text{Sb}_2\text{S}_2\text{I}_2)_n$ oriented in the c-direction of the cell (parallel to the nanowire) as well as perspective view of SbSI crystalline structure (from plane normal to the nanowire) [M6]

Fig. 11.5. HRTEM image of single carbon nanotube filled with SbSeI nanowire. The fringe spacings of 0.332(5) nm (sign 1) and 0.432(13) nm (sign 2) correspond to the interplanar distances between the (002) planes of carbon nanotube and (200) planes of orthorhombic SbSeI crystal, respectively [D6]

Fig. 11.6. Typical SEM micrograph of aligned SbSI nanowires (a) near Pt electrode (left side) and (b) between electrodes on Al_2O_3 substrate [39]

Fig. 11.7. SEM images of (a) bare opal, (b) opal infiltrated with Sb-S-I glass, (c) Sb-S-I inverted opal ($D_{\text{SEM}} = 320 \text{ nm}$) [30]

Fig. 11.8. Change of color and consistence during the sonication of Sb, S and I_2 in ethanol (a- the elements before the process; b- test-tube with the elements in ethanol at the beginning of the process; c- after 20 sec. of sonication, $T = 323 \text{ K}$; d- 3 min.; e- 6 min.; f- 26 min.; g- 48 min.; h- 75 min.; i- SbSI

ethanogel solidified after 110 min). Figure on the right side presents spectral characteristics of diffuse reflectance registered at different moments of SbSI fabrication [D1]

Fig. 11.9. Energy gap of $\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}$ vs. molar composition (■) (red color represents literature data for bulk crystals) [10]

Fig. 11.10. (a) Influence of temperature on spectral characteristics of optical transmittance of 30 μm thick film of SbSI xerogel and (b) the determined spectral characteristics of absorption coefficient for a few temperatures. Solid curves represent the fitted theoretical dependences [D1]

Fig. 11.11. Current response (■) on electric field (red solid curve) applied to SbSI single nanowire. Inset in figure shows the magnification of area indicated by dashed rectangle [18]

Fig. 11.12. SEM (a) and AFM (b) micrographs of SbSI nanowire bonded ultrasonically to Au microelectrodes on glass substrate [31]

Fig. 11.13. SEM micrograph of an individual SbSI nanowire bonded ultrasonically to Au microelectrodes on the IAME-co-IME2-1AU chip (a) and photograph of prepared gas sensor (b) with STC 7 Test Clip [39]

Fig. 11.14. (a) Typical transient characteristic of electric field pulse in nanogenerator induced by shock pressure. Insert presents the planar nanogenerator constructed from PAN/SbSI electrospun nanofibers. (b) Transient characteristics of open circuit voltage responses of this nanogenerator under cyclic bending deformation [36]

Fig. 11.15. (a) Photo of piezoelectric Cellulose/SbSI nanogenerator of sandwich type. (b) Open circuit response of cellulose/SbSI nanogenerator for sound excitation ($f=175$ Hz, $L_p=90$ dB) [38]

Maria SOZAŃSKA¹

Rozdział 12

WODÓR W MATERIAŁACH – W TEORII I PRAKTYCE

12.1. Wprowadzenie: wodór w materiałach - 25 lat badań w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w Katowicach

Obecność wodoru w materiale może być przyczyną zmiany całego szeregu jego właściwości fizycznych, np. mechanicznych, elektrycznych, magnetycznych, itd. Ze względu na wysoką chemiczną reaktywność wodoru, podobieństwo niektórych jego cech do właściwości metali oraz zdolność do występowania zależnie od warunków w postaci cząsteczkowej, atomowej lub jonowej, oddziaływanie wodoru w materiałach metalicznych jest zjawiskiem trudnym do jednoznacznego opisu [1-4]. Wpływ wodoru na strukturę stopów metali jest zjawiskiem złożonym, w zależności od okoliczności, może być negatywny lub pozytywny. w praktyce przemysłowej zdecydowanie przeważa destrukcyjny charakter oddziaływania wodoru na właściwości materiałów, i tylko w szczególnych przypadkach wpływ ten jest pozytywny. Pozytywny wpływ wodoru na właściwości stopów, np. tytanu, przejawia się podczas wysokotemperaturowej obróbki wodorowej (HTM – *Hydrogen Treatment of Materials*) gdzie powoduje uplastycznienie tych stopów i rozdrobnienie ziarna. w dwufazowych stopach tytanu wodór stanowi czasowy składnik stopowy, który z faktu wysokich wartości współczynników dyfuzji może być łatwo wprowadzony do tytanu i równie łatwo z niego usunięty.

Negatywny charakter oddziaływania wodoru na właściwości stali i stopów metali przejawia się przede wszystkim spadkiem ich właściwości plastycznych i udurowienia oraz powstawaniem i rozwojem pęknięć w strukturze, typu HIC- *Hydrogen Induced*

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej

Cracking, bez obciążeń zewnętrznych lub typu SCC - *Stress Corrosion Cracking*, jako zwiększona podatność na naprężeniowe pękanie korozyjne w środowiskach zawierających wodór [5-26]. z tego też względu degradacja właściwości mechanicznych po nawodorowaniu stopu jest pierwszym i najważniejszym kryterium oceny jego oddziaływania w materiałach. Drugim kryterium oceny oddziaływania wodoru na materiał są zmiany w jego strukturze. Trzeba przyznać, że zmiany w mikrostrukturze w wyniku pęknięć – rozwarstwienia, pęcherze wypełnione wodorem lub metanem, mogą powodować całkowite zniszczenie konstrukcji, zbiorników ciśnieniowych, rurociągów, itd. ze wszystkimi tego negatywnymi ludzkimi, ekologicznymi i ekonomicznymi skutkami. Pęknięcia (inicjowane przez czynniki mechaniczne lub korozyjne) są najgorszym i najniebezpieczniejszym efektem obecności wodoru w materiale. w tym przypadku decydujące znaczenie ma fakt, że zjawisko obserwowane w formie pęknięć może występować jako **opóźnione pękanie wodorowe** (*Hydrogen Delayed Cracking*), zachodzące przy naprężeniach dużo mniejszych od granicy plastyczności.

Obecność wodoru w metalach jest spowodowana różnymi przyczynami, można wyróżnić około 40 źródeł nawodorowania materiałów, począwszy od procesów ich wytwarzania (choć w ostatnich 20 latach obróbki odwodorowania problem ten ograniczyły do minimum), do procesów nawodorowania podczas ich eksploatacji, np. w energetyce, petrochemii czy przemyśle chemicznym. Ze względu na szeroki zakres możliwości oddziaływania wodoru w metalach problemy powodowane przez korozję wodorową również obejmują szeroki zakres zagadnień: od pęknięć i pęcherzy, rozwarstwień, pęknięć typu „rybich oczu” wokół wtrąceń niemetalicznych, płatków śnieżnych do charakterystycznych rozgałęzionych pęknięć w kształcie drzew w mikrostrukturze w strefach wysokich naprężeń (SCC), odwęglania przez gorący wodór, itd. Ogólnie niszczenie materiału wskutek obecności wodoru, w szczególności wpływ wodoru na stal, określa się terminem „**kruchość wodorowa**” (ang. „*hydrogen embrittlement*”, fr. „*fragilisation par l’hydrogène*”). Kruchość wodorowa metali i stopów jest zjawiskiem znanym już od końca XIX wieku – po raz pierwszy zagadnienie to opisał Johnson w 1875 roku. Obecnie dawne pojęcie „*kruchość wodorowa*” jest coraz częściej zastępowane terminem „**niszczenie wodorowe**”, ponieważ niszczenie materiałów prowokowane obecnością wodoru zachodzi często w początkowej fazie w skali atomowej w sposób plastyczny, choć makroskopowo obserwuje się pęknięcia i przełom kruchy. w tym przypadku, przyczyną pęknięcia jest miejscowe uplastycznienie materiału, a nie kruchość wywołana dekohezją sieci. Z punktu widzenia praktycznego, w realnych warunkach pracy materiałów, ma

miejsce równoczesne szkodliwe oddziaływanie kilku czynników ze strony środowiska, i wtedy najczęściej stosuje się określenie „niszczenie środowiskowe”. **Niszczenie środowiskowe powodowane obecnością wodoru w materiale** czasami

określa się jako: **niszczenie środowiskowe wspomagane wodorem**.

Badania niszczenia wodorowego w materiałach w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej zostały zapoczątkowane przez prof. Adolfa Maciejnego w ramach współpracy naukowej w programie trójstronnym „*Reseaux-Formation-Recherche. Pays d'Europe Centrale et Orientale* („Sieć-Kształcenie-Badania. Kraje Europy Środkowo-Wschodniej”) (Francja-Czechy-Polska) pomiędzy Katedrą Nauki o Materiałach Politechniki Śląskiej (prof. Adolf Maciejny), a Ecole Centrale Paris (Francja - prof. Jacques. Galland) oraz VŠB - Vysoká Škola Báňská – Technická Univerzita Ostrava (prof. Ludmila Hyspecka) i *Výzkumný Ústav Vítkovice, a.s.* Ostrava (prof. Miroslav Tvrdy) (Czechy). Przedmiotem wspólnych badań był temat „*Fragilisation et corrosion par l'hydrogene des aciers et des alliages pour l'industrie de l'énergie et chimie*” („Kruchość i korozja wodorowa stali i stopów dla energetyki i chemii”). Tematyka ta prosto wpisywała się w zakres zagadnień bliskich zainteresowaniom naukowym prof. Adolfa Maciejnego – kruchości metali i stopów, procesów niszczenia w złożonych warunkach obciążeń mechanicznych i środowiskowych [27-29]. Zagadnienia te stały się również przedmiotem 4 miesięcznego stażu naukowego mgr inż. Marii Sozańskiej w Ecole Centrale Paris w 1994r. w laboratorium *Corrosion-Fragilisation- Hydrogene* u prof. Jacques Galland, gdzie głównym przedmiotem zainteresowań naukowych całego zespołu naukowców był wodór, analiza negatywnych skutków jego oddziaływania na właściwości materiałów oraz szerokie możliwości badań właściwości materiałów po nawodorowaniu na różnych poziomach jego oddziaływania z materiałami.

Staż Marii Sozańskiej zakończył się uzyskaniem ekwiwalentu dyplomu DEA (Diplôme d'Etudes d'Approfondies) pt: „*Fractographie quantitative de la fragilisation par l'hydrogene de l'acier A508.3 (AFNOR 18MND5)*” („Ilościowa ocena przelomów po nawodorowaniu w stali A508.3 (AFNOR 18MND5)”) oraz jednocześnie zapoczątkował wieloletnią współpracę Katedry Nauki o Materiałach Politechniki Śląskiej i Laboratorium *Corrosion-Fragilisation- Hydrogene* w Ecole Centrale Paris. w roku 1994 mgr inż. Maria Sozańska otrzymała 3-letnie stypendium rządu francuskiego (bourse de doctorat „en co-tutuelle" du Gouvernement Français) na realizację doktoratu w Ecole Centrale Paris. Rozprawa doktorska była realizowana i prowadzona w ścisłym współdziałaniu obu współpracujących uczelni: 6 miesięcy we Francji i 6 miesięcy w Polsce w każdym roku. Promotorem doktoratu we Francji był

prof. Jacques Galland, a w Polsce - prof. Adam Hernas, który jednocześnie był kierownikiem grantu promotorskiego KBN pt. "Kruchość wodorowa w niskostopowej stali dla energetyki", 1996 -1997.

W listopadzie 1997 roku w Ecole Centrale Paris (Francja) Maria Sozańska obroniła z wyróżnieniem („Très honorable avec félicitations”) pracę doktorską na temat: "**Etude des phénomènes provoqués par l'hydrogène à l'aide des méthodes d'analyses d'images avec la microstructure et la morphologie de rupture, d'aciers A 508.3 et Z2 CND 22 05, et d'alliage Fe-Ni**" ("Badanie zjawisk powodowanych przez wodór za pomocą metod analizy obrazu w relacji z mikrostrukturą i morfologią przełomów, stali A508.3 i Z2CND 22 05, i stopu Fe-Ni"). Recenzentami pracy byli: prof. Adolf Maciejny (Politechnika Śląska) i prof. Dominique Jeulin (Ecole de Mine de Paris, Centre de Morphologie Mathématique, Fontainebleau; w latach 2000-2003 vice-prezydent, a w latach 2004-2007 prezydent International Society for Stereology).

Pobyt Marii Sozańskiej w Ecole Centrale Paris zaowocował także szeroką wymianą studentów w ramach programu Socrates - Erasmus. Szczególnie owocne były wyjazdy w ramach staży podczas realizacji prac dyplomowych. w latach 2000 - 2004 na staż wyjechało 6 studentów Politechniki Śląskiej do Francji (Katarzyna Kłyk-Spyra, Katarzyna Łuczak, Anżelina Marek, Agata Szota, Piotr Sławiński, Tomasz Pawlik) i przyjechało do Polski 4 francuskich studentów (Samuel Bernard-Bernardet, Alexander Tissot, Pierre Abadie, Eva Jabłonska). Staże trwały od 6 tygodni do 4 miesięcy i w większości obejmowały zagadnienia związane z korozją i niszczeniem wodorowym. W tym samym okresie czasu Maria Sozańska w ramach programu Socrates-Erasmus wygłosiła cykl wykładów w Ecole Centrale Paris:

- 2001: „L'analyse des images dans l'étude de la corrosion de l'hydrogène” („Analiza obrazu w badaniach korozji wodorowej”),
- 2002 „Application des méthodes d'analyse d'images dans l'étude de la corrosion de l'hydrogène” („Zastosowanie metod analizy obrazu w badaniach korozji”),
- 2003: „Application des méthodes d'analyse d'images en recherche sur la corrosion industrielle” („Zastosowanie metod analizy obrazu w badaniach korozji przemysłowej”).

Staże we Francji umożliwiły także zdobycie cennych doświadczeń w kontaktach z firmami francuskimi w ramach wykładów szkoleniowych prowadzonych przez Marię Sozańską w Ecole Centrale Paris w kolejnych 3 latach na seminarium dla przemysłu „*Fissuration et ruptures: hydrogénation et corrosion sous contraintes*” („Pękanie i przełomy: nawodorowanie i korozja naprężeniowa”) na temat: „*Expertises de ruptures et analyses d'images*” („Ekspertyzy przełomów i analiza obrazów”) oraz

udział w projektach badawczych laboratorium Corrosion- Fragilisation-Hydrogene w Ecole Centrale Paris, np. „*Comportement de matériaux intermétalliques en présence d'hydrogène*” („*Właściwości materiałów intermetalicznych w obecności wodoru*”) - 2003r. Badania te dotyczyły właściwości mechanicznych po nawodorowaniu stopów na osnowie Ni₃Al i TiAl.

Inspirująca rola współpracy międzynarodowej znalazła także odniesienie w tematyce dotyczącej oddziaływania wodoru w stalach dla energetyki i petrochemii Katedry Nauki o Materiałach w ramach projektów otrzymanych z Komitetu Badań Naukowych (KBN):

- KBN 7 T08A 030 16 pt. „Oddziaływanie wodoru na strukturę i właściwości stali dla energetyki” 1999-2001, kierownik – Maria Sozańska,
- KBN 4 T08C 044 23 pt. „Oddziaływanie wodoru na strukturę i właściwości stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex”, 2002-2004, kierownik – Maria Sozańska.

Efektom prowadzonych projektów KBN był dorobek publikacyjny w postaci: odpowiednio 14 i 23 publikacji. Wyniki badań projektu KBN 4 T08C 044 23 stały się podstawą dwóch rozpraw doktorskich:

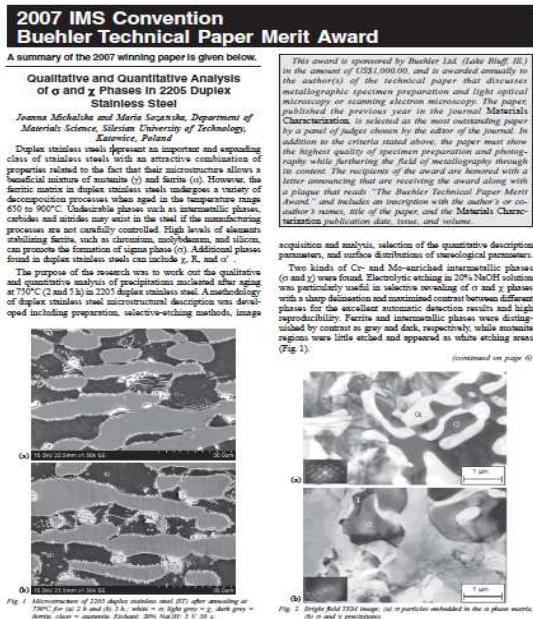
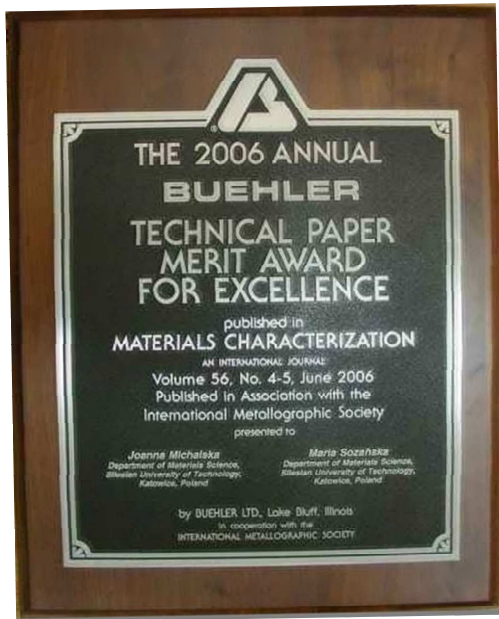
- Kłyk-Spyra Katarzyna., Rola mikrostruktury w zjawisku niszczenia wodorowego stali duplex 2205, Politechnika Śląska 2007,
- Michalska Joanna., Ocena odporności na zniszczenia wodorowe stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex, Politechnika Śląska 2007,

których promotorem był prof. Marek Hetmańczyk.

Wyniki badań uzyskane w projektach stały się też motywem przewodnim 2 wykładów zaproszonych, na których zostały przedstawione najważniejsze osiągnięcia naukowe w zakresie oddziaływania wodoru w stalach dla energetyki:

- „Rybie oczy” - efekt oddziaływania wodoru w stalach, Maria Sozańska, Politechnika Warszawska, 2005
- „Możliwości ilościowej oceny efektu oddziaływania wodoru „rybie oczy”, Maria Sozańska, Politechnika Gdańska, 2005.

Tematyka oraz sposób realizacji badań niszczenia wodorowego, w szczególności przedstawienia w publikacji, uzyskały nagrodę od komitetu naukowego czasopisma **Materials Characterization** i **IMS** (*International Metallographic Society*), USA „*The 2006 Annual Buehler Technical Paper Merit Award for Excellence*” (USA 2007): Michalska J., Sozańska M., „*Qualitative and Quantitative Analysis of σ and χ Phases in 2205 Duplex Stainless Steel*” (rys. 12.1) [30].



Rys. 12.1. Nagroda „The 2006 Annual Buehler Technical Paper Merit Award for Excellence” [30]

Jednocześnie tematyka niszczenia korozyjnego oraz oddziaływania wodoru w stalach dla energetyki i petrochemii była przedmiotem badań w pracach dyplomowych studentów (24 dyplomów – promotor Maria Sozańska, 12 dyplomów i 18 projektów inżynierskich – promotor Joanna Michalska).

Tematyka niszczenia wodorowego stała się również przedmiotem monografii habilitacyjnej Marii Sozańskiej wydanej w 2006 r. Monografia „*Niszczenie wodorowe typu „rybie oczy” wybranych stali dla energetyki*” zawiera opis czynników wpływających na zniszczenie wodorowe i powstanie efektu „rybie oczy” na przykładzie wybranych czterech stali (A508.3, A516Gr.70, S500Q i 10CrMo9-10) stosowanych w energetyce i stanowiła twórcze rozwinięcie tematyki badawczej zapoczątkowanej w ramach współpracy z Francją i Czechami.

Dwanaście lat (od 1994 do 2006 roku) współpracy z laboratorium *Corrosion-Fragilisation - Hydrogène* prof. Jacques Galland umożliwiło stworzenie podstaw teoretycznych i praktycznych dla zespołu skupionego wokół Marii Sozańskiej do prowadzenia działalności badawczej w zakresie oceny oddziaływania wodoru w stopach metali. Cennym aspektem tej współpracy była jednocześnie ścisła i bliska (także ze względu na odległość) współpraca z VŠB – Vysoká Škola Báňská - Technická univerzita Ostrava z zespołem prof. Ludmily Hyspeckiej (Jaroslav Sojka, Monika Losertova) oraz z grupą osób z Ústav Vítkovice, a.s. Ostrava od prof. Miroslava Tvrdego (Iva Lenartova). Współpraca z Czechami rozwijała się jednocześnie poprzez staże doktorantów i studentów w ramach programu Socrates-Erasmus (Petr Kubecka, Petra Vanova, w późniejszych latach Anastazja Vlodarskaja).

Wymiernym efektem współpracy Katedry Nauki o Materiałach z Ecole Centrale Paris oraz VŠB-TU Ostrava w tym okresie było kilkadziesiąt (obecnie blisko 100) wspólnych publikacji i wystąpień na konferencjach międzynarodowych oraz wspólne projekty badawcze w zakresie tematyki niszczenia wodorowego stali [31-39].

Osobą, która wniosła duży wkład w rozwój badań nad zjawiskami niszczenia wodorowego w Katedrze Nauki o Materiałach była dr inż. Joanna Michalska [40-51], która po obronie pracy doktorskiej w 2007 r., zatrudniona było kolejno na etacie asystenta, a następnie adiunkta. Od 2015 r. dr inż. Joanna Michalska pracuje na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej (w roku 2020 uzyskała stopień doktora habilitowanego). Obszarem szczególnego zainteresowania naukowego dr inż. Joanny Michalskiej stało się niszczenie materiałów pod wpływem mikroorganizmów (ang. *microbiologically induced corrosion*, MIC). Swoją uwagę skupiła na niszczeniu w środowiskach przemysłowych w obecności bakterii z gatunku *Desulfovibrio desulfuricans* – tzn. bakterii redukujących siarczan (BRS). W pracach dr inż. Joanny Michalskiej został zweryfikowany dotychczasowy stan wiedzy dotyczący odporności stali duplex 2205 (X2CrNiMoN 22.5.3) oraz stali superaustenitycznej 904L powszechnie uznawanej za stal o wysokiej odporności na niszczenie wodorowe, w środowiskach zawierających bakterie *D. desulfuricans*. Badania te pozwoliły na realną ocenę zagrożenia biokorozyjnego w warunkach eksploatacyjnych oraz poszerzyły znacznie wiedzę na temat zjawisk i mechanizmów oddziaływania BRS na właściwości użytkowe wysokostopowych stali odpornych na korozję. W badaniach struktury biofilmów i analizie kinetyki ich wzrostu jednoznacznie wykazano, że badane **wysokostopowe gatunki stali (2205, 904L) charakteryzuje wysoka skłonność do biofoulingu** w środowisku *D. desulfuricans*. Inny aspekt badań oceny wpływu bakterii na właściwości materiałów dotyczył implantacyjnych stopów tytanu, gdzie BRS mogą wytworzyć na powierzchni błonę biologiczną (biofilm), która z jednej strony może sprzyjać ich biokorozji, a z drugiej strony może być źródłem bakteryjnych endotoksyn (np. lipopolisacharydu; LPS) wywołujących odpowiedź immunologiczną. Wyniki tych badań mogą się przyczynić do uniknięcia w przyszłości wielu powikłań, a nawet zagrożenia życia pacjentów z wszczepami wykonanymi ze stopów tytanu. Efektem działalności naukowej dr inż. Joanny Michalskiej było 15 publikacji, 6 referatów i 15 posterów na konferencjach oraz 2 projekty badawcze:

- IP 2010 0258 70 „Ocena niszczenia wodorowego złączy spawanych stali austenityczno-ferrytycznej”, Iuventus Plus, MNiSW, 2010-2011,
- N N507 230040 „Niszczenie korozyjne stali austenityczno-ferrytycznej w środowisku bakterii redukujących siarczan”, NCN, 2011-2014.

Działalność naukowa po 2006 r. w zakresie oddziaływania wodoru w materiałach w Katedrze Nauki o Materiałach została także częściowo ukierunkowana z negatywnego (niszczącego) na pozytywny (uplastycznienie) wpływ wodoru na właściwości. Pozytywne aspekty oddziaływania wodoru były po raz pierwszy analizowane w projekcie badawczym 3 T08A 037 30 pt. *„Zastosowanie wysokotemperaturowej obróbki wodorowej do kształtowania mikrostruktury i właściwości dwufazowych stopów tytanu”* w latach 2006-2008 (kierownik - Maria Sozańska) we współpracy z prof. Wojciechem Szkliniarzem, którego wiedza o stopach tytanu i fazach międzymetalicznych z układu Ti-Al oraz doświadczenie w zakresie cyklicznej obróbki cieplnej stanowiły ogromne wsparcie naukowe. Wyniki otrzymane w tym projekcie były punktem wyjścia do następnego projektu N N507 462337 pt.: *„Kształtowanie mikrostruktury i właściwości warstwy wierzchniej stopów tytanu poprzez obróbkę wodorową w warunkach wyładowania jarzeniowego”* w latach 2009-2012 (kierownik - Maria Sozańska) we współpracy z zespołem prof. Tadeusza Wierzchonia z Politechniki Warszawskiej. Zespół prof. Tadeusza Wierzchonia stanowił o podstawie części eksperymentalnej projektu w zakresie obróbki w warunkach wyładowania jarzeniowego.

W latach 2006-2012 zrealizowanych zostało 11 prac dyplomowych magisterskich i 3 prace dyplomowe inżynierskie (promotor - Maria Sozańska) w zakresie tematyki związanej z oceną wpływu wodoru (zarówno pozytywnego jak i negatywnego) na właściwości materiałów.

Od 2013 roku do chwili obecnej ponownie w Katedrze Nauki o Materiałach (obecnie Instytucie Inżynierii Materiałowej) całkowicie króluje ocena niszczącego oddziaływania wodoru na właściwości stopów metali. Ten aspekt badań był analizowany w ramach projektu UMO-2011/03/B/ST8/06387 pt. *„Wpływ wodoru na mikrostrukturę i korozję naprężeniową wybranych stopów magnezu z układów Mg-Y-RE-Zr i Mg-Al-RE”*, 2012-2015 (kierownik - Maria Sozańska) otrzymanego w ramach konkursu OPUS z Narodowego Centrum Nauki.

W ramach tego projektu zrealizowana została praca doktorska:

- Adrian Mościcki, Naprężeniowe pękanie korozyjne wspomagane wodorem stopów magnezu z pierwiastkami ziem rzadkich - WE43, WE54 oraz AE44, Politechnika Śląska, 2018.

Ważnym aspektem realizowanych badań w Instytucie Inżynierii Materiałowej było niszczenie środowiskowe wspomagane wodorem. Wybrane zagadnienia związane z niszczącymi efektami oddziaływania wodoru w materiałach, zostały zaprezentowane w monografii autorskiej Marii Sozańskiej pt. **„Niszczenie środowiskowe**

wspomagane wodorem. Zagadnienia teoretyczne i praktyczne”, Politechnika Śląska 2017. W monografii zostały przedstawione zagadnienia związane nie tylko z teoretycznymi aspektami środowiskowego oddziaływania wodoru na materiały, ale także problemy związane z praktyką inżynierską w konkretnych aplikacjach przemysłowych, np. w procesach cynkowania lub galwanizacji.

Podsumowując historię badań oddziaływania wodoru w materiałach w Instytucie Inżynierii Materiałowej trzeba stwierdzić, że 25 lat badań w 50-letniej historii Wydziału pozwoliło wyjaśnić wiele problemów związanych z obecnością wodoru w materiałach, ale problemów do rozwiązania związanych z wodorem jest wciąż wystarczająco dużo dla zespołu naukowców na co najmniej następne 50 lat intensywnych badań.

12.2. Wodór w stalach dla energetyki i petrochemii

Zakres i przedmiot badań dotyczących oddziaływania wodoru w stalach dla energetyki i petrochemii stanowiła ocena zjawisk towarzyszących obecności wodoru w materiale najczęściej poprzez ocenę degradacji jego właściwości mechanicznych podczas prób mechanicznych SSRT (*Slow Strain Rate Test*) lub zmęczeniowych. Szczególnym aspektem tych badań było zastosowanie metod analizy obrazu [52-67], w szczególności metalografii i fraktografii ilościowej, np. w badaniach zjawiska kruchości wodorowej czy też wpływu wodoru na zmęczenie korozyjne. Osiągnięcia zespołu (prof. Jan Cwajna, prof. Janusz Szala, dr inż. Jacek Chrapoński i dr inż. Marian Maliński) w Katedrze Nauki o Materiałach zajmującego się metodami metalografii i fraktografii ilościowej [69-78] stworzyły warunki do aplikacji metod w praktyce, w tym w zakresie ilościowej oceny oddziaływania wodoru w materiałach. Metody metalografii i fraktografii ilościowej pozwoliły na zarejestrowanie sumarycznego oddziaływania szeregu czynników lokalnych i otrzymania opisu w skali makro. Kluczowym zagadnieniem, zrealizowanym z powodzeniem w pracy, było określenie zależności pomiędzy efektami strukturalnymi i fraktograficznymi opisanymi przy użyciu metod stereologicznych (została opracowana własna metodyka oceny ilościowej przełomów), a parametrami określającymi odporność na pękanie badanych materiałów.

Badania zrealizowane w projekcie KBN 7 T08A 030 16 pt. „*Oddziaływanie wodoru na strukturę i właściwości stali dla energetyki*”, 1999-2001, pozwoliły opracować metodykę zweryfikowaną statystycznie do badania efektów

prowokowanych obecnością wodoru w stalach, a tym samym określić parametry opisujące oddziaływanie wodoru w skali makro. Stwierdzono, że parametry ilościowego opisu efektów prowokowanych przez wodór w mikrostrukturze i na przelomach dają możliwość łącznego opisu ilościowego zniszczenia, a nie tylko opisują lokalnie oddziaływanie wodoru. Umożliwiają więc określenie zależności w relacji z parametrami mechanicznymi, które są pierwszym i podstawowym kryterium oceny zniszczenia wodorowego w materiałach. Różnorodność efektów oddziaływania wodoru w stalach wymusza stosowanie różnych metod ilościowego ich opisu. Problem niszczenia stali austenityczno-ferrytycznych ze względu na ich zastosowanie w przemyśle petrochemicznym był przedmiotem wielu badań w renomowanych laboratoriach badawczych [79-103]. W szczególności:

- W stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex 2205 przedmiotem badań było zjawisko odzyskania pełni właściwości mechanicznych po nawodorowaniu poprzez obróbkę cieplną w 200°C oraz analiza zjawiska kruchości wodorowej podczas badań zmęczeniowych w obecności wodoru. Okazało się, że zmiana morfologii przelomów jest w ścisłej relacji z zawartością wodoru w materiale i, że zmiany powierzchni przelomu w obecności wodoru można opisać metodami fraktografii ilościowej (analizą powierzchni lub profilu), i odnieść otrzymane wyniki do wielkości charakteryzujących właściwości mechaniczne.
- W stali bainitycznej A508.3 oddziaływanie wodoru przejawiało się w postaci „rybich oczu” – owalnych obszarów przelomu quasi-krucho wokół wtrąceń niemetalicznych w zakresie temperatury -196°C a +20°C. Określono parametry ilościowego opisu wtrąceń niemetalicznych i „rybich oczu”.

Badania zrealizowane w projekcie KBN 4 T08C 044 23 pt. „*Oddziaływanie wodoru na strukturę i właściwości stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex*”, 2002-2004, dotyczyły w dalszym ciągu oddziaływania wodoru w stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex 2205 w środowiskach zawierających siarkowodor.

Powszechnie uznanym faktem jest, że podstawowym kryterium zniszczenia wodorowego materiału jest stopień degradacji jego właściwości mechanicznych i, że drugim ważnym kryterium jest zmiana mikromechanizmów pękania prowokowanych przez obecność wodoru pułapkowanego na defektach w mikrostrukturze lub na powierzchni przelomu. Jednak trzeba przyznać, że wciąż kluczowym zagadnieniem na drodze do oceny podatności stali na niszczenie wodorowe pozostawało ustalenie wzajemnych związków pomiędzy parametrami mechanicznymi i ilościowym opisem oddziaływania wodoru w mikrostrukturze oraz na powierzchniach przelomów. i projekt ten wpisywał się w ten obszar badawczy bowiem dotyczył badań

mechanizmu niszczenia w wyniku oddziaływania wodoru w stali dwufazowej austenityczno-ferrytycznej typu duplex 2205 o zróżnicowanej mikrostrukturze (blachy o grubości 2, 12 i 24 mm, pręty o średnicach 12 i 25 mm, dodatkowo z mikrostrukturą otrzymaną podczas obróbki cieplnej). Efekty prowokowane obecnością wodoru w badanej stali były określane różnymi metodami, a ich wyniki porównywane w celu wyznaczenia empirycznych zależności między nimi [104-108]. Przedmiotem analizy były wyniki badań mechanicznych, mikrostrukturalnych i fraktograficznych oraz wyznaczonych według normy NACE TM 0284 „*Standard Test Method: Evaluation of Pipeline Steels for Resistance to Stepwise Cracking*” i NACE TM 0177 „*Standard Test Method: Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H₂S Environments*”.

W tym celu, pierwszym etapem pracy było opracowanie metodyki badań, a następnie dokonanie wyboru parametrów do skorelowania wyników badań mechanicznych (granica plastyczności, przewężenie) po badaniach mechanicznych z parametrami opisującymi mikrostrukturę (parametry ilościowej oceny ferrytu i austenitu, ich udziały procentowe oraz rozmieszczenie) i powierzchnię przelomów (współczynnik rozwinięcia profilu, udziały ilościowe ferrytu i austenitu, wymiar fraktalny, udział przesłonięć) otrzymanymi metodami metalografii ilościowej. Dalsza analiza otrzymanych w ten sposób korelacji stworzyła możliwość opisu pękania wodorowego w badanej poprzez ustalenie zależności pomiędzy ilością wodoru a mikromechanizmem pękania.

Otrzymane wyniki badań w obu projektach, KBN 7 T08A 030 16 pt. „Oddziaływanie wodoru na strukturę i właściwości stali dla energetyki”, 1999-2001 i KBN 4 T08C 044 23 pt. „Oddziaływanie wodoru na strukturę i właściwości stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex”, 2002-2004, umożliwiły stwierdzenie, że:

Metody metalografii ilościowej (metalografii i faktografii ilościowej) umożliwiają zdefiniowanie parametrów ilościowych łączących trzy czynniki:

struktura (przełom) ↔ oddziaływanie wodoru ↔ właściwości,

które opisują złożoność zachowania się materiału vis – à – vis wodoru wyznaczone poprzez badania:

- mechaniczne (współczynnik kruchości wodorowej EI),
- według normy NACE TM 0284 – „*Standard Test Method: Evaluation of Pipeline Steels for Resistance to Stepwise Cracking*”(test HIC):
 - a. CSR (Crack Sensivity Ratio),

- b. CLR (Crack Length Ratio),
 - c. CTR (Crack Thickness Ratio)
- *lub według normy NACE TM 0177 – „Standard Test Method: Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H₂S Environments” (test SSC):*
 - a. failure/non failure,
 - b. critical stress S_c .
- *mikrostruktury* - parametry ilościowej oceny mikrostruktury opisujące udział objętościowy, wielkość, kształt i rozmieszczenie faz oraz składników strukturalnych,
- *fraktograficzne* - parametry ilościowej oceny przełomów opisujące rozwinięcie przełomu, udział przesłoneń i pęknięć wtórnych.

Ponadto określono:

- Wpływ czynników strukturalnych na odporność stali na niszczenie wodorowe.
- Mechanizmu niszczenia wodorowego w badanej stali duplex 2205.

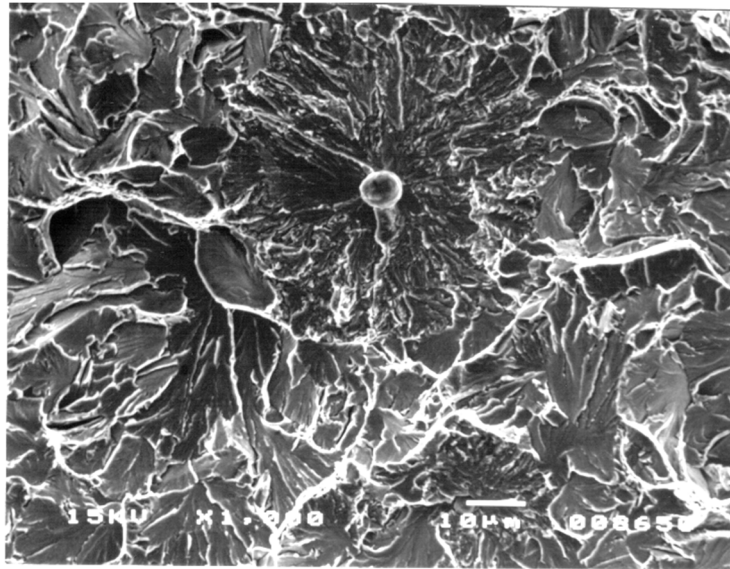
Jeden z efektów oddziaływania wodoru w stalach dla energetyki, tzw. „rybie oczy”, został szczegółowo opisany w wydanej w 2006 r. monografii „**Niszczenie wodorowe typu “rybie oczy” wybranych stali dla energetyki**”. W monografii scharakteryzowano czynniki wpływające na zniszczenie wodorowe i powstanie efektu „rybie oczy” na przykładzie wybranych czterech stali (A508.3, A516Gr.70, S500Q i 10CrMo9-10) stosowanych w energetyce.

W części literaturowej pracy scharakteryzowano główne mechanizmy niszczenia wodorowego stali oraz opisano czynniki wpływające na powstanie efektu „rybie oczy”. Zwrócono uwagę, że dotychczasowe dane dotyczące roli czynników strukturalnych w procesie pęknięcia wodorowego mają głównie charakter jakościowy. Postęp wiedzy teoretycznej i metod badawczych poszerzył zakres możliwości zapobiegania niekorzystnym procesom zniszczenia wodorowego oraz ich kontrolę.

Na podstawie analizy aktualnego stanu wiedzy i wyników wieloletnich badań własnych sformułowano tezę: Powstawanie w procesie niszczenia wodorowego efektu „rybie oczy” na powierzchni przełomów nawodorowanej stali jest determinowane nie tylko stężeniem wodoru, ale przede wszystkim wielkością i morfologią wtrąceń niemetalicznych, wartością obciążeń zewnętrznych oraz temperaturą procesu. Zastosowanie metod stereologicznych opartych na analizie obrazów mikrostruktury i przełomów stali umożliwi ustalenie ilościowych zależności łączących mikrostrukturę, typ przełomu i właściwości mechaniczne stali po nawodorowaniu.

W rozprawie skoncentrowano się na charakterystyce niszczenia wodorowego poprzez określenie zmiany właściwości mechanicznych stali po nawodorowaniu w statycznej próbie powolnego rozciągania, co jest podstawowym kryterium zniszczenia wodorowego stali. Ustalono, że przewężenie i wydłużenie uległy znacznemu obniżeniu, podczas gdy wytrzymałość na rozciąganie i granica plastyczności zmieniły się tylko nieznacznie.

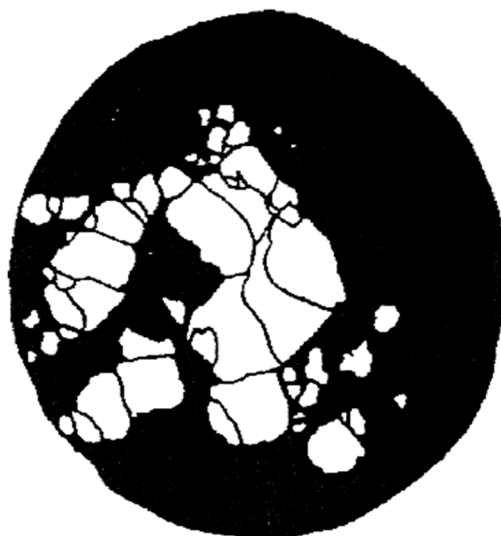
Zastosowanie metod metalografii umożliwiło ilościową ocenę wtrąceń niemetalicznych (wielkość, kształt, rozmieszczenie) będących miejscami pułapkowania wodoru i inicjacji „rybich oczu” w stali (rys. 12.2).



Rys. 12.2. „Rybie oko” na powierzchni przełomu, $T = -100^{\circ}\text{C}$

Opracowano metodykę ilościowej oceny „rybich oczu” na powierzchniach przełomów stali po nawodorowaniu. Zastosowanie metod fraktografii ilościowej umożliwiło charakterystykę ilościową „rybich oczu” oraz wtrąceń niemetalicznych znajdujących się w ich środku. Ustalono, że nie skład chemiczny wtrąceń niemetalicznych decyduje o powstaniu wokół nich „rybich oczu”, ale ich wielkość i kształt oraz ułożenie względem przyłożonych obciążeń zewnętrznych.

Analiza otrzymanych wyników ilościowych łączących efekt „rybich oczu” na powierzchniach przełomów z wtrąceniami niemetalicznymi znajdującymi się w ich środku oraz właściwościami mechanicznymi stali, temperaturą badań, ilością wodoru oraz stanem obciążeń zewnętrznych pozwoliła podać model fizyczny pęknięcia wodorowego i następnie wyjaśnić powstanie efektu „rybie oczy”. Przedyskutowano podstawy teoretyczne przedstawionego modelu fizycznego.



Rys. 12.3. Rozmieszczenie „rybich oczu” na powierzchni przełomu, $T = -100^{\circ}\text{C}$ (obraz otrzymany do oceny ilościowej)

We współpracy z dr inż. Donatem Renowiczem przeprowadzono także symulację numeryczną mechanizmu powstawania „rybich oczu” opartą na sprężysto-plastycznym modelu stali oraz wynikach ilościowej oceny wtrąceń niemetalicznych i „rybich oczu” w połączeniu z właściwościami mechanicznymi stali. Przedstawiona symulacja pęknięcia dla dwóch pułapek wodorowych (wtrąceń wraz ze zgromadzonym wokół wodorem) umożliwia analizę ich łączenia i koalescencji oraz może być rozszerzona i zastosowana do opisu kolonii „rybich oczu”.

Otrzymane wyniki badań i rozważań teoretycznych popartych symulacjami numerycznymi pokazały jak złożonym problemem jest niszczenie wodorowe oraz jak szczegółowe charakterystyki materiałowe stali i sposobu prowadzenia eksperymentu należy uwzględnić, aby wybrać stal najbardziej odporną na działanie wodoru w danych warunkach eksploatacyjnych.

12.3. Wodór w stopach magnezu

Badania oddziaływania wodoru na właściwości stopów metali były kontynuowane w ramach projektu UMO-2011/03/B/ST8/06387 pt. *„Wpływ wodoru na mikrostrukturę i korozję naprężeniową wybranych stopów magnezu z układów Mg-Y-RE-Zr i Mg-Al-RE”*, 2012-2015 w ramach konkursu OPUS z Narodowego Centrum Nauki (kierownik – Maria Sozańska).

Przedmiotem badań było niszczenie wodorowe i naprężeniowe pęknięcie korozyjne wspomagane wodorem stopów wysokowytrzymałych z układów Mg-Y-RE-Zr i Mg-

Al-RE zawierających fazy międzymetaliczne (Al_4RE lub $Al_{11}(RE)_3$ oraz Al_2RE i $Mg_{17}Al_{12}$). Fazy te zwiększają odporność na pełzanie w tych stopach. w szczególności przedmiotem badań była występująca w środowiskach zawierających wodór międzykrystaliczna korozja naprężeniowa (IGSCC – *Intergranular Stress Corrosion Cracking*) oraz transkrystaliczna korozja naprężeniowa (TGSCC – *Transgranular Stress Corrosion Cracking*), w której opisie często stosuje się pojęcie pęknięcia indukowanego wodorem (HIC – *Hydrogen Induced Cracking*).

Nowatorstwo projektu w stosunku do istniejącego stanu wiedzy polegało na pokazaniu, że obok wielkości przenoszonych obciążeń, ważnymi czynnikami w opisie zjawisk niszczenia mechaniczno-korozyjnego w środowiskach zawierających wodór dla stopów magnezu z układów Mg-Y-RE-Zr i Mg-Al-RE są parametry ilościowej oceny mikrostruktury i przełomów tych stopów. w szczególności badania dotyczyły:

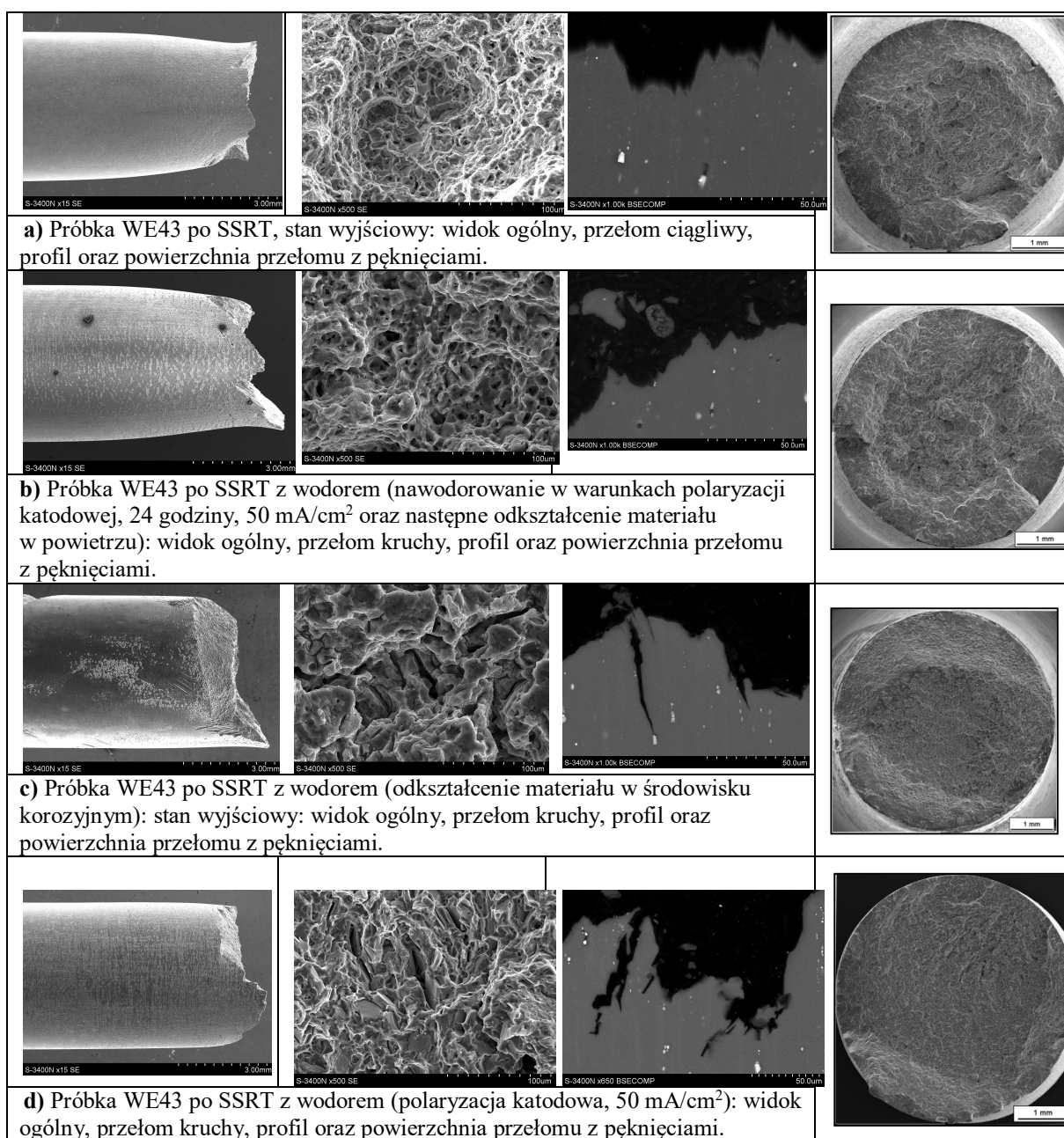
- 1) Praktycznego wykorzystania metod fraktografii ilościowej (np. poprzez ilościową ocenę pęknięć) do oceny ilościowej zmian morfologii przełomów po nawodorowaniu w zależności od warunków obciążeń mechaniczno-korozyjnych w stopach magnezu z układów Mg-Y-RE-Zr i Mg-Al-RE. Przełomy próbek wytrzymałościowych przed nawodorowaniem wykazywały charakter ciągliwy, po nawodorowaniu miały charakter kruchy transkrystaliczny lub kruchy międzykrystaliczny. Obserwacje przełomów dostarczyły też informacji o roli faz międzymetalicznych w procesach niszczenia - nie zaobserwowano aby miejscami uprzywilejowanej inicjacji pęknięć były wydzielania różnych faz (w tym wodorków).
- 2) Wyznaczenia ilościowych zależności pomiędzy parametrami nawodorowania (ilość wodoru), wynikami badań mechanicznych, a parametrami ilościowej oceny mikrostruktury i przełomów, łączącymi:
 - a) parametry nawodorowania z wynikami badań mechanicznych,
 - b) parametry ilościowej oceny mikrostruktury i przełomów z właściwościami mechanicznymi stopów,
 - c) parametry ilościowej oceny mikrostruktury z parametrami ilościowej oceny przełomów po nawodorowaniu.
- 3) Wykazania, że istotny postęp w badaniach zjawisk korozji naprężeniowej stopów z układów Mg-Y-RE-Zr i Mg-Al-RE w środowisku zawierającym wodór może zostać osiągnięty dzięki zastosowaniu ilościowych metod oceny mikrostruktury i przełomów. Wyznaczenie ilościowych zależności w łańcuchu przyczynowo skutkowym:

- a) skład chemiczny – mikrostruktura – zawartość wodoru w stanie wyjściowym i po określonym czasie eksploatacji – właściwości mechaniczne – morfologia przelomu umożliwia:
- wybór optymalnej struktury wysokowytrzymałych stopów magnezu w warunkach oddziaływania złożonych pól naprężeń i środowiska nawodorowującego,
 - opracowanie nowych strukturalnych kryteriów oceny degradacji materiału w środowiskach nawodorowujących.
- 4) Opracowania kompleksowej oceny zjawiska niszczenia wodorowego w stopach magnezu z układów Mg-Y-RE-Zr i Mg-Al-RE na podstawie badań fizykochemicznych (nawodorowanie, ilość wodoru), wytrzymałościowych (odkształcenie, przewężenie, wydłużenie, czas do zniszczenia, współczynnik kruchości wodorowej) oraz badań strukturalnych (parametry ilościowej oceny mikrostruktury i przelomów).
- 5) Opracowania zaleceń praktycznych dotyczących zastosowania wysokowytrzymałych stopów magnezu z układów Mg-Y-RE-Zr i Mg-Al-RE w środowisku zawierającym wodór w warunkach złożonych obciążeń mechanicznych i korozyjnych.

Niezwykle cennym aspektem zrealizowanych badań była ocena morfologii przelomów próbek po badaniach SSRT, szczególnie interesujące wyniki otrzymano przy użyciu metod faktografii ilościowej. Okazało się, że parametry ilościowej oceny mikropęknięć na przelomach można ściśle powiązać się z wrażliwością stopu na złożony stan obciążeń mechaniczno-korozyjnych. Tradycyjna ocena jakościowa przelomów przy użyciu metod elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) pozwala tylko na charakterystykę typu przelomu, bez jego oceny ilościowej.

Opracowano oryginalną, w pełni autorską metodykę oceny ilościowej mikropęknięć na przelomach. Ważnym elementem tej metodyki jest to, że każdorazowo ocenie zostaje poddana cała powierzchnia przelomu oraz fakt wzięcia pod uwagę do oceny mikropęknięć o długości od kilku do kilkuset ($600\ \mu\text{m}$) μm . w wyniku opracowanej metodyki badań ilościowej oceny przelomów wyznaczono: liczbę mikropęknięć na przelomie, długość i szerokość mikropęknięć, odległość między mikropęknięciami oraz finalnie rozmieszczenie mikropęknięć na przelomie. Porównawczo dokonano także oceny przelomów przy użyciu profilometru laserowego (rys. 12.4).

Interesujące wyniki badań otrzymano z analizy przekrojów poprzecznych przełomów – profili przełomów. Zaobserwowano liczne mikropęknięcia rozprzestrzeniające się głęboko do środka materiału, ale nie stwierdzono aby miejscami uprzywilejowanego rozprzestrzeniania się pęknięć były wydzielenia faz międzymetalicznych. Pęknięcia zazwyczaj rozprzestrzeniały się od granicy rozdziału stop-środowisko korozyjne, najlichniesza grupa pęknięć właśnie w ten sposób brała swój początek. w przypadku badań SSRT *in situ* z polaryzacją katodową (IV wariant) stwierdzono obecność licznych pęknięć równoległych do siebie lokalnie, najprawdopodobniej są to pęknięcia transkrystaliczne.



Rys. 12.4. Analiza przekrojów poprzecznych przełomów próbki WE43.

Podsumowując otrzymane wyniki badań naprężeniowego pęknięcia korozyjnego stopów magnezu z układów Mg-Y-RE-Zr lub Mg-Al-RE wspomaganego wodorem, można stwierdzić ich nowatorski charakter w skali światowej [109]. w tym czasie w literaturze, naprężeniowe pęknięcie korozyjne stopów magnezu wspomagane wodorem stanowiło przedmiot zainteresowania niewielu światowych ośrodków badawczych (USA, Niemcy, Australia). Podjęcie tego problemu w Polsce stworzyło nowe możliwości analizy wpływu wodoru na właściwości użytkowe materiałów, a jednocześnie pozwoliło wzbogacić doświadczenie zespołu autorów wniosku o problematykę oddziaływania wodoru w stopach magnezu z pierwiastkami ziem rzadkich oraz Y i Zr. Tematyka ta stała się przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr inż. Adriana Mościckiego.

12.4. Wodór stopach tytanu i stopach na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti - Al

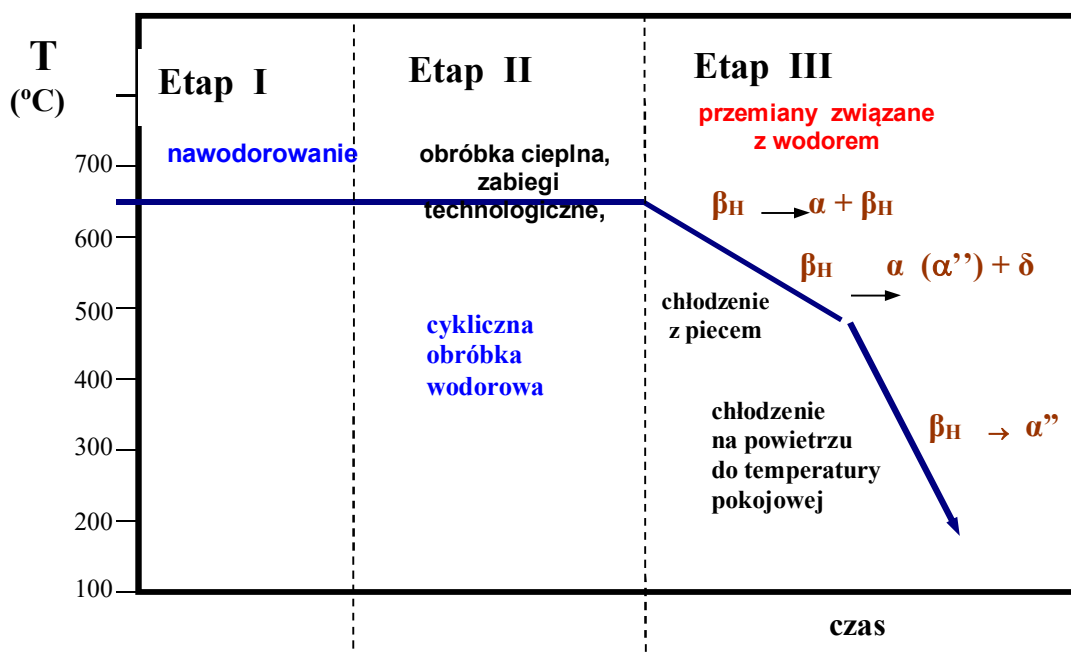
Pozytywne aspekty oddziaływania wodoru były po raz pierwszy analizowane w Katedrze Nauki o Materiałach w projekcie badawczym 3 T08A 037 30 pt. „Zastosowanie wysokotemperaturowej obróbki wodorowej do kształtowania mikrostruktury i właściwości dwufazowych stopów tytanu” w latach 2006-2008 (kierownik - Maria Sozańska).

W badaniach tych został wykorzystany fakt, że obecność wodoru w dwufazowych stopach tytanu powoduje nie tylko niekorzystne efekty określane mianem niszczenia wodorowego, ale także uplastycznienie tych stopów podczas wysokotemperaturowej obróbki wodorowej (*HTM- Hydrogen Treatment of Materials*). Była to tematyka wtedy nigdy nie realizowana w Polsce. **Podstawę idei wykorzystania wodoru w procesie kształtowania mikrostruktury i właściwości dwufazowych stopów tytanu stanowi tworzenie się wodorków i efekty z nimi związane w strukturze materiałów.** Wiąże się to ze zróżnicowanym oddziaływaniem wodoru z poszczególnymi fazami, występującymi w mikrostrukturze tych stopów. Wodór stabilizuje wysokotemperaturową fazę β i destabilizuje niskotemperaturową fazę α , która częściowo ulega przemianom w fazę β lub w fazę wodorkową. Temperatura przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ po nawodorowaniu ulega istotnemu obniżeniu, a zakres temperatury obszaru dwufazowego $\alpha+\beta$ wyraźnemu rozszerzeniu ze wzrostem zawartości wodoru. Objętość właściwa wodorku tytanu jest o 13÷17 % większa w stosunku do fazy α , co powoduje duże naprężenia w sieci krystalicznej tej fazy

i prowadzi do lokalnego odkształcenia plastycznego. Uzyskane w wyniku wprowadzenia wodoru uplastycznienie umożliwia prowadzenie procesów przeróbki plastycznej stopów tytanu w niższej temperaturze i z mniejszymi oporami kształtowania, z wykorzystaniem większych gniotów i dużych prędkości odkształcenia.

Wysokotemperaturowa obróbka wodorowa składała się zasadniczo z trzech głównych i następujących po sobie etapów (rys. 12.5):

- *nawodorowanie* – nasycenie materiału wodorem do wymaganego poziomu stężenia tego pierwiastka,
- *przeróbka plastyczna, obróbka cieplna lub inne zabiegi technologiczne*,
- *odwodorowanie* – usunięcie wodoru z obrabianego materiału do poziomu stężenia, które nie wywołuje obniżenia jego właściwości.

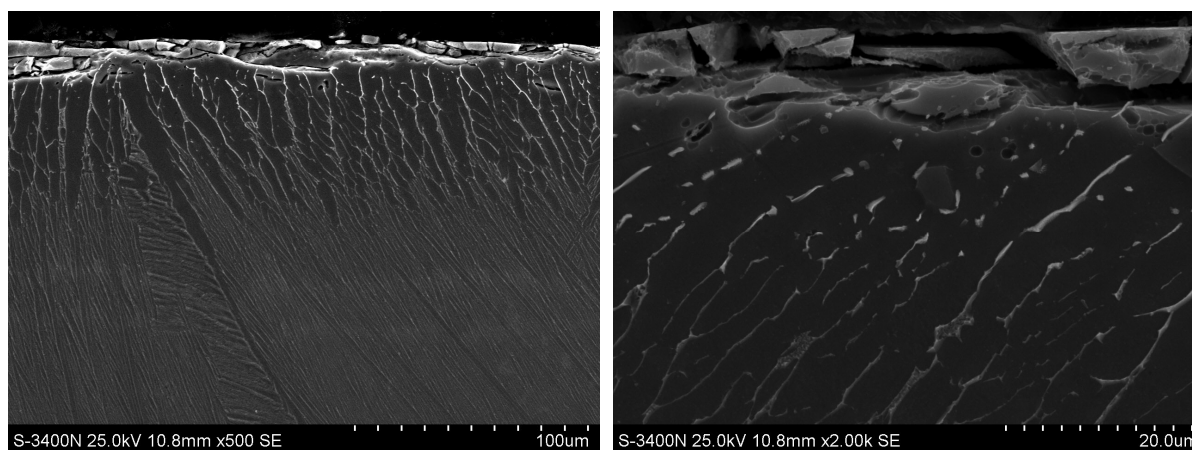


Rys. 12.5. Schemat wysokotemperaturowej obróbki wodorowej

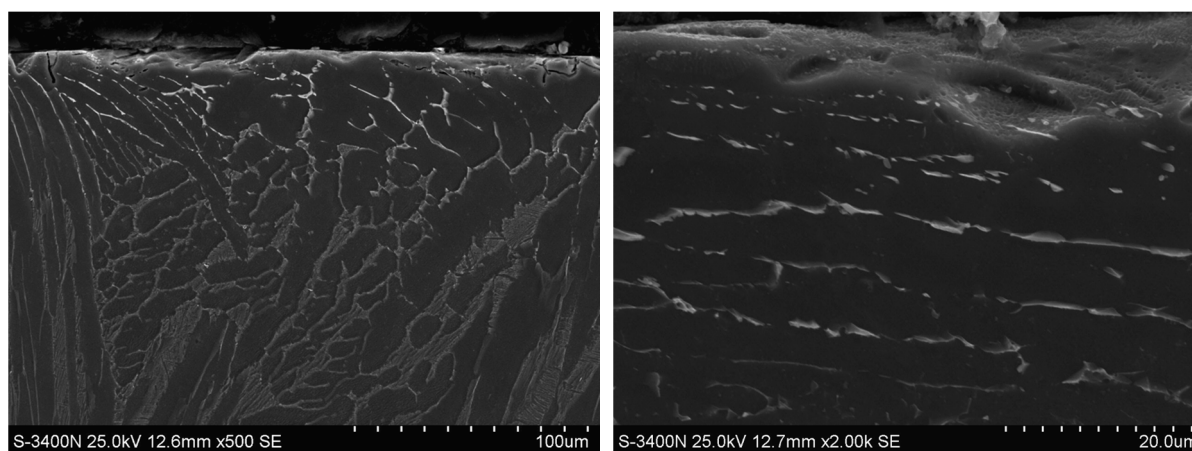
Efekty wpływu wodoru na strukturę stopu Ti-6Al-4V i stopów na podstawie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al mogą ulec zwielokrotnieniu po zastosowaniu cyklicznej obróbki wodorowej. Ostateczny wynik takiej obróbki cieplnej jest zdeterminowany warunkami temperaturowo-czasowymi (górną i dolną temperaturą cyklu, prędkością nagrzewania i chłodzenia), liczbą cykli i składem chemicznym stopów.

Po obróbce wodorowej połączonej z cykliczną obróbką cieplną (rys. 12.6 i 12.7) zaobserwowano, że wpływ wodoru na mikrostrukturę warstwy powierzchniowej

i rozdrobnienie płytek fazy α zależał od wariantu obróbki, w tym od liczby cykli. Po 1 cyklu wyraźne zmiany w mikrostrukturze spowodowane wodorem sięgały do około $10\ \mu\text{m}$, gdy po obróbce wodorowej z 3 cyklami (rys. 12.7), zasięg zmian wynosił ponad $50\ \mu\text{m}$. Różnica pomiędzy tymi wariantami dotyczyła tylko liczby cykli (rys. 12.6 i 12.7), maksymalna temperatura podczas obróbki cyklicznej wynosiła 850°C , a odwodorowanie odbywało się w atmosferze argonu.



Rys. 12.6. Mikrostruktura stopu Ti-6Al-4V po obróbce wodorowej połączonej z cykliczną obróbką cieplną – wariant I (1 cykl), SEM



Rys. 12.7. Mikrostruktura stopu Ti-6Al-4V po obróbce wodorowej połączonej z cykliczną obróbką cieplną – wariant II (3 cykle), SEM

Otrzymane w projekcie wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że odpowiednio przeprowadzona obróbka wodorowa dwufazowych stopów tytanu umożliwia zmniejszenie kilkakrotnie oporów ich kształtowania (od 4-krotnie do nawet 7-krotnie). Dla stopu po obróbce wodorowej zanotowano spadek maksymalnego naprężenia uplastyczniającego w stosunku do próbki w stanie wyjściowym, gdzie σ_p dla ϵ_m miało wartość $536\ \text{MPa}$ w zależności od parametrów procesu (temperatura, liczba cykli).

w przypadku próbki po obróbce według jednego z wariantów odnotowano 7-krotny spadek – σ_m o wartości 76 MPa.

Wyniki otrzymane w tym projekcie były punktem wyjścia do następnego projektu N N507 462337 pt.: „Kształtowanie mikrostruktury i właściwości warstwy wierzchniej stopów tytanu poprzez obróbkę wodorową w warunkach wyładowania jarzeniowego” przewidzianego do realizacji na lata 2009-2012.

W dwufazowych stopach na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al o mikrostrukturze $\alpha_2 + \beta$ i $\alpha_2 + \gamma$ wodorki tworzą się nie tylko w fazie $Ti\beta$, ale także w obu fazach $TiAl(\gamma)$ i $Ti_3Al(\alpha_2)$, chociaż zdecydowanie większe możliwości pochłaniania wodoru wykazuje faza $Ti_3Al(\alpha_2)$. w stopach tytanu na osnowie faz z układu równowagi fazowej Ti-Al oprócz wodorków tytanu γ , δ i ϵ mogą się tworzyć wodorki podwójne typu $(Ti_{1-x}Al_x)H_x$, wodorki wzbogacone w aluminium, np. $(Ti_3Al)H_x$ lub niob, np. $(TiNb)H$ i wodorki potrójne typu $(Ti_{0.75-x}Al_{0.25}M_x)H$ dla $x=0,15$ i $0,25$ oraz gdzie M – metal (najczęściej Nb, Zr, Mo, Pd, Hf, V).

W ramach obu projektów wysokotemperaturową obróbkę zastosowano do stopów tytanu Ti6Al4V, WT22, WT31, Grade2 oraz faz międzymetalicznych z układu Ti-Al (na osnowie fazy γ -TiAl) (zaproponowano 10 różnych wariantów obróbki HTM), a przedmiotem badań w projektach były:

- struktury (makro-, mikro- i sub-) badanych materiałów,
- właściwości mechaniczne (twardość, uplastycznienie, zużycie poprzez tarcie),
- odporności korozyjna (korozja elektrochemiczna i wysokotemperaturowa w środowisku siarki),
- właściwości fizykochemiczne (dyfuzyjność cieplna, moduł sprężystości).

Głównym wnioskiem z badań zrealizowanych w ramach obydwu projektów, 3 T08A 037 30 pt. „Zastosowanie wysokotemperaturowej obróbki wodorowej do kształtowania mikrostruktury i właściwości dwufazowych stopów tytanu” w latach 2006-2008 i N N507 462337 pt.: „Kształtowanie mikrostruktury i właściwości warstwy wierzchniej stopów tytanu poprzez obróbkę wodorową w warunkach wyładowania jarzeniowego” przewidzianego do realizacji na lata 2009-2012, dla stopu Ti6Al4V i fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al było stwierdzenie, że w wyniku wysokotemperaturowej obróbki wodorowej połączonej z cykliczną obróbką cieplną w warunkach wyładowania jarzeniowego nastąpiło rozdrobnienie ziarna w stopie tytanu Ti-6Al-4V, szczególnie w warstwie przypowierzchniowej. Tego efektu nie udało się uzyskać w stopie na osnowie fazy międzymetalicznej z układu Ti-Al.

Zmiany w strukturze badanych stopów, w szczególności rozdrobnienie ziarna, miały wpływ na inne ich właściwości, przede wszystkim na:

- zwiększenie twardości w warstwie przypowierzchniowej.
- dla jednego z wariantów wysokotemperaturowej obróbki wodorowej zanotowano **siedmiokrotny spadek naprężenia uplastyczniającego i pięciokrotny spadek odkształcenia**, przy którym notowano naprężenie maksymalne w stosunku do stopu odkształcanego bez uprzedniego nawodorowania.

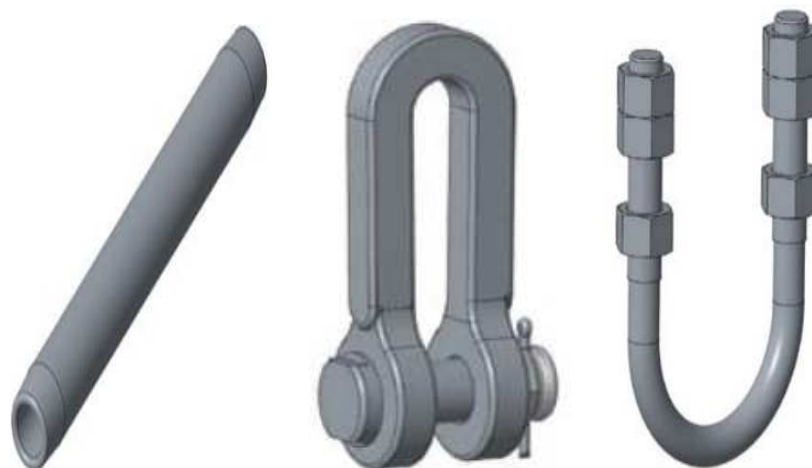
W końcowym wniosku stwierdzono, że:

Wodór, wykorzystywany jako „czasowy pierwiastek stopowy” w cyklicznej obróbce cieplnej połączonej z odkształcaniem plastycznym umożliwia rozdrobnienie mikrostruktury (rozdrobnienie faz α i β) w wyrobach ze stopów tytanu Ti6Al4V i Grade2 bez względu na ich kształt oraz wymiary.

Na podstawie otrzymanych wyników badań zaproponowano model zmian mikrostruktury podczas wysokotemperaturowej obróbki wodorowej, a **końcowym efektem obu projektów było opracowanie wytycznych technologicznych** do projektowania nowych metod modyfikacji warstwy wierzchniej i mikrostruktury dwufazowych stopów tytanu z wykorzystaniem wodoru.

12.5. Aspekty praktyczne

Ważnym krokiem w poznaniu praktycznych aspektów wpływu wodoru na właściwości materiałów i wyrobów stanowiły, i nadal stanowią, problemy w przemyśle, np. w produkcji butli ciśnieniowych lub łączników ze stali wysokowytrzymałych (rys. 12.8). Wodór w materiałach po procesach cynkowania wyrobów stanowi poważny problem technologiczny i wciąż problematyka ta nie jest do końca wyjaśniona i opisana w literaturze. Zrealizowane badania dotyczące ocynkowania wyrobów ze stali 41Cr4 wskazały pewne możliwości ograniczenia szkodliwego wpływu wodoru poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu przygotowania powierzchni wyrobów do cynkowania [110-114].



Rys. 12.8. Przykładowe łączniki wysokowytrzymałe po ocynkowaniu.

Podsumowując wyniki oceny skłonności do kruchości wodorowej łączników wykonanych ze stali 41Cr4 po różnych etapach przygotowania powierzchni do cynkowania ogniowego i samego procesu cynkowania, sformułowano następujące wnioski:

1. Wyniki badań stężenia wodoru w łącznikach po cynkowaniu wykazały, że po standardowej procedurze przygotowania powierzchni przed procesem cynkowania w ramach tzw. obróbki wieloetapowej (śrutowanie + trawienie + topnikowanie) ilość oznaczonego wodoru w próbkach z powłoką Zn była na poziomie nawet kilkudziesięciu ppm, który w większości znajdował się tuż pod powłoką cynkową.
2. Stwierdzono duży gradient stężenia wodoru na przekroju poprzecznym wytwarzanych łączników ze stali wysokowytrzymałej 41Cr4. Jest to wynikiem dyfuzji wodoru od powierzchni próbki do środka.
3. Przygotowanie powierzchni poprzez śrutowanie i eliminacja trawienia nie zapewniło uzyskania wyników stężenia wodoru w łącznikach na poziomie 1-2 ppm, jeżeli analizowana była próbka z powłoką Zn po procesie cynkowania ogniowego.
4. Bez względu na proces przygotowania próbek przed cynkowaniem ogniowym, w każdym przypadku uzyskano prawidłowe powłoki cynkowe.

Zalecenia praktyczne wytwarzania elementów złącznych do napowietrznych linii energetycznych w związku z ryzykiem niszczenia wodorowego

Dla łączników po cynkowaniu ogniowym ważne wytyczne znajdują się w normie DIN EN ISO 4042:1999 - *Fasteners – Electroplated coatings (Powłoki elektrolityczne – części gwintowane)*;

- test na niszczenie wodorowe powinien być realizowany gdy twardość rdzenia lub powierzchni materiału jest powyżej 320 HV (jak jest w przypadku klas własności 10.9 i 12.9).
- dla łączników o wysokiej wytrzymałości pokrytych galwanicznie (klasa własności 10.9 i 12.9), obróbka cieplna powinna się odbyć do 4 godzin po galwanizacji bowiem wtedy efekty odwodorowującej obróbki cieplnej są najskuteczniejsze.
- testem pozwalającym określić podatność łącznika na niszczenie wodorowe może być test według normy **ISO 15330:1999** – „*Fasteners — Preloading test for the detection of hydrogen embrittlement — Parallel bearing surface method*” - (*Elementy złączne – Badanie obciążeniem wstępnym w celu wyznaczenia kruchości wodorowej. Metoda równoległych powierzchni oporowych*).
- termin „niszczenie wodorowe” obejmuje w przypadku łączników dwa często trudne do rozdzielenia zjawiska: kruchość wodorową (*Hydrogen Embrittlement*) i naprężeniowe pękanie korozyjne wspomagane wodorem (*Stress Corrosion Cracking*). Często nie ma żadnej różnicy pomiędzy tymi dwoma zjawiskami występującymi w przypadku łączników gdy wodór wnika do stali podczas procesu produkcyjnego czy też w wyniku działania środowiska.

Doświadczenia własne wynikające ze współpracy z przemysłem, w szczególności problemy z wodorem w procesach wytwarzania różnych wyrobów (np. łączników i sprężyn ze stali wysokowytrzymałych po procesie galwanizacji powierzchni) oraz wiedza o oddziaływaniu wodoru w stalach i stopach nabyta przeze mnie podczas realizacji projektów badawczych i badań własnych (np. w stopach na osnowie faz międzymetalicznych, stopach magnezu z ziemiami rzadkimi) oraz próby interpretacji i modelowania oddziaływania wodoru w materiałach, zdecydowały o powstaniu monografii „**Niszczenie środowiskowe wspomagane wodorem. Zagadnienia teoretyczne i praktyczne.**”.

Praca dotyczy tylko kilku aspektów związanych z oddziaływaniem środowiskowym wspomagany wodorem, głównie związanych z naprężeniowym pękaniem korozyjnym stali austenityczno-ferrytycznych typu duplex, a częściowo także ze zmęczeniem korozyjnym i problematyką odzyskiwania właściwości mechanicznych w procesach desorpcji wodoru.

Książka podzielona jest na dwie części. Część pierwsza monografii obejmuje charakterystykę niszczenia środowiskowego wspomagane wodorem w teorii, w szczególności problemy związane z niszczeniem metali w warunkach naprężeniowego pękania korozyjnego (SCC) w środowisku zawierającym wodór oraz

siarkowodór. Rozdział kończą rozważania o możliwościach ilościowego opisu niszczenia środowiskowego przy użyciu metod analizy obrazu do oceny powierzchni przełomów poprzez ilościową ocenę linii profilu przełomu i powierzchni przełomu. w części drugiej monografii zostały zaprezentowane aspekty praktyczne związane z niszczeniem środowiskowym poprzez opis problemów związanych z 6 przypadkami niszczenia różnych materiałów w różnych środowiskach, w tym:

- 3 przypadkom naprężeniowego pęknięcia korozyjnego wspomaganego wodorem:
 - w stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex 2205 w środowisku zawierającym wilgotny H_2S ,
 - w stali 34CrMo4 z przeznaczeniem na butle do gazów technicznych,
 - w stali 41Cr4 z przeznaczeniem na wysokowytrzymałe łączniki konstrukcyjne,
- oraz
- odporności na pęknięcie indukowanego wodorem (HIC - *Hydrogen Induced Cracking*) stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex 2205 w środowisku zawierającym H_2S ,
 - odporności na pęknięcie zmęczeniowe stali duplex 2205 w środowisku zawierającym wodór,
 - zjawisku odzyskiwania właściwości mechanicznych stali duplex 2205 po desorpcji wodoru.

W monografii skoncentrowano się na połączeniu teoretycznych aspektów związanych z oddziaływaniem wodoru w warunkach niszczenia środowiskowego wybranych materiałów z praktycznymi aspektami związanymi z konkretnymi ich zastosowaniami. w pracy przedstawiono szereg możliwości rozwiązań praktycznych dotyczących zastosowania i eksploatacji materiałów w warunkach niszczenia środowiskowego wspomaganego wodorem.

12.6. Zamiast podsumowania

Mimo realizowanych wielu prac badawczych oraz ekspertyz w celu zrozumienia zjawisk towarzyszących obecności wodoru w materiałach, wciąż nie jest znane uniwersalne rozwiązanie problemów związanych z oddziaływaniem wodoru w metalach z powodu różnorodności czynników na nie wpływających i złożoności warunków pracy. ***Jedno rozwiązanie w warunkach dobrze określonych okazuje się bezsilne, nawet szkodliwe, jeśli warunki te ulegną zmianie.*** w tym wyścigu do wiedzy

i panowania nad efektami niszczącego oddziaływania wodoru w materiałach, jest wielu błyskotliwych zwycięzców na poszczególnych etapach, ale niekwestionowanym liderem całego wyścigu jest wciąż WODÓR, głęboko skrywający swoje tajemnice przed pokoleniami naukowców i praktyków inżynierów.

Bibliografia

1. Śmiałowski M.: Wodór w stali, WNT, Warszawa, 1961
2. Tkachov V.: Hydrogen in metals, problems of hydrogen degradation on metals, *Materials Science*, vol. 36, no. 4, 2000.
3. Blondeau R.: *Le livre de l'acier*, Ed. par G. Beranger, Henry G., Sanz G., Lavoisier-Paris, 1994, 407
4. *Hydrogen Effects in Metals*, ed. by Bernstein I.M. and Thompson A.W., AIME, 1981
5. *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*, editor Schweitzer P.A., 2nd ed., Marcel Dekker, New York 1988
6. *Corrosion Failures*, ASM International, 1999, reviewed and revised by David M. Norfleet and John A. Beavers, Det Norske Veritas (USA), Inc. Chapter 13: *Aqueous Corrosion Failures* by Donald J. Wulpi, 229
7. Marcus P., Oudar J.: *Corrosion mechanism in theory and practice*, Pub. Marcel Dekker, New York 1995
8. Raja V.S.: *Stress Corrosion Cracking, Theory and Practice*, Tetsuo Shoji (eds), WP Woodhead Publishing Limited, Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi 2011
9. Desjardins D. & Oltra R.(editor): *Corrosion sous contrainte, phénoménologie et mécanismes*, Bombannes, 1990
10. Jones R.H.: *Stress-Corrosion Cracking*, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, 346–366
11. Coudreuse L.: *Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte*, « *Corrosion sous contrainte, Phénoménologies et Mécanismes* », Ed. Scientif. D. Desjardins et R. Oltra, Bombannes, 199), 397-423
12. Jones D.A.: *Principles and prevention of corrosion*, Macmillan Publishing Company, 2007; *Corrosion basics: an introduction*, National Association of Corrosion Engineers, 2009

13. Flis J.: Zjawisko korozji naprężeniowej metali i stopów. Praca zbiorowa pt. „Niektóre aktualne problemy chemicznego i mechano-chemicznego niszczenia metali”. Wydawnictwa PAN, Wrocław 1975.
14. Flis J.: Corrosion of metals and hydrogen-related phenomena, PWN Warszawa, Elsevier Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1991; 13-15.
15. Flis J. (pod redakcją), Wodorowe i korozyjne niszczenie metali, PWN, Warszawa 1997
16. Lynch S.P.: Comments on “A unified model of environment-assisted cracking, Scripta Mater., 61, 2009, 331-334
17. Lynch S.P.: Mechanistic and fractographic aspects of stress-corrosion cracking (SCC), Stress Corrosion Cracking, Theory and Practice, Edited by V.S. Raja and Tetsuo Shoji, WP Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi 2011
18. Łunarska E., Nikiforow K., Pyrża J.: Monitorowanie zagrożenia korozją i nawodorowaniem instalacji przemysłowych, Ochrona przed Korozją , 44, 2001
19. Łunarska E., Nikiforow K., Wierzchoń T., Ulbin-Pokorska I.: Effect of plasma nitriding on hydrogen behavior in electroplated chromium coating, Surface and Coating Technology, 145, 2001, 139-145
20. Łunarska E., Nikiforow K., Sitko E.: Stress corrosion cracking of bainite 0.3C-1Cr-1Mn-1Si-1Ni type steel in acid rain simulated solution, Werkstoffe und Korrosion, vol. 54, 2004, 373-380
21. Łunarska E., Nikiforow K., Pyrża J.: Monitoring of the hydrogen charging of the industrial installations, Inżynieria powierzchni, N2A, 2005, 53-59
22. Łunarska, E., Nikiforow K., Stabryła J., Starczewski L.: Effect of the boron alloying and laser treatment on corrosion and hydrogen charging of low alloy steel, Inżynieria powierzchni, 22, 2005, 187-195
23. Łunarska E., Birn J., Domżałicki P.: Hydrogen uptake by structural steels at cathodic protection in sea water inoculated with sulfate reducing bacteria, Werkstoffe & Korrosion, 58, 2007, 13-19
24. Łunarska E.: Hydrogen behavior in the iron surface layer modified by plasma nitriding and ion boronising, Materials and Corrosion, 51, 2000, 1-9
25. Łunarska E.: Pomiary nawodorowania metalu instalacji i urządzeń przemysłowych, Ochrona przed Korozją, 44, 2001, 266-273
26. Mack R., Williams C., Lester C., Casassa J.: Stress Corrosion Cracking of a Cold Worked 22Cr Duplex Stainless Steel Production Tubing in a High density Clear Brine CaCl₂ Packer Fluid, Corrosion 2002, No. 02067, NACE, Houston, TX, 2002

27. Maciejny A., Miliński P.: Analiza powstawania i propagacji pęknięć w procesie pelżania żarowytrzymałych stali o osnowie ferrytycznej, *Archiwum Nauki o Materiałach*, 1, 1980, 59-68
28. Maciejny A., Szkliniarz W., Niewielski G.: Zastosowanie mikroskopu skaningowego do oceny ilościowej przełomów w stali austenitycznej Cr-Mn, *Hutnictwo, Zeszyty Naukowe Pol. Śl.*, Z20, 1980, 76-81
29. Maciejny A.: *Kruchość metali*, Wyd. Śląsk, Katowice 1973
30. Michalska J., Sozanska M.: Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel, *Materials Characterization*, Vol.56, Issues 4-5, 2006, 355-362
31. Martinakova I., Sozańska M., Marek A., Galland J.: Reversible or no-reversible hydrogen embrittlement of nickel alloy 690 related to tensile properties and fracture surface measurement, *ADEM'2002, Bordeaux*, 2002
32. Sojka J., Jérôme M., Sozańska M., Váňová P., Rytířová L., Jonšta P.: Role of microstructure and testing conditions in sulphide stress cracking of X52 and X60 API steel, *Materials Science and Engineering a* 480, 2008, 237-243
33. Sojka J., Sozańska M., Vanova P., Vodarek V., Filus F.: Hydrogen diffusion characteristics in the TRIP 800 C-Mn-Si steel, *Solid State Phenomena Vol. 227*, 2015, s. 259-262,
34. Sojka J.: *Fragilisation par l'hydrogène d'aciers faiblement alliés, utilisés dans l'industrie nucléaire - rôle de la microstructure et de l'état inclusionnaire*, thèse de doctorat, ECP, 1997
35. Sozańska M., Ducki K., Krzyżowski H., Sojka J.: Oddziaływanie wodoru w środowisku H₂S w stalach na wysokociśnieniowe butle do gazów technicznych, *Materiały konferencyjne VII Seminarium Naukowego „Nowe materiały i technologie w metalurgii i inżynierii materiałowej”*, Katowice, 1999, 329-334
36. Sozańska M., Sojka J., Beťáková P., Dagbert C., Hyspecká L., Galland J., Tvrđý M.: Examination of hydrogen interaction in carbon steel by means of quantitative microstructural and fracture descriptions, *Materials Characterization* 46, 2001, 239-243
37. Sozańska M., Martinakova I., Marek A., Galland J.: Influence du dégazage à 275°C de l'alliage 690 préalablement chargé en hydrogène sur ses propriétés mécaniques et les caractéristiques de la surface de rupture, *Revue de Métallurgie*, 2002, 10

38. Sozańska M., Cwajna J., Sojka J.: Sulphide stress cracking in 2205 duplex steel, *Acta Metallurgica Slovaca* 1, 2004, 798-800
39. Sozańska M., Kłyk-Spyra K., Michalska J., Sojka J., Jerome M.: Investigation of hydrogen induced cracking in 2205 duplex stainless steel in wet H₂S environments, 8th European Congress on Stereology and Image Analysis and 7th International Conference on Stereology and Image Analysis in Materials Science STERMAT, Zakopane, 10-13.V.2005, v.1, 253-259
40. Michalska J., Sozanska M.: Susceptibility of duplex stainless steel to localized corrosion after long-term aging at 475°C in sulfides-containing 3.5% NaCl solution, European Corrosion Congress EUROCORR 2005, 4-8 september 2005, Lisboa, Portugal, 387
41. Michalska J., Sozańska M.: Selective etching of phases and structural constituents in duplex stainless steel, DIMAT'2004, Book of Abstracts P3-34
42. Michalska J., Sozańska M.: Metodyka trawienia stali austenityczno-ferrytycznych, Jesienna Szkoła Stereologii, 14-17.X.2004 Zakopane, Wiadomości Stereologiczne (październik 2004a, 31-34
43. Michalska J., Sozanska M.: Wpływ wodoru na odporność korozyjną stali duplex 2205, *Ochrona przed Korozją* 11s/A, 2005a, 221-224
44. Michalska J., Sozańska M.: Susceptibility of duplex stainless steel to localized corrosion after long-term aging at 475°C in sulfides-containing 3.5% NaCl solution, *European Corrosion Congress, Euroccor 2005, 4-8 September 2005, Lizbona, Portugalia*, 2005, 387
45. Michalska J., Sozańska M.: Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel, *Materials Characterization* v.56, 2006, 355-362
46. Michalska J., Sozańska M., Rodak K.: The 475°C embrittlement in 2205 duplex stainless steel, *Microscopy Conference 2005, 28.08-02.09.2005 Davos, Switzerland, ISSN 1019-6447*, 2005, 306
47. Michalska J., Sozańska M., Hetmańczyk M.: Application of quantitative fractography in the assessment of hydrogen damage of duplex stainless steel, *Materials Characterization* v. 60, 2009, 1100-1105
48. Michalska J., Sozańska M., Hetmańczyk M.: Application of quantitative fractography in the assessment of hydrogen damage of duplex stainless steel, *Materials Characterization* v. 60, 2009, 1100-1105

49. Michalska J., Jaworska-Kik M., Dzierżewicz Z.: Studies on pitting corrosion of 2205 duplex stainless steel induced by sulphate reducing bacteria, *Ochrona przed Korozją*, 6, 2013, 250-253
50. Michalska J.: The effect of sulphides on corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel in 3.5% NaCl solution, *Interbational Conference Science & Economy – New Challenges Corrosion'2005, Inżynieria Powierzchni 2A' (2005)* 77-82
51. Michalska J.: Ocena odporności na zniszczenia wodorowe stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex, praca doktorska, Politechnika Śląska 2007
52. Ryś J.: *Stereologia materiałów*, Fotobit Design, Kraków 1995
53. Chermant J.-L., Coster M.: Progres dans les méthodes d'investaigation des materiaux, *Cercle d'Etudes des Metaux*, Tome XIV, VII, 1979, 1-14
54. Chermant J.L., Coster M.: Survey of quantitative fractography in materials science, *Acta Stereologica2/Suppl. 1*, 1983, 55-64
55. Chermant J.-L., Coster M.: *Précis d'analyses d'images*, Edition du CNRS, Paris 1985
56. Coster M., Chermant J.L.: Recent development in quantitative fractography, *Int. Met. Rev.*, 4, 1983, 228-250.
57. Dickson J.I., Groulx D., Li S.: The fractography of stress corrosion cracking of 310 stainless steel: crystallographic aspects and the influence of stress intensity factor, *Mater. Sci. Eng.* 94, 1987, 155-173.
58. Dickson J.I., Li S.A., Bailon J.P.: Aspects fractographiques de la corrosion sous contrainte, « *Corrosion sous contrainte, phénoménologie et mécanismes* », Editeurs scientifiques D.Desjardins et R. Oltra, Bombannes 1990, p.425-464
59. El Soudami S. M.: *Metallography*, 7, 1974, 271-311.
60. El Soudami S.M.: Profilometric analysis of fractures, *Metallography*, 1978, 247-336.
61. Banerji K.: Quantitative fractography – a modern perspective, *Metallurgical Transactions* 4, 1988, 961-971
62. Birnbaum H.K. and Sofronis P.: Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen-related fracture, *Mater. Sci. Eng.*, A176, 1994, 191-202
63. Bochenek A.: The applying of Joyce-Loebl image analyser to determination of fractures development of surface, *Proc. IV Inter. Conf. Stereology and image analysis in Materials Science*, Katowice-Wisła, 1994, 227-232

64. Birnbaum H.K.: Robertson J.M., Sofronis P., and Teter D., Mechanism of hydrogen related fracture – a review, in Corrosion- Deformation Interactions, T. Magnin (ed.)The Institute of Materials, London 1997, 172-195
65. Underwood E.E., Barneji K.: Fractals in fractography, Materials Science and Engineering, 80, 1986, 1-14
66. Underwood E.E., Starke E.A.: Quantitative Stereological Methods for Analyzing Important Microstructural features in Metals and Alloys, Fatigue Mechanism, ASTM- STP n° 675, 1979, 633
67. Underwood E.E.: Quantitative stereology, Addison-Wesley, Massachusetts, 1970
68. Chrapoński J., Maliński M., Cwajna J.: 3D reconstruction of microcracks in tool alloys based on SEI images, Proc. IX Conf. On Electron Microscopy of Solids, Kraków-Zakopane, 1996a, 605-608
69. Chrapoński J., Maliński M., Cwajna J.: Algorytm rekonstrukcji trójwymiarowej i jego wykorzystanie w badaniach materiałoznawczych, Inżynieria Materiałowa, 6, 1996b, 206-210
70. Cwajna J., Maciejny A., Szala J.: Aktualny stan i kierunki rozwoju faktografii ilościowej, Inżynieria Materiałowa, 6, 1984, 162-176
71. Cwajna J. i zespół: referaty II Konferencji „Stereologia w badaniach materiałoznawczych”, Kraków-Rudy Raciborskie, 1986.
72. Cwajna J., Maciejny A., Szala J.: Quantitative fractography of transgranular and intergranular fractures. Acta Stereologica 1987, 6/III, 931
73. Szala J., Maliński M.: Zastosowanie metod symulacji komputerowej w badaniach przelomów, Materiały II Konferencji „Stereologia w badaniach materiałoznawczych”, Kraków-Rudy Raciborskie, 1986, 303-310
74. Szala J., Cwajna J., Maciejny A.: Recent development in quantitative fractography, [w:] The stereological method in material science, J. Ryś, PAN, Ossolineum, 1988, 25-34
75. Szala J.: Podstawy fraktografii ilościowej w zastosowaniu do oceny przelomów tworzyw metalicznych, rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Katowice 1985
76. Szala J.: Praca doktorska, Politechnika Śląska, Katowice, 1985
77. Szala J.: Metilo, autorski program komputerowy do oceny mikrostruktury, 2000
78. Szala J.: Profil, Analiza profilu, program komputerowy autorski, Katowice 2000
79. Barteri M., Mancina F., Tamba A., Montagna G.: Engineering diagrams and sulphide stress corrosion cracking of duplex stainless steels in deep sour well environment, Corrosion Science 27 No.10/11, 1987, 1239-1250

80. Bernhardsson S.: The corrosion resistance of duplex stainless steels, Proceedings of the International Conference on Duplex Stainless Steels'91 1, 1991, 187-210.
81. Birnbaum H.K., Gibala R., Hehemann R.F. (Eds.): Hydrogen related second phase embrittlement of solids—hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, AMS, 1984, 29–41.
82. Charles J.: Composition and properties of duplex stainless steel, *Welding in the World/Le Soudage dans le Monde*, vol. 36, 1995, 43-54
83. Chen T.H., Yang J.R.: Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering A* 311, 2001, 28-41
84. Chen T.H., Yang J.R.: Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering A* 338, 2002, 166-181
85. Chen T.H., Wang K.L., Yang J.R.: The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering A* 338, 2002, 259-270
86. Chen S.S., Wu J.K., Wu T.I.: Effects of deformation on hydrogen degradation in a duplex stainless steel, *Journal of Materials Science* 39, 2004, 67-71
87. Chen Y.Y., Tzeng H.J., Wei L.I., Shin H.C.; Mechanical properties and corrosion resistance of low-alloy steels in atmospheric conditions containing chloride, *Materials Science and Engineering A* 398, 2005, 47-59
88. Łabanowski J, Ossowska A, Zieliński A.: Ocena podatności stali austenityczno – ferrytycznych oraz ich złączy spawanych na naprężeniowe pęknięcie korozyjne i kruchość wodorową. *Inżynieria Materiałowa* 2000
89. Iacoviello F., Galland J., Habashi M.: A thermal outgassing method (T.O.M.) to measure the hydrogen diffusion coefficients in austenitic, austeno-ferritic and ferritic-perlitic steels, *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 8, 1998, 1281-1293
90. Iacoviello F.: Fragilisation par l'hydrogène de l'acier inoxydable austeno-ferritique Z2CND2205: role des traitements thermiques de revenu, praca doktorska, Ecole Centrale Paris, 1997
91. Iacoviello F., Sozanska M., Galland J.: Morfologia della superficie de fratture a fatica dell'acciaio inossidabile duplex 22 Cr 5 in presenza di idrogeno, IGF 13- XIII Convegno Nazionale IGF, Cassino, 27-28.05.1997a
92. Owczarek E., Zakroczyński T.: Ochrona przed korozją (wydanie specjalne) XLII (1999) 467

93. Owczarek E., Zakroczymski T.: Hydrogen transport in a duplex stainless steel, *Acta Materialia* 48, 2000, 3059-3070
94. Owczarek E., Zakroczymski T.: Charakterystyka wodoru w stali ferrytyczno-austenitycznej, VII Ogólnopolska Konferencja KOROZJA 2002, 17-21.VI. Kraków, 460-464
95. Owczarek E., Zakroczymski T.: Wpływ orientacji ziaren austenitu w stali ferrytyczno-austenitycznej na przenikanie wodoru, *Ochrona przed Korozją* 11s/A, 2004, 174-177
96. Szkoło M., Zieliński A.: Niszczenie i degradacja materiałów, rozdział w „Podstawy materiałoznawstwa, pod red. Głowacka M., Zieliński A., Wyd. Politechniki Gdańskiej, 2014
97. Szummer A., Lublińska K.: Wpływ wodoru katodowego na ferrytyczne stale odporne na korozję. *Ochrona przed korozją*, XLII, 1999, 482-48
98. Szummer A.: Diffusion of hydrogen in austenitic stainless steel. *Inżynieria Materiałowa* Nr 5, 124, 2001, 908-911
99. Zakroczymski T., Głowacka A.: Absorpcja wodoru i kruchość wodorowa stali duplex, *Ochrona przed Korozją* 11s/A, 2003, 80–85
100. Zakroczymski T., Owczarek E.: Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel, *Acta Materialia* 50, 2002, 2701-2713
101. Zakroczymski T.: Wnikanie i transport wodoru w żelazie i jego stopach, PAN ICHF, Warszawa 1990
102. Zakroczymski T.: Evaluation of hydrogen transport and solubility in a two-phase alloy by electrochemical permeation technique, *Inżynieria Powierzchni* 2A', 2005, 151-157
103. Zieliński A., Czechowski M.: Odporność austenitycznych stali nierdzewnych w środowisku gazowego wodoru, *Ochrona przed korozją*, nr.6, 1991, 12-14
104. Kłyk-Spyra K., Sozańska M.: Quantitative fractography of 2205 duplex stainless steel after a sulfide stress cracking test, *Materials Characterization* 56, 2006, 384–388
105. Sozańska M., Kłyk-Spyra K.: Investigation of hydrogen induced cracking in 2205 duplex stainless steel in wet H₂S environments after isothermal treatment at 675, 750 and 900°C, *Materials Characterization* 56, 2006, 399–404
106. Sozańska M., Kłyk-Spyra K., Michalska J.: Korelacja pomiędzy ilościowym opisem mikrostruktury a właściwościami mechanicznymi w stali duplex w obecności wodoru, *Inżynieria Materiałowa nr 6*, 2003, 369-372

107. Sozańska M., Michalska J., Kłyk-Spyra K.: Ocena metod ujawniania mikrostruktury w stalach typu duplex, *Inżynieria Materiałowa nr 6*, 2003, s. 373-376
108. Sozańska M.: Kruchość wodorowa stali duplex 2205, *Ochrona przed Korozją 11s/A*, 2004, 179-182
109. Sozańska M., Mościcki A., Chmiela B.: Investigation of stress corrosion cracking in magnesium alloys by quantitative fractography methods, *Archiwum Nauki o Materiałach*, 2017 vol. 62 iss. 2, 557-562
110. Sozańska M., Węgrzynkiewicz S., Kiełbus A., Mościcki A., Hajduga M.: Analiza stężenia wodoru w wyrobach wykonanych ze stali gat. 41Cr4, vol.60, 14, 2017, 96-101
111. Węgrzynkiewicz S., Sozańska M., Kiełbus A., Mościcki A., Hajduga M.: Oznaczenie zawartości wodoru w elementach wykonanych ze stali o wysokiej wytrzymałości cynkowanych ogniowo i galwanicznie, *Metal* 2017, Brno,
112. TRD 450/451/452: Anlagen zur Lagerung von Druckverflüssigtem Ammoniak fuer Damfkesselanlagen, Allgemeines Druckbehälter, Ausrüstung, Betrieb (https://www.umwelt-online.de/recht/t_regeln/trd/400/450_ges.htm - 19.05.2017]
113. Brahim S.: Fundamentals of hydrogen embrittlement in steel fasteners, IBECA Technologies Corp., Québec 2014
114. Schultz W., Thiele M.: Cynkowanie ogniowe jednostkowe. Materiał - Technologia - Powstawanie powłoki- Właściwości- Błędy, Bad Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag KG, 2012

Monografie

- Sozańska M.: Niszczenie wodorowe typu “rybie oczy” wybranych stali dla energetyki, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2006
- Sozańska M.: Niszczenie środowiskowe wspomagane wodorem. Zagadnienia teoretyczne i praktyczne., Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2017

Normy

- ANSI/NACE MR0175/ISO 15156. Petroleum and natural gas industries - materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production, 2nd ed. Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers; 2009
- ASM Handbook. Vol. 1 Properties and Selection: Iron, Steels, and High Performance Alloys. ASM International, 1990.

- ASTM F1624 – 12 Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique
- ASTM F519-13 Standard Test method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating/coating Processes and Service Environments
- NACE TP3, The Role of Bacteria in the Corrosion of Oil Field Equipment, Houston, Texas, 1976
- NACE Standard TM 0177-96 „Standard Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H₂S Environments”
- NACE Standard TM 0177–96: „Standard Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H₂S Environments, NACE International, Houston TX, 1997
- NACE Standard TM0284–2011, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking, NACE, Houston, Texas, 2011
- NACE Standard TM0284–2011, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking, NACE, Houston, Texas, 2011
- *NACE Store -TM0177-2016, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments.*
- NACE TM 0177–96: Standard Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H₂S Environments”.
- Norma PN-EN 10088-1:2014-12: Stale odporne na korozję – Część 1. Wykaz stali odpornych na korozję
- PN-EN ISO 12737: Metale. Określanie odporności na pękanie w płaskim stanie odkształcenia.
- PN-EN ISO 10684:2006 Części złączne. Powłoki cynkowe nanoszone metodą zanurzeniową
- PN-EN ISO 14713-2:2010 Powłoki cynkowe. Wytyczne i zalecenia dotyczące ochrony przed korozją konstrukcji ze stopów żelaza. Część 2: Cynkowanie zanurzeniowe
- PN-EN ISO 898-1:2013-06 Własności mechaniczne części złącznych wykonanych ze stali węglowej oraz stopowej -- Część 1: Śruby i śruby dwustronne o określonych klasach własności -- Gwint zwykły i drobnozwojny

- PN-H-93 011: Stal konstrukcyjna. Kęsy i pręty kwadratowe do gazów technicznych i na ciśnieniowe zbiorniki stałe, 1996

List of figures

Fig. 12.1. Award „The 2006 Annual Buehler Technical Paper Merit Award for Excellence”

Fig. 12.2. "Fish-eye" on the surface of the fracture, $T = -100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 12.3. Arrangement of "fish eyes" on the surface of fracture, $T = -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (image obtained for quantitative analysis)

Fig. 12.4. Analysis of the cross-sections of fractures of the WE43 sample

Fig. 12.5. Diagram of high-temperature hydrogen treatment

Fig. 12.6. Microstructure of titanium Ti-6Al-4V alloy after HTM: edge specimens, variant I (1 cycle), SEM

Fig. 12.7. Microstructure of titanium Ti-6Al-4V alloy after HTM: edge specimens, variant II (3 cycle), SEM

Fig. 12.8. Examples of high-strength fasteners after galvanization

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl

Sprzedaż i Marketing
tel. (32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Sprawy wydawnicze
tel. (32) 237-13-81
wydawnictwo@polsl.pl

17 ark. wyd.

e-wydanie



Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl

Dział Sprzedaży i Reklamy
tel. (32) 237-18-48
e-mail: wydawnictwo_mark@polsl.pl
<http://www.polsl.pl/Jednostki/RJO2-WPS>

e-ISBN 978-83-7880-751-3 883