

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Rozprawa doktorska

mgr inż. Patryk WRZEŚNIEWSKI

**Rola mechanizmów deglomeracji nanorurek węglowych
w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu
z osnową magnezową**

Promotor:

prof. dr hab. inż. Anita Olszówka-Myalska

Politechnika Śląska

Promotor pomocniczy:

dr inż. Paweł Ostachowski

Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie

Katowice, 2023 r.

PODZIĘKOWANIE

Autor składa serdeczne podziękowania osobom, bez których ta praca nie mogłaby powstać. Pani Profesor dr hab. inż. Anicie Olszówce-Myalskiej za ciągłą inspirację, wsparcie w realizacji prac badawczych i dyskusję naukową. Panu Doktorowi Pawłowi Ostachowskiemu z Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej za pomoc w realizacji prac eksperymentalnych i pomoc w przygotowaniu niniejszej pracy.

Pracownikom Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej: prof. dr hab. inż. Jerzemu Myalskiemu, dr. Bartoszowi Chmieli, dr. inż. Grzegorzowi Junakowi, dr. inż. Hannie Myalskiej-Głowackiej. Jak również dr. inż. Grzegorzowi Ciosowi ACMiN AGH, dr. inż. Marcinowi Godzierzowi – CMPW PAN, dr. inż. Marcie Homie – Łukasiewicz-KIT, prof. dr hab. inż. Mirosławie Pawlycie – Politechnika Śląska oraz prof. dr hab. inż. Wojciechowi Maziarzowi - IMIM PAN.

Składam również podziękowania firmom ThermoFisher oraz JEOL Europe za badania przeprowadzone w zakresie mikroskopii elektronowej.

SPIS TREŚCI

<i>Spis skrótów stosowanych w pracy doktorskiej</i>	5
1. WPROWADZENIE	6
2. PRZEGLĄD LITERATURY	8
2.1 Charakterystyka komponentów nanostrukturalnych występujących w kompozytach	8
2.1.1 Fulereny	8
2.1.2 Nanorurki węglowe	11
2.1.3 Grafen	15
2.2 Technologie wytwarzania kompozytów metalowych zawierających nanozbrojenie	17
2.2.1 Metalurgia proszków	18
2.2.2 Stir casting	22
2.2.3 Techniki soniczne w wytwarzaniu kompozytów	23
2.2.4 Formowanie natryskowe	25
2.2.5 Metody dodatkowej obróbki oraz przetwórstwa materiałów metalowych i kompozytów	26
2.3 Efekty strukturalne występujące w kompozytach magnezowych ze zbrojeniem konwencjonalnym	31
2.3.1 Morfologia i rozkład zbrojenia	31
2.3.2 Reakcje międzyfazowe	32
2.3.3 Procedury technologiczne	34
2.3.4 Udział objętościowy i rozmiar komponentów	34
2.3.5 Kompozyty <i>ex situ</i>	36
2.3.6 Kompozyty <i>in situ</i>	37
2.3.7. Porowatość i wtrącenia w kompozytach magnezowych	38
2.4 Kompozyty z wzajemnie przenikającymi się fazami (IPC)	40
2.4.1 Kompozyty IPC <i>ex situ</i>	42
2.4.2 Kompozyty IPC <i>in situ</i>	47
2.4.3 Inne metody wytwarzania IPC	49
2.4.4 Zalety kompozytów z przenikającymi się fazami	50
2.5 Podsumowanie analizy literatury i uzasadnienie podjętej tematyki badań	53
3. BADANIA WŁASNE	55
3.1 Teza, cel i zakres pracy	55
3.2 Materiał do badań i metodyka badań	60

3.2.1	Materiał do badań	60
3.2.2	Metodyka badań	65
4.	WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	69
4.1	Określenie sposobu deglomeracji nanokomponentów i wytworzenie mieszanin proszków	69
4.1.1	Wytwarzanie mieszanin proszkowych i charakterystyka ich morfologii	69
4.1.2	Charakterystyka spieków kompozytowych z wytworzonych mieszanin proszków Mg-(n)Si-MWCNT	72
4.2	Ocena wpływu nanokomponentów na mikrostrukturę i właściwości kompozytów Mg/Mg₂Si/MWCNT otrzymanych z wykorzystaniem SHS	79
4.2.1	Charakterystyka mieszanin proszków Mg-(n)Si-MWCNT o różnym udziale nanokomponentów	79
4.2.2	Charakterystyka mikrostruktury i właściwości spieków	82
4.2.3	Badania izolatu	100
4.2.4	Model strukturalny deglomeracji MWCNT z udziałem reakcji samorozwijającej syntezy SHS	103
4.3	Charakterystyka prętów kompozytowych Mg/MWCNT wyciskanych metodą KOBO	105
4.3.1	Charakterystyka mikrostruktury i właściwości prętów kompozytowych	106
4.3.2	Charakterystyka właściwości mechanicznych prętów kompozytowych	127
4.3.3	Charakterystyka przelomów prętów kompozytowych wyciskanych metodą KOBO	141
4.3.4	Model strukturalny deglomeracji MWCNT podczas wyciskania metodą KOBO	153
5.	PODSUMOWANIE	155
6.	WNIOSKI	158
	BIBLIOGRAFIA	161
	Wykaz współautorskich publikacji, patentów i zgłoszeń patentowych powstałych podczas realizacji pracy doktorskiej	193
	Wykaz innych publikacji współautorskich dotyczących kompozytów metalowych	194
	STRESZCZENIE	195
	ABSTRACT	197

Spis stosowanych skrótów

AFM	<i>ang. Atomic Force Microscopy</i> - mikroskop sił atomowych
CNT	<i>ang. Carbon Nanotubes</i> - nanorurki węglowe
CVD	<i>ang. Chemical Vapour Deposition</i> - chemiczne osadzanie z fazy gazowej
ECAP	<i>ang. Equal Channel Angular Pressing</i> - przeciskanie przez kanał kątowy
EDS	<i>ang. Energy Dispersive Spectroscopy</i> – spektroskopia z dyspersją energii
HPT	<i>ang. High Pressure Torsion</i> - skręcanie pod wysokim ciśnieniem
HVOF	<i>ang. High Velocity Oxygen Fuel</i> – natrysk naddźwiękowy w atmosferze tlenu
IPC	<i>ang. Interpenetrating Phase Composites</i> – kompozyty o przenikających się fazach
MMC	<i>ang. Metal Matrix Composites</i> - kompozyty na osnowie metalu
MMnC	<i>ang. Metal Matrix nano-Composites</i> - nanokompozyty na osnowie metalu
MWCNT	<i>ang. Multi-Walled Carbon Nanotubes</i> - wielościenne nanorurki węglowe
SEM	<i>ang. Scanning Electron Microscopy</i> – skaningowa mikroskopia elektronowa
SHS	<i>ang. Self-propagating High-temperature Synthesis</i> - samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa
SPD	<i>ang. Severe Plastic Deformation</i> - duże odkształcenie plastyczne
SWCNT	<i>ang. Single-Walled Carbon Nanotubes</i> - jednościenne nanorurki węglowe
TEM	<i>ang. Transmission Electron Microscopy</i> – mikroskopia elektronowa transmisyjna
VCS	<i>ang. Volume Combustion Synthesis</i> - spalanie objętościowe
WDS	<i>ang. Wavelength Dispersive Spectroscopy</i> - spektroskopia z dyspersją długości fali
XRD	<i>ang. X-ray Diffraction</i> - dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

1. WPROWADZENIE

Magnez spośród metali konstrukcyjnych posiada najmniejszą gęstość $1,74 \text{ g/cm}^3$, co stanowi dwie trzecie gęstości aluminium ($2,7 \text{ g/cm}^3$) i jedną czwartą stali ($\sim 7,8 \text{ g/cm}^3$) [1,2]. W transporcie oraz w przemyśle magnez jest stosowany w konstrukcjach pojazdów na ramy, elementy silnika, zewnętrzne panele nadwozia itp., w celu zastąpienia stali i zmniejszenia masy, a tym samym zużycia paliwa. W przemyśle elektronicznym i informatycznym zastosowano odlewy magnezowe w urządzeniach elektronicznych jako zamiennik tworzyw sztucznych ze względu na ich wysoki stosunek wytrzymałości do gęstości, dobre właściwości ekranujące promieniowanie elektromagnetyczne, przewodnictwo cieplne i możliwość recyklingu [1,2].

Występują jednak ograniczenia, związane z aplikacją magnezu takie jak wysoki koszt wytwarzania, problemy z produkcją i dostępnością surowca, niższa wytrzymałość niż w przypadku stali i aluminium, oraz słaba odporność korozyjna. W różnych branżach wysiłki badawcze skierowane są na syntezę nowych materiałów na bazie magnezu o wysokiej wytrzymałości i rozwój bardziej efektywnych technik przetwarzania. Powszechne metody stosowane w celu poprawy wytrzymałości magnezu obejmują projektowanie nowych stopów oraz wprowadzenie sztywniejszych i wytrzymalszych zbrojeń ceramicznych, metalowych i węglowych. Jednakże aplikacja zbrojeń o mikronowej wielkości może powodować problemy w trakcie konsolidacji materiałów na osnowie magnezu, a co za tym idzie pogorszenie właściwości mechanicznych wyrobu [3].

Badania prowadzone w ostatnich latach wykazały, że wprowadzenie nanometrycznego zbrojenia pomogło poprawić właściwości mechaniczne magnezu [4,5]. Ponadto wykazano, że użycie niewielkiego udziału objętościowego nanozbrojenia daje wyniki porównywalne lub nawet lepsze niż w przypadku metalowych materiałów kompozytowych zbrojonych większą ilością cząstek zbrojących o większych rozmiarach [4,5]. Kompozyty na osnowie magnezu są głównie wytwarzane przy użyciu technik odlewniczych lub metalurgii proszków.

Różne fazy wzmacniające znajdują zastosowanie jako zbrojenie kompozytów na osnowie magnezu np.: Al_2O_3 , SiC, włókna węglowe, a w ostatnich latach nanorurki węglowe (CNT) [6], ze względu na zespół wysokich właściwości mechanicznych i fizycznych [7,8]. W procesach konsolidacji magnezu z CNT stosowano metalurgię proszków (PM), infiltrację ciśnieniową, stir casting oraz mielenie kulowe [9,10]. Wyzwaniem technologicznym stała się odpowiednia dyspersja CNT w Mg, którą utrudnia silne oddziaływanie Van der Waalsa pomiędzy nanorurkami i tworzenie się aglomeratów. Oznacza

to, że deglomeracja skupisk nanozbrojenia ma zasadnicze znaczenie dla uzyskania jednorodnego ich rozkładu w metalowej osnowie na każdym etapie procesu wytwarzania materiału kompozytowego [11,12].

Sprawiło to, że problem deglomeracji i wtórnej aglomeracji nanorurek węglowych w procesach wytwarzania kompozytów magnezowych metodami metalurgii proszków stał się przedmiotem tej pracy doktorskiej. Eksperymenty objęły zagadnienia przygotowania mieszanin proszków mikrometrycznego magnezu i faz nanostrukturalnych, ocenę wpływu procesu samorozwijającej się wysokotemperaturowej syntezy chemicznej (SHS) zachodzącej podczas spiekania mieszanin proszków oraz ocenę efektów współbieżnego wyciskania z cyklicznym obustronnym skręcaniem matrycy (KOBÓ) zachodzących w spieku Mg-MWCNT.

Przeprowadzone prace o charakterze technologicznym miały na celu poznanie zjawisk strukturalnych dotyczących wielościennych nanorurek węglowych i ocenę ich wpływu na końcową strukturę spieku oraz pręta kompozytowego, a także wybrane właściwości.

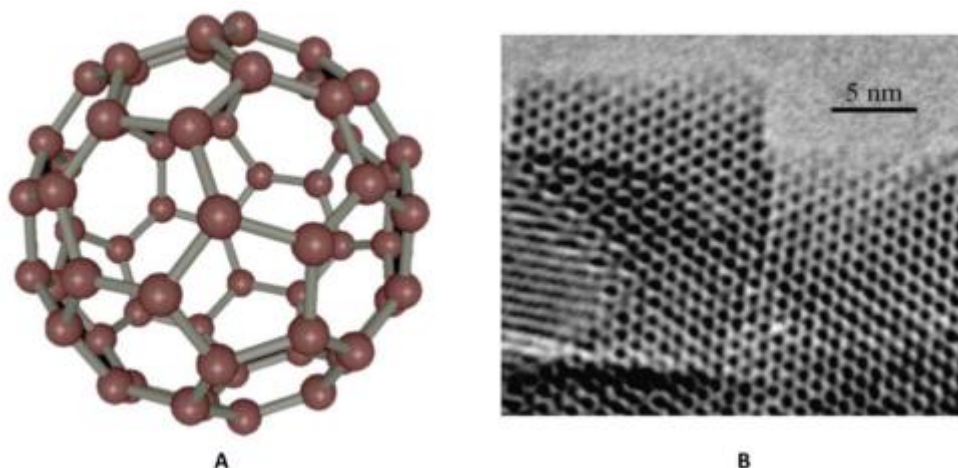
2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1 Charakterystyka komponentów nanostrukturalnych występujących w kompozytach

Nanokompozyty oparte na ceramice i odmianach alotropowych węgla od początku wyodrębnienia się nanotechnologii, stały się wiodącym kierunkiem badań i postępu ze względu na możliwość uzyskania unikalnych właściwości. Aktualne badania pokazują, że węgiel i jego odmiany alotropowe zrewolucjonizowały przemysł, a sukcesy w zakresie aplikacji nanododatków węglowych w polimerach sprawiły, że ciekawość badaczy zwróciła się w stronę nanokompozytów na osnowie metali. Istotną cechą węgla jest jego zdolność do tworzenia wielu alotropów ze względu na jego wartościowość. W ostatnich dziesięcioleciach odkryto różne odmiany alotropowe i formy węgla, w tym fulereny, nanorurki węglowe (CNT) i grafen.

2.1.1 *Fulereny*

Grafit i diament są najbardziej rozpowszechnionymi alotropami węgla, trzeci alotrop został odkryty 1985 roku jako C₆₀, a później nazwany buckminsterfulerenem lub po prostu fulerenem [13]. Są to cząsteczki z 60 atomami uformowane poprzez laserowe odparowanie grafitu. Składają się z pentagonalnych i heksagonalnych pierścieni, które są podobne do grafitu [14]. Fuleren można zdefiniować jako cząsteczkę w całości zbudowaną z węgla w postaci pustej kuli, elipsy i różnych innych konfiguracji przestrzennych. Później bardzo małe ilości fulerenów C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₈₂ i C₈₄ zostały odkryte w sadzy, a niektóre z nich zostały syntetyzowane z zastosowaniem metody wyładowania łuku elektrycznego [15]. Struktura molekularna i obraz SEM fulerenu C₆₀ przedstawione są na rysunku 2.1.



Rys. 2.1. Struktura molekularna fulerenu (a) oraz obraz HRTEM czystego C60 (b) [14]

Fulereny są zamkniętymi strukturami, symetrycznymi cząsteczkami wykazującymi pięciokrotną symetrię, która ściśle przypomina głowę licznych organizmów biologicznych, na przykład bakteriofagów. Wszystkie dotychczas odkryte fulereny mają parzystą liczbę atomów węgla uporządkowanych w klatkowej strukturze o wypukłym kształcie. Fulereny C60 i C70 mają dobrze zdefiniowaną geometrię sferoidy o przybliżonej średnicy 0,7 nm [16]. Składa się z 12 pierścieni pięciokątów i 20 pierścieni sześciokątów (Rys. 2.2).

Właściwości fizykochemiczne fulerenu są następujące [13]:

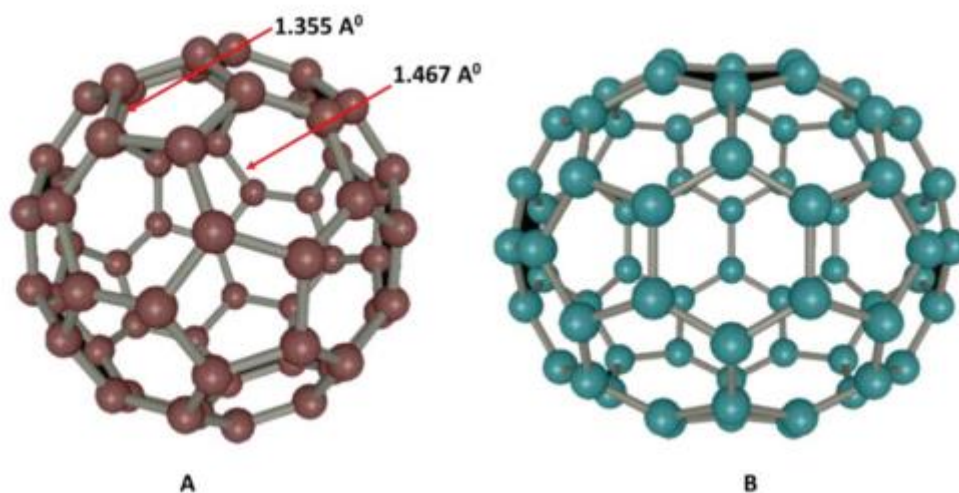
- wzór sumaryczny C60,
- kryształy barwy od ciemnoszarej do czarnej,
- masa cząsteczkowa 720,64 g/mol,
- temperatura topnienia 280°C,
- gęstość – 1,65 g/cm³ w 20°C,
- substancja nierozpuszczalna w wodzie,
- rozpuszcza się w benzenie, toluenie i tetrachlorku węgla,
- temperatura zapłonu powyżej 94°C.

Fuleren C60 jest zgodny z twierdzeniem Eulera mówiącym, że każda zamknięta geometria klatkowa może być zbudowana z dużej liczby heksagonów, ale musi zawierać dokładnie 12 pentagonów, aby wprowadzić odpowiednią krzywiznę niezbędną do zamknięcia klatki. Tak więc matematycznie zgodnie z twierdzeniem Eulera najmniejszym fullerenem, który może istnieć jest C20. Chociaż powstanie fulerenu C20 jest prawdopodobne, jest on

wysoce niestabilny, ponieważ dwa pentagony występujące w tym przypadku w strukturze będą powodowały duże naprężenia [17].

C70 jest kolejnym znanym fullerenem, którego cząsteczka jest bardziej elipsoidalna w porównaniu do C60 i jest wykrywana w sadzy (Rys. 2.2). Atomy węgla w cząsteczce fulerenu C60 są kowalencyjnie połączone z trzema innymi poprzez współdzielenie trzech z czterech zewnętrznych elektronów. Termin fuleren bez podania określonej liczby atomów węgla w jego cząsteczce odnosi się do opisanego cząsteczki C60. Inne fulereny mogą składać się z 20–1500 atomów węgla i być jednowarstwowe (fulereny właściwe) lub wielowarstwowe [18]. Fulereny mogą być modyfikowane i pod tym względem można je podzielić na:

- egzohedralne – modyfikowane powierzchniowo,
- endohedralne – zawierające wewnątrz inne atomy lub cząsteczki,
- heterofulereny – cząsteczki, w których 1 lub więcej atomów węgla zastąpiono innym atomem.



Rys. 2.2. Fuleren C60 z oznaczonymi różnymi długościami wiązań w cząsteczce a), fuleren C70 b) [16]

Cząsteczki fulerenów zawierające więcej niż 70 atomów węgla charakteryzuje klatkowy pierścień fuzyjny, który składa się z pierścieni pentagonalnych i heksagonalnych z atomem węgla umieszczonym przy każdym wielokącie. W 1993 roku opracowano łatwą i bardzo wydajną metodę ich wytwarzania, która została uznana za krok milowy w badaniach nad chemią fulerenów. W tym procesie węgiel cząsteczkowy jest syntetyzowany z dwóch elektrod grafitowych o bardzo wysokiej czystości poprzez wyładowanie łuku elektrycznego w próżni [19]. Lepszą wydajność można uzyskać przez laserową ablację grafitu lub przez

pirolizę odpowiednich węglowodorów aromatycznych. Wysokiej jakości fulereny takie jak C76, C78, C84, są obecnie możliwe do uzyskania w skali laboratoryjnej i przemysłowej poprzez rozpuszczenie sadzy w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych [20]. W ostatnich latach wyizolowano i scharakteryzowano również wiele fulerenów zawierających bardzo dużą liczbę atomów węgla, np. C399, C960, C540.

2.1.2 *Nanorurki węglowe*

Powszechnie wiadomo, że grafen jest płaskim, dwuwymiarowym materiałem, jeśli zwinię się pojedynczą warstwę grafenu, powstała cylindryczna tuba będzie wówczas jednościenną nanorurką węglową. Jeśli dotyczy to kilku warstw grafenu zwiniętych w taki sposób, tworzy się wielościenna nanorurka węglowa (MWCNT) [21]. Ich struktura, różni się średnicą jak i liczbą warstw. Średnica CNT mieści się w zakresie od <1 nm do 70 nm, natomiast długość osiąga kilka mikronów [22,23].

Teoretycznym kształtem nanorurki jest cylinder o heksagonalnym przekroju, rzadko jednak nanorurki mają prostą i sztywną budowę. Ze względu na defekty występujące w heksagonalnej strukturze atomów węgla najczęściej spotykamy postać splątana, która ma formę penta-, hepta-, a nawet oktagonalną. Kształt może determinować ich właściwości i działanie biologiczne [6].

Nanorurki węglowe powstają poprzez zwinięcie dwuwymiarowej płaszczyzny grafitu, lecz sposób ich zwijania nie jest taki sam dla każdej nanostruktury. Różnią się nie tylko długością i średnicą ale także kątem skrętności. Parametrem, który definiuje sposób w jaki warstwa grafenu jest owinięta wokół osi, jest chiralność. Charakteryzują ją: wskaźniki chiralności (czyli współrzędne sześciokąta na płaszczyźnie grafenu), wektor chiralny (charakteryzowany przez wskaźniki chiralności), kąt chiralny (kąt pomiędzy osią symetrii, a wektorem chiralnym) [24]. W zależności od wielkości kąta mamy do czynienia z różnymi strukturami nanorurek:

- struktura fotelowa ($\theta = 30^\circ$ – struktura optycznie nieczynna),
- struktura zygzak ($\theta = 0^\circ$ – struktura nie jest chiralna),
- struktura skrętna ($0 < \theta < 30^\circ$ - nanorurki są chiralne).

Wyniki eksperymentalne i obliczenia teoretyczne pokazują, że CNT są jednym z najwytrzymalszych materiałów znanych ludziom [25,26]. Nanorurki są tworzone przez wiązania między atomami węgla, najsilniejszym rodzajem więzy w naturze. Ponieważ wiele

atomów węgla tworzy nanorurkę, siła potrzebna na zniszczenie CNT jest ogromna. Wiązanie kowalencyjne stanowi o wysokiej wytrzymałości mechanicznej struktury CNT. Grafit posiada wartość modułu sprężystości równą 1,06 TPa i ze względu na ten sam typ wiązania CNT wykazują podobne właściwości. Sprawilo to, że badacze skoncentrowali się na możliwości zastosowania nanorurek węglowych jako zbrojenia w celu uzyskania lżejszych kompozytów o ultrawysokiej wytrzymałości [27,28]. To połączenie bardzo wysokiej wytrzymałości i niskiej gęstości czyni nanorurkę węglową jednym z najbardziej atrakcyjnych materiałów do zastosowań wymagających niskiej masy i wysokiej wytrzymałości, takich jak samoloty, promy kosmiczne, turbiny wiatrowe, łodzie itp. Pomimo oczywistych technologicznych i pomiarowych trudności, zostało opublikowanych kilka prac eksperymentalnych charakteryzujących właściwości mechanicznych CNT. W 1997 r. przeprowadzono eksperyment na CNT wytworzonych przez wyładowanie łukowe i za pomocą mikroskopu sił atomowych, wyznaczono wartość $1,28 \pm 0,59$ TPa modułu. Ponadto wykonano pierwszy pomiar wytrzymałości mechanicznej, której wartość wynosiła 14 GPa. Dwa lata później inni badacze uzyskali moduł 810 ± 410 GPa dla MWCNT (wielościennych nanorurek węglowych) i 1 TPa dla SWCNT (jednościennych nanorurek węglowych) [29,30]. Najbardziej miarodajny wydaje się eksperyment w którym pomiary własności mechanicznych poszczególnych MWCNT i klastrow SWCNT zostały wykonane przy użyciu tensometru, wewnątrz skaningowego mikroskopu elektronowego. W przypadku SWCNT maksymalna wartość wytrzymałości na rozciąganie wynosiła od 13 do 52 GPa i modułu sprężystości od 320 do 1470 GPa. Jeśli chodzi o MWCNT, pomiary wytrzymałości na rozciąganie dla ściany zewnętrznej wykazały wartości 11-63 GPa, moduł 270-950 GPa, a wydłużenie przy zerwaniu 12%. Należy zauważyć, że wydłużenie przy zerwaniu włókien węglowych jest zwykle mniejsze niż 3%. [31].

Właściwości elektryczne CNT są w dużej mierze konsekwencją ich jednowymiarowej struktury i osobliwej konfiguracji elektronowej grafitu. Grafit jest uważany za półmetal, ale w zależności od chiralnego wektora związanego z liczbami całkowitymi CNT mogą być przewodzące lub półprzewodnikowe. W celu oddzielenia przewodnika od półprzewodnika można zastosować procesy chemiczne, jednak synteza tylko jednego z tych rodzajów nanorurek jest wciąż wyzwaniem. MWCNT zachowują się jak przewodniki jednowymiarowe o wysokiej przewodności elektrycznej, a ich właściwości metaliczne pochodzą ze struktury wielowarstwowej składającej się z rurek o różnych właściwościach elektrycznych, gdzie zachodzi sprzężenie elektronów między warstwami. W przewodnikach jednowymiarowych

elektrony poruszają się tylko w jednym kierunku i w tych okolicznościach rozpraszanie elektronów jest zmniejszone, a rezystancja elektryczna CNT jest niska [32,33].

Przed odkryciem nanorurek węglowych to diament był uważany za najlepszy znany przewodnik ciepła, okazało się że przewodność cieplna CNT może osiągnąć podwójną przewodność diamentu [34]. W ciałach stałych ciepło może być transportowane przez fonony. Podobnie w CNT ciepło właściwe i przewodność cieplna zależą od fononów. Badania teoretyczne sugerują, że przewodnictwo cieplne poszczególnych SWCNT może osiągnąć 6000 W/mK w kierunku osiowym. Eksperymentalnie uzyskano dla MWCNT wartości do 3000 W/mK, ponadto wykazano że nanorurki MWCNT są stabilne w próżni w temperaturach do 2800°C [35,36].

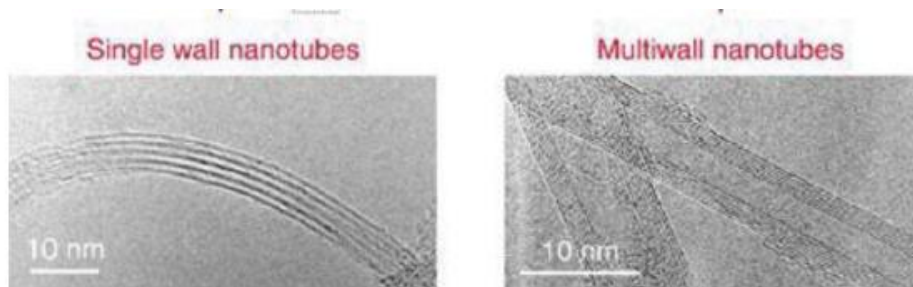
W ciągu ostatnich dwóch dekad CNT były szeroko badane ze względu na ich unikalne właściwości fizyczne oraz to że mogą być znaleźć wiele zastosowań. Jednym z możliwych jest mechaniczne wzmocnienie kompozytów na osnowie materiałów polimerowych i metalicznych, jako komponent zbrojący.

Produkcja nanorurek węglowych jest trudna ze względu na skomplikowane procesy i wymaga nowoczesnych technologii. Ze względu na możliwość otrzymywania CNT o wysokiej czystości na masową skalę na wyróżnienie zasługują:

- metoda wyładowania łukowego,
- metoda ablacji laserowej,
- chemiczne osadzanie z fazy gazowej.

Metoda wyładowania łukowego służy do wytwarzania CNT za pomocą łuku elektrycznego przez odparowanie dwóch prętów węglowych ustawionych w komorze wypełnionej gazem obojętnym, helem lub argonem pod niskim ciśnieniem (od 50 do 700 mbar). Badania tego procesu pokazują, że możliwe jest również wytwarzanie CNT metodą łukową w ciekłym azocie zastępując He lub Ar [37]. Początkowo technika wyładowania łukowego stosowana była do syntezy C₆₀ i innych fulerenów, jednak od ostatniej dekady jest ona traktowana jako najłatwiejsza metoda produkcji CNT. W tym procesie jednak otrzymanym produktem jest mieszanina SWCNT i MWCNT wraz z innymi komponentami. Ponadto łuk elektryczny nie działa w trybie ciągłym. Zatem oddzielenie CNT od sadzy i katalizatora obecnego w początkowym produkcie jest koniecznym etapem do uzyskania wysokiej czystości CNT. W tej metodzie atomy węgla są odparowywane przez plazmę helową powstałą pod wpływem wysokiego napięcia nad rozbieżną anodą węglową i katodą.

Metoda ta jest uważana za szczególnie atrakcyjną do wytwarzania zarówno wysokiej jakości MWCNT, jak i SWCNT. Do wzrostu SWCNT wymagana jest obecność katalizatora. Pierwsze osiągnięcia w wytwarzaniu dużej ilości SWCNT przez wyładowanie łukowe uzyskano w 1993 roku, używając anodę węglową zawierającą niewielki procent kobaltu jako zanieczyszczenie. W zależności od warunków eksperymentalnych metoda jest selektywna (Rys. 2.3.) i można wytworzyć SWCNT lub MWCNT [37,38].

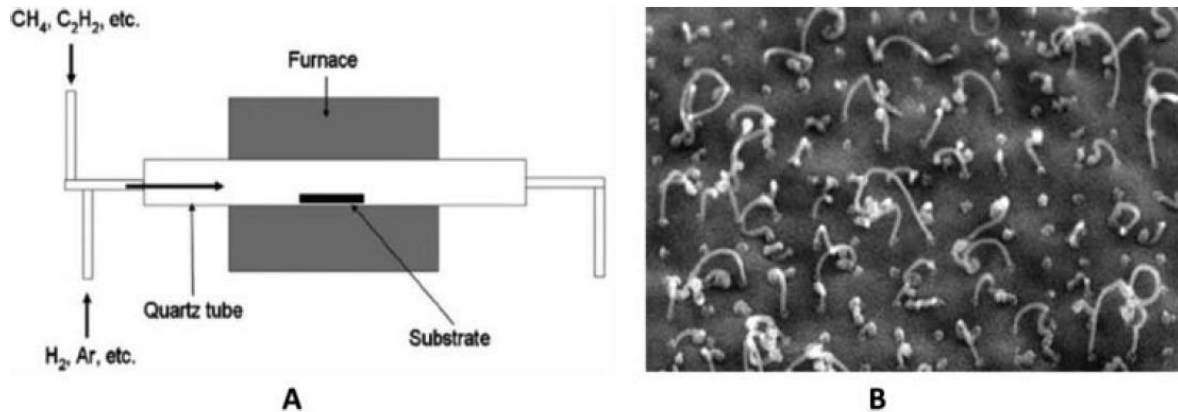


Rys. 2.3. Obrazy SEM pokazujące SWCNT uzyskane w obecności katalizatora oraz MWCNT uzyskane używając niedomieszkowanej anody węglowej [37,38]

Metoda ablacji laserowej stanowi konkurencję dla metody wyładowania łukowego, a temperatura wymagana do ablacji wynosi 3000-4000°C, co jest bliskie temperaturze topienia grafitu [37]. Aby odparować grafitowy target proszkowy wraz z materiałem katalizatora w temperaturze otoczenia wynoszącej 1200°C, wykorzystywany jest laser pulsacyjny lub ciągły. Kiedy odparowane produkty ostygną atomy i cząsteczki węgla natychmiast kondensują tworząc większe klastry. Katalizatory również kondensują w klastrach, a powstawanie SWCNT trwa do momentu wyczerpania się targetu węglowego lub osiągnięcia przez cząstki katalizatora zbyt dużych rozmiarów, co powoduje hamowanie dyfuzji węgla na jego powierzchni. Podczas tego procesu cząstki katalizatora są pokrywane warstwą węgla, aż do momentu ograniczenia kontaktu z odparowanym węglem, w wyniku czego kończy się wzrost nanorurek węglowych. Tak utworzone SWCNT są połączone są ze sobą przez siły Van der Waalsa [37,39].

Metoda CVD (Rys. 2.4.) umożliwia syntezę różnych typów nanorurek węglowych w niższej temperaturze niż w metodach wyładowań łukowych i ablacji laserowej. Jest jedną z najlepszych metod syntezy CNT dla potrzeb elektroniki i przemysłu. W przypadku tej metody wytwarzania CNT na podłożu nanosi się warstwę katalizatora z metalu przejściowego, najczęściej używane katalizatory metalowe to Ni, Co, Fe lub stopy tych metali. Średnica i długość CNT zależą głównie od wielkości cząstki katalizatora metalicznego, a rozmiar nanorurek węglowych może być dostosowywany przez trawienie plazmowe warstwy metalu katalizatora. Aby rozpocząć wzrost nanorurek węglowych, dwa

gazy są wprowadzane do reaktora: gaz procesowy np.: NH_3 , N_2 lub H_2 i gaz zawierający węgiel np.: acetylen C_2H_2 , etylen C_2H_4 , etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ lub inne alkohole i metan CH_4 . Tworzenie CNT umożliwia katalityczny rozkład węglowodorów [40,41].



Rys. 2.4. Schemat obrazujący urządzenie do wytwarzania CNT metodą CVD (a) oraz CNT powstałe na podłożu z katalizatora [41]

2.1.3 Grafen

Grafen jest dwuwymiarowym materiałem węglowym o grubości atomu. Jest on materiałem, który wykazuje przewodność cieplną kilkakrotnie większą niż Cu, powierzchnię właściwą, która jest znacznie większa niż SWCNT, bardzo dobre właściwości cieplne oraz mechaniczne. Wyjątkowość grafenu wynika z następujących właściwości [42] :

- najbardziej czysta forma węgla,
- powierzchnia właściwa $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$,
- moduł Younga 1 TPa,
- przewodność cieplną $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,
- transmitancja optyczna powyżej 98%,
- jest to najlżejszy i najcieńszy znany materiał.

Obecnie grafen jest traktowany jako najważniejszy materiał w zastosowaniach technologicznych, w szczególności w takich obszarach jak: czujniki o wysokiej efektywności, ogniwa paliwowe, odnawialne źródła energii, kondensatory elektrochemiczne, przezroczyste elektrody i materiały nanokompozytowe.

W pojedynczej warstwie grafenu atomy węgla są związane razem w sześciokątnej sieci o strukturze plastra miodu. Ta sieć składa się z dwóch równoważnych podsieci atomów węgla związanych ze sobą. Teoretyczna hipoteza trybu ścisłego wiązania jest często używana

do wyjaśnienia wiązania i cech strukturalnych grafenu. Ta teoria wyjaśnia wyjątkowe zachowania grafenu i jego pochodnych [43]. Zgodnie z nią we wszystkich alotropach węgla, za wyjątkiem diamentu, elektron walencyjny na powłoce p odpowiada za właściwości elektryczne, właściwości magnetyczne i inne właściwości fizyczne. Jednak unikalna struktura pasmowa i dwuwymiarowa sieci grafenu sprawia, że jest ona szczególna i różni się od innych materiałów. Stan konfiguracji atomu węgla to $1s 2s 2p$, więc liczba elektronów walencyjnych w grafenie wynosi cztery. Dla każdego atomu węgla w gęstej strukturze plastra miodu trzy z czterech elektronów walencyjnych tworzą bardzo silne wiązania sigma z sąsiednimi atomami węgla w arkuszu. To wiązania sigma odpowiadają za wyjątkową elastyczność i wytrzymałość struktury grafenu. Z drugiej strony czwarty pozostały elektron walencyjny tworząc wiązania pi odgrywa kluczową rolę w delokalizacji i odpowiada za właściwości elektryczne. [44,45]

Grafen jest jednym z najwytrzymalszych materiałów, co wynika z bardzo krótkiego wiązania C-C. Grafen jest nie tylko wyjątkowo wytrzymały, ale także bardzo lekki $0,77 \text{ mg/m}^2$. Testy przeprowadzone w 2007 r. przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM) na grafenie wykazały, że jego arkusz miał moduł Younga równy $0,5 \text{ TPa}$. [42]

Ze względu na dwuwymiarową strukturę i zerową przerwę wzbronioną pojedyncza warstwa grafenu jest prawie przezroczysta (transmitancja $97,7\%$). Każda dodatkowa warstwa zmniejsza wartość transmitancji o ok. $2,3\%$. Zdolność grafenu do pochłaniania $2,3\%$ białego światła jest również wyjątkową właściwością. Wynika to z jego właściwości elektrycznych, gdzie elektrony działają jako bezmasowe nośniki ładunku o bardzo wysokiej mobilności. Dodatek kolejnych warstw grafenu zwiększa ilość pochłanianego białego światła mniej więcej w tym samym stopniu ($2,3\%$). [46]

Grafen jest idealnym przewodnikiem ciepła o przewodnictwie równym ponad $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ i jego przewodność jest znacznie wyższa niż wszystkich innych alotropów węgla. Termiczna przewodność grafenu jest mierzona bezdotykowo techniką optyczną i jest taka sama we wszystkich kierunkach, jest z natury izotropowa. Przewodność cieplna grafenu jest o pięć razy większa niż grafitu, co wynika z sieci krystalicznej grafenu i anomalnego rozprzestrzeniania się fal elastycznych, zwanych fononami [47].

Opracowano wiele metod syntezy grafenu, spośród nich najpopularniejszymi są [48,49]:

- złuszczenie chemiczne
- chemiczne osadzanie z fazy gazowej

2.2 Technologie wytwarzania kompozytów metalowych zawierających nanozbrojenie

Rozpowszechnienie się metod wytwarzania i wzrost dostępności proszkowych nanomateriałów skierowało badania na zastosowanie ich w kompozytach z osnową metalową. Dotychczas dzięki zastosowaniu nano dodatków wykazano zmiany następujących właściwości:

- charakter krzywych rozciągania i ściskania,
- granica plastyczności lub wydłużenie do zerwania,
- właściwości mechaniczne w wysokiej temperaturze,
- odporność na pełzanie,
- przewodnictwo elektryczne,
- odporność na zużycie,
- współczynnik rozszerzalności cieplnej,
- tłumienie drgań,
- parametry obróbki skrawaniem,
- odporność na zapłon,
- odporność na korozję.

Głównym problemem, z którym należy się zmierzyć przy produkcji kompozytów na osnowie metalu zbrojonych nanokomponentami (MMnC), jest niska zwilżalność nanocząstek przez osnowę ze stopionego metalu, co ogranicza aplikację konwencjonalnych procesów odlewania. Z tego powodu zaproponowano kilka alternatywnych metod umożliwiających przezwycięzenie tego problemu. Metody produkcji można podzielić na dwie główne grupy: *ex situ* i *in situ*. Pierwsza droga konsolidacji polega na dodaniu nanowzmocnień do ciekłego lub sproszkowanego metalu, podczas gdy procesy *in situ* odnoszą się do metod prowadzących do wytworzenia nanoskładników na drodze reakcji podczas procesu technologicznego, na przykład przy użyciu gazów reaktywnych. Opracowano kilka metod syntezy MMnC typu *ex situ*, zastosowując różne techniki metalurgii proszków oraz odlewania wspomaganego ultradźwiękami, które uznano za obiecujące. Najpopularniejszymi metalami do stosowania jako osnowa są Al [50-52], Mg [53-55], Cu [56] i ich stopy. Największa liczba prac opisujących kompozyty metalowe dotyczy aluminium z różnymi rodzajami nanotlenków (Al_2O_3 , Y_2O_3) [51], azotkami (Si_3N_4 , AlN) [54] oraz węglkami (TiC, SiC) [52,53]. Ponadto proponuje się użycie różnych form nanokomponentów węglowych jak grafen [42] i nanorurki

węglowe [50,56]. W literaturze najczęściej stosowanymi nanomateriałami węglowymi są nanorurki węglowe, nadają bardzo wysokie właściwości mechaniczne osnowie oraz powodują zwiększenie przewodności elektrycznej. Zastosowanie znalazły zarówno jednościenne nanorurki węglowe (SWCNT) i wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT). Poprawa właściwości w przypadku MMC osiągnięta zostaje dzięki kombinacji czynników takich jak:

- odpowiedni dobór osnowy oraz zbrojenia,
- określenie najkorzystniejszej metody wytwarzania,
- opcjonalna obróbka cieplna.

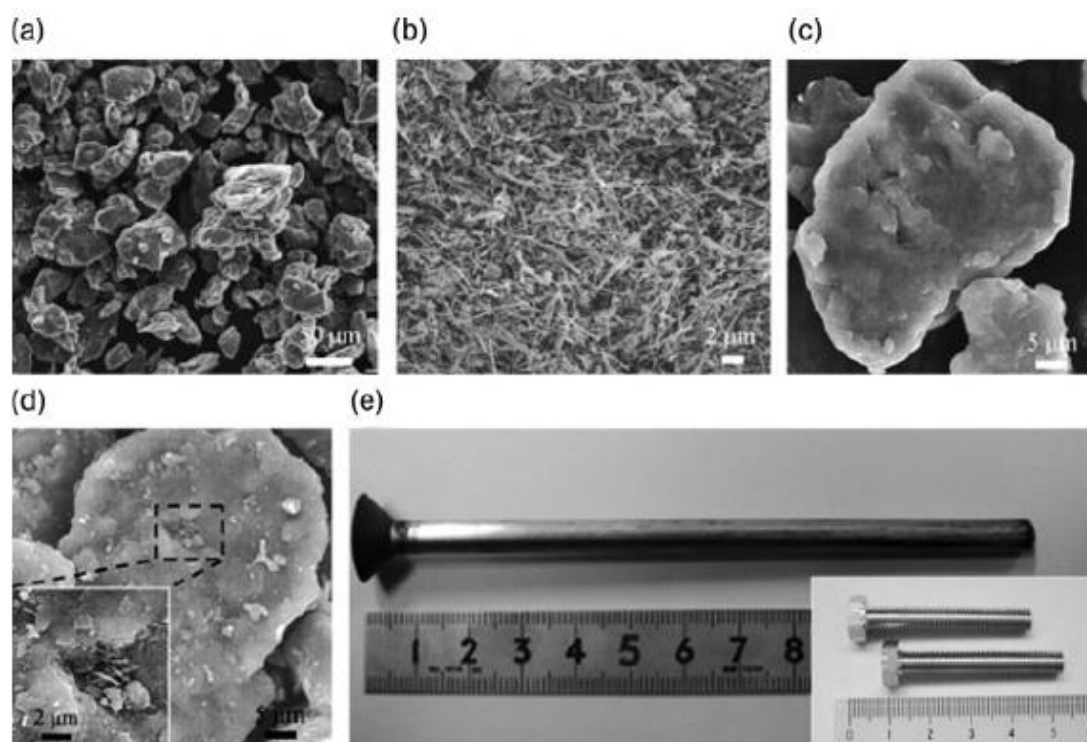
2.2.1 *Metalurgia proszków*

Technologie metalurgii proszków w odniesieniu do produkcji kompozytów w stanie stałym opierają się na trzech głównych etapach: mieszanie proszków osnowy i cząstek/włókien krótkich w pożądanym udziale objętościowym, zagęszczenie w celu wytworzenia wyprasek i spiekanie z wykorzystaniem ciepła elementów grzejnych lub energii mikrofalowej. W celu konsolidacji i nadania kształtu oprócz spiekania stosuje się przeróbkę plastyczną wytworzonego kompozytu, która może obejmować przeciskanie przez kanał kątowy (ECAP) lub proces wyciskania w podwyższonej temperaturze. Spiekanie i konsolidacja nanoziarnistych proszków metali w wysokiej temperaturze zawsze prowadzi do szybkiego rozrostu ziarna, może ono wzrosnąć do skali mikrometrycznej. Korzystne jest zachowanie jak najniższej wielkości ziarna osnowy, ponieważ w efekcie może nastąpić wzrost twardości, granicy plastyczności i odporności na zużycie szczególnie w obecności komponentu o strukturze nanoziarnistej [57].

Metalurgia proszków jest bardzo często używaną metodą wytwarzania nanokompozytów na bazie magnezu [57,58]. Typowe przetwarzanie obejmuje mieszanie lub mechaniczne stopowanie określonych ilości metalu oraz proszku ceramicznego, przy użyciu planetarnego młyna kulowego z prędkością np. 200 obr/min przez 1 godzinę. Otrzymane proszki kompozytowe są następnie prasowane przy użyciu prasy hydraulicznej do uzyskania wypraski o średnicy ~35 mm i wysokości 40 mm, a zagęszczone proszki można spiekać w konwencjonalnym piecu lub w wyniku działania mikrofal [59].

Metoda metalurgii proszków pozwoliła na wytworzenie kompozytów na osnowie magnezu i jego stopów zbrojonych nanorurkami węglowymi. Nanokompozyty Mg/MWCNT o 0,06; 0,18 i 0,30% wag. MWCNT przygotowano mieszając przez 10h. Użyto konwencjonalnej metody, prasując mieszaniny pod ciśnieniem 728 MPa i spiekając

w temperaturze 630°C z końcowym wyciskaniem na gorąco w temperaturze 350°C [60]. Aglomerację MWCNT zaobserwowano w kompozycie Mg/0,3% wag. MWCNT. Osiągnięto ograniczoną poprawę wytrzymałości na rozciąganie. Podobnie gdy zmieszano Mg/2% MWCNT w mieszalniku Turbula, a następnie prasowano izostatyczne na gorąco w temperaturze 600°C poprawa mechanicznej wytrzymałości tych nanokompozytów była bardzo mała [61]. Stwierdzono, że zmniejszenie długości pojedynczych CNT jest bardzo skutecznym zabiegiem pozwalającym na ograniczenie powstawania aglomeratów i równomierną dyspersję CNT w nanokompozytach. Długość CNT wytworzonych metodą CVD może być skrócona mechanicznie poprzez ultradźwięki czy mielenie kulowe. Można również zastosować urządzenie do cięcia MWCNT przygotowanych w procesie CVD, co zaproponowano w pracy [62]. Pocięte MWCNT o średniej długości 5 µm zostały zmieszane z proszkiem stopu AZ91D w atmosferze argonu w młynie zawierającym kule tlenku cyrkonu. Mieszanki proszków kompozytowych były następnie prasowane na gorąco w temperaturze 550°C pod ciśnieniem 25,5 MPa, a spieki wyciskane do postaci prętów. Przy 1% wag. udziale MWCNT nanorurki były rozmieszczone równomiernie w proszku magnezu (Rys. 2.5.c). Gdy zawartość zbrojenia zwiększono do 5% wag. zachodziła aglomeracja MWCNT (Rys. 2.5.d).



Rys. 2.5. Obrazy SEM proszku stopu AZ91D a), nanorurek węglowych w stanie wyjściowym b), mechanicznie wytworzonej mieszaniny proszków AZ91D z 1% wag. CNT c), mechanicznie wytworzonej mieszaniny proszków AZ91D z 5% wag. CNT (d), obrazy makro wyciśniętych prętów kompozytowych e) [62]

Metalurgię proszków stosowano do produkcji nanokompozytów na osnowie Al [63]. Proszki aluminium o nanometrycznych rozmiarach mieszano ultradźwiękowo z nanocząstkami w rozpuszczalniku organicznym (np. alkoholu), a następnie po odparowaniu rozpuszczalnika są spiekane lub konsolidowane na gorąco. Obserwowano problemy z rozrostem ziaren Al i aglomeracją nanoproszków. Przygotowano nanokompozyty Al/SWCNT z osnową nanoziarnistą przez zmieszanie nanoproszków Al (53 nm) i deglomerowanych ultradźwiękowo w alkoholu SWCNT (0,5% wag.). Wymieszane proszki wysuszono, sprasowano na zimno w temperaturze pokojowej, a następnie konsolidowano na gorąco w temperaturze 260-480°C pod ciśnieniem 1 GPa. Wielkość ziarna osnowy wzrosła do 800 nm podczas zagęszczania na gorąco w 480°C. Nanorurki mają mały wpływ na ograniczenie wzrostu ziaren matrycy.

W pracy [64] zmieszano różne zawartości CNT (0,5 do 2,0% wag.) z proszkiem metalu (Al,Ni) w izopropanolu, po wysuszeniu mieszaniny prasowano jednoosiowo pod ciśnieniem 20 MPa, a następnie spiekano w określonej temperaturze dla różnych czasów spiekania (tj. 90 min w 640°C dla nanokompozytów Al/CNT i 120 min w 950°C dla nanokompozytów Ni/CNT). W pracy [65] do wytworzenia kompozytów na bazie Al wzmocnionych nano- Al_2O_3 o udziale 5%, 10% i 15% obj. zastosowano mieszanie na mokro w etanolu metodą ultradźwiękową, następnie w wysokoenergetycznym młynie kulowym i ostatecznie uzyskane mieszaniny zostały wyciśnięte przez kanał kątowy w temperaturze 200°C. Najlepsze wyniki pod względem uzyskanej mikrotwardości i granicy plastyczności przy ściskaniu zapewniły zawartości 10% obj. nano- Al_2O_3 po 4 przejściach ECAP.

Technikę metalurgii proszków wykorzystano również do wytworzenia nanokompozytu Cu/CNT (udział CNT do 3,5% wag.) i zbadano wpływ parametrów spiekania (850–950°C przez 2 godziny) na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę. Mieszaninę proszku miedzi (2–3 mm) z wielościennymi nanorurkami węglowymi (ϕ 50 nm i długość 50 μm) poddano wysokoenergetycznemu mieleniu kulowemu (6h, 300 obr./min), którą następnie sprasowano i spiekano w 850, 900 i 950°C przez 2 godziny w atmosferze argonu. Zaobserwowano spadek twardości wraz ze wzrostem udziału objętościowego nanorurek węglowych od 3% wagowych, co wynikało z aglomeracji MWCNT. Ponadto ze względu na rozrost ziarna w temperaturze spiekania 950°C, twardość próbki spiekanej w tej temperaturze była mniejsza niż próbki wytwarzanej w temperaturze 900°C [66].

W pracy [67, 68] zastosowano spiekanie mikrofalowe do produkcji różnych gatunków nanokompozytów na osnowie Mg. Spiekanie za pomocą mikrofal umożliwiło szybkie

i skuteczne doprowadzanie ciepła do zmieszanych cząstek proszku, które jest generowane wewnątrz wypraski i jest przeciwne do konwencjonalnego procesu spiekania gdzie nagrzewanie następuje od powierzchni do rdzenia. Do produkcji nanokompozytów Al/Si₃N₄ (0,5, 1,0 i 1,5% obj.) zastosowano proces metalurgii proszków obejmujący spiekanie mikrofalowe, a następnie wyciskane na gorąco. Mieszanki były mielone w planetarnym młynie kulowym przez 2 godziny przy prędkości mielenia 200 obr./min, następnie prasowane pod ciśnieniem 97 barów i spiekane w 550°C stosując mikrofałe. Czas podgrzewania podczas spiekania mikrofalowego wynosił 16 min. Moc mikrofał wynosiła 0,9 kW, a częstotliwość robocza 2,45 GHz. Gotowe wypraski wyciskano w formie pręta o średnicy 8 mm [69].

Mechaniczne stopowanie jest podgrupą technik metalurgii proszków służącą do wytwarzania kompozytów na osnowie metali. W tym procesie wysokoenergetyczny system mielenia kulowego służy do wielokrotnego zgrzewania na zimno, pęknięcia i ponownego spajania cząstek proszku, powodując w ten sposób zmiany strukturalne i reakcje chemiczne [70,71]. Ta technika jest również stosowana w otrzymywaniu nanokompozytów z metalową osnową zbrojonych cząstkami ceramicznymi, ponieważ może rozbijać ceramiczne aglomeraty, co poprawia jednorodność rozkładu cząstek zbrojących w metalowej osnowie [72]. Główne parametry przetwarzania w procesie mechanicznego stopowania obejmują stosunek objętościowy kul do proszkowego wsadu, oraz czas i prędkość mielenia. Po zakończeniu procesu mielenia kulowego i otrzymaniu mieszaniny komponentów dalsze procesy są podobne do wcześniej omówionych. Podczas procesu mechanicznego stopowania czasami dodaje metanol, kwas stearynowy itp., co ogranicza tworzenie się aglomeratów.

W pracy [73] wykazano, że zastosowanie mechanicznego stopowania pozwala na osiągnięcie jednorodnej dyspersji CNT w aluminium. Ta technika była również stosowana w celu uzyskania jednorodnej dyspersji cząstek ceramicznych w aluminium. Prowadzono również [74,75] badania nad wpływem czasu procesu mechanicznego stopowania i zawartości MWCNT na rozproszenie MWCNT w proszku aluminiowym. Proszki Al (75 mm) oraz MWCNT (średnia średnica 140 nm, długości 3-4 mm) umieszczono w stalowych pojemnikach zawierających kulki ze stali nierdzewnej w stosunku wagowym kul do proszku równym 10:1. Pojemniki zostały napełnione argonem, zastosowano 200 obr./min dla różnych czasów mielenia. Wytworzono nanokompozyty na osnowie aluminium wzmocnione 0,25; 0,5; 0,75 i 2% wag. MWCNT.

Mechaniczne stopowanie zastosowano również do wytwarzania nanokompozytów na osnowie miedzi Cu zbrojonych MWCNT [76], używając nanoproszki miedzi (200-300 nm). Otrzymany proszek Cu poddano obróbce cieplnej w temperaturze 300°C, a następnie redukcji

w atmosferze wodoru i zmieszano z MWCNT otrzymanym w procesie CVD o średniej średnicy 40 nm w wysokoenergetycznym młynie planetarnym przez 24 godziny. Mieszaniny prasowano na zimno i spiekano w temperaturze 700°C. Następnie spieki kompozytowe walcowano na zimno i wygrzewano w temperaturze 650°C przez 3 godziny. Wytworzono nanokompozyty Cu/5% obj. MWCNT i Cu/10% obj. MWCNT.

2.2.2 *Stir casting*

Stir casting to metoda wytwarzania nanokompozytów o metalowej osnowie, w których nanokomponenty są wprowadzane do stopionego metalu. W tym celu mieszadło (wirnik) umieszcza się w stopionym metalu i wprowadza w ruch, a następnie dostarcza składnik stały. Ten proces jest stosowany do konsolidacji cząstek ceramicznych, nanorurek węglowych, grafenu i tlenków metali z osnowami magnezowymi i aluminiowymi. Nanozbrojenie wprowadza się stopniowo wzdłuż boku wiru i zostaje ono rozprowadzone równomiernie dzięki różnicy ciśnień od wewnętrznej do zewnętrznej powierzchni ciekłego wiru. Aby uniknąć utleniania lub zapłonu proces przeprowadza się w atmosferze ochronnej. Zawiesinę miesza się przez około 10 minut w celu jej homogenizacji, po której wlewa się ją do formy. Korzyści z zastosowania tej metody obejmują: łatwość przetwarzania, ekonomiczność procesu i możliwość produkcji na dużą skalę [77-79].

Głównymi problemami które występują podczas aplikacji metody stir casting są:

- tendencja nanocząstek do tworzenia aglomeratów ze względu na ich duże pole powierzchni i duże siły Van der Waalsa,
- słaba zwilżalność nanocząstek przez stopiony metal,
- porowatość wywołana wprowadzeniem do zawiesiny gazów przez obracające się mieszadło.

W literaturze znane są liczne eksperymenty mające na celu wytworzenie kompozytów zbrojonych nanokomponentami metodą stir casting. W pracy [78] otrzymano nanokompozyt A356–1% wag. SiC (proszek aluminiowy o ϕ 45 mm, nanocząstki SiC ϕ 20–50 nm), w której szybkość mieszania 700 obr./min i temperatura metalu 750°C zapewniały dyspersję zbrojenia w osnowie i odpowiednie właściwości mechaniczne. Nanokompozyt na osnowie Al6061 z nanocząstkami Al₂O₃ (0,5, 1 i 1,5% wag.) [80], wytwarzano metodą stir casting, a po odlaniu kompozyty wyciskano w temperaturze 550°C. Uzyskano zwiększoną wytrzymałość i plastyczność próbek w porównaniu z próbkami bez zbrojenia, wzrost granicy plastyczności

i wytrzymałości na rozciąganie przy jednoczesnym zmniejszeniu plastyczności. Nanokompozyt A356 z 1–5% obj. nano-SiC wytworzono [81] w procesie stir casting przy 550°C i 50 obr./min i czasie mieszania 10 minut. Zaobserwowano wzrost granicy plastyczności o 41% i wytrzymałości na rozciąganie o 45%.

Badano również [82] możliwość przygotowania nanokompozytu na osnowie stopu magnezu AZ31 zbrojonego Al_2O_3 za pomocą metody stir casting z udziałem ultradźwięków (nanocząstki Al_2O_3 30-70 nm) o różnym udziale wagowym (0,5, 1,0 i 2,0% wag.). Mg stopiono w tyglu wykonanym z grafitu do temperatury 680-750°C i poddano obróbce ultradźwiękowej w dwóch różnych etapach, tj. na zewnątrz pieca podczas chłodzenia powietrzem i w piecu. Zbrojenie zdyspergowane przez ultradźwięki znacznie poprawiło właściwości mechaniczne wytworzonego materiału kompozytowego.

Ponadto w metodzie stir casting możliwe jest wprowadzanie do ciekłego metalu wcześniej przygotowanych wyprasek z mieszaniny proszku metalu i nanometrycznego zbrojenia. W pracy [83] pastylki wykonane ze sprasowanych mieszanin proszku aluminium oraz MWCNT zostały wykorzystane do wytworzenia stopu A356 zbrojonego nanorurkami węglowymi o udziałach 0,5, 1, 1,5, i 2% wag. Proces był prowadzony w temperaturze 600°C w atmosferze argonu przy 500 obr/min przez 1,5 min. Otrzymane kompozyty charakteryzowały się dobrą dyspersją MWCNT w całej ich objętości, a wytrzymałość na rozciąganie i wygięcie wzrastały wraz ze wzrostem udziału nanorurek węglowych.

2.2.3 Techniki soniczne w wytwarzaniu kompozytów

Odlewanie suspensji ciekłego metalu z nanododatkami jest prostą i najbardziej ekonomiczną metodą wytwarzania materiałów kompozytowych, jednak jedną z poważnych jego wad jest trudność w uzyskaniu jednolitego rozkładu cząstek zbrojących w cieczy z powodu różnic gęstości. Problem ten intensyfikuje się, gdy rozmiar cząstek wzmacniających zostaje zmniejszony do skali nano ze względu na ich duży stosunek powierzchni do objętości, wyższą lepkość i słabą zwilżalność w kąpeli metalowej [84]. Osiągnięcie dyspersji nanocząstek w cieczy będzie zatem wymagać dużej siły i mechaniczny układ mieszania stosowany okazuje się niewystarczający do zapewnienia wymaganych parametrów strukturalnych [85].

Badania eksperymentalne [85,86] wykazały, że kawitacja ultradźwiękowa jest najskuteczniejszą techniką przezwyciężenia typowych problemów związanych z dyspersją nanocząstek w ciekłym metalu. Proces ultradźwiękowy obejmuje głównie dwa ważne

zjawiska, przejściową kawitację i powstawanie strumieni akustycznych. Rozwój kawitacji akustycznej w cieczy jest jednym z głównych warunków procesu ultradźwiękowego. Podczas cykli podciśnienia mikropęcherzyki powietrza, które mają tendencję do uwięzienia wewnątrz skupisk cząstek, zapadają się pod naprężeniami ściskającymi fali dźwiękowej. Energia uwolniona w wyniku załamania jest przekształcana w impulsy ciśnienia powyżej 1000 atm. Rozwój kawitacji akustycznej inicjuje procesy wymiany ciepła i masy, takie jak dyfuzja, zwilżanie, rozpuszczanie, dyspersja, emulgacja itp. Strumień akustyczny pomaga w krążeniu cząstek w całej cieczy [85,87,88].

Chociaż przeprowadzono szeroko zakrojone badania dotyczące wykorzystania metody ultradźwiękowej, w dalszym ciągu prowadzone są prace nad określeniem wpływu różnych zmiennych procesowych i sekwencji deaglomeracji nanokomponentów w ciekłym metalu. W literaturze pojawiają się prace donoszące o użyciu ultradźwięków do rozbijania aglomeratów nanoproszków, niestety często brakuje szczegółów opisujących ten proces [89]. Wskazano jednak, że zmienne takie jak moc i częstotliwość ultradźwięków, czas deaglomeracji i przetwarzania wykazują znaczący wpływ na stopień rozbicia aglomeratów, a przez to na mikrostrukturę i właściwości MMC. Jednakże prowadzone badania dotyczą głównie stosowania ultradźwięków do rozbijania aglomeratów w ciekłym metalu [87,90].

Przegląd literatury dotyczący przygotowania kompozytów Mg metodą ultradźwiękową wykazuje duże różnice w stosowanych parametrach. Na przykład wybrana moc ultradźwiękowa waha się od 450 W do 4,2 kW, podczas gdy czas ich działania waha się od 30 s do 20 min do produkcji kompozytów Mg. Stwierdzono, że optymalna moc ultradźwięków, częstotliwość, głębokość sondy ultradźwiękowej zanurzonej w stopach oraz czas obróbki ultradźwiękowej wynoszą odpowiednio 2 kW, 20 kHz, 20-30 mm i 120 s. Kompozyt przygotowany w zoptymalizowanych warunkach wykazuje jednoczesną poprawę granicy plastyczności o 34% i plastyczności o 76% [90,91]

Zastosowanie technik sonicznych może być realizowane nie tylko na etapie przygotowywania suspensji ale również w trakcie przygotowywania mieszanin proszków. W tym przypadku ciekły metal zastępuje ciecz robocza (zwykle alkohol), w której dochodzi do deaglomeracji nanokomponentów i ich wymieszania z pozostałymi składnikami. W kompozytach na osnowie stopu magnezu i aluminium wykonanych metodą metalurgii proszków [92] nanorurki węglowe (0,4% wag.) były deaglomerowane metodą ultradźwiękową (360 W) w mieszaninie wody zdemineralizowanej i dysperganta przez 60 min. Otrzymany kompozyt charakteryzował się zwiększonymi właściwościami wytrzymałościowymi oraz zwiększoną plastycznością. W pracy [93] proszek CNT oraz mieszanina proszku i płatków Si

zostały osobno deglomerowane przy użyciu ultradźwięków przez 30 min w wodzie zdemineralizowanej. Proszki zostały następnie zmieszane i wysuszone w próżni, po czym zostały poddane mieszanii w młynie kulowym z proszkiem stopu AZ91D i spieczone pod ciśnieniem 35 MPa w temperaturze 400°C przez 5 min.

2.2.4 Formowanie natryskowe

Formowanie natryskowe nanokompozytów na osnowie metali niskotopliwych i ich stopów jest wykorzystywane ze względu na niską temperaturę topnienia i niską gęstość metali osnowy, a umożliwia uzyskanie materiałów o odpowiedniej przewodności cieplnej, wysokiej wytrzymałości oraz możliwości obróbki cieplnej niskim kosztem. Natryskiwanie termiczne jest skuteczną techniką osadzania szerokiej gamy materiałów w formie powłok, od metali po ceramikę. Powłoki natryskowe znajdują powszechne zastosowania w turbinach lotniczych, silnikach samochodowych, protezach ortopedycznych i urządzeniach elektronicznych. W tym procesie materiał powłokowy ogrzewa się w medium gazowym o podwyższonej temperaturze i nanosi się z dużą prędkością na powierzchnię przy użyciu pistoletu natryskowego. Po zderzeniu z podłożem, stopione cząstki spłaszczają się, zachodzi transfer ciepła do zimnego podłoża co powoduje że zestalają się i tworzą połączenie krótkim czasie. W zależności od materiału i pożądanej wydajności procesu stosowane jest rozpylanie plazmowe, naddźwiękowe natryskiwanie płomieniowe (HVOF) oraz natryskiwanie łukowe.

Syntezę powłok nanokompozytowych przez natryskiwanie plazmowe i HVOF opisano w pracy [94]. Otrzymano nanokompozytowe powłoki na osnowie aluminium z dodatkiem 23% wag. Si oraz 10% wag. MWCNT na podłożu aluminiowym. 23 % wag. proszku stopu Al (15-45 mm) zostało zmieszane z 10% wag. MWCNT w młynie kulowym przez 48 godzin w celu uzyskania jednorodnego rozmieszczenia komponentów przed natryskiwaniem. Mikrostruktury powłok natryśniętych termicznie były niejednorodne, składały się z warstw i porów w skali mikrometrycznej [95,96].

W pracy [97] CNT były hodowane na proszku Al_2O_3 *in situ* techniką katalitycznego chemicznego osadzania z fazy gazowej. W rezultacie cząstki Al_2O_3 pokryte CNT o udziale wagowym 0,5 % zostały rozpylone plazmowo w celu uzyskania kompozytowej powłoki ceramicznej o grubości 400 μm na podłożu stalowym. Wyhodowane *in situ* CNT na Al_2O_3 spowodowały wzrost twardości i odporności na pękanie powłoki natryskiwanej plazmowo.

Przygotowanie kompozytowych powłok o osnowie aluminium zbrojonych MWCNT z wykorzystaniem natryskiwania na zimno zostało opisane w pracy [98]. Proszki zawierające 5% wag. MWCNT zostały zmieszane z czystym proszkiem aluminiowym i w wyniku

natryskiwania na zimno uzyskano powłoki o grubości rzędu 500 μm . Obserwacje przełomów wykazały, że nanorurki były równomiernie rozmieszczone w osnowie. Nanorurki były krótsze, ponieważ ulegały uszkodzeniu w wyniku uderzeń i ścinania pomiędzy cząstkami matrycy Al podczas procesu osadzania.

Powłokę nanostrukturalną TiO_2 -CNT wytwarzano metodą natrysku plazmowego z aglomerowanych proszków nanokrystalicznych [99]. Mieszanina proszków składała się z cząstek TiO_2 o średnicy 60 nm oraz 3% wag. nanorurek węglowych o średnicy od 40-60 nm. Wyniki pokazały, że dodatek CNT może skutecznie hamować wzrost ziaren TiO_2 i intensyfikuje efekt umocnienia przez strukturę drobnoziarnistą. Ponadto testy tribologiczne ujawniły znacznie zredukowane zużycie powłoki kompozytowej w porównaniu do powłoki niezbrojonej.

2.2.5 Metody dodatkowej obróbki oraz przetwórstwa materiałów metalowych i kompozytowych

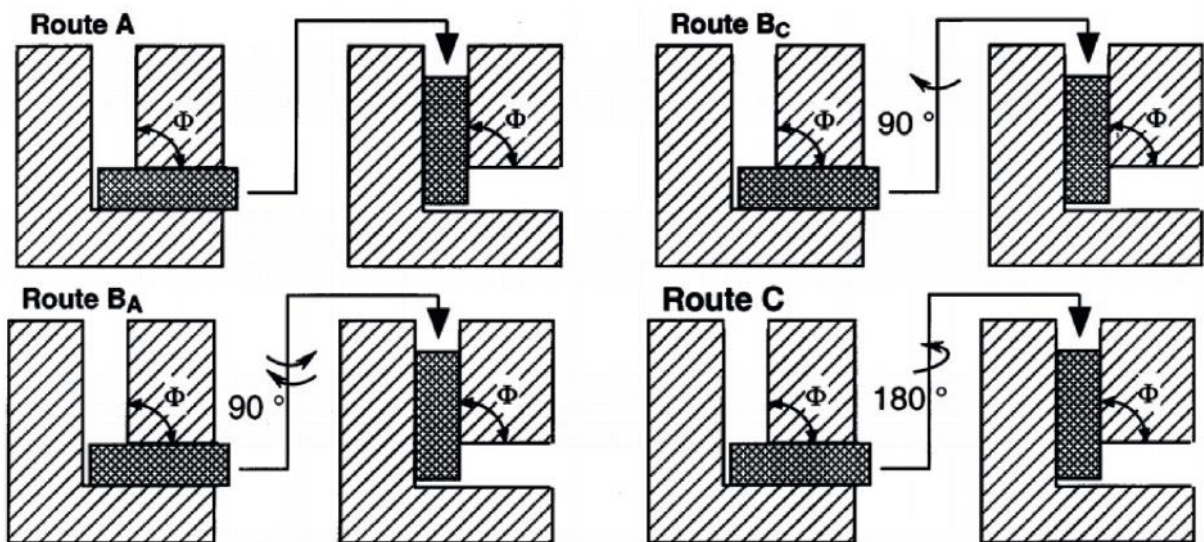
Dodatkowa obróbka dotyczy półproduktów lub gotowych wyrobów kompozytowych w celu wyeliminowania lub zminimalizowania wad i nieregularności mikrostrukturalnych, głównie porów i segregacji. Zapewnia to poprawę właściwości mechanicznych takich jak wytrzymałość, twardość itp. Celem może być również otrzymanie wyrobu finalnego w postaci np.: wałków, płytek. Stosuje się procesy odkształcania konwencjonalnego, takie jak wyciskanie, walcowanie, mieszanie tarciove oraz metody zaawansowane, czyli dużych odkształceń plastycznych, takie jak wyciskanie przez kanał kątowy (ECAP), skręcanie pod wysokim ciśnieniem (HPT).

Te ostatnie wzbudzają szczególnie duże zainteresowanie, gdyż pozwalają kształtować strukturę i właściwości metalowej osnowy zmniejszając jej ziarno do poziomu nano i submikrometrycznego drogami dużego odkształcenia plastycznego. Przewodnictwo elektryczne, właściwości optyczne i mechaniczne metali zmieniają się w nanoskali i ich zachowanie różni się wyraźnie od metali mikroziarnistych. Granica plastyczności metali rośnie ze zmniejszeniem wielkości ziarna od mikrometrycznego do submikrometrycznego lub nanometrycznego. Praktyczne zastosowanie nanometali jest dotychczas utrudnione ze względu na skalę produkcji. Zwykle metale nanokrystaliczne przygotowane są przez konsolidację metalowych nanoproszków przy użyciu konwencjonalnego prasowania na gorąco oraz wyciskania. Mają one również tendencję do rozrostu ziarna do mikrometrycznego podczas prasowania na gorąco w wysokiej temperaturze.

Rozdrobienie ziarna metalu do zakresu submikronowego jest osiągnięte poprzez poddanie materiałów dużym odkształceniom plastycznym. W HPT próbka w kształcie dysku jest umieszczana między dwoma kowadłami pod wysokim ciśnieniem w temperaturze pokojowej, tak aby uległa bardzo dużym naprężeniom skręcającym. Parametry przetwarzania, takie jak liczba obrotów i wielkość zastosowanego ciśnienia umożliwiają kontrolowanie finalnego rozmiaru ziarna przerabianych materiałów. Oprócz rozdrobienia ziarna materiałów metalicznych HPT stosowano także do konsolidacji materiałów proszkowych, aby utworzyć nanokompozyty z osnową tytanową [100]. W pracy [101] użyto HPT do produkcji nanokompozytów na bazie Al wzmocnionych odpowiednio 5% wag. SWCNT i 5% wag. fulerenu. W tym procesie proszek Al (75 mm) zmieszano z SWCNT w etanolu za pomocą ultradźwięków, a następnie alkohol odparowano. Mieszanka proszku została umieszczona w centralnym otworze znajdującym się w dolnym kowadło. Dolne kowadło było obracane względem górnego przy prędkości obrotowej 1 obr./min. Zastosowano ciśnienie 2,5 GPa w temperaturze pokojowej pozwoliło na uzyskanie drobniejszego ziarna osnowy Al (100 nm) nanokompozytu, w porównaniu z czystym aluminium (500 nm).

W ECAP intensywne odkształcenie plastyczne jest realizowane przez wyciskanie próbki w matrycy składającej się z dwóch kanałów o jednakowym przekroju, przecinające się pod kątem w zakresie od 90° do 157° . Metal zachowuje to samo pole przekroju poprzecznego, dzięki czemu można stosować powtarzalne wyciskanie w celu akumulacji dużych naprężeń plastycznych [102]. W praktyce ECAP jest atrakcyjny, ponieważ można go stosować do rozdrobienia ziarna metalowych materiałów kompozytowych do zakresu submikronowego. Metoda dużych odkształceń plastycznych poprawia również jednorodność rozkładu zbrojenia w osnowach metalowych [103].

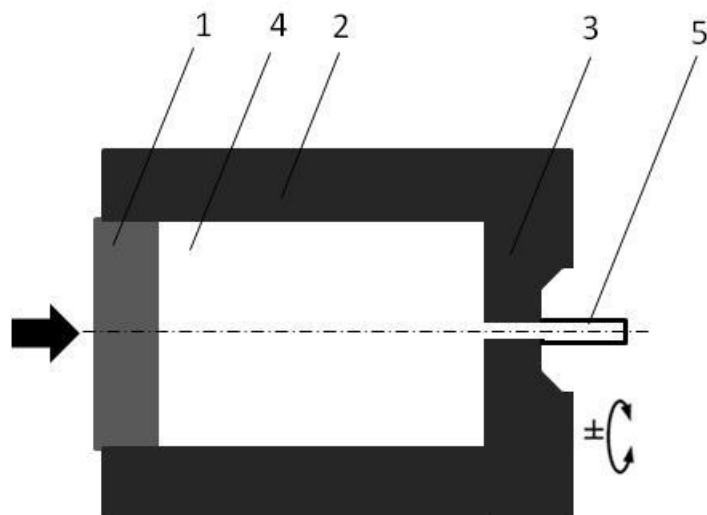
ECAP (Rys. 2.6.) służy do tworzenia nanokompozytów na osnowie metali o mikrostrukturze drobnoziarnistej i nanoziarnistej. Proces zwykle powtarza się kilkakrotnie aby osiągnąć pożądaną strukturę. W badaniach kompozytu Mg-9Al-1Si-1(n)SiC ECAP przeprowadzono w temperaturze 360°C . Wybrana została trasa BC (Rys. 2.6.) z prędkością suwaka 2 mm/min [104]. ECAP z powodzeniem zastosowano również do konsolidacji nanokompozytu na osnowie miedzi zbrojonego 1% CNT, process przeprowadzono w temperaturze otoczenia [56].



Rys. 2.6. Schemat odkształcenia w metodzie ECAP [56]

Metodą odkształcania ekonomiczną i efektywną, stwarzającą szansę na uzyskanie stabilnej i rozdrobnionej mikrostruktury wyrobu, jest wyciskanie metalu na zimno przez obustronnie skręcaną matrycę, tzw. metodę KOBO. Została ona opracowana w Akademii Górniczo-Hutniczej przez profesorów Andrzeja Korbla i Włodzimierza Bochniaka, jako metoda przeróbki plastycznej materiałów metalicznych [105, 106]. Polega ona na kontrolowanej ewolucji podstruktury i związanymi z nią właściwościami mechanicznymi odkształcanego metalu poprzez zewnętrzną ingerencję w sposób jego plastycznego płynięcia. Wywołane okresowe zmiany toru odkształcenia, będące istotą metody KOBO, prowadzą do kilkukrotnego zmniejszenia oporu plastycznego, co w praktyce oznacza nie tylko znaczne zmniejszenie energii procesu, ale przede wszystkim uzyskanie pożądanej, drobnoziarnistej i jednorodnej struktury, a tym samym wysokich właściwości użytkowych [107]. Procesy technologiczne oparte na metodzie KOBO w stosunku do procesów konwencjonalnych wzbogacone są o czynnik, który powoduje cykliczne zmiany toru odkształcenia w odkształcanym materiale w wyniku cyklicznych zmian w jego układzie obciążeń [108-110]. Czynnikiem tym jest najczęściej mechanizm będący źródłem dodatkowego momentu skręcającego, działający w ustalonej z góry płaszczyźnie w sposób cykliczny i z określoną częstotliwością.

Wyciskanie metodą KOBO (Rys. 2.7.) w trakcie całego procesu wykorzystuje zjawisko stałej zmiany drogi odkształcenia, realizowanej przez plastyczne skręcanie metalu. Występują więc ingerencja w mikro i nanostrukturę metalu, intensywny wzrost koncentracji defektów sieciowych, w tym przede wszystkim wakacji i atomów w pozycjach międzywęzłowych [111, 112].



Rys. 2.7 Schemat procesu współbieżnego wyciskania metodą KOBO: 1 – stempel, 2 – pojemnik (recypient), 3 – rewersyjnie skręcana matryca, 4 – wsad, 5 – produkt (pręt)

Możliwe jest prowadzenie procesów obróbki plastycznej na „zimno” (tj. poniżej warunków rekrytalizacji danego materiału) zazwyczaj bez nagrzewania wsadów i narzędzi roboczych) z prędkością i stopniem odkształcenia znacznie większymi niż w konwencjonalnych procesach wysokotemperaturowych, a wyrób uzyskuje drobnoziarnistą, jednorodną strukturę i korzystne właściwości mechaniczne [107]. Ponadto utrzymanie stałej wartości siły wyciskania poprzez regulację częstotliwości obrotów matrycy i prędkości ruchu stempla sprzyja uzyskaniu jednakowych właściwości materiału na całej długości prasówki [113,114].

Cykliczne dwustronne skręcanie wyciskanego metalu powoduje, że zachowuje się on jak ciecz przy jednoczesnym zachowaniu stanu stałego. W takich warunkach płynięcie metalu przez oczko matrycy pod działaniem siły wyciskania (nacisk stempla) jest niezwykle łatwe i nie wymaga żadnych specjalnych warunków procesu, poza korelacją częstotliwości skręcania i prędkości wyciskania.

Pomimo podobieństwa przebiegu siły w konwencjonalnym procesie wyciskania i procesie realizowanym metodą KOBO, przebiegają one na znacznie różniących się poziomach wartości. W szczególności siła wyciskania w metodzie KOBO jest co najmniej dwukrotnie mniejsza od tej niezbędnej do realizacji procesu konwencjonalnego. Siła tarcia również ma małą wartość i pozostaje praktycznie na stałym poziomie [112].

Metoda KOBO została wykorzystana podczas badań nad odkształceniem plastycznym takich materiałów jak: stopy aluminium (np. 6013, 7075), tytan, stopy miedzi (CuCr1Zr0,1; CuSn8), stopy magnezu (AZ31 (MgAl3Zn1), AZ91 (MgAl9Zn1), AZ61 (MgAl6Zn1)) [115-

117], jak również materiałów kompozytowych o osnowie stopów miedzi, magnezu i srebra [118-120]. Uzyskane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi dla typowych procesów obróbki plastycznej, takich jak: wyciskanie, prasowanie, kucie, walcowanie czy ciągnięcie [121,122]. Technologię KOBO stosowano również do bezpośredniej produkcji drutu (z pominięciem fazy ciekłej) ze złomu aluminiowego (np. z puszek aluminiowych), odpadów wiórów ze stopów aluminium i tytanu [123-125] oraz odpadów ze stopów magnezu.

2.3 Efekty strukturalne występujące w kompozytach magnezowych ze zbrojeniem konwencjonalnym

Najważniejsze cechy mikrostruktury materiału kompozytowego kształtują się podczas interakcji między osnową i zbrojeniem oraz determinują ją metody wytwarzania i dalszej przeróbki. Należą do nich rodzaj, rozmiar i udział objętościowy zbrojenia, jego skład fazowy, wielkość ziarna matrycy, mikrostruktura powierzchni rozdziału oraz wady mikrostruktury. Czynniki te decydują o właściwościach mechanicznych materiałów kompozytowych.

Fazy zbrojenia mogą mieć postać cząstek, włókien oraz pian. Cząstki wzmacniające kompozyty z metalową osnową są szczególnie interesujące ze względu na ich niski koszt, łatwość produkcji i izotropowość właściwości [126].

2.3.1 Morfologia i rozkład zbrojenia

Ze względu na różnorodność stosowanych wzmocnień wprowadzanych do magnezowej osnowy, morfologia i dystrybucja zbrojenia wykazują bardzo duże różnice. Wzmocnione włóknami ciągłymi np.: C, Al₂O₃, SiC [127-129] kompozyty magnezowe mają zwykle różną mikrostrukturę w przekroju podłużnym i poprzecznym, co oznacza właściwości anizotropowe. Natomiast w przypadku whiskersów i włókien krótkich stosowanych jako wzmocnienie kompozytów na osnowie magnezu podobnie jak w kompozytach z innym typem osnowy są zazwyczaj izometryczne [130].

Cząstki ceramiczne np.: Al₂O₃, SiC, B₄C, TiC [131-136] są najczęściej stosowanym zbrojeniem kompozytów z osnową magnezową. W zależności od warunków przetwarzania oraz kształtu, mikrostruktura wzmocnionego cząstkami kompozytu jest znacznie bardziej złożona. W technologiach metalurgii proszków, jeśli proszek matrycy jest znacznie większy niż zbrojenia, cząstki wzmacniające mają tendencję do aglomeracji w szczelinach cząstek osnowy, co powoduje nierównomiernie rozmieszczenie zbrojenia w produkcie końcowym [131]. W przypadku metod wykorzystujących mieszanie stopionego metalu sytuacja jest bardziej skomplikowana z powodu mogącej się zmieniać dystrybucji podczas krzepnięcia i przemieszczania się frontu krystalizacji.

2.3.2 Reakcje międzyfazowe

Zrozumienie procesu kształtowania struktury międzyfazowej oraz zachowania zbrojenia i osnowy w kompozytach ma ogromne znaczenie, ponieważ region ten wpływa na efektywność przenoszenia obciążenia z osnowy na zbrojenie. Na reakcje międzyfazowe mogą mieć wpływ następujące czynniki:

- skład osnowy i zbrojenia,
- jakość powierzchni zbrojenia,
- porowatość zbrojenia.

Dlatego w celu uzyskania materiałów kompozytowych o pożądanej mikrostrukturze i właściwościach reakcje międzyfazowe powinny być uwzględniane poprzez wybór odpowiednich komponentów, dodatkową obróbkę powierzchni zbrojenia i prawidłowe kontrolowanie parametrów technologicznych [137]. Procesy na granicy rozdziału matryca/zbrojenie powinny zapewnić wytworzenie silnego połączenia pomiędzy komponentami. Ponadto powstała strefa musi być stabilna zarówno mechanicznie jak i termodynamicznie [138].

Istnieją dwa rodzaje połączeń na granicy faz w kompozytach na osnowie metalu:

- połączenie mechaniczne (adhezyjne),
- połączenie chemiczne (dyfuzyjne).

Połączenie mechaniczne powstaje, gdy powierzchnie matrycy i zbrojenia są ze sobą połączone i nie ma między nimi wiązań chemicznych. W MMC zbrojonych ceramiką metale mają na ogół wyższy współczynnik rozszerzalności cieplnej niż ceramika. Tak więc metaliczna matryca w kompozycie kurczy się bardziej niż ceramiczne zbrojenie podczas chłodzenia z wysokiej temperatury. Doprowadzi to do mechanicznego uchwycenia zbrojenia przez matrycę nawet przy braku wiązania chemicznego. Podczas wytwarzania kompozytów na osnowie magnezu należy osiągnąć silne połączenie między matrycą a wzmocnieniem, bez negatywnie oddziałujących produktów reakcji na granicach faz, a przede wszystkim grubości takiej strefy mniejszej od krytycznej. Jednakże większość zaobserwowanych granic rozdziału w kompozytach z osnową magnezową jest pokryta produktami reakcji międzyfazowych. Oznacza to, że układy stopy magnezu - wzmocnienie (SiC , Al_2O_3 i SiO_2) są niestabilne termodynamicznie. Głównymi produktami reakcji międzyfazowych są MgO

i Mg_2Si , a także SiO_2 . Ich rozmiar zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury wytwarzania i czasu procesu [138,139].

Wiązania chemiczne na granicy rozdziału metal/ceramika w MMC są zwykle tworzone w wysokiej temperaturze, ponieważ kinetyka dyfuzji i reakcji chemicznych jest wtedy szybsza. Potrzebna jest znajomość produktów reakcji chemicznej i jeśli to możliwe, ich właściwości w celu określenia możliwych efektów mikrostrukturalnych. W ten sposób można kontrolować przetwarzanie i uzyskać optymalne właściwości. Zatem powstawanie połączenia chemicznego obejmuje tworzenie roztworu stałego i tworzenie nowej fazy na granicy rozdziału.

Kontrolowanie reakcji na granicy faz Mg/SiC umożliwia znaczną poprawę sztywności i wytrzymałości kompozytu. Na granicy czystego magnezu z $SiCp$ powstają MgO i Mg_2Si [139]. Z drugiej jednak strony międzyfazowe produkty reakcji są rzadziej spotykane w kompozytach z czystymi matrycami magnezowymi [134,135]. Granice fazowe w kompozytach $AZ80/SiCp$ i $AZ91/SiCp$ nie zawierały produktów reakcji, gdy kompozyty były przygotowywane przez odlewanie w stanie półciekłym. Niemniej jednak cząsteczki $Al_{12}Mg_{17}$ i Cu_5Zn_8 krystalizowały na $SiCp$, co wskazuje, że zbrojenie działało jako miejsca zarodkowania [140]. W pracy [138] na granicy rozdziału kompozytu $AZ91/SiCp$ zidentyfikowano obecność Al_4C_3 , MgO i Mg_2Si , w kompozycie wytworzonym metodą stir casting. Bezpośrednio w warstwie reakcyjnej węgiel był obecny jako produkt reakcji chemicznej między stopem magnezu i $SiCp$. Magnez nie ma stabilnych węglików, ale aluminium jako pierwiastek stopowy w stopach magnezu reaguje z węglem, przez co może powstać węgiel Al_4C_3 . Kiedy kompozyt $AZ91/SiCp$, przygotowano z zastosowaniem głowicy ultradźwiękowej wprowadzonej do zawiesiny, produkty reakcji międzyfazowej nie zostały zidentyfikowane. Zawiesina była poddana działaniu ultradźwięków o mocy 350 W przez 20 min w temperaturze $700^\circ C$, a następnie odlana w temperaturze $720^\circ C$ i krystalizowana pod ciśnieniem 100MPa [141].

Wpływ na zjawiska międzyfazowe w kompozytach na osnowie magnezu mają dodatki stopowe. Badania porównawcze reakcji międzyfazowych w kompozytach na bazie czystego magnezu i stopu $AZ91$ wzmocnionych cząstkami SiC wykazały [142], że w kompozycie na bazie czystego Mg cząsteczki SiC były stabilne i na granicy faz nie znaleziono produktów reakcji. Z drugiej strony w kompozytach z osnową $AZ91$ reakcje międzyfazowe cząstka - osnowa zostały potwierdzone przez obecność fazy Mg_2Si , która powstała w wyniku reakcji $4Al+3SiC \rightarrow Al_4C_3+3Si$ oraz reakcji $Si+2Mg \rightarrow Mg_2Si$.

Kompozyty Mg/Al₂O₃, w których magnez i jego stopy infiltrują zbrojącą preformę z włókien Al₂O₃, są często wytwarzane przez prasowanie w stanie ciekłym [143]. Preformy z Al₂O₃ zawierają 3-4% środka wiążącego (apertury) - SiO₂. Badano oddziaływanie osnowa/włókno w kompozytach z czystą osnową magnezową, AZ61 i AZ91. W kompozytach na osnowie czystego magnezu na granicy rozdziału osnowa zbrojenie, znajdowały się produkty reakcji pod postacią cząstek Mg₂Si oraz MgO [144]. Drobne produkty reakcji międzyfazowej w postaci MgO zaobserwowano w kompozycie AZ91/Al₂O₃. Dodatkowo ich rozmiar zwiększył się poprzez zwiększenie temperatury i czasu odlewania. Zaobserwowano ponadto w kompozycie Mg/Al₂O₃, że w wyniku reakcji między MgO i Al₂O₃ może powstawać spinel MgAl₂O₄, który identyfikowany jest po bardzo długim czasie oddziaływania [145,146].

2.3.3 *Procedury technologiczne*

Procedura technologiczna jest istotnym czynnikiem wpływającym na mikrostrukturę kompozytów w tym na osnowie magnezu zbrojonych SiCp. W pracy [147] badano wpływ parametrów wyciskania wlewków kompozytowych AZ91/SiCp na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne. Proces został przeprowadzony w temperaturze 200, 250 oraz 300°C. Właściwości mechaniczne kompozytów, jak i jednorodność rozmieszczenia cząstek SiC uległy poprawie wraz ze wzrostem temperatury wyciskania, jednakże rozmiary ziaren osnowy uległy znacznemu zwiększeniu. Ponadto wystąpiły redystrybucja cząstek i ich pękanie, co znacząco obniżyło właściwości mechaniczne kompozytu.

W pracy [148] oceniono mikrostrukturę i właściwości mechaniczne kompozytu magnezowego zbrojonego 5-15% wag. SiC otrzymanego technologią iskrowego spiekania plazmowego. Wykazano, że temperatury spiekania 585°C i 552°C były najbardziej korzystne odpowiednio dla magnezu i stopu AZ31. Właściwości mechaniczne, tj. twardość i wytrzymałość na rozciąganie wzrosły wraz ze wzrostem zawartości SiC do 10% wag. Dalszy wzrost udziału SiC powodował zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie z powodu aglomeracji cząstek SiC.

2.3.4 *Udział objętościowy i rozmiar komponentów*

Kolejną zmienną wpływającą na możliwe efekty mikrostrukturalne jest udział objętościowy zbrojenia oraz jego rozmiar i kształt. W pracy [149] wytworzono kompozyty na

osnowie AZ91 zbrojone cząstkami SiC (0,2 μm) o sześciu różnych udziałach objętościowych (0,5, 1, 1,5, 2, 3 i 5%). Charakterystyka mikrostruktury kompozytów wykazała znaczne rozdrobnienie ziarna osnowy, względnie jednolity rozkład zbrojenia i minimalną obecność porowatości. Dodanie cząstek SiC powoduje poprawę granicy plastyczności i stabilność termiczną. Kompozyty o udziale objętościowym SiCp do 2% obj. w osnowie stopu AZ91 charakteryzowały się większym rozdrobnieniem ziarna osnowy. Dalszy wzrost udziału do 5% i 10%, powodował obniżenie właściwości mechanicznych w wyniku obecności aglomeratów cząstek SiC bez dalszego rozdrobnienia ziarna osnowy. Podobnie w pracy [150] dodatek cząstek SiC w kompozytach AZ91/SiCp spowodował zmniejszenie wielkości ziarna osnowy przy 3% udziale objętościowym zbrojenia o średnicy 60 nm. Badanie granicy rozdziału wskazywało, że cząstki SiC dobrze łączą się z osnową stopu bez widocznych reakcji międzyfazowych. Autorzy pracy [151] wykazali, że submikronowe SiCp bardziej sprzyjają rozdrabnianiu ziarna w porównaniu z mikrometrycznymi SiCp w kompozycie na osnowie stopu AZ91. Średnia wielkość ziarna maleje, a obszary skupienia cząstek submikronowych powiększają się wraz ze wzrostem udziału objętościowego zbrojenia. Badano również wpływ bimodalnego rozkładu cząstek SiC na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne kompozytu na osnowie AZ31B po wyciskaniu na gorąco [152]. Wykazano, że SiCp o bimodalnym rozkładzie wielkości (nano SiC o średnicy 60 nm i mikro SiC o średnicy 10 μm) mają znaczący wpływ na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne kompozytu na osnowie stopu AZ31B. Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie i granicę plastyczności uzyskano dla kompozytu z bimodalnym rozkładem wielkości cząstek w porównaniu z czystym stopem AZ31B i kompozytem wzmocnionym SiCp o jednakowym rozmiarze

W pracy [131] wytworzono kompozyty na osnowie magnezu wzmocnione cząstkami B₄C o różnych udziałach objętościowych zbrojenia (10, 15 i 20% obj.) metodą metalurgii proszków. Charakterystyka mikrostruktury ujawniła nierównomierny rozkład B₄Cp w matrycy magnezowej, analiza XRD wykazała obecność MgO i MgB₂. Twardość i odporność na zużycie tych kompozytów była znacząco zwiększona wraz ze wzrostem udziału B₄Cp z 10 do 20% obj. [131]. Zbadano efekt wzmocnień włóknami Mg₂B₂O₅ i cząstkami B₄Cp w kompozytach na osnowie magnezu [132]. Zaobserwowano zwiększenie wytrzymałości na zginanie, która była 29% wyższa w porównaniu do kompozytu z jednym rodzajem zbrojenia i spowodowana wyższą gęstością dyslokacji w osnowie kompozytu hybrydowego. Większość zaobserwowanych pęknięć w kompozytach zbrojonych Mg₂B₂O₅(w) i B₄Cp występowała w osnowie, co sugeruje silne połączenie między matrycą a zbrojeniem [132].

2.3.5 Kompozyty *ex situ*

Zbrojenie magnezu jest niezbędne do uzyskania właściwości umożliwiających ich niektóre aplikacje. Zbrojenie kompozytów typu *ex situ* czyli cząstki, włókna oraz piany wytworzone zostały w procesach technologicznych poprzedzających ich łączenie z metalem. Właściwości oraz struktura kompozytów zależą od techniki wytwarzania i ich przetwarzania [153]. Kompozyty *ex situ* na osnowie magnezu są wytwarzane różnymi technikami: metalurgii proszków, stir casting, infiltracji grawitacyjnej oraz ciśnieniowej itp. Udział zbrojenia ma wpływ na segregację w objętości wyrobu oraz powstawanie porowatości. Kluczowe w procesach technologicznych jest zapewnienie dobrego połączenia komponentów (zwilżalność) oraz ich równomierne rozmieszczenie i ograniczenie niepożądanych reakcji międzyfazowych na granicy rozdziału. [154].

W pracy [155] uzyskano kompozyt na osnowie magnezu metodą metalurgii proszków zbrojony Al_2O_3 i SiCp o różnych udziałach wagowych zbrojenia, były to kompozyty: Mg-5% SiCp + 5% Al_2O_3 p, Mg-10% SiCp + 10% Al_2O_3 p, oraz Mg-15% SiCp + 15% Al_2O_3 p. Gęstość zwiększała się wraz ze wzrostem zawartości zbrojenia, twardość była wyższa niż czystego Mg, przy czym największą wartość uzyskano dla materiału Mg-10% SiC + 10 % wag. Al_2O_3 , a materiał Mg-5% SiC + 5 % wag. Al_2O_3 wykazywał największą odporność na zużycie.

W pracy [156,157] do zbrojenia kompozytów na osnowie magnezu i osnowie miedzi zastosowano różne udziały SiC. Do wytworzenia spieków użyto 10%, 20% i 30 % wag. cząstek SiC oraz proszek magnezu. Twardość, wytrzymałość na rozciąganie i wytrzymałość na ściskanie uległy znacznej poprawie w kompozycie zbrojonym cząstkami 30 % wag. SiC. Cząstki SiC były równomiernie rozproszone w matrycy magnezowej, materiał charakteryzowało dobre połączenie pomiędzy komponentami.

W badaniach kompozytu na osnowie magnezu zbrojonego B_4C [158] użyto 10, 20 i 30% wag. B_4C oraz proszek czystego magnezu. Największą twardość zaobserwowano dla próbki Mg + 30% B_4C . Wytrzymałość na ściskanie zmniejszyła się w kompozytach w porównaniu z czystym Mg, natomiast odporność na zużycie rosła wraz ze wzrostem zawartości zbrojenia. Wszystkie kompozyty charakteryzowała jednorodna dyspersja cząstek. W kompozytach Mg-10% wag. B_4C i Mg-20% wag. B_4C nie stwierdzono aglomeracji cząstek zbrojenia. Natomiast częściowa aglomeracja wystąpiła w Mg-30% wag. B_4C . Ze względu na niską porowatość nie była ona widoczna w mikrostrukturze.

Zastosowanie metalurgii proszków przy użyciu spiekania mikrofalowego i plazmowego pozwoliło uzyskać kompozyt na osnowie magnezu zbrojony B₄C (10%) wag. proszków [159]. W przypadku zastosowania procesu spiekania mikrofalowego stwierdzono zmniejszenie gęstości. Po zastosowaniu spiekania plazmowego wytrzymałość na zginanie i twardość uległy poprawie. Mikrostruktura próbek uzyskanych obiema metodami charakteryzowała się równomiernym rozproszeniem cząstek B₄C.

2.3.6 Kompozyty *in situ*

Metalowe materiały kompozytowe na osnowie stopów lekkich, w których cząstki, powstają w trakcie procesu technologicznego, należą do grupy kompozytów typu *in situ*. Podstawową zaletą kompozytów *in situ* jest pozbawiona mikro i nano-zanieczyszczeń powierzchnia rozdziału pomiędzy metalową osnową i fazą zbrojącą. Istnieje również możliwość sterowania jednorodnością, wielkością i kształtem nowych faz, które determinują dyspersja fazy reaktywnej oraz kinetyka reakcji. Wiele badań poświęcono rozwojowi kompozytów na osnowie metalu, w których wzmocnienia o różnej morfologii, poprawiające właściwości są tworzone *in situ* w wyniku egzotermicznych reakcji pomiędzy pierwiastkami lub pomiędzy pierwiastkami i związkami. To odróżnia je od kompozytów typu *ex situ* np. zawierających cząstki SiC, Al₂O₃, które zostały wytworzone w procesach technologicznych poprzedzających ich łączenie z metalem. Wytworzono kompozyty z różnym typem materiałów osnowy tj. aluminium, tytanu, miedzi, niklu i żelaza oraz cząstek borków, węglików, azotków, tlenków i ich mieszanin. Ze względu na tworzenie bardzo drobnych i stabilnych wzmocnień ceramicznych równomiernie rozmieszczonych w materiale, wykazano, że ten typ kompozytów wykazuje bardzo dobre właściwości mechaniczne [160,161].

Ewolucja struktury, właściwości wytrzymałościowe i zużycie hybrydowych kompozytów Mg-Mg₂Si-xSiC (x = 0, 1, 3 i 5 % wag.) zostały opisane w pracy [161]. Cząstki SiC (15 μm) wprowadzono do kompozytu Mg-Mg₂Si *in situ* za pomocą metody stir casting, aby utworzyć strukturę składającą się z pierwotnego Mg₂Si oraz cząstek SiC. Pomimo, że dodatek SiC zmniejszył wielkość ziarna Mg w kompozycie Mg-Mg₂Si *in situ*, nie stwierdzono znaczącego zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie w stanie odlanym. Z drugiej strony, dodatek SiC poprawił granicę plastyczności poprzez zmniejszenie rozmiaru ziarna. Zastosowanie wyciskania na gorąco doprowadziło do ujednorodnienia struktury, ograniczając aglomerację SiC. Optymalna zawartość SiC wynosiła 3% wag., co spowodowało

zmniejszenie wielkości ziarna z ~ 153 do ~ 5 μm i zwiększenie wartości wytrzymałości na rozciąganie z 140,7 do 246,2 MPa odpowiednio dla kompozytów wyciskanych na gorąco i odlewanych. Również wartości granicy plastyczności wykazywały tendencję wzrostową od 146,5 do 190,3 MPa.

W kompozytach *in situ*, w porównaniu z *ex situ*, cząstki wzmacniające osnowę są bardziej równomiernie rozmieszczone i zwykle są dużo drobniejsze, w pracy [133] cząstki TiC mieściły się w zakresie od 0,1 do 3 μm .

2.3.7 Porowatość i wtrącenia w kompozytach magnezowych

Przyczyny porowatości kompozytu mogą być różne [162-164]. W przypadku metody stir casting należą do nich: uwięzienie gazów podczas mieszania, wydzielanie wodoru i skurcz stopu podczas jego krystalizacji. Uwięzienie gazów zależy głównie od metody przetwarzania oraz parametrów mieszania i sposobu rozlewania zawiesiny kompozytowej. Czas i prędkość mieszania, a także rozmiar i położenie wirnika mogą również znacząco wpływać na tworzenie porowatości. Powstawanie wodoru jest głównie wynikiem reakcji między zaabsorbowaną wodą i stopami Mg. Zwykle część pary wodnej jest absorbowana na powierzchni dodanych włókien lub cząstek. Para wodna może silnie reagować w kontakcie z Mg, tworząc MgO i uwalniając H_2 . Zalecaną praktyką jest dokładne wysuszenie zbrojenia przed dodaniem ich do magnezu ze względów bezpieczeństwa jak i jakości wyrobu [164].

W trakcie wytwarzania kompozytów na osnowie magnezu należy również uwzględnić porowatość zbrojenia i jego zdolność do absorpcji tlenu. W pracy [162] wykazano, że na reakcję $3\text{Mg} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{MgO} + 2\text{Al}$ w stopie AZ 91 wzmocnionym 20% obj. krótkich włókien Al_2O_3 na mikrostrukturę wpływa nie tylko udział objętościowy włókien, ale i ich porowatość. Porowatość mogła zwiększyć pole powierzchni, a tym samym przyspieszyć reakcję. Czystość powierzchni surowców jest kolejnym czynnikiem wpływającym na chemiczne reakcje pośrednie. Reakcje zachodzące w kompozycie AZ91 z włóknami SiC to $2\text{Mg}(\text{c}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{MgO}(\text{s})$ i/lub $\text{Mg}(\text{c}) + \text{O} \rightarrow \text{MgO}(\text{s})$, gdzie O_2 zostało zaabsorbowane na powierzchni włókna SiC. Stwierdzono również, że parametry procesu odlewania, takie jak temperatura zawiesiny i czas przetrzymywania zmieniają kinetykę reakcji międzyfazowych, wyższa temperatura zwykle je przyspiesza [163].

Wtrącenia to kolejna poważna wada mikrostrukturalna obniżająca właściwości kompozytu. Wtrącenia zwykle spotykane w stopach magnezu to tlenek i azotek magnezu, sól,

wapń, chlorki na bazie potasu, siarczki na bazie magnezu, fluorki i siarczany [164]. Z uwagi na to, że niektóre technologie kompozytów z metalową osnową wymagają mieszania zawiesin, niektóre konwencjonalne metody usuwania wtrąceń, takie jak rafinacja oraz rozpylanie i osadzanie gazu, mogą nie być skuteczne.

2.4 Kompozyty z wzajemnie przenikającymi się fazami (IPC)

Kompozyty z przenikającymi się fazami są grupą kompozytów składających się z dwóch lub więcej faz, które są topologicznie ciągłe i trójwymiarowo połączone poprzez mikrostrukturę. To wzajemne powiązanie jest takie, że jeśli jedna faza zostanie usunięta, pozostała faza lub fazy nadal zachowują integralność strukturalną i zdolność do przenoszenia obciążeń. Ich zaletami jest dobre połączenie wytrzymałości, sztywności, bardzo dobre właściwości termiczne, zwiększona odporność na zużycie. Wśród różnych typów kompozytów, te z przenikającymi się fazami metalicznymi i ceramicznymi stanowią nową, mniej jeszcze poznaną grupę. Współciągły charakter faz w IPC może zapewnić korzystny zespół właściwości w porównaniu z konwencjonalnymi kompozytami, w których matryca jest wzmocniona rozproszonymi cząstkami, włóknami lub wiskerami [165-281].

Kompozyty na osnowie metalicznej oraz stopy (Al, Mg, Ni, Cu, Fe i Ti) zazwyczaj zawierają ceramiczne fazy wzmacniające (SiC, Al₂O₃, B₄C, TiC, grafit, NbC, TaC, TiB₂ i WC) [165-168]. Wybór materiałów metalicznych i ceramicznych opiera się na ich kompatybilności i projektowanych właściwościach końcowych w określonym zakresie temperatury. W warunkach zewnętrznego obciążenia efektywne przenoszenie obciążenia następuje od stosunkowo bardziej miękkiej i ciągliwej fazy metalicznej do sztywniejszego i mocniejszego zbrojenia ceramicznego [169,170]. Znacząca różnica we właściwościach fizycznych, mechanicznych, termicznych i elektrycznych między fazą metaliczną i ceramiczną nadaje tym kompozytom szerokie spektrum zastosowań. Charakteryzują się wysoką wytrzymałością właściwą i sztywnością wraz z dobrą odpornością na pękanie, wytrzymałością zmęczeniową i udarnośćią niezbędnych w zastosowaniach konstrukcyjnych. Wpływ morfologii zbrojenia na zachowanie makroskopowe dla tych typów kompozytów był badany zarówno eksperymentalnie, jak i teoretycznie. Konwencjonalnie stosowane zbrojenia w technologiach wytwarzania kompozytów posiadają wady, które mogą zostać wyeliminowane poprzez osiągnięcie struktury przenikających się faz. Stosowanie cząstek ceramicznych w metalicznej osnowie powoduje wzrost wytrzymałości, twardości i odporności na zużycie [171,172]. Jednak słabe połączenie międzyfazowe, tworzenie aglomeratów zbrojenia oraz tworzenie niekorzystnych produktów reakcji międzyfazowej i porowatości może znacznie zmniejszyć uzyskane właściwości kompozytu. Kompozyty wzmocniane krótkimi włóknami, chociaż lepsze od swoich odpowiedników wzmocnianych cząstkami, to ich wytwarzanie jest zwykle trudniejsze [173]. Największy wzrost właściwości uzyskuje się w kompozytach wzmocnianych włóknem ciągłym o różnej konfiguracji

[174,175]. Jednak trudności podczas przetwarzania oraz ograniczenie ciągliwości i sztywności ograniczają ich zastosowanie. Ponadto kompozyty wzmacniane włóknami ciągłymi wykazują stosunkowo dużą anizotropię, a właściwości są niewystarczające w kierunku poprzecznym do kierunku włókien. W IPC obie fazy są topologicznie współciągłe i przenikają się trójwymiarowo, wykazując przeplatającą się strukturę sieci [176-180].

Rozwój IPC nabrał tempa głównie pod wpływem równoczesnego rozwoju prac dotyczących ceramiki porowatej, ponieważ metalowo-ceramiczne IPC mogą być wytwarzane przez infiltrację otwartokomórkowych ceramicznych preform stopami metali. Drugim kierunkiem rozwoju były metody wytwarzania pozwalające na powstawanie faz zbrojących *in situ* w objętości kompozytu tworzących trójwymiarową strukturę przenikających się faz [181,182].

Ciągła sieć metaliczna zapewnia skuteczne mostkowanie pęknięć, podczas gdy sieć ceramiczna pomaga w decentralizacji naprężeń i efektywnym przenoszeniu obciążenia oraz zapewnia stabilność wymiarową w podwyższonej temperaturze. W związku z tym IPC wykazują korzystną kombinację wytrzymałości i sztywności, zużycia, odporności na zmęczenie itp. [183,184]. Są one również bardziej odporne na uszkodzenia spowodowane cyklami termicznymi w porównaniu z kompozytami wzmacnianymi cząstkami [185-187].

IPC są potencjalnie atrakcyjnymi kandydatami do tworzenia wielofunkcyjnych kompozytów i systemów strukturalnych do wielu zastosowań, mają wyraźny potencjał w zastosowaniach motoryzacyjnych, takich jak układy hamulcowe w samochodach i klocki hamulcowe do pociągów dużych prędkości, zastosowania w wysokich cyklach zmęczeniowych, zastosowania tłumiące drgania w konstrukcjach odpornych na wstrząsy sejsmiczne, lekkie pancerze do zastosowań obronnych, materiałów ochrony jądrowej i materiałów elektrod baterii, koron tłoków silników spalinowych, tulei cylindrowych, korbowodów, sprzężarek turbin itp. [188-194].

2.4.1 Kompozyty IPC *ex situ*

Systemy kompozytowe *ex situ* z przenikającymi się fazami uzyskuje różnymi metodami, w tym: metalurgii proszków, infiltracji pian i odlewania. Infiltracja może być osiągnięta przez spontaniczną kapilarną infiltrację metalu, infiltrację wspomaganą ciśnieniem gazu lub metodą squeeze-casting do komórkowej preformy ceramicznej. Metody te są ograniczone przez wytwarzanie pianek o wymaganej geometrii i penetrację metalu, chociaż tworzenie faz na styku matryca/wzmocnienie daje możliwość powstania silnego wiązania między komponentami [195-197].

Wytwarzanie metalowo-ceramicznych IPC metodą *ex situ* zazwyczaj obejmuje dwa etapy:

- wytworzenie otwartokomórkowej ceramicznej preformy o dużej porowatości,
- infiltrację preformy przez ciekły metal w celu wytworzenia kompozytu.

W celu pomyślnej infiltracji stopu i wytworzeniu IPC, otwarte struktury porowate muszą charakteryzować się obecnością nieciągłych ścian umożliwiających penetrację metalu w głąb preformy. W ciągu ostatniej dekady metody otrzymywania ceramiki porowatej zostały znacznie rozwinięte, co zaowocowało lepszą kontrolą wytwarzania struktur porowatych i uzyskaniem wystarczająco wytrzymałego szkieletu bez pęknięć i innych defektów. Techniki te obejmują:

- wytwarzanie ukierunkowanej porowatej ceramiki (freeze-casting) [198-200],
- użycie środków porotwórczych [201,202],
- druk 3D [203,204],
- pirolizę preform polimerowych [205],
- częściowe spiekanie proszków ceramicznych [206].

Całkowita infiltracja porowatej ceramiki o małych porach jest trudna do zrealizowania nawet pod wysokim ciśnieniem ze względu na ograniczenia wytrzymałościowe ceramicznej preformy, co oznacza że dobrze zaprojektowana ceramiczna preforma o jednorodnej i wzajemnie połączonej strukturze porów ma kluczowe znaczenie. Pory submikronowe i częściowo zamknięte komórki prowadzą do niepełnej infiltracji, podczas gdy duże pory mają tendencję do obniżania właściwości mechanicznych porowatych pian ceramicznych.

Po wykonaniu otwartych porowatych ceramicznych preform, kolejny etap wytwarzania IPC obejmuje infiltrację porowatej ceramiki roztopionym stopem. W tym celu stosuje się dwa podstawowe warianty technik infiltracji: infiltrację grawitacyjną lub kapilarną

[207-209]. Działanie kapilarne działa jako siła napędowa spontanicznego wpływania stopu do preform. Wymuszona infiltracja [210-214], w której stosuje się ciśnienie zewnętrzne pozwala wyeliminować niewystarczającą zwilżalność ciekłym metalem ceramicznej preformy. Proces konsolidacji ceramicznej piany z ciekłym metalem wymaga zapewnienia odpowiedniej zwilżalności, zapobiegając niepożądanym reakcjom międzyfazowym i przedwczesnej krystalizacji stopu [215].

Metody *ex situ* wytwarzania kopozytów o wzajemnie przenikających się fazach można podzielić ze względu na metodę infiltracji przygotowanych uprzednio preform ceramicznych [176]:

- infiltracja grawitacyjna,
- infiltracja pod ciśnieniem,
- squeeze casting,
- infiltracja próżniowa.

Kompozyty IPC *ex situ* wytworzone metodą infiltracji grawitacyjnej

Technika infiltracji grawitacyjnej polega na spontanicznej infiltracji stopionego metalu w makroporowatą ceramiczną preformę przy braku dodatkowej siły zewnętrznej. Choć proces ten jest znacznie wolniejszy niż infiltracja wspomagana ciśnieniowo, może jednak umożliwić ekonomiczne wytwarzanie elementów o dużych rozmiarach i skomplikowanych kształtach [216]. Wystarczający kąt zwilżania dla samorzutnej infiltracji można zapewnić poprzez optymalizację temperatury i atmosfery gazowej [217]. Modyfikacja powierzchni ceramicznych preform za pomocą pasywnego utleniania [218,219] jest jednym ze sposobów zwiększenia zwilżania, a tym samym ograniczenia reakcji międzyfazowych.

Wcześniejsze badania nad bezciśnieniową infiltracją stopami aluminium do ceramicznych preform, takich jak Al_2O_3 , SiC, itp. [220,221] również sugerują, że możliwe jest zwiększenie zwilżalności pomiędzy fazą metaliczną i ceramiczną poprzez dodanie Mg i Si do stopu aluminium [222]. Autorzy pracy [223] przedstawili metodę spontanicznej infiltracji stopem Al–Mg preform Al_2O_3 i SiC w atmosferze N_2 . W tym procesie Mg w roztopionym stopie reaguje z N_2 uwięzionym w preformie, tworząc Mg_3N_2 na granicy faz metal/ceramika. Podczas bezciśnieniowej infiltracji roztopionego stopu Al–Mg, Al reaguje z Mg_3N_2 tworząc AlN i Mg, co zapewnia lepsze zwilżanie preformy.

Ta efektywna reakcja chemiczna powoduje spadek ciśnienia w porowatej preformie, co zwiększa zasysanie stopionego metalu, a w rezultacie ułatwia infiltrację. Autorzy pracy [224] stwierdzili, że optymalna zawartość dodatku Mg do stopu Al poprawiająca zwilżalność podczas wytwarzania kompozytów Al/SiC metodą infiltracji bezciśnieniowej wynosi 4–8% wag., a Si 6–12% wag. W pracy [225] zbadano warunki spontanicznej infiltracji stopem Al do preformy z porowatego SiC. Stopiony stop Al-13,5Si-9Mg infiltrował spontanicznie porowatą preformę z SiC z cienką powłoką Si w temperaturze 1235°C w atmosferze N₂ [226]. Wytworzono IPC Al(Mg)/Al₂O₃ bezciśnieniową infiltracją stopami Al–Mg (2–10% wag. Mg) do 80% obj. metalu. Atmosfera zawierająca 25% objętości azotu nie zapewniła prawidłowego wypełnienia stopem, natomiast przy objętości azotu $\geq 55\%$ pozostała porowatość resztkowa była niewielka. Autorzy pracy [227] do syntezy IPC wykorzystali spontaniczną infiltrację stopem Al-Mg preform na bazie tlenku glinu, mulitu i spinelu o otwartych porach. Pomimo różnic w cechach mikrostrukturalnych można zauważyć, że w obu typach preform wystąpiła całkowita infiltracja.

Kompozyty z przenikającymi się fazami Al/SiC (67% obj. SiC) wytworzono przez spontaniczną infiltrację stopem Al-15Si-10Mg trójwymiarowych porowatych preform SiC poprzez staranne zaprojektowanie powierzchni międzyfazowej, wykorzystując zarówno zawartość Si w stopie, jak i nieutleniony lub wstępnie utleniony SiC w formie piany [228,229]. Wytworzono IPC Al-Mg-Si/SiC [230] przez spontaniczną infiltrację preformy SiC o strukturze plastra miodu, wytworzonej przez wyciskanie, w atmosferze N₂ o wysokiej czystości. IPC zostały również z powodzeniem przygotowane bezciśnieniową infiltracją stopem Al–Mg–Si do preform SiC pokrytych Ni, proces prowadzono w atmosferze próżni w temperaturze 900°C [231]. Stwierdzono, że obecność Si w stopie hamuje tworzenie się Al₄C₃ na granicy preforma-metal.

Autorzy [232] wytwarzali IPC bezciśnieniową infiltracją stopem Al–13Si–9Mg porowatych preform SiC uzyskanych z drewnianego prekursora, w różnych atmosferach. Uzyskana mikrostruktura IPC zachowała niejednorodną symetrię rombowa wyjściowego prekursora. W pracy [233] przygotowano Al/SiC-3D IPC o różnych strukturach pianki. Kompozyt wytworzony z preformy o porowatości wynoszącej 20 porów na cal wykazał najwyższą twardość i odporność na zużycie z wytworzonych materiałów.

Kompozyty IPC typu TiC_x/Cu–Cu₄Ti zsyntetyzowano bezciśnieniowo infiltrując stopionym Cu w temperaturze 1200°C porowate preformy TiC, które zostały przygotowane w wyniku reakcji *in situ* w stanie stałym pomiędzy Ti i sadzą [234]. Doskonała zwilżalność

między Cu i TiC umożliwiła spontaniczną infiltrację. Zaobserwowano, że faza metaliczna tak wytworzonego IPC zawierała Cu i nową fazę Cu_4Ti , powstałą w wyniku reakcji TiC z Cu.

IPC z SiC/Al7075 autorzy pracy [235] wytwarzali również metodą bezciśnieniowej infiltracji prowadzonej w temperaturze 800°C . Przenikające się fazowo kompozyty Al–12Si–10Mg/ Al_2O_3 – ZrO_2 o początkowym udziale ceramicznym 30% obj. i różnym stosunku wagowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (1:9, 3:7, 5:5, 7:3 i 9:1) przygotowano przez zamrażanie, a następnie spontaniczną infiltrację w [236]. Autorzy pracy [237] wytwarzali IPC Al–Si–Mg/SiC metodą infiltracji bezciśnieniowej. Stop Al–12Si–10Mg spontanicznie infiltrował do porowatej preformy SiC ze średnią szybkością 0,24 mm/min w temperaturze 950°C w atmosferze N_2 . IPC typu (Cu, Ni)/(75-86% obj.) TiB_2 zostały wytworzone przez pośrednią, bezciśnieniową infiltrację w temperaturze 1400 - 1500°C [238].

Kompozyty IPC ex situ wytworzone metodą infiltracji pod ciśnieniem

Technika infiltracji pod ciśnieniem wykorzystuje sprężony gaz (zwykle obojętny) jako siłę napędową do pokonania oporu przenikania roztopionego metalu do ceramicznej formy o otwartych porach [239,240]. Prędkość infiltracji, ciśnienie i temperatura są najistotniejszymi parametrami procesu [241]. Zaletą tej metody jest wytwarzanie z dużą precyzją, elementów o skomplikowanej geometrii. Prędkość infiltracji tą metodą jest większa niż metodą squeeze casting i wykonane IPC często wykazują fragmentację oraz zniekształcenia ceramicznych preform wraz ze znacznym obniżeniem właściwości [242].

W pracy [243] preformę z Al_2O_3 o okresowej symetrii sześciennej infiltrowano czystym aluminium w 750°C , pod ciśnieniem argonu 3,5 MPa. Autorzy pracy [244] wytwarzali IPC z Al/SiC w temperaturze 750°C i ciśnieniu gazu 10 MPa. Stop Al6063 infiltrowano do trójwymiarowej porowatej preformy SiC, przygotowanej przy użyciu protektorowego środka porotwórczego. W pracy [245] do wytwarzania IPC Al12Si/ Al_2O_3 zastosowano metodę infiltracji wspomaganą ciśnieniem gazu obojętnego. W temperaturze 750°C i ciśnieniu gazu Ar 4–10 MPa roztopiony stop Al12Si całkowicie wypełnił porowatą preformę Al_2O_3 . Wytworzone kompozyty były bardzo wysokiej jakości, z niewielką liczbą mikroporów.

Kompozyty IPC ex situ wytworzone metodą squeeze casting

Technika prasowania w stanie ciekłym do szybkiej infiltracji porowatej preformy ceramicznej przez ciekły stop metalu wykorzystuje wysokie ciśnienie, zwykle w zakresie 50–100 MPa. Po umieszczeniu wstępnie podgrzanej preformy wewnątrz gniazda matrycy, stopiony stop jest na nią wylewany. Cały układ dociskany jest pod hydraulicznym stemplem do osiągnięcia maksymalnego ciśnienia, które jest utrzymywane przez cały czas procesu krystalizacji stopu. Po zakończeniu krzepnięcia stopu w ten sposób wytworzony kompozyt jest wydobywany z matrycy. Zastosowane w procesie wysokie ciśnienie prasowania umożliwia głęboką penetrację i wypełnienie maleńkich mikroporów w ściankach komórek preformy [246].

W pracach [246-248] opisano kompozyty komórkowe o strukturze płytkowej, wytworzonych z preform o różnych odstępach między płytkami przy tym samym udziale objętościowym zbrojenia. Preforma z tlenku glinu otrzymana przez pirolizę perfluoroalkoksu i spiekanie wypraski miała zarówno mikropory, jak i makropory, które zostały wypełnione przez metal podczas infiltracji. Inną technologię zastosowano w pracy [249], w której zsyntetyzowano Al/SiC IPC za pomocą impulsowego spiekania prądem elektrycznym pod dodatkowym ciśnieniem. Porowata preforma SiC przygotowana przez konwencjonalne spiekanie, została umieszczona pomiędzy dwoma aluminiowymi krążkami. Następnie zastosowano pulsacyjny prąd elektryczny w temperaturze 660°C przez 2 min pod jednoosiowym ciśnieniem 20 MPa w celu przeprowadzenia infiltracji stopionym aluminium. Główną zaletą tej metody jest szybkie wytwarzanie gęstych materiałów w niskiej temperaturze i przy stosunkowo krótkich okresach przetwarzania.

Kompozyty IPC ex situ wytworzone metodą infiltracji próżniowej

Metoda infiltracji próżniowej polega na przenikaniu metalu w stanie stopionym do porowatych ceramicznych preform dzięki działaniu próżni. Najpierw metal topi się w piecu oporowym. Równocześnie do porowatej ceramicznej formy wstępnej podawany jest N₂. Następnie pod wpływem próżni ceramiczne preformy są infiltrowane przez stop metalu. Po zakończeniu infiltracji materiał kompozytowy jest usuwany z tygla i schładzany do temperatury pokojowej [250]. Zastosowana próżnia, czas infiltracji i temperatura to najważniejsze parametry procesu [251]. Głównym ograniczeniem infiltracji próżniowej jest niska szybkość krzepnięcia, prowadząca do niepożądanych produktów reakcji międzyfazowej i zwiększonego wzrostu ziarna w fazie metalicznej.

Znana jest również [252] infiltracja próżniowa stopem A356 w temperaturze 775°C porowatych preform SiC z powłoką niklową. Autorzy pracy [253] wytworzyli IPC Fe–2Cr13/SiC poprzez próżniową infiltrację w 1750°C preformy SiC, przygotowanej z repliki pianki poliuretanowej.

Przenikające się fazowo kompozyty Cu/Ti₃SiC₂ otrzymano w procesie próżniowej infiltracji Cu pianek ceramicznych Ti₃SiC₂ wytworzonych z użyciem żywicy fenolowo-formaldehydowej [254]. Podczas infiltracji utrzymywano próżnię powyżej 100 kPa i temperaturę 1400°C. W pracy [255] preformy z tlenku glinu i tlenku cyrkonu infiltrowano w temperaturze 740°C roztopionym stopem Al10Si(Mg) przy użyciu urządzenia do próżniowego odlewania metali w celu otrzymania metalowych/ceramicznych IPC.

2.4.2 Kompozyty IPC typu *in situ*

Proces infiltracji reaktywnej w pracy [256] został zastosowany do wytwarzania IPC AZ91D/TiC. Fazę TiC otrzymano w trakcie infiltracji sprasowanej mieszaniny proszków w wyniku reakcji *in situ* pomiędzy zmieszanyymi wcześniej w młynie kulowym proszkami Ti i C w stosunku 1:1,. Infiltracja grawitacyjna nastąpiła w 800°C i trwała 1,5 h. Uzyskany materiał charakteryzował się zwiększoną odpornością na pełzanie w porównaniu do materiału osnowy.

Kompozyty o wzajemnie przenikających się fazach mogą być również wytwarzane metodami, które obejmują reakcję pomiędzy wcześniej przygotowaną preformą a materiałem osnowy. W wyniku reakcji *in situ* pomiędzy komponentami w postaci proszku uzyskuje się strukturę IPC bez wcześniejszego przygotowania porowatej preformy.

Reaktywna penetracja metalu [257] jest niedrogą metodą reaktywnej infiltracji w metalo-ceramicznych IPC przy braku ciśnienia zewnętrznego [258-261]. Polega ona na reakcji pomiędzy glinem i krzemionką w temperaturze 800–1200°C. Prekursor z czystego szkła krzemionkowego w kształcie siatki jest zanurzany w kąpeli ze stopionego aluminium. Ponieważ krzemionka jest termodynamicznie niestabilna w obecności glinu, zostaje przez nią zredukowana i tworzy się tlenek glinu. Prekursor ceramiczny dobiera się tak, aby jego gęstość była znacznie mniejsza niż gęstość tlenku glinu, w wyniku transformacji strukturalnej preformy następuje skurcz. W efekcie w tlenku glinu powstaje około 25% obj. mikroskopijnych pustek i pęknięć [262], które następnie są zwilżane i penetrowane przez płynny stop. W ten sposób stopiony metal infiltruje i ma stały dostęp do prekursorów, reakcja może przebiegać w całej objętości, tj. aż do całkowitej transformacji fazy SiO₂. Otrzymany w ten sposób kompozyt Al/Al₂O₃ zachowuje kształt i wymiary prekursora krzemionki,

z wyjątkiem izotropowego skurczu objętościowego wynoszącego około 1%. Krzem wytrącony na froncie infiltracji tworzy z Al stop, co dodatkowo poprawia zwilżalność i kinetykę procesu. Jako materiały prekursorowe stosowano również kordieryt [263], mulit i inną ceramikę krzemianową [264,265]. Badanie porównawcze wytwarzania kompozytów IPC Al/Al₂O₃ przez reaktywną penetrację stopu przy użyciu preformy SiO₂ i bezpośredniej bezciśnieniowej infiltracji do preform Al₂O₃ przedstawiono w pracy [266]. Aby zapewnić odpowiednie warunki zwilżania, stop aluminium domieszkowano Si i Mg przy stałym dopływie N₂. Stwierdzono, że kinetyka infiltracji była lepsza w przypadku reaktywnej penetracji z szybkością około 0,6 mm/h w porównaniu z szybkością 0,35 mm/h bezpośredniej infiltracji bezciśnieniowej. Autorzy pracy [267] wytwarzali IPC z Al/Al₂O₃ przez bezciśnieniową infiltrację reaktywnym metalem (stopu Al5052) porowatych preform krzemionkowych. Infiltrację reaktywną prowadzono w 1150°C przez 1 h. W pracy [268] tę samą metodologię wykorzystano do przygotowania IPC Al/Al₂O₃ przez reaktywną infiltrację porowatych preform z mulitu, w 1050°C. IPC NiAl(Si)/Al₂O₃ o kształcie zbliżonym do siatki zostały wytworzone techniką podwójnej reaktywnej infiltracji w pracach [269,270]. Zastosowano dwa etapy, w pierwszym roztopione aluminium penetrowało preformę krzemionkową w temperaturze 1200°C doprowadzając do powstania kompozytu Al(Si)/Al₂O₃. W drugim etapie penetrowano półprodukt ciekłym Ni w atmosferze argonu w 1700 C, prowadząc do tworzenia się NiAl, a w konsekwencji NiAl(Si)/Al₂O₃.

W pracy [271] materiały kompozytowe zostały wytworzone metodą reaktywnej infiltracji międzymetalicznych porowatych preform, których struktura powstała w wyniku syntezy SHS. Wypraskę wytworzoną z mieszaniny proszków Al oraz Cr o stosunku Al:Cr równym 9:4 umieszczano w reaktorze mikrofalowym, gdzie inicjowano syntezę. Próbkę wstępnie podgrzewano, a reakcja rozpoczynała się od częściowego nadtopienia cząstek Al i rozprzestrzeniła na całą próbkę, tworząc jednorodną strukturę o otwartej porowatości. W trakcie syntezy powstały fazy pośrednie, a maksymalna temperatura układu dochodziła do ok. 1000°C. Tak przygotowane preformy poddano infiltracji ciśnieniowej ciekłą miedzią, podczas której dochodziło do dyfuzji pomiędzy osnową a fazami międzymetalicznymi. Al przechodziło do osnowy i ostatecznie tworzyła się faza Cu₉Al₄(Cr). Wytworzone kompozyty cechowała wysoka odporność na utlenienie w podwyższonej temperaturze. W trakcie utleniania powstaje zwarta ochronna warstwa Al₂O₃ domieszkowana Cr i Cu.

Synteza SHS zagęszczonych mieszanek proszkowych TiO₂-Mg-Al opisana w pracy [272] została wykorzystana do wytworzenia *in situ* kompozytów TiAl/Ti₃Al/MgAl₂O₄. Proszki o udziale 55% wag. TiO₂ 8% wag. Mg i 37% wag. Al zmieszano w młynie kulowym

przez 2h, a następnie sprasowano. Pod ciśnieniem 60-80 MPa w temperaturze 800-900°C, otrzymano kompozyty z drobnoziarnistymi, mikrometrowymi i submikrometrowymi cząstkami.

W pracy [273] wytworzenie IPC *in situ* umożliwiło zmniejszenie porowatości przez reakcję SHS. Kompozyty zostały wykonane metodą metalurgii proszków, wszystkie komponenty (C, TiO₂, Al₂O₃, Al) zostały wymieszane w młynie kulowym, a następnie sprasowane. Wypraski wysuszone przez 1h w temperaturze 120°C, podgrzano w formie do momentu rozpoczęcia się SHS. Autorzy osiągnęli poprawę wytrzymałości na ściskanie i modułu sprężystości przez korzystne rozmieszczenie drobnej sieci Al wokół drobnych cząstek TiC i Al₂O₃. Kompozyty charakteryzowały się zwiększonym wydłużeniem do zerwania oraz zwiększoną odpornością na kruche pękanie. Zastosowana technika syntezy *in situ* może być stosowana, aby uzyskać plastyczną sieć metalową w jednoetapowym procesie syntezy kompozytów z fazą przenikającą (IPC).

2.4.3 *Inne metody wytwarzania IPC*

Powstają nowe metody wytwarzania IPC, niektóre z nich są modyfikacją metod wcześniej opisanych np. infiltracja z udziałem ultradźwięków. Gdy roztopiony stop jest poddawany działaniu ultradźwięków poprawia się zwilżalność zbrojenia, a niepożądane gazy znajdujące się w stopie i pianie ceramicznej są usuwane [274]. W pracy [275] wytworzono metalowo-ceramiczne kompozyty o przenikających się fazach przez wspomaganą ultradźwiękami infiltrację stopem Zn-5Al w temperaturze 500°C do preformy ZrB₂-SiC. Zastosowano ultradźwięki o częstotliwości 20 kHz i mocy 1 kW. Zaobserwowano, że oddziaływanie ultradźwięków skutecznie poprawia zwilżalność i ułatwia infiltracją poprzez kapilary.

Nowatorską metodą jest infiltracja z udziałem sił Lorentza, polegająca na przenikaniu stopu do porowatej preformy ceramicznej pod wpływem siły elektromagnetycznej. Siły te są wytwarzane przez poddanie stopionego metalu polu magnetycznemu dużej częstotliwości, co powoduje silne prądy wirowe tworzące się w stopie [276].

Inna technika to infiltracja odśrodkowa, która wykorzystuje siłę odśrodkową w celu wprowadzenia roztopionego stopu do porowatych preform. Porowaty materiał ceramiczny umieszcza się na końcu formy posiadającej wydłużony kształt, a obracający się wirnik wytwarza ciśnienie odśrodkowe (do 15 MPa) i metal penetruje preformę [277]. Metoda ta umożliwi również efektywne wykorzystanie stopu [278-280]. Eksperyment opisany w pracy [280] polegał na tym, że porowate preformy wykonane z tlenku glinu wstępnie ogrzewa się

do temperatury 250-350°C i odśrodkowo infiltruje stopem Al₁₂Si w 720-740°C, stosując prędkość obrotową równą 4000-4200 obr./min.

Inna mniej znana metoda wykorzystuje proszek aluminium i whiskersy z włókien krzemionkowych, z których przez wyciskanie na gorąco i obróbkę cieplną w temperaturze 600°C wytworzono kompozyty z przenikającymi się fazami Al-Si/Al₂O₃ [281].

2.4.4 *Zalety kompozytów z przenikającymi się fazami*

Obecność przenikających się faz w kompozytach zwiększa ich właściwości mechaniczne i termofizyczne, dzięki czemu ta grupa materiałów nadaje się do różnych zastosowań. Silna granica pomiędzy składnikami i przenikająca się struktura wpływają na twardość, przewodność cieplną, odporność na pękanie, wytrzymałość na zginanie i właściwości tribologiczne [280, 294-296].

Kompozyty metal-ceramika typu IPC wykazują bardzo dobre właściwości użytkowe, stabilność mechaniczną, podwyższoną odporność na zużycie, wysoką odporność na pękanie i wysoką twardość, co wskazuje na możliwość aplikacji w przemyśle lotniczym i samochodowym [297].

Chociaż osiągnięto już znaczne postępy w opracowywaniu materiałów kompozytowych o wzajemnie przenikających się fazach, potrzebne są dalsze badania, aby ich właściwości przewyższyły dotychczas stosowane materiały. Produkcja IPC jest procesem wieloetapowym i niezbędna jest modernizacja i standaryzacja technologii przetwarzania na zautomatyzowaną linię zapewniającą ekonomiczną produkcję, powtarzalną mikrostrukturę i właściwości. Pojawienie się nowoczesnych metod badań, jak mikrotomografia komputerowa, zaawansowane metody ultradźwiękowe umożliwiło wizualizację i parametrów geometrycznych oraz zależności topologicznych między różnymi składnikami. Zaleta wzajemnych połączeń faz jest szczególnie odczuwalna w zastosowaniach, w których dwie lub więcej różnych właściwości, takich jak wytrzymałość mechaniczna i przewodność elektryczna, można zoptymalizować w tym samym elemencie. Badanie innych właściwości synergicznych, które opierają się na wzajemnych połączeniach faz, wymaga opracowania różnych IPC i systematycznej analizy ich właściwości. Wzajemnie przenikające się kompozyty metal/ceramika to materiały, w których faza metalowa i ceramiczna są topologicznie współciągłe i przenikają się trójwymiarowo. Dzięki przeplatanej strukturze sieci 3D, IPC umożliwiają połączenie właściwości, co może być ograniczone w przypadku

materiałów kompozytowych z tradycyjną architekturą zbrojenia. Szczegółowe analizy właściwości przeprowadzone w pracach na temat IPC pokazują możliwość wytwarzania kompozytów o szerokim zakresie właściwości dla tych samych układów materiałowych poprzez zmianę morfologii i rozkładu mikrostruktury [286,287].

Istnieje silna bezpośrednia korelacja między modułem Younga a procesem infiltracji [285] oraz zawartością ceramiki w objętości kompozytu. Ze względu na obecność silnych wiązań kowalencyjnych i jonowych w ceramice, z natury mają one wysoki moduł Younga. Przez stosunkowo niższą siłę wiązań metalicznych występujących w metalach i ich stopach, moduł Younga metali jest niższy niż w ceramice. Moduł Younga IPC wzrasta wraz ze wzrostem zawartości ceramiki. Oprócz tego ogólnego trendu, zastosowanie na przykład preform kompozytowych z cząstek Al_2O_3 związanych SiO_2 o niższej wartości E i infiltrowanych stopem magnezu o niskiej wartości E skutkowało w IPC niższą wartością E co opisano w pracy [212]. Wartość E kompozytów o przenikających się fazach w pracy [210] jest wyższa niż w [179] przy tym samym udziale objętościowym zbrojenia. Przypisuje się to zmienności składu metalicznej osnowy.

Zależność wytrzymałości na zginanie od zawartości ceramiki w IPC można ogólnie podzielić na dwie grupy – do około 60% obj. ceramiki, wytrzymałość na zginanie generalnie wzrasta wraz z jej zawartością, jednak przy wyższych zawartościach ceramiki wytrzymałość na zginanie zaczyna maleć. Tendencja jest dość zauważalna zarówno w przypadku IPC wzmocnionych Al_2O_3 , jak i TiC . Tendencja wzrostowa przy niskim udziale objętościowym ceramiki pokazuje, że wytrzymałość na zginanie przy tych zawartościach jest kontrolowana przez wytrzymałość fazy ceramicznej. Ze względu na stosunkowo dużą zawartość metalu wzajemnie przenikającego się z fazą ceramiczną, wszelkie uszkodzenia propagujące się w kruchej ceramice mogą być skutecznie mostkowane i odchylane przez plastycznie odkształcającą się fazę metalicznej, a spójność IPC pozostaje nienaruszona [286,287].

Inną ważną właściwością mechaniczną, która była badana w IPC jest odporność na kruche pękanie. Ceramika z natury posiada małą odporność na kruche pękanie, natomiast metale mają granicę plastyczności znacznie niższą niż naprężenia powodujące pękanie, a koncentracja naprężeń w wierzchołku pęknięcia tworzy strefę odkształcenia plastycznego [292].

Mimo pewnego rozrzutu, na ogół ze wzrostem zawartości ceramicznej odporność na kruche pękanie maleje. Ze wzrostem udziału objętościowego fazy ceramicznej udział fazy metalicznej niwelującej koncentrację naprężeń z przodu pęknięcia maleje, przez co wytrzymałość na kruche pękanie również maleje. Istnienie kruchej sieci wokół faz zbrojących

może zredukować efekt działania metalu i odpowiednio pęknięcia mogą propagować w sposób kruchy, wzdłuż ceramicznej sieci, co prowadzi do obniżenia wartości odporności na kruche pękanie [290].

2.5 PODSUMOWANIE ANALIZY LITERATURY I UZASADNIENIE PODJĘTEJ TEMATYKI BADAŃ

Zastosowanie stopów magnezu pomimo ich licznych zalet jest oczywiście ograniczone ze względu na niską odporność na pęczanie w podwyższonej temperaturze, niską wytrzymałość, niski moduł Younga i niską odporność na zużycie. Dlatego konieczne jest zastosowanie zbrojeń w celu poprawy właściwości, co sprawiło że metalowe materiały kompozytowe na osnowie magnezu jako najłżejszy metalowy materiał konstrukcyjny, zapewniłyby ciekawą alternatywę, w tym dla kompozytów na osnowie aluminium. Pożądane właściwości mogą być osiągnięte przez odpowiedni wybór rodzaju i wielkości komponentów zbrojących.

Kompozyty o osnowie magnezowej zbrojone nanokomponentami węglowymi należą do nowej koncepcji materiałowej. Potencjalnie tą grupę materiałów charakteryzuje mniejsza gęstość, większa sztywność oraz zwiększenie wytrzymałości w stosunku do konwencjonalnych stopów magnezu. Grupa nanokomponentów węglowych obejmuje nanorurki węglowe o różnej budowie. Wyróżnia się nanorurki jednościenne (SWCNT - jednościenne nanorurki węglowe) oraz nanorurki wielościenne (MWCNT - wielościenne nanorurki węglowe) o podwyższonej odporności chemicznej z zachowaniem właściwości mechanicznych zbliżonych do nanorurek jednościennych. Ich wytrzymałość na rozciąganie jest równa 150GPa obok modułu Younga około 1TPa. Jednak nanokomponenty węglowe w stanie dostawy nie mogą być zastosowane jako zbrojenie kompozytów ze względu na tworzenie aglomeratów. Powoduje to problemy technologiczne związane z osiągnięciem homogenicznego rozmieszczenia zbrojenia, a przede wszystkim defektowanie obniżające właściwości mechaniczne, tribologiczne, przewodnictwo cieplne i elektryczne ze względu na nieciągłości materiałowe.

W celu rozwiązania problemu aglomeracji komponentów nanometrycznych stosowane są różne procedury technologiczne na etapie przygotowania komponentów np.: zastosowanie ultradźwięków, dyspergantów, modyfikacji powierzchni i mielenia w młynie kulowym planetarnym. W trakcie konsolidacji z osnową modyfikuje się klasyczne metody wytwarzania kompozytów np. stosując ultradźwięki podczas przygotowania zawiesin metal-zbrojenie i stosowanie dodatkowej przeróbki plastycznej otrzymanych kompozytów, w tym metodami intensywnych odkształceń plastycznych.

Bardzo istotną technologią wykorzystywaną w wytwarzaniu kompozytów na osnowie magnezu o zbrojeniu nanometrycznym stały się metody deglomeracji nanokomponentów za

pomocą ultradźwięków. Znalazły one zastosowanie zarówno w procesach ciekłofazowych, gdzie deglomeracja składnika stałego zachodzi w objętości zawiesiny metal-zbrojenie, jak i w metodach metalurgii proszków gdzie proszki są deglomerowane w wyniku oddziaływania ultradźwięków w cieczy roboczej.

Deglomeracja zbrojenia mikroziarnistego może następować również w procesach przeróbki plastycznej typu SPD. Można przypuszczać, że metody te mogą znaleźć zastosowanie we wtórnej deglomeracji zbrojenia nanoziarnistego, ponadto umożliwiają otrzymanie gotowego wyrobu o pożądanym kształcie i wysokich własnościach wytrzymałościowych. Wśród tych procesów metoda KOBO jest szczególnie atrakcyjna, charakteryzuje się niskimi wartościami siły niezbędnej do realizacji procesu wyciskania w temperaturze otoczenia, jak i w temperaturze podwyższonej i pozwala uzyskać wyroby długie o stałej geometrii, o której decyduje kształt matrycy użytej podczas wyciskania. Wyróżnia się on także na tle konwencjonalnych metod SPD, pozwala na uzyskanie bardzo rozdrobnionej mikrostruktury i wysokich parametrów mechanicznych metod

Dotychczas metoda KOBO była aplikowana w przetwórstwie kompozytów z mikrostrukturalnym zbrojeniem w postaci cząstek i włókien krótkich, ale brak jest danych odnośnie efektów jej wykorzystania w metalowych kompozytach *ex situ* zawierających zbrojenie nanostrukturalne. Można przyjąć, że wyciskanie KOBO będzie sprzyjało zwiększeniu rozproszenia MWCNT w osnowie.

Innym sposobem deglomeracji nanorurek węglowych wydaje się być ich udział w procesach fizykochemicznych zachodzących *in situ* w materiałach, w tym SHS. To zagadnienie nie zostało dotychczas zbadane, ale dane literaturowe dotyczące wytwarzania kompozytów typu *in situ* ze zbrojeniem rozproszonym jak i szkieletowym wskazują na takie możliwości.

Jednak w przypadku otrzymywania kompozytów w wyniku konsolidacji proszków różniących się dyspersją o rzędy wielkości, co dotyczy układów proszki metali – nanorurki, fulereny, płatki grafenu, należy wziąć pod uwagę możliwość tworzenia się struktury komórkowej. Będziemy zatem mieć do czynienia ze strukturą typu IPC. Ten aspekt efektów strukturalnych wynikających z zastosowanych procedur technologicznych w odniesieniu do nanostrukturalnych kompozytów zbrojonych komponentem węglowym również nie był w literaturze analizowany.

3. BADANIA WŁASNE

3.1. Teza, cel i zakres pracy

Przeprowadzone studium literaturowe wskazuje na dynamiczny rozwój badań materiałów kompozytowych na osnowie metali lekkich zbrojonych nanorurkami węglowymi, charakteryzujących się wysokimi właściwościami mechanicznymi przy zachowaniu niskiej gęstości. Oprócz wymagających ciągłego doskonalenia procedur deglomeracji nanokomponentu węglowego, nowym realizowanym zagadnieniem będzie uzyskanie kompozytu na osnowie magnezu w wyniku tworzenia hybrydowego zbrojenia zawierającego MWCNT, osiągnięte się to z wykorzystaniem SHS oraz w wyniku zastosowania współbieżnego wyciskania metodą KOBO spieku proszków Mg-MWCNT. Zastosowanie tych dwóch technik konsolidacji umożliwi uzyskanie nowych pod względem strukturalnym materiałów kompozytowych, poznanie efektów strukturalnych i określenie ich wpływu na deglomerację wielościennych nanorurek węglowych w osnowie magnezowej.

Na podstawie analizy literatury dotyczącej stosowania nanododatków w materiałach kompozytowych oraz ich wpływu na mikrostrukturę i właściwości sformułowano następującą tezę:

Ultradźwiękowe mieszanie proszków połączone z samorozwijającą się syntezą wysokotemperaturową lub wyciskaniem metodą KOBO pozwalają zwiększyć jednorodność rozmieszczenia MWCNT w kompozycie z osnową magnezową.

W niniejszej pracy wyznaczono następujące zagadnienia poznawcze:

1. Określenie efektów deglomeracji nanoproszków (MWCNT i (n)Si) i tworzenie z nimi mieszanin z mikrostrukturalnych proszków Mg podczas mieszania ultradźwiękowego w zależności od zastosowanych parametrów procesu,
2. Wpływ warunków prasowania na gorąco oraz udziału faz zbrojących na mikrostrukturę i właściwości kompozytu Mg-Mg₂Si-MWCNT,
3. Opracowanie modelu strukturalnego deglomeracji MWCNT z udziałem reakcji samorozwijającej syntezy SHS ($2\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si}$) w kompozycie Mg-Mg₂Si-MWCNT,
4. Wpływ wyciskania metodą KOBO na mikrostrukturę i właściwości kompozytu Mg - MWCNT w funkcji udziału MWCNT,

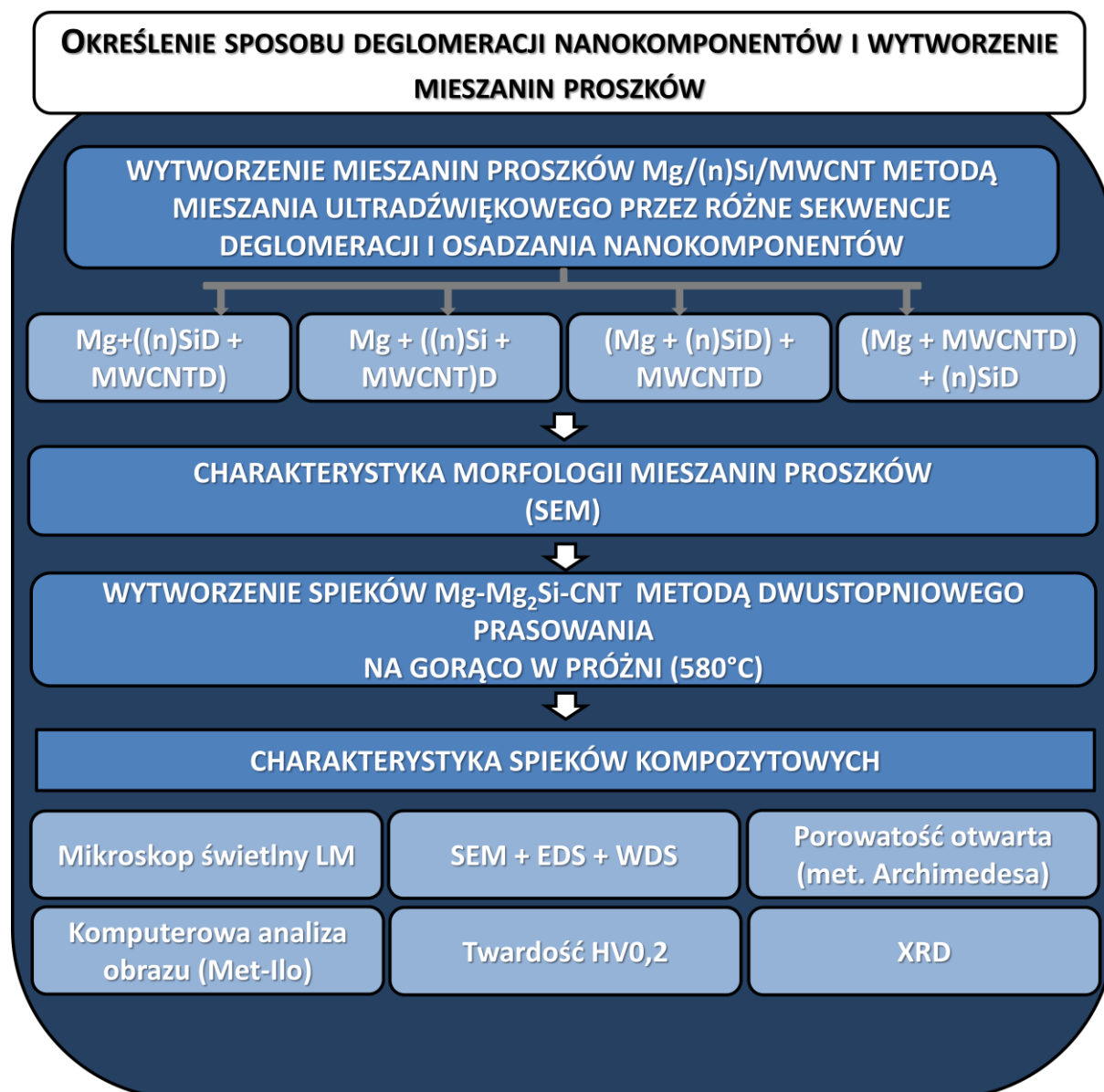
5. Opracowanie modelu strukturalnego deglomeracji MWCNT podczas złożonego odkształcenia plastycznego – wyciskanie KOBO spieków Mg -MWCNT.

Celem aplikacyjnym było wskazanie sekwencji technologicznej uwzględniającej przygotowanie mieszanin proszkowych i warunków ich konsolidacji zapewniającej największy efekt umocnienia kompozytu Mg-MWCNT.

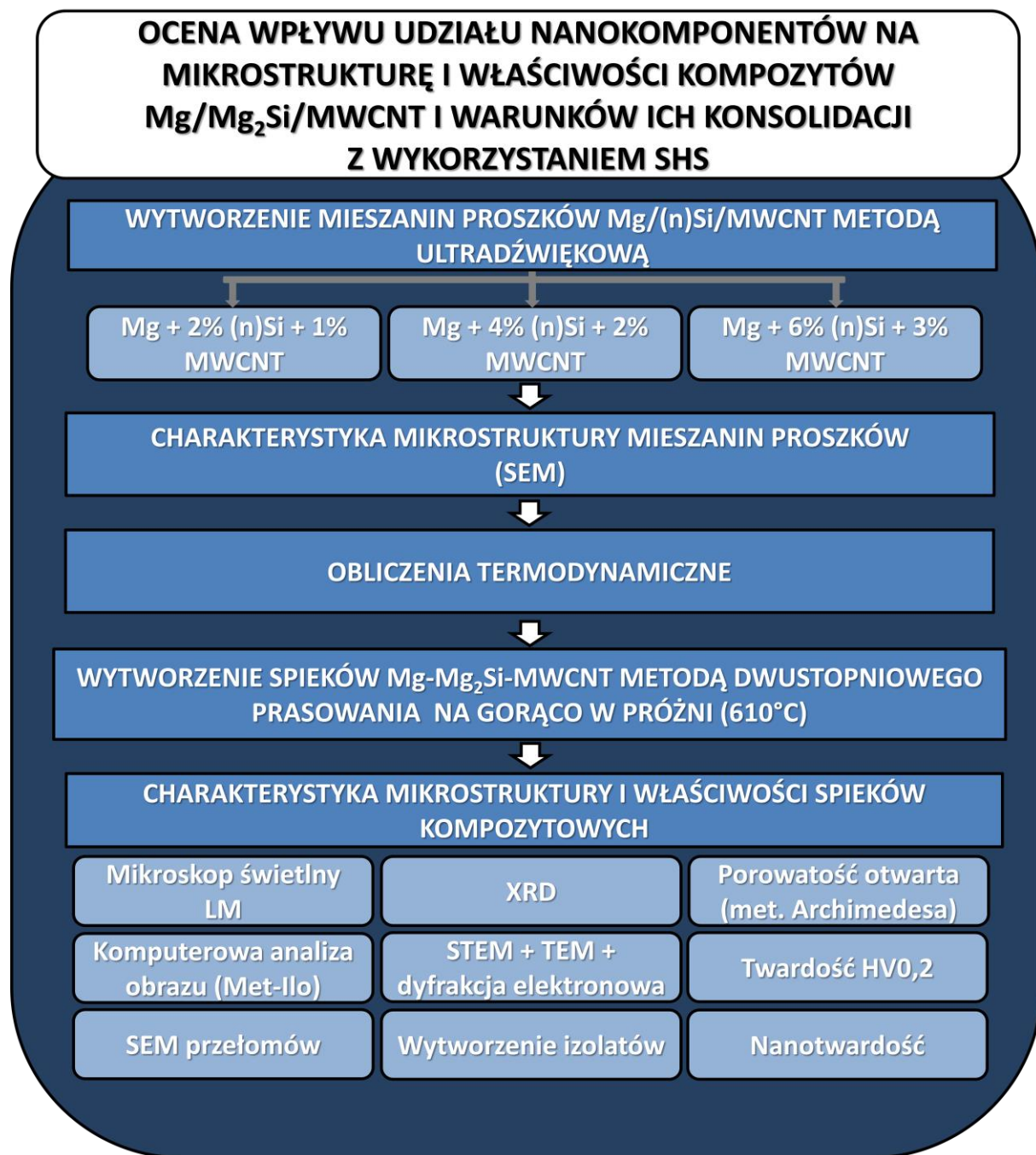
Osiągnięcie wyznaczonych celów wymagało zrealizowania następujących prac eksperymentalnych:

1. Określenie najlepszej procedury deglomeracji ultradźwiękowej nanokomponentów MWCNT i (n)Si oraz charakterystykę mieszanin proszków Mg-MWCNT oraz Mg-MWCNT-(n)Si,
2. Wytworzenie spieków kompozytowych Mg-Mg₂Si-MWCNT oraz Mg-MWCNT,
3. Wyciśnięcie prętów kompozytowych Mg-MWCNT metodą KOBO,
4. Charakterystykę mikrostruktury i właściwości mechanicznych wytworzonych materiałów.

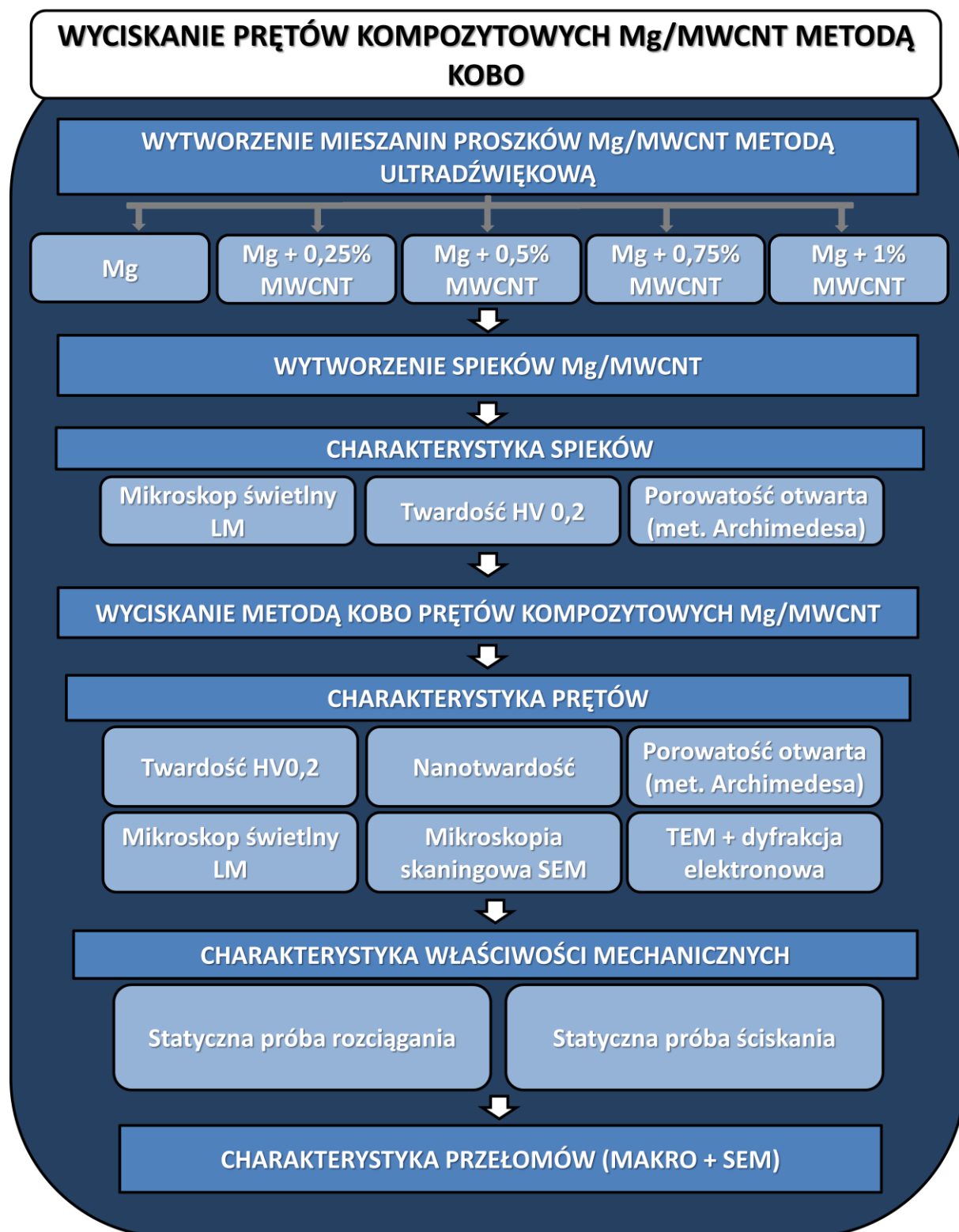
Szczegółowy zakres prac eksperymentalnych przedstawiono na schematach zamieszczonych na rysunkach 3.1.-3.3.



Rys. 3.1. Schemat zastosowanych wariantów wytwarzania wielofazowych mieszanin proszków oraz procedury ich charakterystyki. D oznacza deglomerację ultradźwiękową zastosowaną w odpowiedniej sekwencji.



Rys. 3.2. Schemat procedury badawczej spieków kompozytowych Mg-Mg₂Si-MWCNT otrzymanych z mieszanin proszków o różnym udziale nanokomponentów (n)Si i MWCNT.

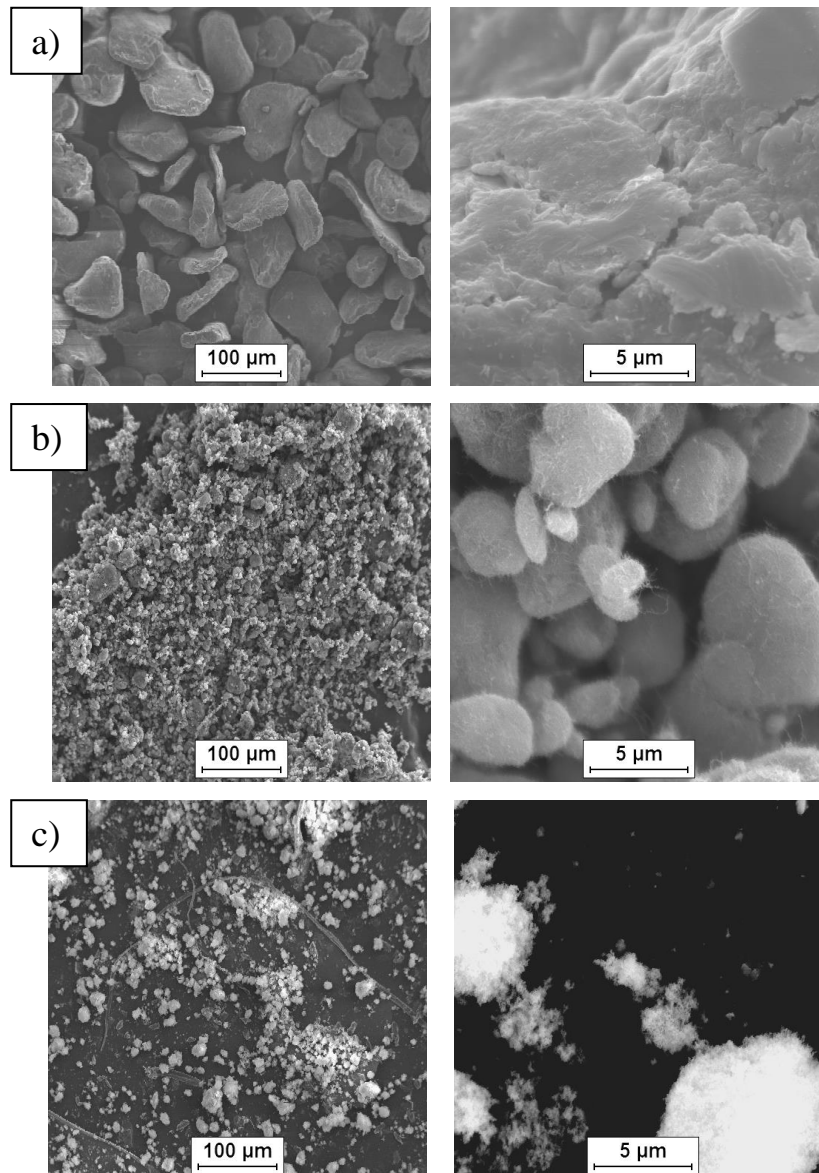


Rys. 3.3. Schemat procedury wytwarzania prętów kompozytowych Mg-MWCNT metodą KOBO oraz ich charakterystyki

3.2. Materiał do badań i metodyka badań

3.2.1. Materiał do badań

Do wytworzenia materiału badawczego zastosowano proszek magnezu o średnicy cząstek 63–250 μm firmy Sigma Aldrich (Rys. 3.4.a), wielościenne nanorurki węglowe o średnicy 50–85 nm i długości 10–15 μm firmy Graphene (Rys. 3.4.b) oraz Supermarket proszek krzemu o średniej wielkości cząstek równej 50 nm firmy Sigma Aldrich (Rys. 3.4.c).



Rys. 3.4. Mikrofotografie SEM komponentów zastosowanych do wytworzenia kompozytów Mg-Mg₂Si-MWCNT oraz Mg- MWCNT: a) proszek magnezu, b) nanoproszek krzemu, c) wielościenne nanorurki węglowe

Pierwszym etapem procesu wytworzenia kompozytów było przygotowanie mieszanin proszków z wykorzystaniem ultradźwięków i pomocniczej cieczy technologicznej. W celu określenia najkorzystniejszej procedury ultradźwiękowej deglomeracji nanokomponentów i ich kontrolowanego osadzania na powierzchni makroskopowego proszku Mg wybrano ten sam skład mieszaniny proszkowej, 97% Mg; 2% (n)Si; 1% MWCNT (% obj.). Zastosowano cztery warianty obróbki mieszaniny proszków polegające na mieszaniu ultradźwiękowym i mechanicznym w alkoholu. Główne różnice dotyczyły kolejności deglomeracji nanokomponentów, a następnie ich mieszania z proszkiem magnezu (Tab. 3.1.). Po zakończeniu mieszania z zawiesiny odlano alkohol, a następnie mieszaninę proszkową suszono przez 18 h w temperaturze 60°C.

Tab. 3.1. Procedura przygotowania mieszanin proszkowych oraz warunki procesu spiekania, indeks D oznacza ultradźwiękową deglomerację w alkoholu

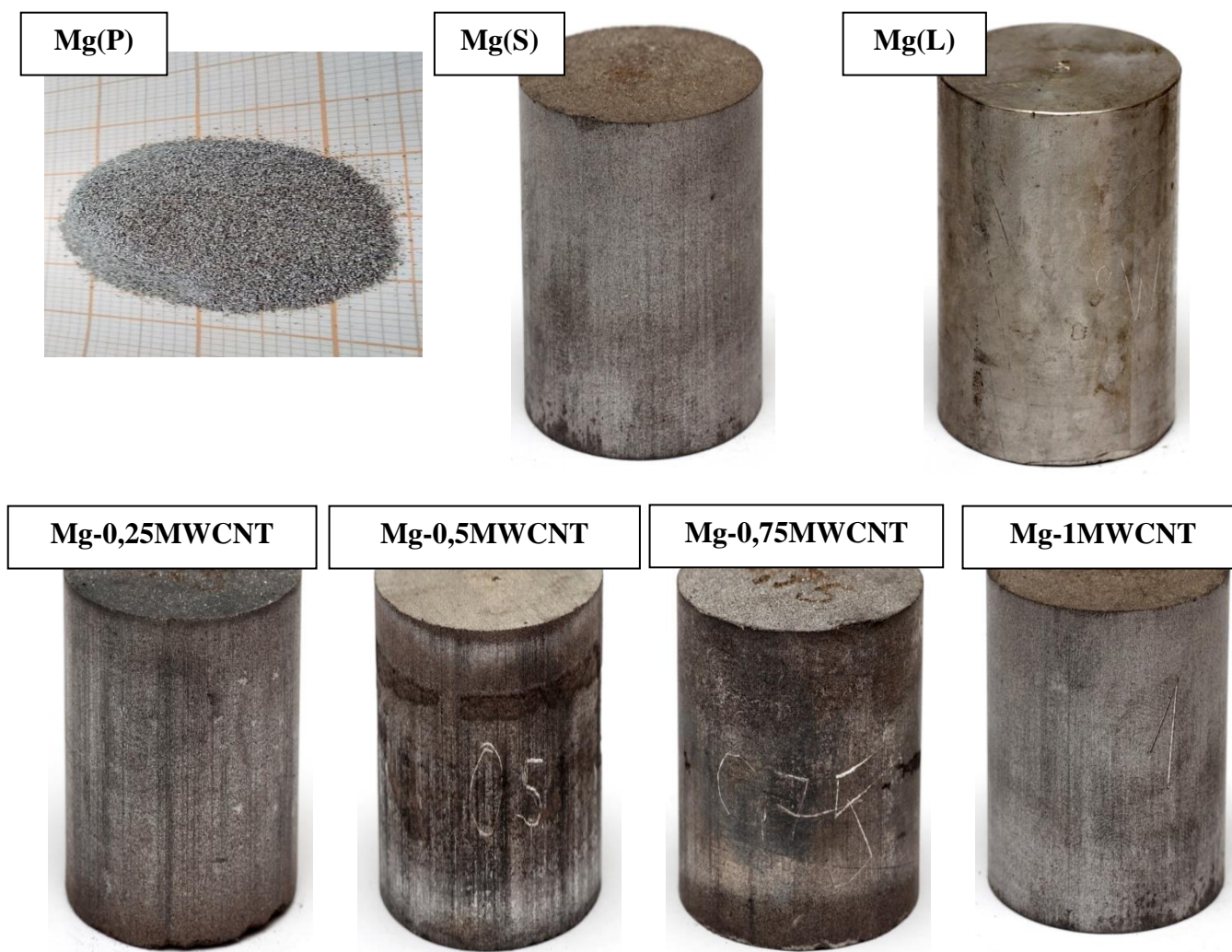
Oznaczenie mieszaniny	Skład mieszaniny [% obj.]	Procedura mieszania	Warunki spiekania
Mg	100% Mg	Próbka referencyjna	580°C, 15 MPa, próżnia
Mg+((n)Si _D + MWCNT _D)	97% Mg; 2% (n)Si; 1% MWCNT	- osobna deglomeracja (n)Si i MWCNT - przygotowanie mieszaniny ((n)Si) _D + (MWCNT) _D - wprowadzenie Mg do mieszaniny ((n)Si) _D + (MWCNT) _D	
Mg + ((n)Si + MWCNT) _D		- wspólna deglomeracja (n)Si i MWCNT - wprowadzenie Mg do mieszaniny ((n)Si+MWCNT) _D	
(Mg + (n)Si) _D + MWCNT _D		- osobna deglomeracja (n)Si i MWCNT - przygotowanie mieszaniny ((n)Si) _D + Mg - wprowadzenie ((n)Si) _D do mieszaniny Mg + (MWCNT) _D	
(Mg + MWCNT) _D + (n)Si _D		- osobna deglomeracja (n)Si i MWCNT - przygotowanie mieszaniny (MWCNT) _D + Mg - wprowadzenie (MWCNT) _D do mieszaniny Mg + ((n)Si) _D	

Na podstawie tych wyników w celu oceny wpływu udziału nanokomponentów na mikrostrukturę i właściwości kompozytów wytworzono mieszaniny proszków uzyskane w wyniku mieszania obejmującego osobną deglomerację nanokomponentów, ich wspólne zmieszanie, a następnie dodanie mikrometrycznego proszku magnezu. Wykonano mieszaniny zawierające (n)Si i MWCNT w stosunku 2:1 o składzie odpowiednio 1% MWCNT 2% (n)Si,

2% MWCNT 4%(n)Si oraz 3% MWCNT 6% (n)Si. Poddano je konsolidacji na gorąco w próżni 2,8 Pa, używając prasy firmy Degussa. Proces wstępny obejmował wygrzewanie w temperaturze 150°C przez 1 h i zagęszczano pod ciśnieniem 1,5 MPa w temperaturze 300°C przez 10 min. Następnie materiał ogrzewano do temperatury 610°C pod ciśnieniem 8 MPa i utrzymywano przez 5 minut, a na końcu chłodzono z matrycą.

Mieszanki proszków Mg+MWCNT przeznaczone do wyciśnięcia metodą KOBO zostały wytworzone przez osobną deglomerację MWCNT i zmieszanie ich z proszkiem magnezu. Wykonano mieszanki zawierające 0,25; 0,5; 0,75 i 1 % obj. MWCNT. Z mieszanin otrzymano kompozyty przez prasowanie na gorąco w próżni 2,8 Pa, używając prasy firmy Degussa. Podczas tego procesu mieszanki proszków wygrzewano w temperaturze 150°C przez 1 h, a następnie zagęszczano pod ciśnieniem 1,5 MPa w temperaturze 300°C przez 10 min. Na koniec ogrzewano do temperatury 610°C pod ciśnieniem 8 MPa i utrzymywano przez 5 minut, a następnie chłodzono. Próbkę referencyjną dla obu kompozytów wykonano w tych samych warunkach z czystego proszku magnezu.

Do badań roli przeróbki plastycznej KOBO w kształtowaniu mikrostruktury Mg-MWCNT jako próbki referencyjnej użyto sprasowany proszek magnezu, magnez w stanie po odlaniu i spiek z proszku magnezu, a jako zasadniczy materiał badawczy spieki kompozytowe o udziałach objętościowych MWCNT równych 0,25%; 0,5%; 0,75% i 1%. Otrzymane próbki (Rys. 3.5.) poddano obróbce skrawaniem do wymiaru $\Phi=40$ mm i $h=50$ mm. Zdjęcie urządzenia przy użyciu którego przeprowadzono współbieżne wyciskanie z cyklicznym obustronnym skręcaniem matrycy KOBO przedstawiono na (Rys. 3.6.) [112]. Początkowo stosowano kąt skręcenia $\pm 8^\circ$ i częstotliwość 5 Hz, a następnie mniejszą, aż do uzyskania siły 1 MN. Po zakończeniu procesu otrzymano pręty o średnicy 8 mm, o stopniu przerobu $\lambda=25$. Zastosowano dwa warianty wyciskania, bez podgrzania wsadu oraz po podgrzaniu do temperatury 150°C. Oznaczenia i parametry wytworzonych prętów kompozytowych i referencyjnych przedstawiono w tabeli 3.2.



Rys. 3.5. Fotografie materiałów wykorzystanych w procesie wyciskania metodą KOBO, proszek i próbki lite przed obróbką mechaniczną.



Rys. 3.6. Zdjęcie prasy KOBO umożliwiającej wyciskanie metalu na zimno przez obustronnie skręcaną matrycę

Tab. 3.2. Oznaczenia i parametry wytwarzania prętów referencyjnych i kompozytowych metodą wyciskania KOBO

Oznaczenie	Wsad	Parametry konsolidacji przed wyciskaniem KOBO	Podgrzanie wsadu przed wyciskaniem	Prędkość wyciskania	Inne parametry wyciskania
Mg(P)	sprasowany proszek Mg	-	NIE	0,5mm/s	cykliczne skręcanie matrycy $\pm 8^\circ$ częstotliwość 5Hz stopień przerobu $\lambda=25$
Mg(L) /150	lany Mg	-			
Mg(S) /150	spiek Mg	spiekanie pod ciśnieniem 350-610°C, ciśnienie 1.5–15 MPa atmosfera obojętna			
Mg-0,25MWCNT	Mg + 0,25 % obj. MWCNT				
Mg-0,5MWCNT	Mg + 0,5 % obj. MWCNT				
Mg-0,75MWCNT	Mg + 0,75 % obj. MWCNT				
Mg-1MWCNT	Mg + 1 % obj. MWCNT				
Mg(P)/150	sprasowany proszek Mg	-	150°C	0,2mm/s	
Mg(L) /150	lany Mg	-			
Mg(S) /150	spiek Mg	spiekanie pod ciśnieniem 350-610°C, ciśnienie 1.5–15 MPa atmosfera obojętna			
Mg-0,25MWCNT/150	Mg + 0,25 % obj. MWCNT				
Mg-0,5MWCNT/150	Mg + 0,5 % obj. MWCNT				
Mg-0,75MWCNT/150	Mg + 0,75 % obj. MWCNT				
Mg-1MWCNT/150	Mg + 1 % obj. MWCNT				

3.2.2. *Metodyka badań*

Większość przeprowadzonych badań dotyczących wytworzenia materiału badawczego i jego charakterystyki wykonano przy użyciu urządzeń i aparatury naukowo-badawczej Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. Natomiast wyciskanie prętów kompozytowych metodą KOBO przeprowadzono na Wydziale Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej pod kierunkiem dr. Pawła Ostachowskiego.

Ponadto niektóre obserwacje mikrostruktury wykonano dzięki uprzejmości firmy JEOL Europe (mikroskop JSM-F100) oraz firmy ThermoFisher (mikroskop ThermoFisher Apreo 2).

Obserwacje STEM zostały wykonane w ramach współpracy z Instytutem Metalurgii i Inżynierii materiałowej PAN w Krakowie (p. prof. dr hab. inż. Wojciech Maziarz) i z Wydziałem Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej (p. prof. dr hab. inż. Mirosława Pawlyta).

Pomiary nanotwardości wykonał dr. inż. Grzegorz Cios, a pomiary przewodnictwa cieplnego dr. inż. Marta Homa.

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

Makrostrukturę kompozytów charakteryzowano przy wykorzystaniu mikroskopu stereoskopowego SZX9 firmy Olympus.

Mikrostrukturę kompozytów określono metodą mikroskopii świetlnej (Nikon Eclipse MA200). Skaningową mikroskopię elektronową zastosowano do badań mieszanin proszków, kompozytów i przelomów wykorzystując mikroskopy Hitachi S-4200 oraz Hitachi S-3400N. Mikroskop skaningowy wyposażony był w detektor EDS firmy Thermo Electron Corporation (detektory Si-Li Noran 3500, rozdzielczość 130 eV) oraz detektor WDS (Hitachi S-3400N) firmy Thermo Electron Corporation, pozwalające na określenie składu chemicznego w analizowanych mikroobszarach. Ilościowa analiza pierwiastków lekkich, takich jak tlen i węgiel, prowadzona była metodą WDS i EDS z wykorzystaniem wzorców MINM25-53 + FC Strona 52 Mineral Standard firmy ASTIMEX STANDARDS. Podczas analizy WDS rejestrację widm promieniowania poszczególnych pierwiastków wykonano przy wykorzystaniu kryształów NiC80 (węgiel i tlen) oraz TAP (magnez, krzem).

Pomiary mikrotwardości i nanotwardości prowadzono na mikrotwardościomierzu Zwick 110 metodą Vickersa (HV3 i HV0,2) Pomiary nanotwardości przeprowadzono przy

użyciu nanowgłębniaka G200 wyposażonego w głowicę XP. Zastosowano diamentową końcówkę Vickersa z maksymalnym obciążeniem 1 mN, 15 s na obciążenie i 10 s czasu wytrzymania przy maksymalnym obciążeniu. Funkcja powierzchni końcówki wgłębniaka była kalibrowana przy użyciu próbki wzorcowej z krzemionki. Twardość i moduł Younga obliczano metodą Olivera-Pharra. Maksymalny dopuszczalny dryft przed pomiarem ustalono na 0,050 nm/s, a po pomiarze dokonano korekty dryftu. Do obliczeń modułu Younga przyjęto współczynnik Poissona równy 0,3.

Do ilościowej analizy obrazu użyto program Met-Ilo v. 15.03a autorstwa prof. Janusza Szali z Politechniki Śląskiej z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii.

Rentgenowska analiza fazowa spieków kompozytowych została przeprowadzona na dyfraktometrze JDX-7S, natomiast izolat badano dyfraktometrem Panalytical Empyrean X-Ray Diffractometer (45 kV, 40 mA). Do zidentyfikowania występujących w materiale faz użyto kart JCPDS-International Centre for Diffraction Data.

Dyfrakcja elektronowa została przeprowadzona na mikroskopie S/TEM TITAN 80-300 firmy FEI dla materiałów kompozytowych oraz na Tecnai G2 F20 (200kV) dla izolatu. Do potwierdzenia obecności i rozmieszczenia nanorurek węglowych w analizowanym materiale wykorzystano STEM oraz spektroskopię strat energii elektronów (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS). Do obserwacji za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) próbki przygotowywano w postaci cienkich folii techniką Focused Ion Beam (FIB).

Badania wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie prętów kompozytowych prowadzone były zgodnie z normami ASTM, przy wykorzystaniu maszyny wytrzymałościowej Instron 4469. Dla badań wytrzymałości na ściskanie zastosowano normę ASTM E9 i próbki o wymiarach ϕ 7 i $h = 14$ mm. Podczas testów prędkość przesuwu głowicy wynosiła 5 mm/min, a jej obciążenie 5 kN. Statyczne próby rozciągania realizowano w temperaturze pokojowej na serwohydraulicznej maszynie wytrzymałościowej MTS-Landmark 100kN z wykorzystaniem oprogramowania TestSTAR i TestSuite Testy przeprowadzono w warunkach jednoosiowego rozciągania przy prędkości przemieszczenia głowicy roboczej 2mm/min. Pomiaru odkształcenia dokonano za pomocą ekstensometru MTS-632-11c-20 o bazie pomiarowej 25mm. W trakcie realizacji prób prowadzono rejestrację danych z aktywnych kanałów sterujących: przemieszczenie, siła, odkształcenie.

Przełomy kompozytów Mg-Mg₂Si-MWCNT badano przy wykorzystaniu elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-4200, oraz ThermoFisher Apreo 2. Przełomy kompozytów Mg-MWCNT badano przy wykorzystaniu mikroskopu świetlnego Nikon Eclipse MA200 oraz elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-3400N i ThermoFisher Apreo 2.

Obliczenia termodynamiczne zostały wykonane dla sprawdzenia możliwych produktów reakcji w trakcie wytwarzania kompozytu Mg-Mg₂Si-MWCNT oraz możliwości degradacji MWCNT w trakcie wytwarzania izolatu za pomocą programu HSC Chemistry 6.1

Izolaty zostały otrzymane ze spieku kompozytowego 3%MWCNT 6% (n)Si 610°C według następującej procedury:

- Wprowadzenie spieku do roztworu o proporcji 1ml 80% kwasu octowego (CH₃COOH), 1ml 60% kwasu chlorowego VII (HClO₄) i 12 ml wody destylowanej,
- Pozostawienie pod dygestorium do czasu rozтворzenia osnowy magnezowej w kwasie, mechaniczne mieszanie co 30 min,
- Po uzyskaniu izolatu wprowadzenie do mieszaniny 0,5l wody destylowanej, sedymentacja izolatu na dno i odlanie ok. 400 ml roztworu. Proces powtórzony 3 razy,
- Odfiltrowanie izolatu od reszty cieczy i wysuszenie w suszarce w temperaturze 80°C przez 3h.

Gęstość w funkcji temperatury została wyznaczona metodą dylatometryczną (pomiar wydłużenia materiału i obliczenie na jego podstawie zmiany gęstości w funkcji temperatury). Pomiar rozszerzalności cieplnej w funkcji temperatury wykonywano przy zastosowaniu dylatometru wysokotemperaturowego DIL 402C/4/G firmy Netzsch. Obliczenia zmiany gęstości w funkcji temperatury wykonano w oparciu o wzór (1):

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{1 + \left(\frac{L}{L_0}(T)\right)^3} \quad (1)$$

gdzie do wzoru podstawia się wartości eksperymentalne: ρ_0 – gęstość w temperaturze pokojowej, L/L_0 – rozszerzalność cieplna w funkcji temperatury.

Przewodnictwo temperaturowe (α) określono metodą bezkontaktową tzw. Laserową Analizą Impulsową (LFA). Pomiar realizowano przy użyciu zestawu aparaturowego LFA

427 firmy Netzsch. Obróbkę danych wykonano za pomocą oprogramowania Netzsch LFA Analysis 4.8.5.

Przewodność cieplną (TC) w funkcji temperatury obliczono matematycznie za pomocą oprogramowania Netzsch LFA Analysis 4.8.5 zgodnie z wzorem (2):

$$TC(T) = a(T)c_p(T) \frac{L}{L_0}(T) \quad (2)$$

Gdzie do wzoru podstawia się wartości eksperymentalne: $a(T)$ – przewodnictwo temperaturowe w funkcji temperatury, $L/L_0(T)$ – rozszerzalność cieplna w funkcji temperatury, $C_p(T)$ – ciepło właściwe w funkcji temperatury.

4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

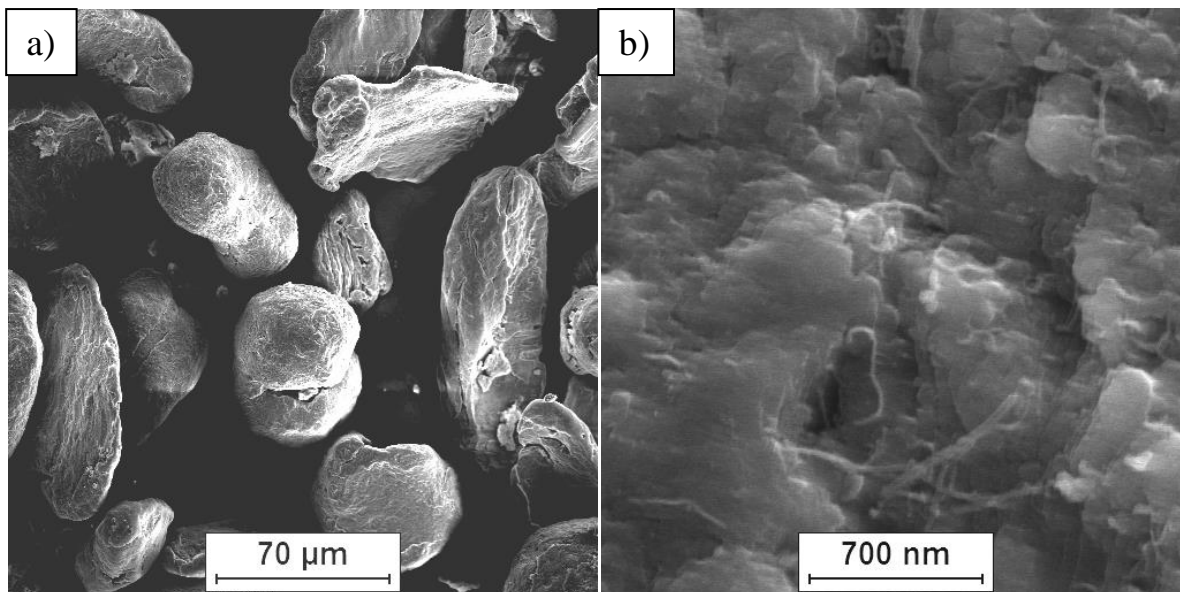
4.1. Określenie sposobu deglomeracji nanokomponentów i wytworzenie mieszanin proszków

4.1.1. Wytwarzanie mieszanin proszków i charakterystyka ich morfologii

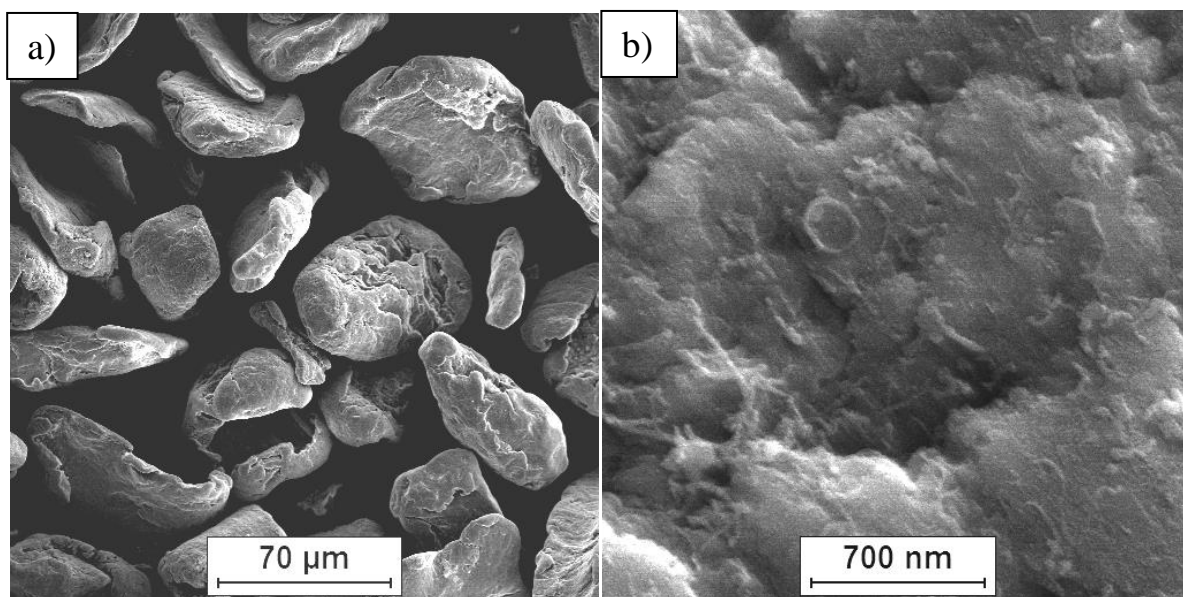
Liczne prace eksperymentalne opisane w literaturze oraz wstępne badania własne wykazały, że ze względu na tendencję MWCNT do aglomeracji, zastosowanie więcej niż 1 % obj. MWCNT może spowodować pogorszenie właściwości mechanicznych kompozytu na osnowie metalu. Dlatego określenie najlepszej metody wytwarzania mieszanin proszkowych mikroziarnisty Mg – nanorurki węglowe zastosowano 1% nanokomponentu węglowego. Drugi nanokomponent w badanych mieszaninach stanowił nanokrzem (n)Si, którego udział wyniósł 2% obj.

Taki skład pozwolił określić zachowanie się nanokomponentów podczas mieszania ultradźwiękowego, a następnie podczas konsolidacji z tworzeniem *in situ* fazy Mg_2Si . Obserwacje makroskopowe mieszanin wytworzonych zgodnie z parametrami podanymi w Tab. 3.1. nie wykazały znaczących pozostałości nanokomponentów na ściankach mieszalnika po wymieszaniu, zniknęła metaliczna barwa proszku magnezu. Obserwacje SEM (Rys. 4.1.-4.4.) wykazały różnice w rozmieszczeniu MWCNT i (n)Si w zależności od zastosowanej procedury mieszania, tzn. kolejności ultradźwiękowej deglomeracji (oznaczonej jako D) nanokomponentów i ich mieszania z mikroziarnistym magnezem. Jednak głównym efektem zastosowania procedury mieszania było osadzanie się nanoproszków na powierzchni proszku Mg, czyli wtórna aglomeracja.

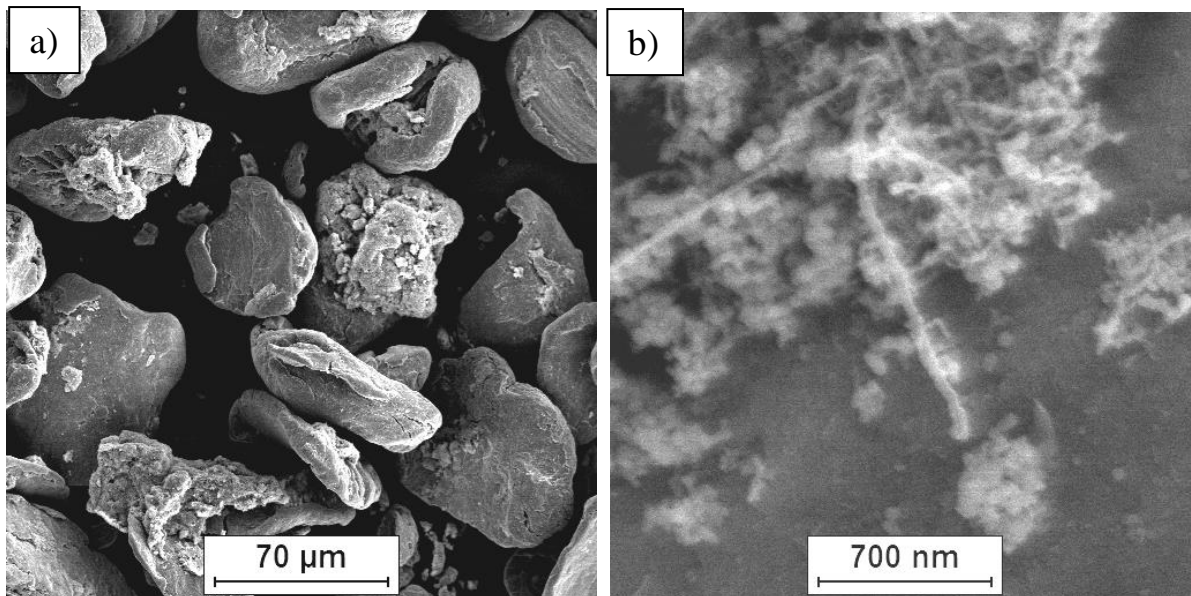
Proszek magnezu został pokryty nanokomponentami, jednak w przypadku próbek $(Mg + (n)Si)_D + MWCNT_D$ oraz $(Mg + MWCNT)_D + (n)Si_D$ (Rys. 4.3. i 4.4.) stwierdzono obecność aglomeratów MWCNT i (n)Si o rozmiarach kilku mikrometrów i oraz większych, które były słabo związane z ziarnami Mg, a nawet znajdowały się osobno. Efekt ten był intensywniejszy dla mieszaniny $(Mg + (n)Si)_D + MWCNT_D$. Obserwacje wykazały, że występowała wtedy, gdy mikroskładnik (Mg) nie był mieszany jednocześnie z dwoma wcześniej zdezaglomerowanymi nanokomponentami. Główną przyczyną tego typu wtórnej aglomeracji jest prawdopodobnie włóknista morfologia MWCNT.



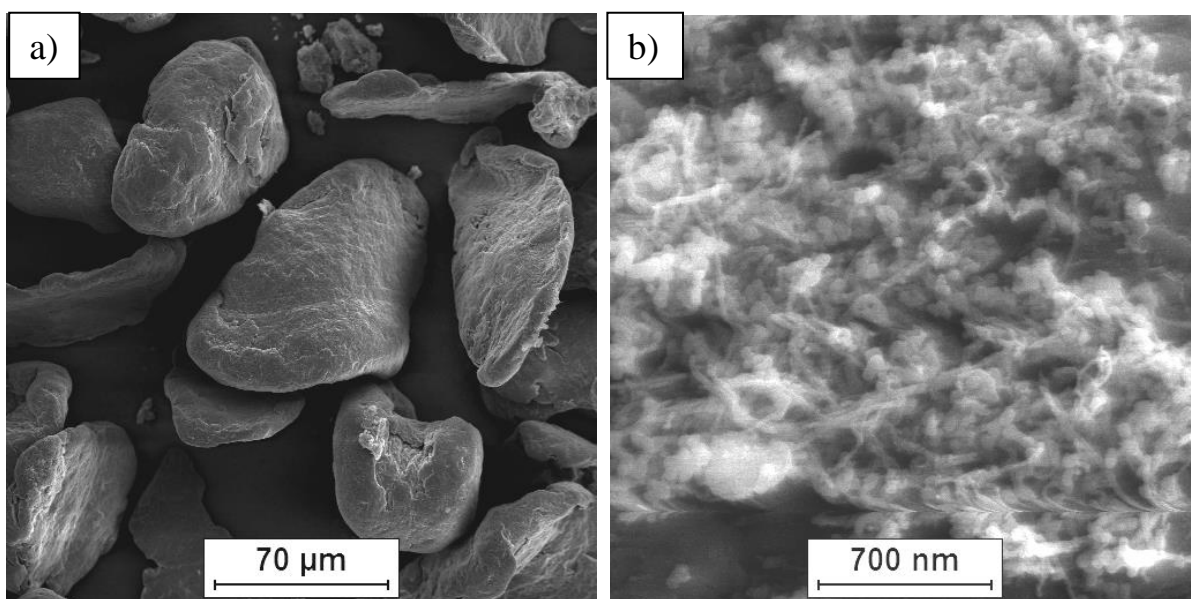
Rys. 4.1. Mikrofotografie SEM mieszanin proszków $Mg+((n)Si_D+MWCNT_D)$: a) morfologia mieszaniny proszków, b) powierzchnia ziaren magnezu pokrytych (n)Si i MWCNT



Rys. 4.2. Mikrofotografie SEM mieszanin proszków $Mg + ((n)Si + MWCNT)_D$: a) morfologia mieszaniny proszków, b) powierzchnia ziaren magnezu pokrytych (n)Si i MWCNT



Rys. 4.3. Mikrofotografie SEM mieszanin proszków ($\text{Mg} + \text{MWCNT}_D$) + $(n)\text{Si}_D$: a) morfologia mieszaniny proszków, b) powierzchnia ziaren magnezu pokrytych $(n)\text{Si}$ i MWCNT



Rys. 4.4. Mikrofotografie SEM mieszanin proszków ($\text{Mg} + (n)\text{Si}_D$) + MWCNT_D : a) morfologia mieszaniny proszków, b) powierzchnia ziaren magnezu pokrytych $(n)\text{Si}$ i MWCNT

Ważnymi wnioskami wynikającymi z obserwacji morfologii mieszanin jest to, że w proponowanych procedurach mieszania jednego mikro- i dwóch nanoskładników nie można oczekiwać selektywnego osadzania wcześniej zdeglomerowanych nanoskładników. Oznacza to, że nie można uzyskać struktury warstwowej, gdzie najpierw (n)Si pokrywa cząstki Mg, a następnie MWCNT tworzą kolejną warstwę lub odwrotnie. Wyklucza to tworzenie się ciągłego frontu MWCNT na granicy faz Mg-(n)Si oraz może mieć wpływ na dalszą deglomerację nanorurek węglowych, wywołaną w warunkach, w których krzemek tworzy się nie na drodze reaktywnej dyfuzji, lecz w wyniku samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej (SHS).

Wyniki badań SEM pozostałych mieszanin, $Mg + ((n)Si + MWCNT)_D$ oraz $Mg + ((n)Si)_D + MWCNT_D$, ujawniły pewne różnice w mikrostrukturze w obu wariantach mieszania powierzchnia Mg była pokryta wyraźnie oddzielonymi MWCNT i (n)Si, a warstwa nanokomponentów była jednolita (Rys. 4.1.). Jednakże, gdy MWCNT i (n)Si zostały zdeglomerowane razem, przed wprowadzeniem Mg do zawiesiny (mieszanina $Mg + ((n)Si + MWCNT)_D$), dodatkowo na powierzchni Mg ujawniły się drobne aglomeraty MWCNT + (n)Si. Efekt ten może potwierdzać skłonność MWCNT i (n)Si do wzajemnej aglomeracji, inicjowanej przez składnik włóknisty.

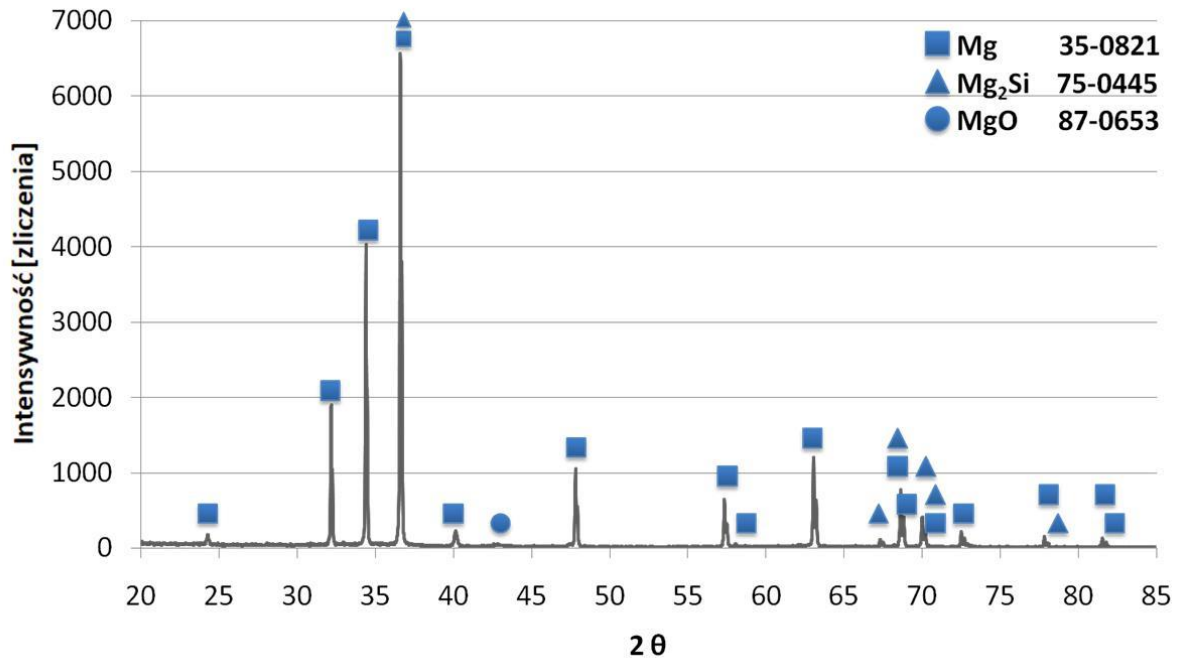
Na podstawie obserwacji mieszanin proszków, wykonanych metodą ultradźwiękową z różną kolejnością deglomeracji i dodawania składników, stwierdzono tendencję do wtórnej aglomeracji nanokomponentów gdy są one zdeglomerowane razem lub osadzane na Mg jeden po drugim. Mieszanina wytworzona przez osobną deglomerację nanokomponentów, a następnie ich zmieszanie z Mg pozwoliła na uzyskanie jednolitej warstwy nanokomponentów na powierzchni proszku magnezu przy ograniczeniu wtórnej aglomeracji.

4.1.2. *Charakterystyka spieków kompozytowych z wytworzonych mieszanin proszków Mg-(n)Si-MWCNT*

Wytworzenie spieków z mieszanin Mg-(n)Si-MWCNT o tym samym składzie, otrzymanych metodą ultradźwiękową z zastosowaniem różnej kolejności deglomeracji i łączenia składników, miało na celu ujawnienie wpływu morfologii mieszaniny na mikrostrukturę i właściwości spieku.

Przykładowy dyfraktogram rentgenowski kompozytu uzyskanego z mieszaniny proszków Mg-(n)Si-MWCNT przedstawiono na Rys. 4.5. i wykazuje on obecność α -Mg oraz nowej fazy Mg_2Si , powstałej in situ w wyniku reakcji (n)Si z osnową Mg. Zidentyfikowano

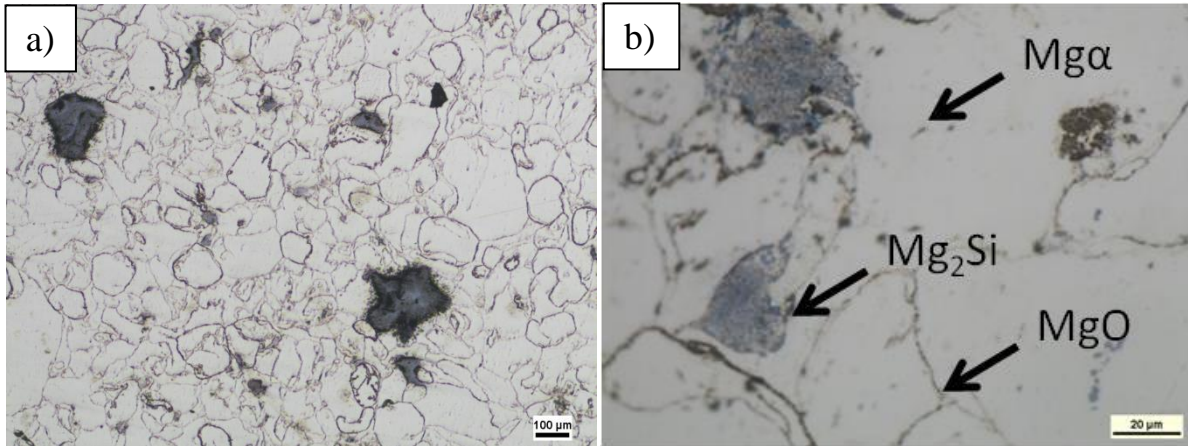
również słaby sygnał pochodzący od fazy MgO. Obecność MWCNT nie została wykryta ze względu na niską jego zawartość w badanym materiale i niewystarczającą rozdzielczość metody.



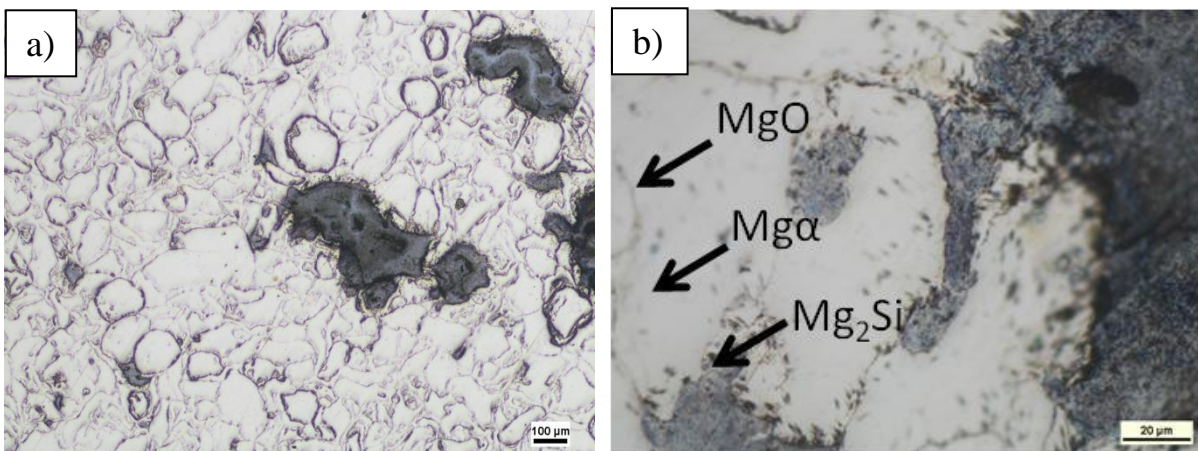
Rys. 4.5. Dyfraktogram rentgenowski uzyskany dla kompozytu uzyskanego z mieszaniny Mg-(n)Si-MWCNT

Wyniki badań mikrostruktury kompozytu za pomocą mikroskopii świetlnej bez dodatkowego trawienia przedstawiono na Rys. 4.6.-4.9. Ujawniono dwa główne elementy strukturalne: zaokrąglone obszary pierwotnych ziaren magnezu (jasne) z charakterystycznymi granicami MgO pochodzącymi od wyjściowego proszku magnezowego oraz nieregularną fazę ciemnoniebieską Mg₂Si (Rys. 4.6.-4.9.). Przy większych powiększeniach widać, że nieregularna ciemnoniebieska faza zawiera bardzo drobne czarne i wydłużone fazy, a to sugeruje, że cząstki są mieszaniną Mg₂Si i MWCNT. Podobne czarne wydłużone fazy zostały wykryte na granicach pierwotnych ziaren proszku magnezu, a także wewnątrz ziaren Mg. Obecność takich elementów mikrostruktury na obrazach LM wskazuje, że przy relatywnie małych powiększeniach ujawniły się MWCNT wtórnie zaglomerowane na powierzchni mikroziarnistego proszku Mg. Wewnątrz ziaren Mg można również zaobserwować jasnoniebieskie, nieregularne i bardzo drobne wydzielienia Mg₂Si, co sugeruje reakcję SHS. Ponadto wyjaśnia przemieszczanie się w matrycy magnezowej MWCNT wcześniej

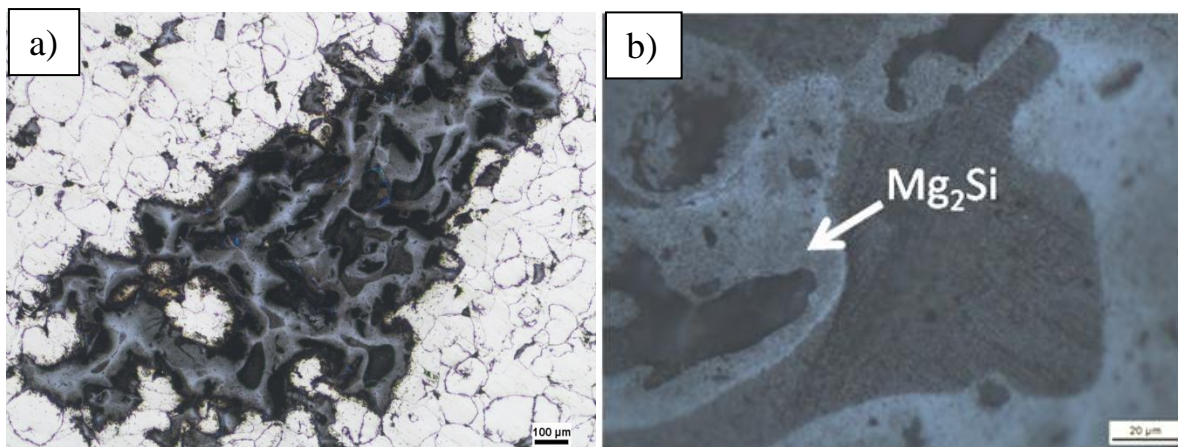
osadzonych na mikroziarnistym proszku Mg. Porównanie mikrostruktury wszystkich kompozytów wskazuje, że w materiale otrzymanym z mieszaniny Mg + ((n)Si_D + MWCNT_D) faza Mg₂Si jest najdrobniejsza (Rys. 4.6.).



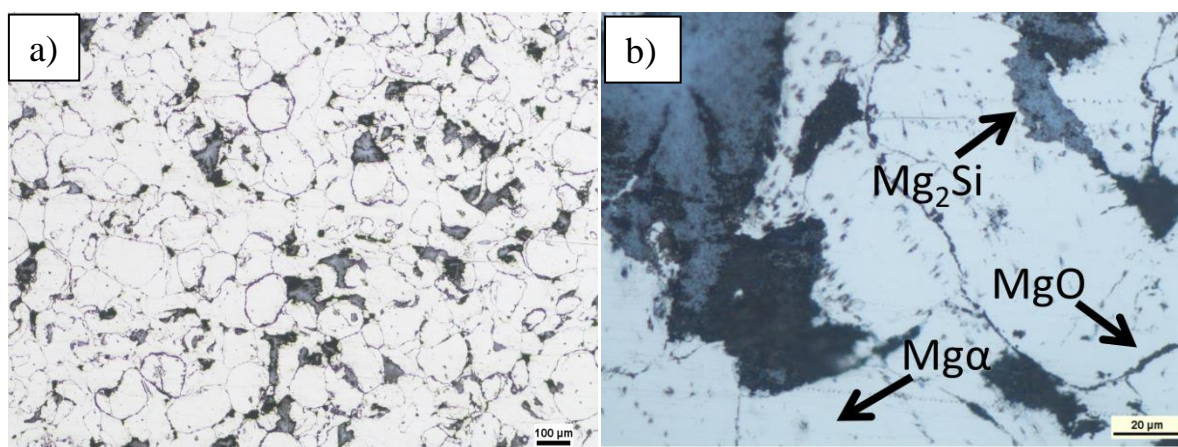
Rys. 4.6. Mikrostruktura LM kompozytu Mg-Mg₂Si-MWCNT uzyskanego z mieszaniny proszków Mg+((n)Si_D+MWCNT_D): a) aglomeraty Mg₂Si w osnowie Mg, b) ujawnione elementy strukturalne: Mg₂Si - niebieski, MgO - brązowy, Mgα - jasny



Rys. 4.7. Mikrostruktura LM kompozytu Mg-Mg₂Si-MWCNT uzyskanego z mieszaniny proszków Mg + ((n)Si + MWCNT)_D: a) aglomeraty Mg₂Si w osnowie Mg, b) ujawnione elementy strukturalne: Mg₂Si - niebieski, MgO - brązowy, Mgα - jasny

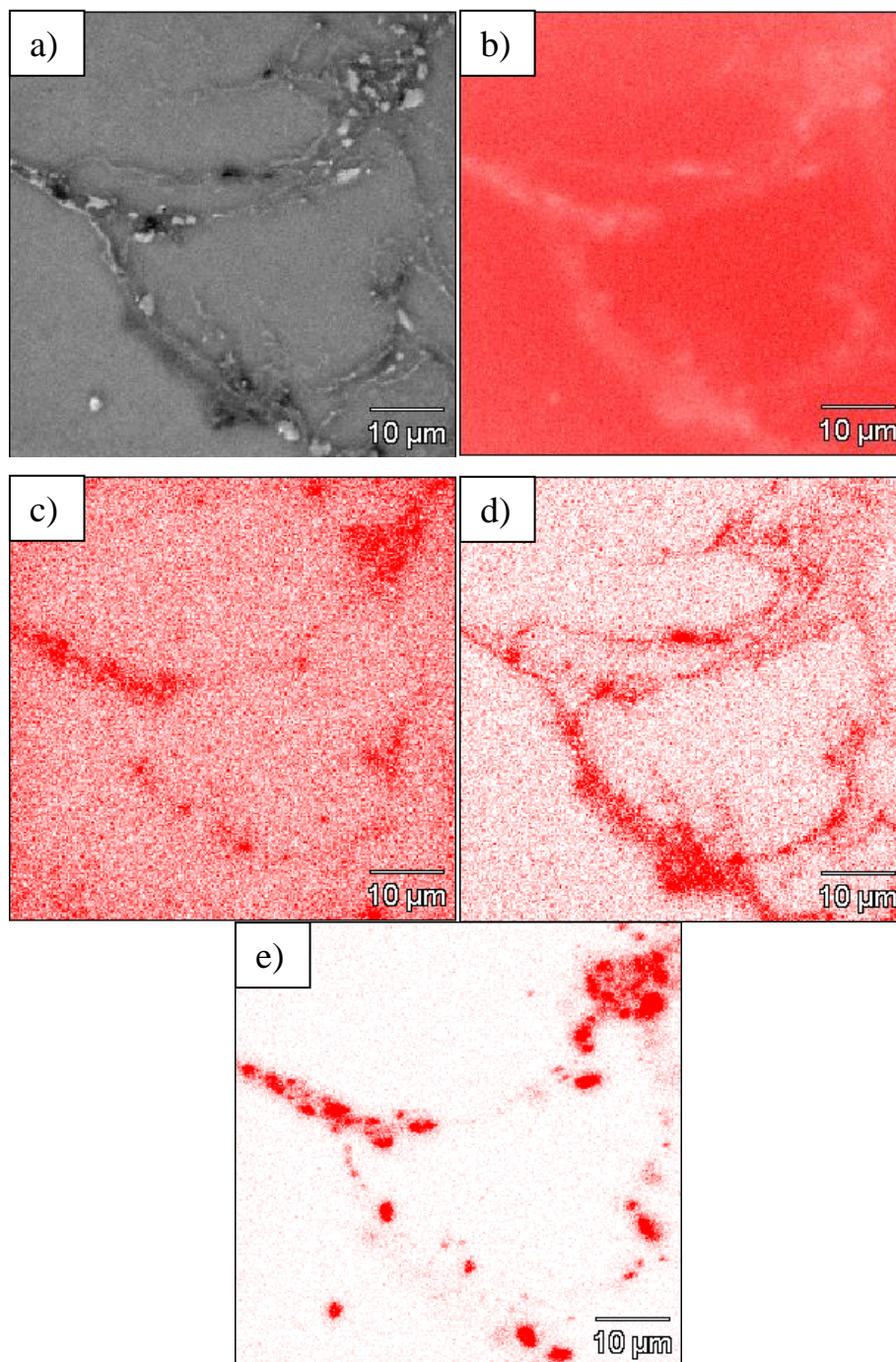


Rys. 4.8. Mikrostruktura kompozytu Mg-Mg₂Si-MWCNT uzyskanego z mieszaniny proszków (Mg + (n)Si_D) + MWCNT_D: a) aglomeraty Mg₂Si w osnowie Mg, b) ujawnione elementy strukturalne: Mg₂Si - niebieski, MgO - brązowy, Mgα – jasny



Rys. 4.9. Mikrostruktura kompozytu Mg-Mg₂Si-MWCNT uzyskanego z mieszaniny proszków (Mg + MWCNT_D) + (n)Si_D : a) aglomeraty Mg₂Si w osnowie Mg, b) ujawnione elementy strukturalne: Mg₂Si - niebieski, MgO - brązowy, Mgα - jasny

Wyniki badań mikrostruktury kompozytu uzyskane za pomocą SEM i WDS (Rys. 4.10.) ujawniły rozkład Mg, Si, O i C. Nakładające się obszary wzbogacone w Mg i Si świadczą o tworzeniu się *in situ* wydzielen Mg₂Si. Ponadto w mikroobszarach byłych granic ziaren proszku Mg oraz zawierających cząstki Mg₂Si zaobserwowano wzrost stężenia węgla (Rys. 4.10.e), co może sugerować obecność MWCNT. Ponadto w matrycy magnezowej stwierdzono mikroobszary o podwyższonej koncentracji tlenu i wskazuje na obecność tlenków pochodzących z pierwotnej powierzchni proszku Mg. Uzyskane wyniki WDS są zgodne z wynikami XRD oraz mikroskopii świetlnej.



Rys. 4.10. Mikrofotografia SEM kompozytu Mg-Mg₂Si-MWCNT uzyskanego z mieszaniny proszków Mg+(n)Si_D+MWCNT_D) a) wraz z mappingiem składu chemicznego WDS: Mg b), Si c), O d), C e)

Wyniki pomiarów porowatości i mikrotwardości przedstawione w Tab. 4.1. ujawniły różnice w zależności od procedury mieszania i tym samym skuteczności deaglomeracji nanokomponentów. Mniejszą porowatość kompozytu uzyskano z wyjściowej mieszaniny proszków o równomiernym rozkładzie nanokomponentów na powierzchni proszku Mg, czyli $Mg+((n)Si_D+MWCNT_D)$. Oznacza to, że ten rodzaj morfologii mieszaniny proszków jest najbardziej efektywny w zagęszczaniu materiału i korzystnie wpływa na mikrotwardość kompozytu, która jest nieco wyższa dla spieku otrzymanego z tej mieszaniny w porównaniu z pozostałymi. Największą porowatość uzyskano dla referencyjnego spieku Mg. Wynik ten można tłumaczyć wpływem reakcji egzotermicznej pomiędzy Mg i (n)Si, która wywołała lokalny wzrost temperatury w spieku kompozytowym i lepsze zagęszczenie przy tym samym zastosowanym ciśnieniu, a także zmniejszonym tarciem podczas zagęszczania wynikającym z obecności MWCNT.

Tab. 4.1. Mikrotwardość i porowatość otwarta spieków kompozytowych otrzymanych zmieszaniem proszków Mg-(n)Si-MWCNT o tym samym udziale objętościowym nanokomponentów (2% (n)Si, 1% MWCNT) lecz innej procedurze sonifikacji

Materiał	Twardość, HV0.2	Porowatość otwarta, %
Mg	$41,98 \pm 2,8$	1,22
$Mg + ((n)Si_D + MWCNT_D)$	$46,5 \pm 3,0$	0,71
$Mg + ((n)Si + MWCNT)_D$	$44,5 \pm 2,7$	1,05
$(Mg + (n)Si_D) + MWCNT_D$	$43,6 \pm 4,7$	0,88
$(Mg + MWCNT_D) + (n)Si_D$	$44,6 \pm 3,9$	0,76

Różnice w morfologii krzemku Mg_2Si w zależności od sposobu przygotowania mieszaniny proszków badano za pomocą metalografii ilościowej prowadzonej na obrazach LM przy powiększeniach x500 wykazano (Tab. 4.2.). Główna różnica dotyczyła wartości udziału powierzchniowego AA fazy Mg_2Si , która jest dwukrotnie mniejsza dla kompozytów otrzymanych z mieszanin $Mg+((n)Si+MWCNT)_D$ i $Mg+((n)Si_D+MWCNT_D)$ w porównaniu do $(Mg+(n)Si_D)+MWCNT_D$ i $(Mg+MWCNT_D)+(n)Si_D$. Efekt ten uzyskano dla tego samego początkowego składu proszku i parametrów spiekania, co sugeruje że w tych dwóch pierwszych spiekach powstawały bardzo drobne cząstki Mg_2Si mniejsze niż $10 \mu m^2$, a wiele z nich poniżej rozdzielczości mikroskopii świetlnej. Analiza wykrytej liczby cząstek w klasach wielkości wykazała również wyraźną różnicę dla kompozytów uzyskanych z mieszanin $(Mg + (n)Si_D) + MWCNT_D$ oraz $(Mg + MWCNT_D) + (n)Si_D$. Dla tych kompozytów liczba cząstek była większa w porównaniu do dwóch pozostałych próbek. Efekt

ten był bezpośrednio związany z morfologią mieszaniny proszków wyjściowych i można go wyjaśnić jako wynik reakcji Mg z nielicznymi mikrometrowej wielkości aglomeratami (n)Si/MWCNT, znajdującymi się albo na powierzchni mikroproszku Mg, albo oddzielonych od cząstek metalicznych (Rys. 4.8. i Rys. 4.9.).

Tab. 4.2. Charakterystyka ilościowa cząstek Mg₂Si o wielkości powyżej 10 μm² powstałych in situ w spiekach kompozytowych Mg-Mg₂Si-MWCNT otrzymanych z mieszanin zawierających 2% (n)Si i 1% MWCNT

Materiał	Udział powierzchniowy AA [%]	Pole [μm ²]	Liczebność	Liczebność całkowita
Mg + ((n)Si _D + MWCNT _D)	5,38 ± 2,66	10–100	747	2367
		100–1000	1295	
		1000–10,000	272	
		10,000–100,000	49	
		> 100,000	4	
Mg + ((n)Si + MWCNT) _D	6,69 ± 4,11	10–100	441	1950
		100–1000	1198	
		1000–10,000	246	
		10,000–10,0000	52	
		> 10,0000	13	
(Mg + (n)Si _D) + MWCNT _D	18,75 ± 9,88	10–100	1708	8018
		100–1000	5208	
		1000–10,000	994	
		10,000–10,0000	97	
		> 100,000	11	
(Mg + MWCNT _D) + (n)Si _D	17,50 ± 2,59	10–100	1917	10814
		100–1000	6935	
		1000–10,000	1833	
		10,000–100,000	122	
		> 100,000	7	

Na podstawie badań mikrostruktury i właściwości spieków otrzymanych z mieszanin proszków uznano, że najkorzystniejszą metodą deglomeracji jest osobne deglomerowanie nanokomponentów i ich osadzanie na mikrometrycznym proszku magnezu - $Mg+((n)Si_D + MWCNT_D)$. Dlatego też ta metoda wytwarzania proszków została wykorzystana w badaniach opisywanych w pracy.

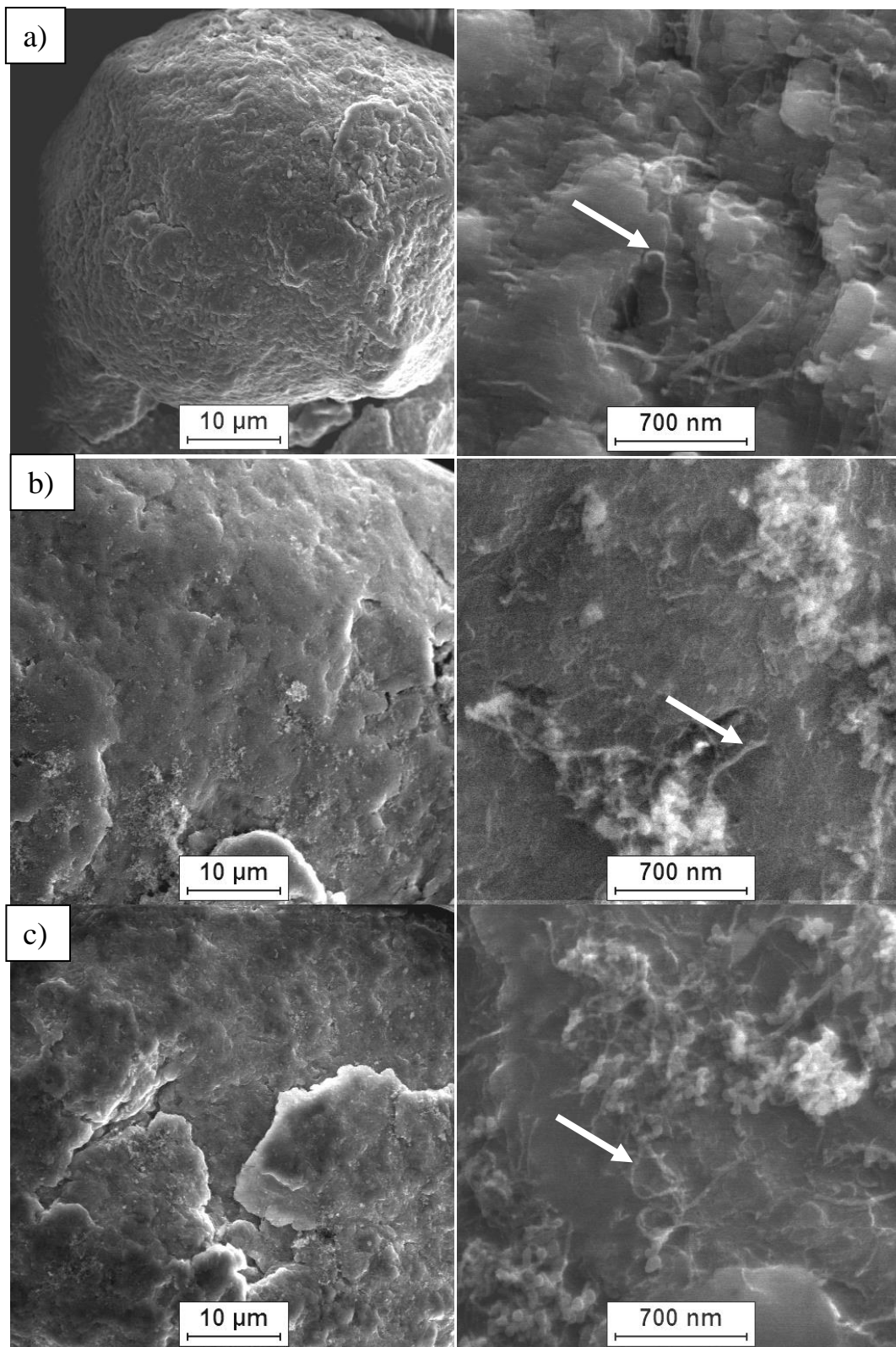
4.2. Ocena wpływu nanokomponentów na mikrostrukturę i właściwości kompozytów Mg/Mg₂Si/MWCNT otrzymanych z wykorzystaniem SHS

4.2.1. Charakterystyka mieszanin proszków Mg-(n)Si-MWCNT o różnym udziale nanokomponentów

Mikrofotografie SEM proszkowych mieszanin Mg-(n)Si-MWCNT zawierających odpowiednio 1% MWCNT i 2% (n)Si, 2% MWCNT i 4% (n)Si oraz 3% MWCNT i 6%, (Rys. 4.11.) potwierdzają adhezję pomiędzy cząsteczkami (n)Si oraz wielościennymi nanorurkami węglowymi a mikroziarnami Mg. Należy wspomnieć, że zgodnie z wynikami zareprezentowanymi w rozdziale 4.1 zastosowano procedurę sonifikacji polegającą na osobnym deglomerowaniu nanokomponentów i ich osadzeniu na mikrometrycznym proszku magnezu - $Mg+((n)Si_D + MWCNT_D)$. W mieszaninie zawierającej 2 % obj. (n)Si i 1 % obj. MWCNT na poziomie makroskopowym widoczne były oddzielone cząstki Mg, o beżowej barwie. Ta zmiana barwy z metalicznej szarej była spowodowana obecnością nanokomponentów na powierzchni Mg, które są widoczne na mikrofotografiach SEM (Rys. 4.11). Zwiększenie zawartości (n)Si do 4 % obj. i MWCNT do 2% obj. spowodowało powstanie warstwy (n)Si + MWCNT o zróżnicowanej grubości na powierzchni Mg (Rys. 4.11 b) i c)). Po zwiększeniu udziału (n)Si do 6 % obj. i MWCNT do 3 % obj. powstała równomierna warstwa nanokomponentów (Rys. 4.11 c). Ponadto zwiększył się rozmiar i liczebność występujących aglomeratów wtórnych (n)Si i MWCNT. W makroskali, po wysuszeniu mieszanina była lekko zbrylona a delikatne mechaniczne mieszanie zapewniło jej sypkość.

Analiza efektów strukturalnych uzyskanych w wyniku mieszania ultradźwiękowego potwierdziła, że zastosowana metoda zapewnia dobry kontakt adhezyjny pomiędzy zdeglomerowanym nanoproszkiem a proszkiem mikrometrycznym. Ponadto mikrostruktura

otrzymanych mieszanin proszkowych była zależna od udziału nanokomponentów, a jego wzrost prowadził do powstawania i zwiększenia liczebności aglomeratów wtórnych (n)Si + MWCNT pomiędzy ziarnami Mg pokrytymi mieszaniną (n)Si i MWCNT. Ogólnie rzecz biorąc, zjawisko tworzenia uporządkowanej mieszaniny proszku mikroziarnistego z nanoziarnistym składa się z dwóch głównych etapów: równomiernego osadzania pojedynczych nanocząstek na powierzchni mikroproszku oraz wtórnej aglomeracji nanocząstek, która wywołuje takie efekty, jak tworzenie ciągłej warstwy i aglomeratów z nanokomponentów (Rys. 4.11 b) i c)).



Rys. 4.11 Obrazy SEM powierzchni proszku Mg pokrytego (n)Si i MWCNT w mieszaninach proszków otrzymane przy różnych powiększeniach: a) Mg-1MWCNT2(n)Si, b) Mg-2MWCNT4(n)Si, c) Mg-3MWCNT6(n)Si, strzałkami wskazano MWCNT

4.2.2. Charakterystyka mikrostruktury i właściwości spieków

Przeprowadzono teoretyczną analizę oddziaływań chemicznych pomiędzy proszkiem Mg, Si i MWCNT w podwyższonej temperaturze, uwzględniając obecność MgO na powierzchni magnezu oraz silne powinowactwo Si do tlenu. Dane termodynamiczne tych oddziaływań zostały obliczone przy użyciu programu chemicznego HSC 6.2, a wyniki zestawiono w Tab. 4.3. Na podstawie uzyskanych danych termodynamicznych można stwierdzić, że krzemek magnezu (Mg_2Si) jest produktem oddziaływania Mg-Si, a MgO jest niereaktywny z krzemem. Ponadto tlenek krzemu teoretycznie występujący w śladowych ilościach w czystym proszku krzemu jest silnie niestabilny w obecności magnezu i przekształca się w MgO i Mg_2Si lub w czysty Si. Obecność MWCNT w rozpatrywanym układzie może spowodować jedynie ich reakcję z krzemem, ale potencjał Gibbsa reakcji krzemu z magnezem jest bardziej ujemny. Prawdopodobieństwo wystąpienia tej reakcji może być kluczowe dla mechanizmu degradacji MWCNT bądź ich transformacji w nano SiC. Magnez jest niereaktywny z węglem, oznacza to że po spiekaniu mieszanin proszkowych możemy spodziewać się faz Mg, Mg_2Si , MgO i SiC.

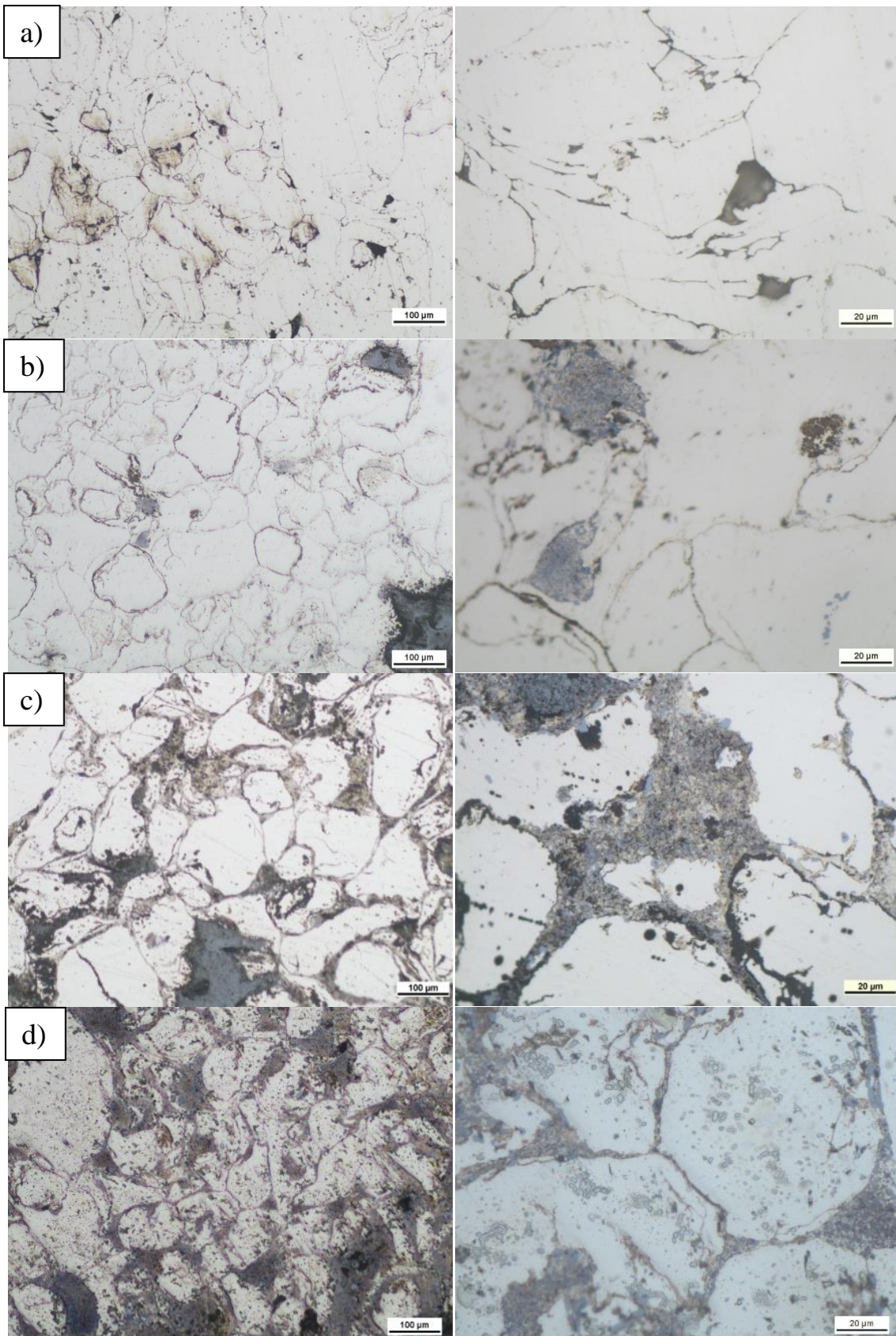
Tab. 4.3. Energia swobodna Gibbsa wybranych reakcji dla układu Mg-(n)Si-MWCNT w zakresie temperatury 450-650°C.

Reakcja	Energia swobodna Gibbsa ΔG , [kJ]				
	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C
$2Mg + Si \rightarrow Mg_2Si$	-71,71	-71,26	-70,81	-70,34	-69,86
$4Mg + SiO_2 \rightarrow Mg_2Si + 2MgO$	-339,77	-337,61	-335,41	-333,14	-330,82
$2Mg + SiO_2 \rightarrow 2MgO + Si$	-268,05	-266,34	-264,60	-262,80	-260,96
$2MgO + Si \rightarrow SiO_2 + 2Mg$	268,05	266,34	264,60	262,80	260,96
$MgO + SiO_2 \rightarrow MgSiO_3$	-37,61	-37,85	-38,08	-38,27	-38,46
$MgSiO_3 + 4Mg \rightarrow Mg_2Si + 3MgO$	-302,15	-299,75	-297,33	-294,87	-292,36
$Si + C \rightarrow SiC$	-66,03	-65,63	-65,22	-64,82	-64,42
$Mg + 2C \rightarrow MgC_2$	77,45	76,39	75,32	74,23	73,14
$2Mg + 3C \rightarrow Mg_2C_3$	62,55	60,94	59,32	57,69	56,07

Obserwacje mikrostruktury kompozytów otrzymanych z mieszanin zawierających odpowiednio 1% MWCNT i 2% (n)Si, 2% MWCNT i 4% (n)Si oraz 3% MWCNT i 6% spiekanych w temperaturze 610°C przedstawiono na Rys. 4.12. Widoczna jest struktura komórkowa z wielofazową siecią utworzoną przez mieszaninę bardzo drobnych cząstek Mg₂Si (niebieskich) i MgO (beżowych) w osnowie α-Mg. Krzemek powstał *in situ*, natomiast tlenek pochodzący z powierzchni proszku magnezu został rozdrobiony podczas spiekania reaktywnego. Kształty komórek były zbliżone wielkością do początkowych ziaren proszku magnezu (Rys. 4.12. a-d), co sugeruje znaczenie wybranej granulacji proszku w ostatecznym ukształtowaniu morfologii kompozytu.

Wraz ze wzrostem (n)Si szkielet stawał się bardziej wyraźny, a jego objętość wzrastała. Wraz ze wzrostem zawartości (n)Si aglomeraty stawały się częstsze i zawierały niewielkie domieszki submikronowych cząstek MgO. Inny efekt strukturalny obserwowano na przekrojach poprzecznych w obszarach bogatych w magnez, zamkniętych w szkielecie Mg₂Si, gdzie występowały pojedyncze globularne wydzielania Mg₂Si o wielkości ~1 μm (Rys. 4.12. c i d). Widoczne są również czarne elementy struktury zlokalizowane na granicach pierwotnych ziaren proszku magnezu tworzących szkielet, które mogą być aglomerowanymi MWCNT w objętości Mg.

Obserwowane zjawiska strukturalne są związane z temperaturą spiekania, w której możliwa jest inicjacja samorozwijającej się wysokotemperaturowej syntezy. Początkowo nanocząstki krzemu tworzą submikronowe i drobniejsze cząstki Mg₂Si, które mogą aglomerować. Równocześnie dochodzi do fragmentacji warstwy tlenku (Rys. 4.12. b-d). Procesy te zachodzą w pobliżu pierwotnych ziaren proszku magnezu. Na skutek lokalnego wzrostu temperatury w wyniku silnych reakcji egzotermicznych, temperatura eutektyczna (637,6°C) zostaje przekroczona, co umożliwia rozpuszczenie krzemków i ich wydzielanie w trakcie chłodzenia. Dodatkowo dynamika reakcji powoduje że utworzony Mg₂Si z (n)Si może przemieszczać się w ciekłym magnezie.



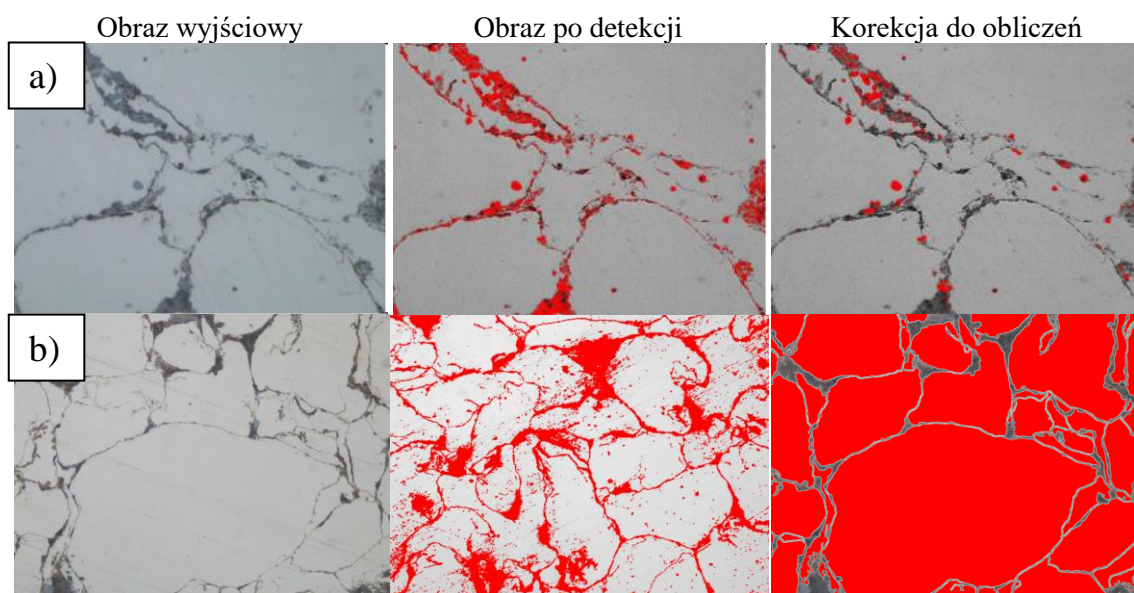
Rys. 4.12 Mikrostruktura LM spieków otrzymanych z proszku Mg a) i z mieszanin proszków w temperaturze 610°C obserwowane przy różnym powiększeniu: b) Mg-1MWCNT2(n)Si, c) Mg-2MWCNT4(n)Si, d) Mg-3MWCNT6(n)Si

Aby scharakteryzować ilościowo strukturę spieków otrzymanych z mieszanin o różnym składzie zastosowano ilościową analizę obrazu. Obrazy LM poddano detekcji, automatycznej korekcji i korekcji ręcznej.

Charakteryzowano:

- fazę Mg_2Si powstałą *in situ* co pozwoliło ocenić efekty reakcji $Mg-(n)Si$ (pow. 1000x),
- mikroobszary $Mg\alpha$ zamknięte w szkielecie Mg_2Si -MWCNT- MgO - $Mg\alpha$ powstałym podczas spiekania, co pozwoliło opisać układ wzajemnie przenikających się faz (pow. 200x).

Przykłady obrazów binarnych tych elementów struktury po detekcji, automatycznej korekcji i korekcji ręcznej przedstawiono na Rys. 4.13.



Rys. 4.13. Obrazy przekształceń mikrostruktury kompozytu w celu charakterystyki: a) fazy Mg_2Si , b) pierwotnych ziaren magnezu, obraz wyjściowy, po detekcji, po korekcji

Zastosowana procedura detekcji różniła się w zależności od badanego elementu mikrostruktury:

Do analizy fazy Mg_2Si kolejność była następująca:

1. Zwiększenie kontrastu,
2. Iloraz obrazów (obraz faktyczny dzielony przez składową niebieską),
3. Zastosowanie filtrów mediana 3x3, średnia 3x3,

4. Zwiększenie kontrastu,
5. Mnożenie obrazów (obraz faktyczny razy składowa niebieska),
6. Binarzacja manualna,
7. Opening (krok 5pp), usuwanie małych elementów, korekcja myszą.

Podczas charakterystyki ilościowej pierwotnych granic ziaren proszku zastosowano następujące operacje:

1. Normalizacja histogramu,
2. Zastosowanie filtrów mediana 3x3, średnia 3x3,
3. Erozja,
4. Zwiększenie kontrastu,
5. Binarzacja manualna,
6. Closing (krok w zależności od zdjęcia),
7. Usuwanie małych elementów, korekcja myszą,
8. Inwersja obrazu, erozja, usuwanie małych elementów.

Wyniki ilościowej analizy obrazu fazy Mg_2Si utworzonej *in situ* podczas spiekania kompozytu w temperaturze $610^\circ C$ przedstawiono w Tab. 4.4. Wykazano, że ze wzrostem udziału objętościowego (n)Si i MWCNT zwiększała się zarówno średnia powierzchnia, jak i udział objętościowy cząstek Mg_2Si , natomiast współczynnik kształtu pozostawał na podobnym poziomie. Analiza przekrojów cząstek podzielonych na pięć klas wielkości wykazała malejącą liczbę cząstek wraz ze wzrostem ich wielkości dla poszczególnych próbek. Większość cząstek mieściła się w przedziale poniżej $0,1 \mu m^2$, niezależnie od składu mieszaniny. Ilość cząstek Mg_2Si powyżej $100 \mu m^2$ zwiększała się wraz ze wzrostem udziału (n)Si, co wynikało z różnic w morfologii uporządkowanej mieszaniny proszkowej wytworzonej w wyniku działania ultradźwięków. Front reakcji Mg-(n)Si na powierzchni proszku Mg powodował powstawanie mikronowych lub mniejszych cząstek Mg_2Si , natomiast wtórne aglomeraty (n)Si/MWCNT podczas spiekania konsumowały magnez, i przekształcały się w większe, liczniejsze cząstki międzymetaliczne w strukturze typu IPC.

Tab. 4.4. Charakterystyka ilościowa fazy Mg₂Si w spiekach kompozytowych otrzymanych z uporządkowanych mieszanin proszkowych Mg-(n)Si-MWCNT

Materiał*	Średnie pole powierzchni [μm ²]	Udział powierzchniowy AA [%]	Współczynnik kształtu	Powierzchnia [μm ²]	Liczebność	Liczebność całkowita
Mg-1MWCNT2(n)Si	1,51±2,89	10,14±6,89	0,76±0,37	<0,1	4044	8948
				0,1-1	3775	
				1-10	1078	
				>100	51	
Mg-2MWCNT4(n)Si	4,43±5,49	14,40±7,48	0,81±0,41	<0,1	5229	11299
				0,1-1	4562	
				1-10	1446	
				>100	62	
Mg-3MWCNT6(n)Si	6,02±6,71	35,01±9,26	0,75±0,29	<0,1	7085	14849
				0,1-1	5609	
				1-10	2066	
				>100	89	

*W pracy oznaczenie proszku i kompozytu otrzymanego z tej mieszaniny są tożsame

Charakterystykę zmian wielkości pierwotnego proszku magnezu przedstawiono w Tab. 4.5. Potwierdza to konsumpcję magnezu w miarę zwiększania zawartości (n)Si w wyjściowej mieszaninie proszków. Zmierzone efekty to:

- zmniejszenie udziału objętościowego fazy Mgα,
- zmniejszenie wielkości komórek zawierających fazę Mgα,
- zwiększenie liczności komórek wynikające m. in. Z rozwiniętej powierzchni ziaren proszku wyjściowego.

Tab. 4.5. Charakterystyka ilościowa pierwotnych ziaren magnezu – komórek utworzonych przez Mg α w kompozytach powstałych w wyniku spiekania mieszanin Mg-(n)Si-MWCNT

Materiał	Średnie pole powierzchni [μm^2]		Udział powierzchniowy AA [%]	Współczynnik kształtu	Obszar [μm^2]	Liczebność	Liczebność całkowita
	Wartość [μm^2]	Odchylenie standardowe					
Mg	4310,60	6559,65	84,53 \pm 3,22	0,35 \pm 0,16	<100	3	475
					100-1000	140	
					1000>	332	
Mg-1MWCNT2(n)Si	1589,33	3103,24	70,03 \pm 4,48	0,39 \pm 0,20	<100	987	1545
					100-1000	327	
					1000>	231	
Mg-2MWCNT4(n)Si	602,91	2097,20	64,48 \pm 3,72	0,41 \pm 0,09	<100	1822	2344
					100-1000	321	
					1000>	201	
Mg-3MWCNT6(n)Si	498,76	1891,11	58,91 \pm 5,66	0,40 \pm 0,18	<100	2153	2774
					100-1000	439	
					1000>	182	

Wyniki pomiarów twardości HV3, HV0,2 oraz nanotwardości w różnych elementach struktury (osnowa Mg, szkielec, cząstki Mg₂Si) zamieszczono w Tab. 4.6. oraz Tab. 4.7. Zwiększenie udziału objętościowego (n)Si i MWCNT w mieszaninie proszków zwiększało twardość HV3 kompozytu (Tab. 4.7.). W przypadku Mg-3MWCNT6(n)Si twardość była o 100% wyższa niż spiekane go czystego proszku Mg. Poprawa twardości wynikała z tworzenia się krzemku i wbudowywania się nanorurek węglowych w szkielec i materiał osnowy. Wyniki pomiarów HV0,2 skupione na centrum ziarna i otaczających fazach różniły się w zależności od składu mieszaniny proszków (Tab. 4.7.). Mikrotwardość wnętrza komórek kompozytowych była większa niż w spieku referencyjnym jednak nie wzrastała wraz z zawartością (n)Si. Szkielec natomiast charakteryzowała mikrotwardość nawet dwukrotnie większa (Mg-3MWCNT6(n)Si) niż wnętrza komórek. Nanoindentacja (Tab. 4.7.) potwierdziła wyższą twardość szkieletu w porównaniu z matrycą Mg α . Twardość matrycy była podobna - nie wzrastała wraz ze wzrostem zawartości (n)Si. Wynika to ze skumulowania wydzieleni Mg₂Si w obszarze szkieletu oraz tworzenia wtórnych aglomeratów z MWCNT.

Należy wspomnieć, że nanotwardość spieku referencyjnego w obszarach tlenkowych z przy pierwotnych ziarnach proszku była podobna do twardości szkieletu, co sugeruje, że warstwa MgO była bardzo zwarta i silnie związana z Mg. Największą twardość i moduł Younga w pomiarach nanotwardości wykazały zwarte cząstki Mg₂Si o rozmiarach ~10 μm. Podobnych wartości można się spodziewać w ciągłej sieci krzemkowej przy dalszym zwiększaniu zawartości (n)Si w wyjściowej mieszance proszków.

Tab. 4.6. Wyniki pomiarów twardości HV3 i pomiar porowatości otwartej

	Mg	Mg-1MWCNT2(n)Si	Mg-2MWCNT4(n)Si	Mg-3MWCNT6(n)Si
Twardość [HV3] Współczynnik zmienności [%]	41,05 ± 1,28 3,11	59,61 ± 4,75 7,97	64,11 ± 7,62 11,89	80,77 ± 10,21 12,64
Porowatość otwarta [%]	0,05	0,07	0,1	0,02

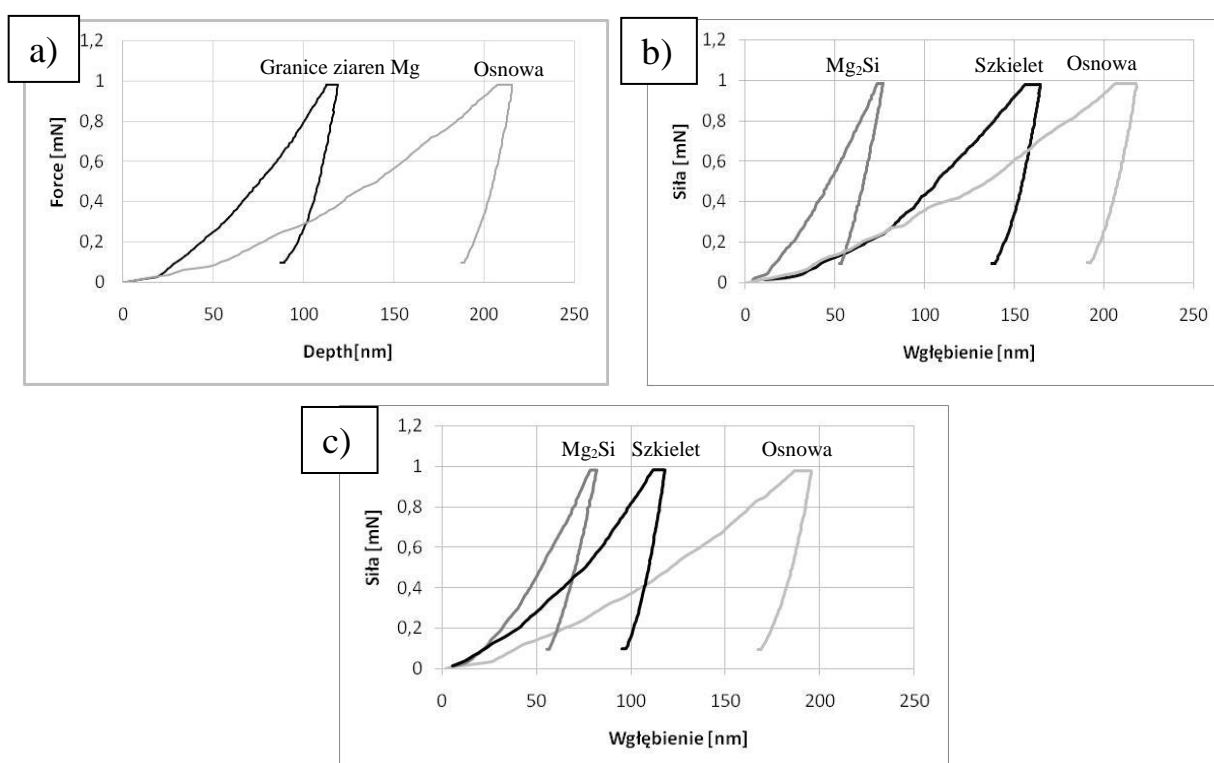
Tab. 4.7. Wyniki pomiarów twardości HV0.2 i nanotwardości zmierzone dla poszczególnych obszarów mikrostruktury spieków kompozytowych.

	Mg		Mg-1MWCNT2(n)Si			Mg-3MWCNT6(n)Si		
	Ziarna pierwotne	Granice ziaren	Osnowa	Szkielet Mg ₂ Si	Cząstki Mg ₂ Si	Osnowa	Szkielet Mg ₂ Si	Cząstki Mg ₂ Si
Twardość [HV0,2/GPa] V [%]	46,10 ± 3,51/ 0,45 ± 0,03 7,61	41,47 ± 3,16/ 0,41 ± 0,03 7,62	54,4 ± 3,89/ 0,53 ± 0,04 7,15	56,20 ± 8,39/ 0,55 ± 0,08 14,93	77 ± 16,41/ 0,76 ± 0,16 21,31	51,44 ± 9,36/ 0,50 ± 0,09 18,20	90,78 ± 73,49/ 0,89 ± 0,72 80,95	214,33 ± 98,37/ 2,10 ± 0,96 45,90
Nanotwardość [GPa] Współczynnik zmienności [%]	0,8 ± 0,06 34,82	3,02 ± 0,83 27,31	0,78 ± 0,07 9,32	1,12 ± 0,35 31,42	3,34 ± 1,84 55,02	0,83 ± 0,12 14,53	2,36 ± 1,02 43,11	6,39 ± 0,825 12,92
Moduł Younga [GPa] Współczynnik zmienności [%]	43,46 ± 3,88 25,35	86,6 ± 19,09 22,04	41,86 ± 3,79 9,05	47,59 ± 6,04 12,7	86,44 ± 41,10 47,5	46,5 ± 4,8 10,33	71,7 ± 14,89 20,75	117,47 ± 11,79 10,04

Zmiany twardości w powstałych kompozytach z przenikającymi się fazami są zgodne z przedstawionymi badaniami mikrostruktury. Można je wytłumaczyć wzrostem ilości fazy krzemku i MWCNT oraz efektami strukturalnymi w byłych ziarnach $Mg\alpha$, będących drugim głównym elementem systemu wzajemnie przenikających się faz. W komórkach $Mg\alpha$ zaobserwowano również drobne cząstki Mg_2Si , a efekt ten sugeruje również zmiany wielkości krystalitów w zależności od udziału (n)Si w wyjściowej mieszaninie proszkowej.

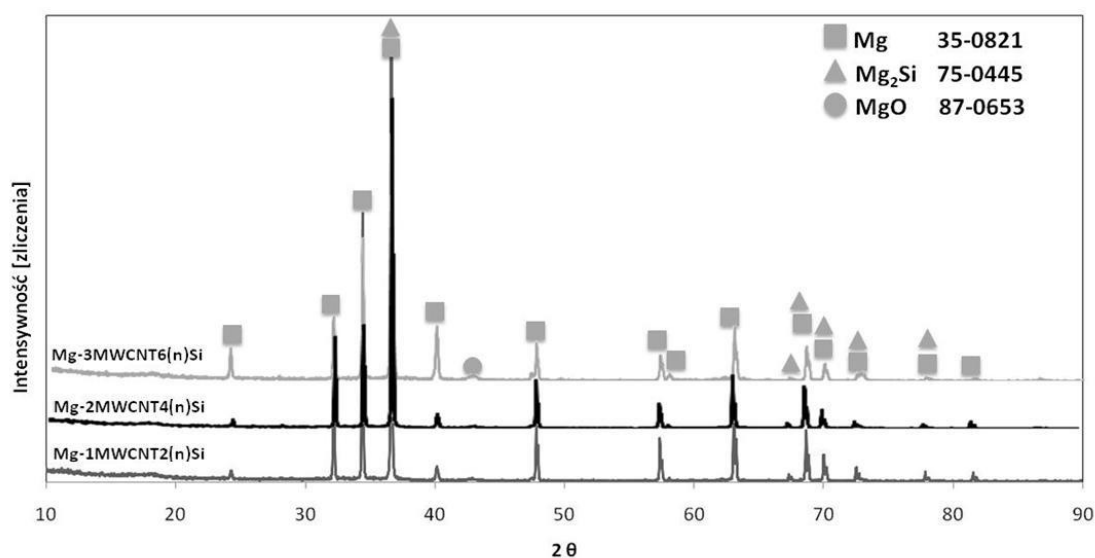
Krzywe siła-głębokość uzyskane z nanoindentacji (Rys. 4.14.) wykazują różnice w odkształceniu plastycznym różnych elementów mikrostruktury, potwierdzają większą sztywność szkieletu wielofazowego w porównaniu z matrycą $Mg\alpha$. Największy moduł Younga zaobserwowano dla aglomeratów Mg_2Si . Wraz ze wzrostem zawartości (n)Si i MWCNT krzywe uzyskane dla obszaru szkieletu upodabniają się do krzywych dla aglomeratów Mg_2Si -MWCNT.

Wyniki pomiarów twardości HV3 wykazały wzrost twardości z udziałem objętościowym (n)Si w mieszaninie wyjściowej, a wyniki pomiarów HV0,2 i nanotwardości pokazały, że za efekt ten odpowiedzialne są zmiany mikrostruktury i właściwości elementów mikrostruktury wynikające ze wzrostu udziału (n)Si i MWCNT i konstytuowania się kompozytu typu IPC.



Rys. 4.14. Wykresy siła-wgłębienie dla pomiarów nanotwardości poszczególnych obszarów mikrostruktury spieków: a) spiek referencyjny Mg, b) Mg-1MWCNT2(n)Si, i c) Mg-3MWCNT6(n)Si.

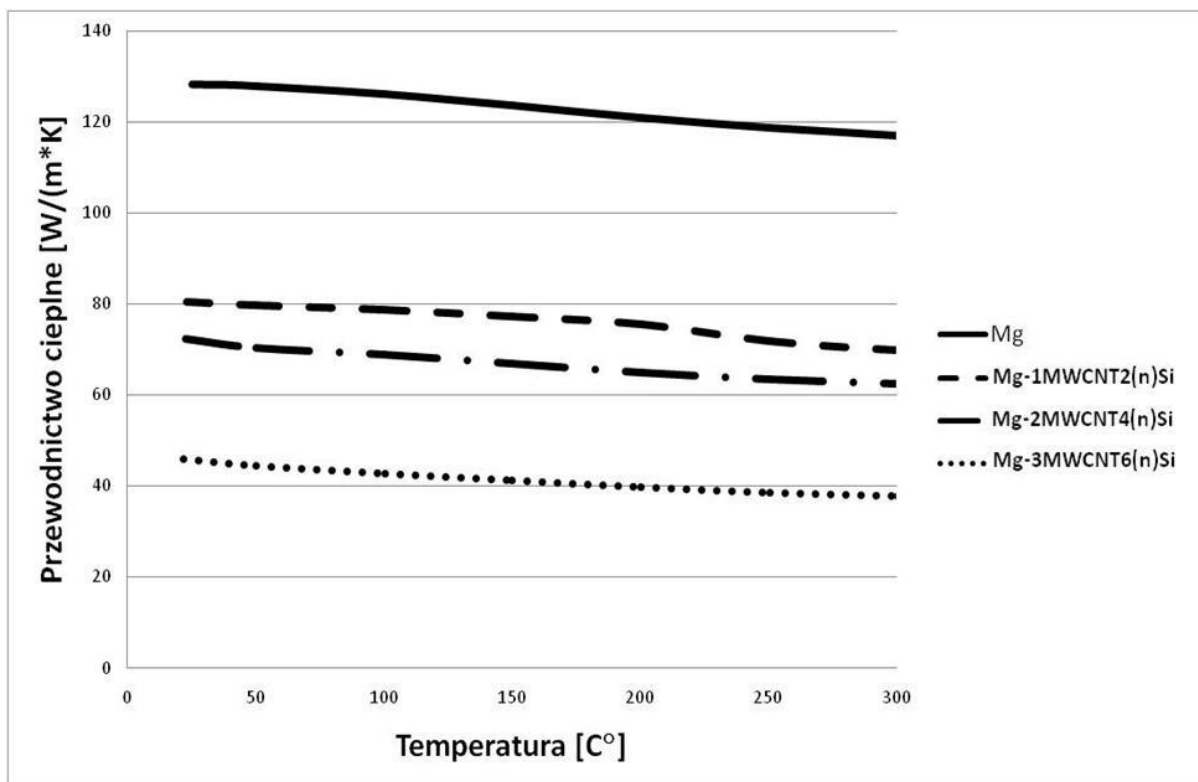
Analiza XRD otrzymanych spieków (Rys. 4.15.) potwierdziła obecność Mg α i MgO oraz utworzenie krzemku Mg $_2$ Si jako produktu reakcji magnezu i krzemu. Wyniki te są zgodne z danymi teoretycznymi przedstawionymi w tabeli 4.3. Nie potwierdzono natomiast obecności MWCNT ani potencjalnego produktu reakcji z Si w postaci SiC.



Rys. 4.15. Dyfraktogram rentgenowski kompozytów otrzymanych z mieszanin Mg-(n)Si-MWCNT

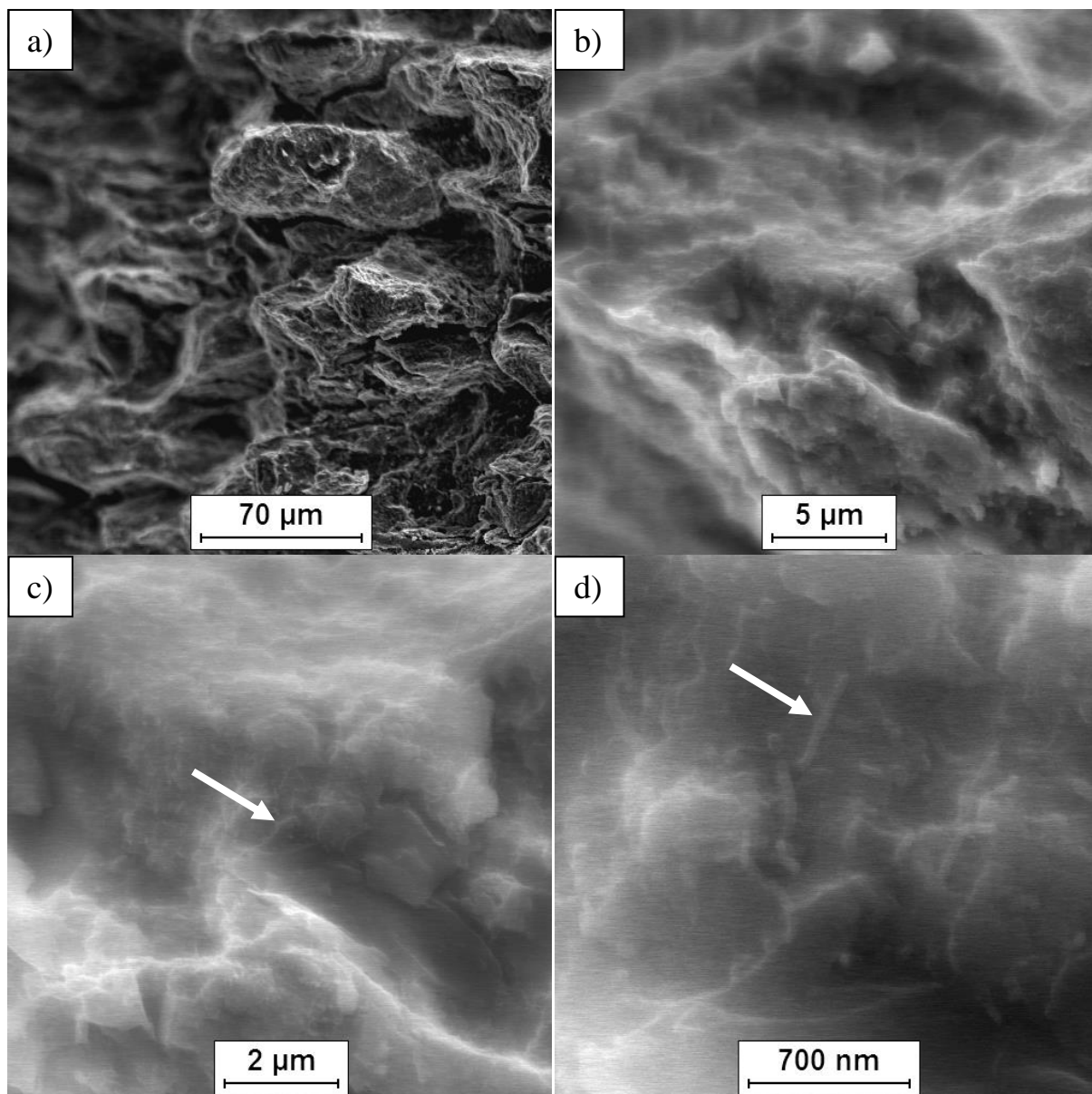
W celu określenia potencjalnego wpływu MWCNT na przewodnictwo cieplne otrzymane kompozyty poddano odpowiednim badaniom. Wyniki pomiarów przewodnictwa cieplnego w funkcji temperatury zamieszczono na rysunku 4.16. Charakter krzywych był podobny – przewodnictwo malało z temperaturą. Największe wartości uzyskał spiek referencyjny, chociaż obecność tlenku MgO na pierwotnych ziarnach magnezu spowodowała obniżenie wartości przewodnictwa w porównaniu z czystym magnezem (156 W/(m*K)). Wraz ze wzrostem udziału objętościowego zbrojenia wartość przewodnictwa cieplnego zmniejszyła się, co jest spowodowane znacznym wzrostem udziału fazy Mg $_2$ Si o mniejszej wartości przewodnictwa cieplnego, mimo rosnącego również udziału wielościennych nanorurek węglowych. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na tą właściwość będzie zmiana wielkości krystalitów.

Odrębnym czynnikiem jest brak możliwości orientacji rurek w metalowej matrycy spieku w kierunku najlepszym dla przewodzenia strumienia ciepła, gdzie nanorurki węglowe jako materiał anizotropowy charakteryzuje szczególnie duża przewodność cieplna wzdłuż osi

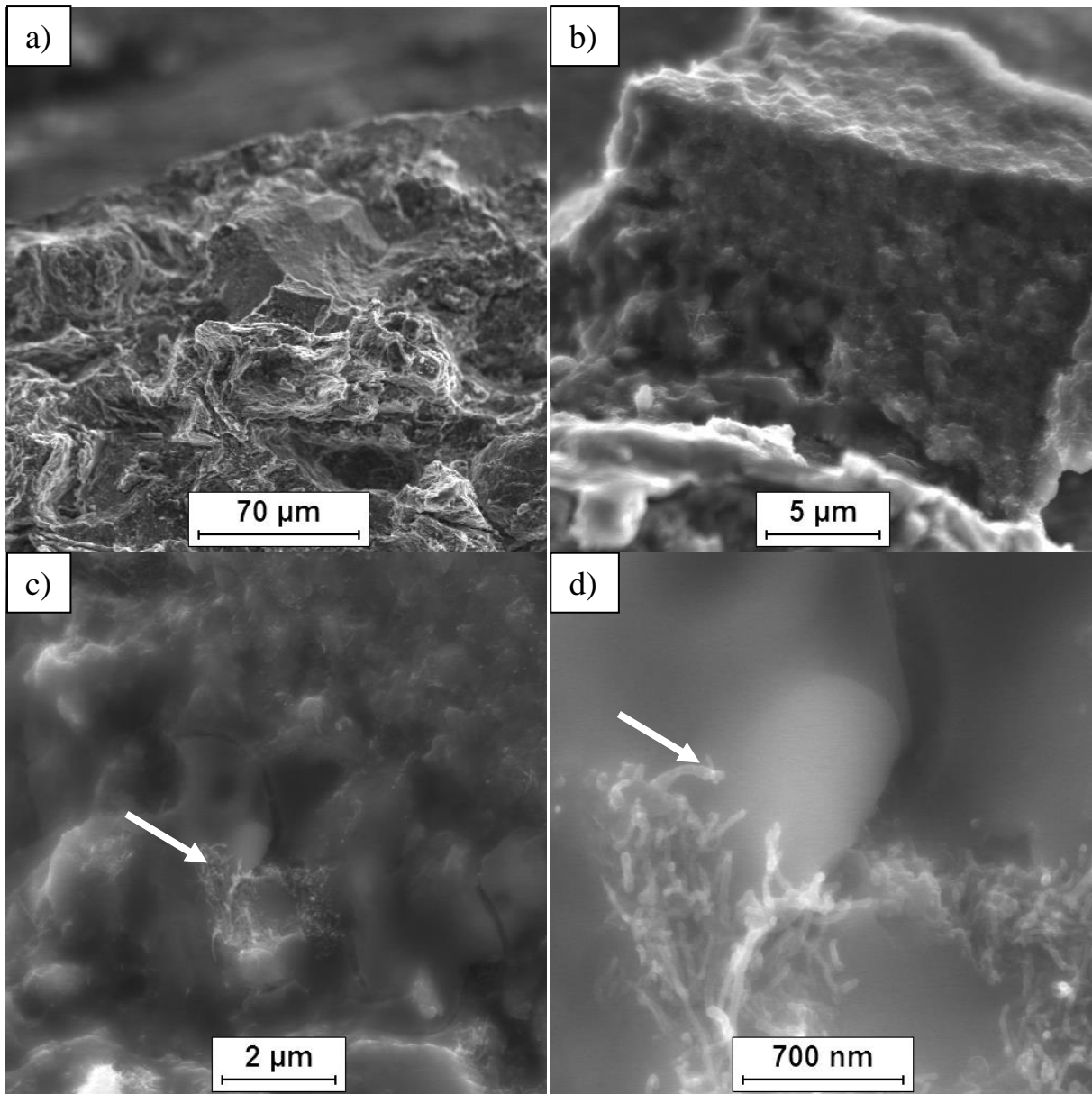


Rys. 4.16. Wykres zmian przewodnictwa cieplnego w funkcji temperatury spieku referencyjnego oraz spieków kompozytowych o rosnącym udziale nanokomponentów (n)Si i MWCNT w mieszaninie wyjściowej

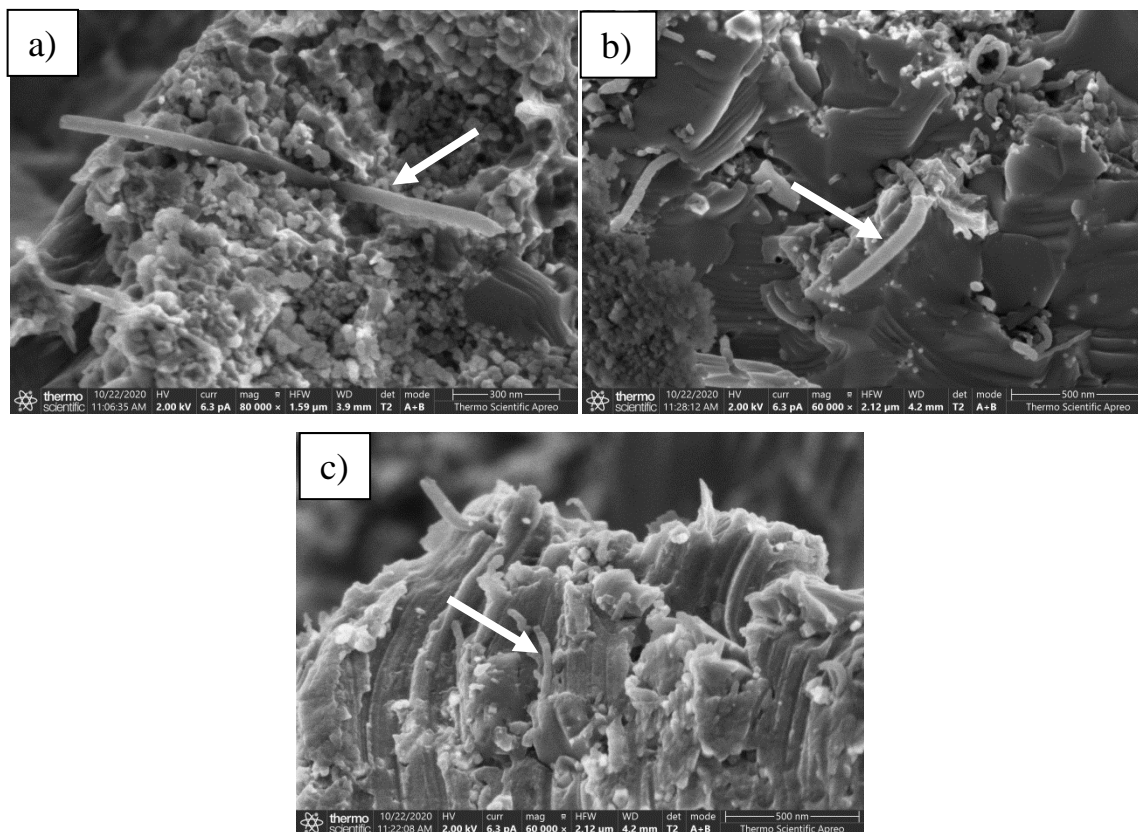
W celu scharakteryzowania zachowania MWCNT podczas dekohezji kompozytu przeprowadzono obserwacje SEM przełomów spieku Mg-1MWCNT2(n)Si oraz Mg-6(n)Si-3MWCNT (Rys. 4.17.-4.19). Przy mniejszych powiększeniach (Rys. 4.17.a i 4.18.a) w miejscu pęknięcia zaobserwowano wgłębienia o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów i kształcie zbliżonym do początkowych ziaren proszku magnezu. Na ich powierzchni widoczna była (Rys. 4.17.d , 4.18.d, 4.19.a) mieszanina bardzo drobnych faz, a także transkryształiczne pęknięcia o wielkości kilku mikrometrów. Taka morfologia sugeruje, że dekohezja kompozytu zachodziła w szkielecie i rozproszonych mikro ziarnach Mg_2Si , a nie przez pierwotne ziarna magnezu, które mają większą zdolność do odkształcenia plastycznego. Wykazały one również obecność różnie zorientowanych ksypisk MWCNT w szkielecie, który zawierał również submikronowe Mg_2Si i nanoziarniste Mg_2Si oraz MgO (Rys. 4.17. d i 4.18. d). W obu typach mikroobszarów (szkieletowym lub krzemkowym) MWCNT nie ulegały wtórnej aglomeracji. Ich obecność w postaci zdyspergowanej stwierdzono w wielofazowym szkielecie (Rys. 4.19.a), w mikroobszarach zawierających Mg_2Si , w mikrometrycznych cząstkach Mg_2Si (Rys 4.19.b) oraz osnowie $Mg\alpha$ (Rys 4.19.c).



Rys. 4.17. Mikrofotografie SEM przelomu spieku kompozytowego Mg-1MWCNT2(n)Si, strzałkami wskazano MWCNT



Rys. 4.18. Mikrofotografie SEM przełomu spieku kompozytowego Mg-3MWCNT6(n)Si, strzałkami wskazano MWCNT



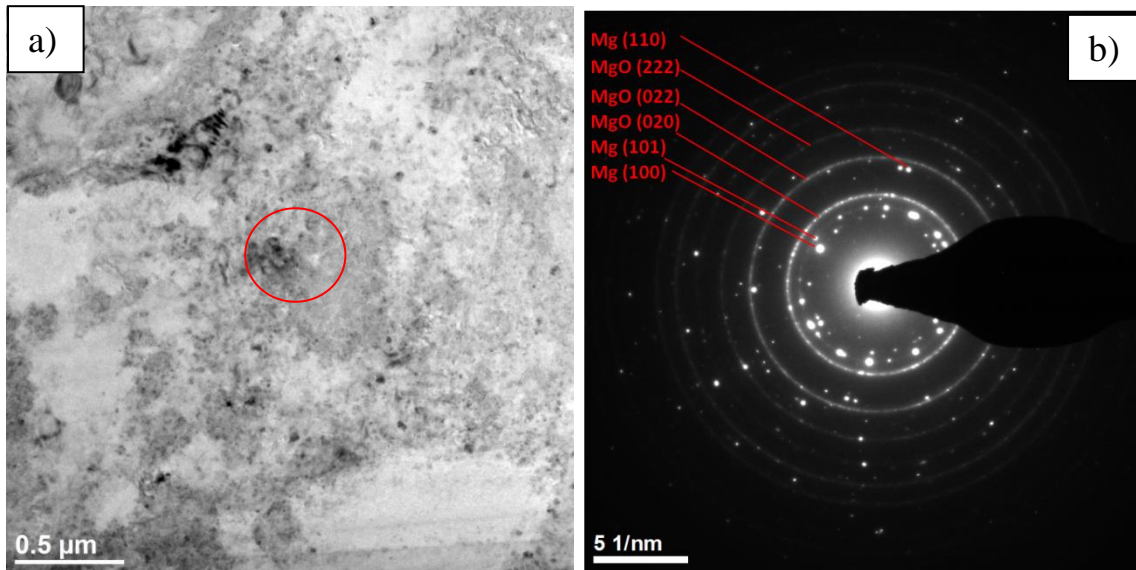
Rys. 4.19 Mikrofotografie SEM przełomu spieku kompozytowego Mg-3MWCNT6(n)Si: pojedyncza nanorurka węglowa na nanoziarnistym Mg_2Si a), MWCNT wbudowane w wydzielenia Mg_2Si b), MWCNT wbudowane w osnowę magnezową c). Strzałkami wskazano MWCNT

Z uwagi na to, że synteza fazy Mg_2Si w kompozycie przebiega bardzo dynamicznie, na co wskazywały wcześniej przedstawione obliczenia termodynamiczne i obserwacje urządzeń pomiarowych w prasie Degussa, przeprowadzono badanie TEM + SADP cienkich folii wykonanych metodą FIB. Jej głównym celem oprócz, charakterystyki mikrostruktury, było sprawdzenie czy nanorurki uległy reakcji z Si. Wybrane wyniki przedstawiono na rysunkach 4.20 – 4.23.

Potwierdzono obecność ziaren Mg, Mg_2Si , nanoziarnistego MgO i MWCNT. Nie stwierdzono obecności fazy SiC, co wskazuje na stabilność nanorurek w zastosowanych warunkach procesu.

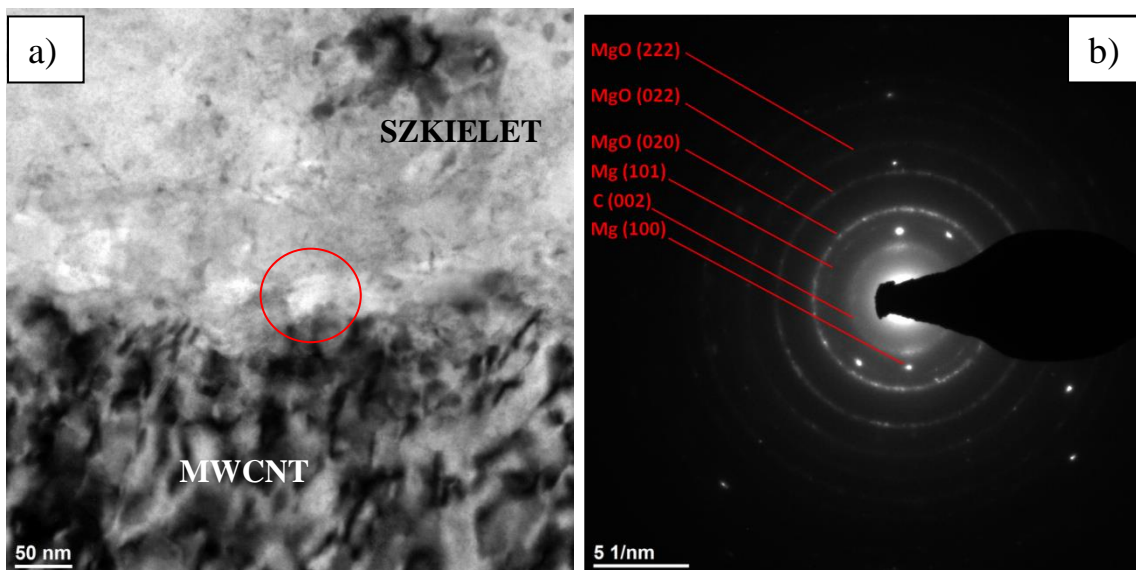
Na Rys. 4.20 zamieszczono dyfrakcję elektronową z obszaru szkieletu, która wskazuje na obecność Mg oraz MgO. Nie można również wykluczyć obecności Mg_2Si ze względu na pokrywające się odległości międzypłaszczyznowe Mg oraz Mg_2Si . Nie stwierdzono obecności MWCNT w tym miejscu, może być to spowodowane zbyt słabym rozpraszaniem węgla w porównaniu z pozostałymi fazami występującymi w mikroobszarze. Dyfrakcja

elektronowa nie wykazała obecności SiC będącego możliwym produktem reakcji pomiędzy (n)Si i MWCNT.



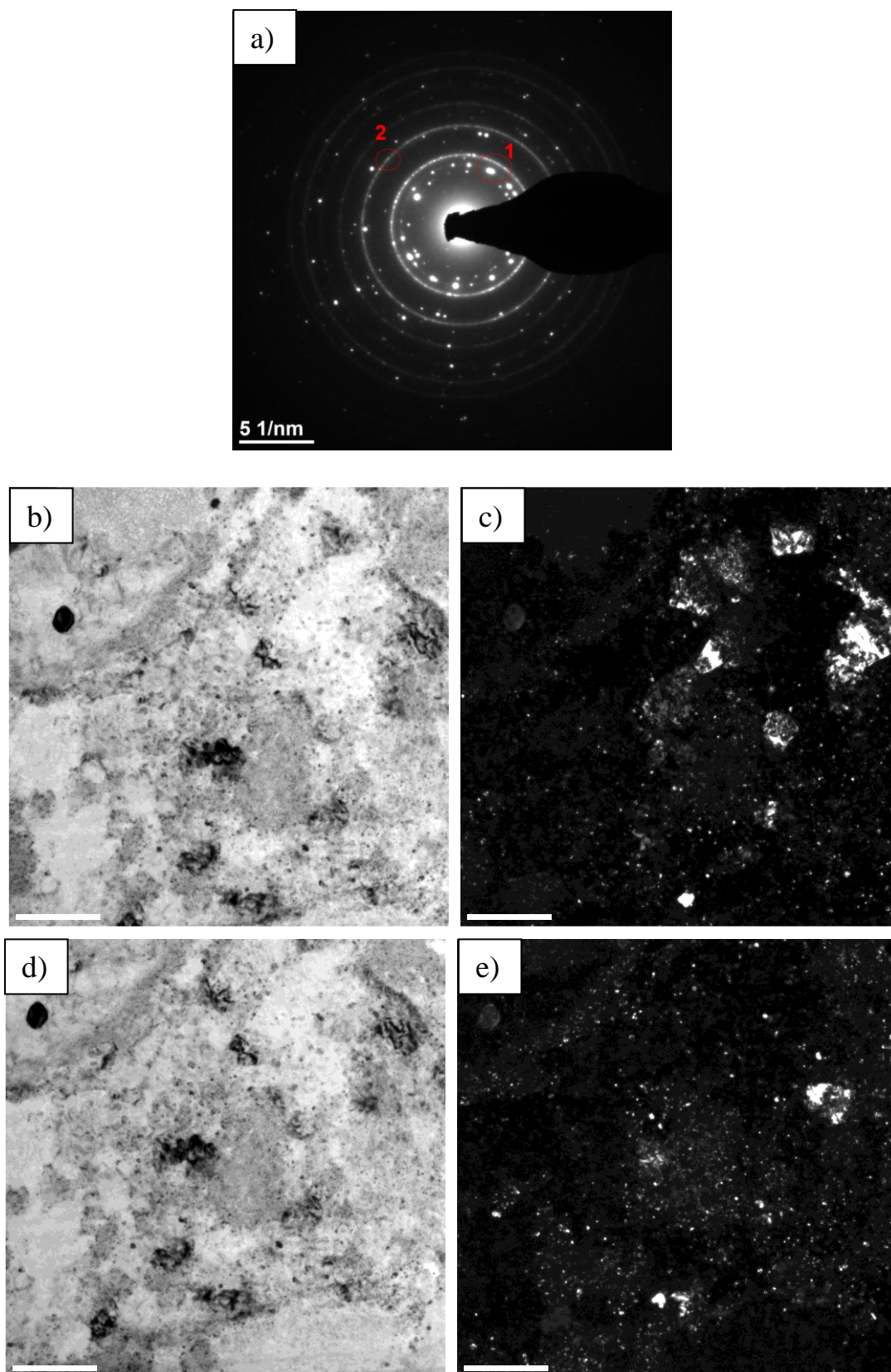
Rys. 4.20. Mikrofotografia TEM obszaru wielofazowego szkieletu w kompozycie Mg-3MWCNT6(n)Si a) oraz dyfrakcja elektronowa b)

Dyfrakcja elektronowa z innego obszaru szkieletu (Rys. 4.21.) ujawniła oprócz obecności Mg oraz MgO obecność MWCNT. Duże punktowe refleksy widoczne na dyfraktogramach świadczą o obecności Mg, natomiast okręgi o obecności fazy drobnokrystalicznej MgO.



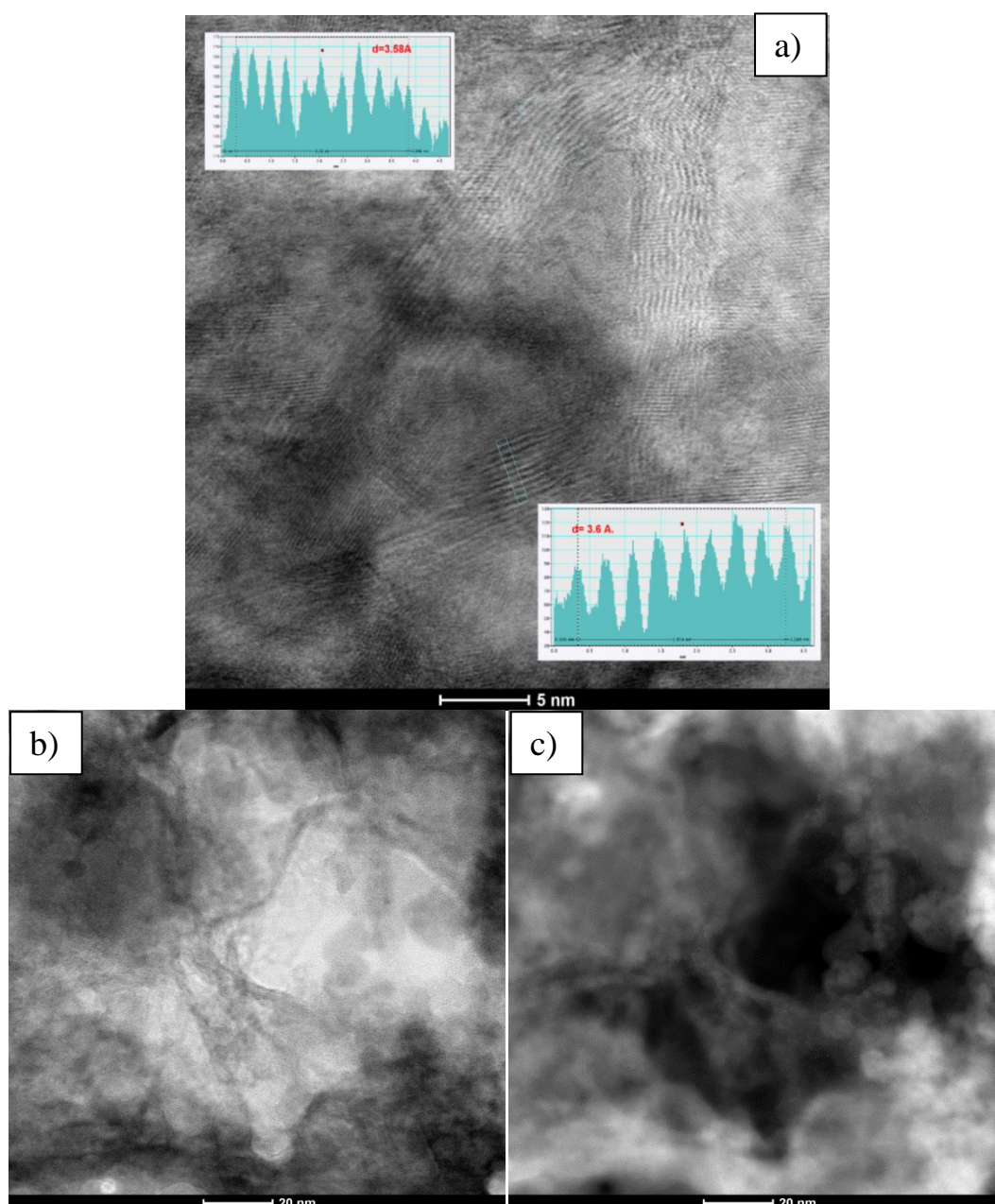
Rys. 4.21. Mikrofotografia TEM kompozytu Mg-3MWCNT6(n)Si, obszar bogaty w nanorurki węglowe a) oraz dyfrakcja elektronowa b)

Obszary widoczne na obrazach Rys. 4.22. b i c odpowiadają miejscu 1 zaznaczonemu na dyfraktogramie Rys. 4.22. a. Obserwowane w polu ciemnym jasne elementy struktury to duże cząstki Mg oraz rozdrobnione fragmenty MgO i w mniejszym stopniu drobne cząstki Mg. Obszary widoczne na obrazach Rys. 4.22. d i e odpowiadają miejscu 2 zaznaczonemu na dyfraktogramie Rys. 4.22. a. Obserwowane w polu ciemnym jasne elementy struktury to nanokrystaliczne cząstki MgO powstałe w wyniku fragmentacji warstwy tlenkowej na powierzchni proszku magnezu. Morfologia obserwowanych faz na obrazach z mikroskopii wysokorozdzielczej wskazuje na bardzo duże rozdrobnienie elementów struktury szkieletu wielofazowego. Rozdrobnienie i wymieszanie faz w wyniku reakcji SHS skutkowało powstaniem szkieletu będącego mieszaniną faz o nanokrystalicznej budowie i wydzieleniu Mg_2Si wraz z Mg.



Rys. 4.22. Dyfrakcja elektronowa kompozytu Mg-3MWCNT6(n)Si. Obszar szkieletu wielofazowego a) oraz mikrofotografie TEM z obszaru 1 pole jasne b), pole ciemne c) oraz obszaru 2 pole jasne d) i pole ciemne e)

Obserwacje mikrostruktury kompozytu Mg-3MWCNT6(n)Si potwierdzają obecność nanorurek węglowych w objętości kompozytu (Rys. 4.23. a-c). Wskazuje na to pomiar odległości międzypłaszczyznowych świadczy, że są to nanorurki węglowe, które nie uległy degradacji w wyniku procesu wytwarzania kompozytu Rys. 4.23. a). Na obrazach Rys. 4.23. b) oraz c) widoczne są mikroobszary szkieletu międzyfazowego bogate w wielościenne nanorurki węglowe o prawidłowej morfologii.



Rys. 4.23. Mikrofotografie STEM w polu jasnym z zaznaczonym pomiarem odległości między ścianami MWCNT a), High-angle annular dark-field HAADF b) oraz TEM w polu jasnym c)

4.2.3. Badania izolatu

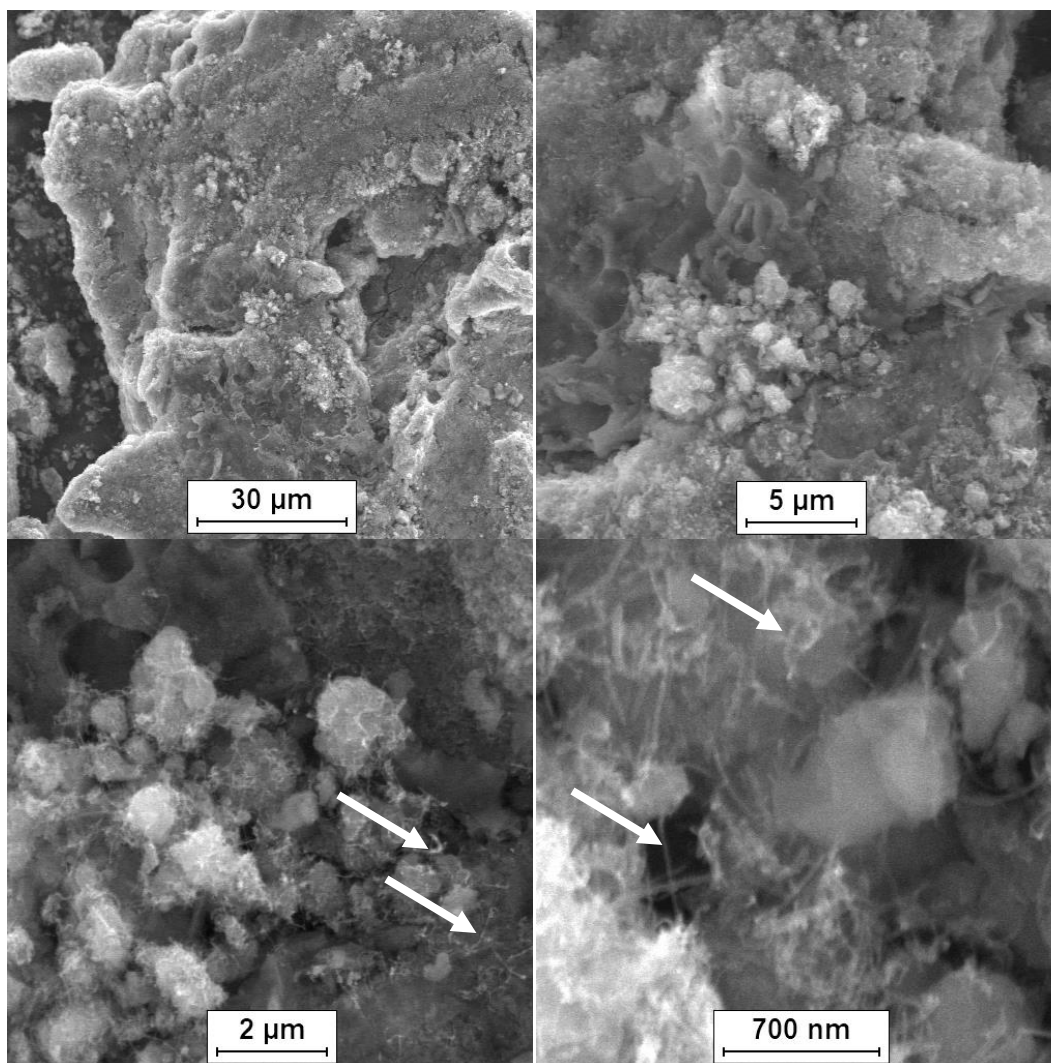
Ze względu na ograniczone możliwości obserwacji odpowiednio licznych MWCNT w kompozycie zawierającym 3% obj., wynikające z badania cienkich folii konieczne było przygotowanie izolatu. Pozwoliło to przeprowadzić pogłębienie badania potencjalnej degradacji wielościennych nanorurek węglowych w wyniku reakcji z krzemem zachodzącej podczas procesu konsolidacji mieszanin proszkowych.

Na podstawie obliczeń termodynamicznych ustalono, że degradacji w trakcie procedury otrzymywania izolatu oprócz matrycy ulegnie Mg_2Si (Tab. 4.8.), a wśród produktów reakcji mogą wystąpić: SiO_2 , $Mg(ClO_4)_2$, $MgCO_3$ oraz wodór. Ponadto istnieje możliwość degradacji wielościennych nanorurek węglowych w wyniku reakcji z kwasem chlorowym (VII). Kwas octowy nie będzie powodował uszkodzenia MWCNT.

Tab. 4.8. Energia swobodna Gibbsa wybranych reakcji w trakcie zastosowanej procedury otrzymywania izolatu z kompozytu Mg-3MWCNT6(n)Si w zakresie temperatury 20-100°C

Reakcja	Energia swobodna Gibbsa ΔG , [kJ]				
	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
$Mg_2Si + 4HClO_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2Mg(ClO_4)_2 + 4H_2$	-896,66	-897,81	-899,36	-901,29	-903,57
$Mg_2Si + CH_3COOH + 6H_2O \rightarrow SiO_2 + 2MgCO_3 + 8H_2$	-958,55	-962,601	-965,96	-968,67	-970,86
$C + 3CH_3COOH \rightarrow 3CO_2 + 4CH_3$	605,34	587,86	570,49	553,24	536,14
$2C + HClO_4 \rightarrow 2CO_2 + HCl$	-906,18	-911,18	-916,41	-921,85	-927,48

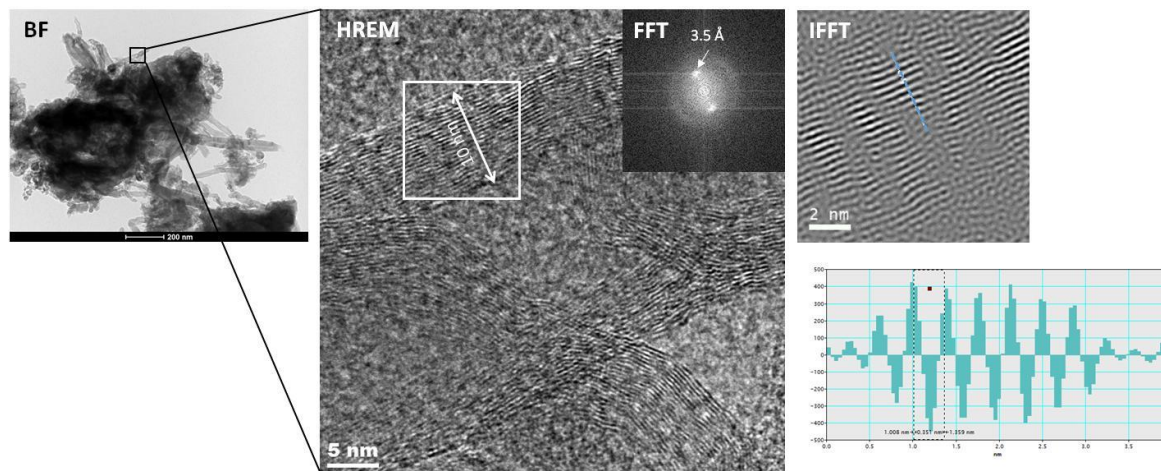
Uzyskany izolat poddano badaniu SEM, TEM oraz XRD. Mikrofotografie SEM ujawniły aglomeraty zawierające nanorurki węglowe oraz pozostałe produkty reakcji materiału kompozytowego z odczynnikami (Rys. 4.24.). Kwas chlorowy (VII) zastosowany do otrzymania izolatu nie spowodował degradacji wielościennych nanorurek węglowych identyfikowalnych na obrazach SE, co można przypisać jego relatywnie małemu stężeniu.



Rys. 4.24. Mikrofotografie SEM izolatu otrzymanego z kompozytu Mg-3MWCNT6(n)Si, strzałkami wskazano MWCNT

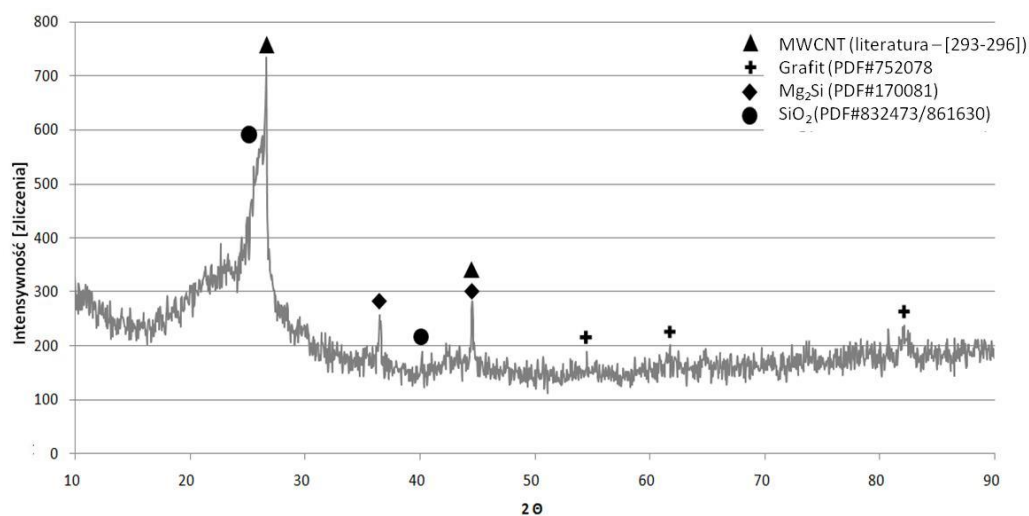
Badania izolatu metodą mikroskopii wysokorozdzielczej wykazały, że jest on aglomeratem nanorurek i produktów reakcji kwasów z pozostałymi składnikami kompozytu (Rys. 4.25.). Wysokorozdzielczy obraz HREM nanorurki węglowej pozwala na zmierzenie jej wymiarów - średnica 25 nm i grubości ścianki 10 nm. Transformata Fouriera (FFT) z zaznaczonego obszaru przedstawia jeden rozmyty pierścień odpowiadający odległościom międzypłaszczyznowym $d_{hkl} = 3,49 \text{ \AA}$, co jest bliskie teoretycznej odległości dla płaszczyzn (002) grafitu równej $3,354 \text{ \AA}$. Na obrazie odwrotnej transformaty Fouriera (IFFT) widać błędy w strukturze nanorurek (nieciągłości). Takie zdefektowanie struktury MWCNT mogło powstać zarówno u producenta – w trakcie wytwarzania, podczas zastosowanych procesów technologicznych – sonifikacja i spiekanie reaktywne, w wyniku oddziaływania wiązki

elektronów podczas obserwacji mikroskopowych a także oddziaływania użytych kwasów do otrzymania izolatu.



Rys. 4.25. Mikrofotografie aglomeratu wielościennych nanorurek węglowych w izolacie z kompozytu Mg-3MWCNT6(n)Si (STEM), pojedynczej nanorurki węglowej (HREM), transformata Fouriera oraz odwrotna transformata Fouriera z zaznaczonego obszaru.

Charakterystyka składu fazowego izolatu metodą XRD (Rys. 4.26.) wykazała obecność MWCNT oraz Mg_2Si , $Mg\alpha$ i SiO_2 . Krzemionka jest produktem reakcji Mg_2Si z kwasami użytymi do przygotowania izolatu, i jej obecność wskazały obliczenia energii Gibbsa (Tab. 4.8.). Istotny był brak w izolacie SiC, choć tworzenie tej fazy podczas spiekania z punktu widzenia danych termodynamicznych nie jest wykluczona. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że *proces SHS nie spowodował transformacji wielościennych nanorurek węglowych w SiC.*



Rys. 4.26 Dyfraktogram rentgenowski izolatu uzyskanego z kompozytu Mg-3MWCNT6(n)Si

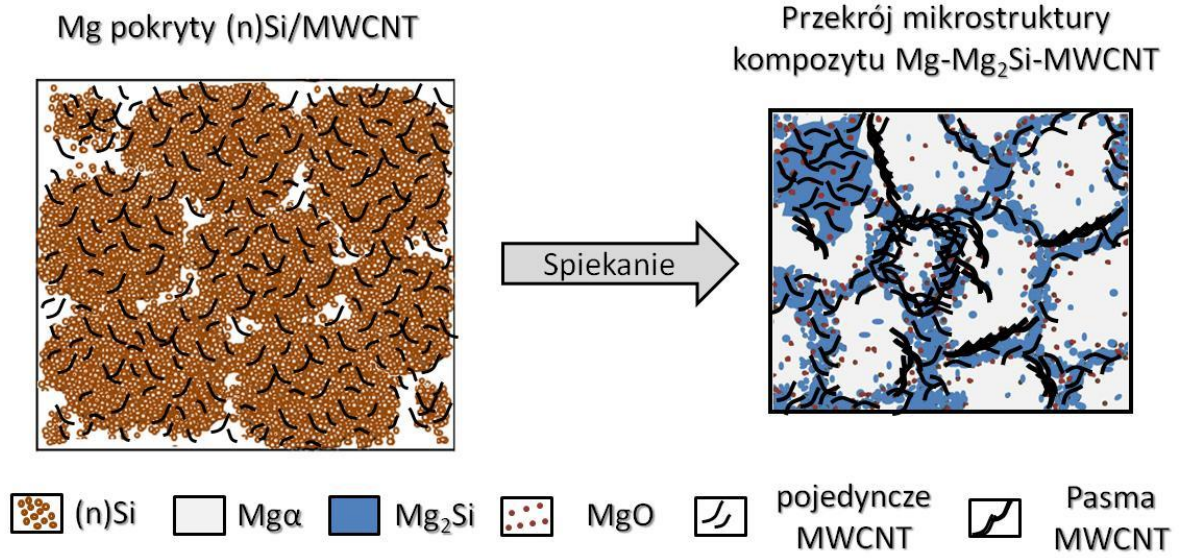
4.2.4. *Model strukturalny deglomeracji MWCNT z udziałem reakcji samorozwijającej syntezy SHS.*

Analiza zjawisk zachodzących podczas wytwarzania uporządkowanych mieszanin proszku mikroziarnistego z MWCNT i reaktywnym proszkiem (n)Si oraz podczas wytwarzania z nich spieków kompozytowych pozwoliła przedstawić uogólniony opis zachowania się nanorurek.

Deglomeracja ultradźwiękowa nanokomponentów w procesie mieszania i osadzania na mikrometrycznym proszku magnezu przyniosła pozytywne efekty. Nastąpiła kontrolowana aglomeracja wtórna polegająca na osadzeniu mieszaniny (n)Si/MWCNT na mikroziarnistym proszku magnezu. Założono, że taka morfologia mieszaniny zapewni deglomerację nanokomponentu węglowego poprzez gwałtowną reakcję SHS pomiędzy Mg i (n)Si. Pełne rozproszenie MWCNT w osnowie Mg dla badanych udziałów objętościowych nanokomponentów nie nastąpiło. Deglomeracja w wyniku SHS miała głównie charakter lokalny w obrębie powstałego w wyniku reakcji wielofazowego szkieletu Mg_2Si -MgO-MWCNT-Mg. Pojedyncze nanorurki lub ich niewielkie skupiska pojawiły się w ziarnach fazy Mg_2Si i osnowie Mg α . Świadczy to o tym, że dynamika reakcji SHS sprzyja ich przemieszczaniu się czyli deglomeracji, ale warunki procesu – temperatura i ciśnienie prasowania oraz skład mieszanin wymagają dalszych prac.

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów opracowano model strukturalny (Rys. 4.27.). Pokazuje on transformację mikrostruktury mieszaniny proszku mikroziarnistego Mg z nanokomponentami (n)Si i MWCNT, w której tworzą one powłokę na cząstkach Mg oraz drobne aglomeraty (n)Si-MWCNT, w spieku kompozytowym.

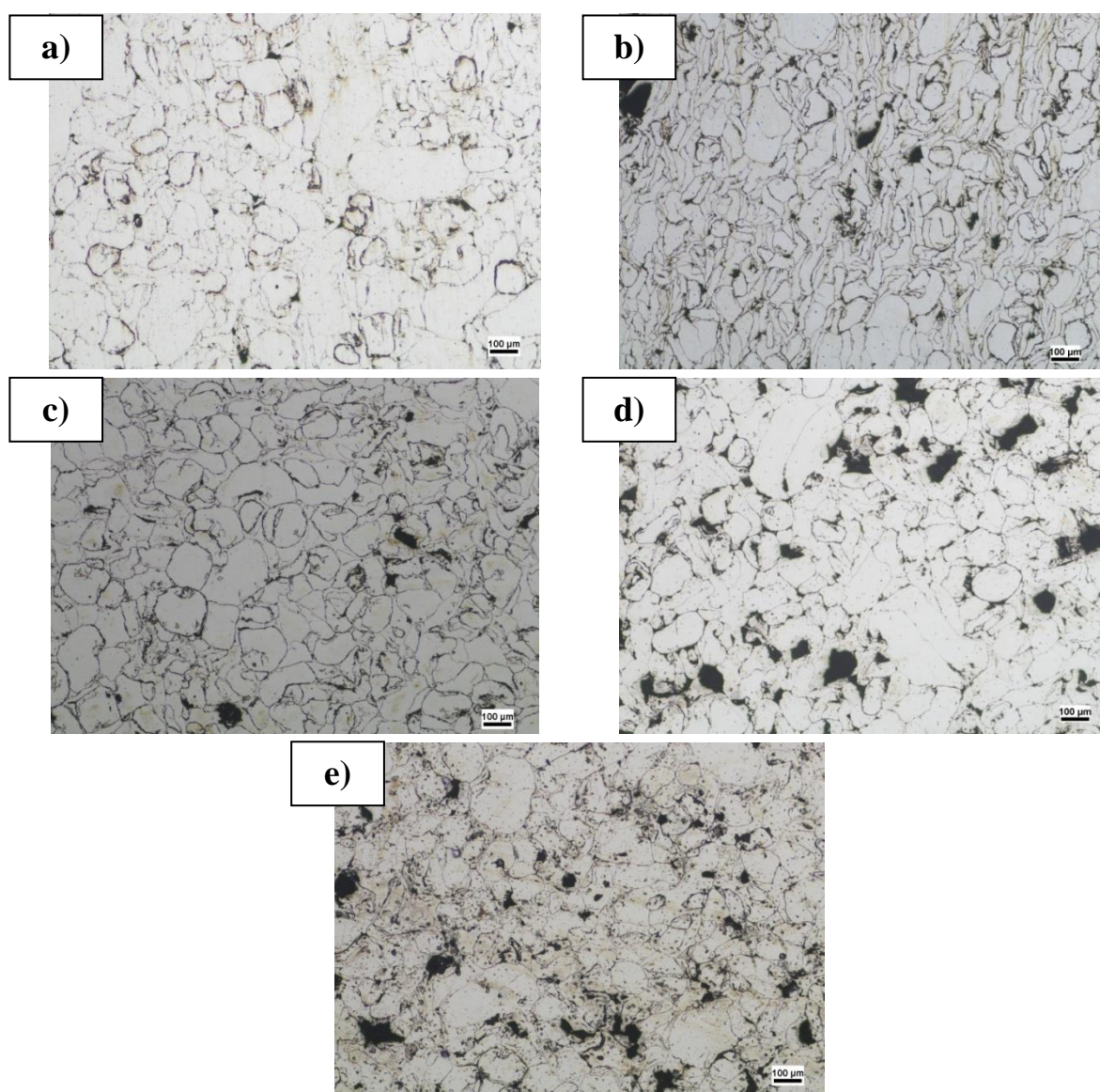
Efektem tej transformacji jest kompozyt typu IPC, w którym powstał szkielet Mg_2Si -MgO-MWCNT-Mg w magnezowej matrycy z pojedynczymi cząstkami MgO, Mg_2Si -MWCNT oraz MWCNT. Oznacza to, że MWCNT występują w szkielecie, cząstkach krzemku i w magnezie.



Rys. 4.27. Model strukturalny deglomeracji wtórnej MWCNT z udziałem reakcji samorozwijającej syntezy SHS zachodzącej podczas spiekania uporządkowanej mieszaniny proszków Mg-(n)Si-MWCNT.

4.3. Charakterystyka prętów kompozytowych Mg/MWCNT wyciskanych metodą KOBO

Obrazy LM mikrostruktur spieków będących materiałem wsadowym do procesu wyciskania metodą KOBO przedstawiono na Rys. 4.28. Widoczne są pierwotne ziarna proszku magnezu otoczone rozdrobnionym w wyniku prasowania i spiekania tlenkiem MgO oraz skupiska MWCNT (w spiekach kompozytowych). Pierwotne ziarna magnezu (Rys. 4.28. b-e) pokryte podczas bonifikacji przez MWCNT charakteryzują się wyraźniejszymi granicami w porównaniu ze spiekem bez dodatku MWCNT (Rys. 4.28. a). Wraz ze zwiększającym się udziałem objętościowym MWCNT zwiększa się również ilość wtórnych aglomeratów, które widoczne są jako czarne nieregularne elementy struktury (Rys. 4.28. b-e).



Rys. 4.28. Obrazy LM mikrostruktury spieków: a) Mg(S), b) Mg-0,25MWCNT, c) Mg-0,5MWCNT, d) Mg-0,75MWCNT, e) Mg-1MWCNT.

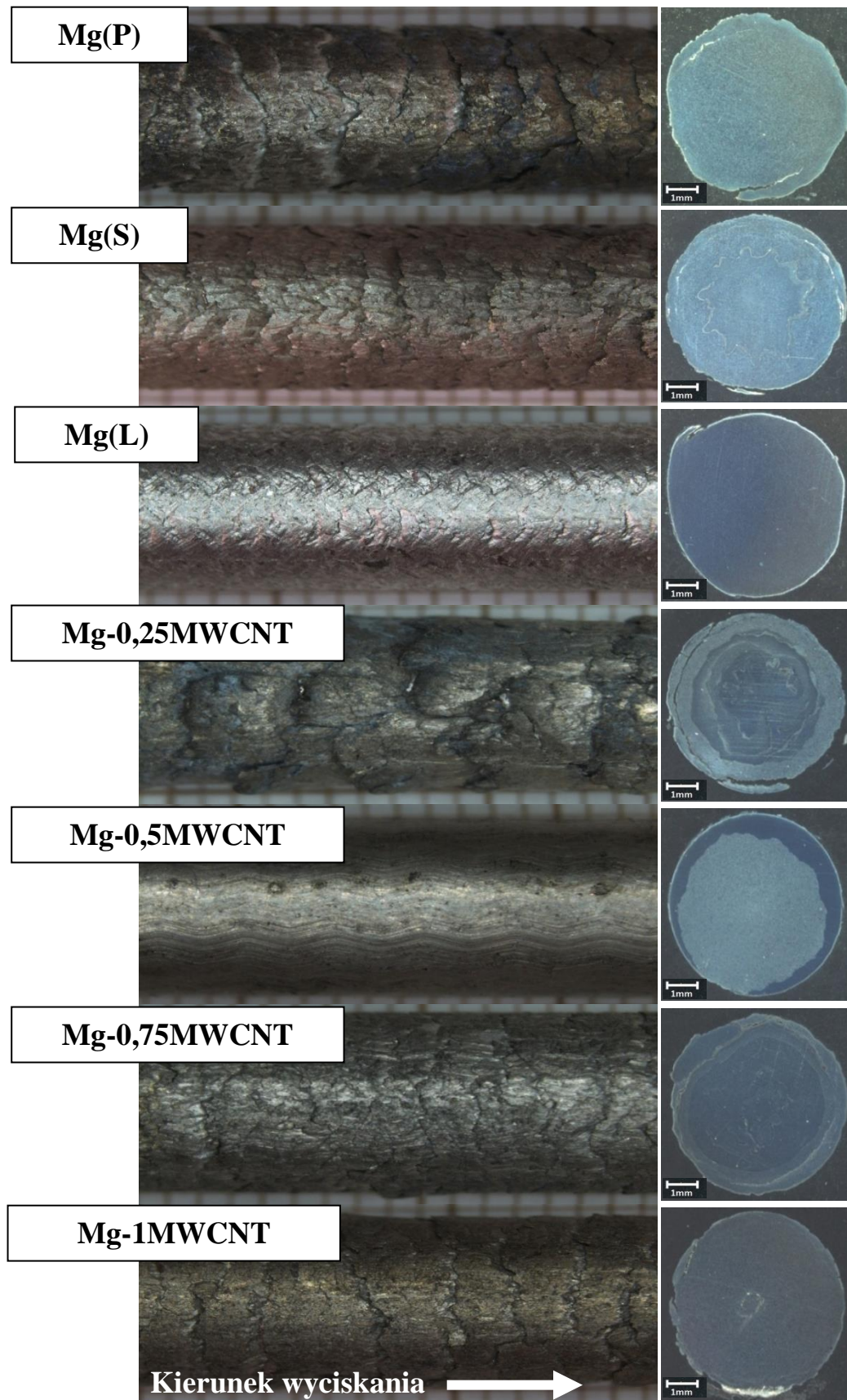
4.3.1. *Charakterystyka mikrostruktury i właściwości prętów kompozytowych*

Makrostrukturę powierzchni prętów uzyskanych metodą KOBO oraz przekrojów poprzecznych polerowanych i nietrawionych przedstawiono na Rys. 4.29. Na powierzchniach prętów wyciśniętych z proszku oraz ze spiekanych materiałów utworzyły się regularne łuski, zorientowane zgodnie z kierunkiem wyciskania. Efekt ten dotyczył zarówno prętów wyciskanych bez wstępnego nagrzewania wsadu jak i podgrzanych do 150°C, wyjątek stanowił pręt Mg-0,5MWCNT, każda z prasówek wyciśnięta bez wstępnego nagrzewania charakteryzuje się występowaniem łusek (Rys. 4.29.).

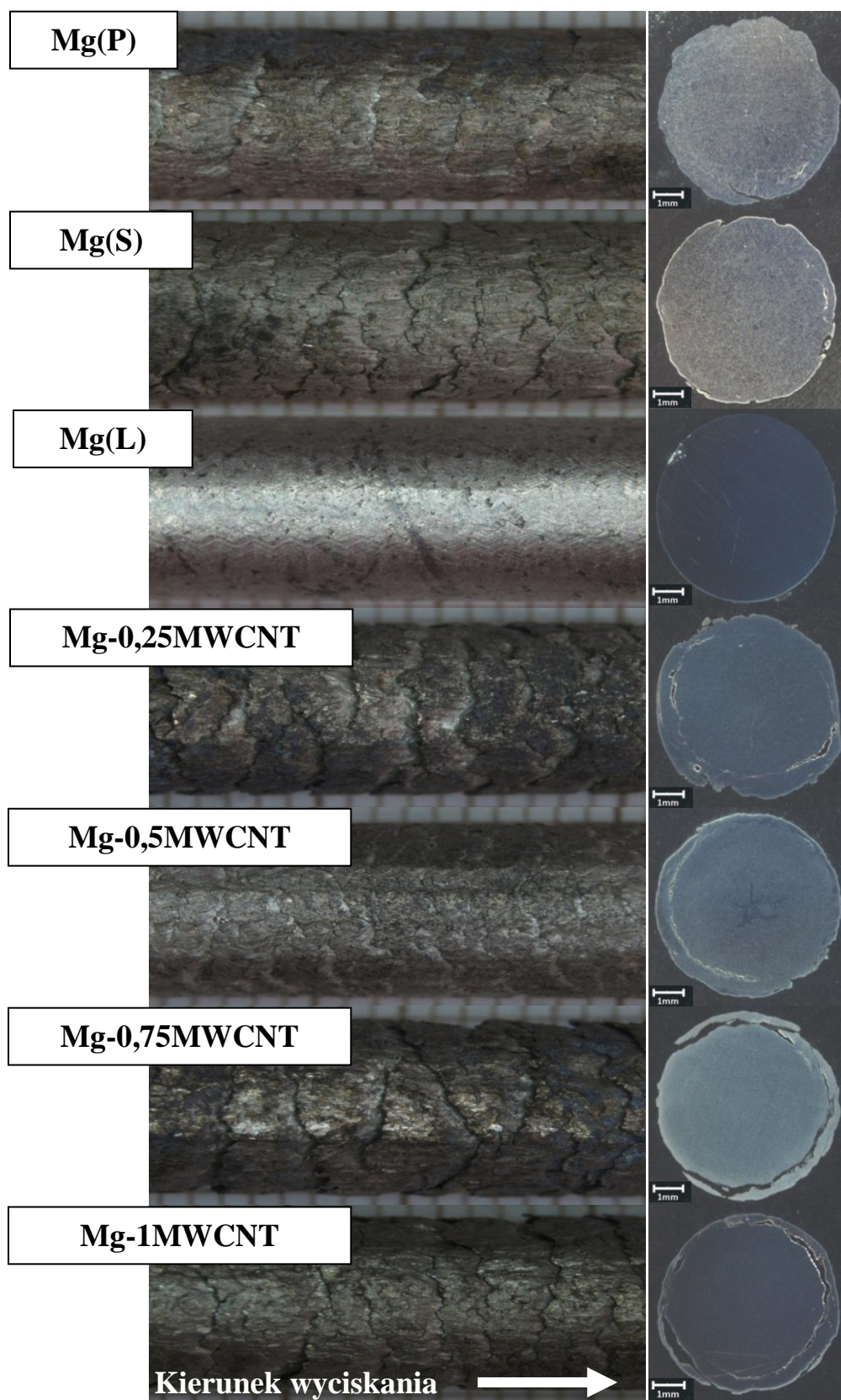
Pręty wyciśnięte z magnezu litego nie posiadały łuski na powierzchni, zaobserwowano jedynie regularny relief w postaci przecinających się linii zorientowanych pod kątem 45° do kierunku wyciskania. Ponadto na powierzchni kompozytu Mg-0,5MWCNT wyciskanego bez wstępnego nagrzewania można wskazać regularne zygzakowate linie. Są one nazywane morą i są cechą charakterystyczną materiałów metalowych odkształcanych metodą KOBO, jest związane z rewersyjnym skręcaniem matrycy.

Łuski na prętach są zróżnicowane, największe zaobserwowano dla materiałów Mg-0,25MWCNT, Mg-0,75MWCNT oraz proszku magnezu, które były wyciskane bez podgrzewania. Na obwodzie przekrojów poprzecznych również można zaobserwować tworzące się łuski, jak i charakterystyczne dla prętów wytworzonych z materiału spiekane obszary segregacji tlenku magnezu oraz wielościennych nanorurek węglowych. Zjawisko segregacji występujące w prętach uzyskanych ze spieków powoduje powstawanie stref zubożonych oraz wzbogaconych w MgO oraz MWCNT w przypadku materiałów zbrojonych wielościennymi nanorurkami węglowymi. Strefy te można podzielić na zewnętrzną i środkową, dodatkowo pomiędzy nimi występuje strefa pośrednia lub granica ze zakumulowanego MgO i MWCNT.

Pręty wyciśnięte w podwyższonej temperaturze (Rys. 4.30.) również charakteryzują się obecnością łuski na powierzchni, za wyjątkiem pręta wyciśniętego z lanego magnezu. Podobnie jak w przypadku prętów Mg-0,25MWCNT i Mg-0,75MWCNT zaobserwowano największą łuskę. Na obwodzie przekrojów poprzecznych prętów wyciśniętych w podwyższonej temperaturze również można zaobserwować tworzącą się łuskę, jednak w tym przypadku nie występują strefy świadczące o segregacji. Struktura materiału na poziomie makroskopowym jest pozbawiona widocznych stref w porównaniu do materiału wyciskanego w temperaturze pokojowej.



Rys. 4.29. Makrofotografie powierzchni i przekrojów poprzecznych prętów magnezowych wyciskanych metodą KOBO bez podgrzania wsadu



Rys. 4.30 Makrofotografie powierzchni i przekrojów poprzecznych prętów magnezowych wyciskanych metodą KOBO w podwyższonej temperaturze (wsad i pojemnik prasy wstępnie nagrzewane do 150°C)

Wyniki pomiarów porowatości otwartej materiałów wsadowych i prętów przedstawione w Tab. 4.9. są zgodne z obserwacjami makroskopowymi. W stanie wyjściowym lity magnez charakteryzuje się najniższą porowatością. Największy wzrost wystąpił w spiekach o największym udziale MWCNT - Mg-0,75MWCNT oraz Mg-1MWCNT.

Proces wyciskania metodą KOBO w temperaturze pokojowej jak i w podwyższonej spowodował zmniejszenie porowatości wszystkich materiałów i efekt ten był większy po wyciskaniu w temperaturze 150°C, dzięki zwiększeniu plastyczności w trakcie wyciskania. W przypadku prętów gdzie łuski były dłuższe i głębsze porowatość otwarta była największa. Dodatkowo należy wspomnieć, że wyciskanie KOBO zagęszczonego proszku dało porowatość mniejszą niż w przypadku próbki spiekanej przed wyciskaniem (Tab. 4.10.). Najmniejsze wartości porowatości otwartej spośród materiałów kompozytowych zmierzono dla próbki z udziałem objętościowym 0,5% MWCNT, zarówno w temperaturze pokojowej jak i 150°C.

Efekt tworzenia się łuski na powierzchniach prętów oraz różnice w porowatości można wytłumaczyć: a) tarciami pomiędzy matrycą KOBO a magnezem wzbogaconym w MWCNT; b) oddziaływaniem pomiędzy pojedynczymi ziarnami proszku pokrytymi warstwą MgO; c) dużym stopniem odkształcenia $\lambda=25$; d) efektami cieplnymi generowanymi wskutek odkształcenia.

Tab. 4.9. Wyniki pomiarów porowatości otwartej metodą Archimedesza materiałów w stanie wyjściowym oraz prętów wytworzonych metodą KOBO

Porowatość otwarta, %			
Material	Stan wyjściowy	Po wyciskaniu metodą KOBO	
		20°C	150°C
Mg(L)	1,03	0,89	0,67
Mg(P)	-	4,12	3,49
Mg(S)	5,18	3,92	3,25
Mg-0,25MWCNT	5,40	4,01	3,52
Mg-0,5MWCNT	4,48	3,59	3,09
Mg-0,75MWCNT	6,36	4,64	3,33
Mg-1MWCNT	5,85	5,50	4,15

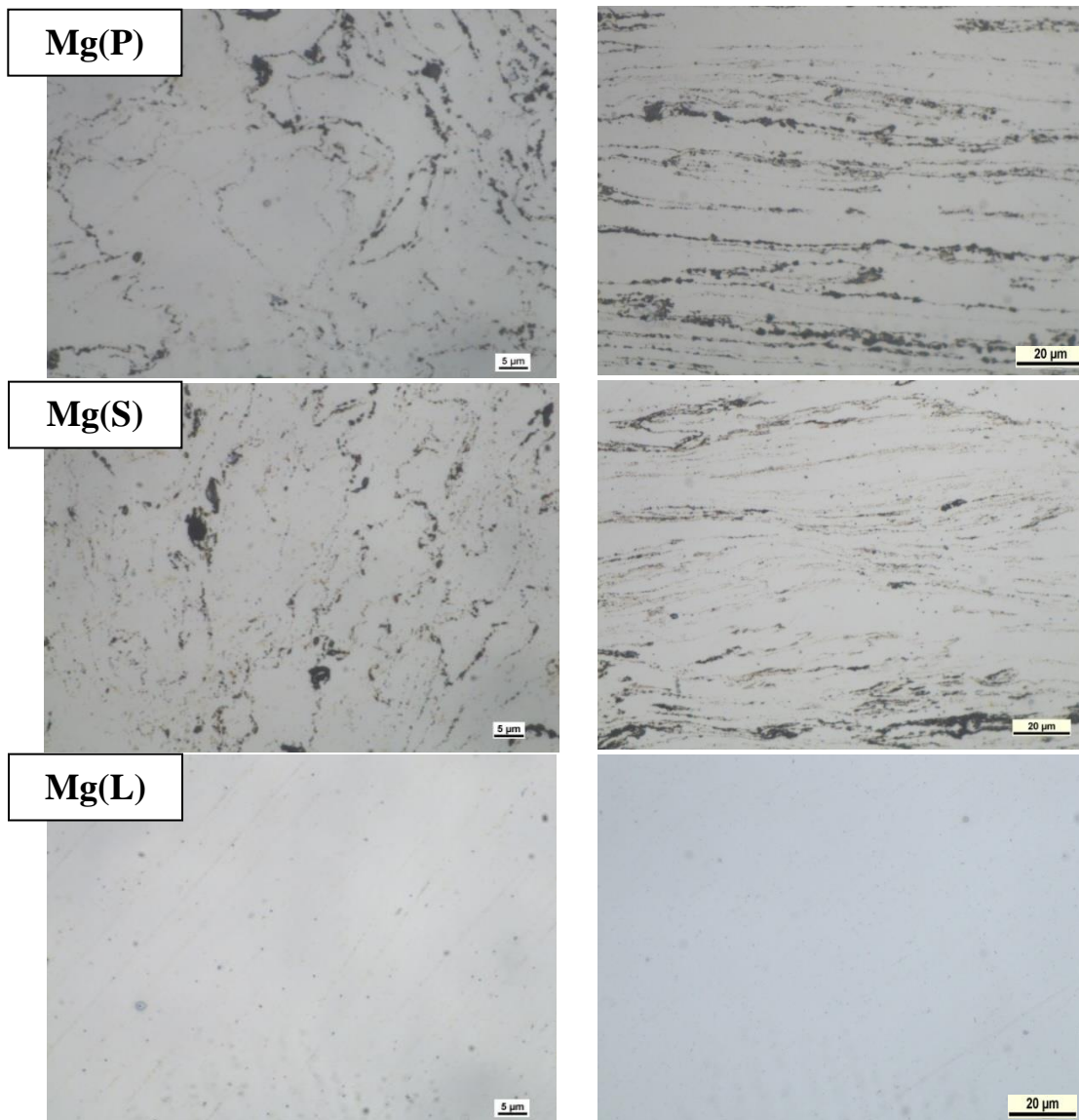
Pręty wyciskane bez wstępnego podgrzania

Obserwacje mikrostruktury (Rys. 4.31.-4.38.) wykazały, że za wyjątkiem Mg-0,5MWCNT każdy z prętów wyciśniętych ze spiekane go materiału charakteryzuje się występowaniem stref, w których doszło do segregacji MgO i MWCNT. W zależności od materiału strefy te składają się z rozdrobnionego tlenku MgO i MWCNT w osnowie Mg, zakumulowanego MgO i MWCNT w osnowie Mg lub materiału składającego się z samej osnowy.

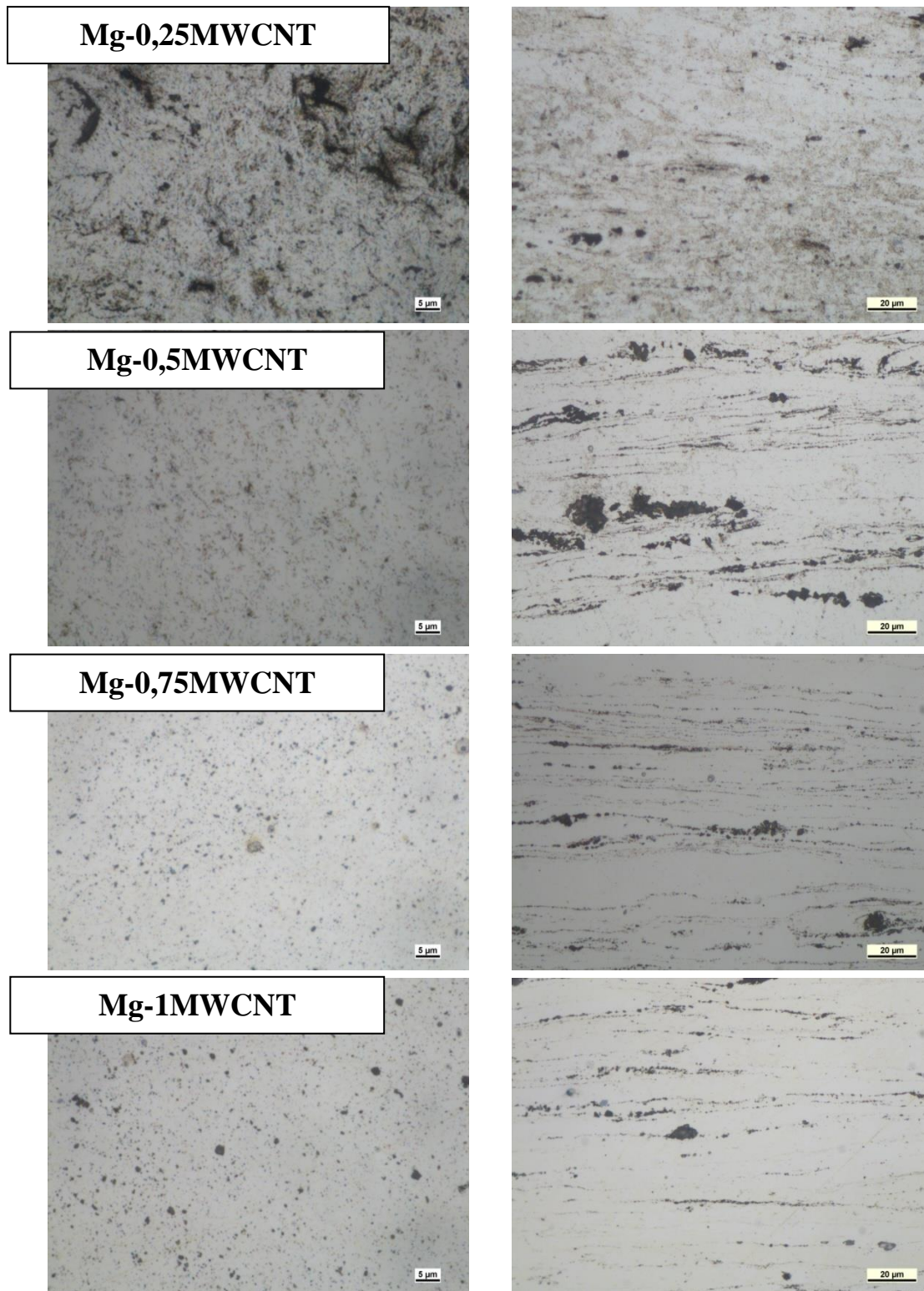
W przypadku materiału uzyskanego ze sprasowanego proszku Mg występuje jedynie zarys łuski przy krawędzi przekroju pręta (Rys. 4.31.a). Nie występują natomiast strefy w których doszło do segregacji, materiał wykazuje większą jednorodność w porównaniu do prętów powstałych ze spieków. Na powierzchni pręta wyciskanego metodą KOBO z litego magnezu nie występuje łuska, a jego struktura jest pozbawiona dodatkowych faz MgO i MWCNT.

Na przekrojach wzdłużnych prętów uzyskanych z materiałów proszkowych występuje struktura składająca się z osnowy magnezowej oraz widocznych pasm MgO będącego pozostałością po tlenkowej otoczce na powierzchni ziaren proszku magnezu (Rys. 4.31.). Dotyczy to każdego pręta wytworzonego z materiału spiekane go oraz z zagęszczone go proszku Mg. Widoczne w mikrostrukturze materiałów spiekanych czarne elementy będące miejscami lokowania się MWCNT (Rys. 4.28. b-e) nie występują w mikrostrukturze wyciśniętych prętów. Nanokomponent zlokalizował się w obszarze pasm tlenkowych lub w materiale osnowy.

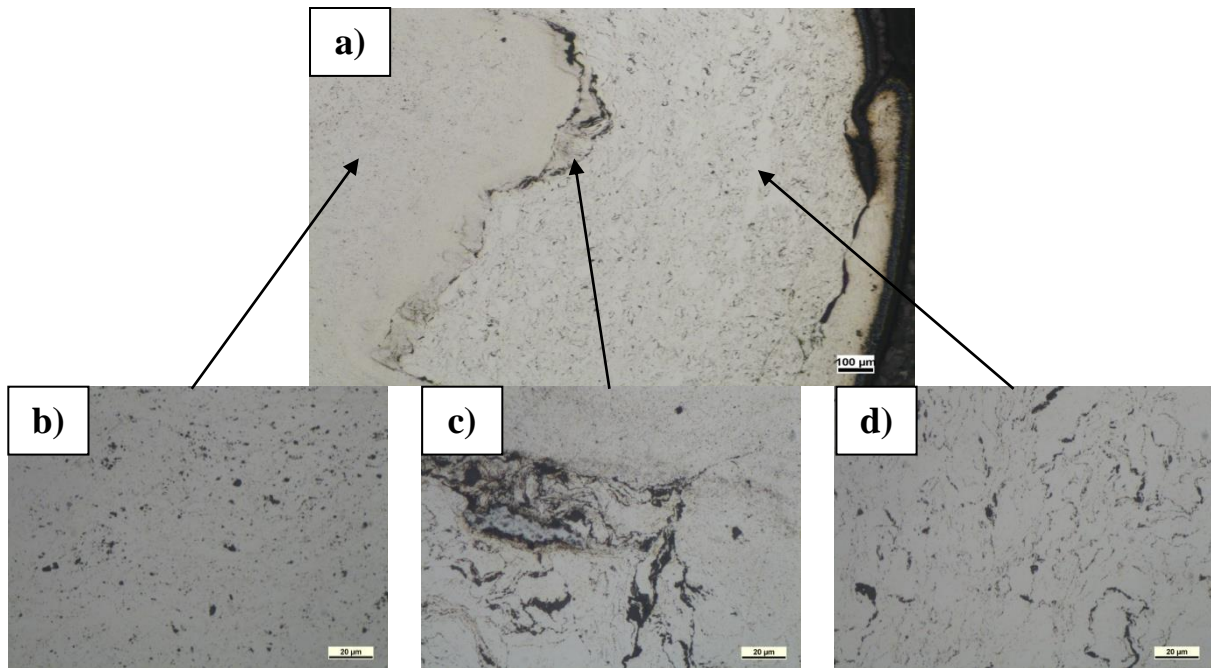
Na przekrojach poprzecznych mikrostruktura różni się w zależności od rodzaju spieku i obserwowanej strefy. Widoczne są wyraźne granice pomiędzy występującymi w prętach strefami, które różnią się ilością MgO oraz jego rozdrobnieniem. W przypadku prętów otrzymanych ze spieku Mg bez dodatku MWCNT (Rys. 4.32.) oraz Mg-0,25MWCNT (Rys. 4.33.) i Mg-1MWCNT (Rys. 4.36.) granicą stref jest zakumulowany odpowiednio MgO i MgO wraz z wielościennymi nanorurkami węglowymi. Rozgraniczają one strefę zewnętrzną i wewnętrzną. Podobna jest mikrostruktura pręta Mg-0,75MWCNT (Rys. 4.37.), jednak tam nie występuje rozgraniczenie pomiędzy strefami ze zakumulowanego MgO, lecz dodatkowa strefa pośrednia. Znaczna różnica występuje w przypadku materiału Mg(S) + 0,5%MWCNT (Rys. 4.36.), gdzie obserwowano tendencję odwrotną do pozostałych prętów. Strefa zewnętrzna charakteryzuje się znikomą obecnością MgO oraz MWCNT, natomiast strefa wewnętrzna obecnością sieci mieszaniny MgO-MWCNT.



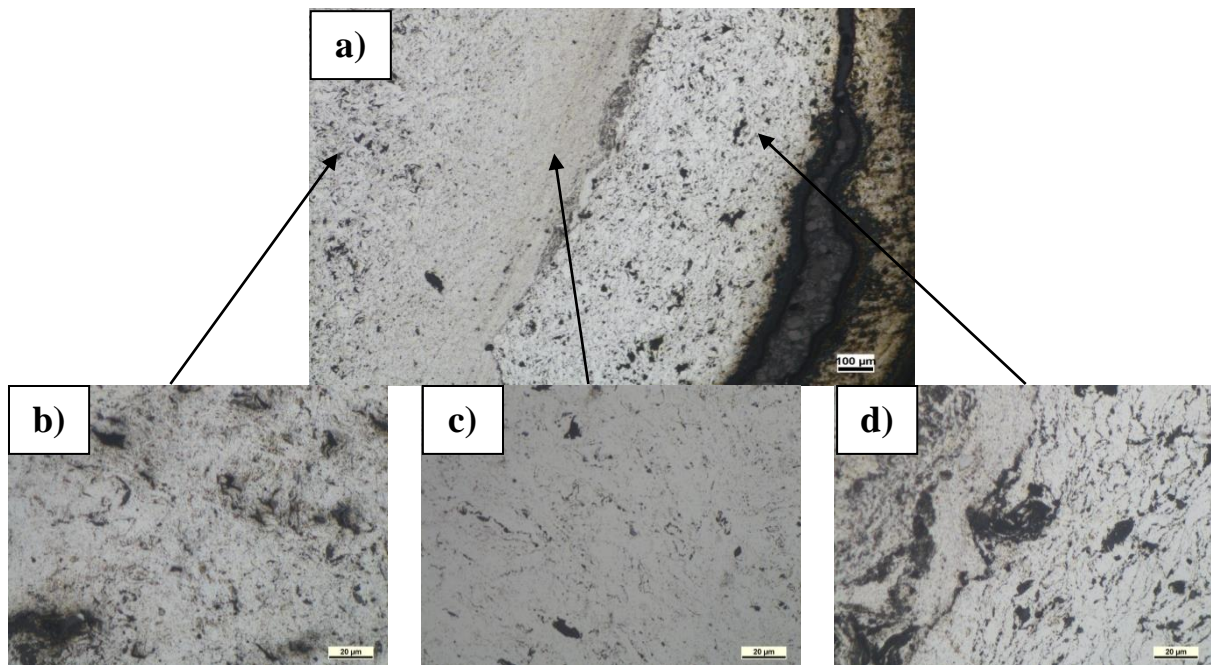
Rys. 4.31 Mikrofotografia LM prętów magnezowych i kompozytowych wyciskanych metodą KOBO bez wstępnego podgrzania, przekroje poprzeczne i wzdłużne.



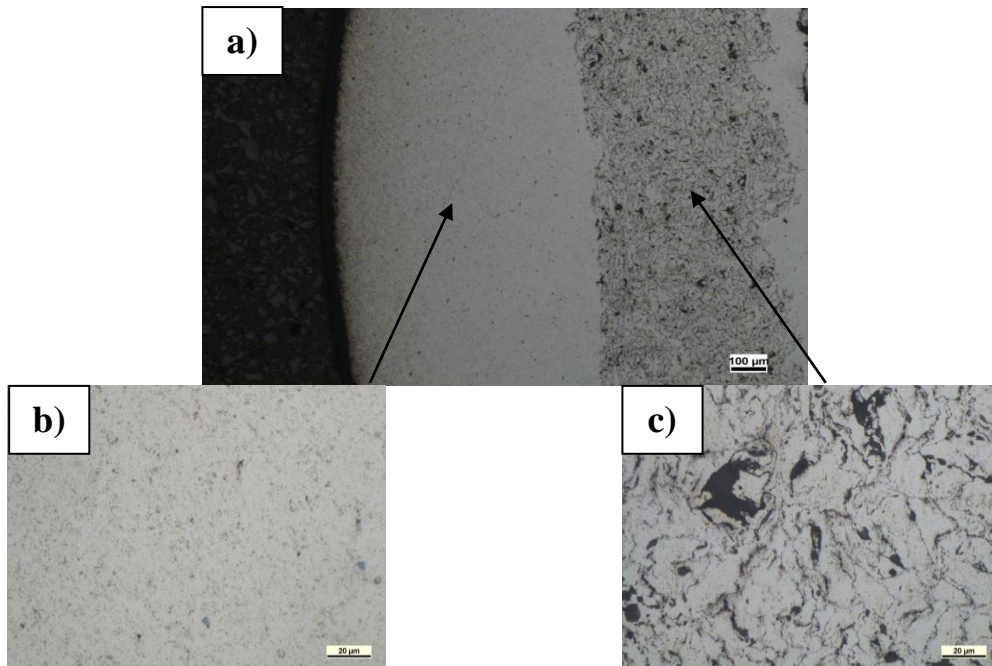
Rys. 4.31 cd. Mikrografia LM prętów magnezowych i kompozytowych wyciskanych metodą KOBO bez wstępnego podgrzania, przekroje poprzeczne i wzdłużne.



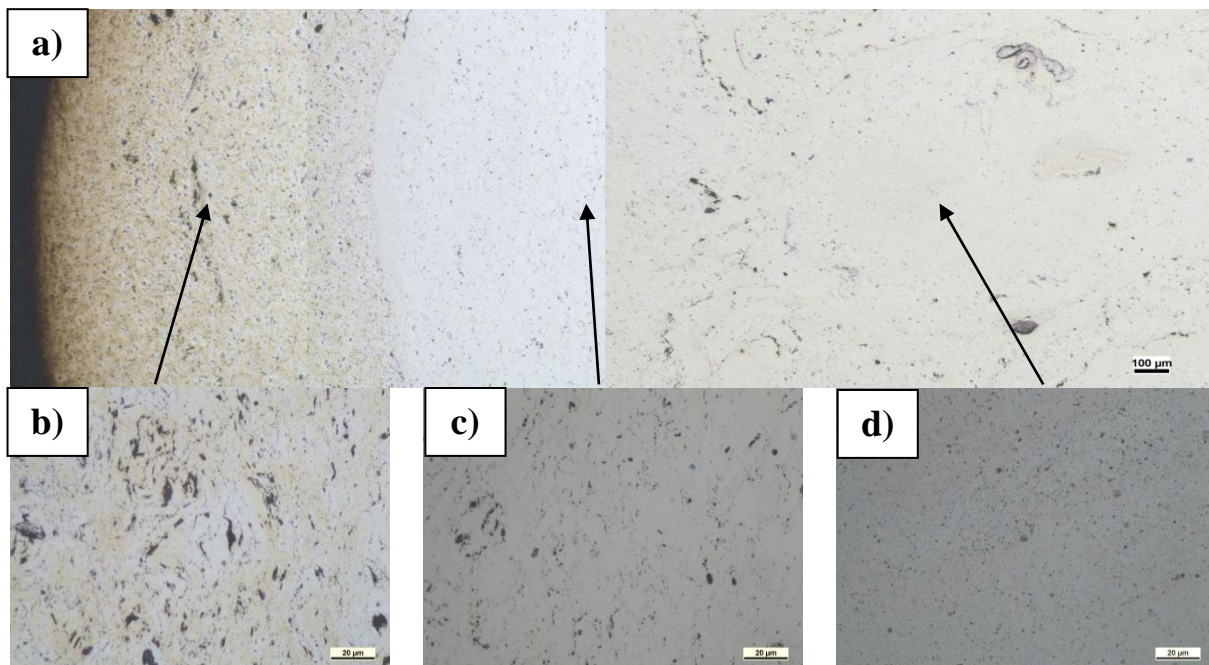
Rys. 4.32 Mikrofotografia LM przekroju poprzecznego pręta otrzymanego po wyciskaniu metodą KOBO referencyjnego spieku proszku magnezu Mg(S) a) wraz z powiększeniami mikroobszarów: b) strefa wewnętrzna, c) granica pomiędzy strefami, d) strefa zewnętrzna



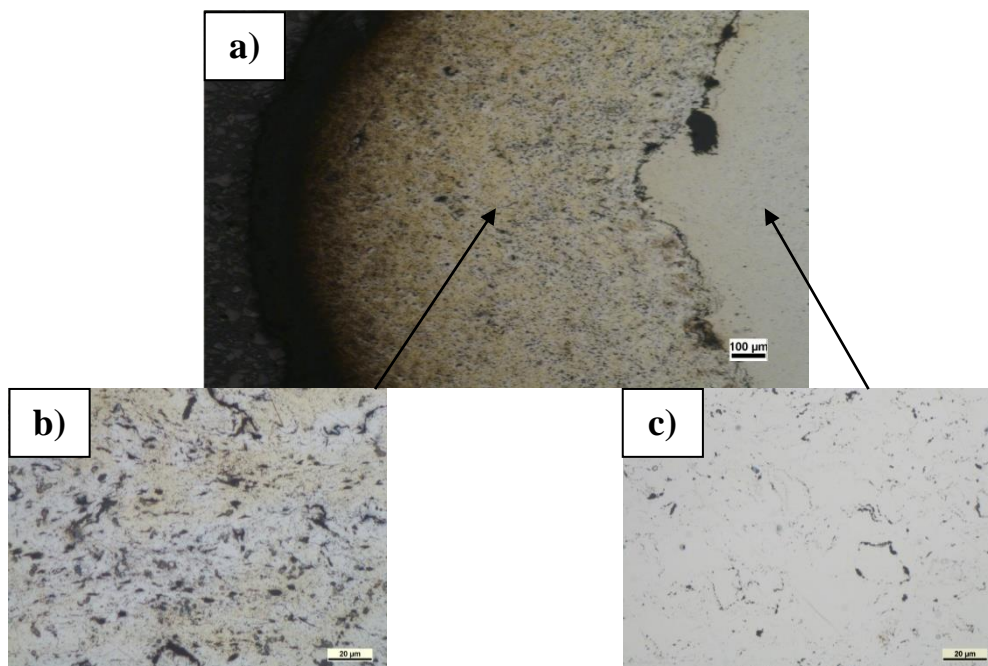
Rys. 4.33. Mikrofotografia LM przekroju poprzecznego pręta otrzymanego po wyciskaniu metodą KOBO spieku proszku magnezu Mg-0,25MWCNT a) wraz z powiększeniami mikroobszarów: b) strefa wewnętrzna, c) granica pomiędzy strefami, d) strefa zewnętrzna



Rys. 4.34. Mikrofotografia LM przekroju poprzecznego pręta otrzymanego po wyciskaniu metodą KOBO spieku proszku magnezu Mg-0,5MWCNT a) wraz z powiększeniami mikroobszarów: b) strefa wewnętrzna, c) strefa zewnętrzna



Rys. 4.35. Mikrofotografia LM przekroju poprzecznego pręta otrzymanego po wyciskaniu metodą KOBO spieku proszku magnezu Mg-0,75MWCNT wraz a) wraz z powiększeniami mikroobszarów: b) strefa zewnętrzna, c) strefa pośrednia, d) strefa wewnętrzna



Rys. 4.36. Mikrofotografia LM przekroju poprzecznego pręta otrzymanego po wyciskaniu metodą KOBO spieku proszku magnezu Mg-1MWCNT a) wraz z powiększeniami mikroobszarów: b) strefa zewnętrzna, c) strefa wewnętrzna

Strefy te różnią się pomiędzy sobą grubością (Tab. 4.10.). Materiały które cechuje największa łuska na powierzchni pręta posiadają najmniejszą pierwszą strefę i charakteryzują się obecnością strefy pośredniej (Rys. 4.33, 4.35.). Mikrostruktura badanych prętów w obrębie stref nie wykazuje znacznych zmian w zależności od tego czy próbka była pobrana z początku, środka czy końca prasówki. Jednakże sama grubość stref różni się na przekroju poprzecznym jak i w miejscu pobrania próbki.

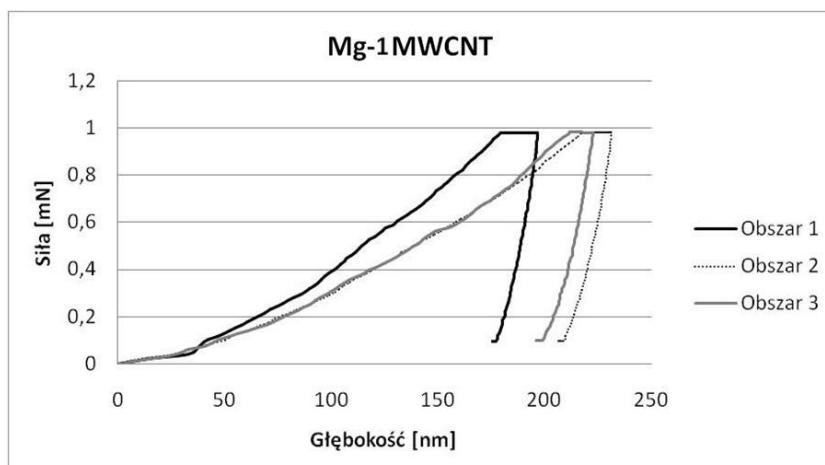
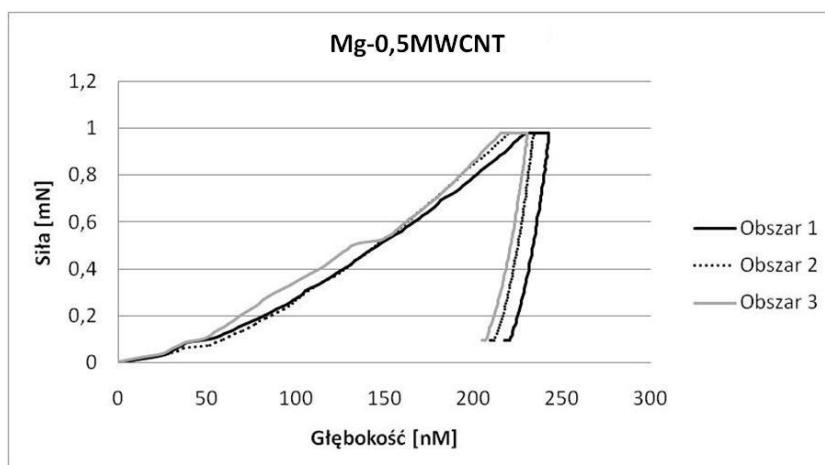
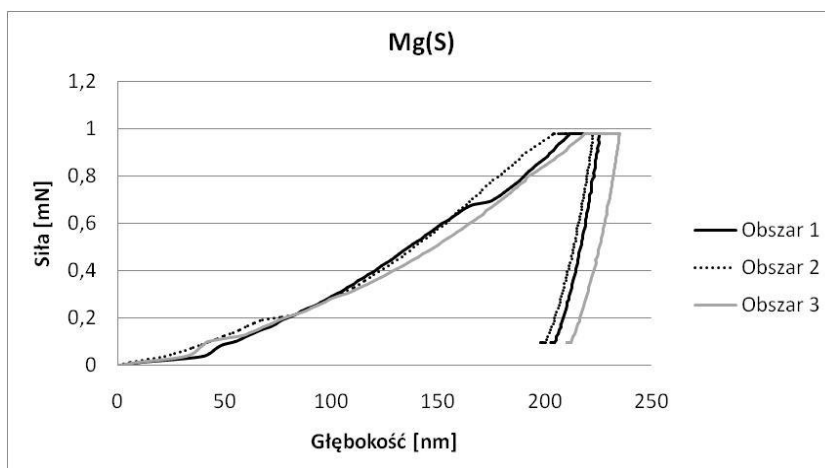
Tab. 4.10. Grubości stref występujących w prętach z materiałów spiekanych wyciśniętych metodą KOBO bez wstępnego podgrzania (środek pręta).

Material	Grubość strefy [mm]		
	Strefa zewnętrzna	Strefa pośrednia	Strefa środkowa
Mg(S)	1,5	Brak	2,3
Mg-0,25MWCNT	0,93	1	2,15
Mg-0,5MWCNT	1	Brak	3,2
Mg-0,75MWCNT	0,6	0,55	2,62
Mg-1MWCNT	1,1	Brak	3,1

Wyniki badań nanotwardości poszczególnych stref obecnych w mikrostrukturze prętów: Mg(S), Mg-0,5MWCNT oraz Mg-1MWCNT są zgodne z pomiarami mikrotwardości w tych samych obszarach (Tab. 4.11.). Przy uśrednieniu wyników twardości dla badanych materiałów (Tab. 4.11.) widoczny jest wzrost twardości materiałów z dodatkiem MWCNT, a zasadnicze różnice są widoczne przy porównaniu poszczególnych stref w przecie. W spieku referencyjnym wyższą twardość wykazują strefy charakteryzujące się akumulacją MgO, co świadczy o jego roli umacniającej. Ten sam efekt nie jest widoczny w przypadku materiałów kompozytowych, gdzie mogło dojść do rozdrobnienia MgO, które wraz z obecnością MWCNT doprowadziło do znacznego zwiększenia twardości w mikroobszarach bez widocznej akumulacji MgO. Pozostałe mikroobszary nie wykazują dużych różnic w twardości, co widać na krzywych zależności siła-głębokość indentacji (Rys. 4.37.).

Tab. 4.11. Pomiary twardości i nanotwardości stref w prętach: Mg(S), Mg-0,5MWCNT, Mg-1MWCNT wyciśniętych w temperaturze otoczenia.

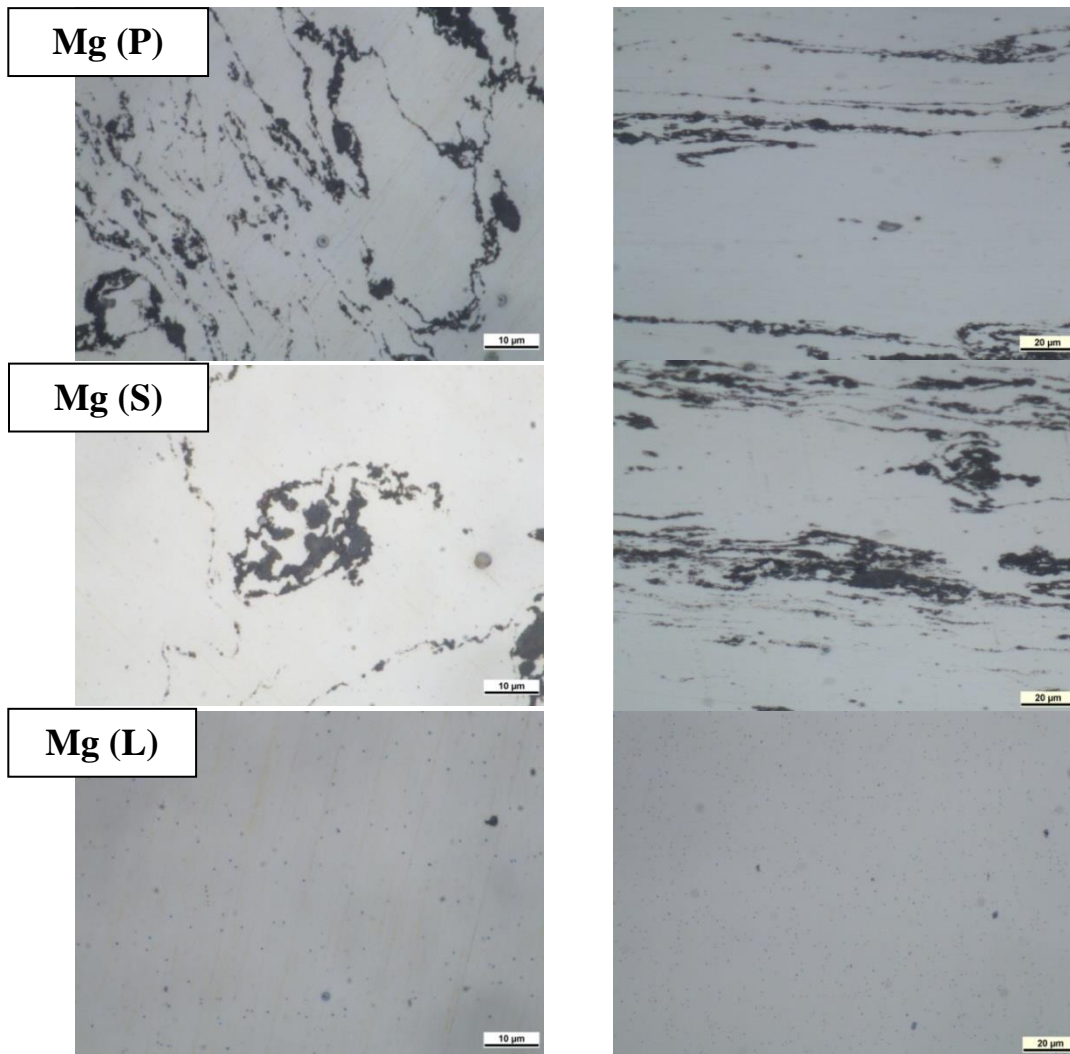
	Mg(S)			Mg-0,5MWCNT			Mg-1MWCNT		
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3
Twardość [HV0.2/GPa]	49,33 ±	44,83 ±	45,4 ±	54,33 ±	56 ±	61,6 ±	57,5 ±	54,33 ±	53,4 ±
CV [%]	2,34/ 0,48 ± 0,02 4,74	3,25/ 0,44 ± 0,03 7,25	1,82/ 0,45 ± 0,02 4	5,99/ 0,53 ± 0,06 11,02	7,16/ 0,55 ± 0,07 12,78	2,07/ 0,6 ± 0,02 3,37	5,75/ 0,56 ± 0,06 10,01	6,44/ 0,53 ± 0,06 11,85	6,35/ 0,52 ± 0,06 11,89
Nanotwardość [GPa]	0,76 ±	0,76 ±	0,75 ±	0,72 ±	0,81 ±	0,9 ±	0,91 ±	0,79 ±	0,75 ±
Współczynnik zmienności [%]	0,09 12,15	0,07 8,77	0,06 8,56	0,08 11,31	0,2 86,88	0,22 24,64	0,06 6,46	0,11 14	0,04 5,45
Moduł Younga [GPa]	46,67 ±	49,37 ±	47,26 ±	45,74 ±	45,03 ±	44,45 ±	62,07 ±	49,52 ±	47,56 ±
Współczynnik zmienności [%]	4,27 9,14	2,46 4,98	3,42 7,23	5,58 12,21	5,92 21,16	4,29 9,65	18,60 29,97	7,80 15,76	3,86 8,11



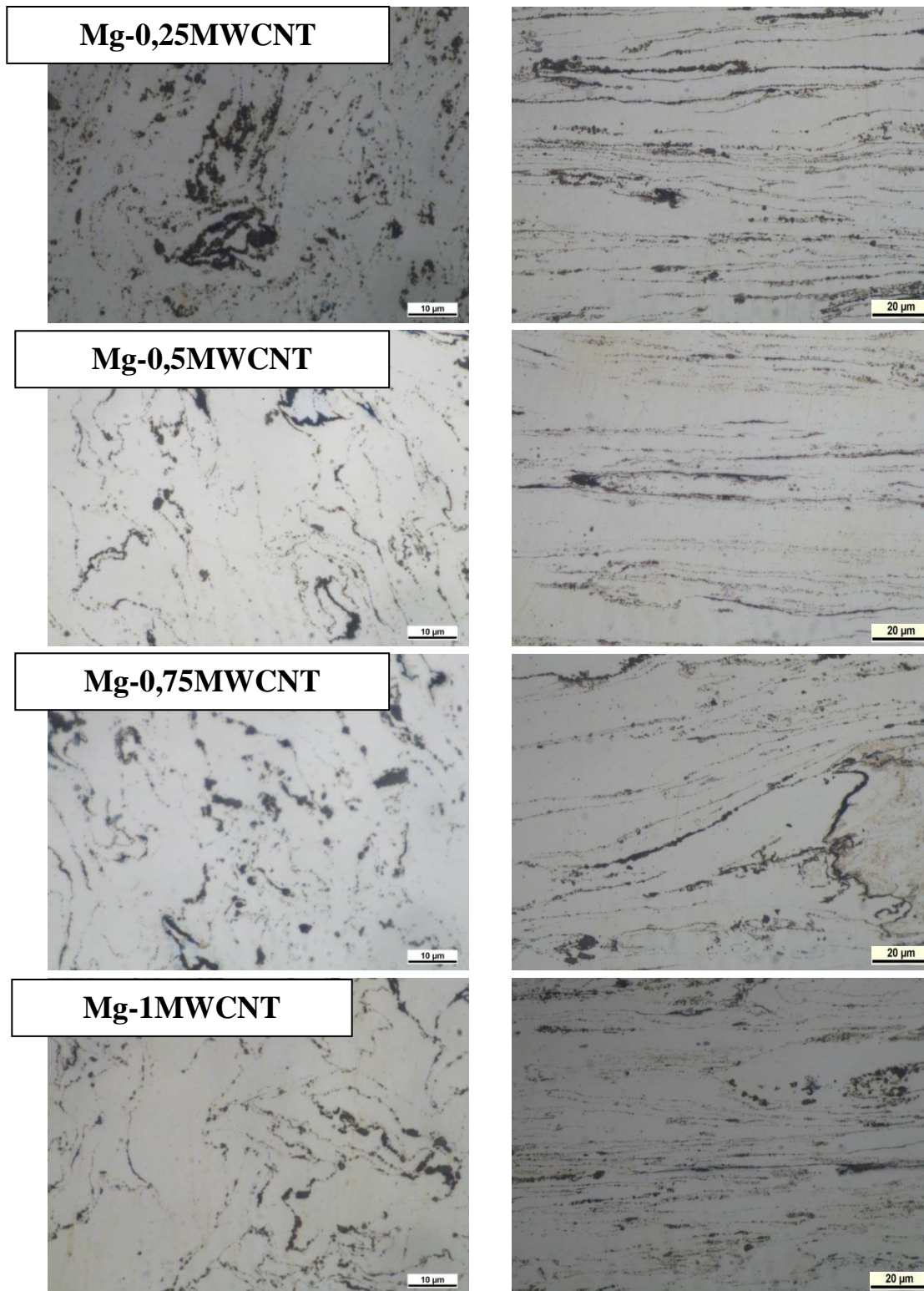
Rys. 4.37. Krzywe pomiarów nanotwardości dla prętów: Mg(S), Mg-0,5MWCNT, Mg-1MWCNT wyciśniętych metodą KOBO w temperaturze otoczenia.

Pręty wyciskane po wstępnym podgrzaniu do temperatury 150°C

Podwyższenie temperatury wyciskania wpłynęło korzystnie na mikrostrukturę prętów niwelując powstawanie segregacji w postaci stref widocznych makroskopowo (Rys. 4.38). Mikrostruktura wszystkich prętów wytworzonych z materiałów proszkowych była podobna. Na przekrojach poprzecznych widoczne są nieregularne pasma tlenku magnezu, a na wzdłużnych pasma tlenkowe skierowane w kierunku wyciskania. Ich kształt jest zbliżony do proszków przerabianych plastycznie np. podczas ciągnięcia. Pierwotne ziarna magnezu zostały wydłużone, a w niektórych miejscach tlenki i MWCNT tworzą większe skupiska (Rys. 4.38 d-g). Pręty uzyskane ze sprasowanego proszku magnezu (Rys. 4.38. a) oraz spieku bez dodatku wielościennych nanorurek węglowych (Rys. 4.38. b) charakteryzują się większymi odstępami pomiędzy pasmami tlenków, natomiast same pasma są grubsze i bardziej równomierne w porównaniu do materiałów zawierających MWCNT.



Rys. 4.38. Mikrofotografia LM prętów magnezowych i kompozytowych wyciskanych metodą KOBO w temperaturze 150°C, przekroje poprzeczne i wzdłużne.



Rys. 4.38. cd. Mikrofotografia LM prętów magnezowych i kompozytowych wyciskanych metodą KOBO w temperaturze 150°C, przekroje poprzeczne i wzdłużne.

W celu ujawnienia kształtu i wielkości ziaren $Mg\alpha$ przeprowadzono trawienie zglądów spiekane go materiału referencyjnego $Mg(S)$ oraz materiału kompozytowego $Mg-0,5MWCNT$. Na rysunkach 4.39-4.42 można zauważyć występujące efekty strukturalne, trawienie uwydatniło obecność szkieletu $MWCNT/MgO$ pomiędzy pierwotnymi ziarnami magnezu oraz wydłużenie i skręcanie mikroobszarów pierwotnych ziaren proszku magnezu. (Rys. 4.39a, 4.40a, 4.41a, 4.42a). W każdym z materiałów na przekrojach wzdłużnych ujawniła się charakterystyczna orientacja ziarna. Kształt ziaren $Mg\alpha$ był zależny od geometrii szkieletu przy jego bezpośrednim sąsiedztwie. Oznacza to, że szkielet wpływał na rekrytalizację dynamiczną bez względu na temperaturę wsadu przed wyciskaniem. Widoczne są granice ziaren prostopadłe do kierunku wyciskania ograniczone szkieletem $MWCNT/MgO$ (Rys. 4.39b, 4.40b, 4.41b, 4.42b). Ponadto dodatek $MWCNT$ spowodował zmniejszenie ziarna w porównaniu z prętym wyciskany m ze spieku z samego proszku Mg . Również w podwyższonej temperaturze wielościenne nanorurki węglowe powodują rozdrobnienie ziarna hamując efekty rekrytalizacji materiału (Rys. 4.41 i Rys. 4.42.).

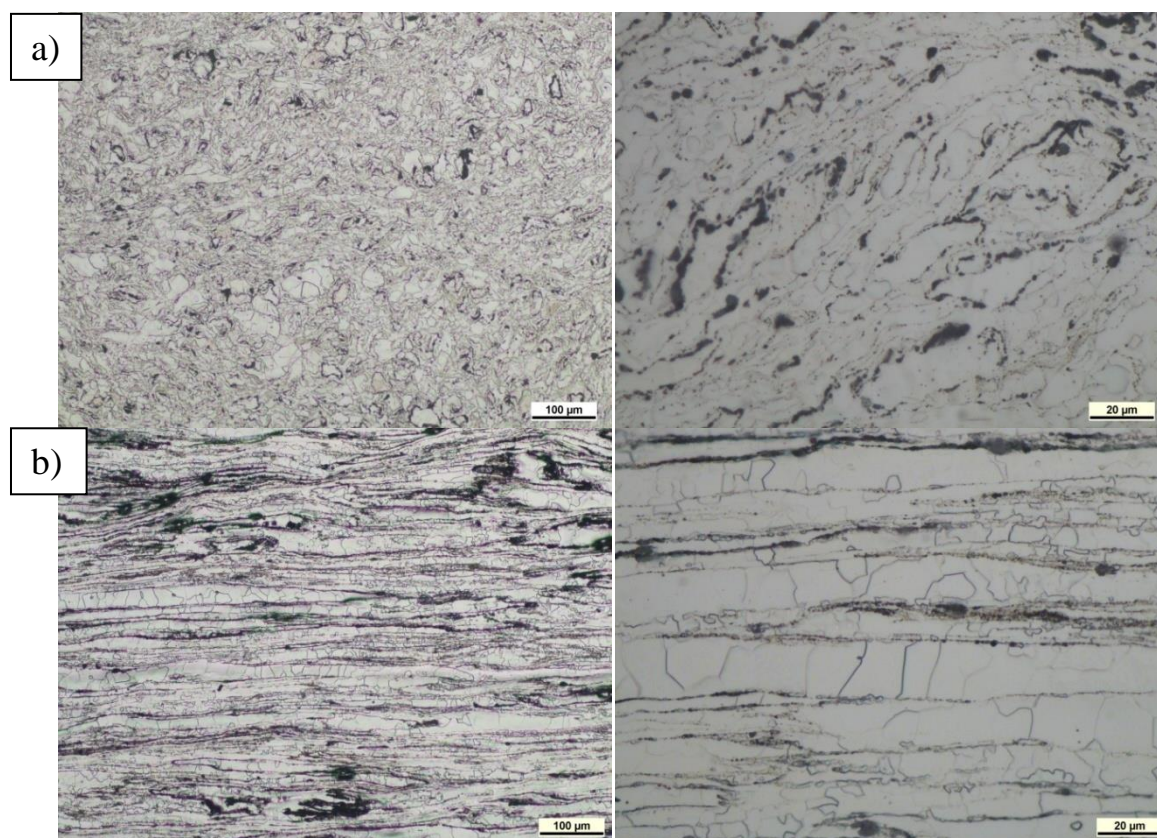


Fig. 4.39 Mikrofotografia LM pręta $Mg(S)$ wciskanego metodą KOB bez wstępnego grzania: przekrój poprzeczny a) i przekrój wzdłużny b); różne powiększenia.

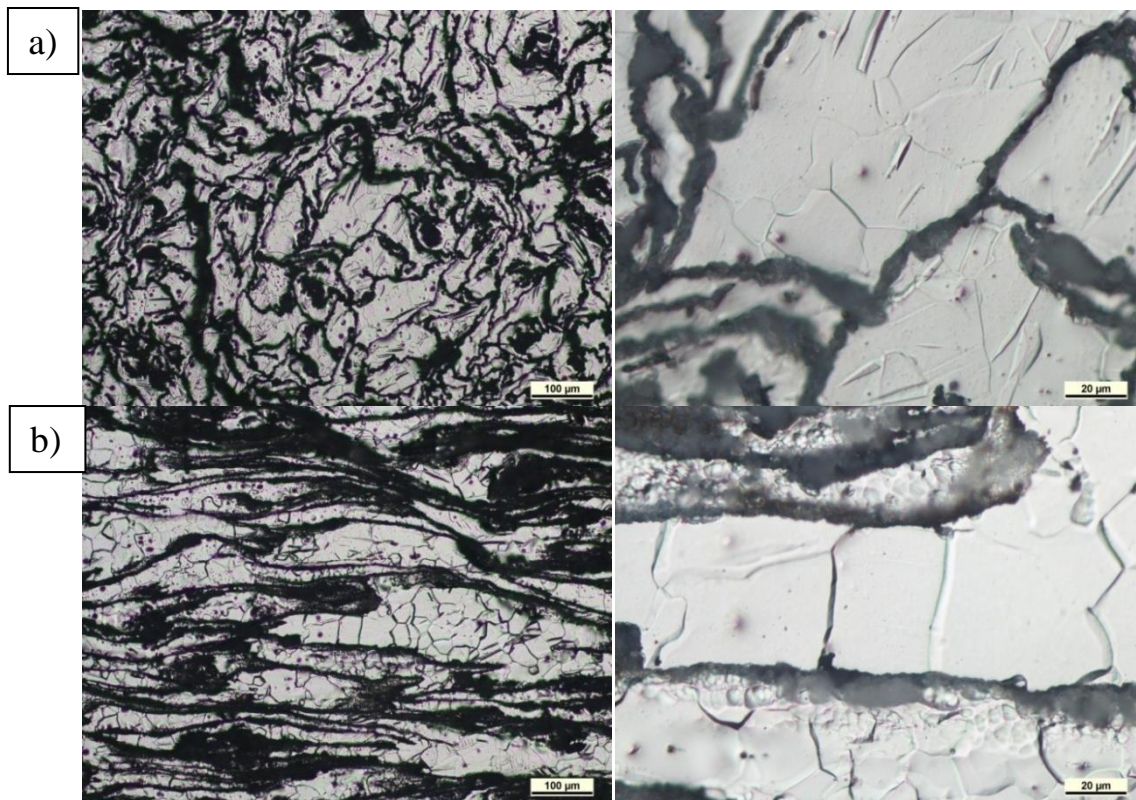


Fig. 4.40. Mikrofotografia LM pręta Mg(S) wciskanego metodą KOBO po podgrzaniu do 150°C: przekrój poprzeczny a) i przekrój wzdłużny b); różne powiększenia.

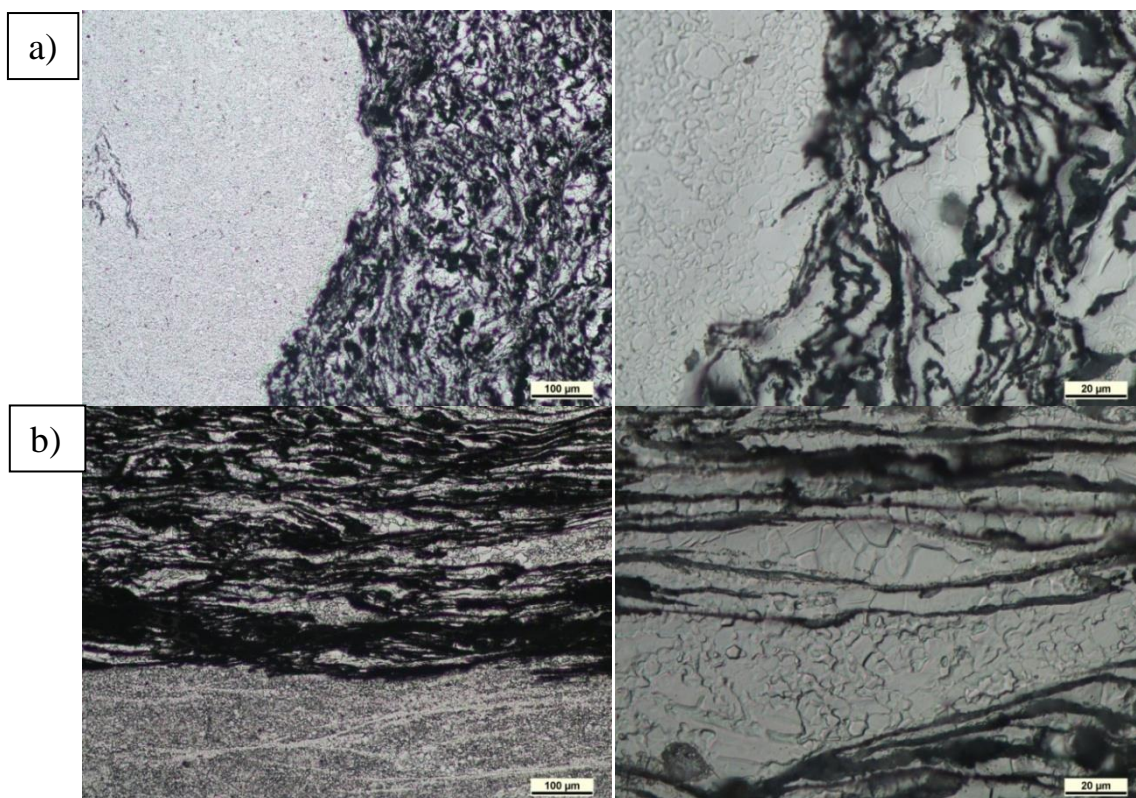


Fig. 4.41. Mikrofotografia LM pręta Mg-0,5MWCNT wciskanego metodą KOBO bez wstępnego grzania: przekrój poprzeczny a) i przekrój wzdłużny b); różne powiększenia.

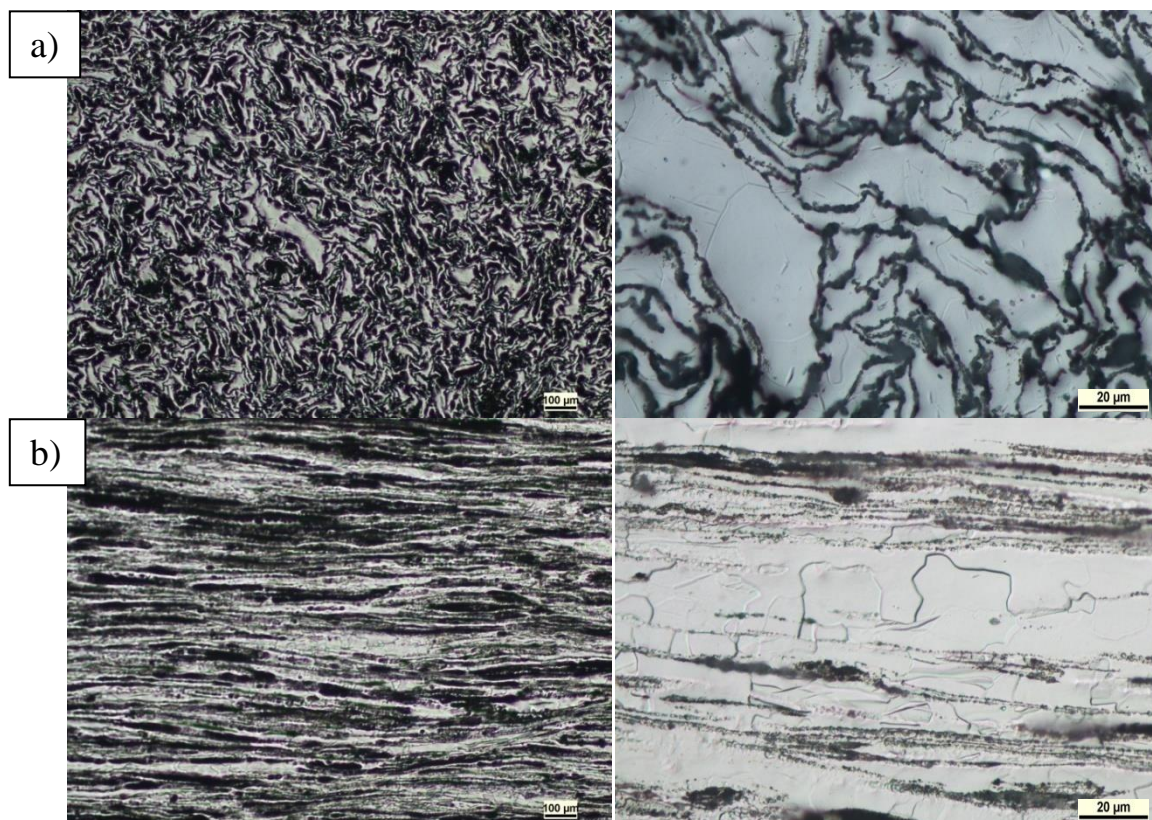
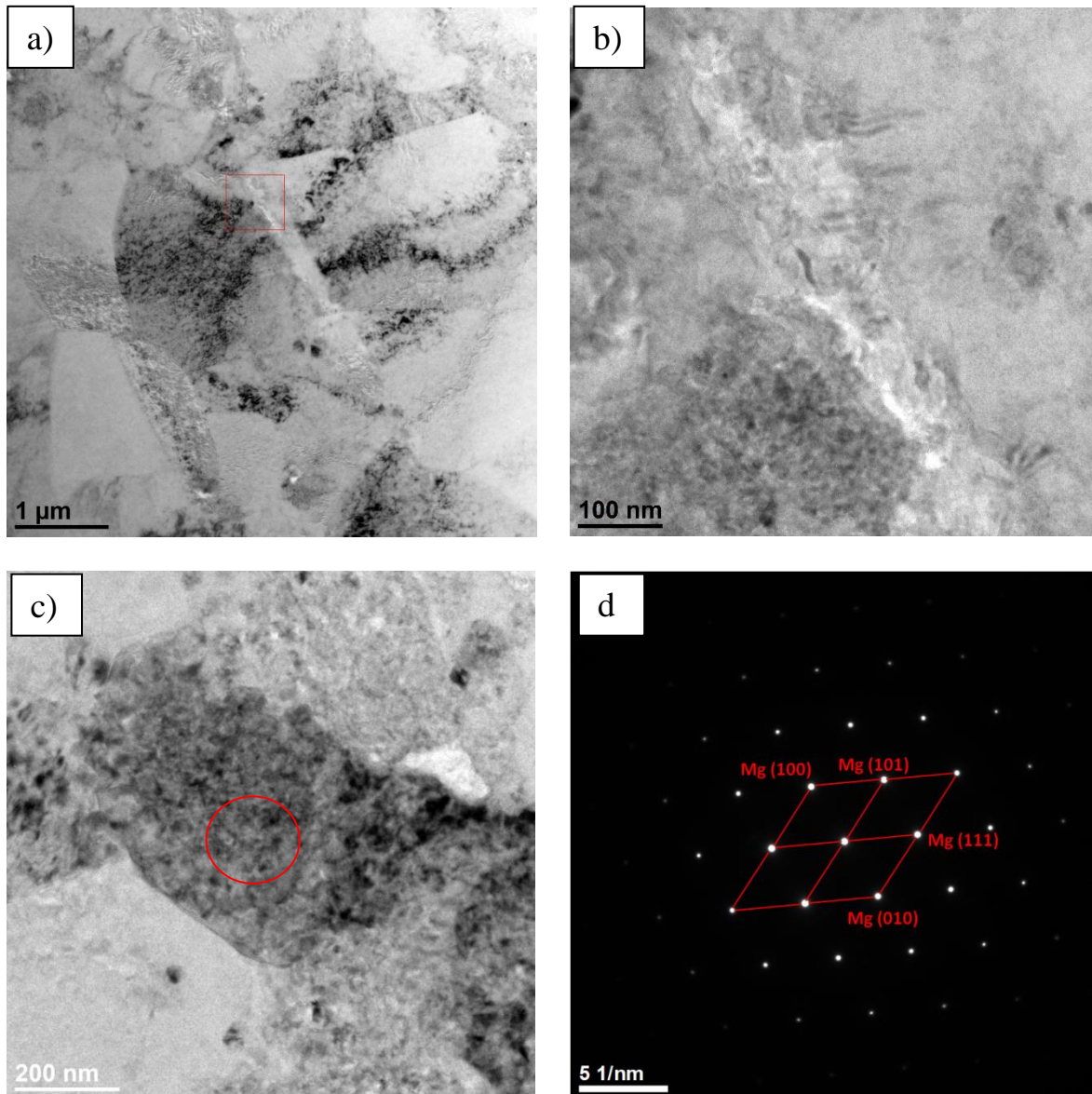


Fig. 4.42. Mikrofotografia LM pręta Mg-0,5MWCNT wciskanego metodą KOBO po podgrzaniu do 150°C: przekrój poprzeczny a) i przekrój wzdłużny b); różne powiększenia.

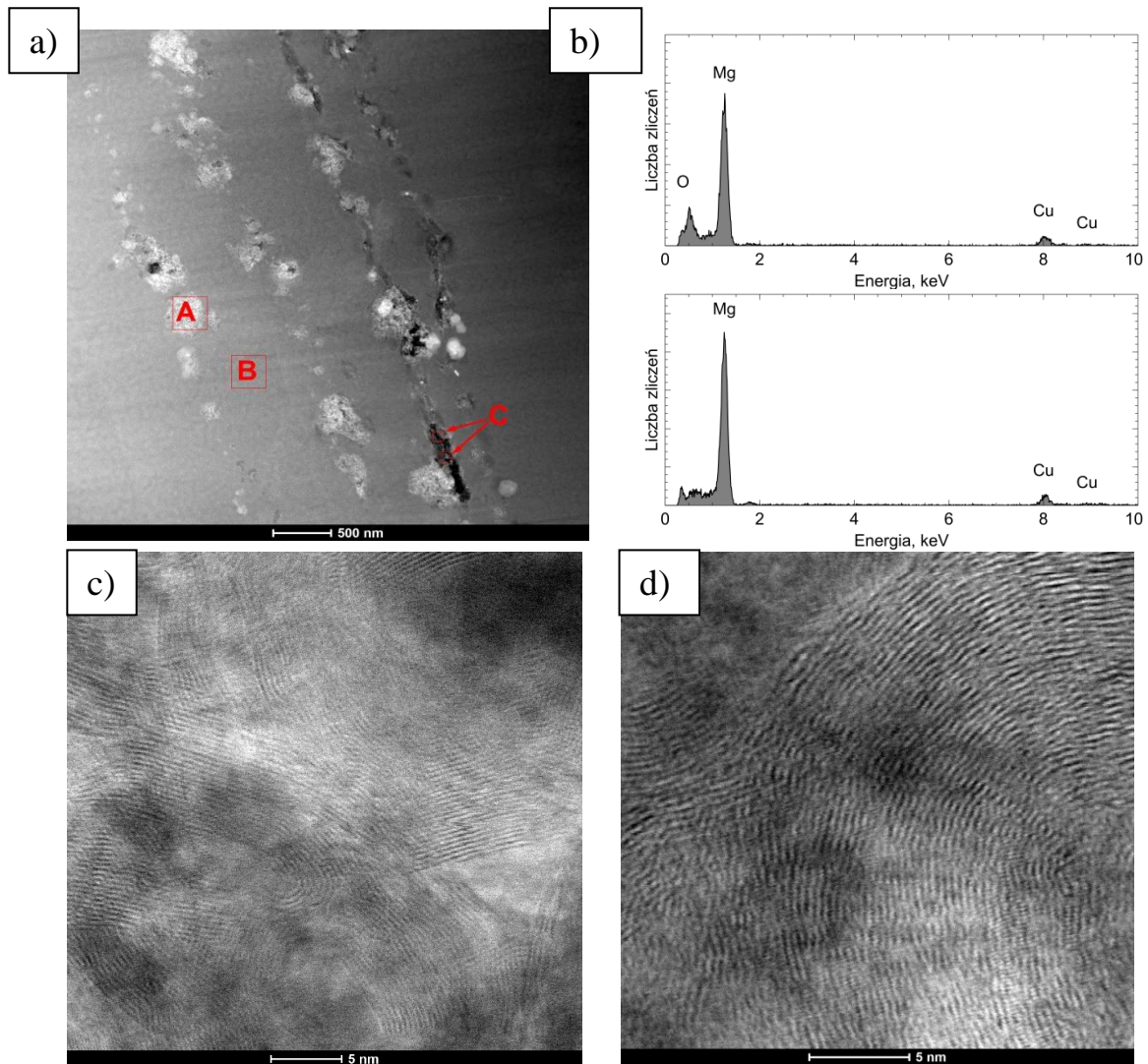
Wyniki badań TEM kompozytu Mg-0,5MWCNT/150 przedstawiono na Rys. 4.43. Polikrystaliczny materiał zawiera ziarna od kilkuset nanometrów do kilku mikrometrów, a na granicach ziaren (Rys 4.43 b) widoczne są jasne obszary, które mogą wskazywać na porowatość lub obecność nanorurek węglowych. Dyfrakcja elektronowa uzyskana dla ziarna widocznego na Rys. 4.43. c) (miejsce wybrane przez przesłonę selekcyjną zostało zaznaczone czerwonym okręgiem) potwierdza obecność kryształu Mg (struktura heksagonalna, grupa przestrzenna P 63/mmc, kartoteka 96-151-2520) w kierunku [10-1]. Jednak obecność wielościennych nanorurek węglowych nie została stwierdzona na podstawie dyfrakcji elektronowej ze względu na ich mały udział w badanym materiale (0,5% obj. MWCNT). Podobnie obecność MgO, którego dyspersja w materiale jest znacznie większa niż w przypadku prętów wyciśniętych w temperaturze otoczenia, co uniemożliwiło jego detekcję na podstawie dyfrakcji elektronowej.



Rys. 4.43. Obraz TEM-BF pręta kompozytowego Mg-0,5MWCNT/150 a,b,c), dyfrakcja elektronowa SAED z zaznaczonego obszaru d).

Rys. 4.44. przedstawia obraz STEM uzyskany z wykorzystaniem detektora HAADF, który ukazuje kontrast chemiczny (intensywność widoczna na obrazie jest proporcjonalna do gęstości próbki w danym miejscu). Obszary zawierające krystaliczny magnez są widoczne jako ciemniejsze, a drobnokrystaliczny tlenek magnezu jako jaśniejsze. Dodatkowo potwierdza to punktowa analiza EDS w nanoobszarach (Rys. 4.44. b). Obszary ciemniejsze niż osnowa magnezowa wskazują na obecność porów lub nanorurek węglowych. Dopiero po zastosowaniu największego powiększenia (kilka milionów razy) możliwe było potwierdzenie obecności nanorurek (Rys. 4.44. c,d), dzięki ujawnieniu charakterystycznego ułożenia warstw węglowych. Jednoznaczne rozpoznanie wielościennych nanorurek węglowych w osnowie Mg

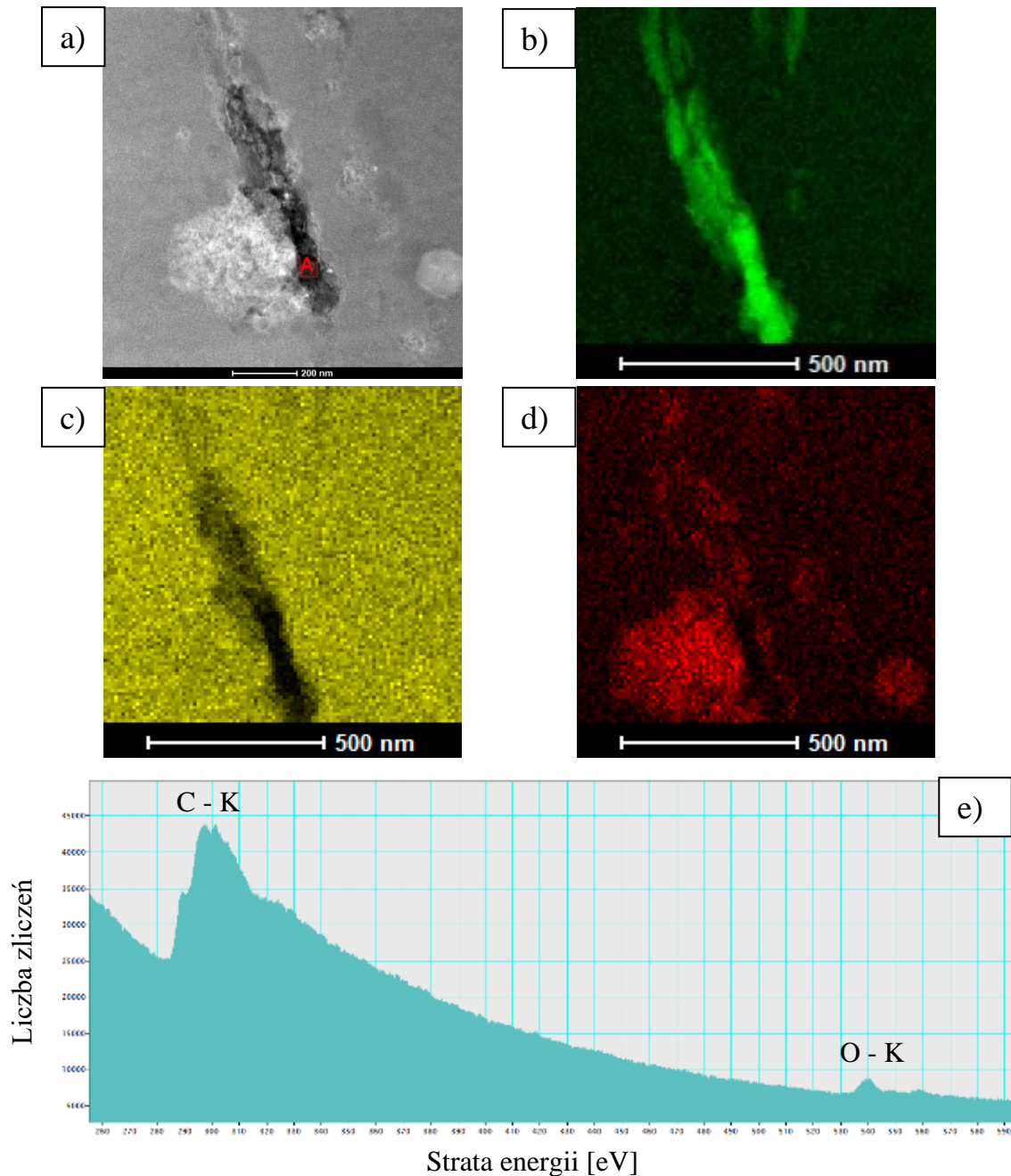
na obrazach mikroskopowych przy mniejszych powiększeniach na podstawie ich morfologii ze względu na słabe rozpraszanie elektronów dla węgla ($Z=6$) nie jest możliwe.



Rys. 4.44. Obraz STEM-HAADF pręta kompozytowego Mg-0,5MWCNT/150°C a), wyniki analizy składu chemicznego w obszarach oznaczonych jako A (górne widmo) i jako B (dolne widmo) b), obrazy HR STEM-BF otrzymane w obszarze oznaczonym jako C c,d).

Do weryfikacji obecności nanorurek węglowych wykorzystano analizę składu chemicznego (Rys. 4.45 a-d). Ponieważ spektroskopia dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego EDS nie jest dedykowana do analiz pierwiastków lekkich ($Z < 11$), mapowanie rozkładu węgla wykonano z zastosowaniem spektroskopii EELS. Rys. 4.45. e) przedstawia widmo EELS zarejestrowane w obszarze oznaczonym jako A. Widoczna jest wyraźna krawędź absorpcji linii K dla węgla (w pobliżu wartości około 285 eV) oraz

zauważalna krawędź absorpcji linii K dla tlenu (w pobliżu wartości około 540 eV). Analiza EDS ponownie ujawniła obecność tlenków w jaśniejszych elementach struktury (Rys.4.45. d) oraz osnowę Mg (Rys. 4.45. c). Zastosowane metody badawcze pozwalają stwierdzić, że MWCNT w materiale lokalizują się głównie w pasmach tlenkowych zorientowanych w kierunku wyciskania.



Rys. 4.45. Struktura pręta kompozytowego Mg-0,5MWCNT/150: obraz STEM-HAADF a), mapa rozkładu węgla (kolor zielony, analiza EELS) b), magnezu (kolor żółty, analiza EDS) c) i tlenu (kolor czerwony, analiza EDS) d), Widmo EELS z obszaru oznaczonego jako A e).

Mikroskopia wysokorozdzielcza potwierdziła również ukierunkowanie granic ziaren magnezu obserwowane metodami o mniejszej rozdzielczości (LM, SEM). Ponownie można zaobserwować wpływ obecności pasm tlenkowych w materiale na przebieg rekrytalizacji ziaren magnezu. Granice przebiegają prostopadle do pasm MgO/MWCNT pomiędzy którymi się znajdują, analogicznie jak w wytrawionych ziarnach (Rys 4.46. i 4.39.-4.42.).



Rys. 4.46. Obrazy STEM-HAADF przekroju wzdłużnego pręta Mg-0,5MWCNT/150 z widocznym ukierunkowaniem ziarna magnezu zależnym od położenia pasm MgO/MWCNT, kierunek wyciskania został oznaczony na zdjęciach.

4.3.2. *Charakterystyka właściwości mechanicznych prętów kompozytowych*

Pręty wyciskane bez wstępnego podgrzania

Charakterystyka właściwości mechanicznych prętów wyciskanych bez wstępnego podgrzania była utrudniona gdyż część próbek wytrzymałościowych wykonanych z takich prętów pękała zaraz po przyłożeniu siły. Wynikało to z niehomogenicznej mikrostruktury materiału charakteryzującej się występowaniem stref. W Tab. 4.12. przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych oraz twardości HV_{0,2} dla prętów wyciśniętych metodą KOBO bez wstępnego podgrzewania. Wykazały one wyraźne różnice w zależności od składu materiału. Cechą wspólną dla wszystkich badanych wariantów był wzrost twardości uzyskany dzięki procesowi wyciskania. Twardość materiałów otrzymanych z proszku magnezu była

nieznacznie większa na przekroju poprzecznym niż wzdłużnym i wyraźnie większa od twardości materiału wyciskanego z odlewu magnezowego (o co najmniej 10 HV0,2), w którym nie stwierdzono anizotropii twardości. Efekt ten można wyjaśnić różnicami w mikrostrukturze, takimi jak drobniejsze ziarno Mgα w prętach Mg(P) i Mg(S), co było widoczne na zdjęciach z mikroskopu optycznego, oraz obecnością bardzo drobnych cząstek MgO. Twardości prętów Mg(S) była większa niż Mg(P) co mogło być efektem większej porowatości próbki Mg(P) oraz większej zawartości MgO, który może tworzyć pasma aglomerowanych cząstek.

Materiały kompozytowe uzyskały większą twardość od referencyjnych i różniła się w niewielkim stopniu w zależności od przekroju. Różnice w twardości zawierały się w obrębie 1 HV0,2. Wzrost twardości w porównaniu do materiału spiekanego bez dodatku MWCNT wyniósł od 3% w przypadku pręta Mg-0,75MWCNT do 13% dla pręta Mg-1MWCNT. W porównaniu z materiałem wyciśniętym ze sprasowanego proszku magnezu jest to odpowiednio od 12,5 do 24%, a z materiałem wyciśniętym z magnezu lanego odpowiednio od 52 do 68%. Wzrost twardości był możliwy dzięki obecności MWCNT oraz ich wpływowi na proces rekrytalizacji i wielkości ziarna magnezu.

Wyniki statycznej próby rozciągania (Tab. 4.12.) wykazały różnice pomiędzy prętami w zależności od rodzaju materiału wsadowego. Wartości R_m i $R_{p0,2}$, jak również odkształcenie są najlepsze dla prętów z Mg(L), natomiast moduł Younga jest większy dla prętów otrzymanych ze sproszkowanego magnezu, zarówno spiekanego, Mg(S), jak i zagęszczanego na zimno, Mg(P). Porównanie wyciskanych metodą KOB0 prętów Mg(S) i Mg(P) wykazało, że wszystkie parametry określone w badaniach wytrzymałości na rozciąganie były wyższe dla uprzednio spiekanego materiału.

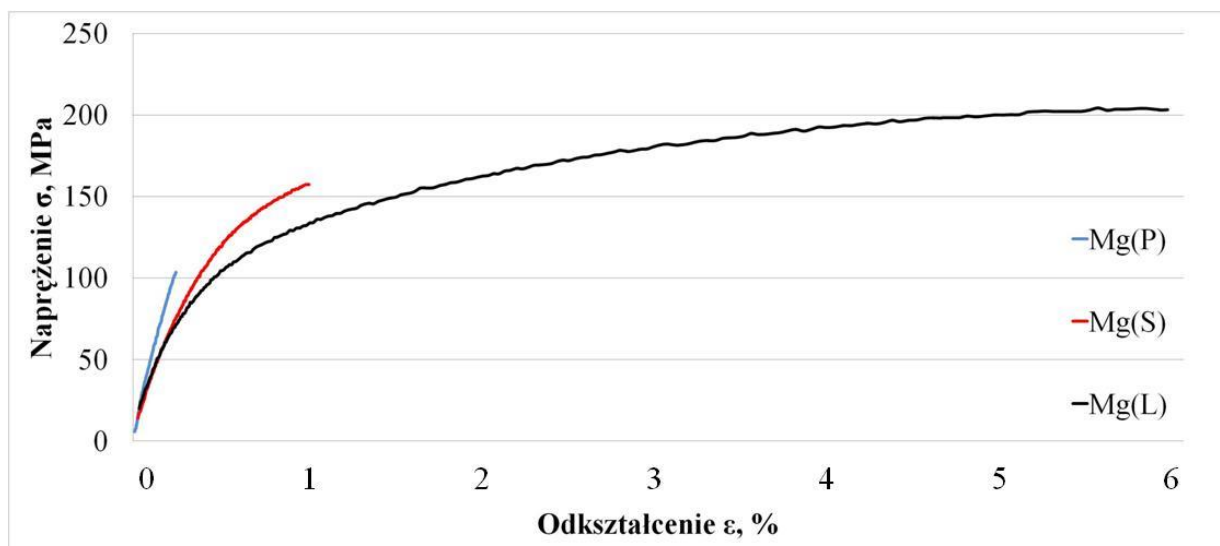
Wprowadzenie do spiekanego proszku magnezu wielościennych nanorurek węglowych w każdym przypadku spowodowało wzrost sztywności wyciśniętych prętów oraz wzrost umownej granicy plastyczności oprócz materiału Mg-0,75MWCNT. Wytrzymałość na rozciąganie materiałów z dodatkiem MWCNT uległa obniżeniu w porównaniu z prętami Mg(L) i Mg(S), natomiast ich sztywność wzrosła nawet o ok. 120% w porównaniu do pręta uzyskanego z lanego magnezu.

Wyniki statycznej próby ściskania pokazują podobne zależności właściwości wytrzymałościowych. Wprowadzenie MWCNT nie spowodowało poprawy własności wytrzymałościowych w odniesieniu do materiału spiekanego bez ich dodatku. W porównaniu do pręta uzyskanego ze sprasowanego proszku tylko pręty Mg-0,25MWCNT i Mg-1MWCNT

wykazały wyższe własności wytrzymałościowe, jednak były one w dalszym ciągu niższe od pręta ze spiekanego magnezu bez dodatku nanorurek węglowych.

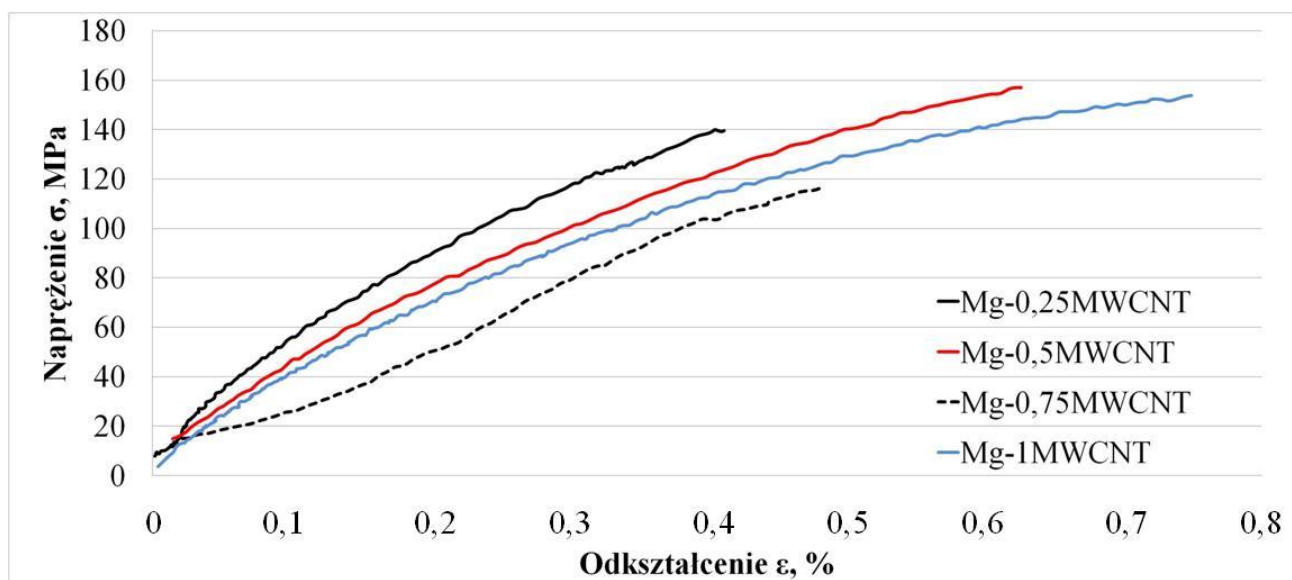
Tab. 4.12. Właściwości mechaniczne prętów wyciskanych metodą KOBO bez wstępnego podgrzania

Material	Statyczna próba rozciągania			Statyczna próba ściskania			Twardość HV0,2		
	R _m [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	E [GPa]	σ _{max} [MPa]	R _{s0,2} [MPa]	E [GPa]	Przekrój poprzeczny	Przekrój wzdłużny	Przed KOBO
Mg(P)	108,63 ±7,23	97,48 ± 2,33	30,75 ±0,92	183 ±21,5	133,6 ±3,2	11,1 ±0,2	46,6 ±3,4	44,5 ±4,4	34 ±3,58
Mg(S)	173,55 ±1,91	114,5 ±19,66	33,95 ±4,03	320,3 ±10,8	171,6 ±6,4	12 ±0,8	51 ±2,9	50,6 ±3,3	33,9 ±3,7
Mg(L)	206,19 ±2,84	171,23 ± 4,14	22,1 ±4,1	349 ±22,4	68,2 ±0,2	9,4 ±1,01	34,4 ±1,4	34,8 ±3,2	32 ±1,21
Mg-0,25 MWCNT	139,87 ±0	123,42 ±0	49,3 ±0	245,03 ±12,5	193,19 ±7,05	12,9 ±0,4	55,5 ±2,8	56,1 ±2,9	34,5 ±5,8
Mg-0,5 MWCNT	157 ±0	152,6 ±0	37 ±0	108,4 ±32,98	119,5 ±37,9	10,2 ±1,6	55,6 ±5,5	56 ±4,8	39,3 ±1
Mg-0,75 MWCNT	117,4 ±0	83,7 ±0	44,2 ±0	89,2 ±9,44	89,2 ±9,44	8,2 ±0,9	52,4 ±4	51,9 ±3,7	41,3 ±2,5
Mg-1 MWCNT	151,35 ±28,36	129,4 ±0	36,7 ±3,11	247,06 ±17,37	142,71 ±2	10,8 ±0,6	57,9 ±5,1	57,1 ±3,9	41,2 ±1,5



Rys. 4.47. Przykładowe krzywe rozciągania referencyjnych prętów magnezowych wyciśniętych metodą KOBO bez wstępnego grzania

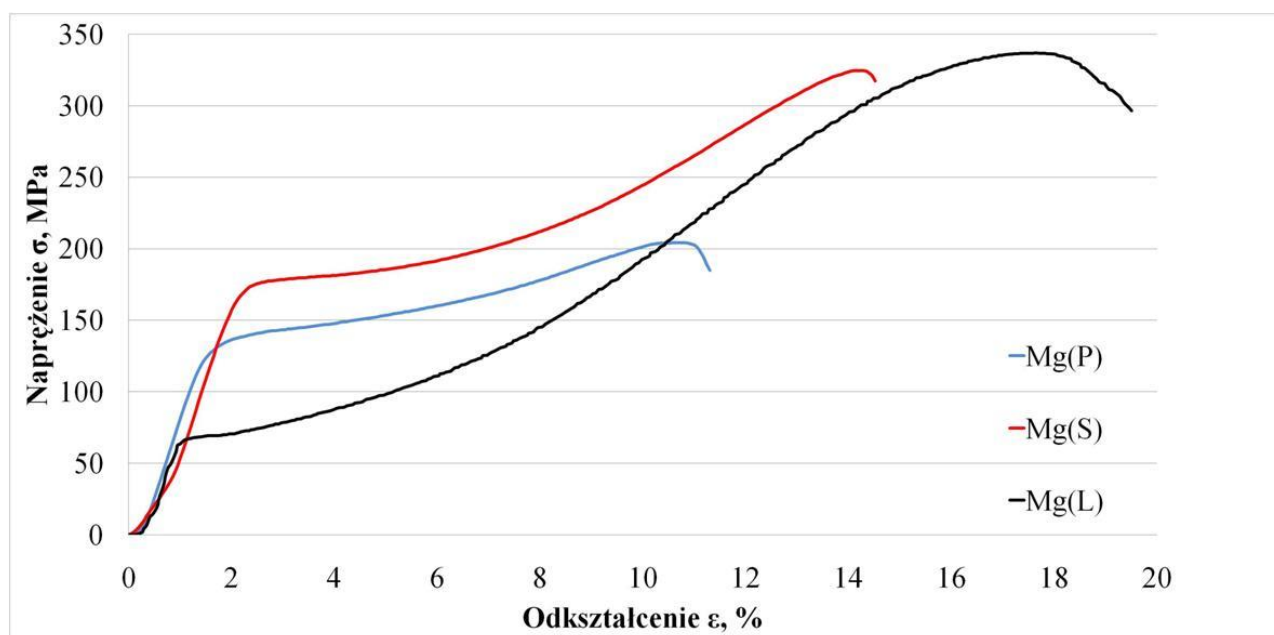
Analiza krzywych rozciągania prętów wyciśniętych z materiałów referencyjnych (Rys. 4.47 i Rys. 4.48.) zarówno po prasowaniu Mg(P) jak i spiekaniu Mg(S) pozwala na stwierdzenie, mają one niższe własności wytrzymałościowe od pręta uzyskanego z litego magnezu. Niejednorodna mikrostruktura, porowatość i obecność tlenu magnezu są tego prawdopodobną przyczyną.



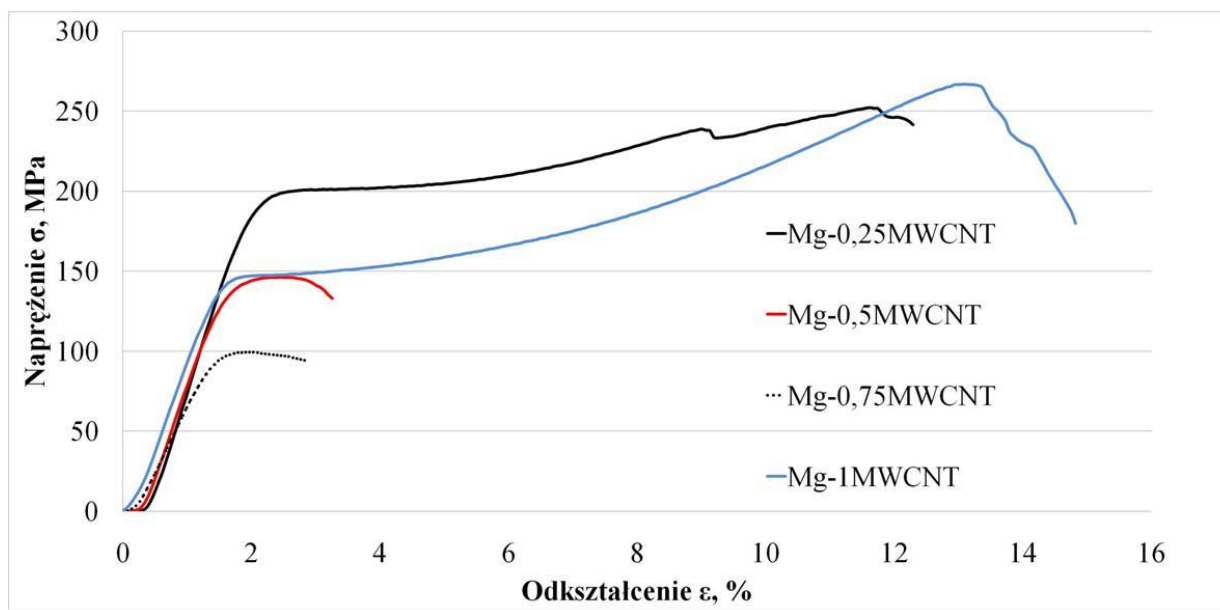
Rys. 4.48. Przykładowe krzywe rozciągania prętów uzyskanych z materiałów kompozytowych wyciśniętych metodą KOBO bez wstępnego grzania

Wprowadzenie MWCNT nie przyniosło spodziewanego efektu umocnienia rosnącego wraz ze zwiększaniem się udziału objętościowego nanobrojenia dla prętów wyciskanych w temperaturze pokojowej (Tab. 4.12 i Rys. 4.48.). Ponadto pręty kompozytowe charakteryzowały się mniejszymi wartościami wydłużenia w porównaniu do lanego magnezu.

Natomiast krzywe ściskania posiadają kształt odpowiadający klasycznej krzywej ściskania materiałów metalicznych (Rys. 4.49 i Rys. 4.50). Osiągnęły maksimum dla wszystkich materiałów za wyjątkiem Mg-0,5MWCNT i + Mg-0,75MWCNT. Ponadto zakres odkształceń sprężystych wszystkich materiałów proszkowych był wyższy od materiału lanego, nawet w przypadku prętów Mg-0,5MWCNT i + Mg-0,75MWCNT.



Rys. 4.49 Przykładowe krzywe ściskania referencyjnych prętów magnezowych wyciśniętych metodą KOBO bez wstępnego grzania.



Rys. 4.50 Przykładowe krzywe ściskania prętów uzyskanych z materiałów kompozytowych wyciśniętych metodą KOBO bez wstępnego grzania.

Pręty wyciskane po wstępnym podgrzaniu do temperatury 150°C

Zastosowanie podwyższonej temperatury w procesie wyciskania pozwoliło ograniczyć pękanie próbek zaraz po przyłożeniu obciążenia w teście rozciągania jak to miało miejsce w materiałach wyciskanych bez wstępnego podgrzania. W Tab. 4.13 przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych dla prętów wyciśniętych metodą KOBO podgrzanych wstępnie do 150°C, a na Rys. 4.51. - 4.54. przykładowe krzywe rozciągania i ściskania.

Pomiary twardości (HV0,2) (Tab. 4.13) wykazały wyraźne różnice w zależności od rodzaju wsadu zastosowanego w procesie wyciskania KOBO. Twardość materiałów otrzymanych z spieków kompozytowych była wyraźnie wyższa na przekroju poprzecznym niż wzdłużnym i zdecydowanie wyższa niż twardość materiałów wyciskanych bez dodatku nanorurek węglowych. Twardość prętów z materiału spiekanego oraz lanego była na podobnym poziomie. Wśród materiałów kompozytowych największą twardość odnotowano dla pręta Mg-1MWCNT/150, podobnie jak w przypadku tego samego materiału wyciskanego bez wstępnego podgrzania. Nie obserwowano wyraźnego wzrostu twardości ze wzrostem zawartości MWCNT. Wzrost twardości w porównaniu do materiału spiekanego bez dodatku MWCNT wyniósł od 26% w przypadku pręta Mg-0,5MWCNT do 44% dla pręta Mg-1MWCNT.

Tab. 4.13. Właściwości mechaniczne prętów wyciskanych metodą KOBO po wstępnym podgrzaniu do temperatury 150°C

Materiał	Statyczna próba rozciągania			Statyczna próba ściskania			Twardość HV0,2		
	R _m [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	E [GPa]	σ _{max} [MPa]	R _{s0,2} [MPa]	E [GPa]	Przekrój poprzeczny	Przekrój wzdłużny	Przed KOBO
Mg(P)/ 150	89,5 ±4,24	62,45 ±13,5	32,4 ±0,14	151,2 ±7,6	76,6 ±0,9	8,8 ±0,2	34,7 ±8	35,9 ±5,3	34 ±3,58
Mg(S)/ 150	63,8 ±7,35	58,2 ±0	32 ±2,4	147 ±4,5	78,82 ±0,5	8,8 ±0,2	38,3 ±4,9	40,4 ±3	33,9 ±3,7
Mg(C)/ 150	226,55 ±6,15	133,65 ±7,43	37,95 ±1,9	376 ±18,5	98,9 ±2	10 ±0,4	39,4 ±1,7	39,9 ±3	32 ±1,21
Mg-0,25 MWCNT/ 150	136,58 ±17,05	144,4 ±0	43,7 ±6,79	240 ±6,4	147,5 ±2,8	12,1 ±0,6	54,9 ±4,6	50,5 ±2,5	34,5 ±5,8
Mg-0,5 MWCNT/ 150	173,21 ±16,93	158,04 ±15,12	37,7 ±1,70	296,1 ±13,6	160,9 ±2,3	12,5 ±0,1	48,3 ±5,5	47,1 ±3,5	39,3 ±1
Mg-0,75 MWCNT/ 150	165,9 ±3,75	149,91 ±0	50,2 ±7,50	208,4 ±14,4	122,2 ±2,5	11,2 ±0,3	51,7 ±2,7	47,4 ±2,1	41,3 ±2,5
Mg-1 MWCNT/ 150	153,21 ±23,26	146,45 ±22,73	44,7 ±0,42	202,1 ±16,5	129 ±3,7	11,2 ±0,3	55,2 ±5	51,3 ±3,2	41,2 ±1,5

Wyniki statycznej próby rozciągania wykazały, że pręt Mg(L) posiadał wyższe własności wytrzymałościowe w stosunku do referencyjnych materiałów bez dodatku MWCNT. Wartości te były większe, również w porównaniu do materiałów kompozytowych. Natomiast umowna granica plastyczności oraz moduł Younga był większy dla wszystkich prętów otrzymanych ze spieków magnezowych z dodatkiem nanorurek węglowych. Wytrzymałość na rozciąganie materiałów z dodatkiem MWCNT była mniejsza w stosunku do prętów uzyskanych z materiału lanego, jednak odnotowano wzrost w stosunku do spiekane go proszku o minimum 100%.

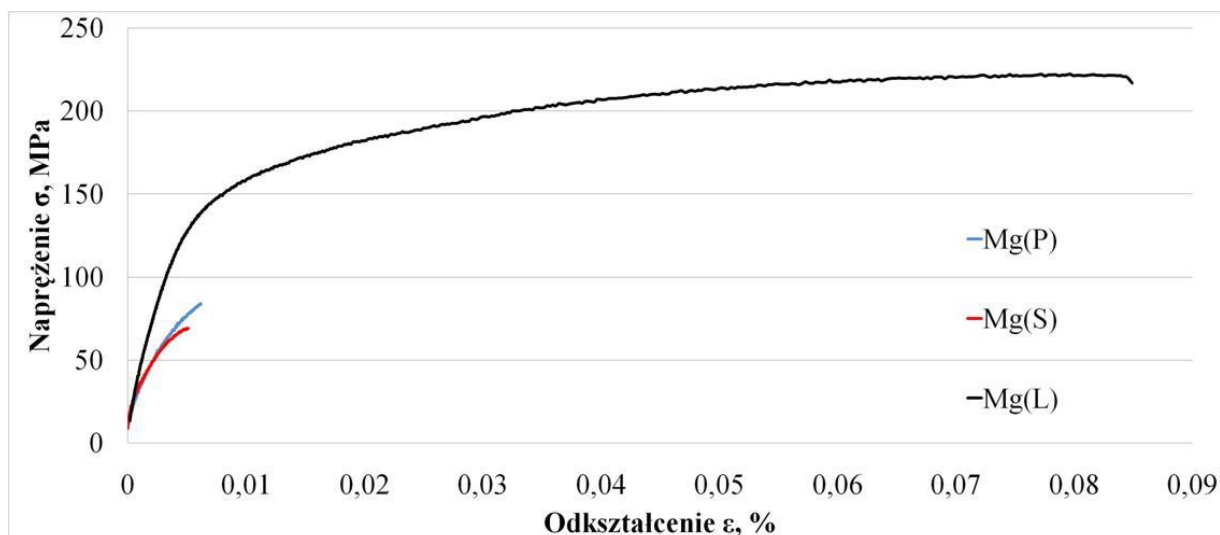
Zastosowanie podwyższonej temperatury wyciskania prętów kompozytowych nie wpłynęło pozytywnie na własności wytrzymałościowe w przypadku oddziaływania sił ściskających. Wzrost wytrzymałości na rozciąganie został odnotowany dla pręta uzyskanego z lanego magnezu oraz prętów z dodatkiem 0,25; 0,5 oraz 0,75% obj. MWCNT. Granica

plastyczności zwiększyła się dla materiałów proszkowych bez dodatku MWCNT oraz dla pręta z lanego magnezu i spieków kompozytowych 0,5% i 0,75% MWCNT. Sztywność prętów nie zwiększyła się jedynie dla prętów uzyskanych z materiału proszkowego bez dodatku MWCNT. Brak jednoznacznego wzrostu lub spadku właściwości wytrzymałościowych w prętach uzyskanych ze spieków kompozytowych może być spowodowany różnicami mikrostruktury wielofazowego szkieletu i jego wpływu na dekohezję.

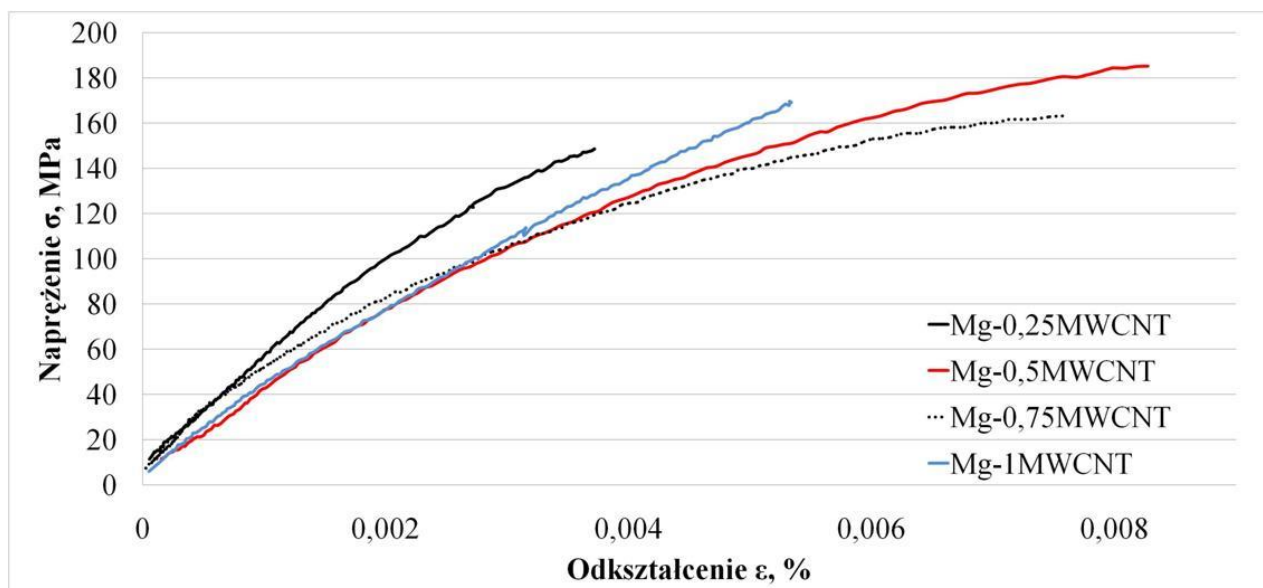
Analiza krzywych rozciągania prętów uzyskanych z materiałów referencyjnych, wyciskanych w podwyższonej temperaturze wskazuje, że materiał odkształca się w niewielkim stopniu i po przekroczeniu granicy plastyczności następuje silne umocnienie i pękanie. Nie obserwuje się efektu tworzenia szyjki, materiał pęka krucho (Rys.4.51. i Rys. 4.52.). Pomimo wyeliminowania stref w mikrostrukturze prętów przez wyciskanie ich w podwyższonej temperaturze, porowatość wpływa negatywnie na wytrzymałość. (Rys. 4.51.).

W przypadku prętów wyciskanych w temperaturze 150°C wprowadzenie MWCNT ponownie nie przyniosło spodziewanego efektu umocnienia rosnącego wraz ze zwiększaniem się udziału objętościowego nanobrojenia (Tab. 4.13 Rys. 4.52.). Jednakże wykazują one znacznie lepsze właściwości w porównaniu do prętów uzyskanych z materiałów proszkowych bez ich dodatku. Występują duże różnice we własnościach, ponadto pręty kompozytowe charakteryzują się niskimi wartościami odkształcenia w porównaniu do lanego magnezu.

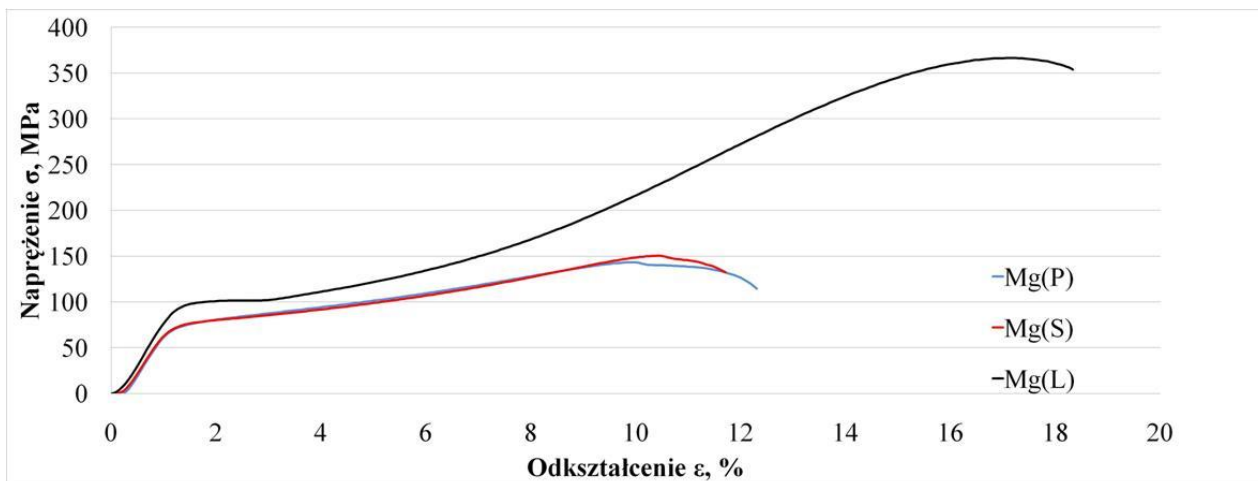
Krzywe ściskania posiadają kształt odpowiadający klasycznej krzywej ściskania materiałów metalicznych (Rys. 4.53. i Rys. 4.54.), a ponadto zakres odkształceń sprężystych wszystkich materiałów kompozytowych był większy od pręta z materiału lanego, jak i od prętów uzyskanych z materiałów proszkowych bez dodatku MWCNT.



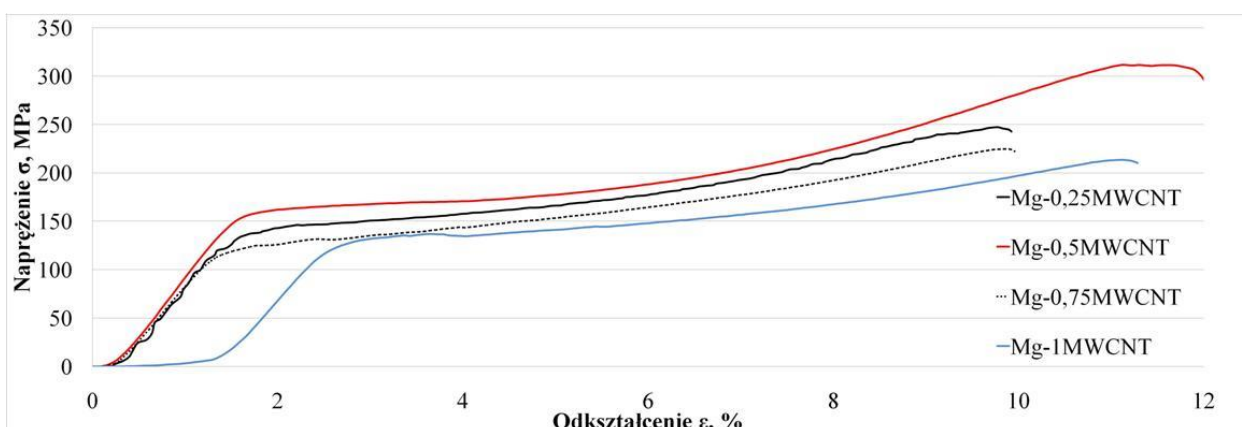
Rys. 4.51. Przykładowe krzywe rozciągania referencyjnych prętów magnezowych wyciśniętych metodą KOBO, wstępnie podgrzanych do temperatury 150°C



Rys. 4.52. Przykładowe krzywe rozciągania prętów uzyskanych z materiałów spiekanych wyciśniętych metodą KOBO, wstępnie podgrzanych do temperatury 150°C

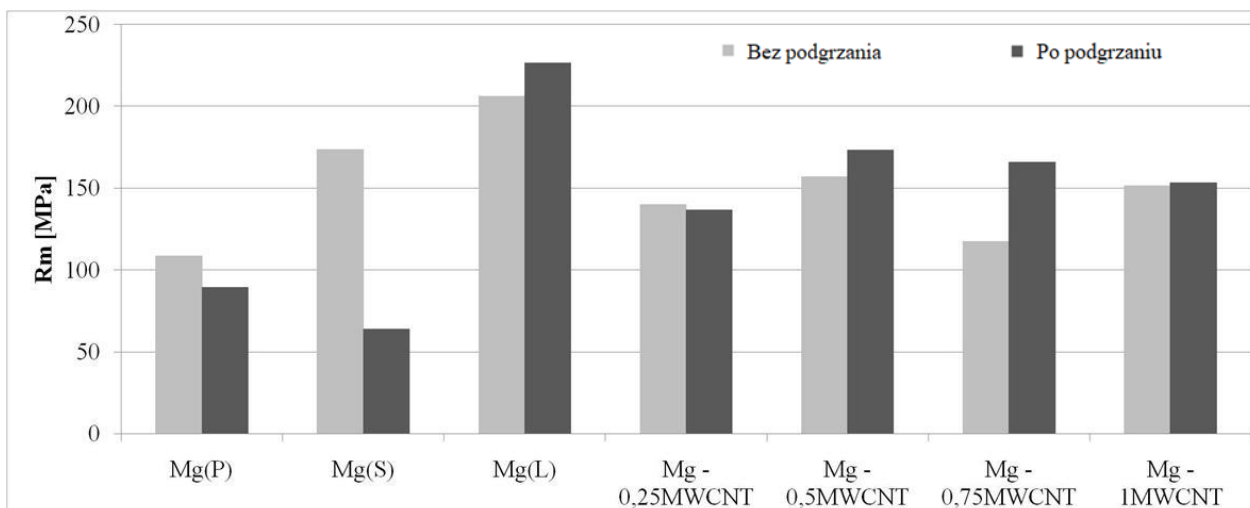


Rys. 4.53. Przykładowe krzywe ściskania prętów wyciśniętych metodą KOBO, wstępnie podgrzanych do temperatury 150°C

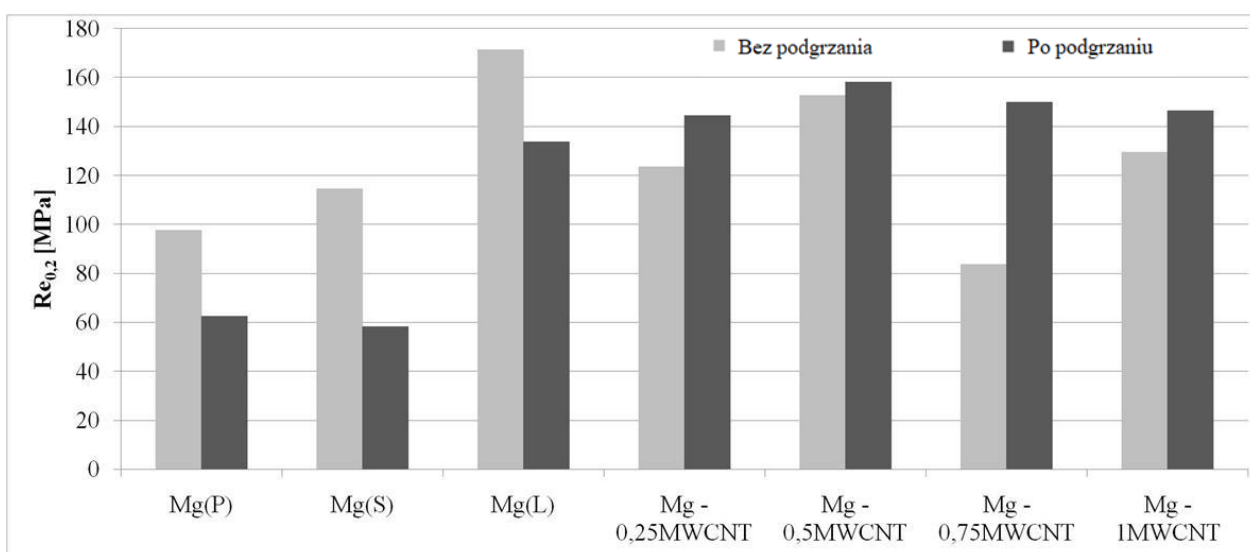


Rys. 4.54. Przykładowe krzywe ściskania prętów uzyskanych z materiałów spiekanych wyciśniętych metodą KOBO, wstępnie podgrzanych do temperatury 150°C

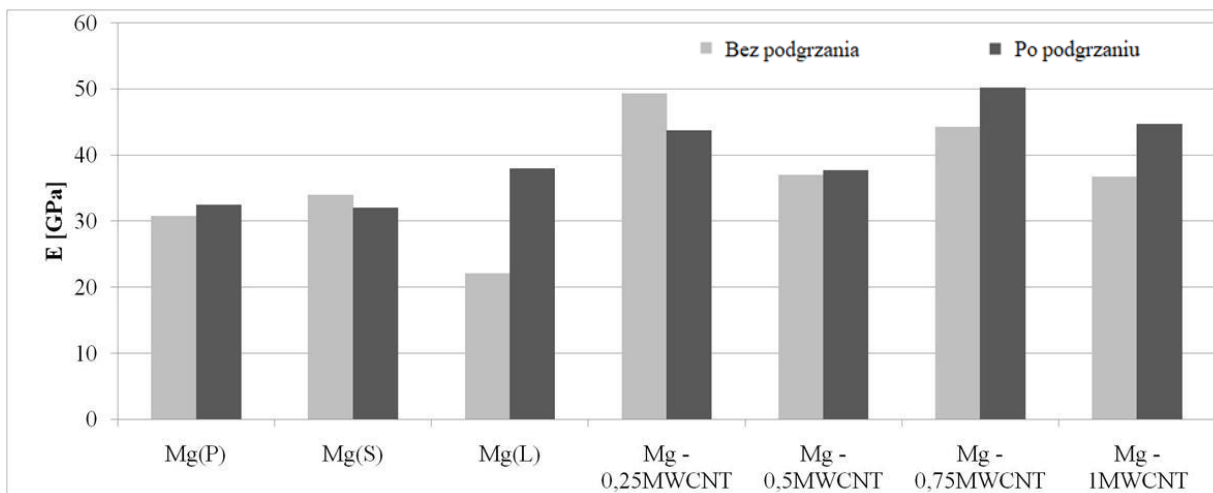
Właściwości prętów wyciskanych bez wstępnego podgrzewania i po podgrzaniu do 150°C porównano na rysunkach 4.55. – 4.60. Z porównania wynika, że wytrzymałość na rozciąganie oraz umowna granica plastyczności prętów kompozytowych wyciśniętych w podwyższonej temperaturze były wyższe od wyciśniętych bez podgrzewania lub były bardzo do siebie zbliżone.



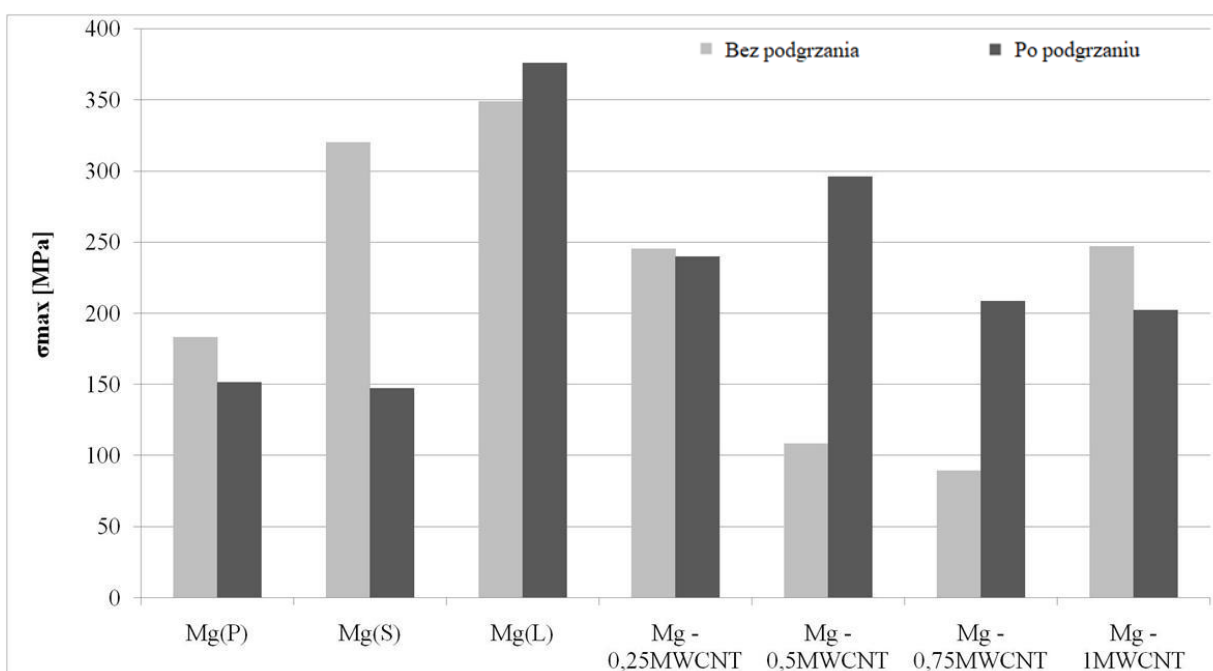
Rys. 4.55. Zestawienie wyników pomiarów wytrzymałości na rozciąganie prętów magnezowych wyciśniętych metodą KOB0, bez wstępnego podgrzewania oraz podgrzanych do temperatury w 150°C



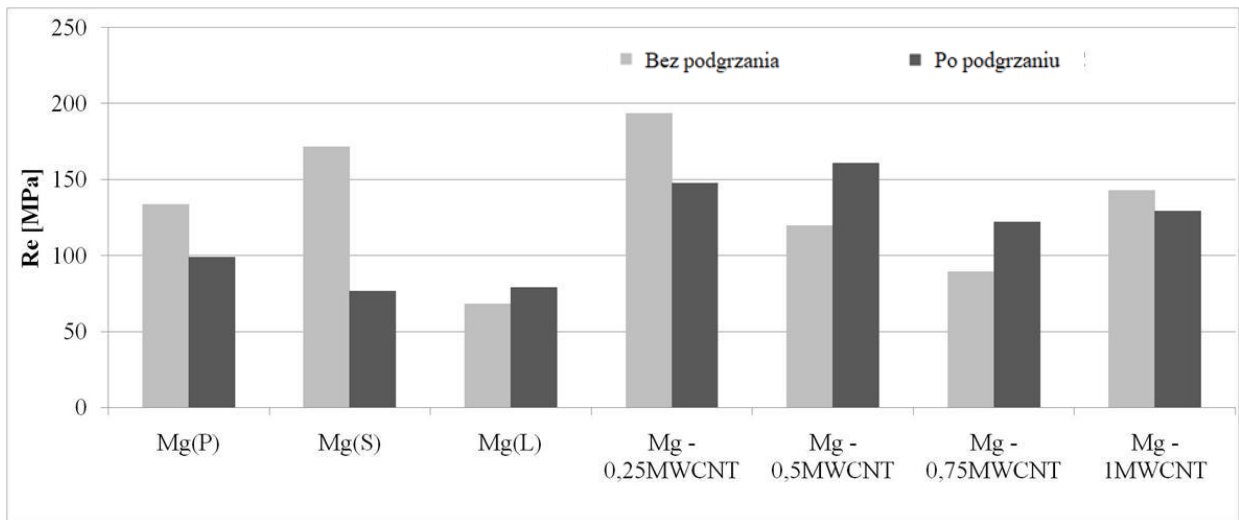
Rys. 4.56. Zestawienie wyników pomiarów umownej granicy plastyczności prętów magnezowych wyciśniętych metodą KOB0, bez wstępnego podgrzewania oraz podgrzanych do temperatury w 150°C, wyznaczonej w statycznej próbie rozciągania



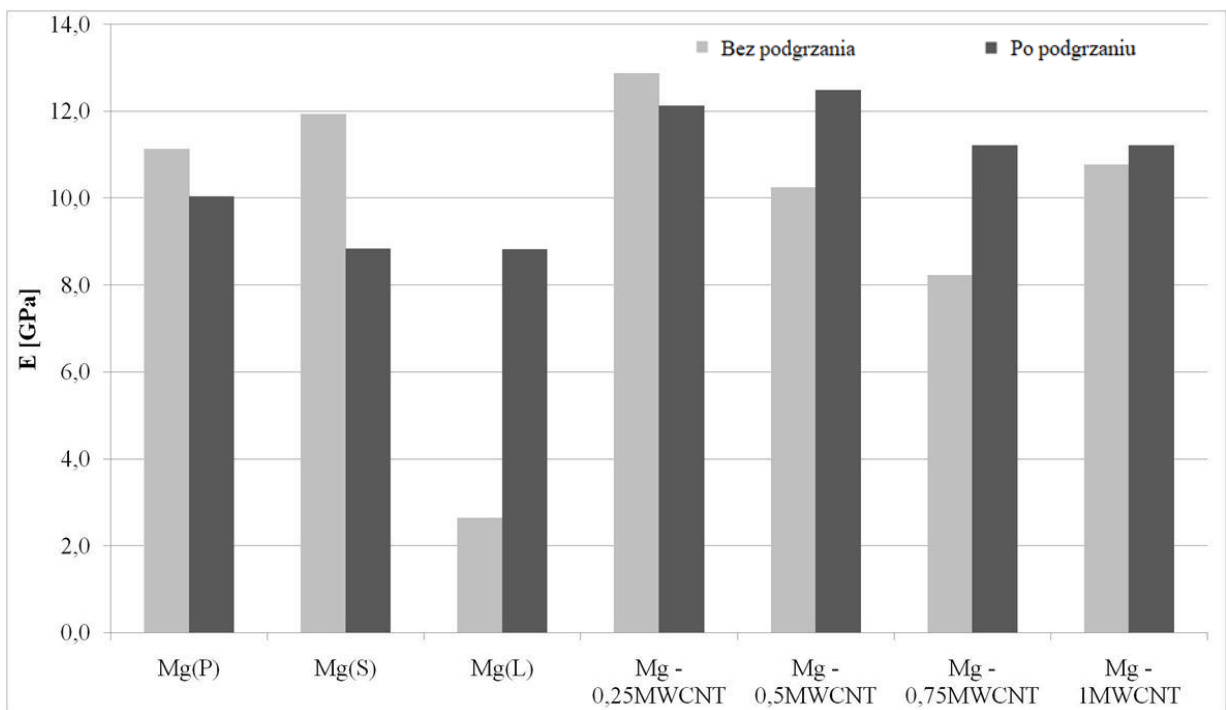
Rys. 4.57. Zestawienie wyników pomiarów modułu Younga prętów magnezowych wyciśniętych metodą KOBO, bez wstępnego podgrzewania oraz podgrzanych do temperatury w 150°C, wyznaczonego w statycznej próbie rozciągania



Rys. 4.58. Zestawienie wyników pomiarów wartości naprężeń maksymalnych dla prętów magnezowych wyciśniętych metodą KOBO, bez wstępnego podgrzewania oraz podgrzanych do temperatury w 150°C, wyznaczonych w statycznej próbie ściskania



Rys. 4.59. Zestawienie wyników pomiarów granicy plastyczności prętów magnezowych wyciśniętych metodą KOBO, bez wstępnego podgrzewania oraz podgrzanych do temperatury w 150°C, wyznaczonej w statycznej próbie ściskania



Rys. 4.60. Zestawienie wyników pomiarów modułu Younga prętów magnezowych wyciśniętych metodą KOBO, bez wstępnego podgrzewania oraz podgrzanych do temperatury w 150°C wyznaczonego w statycznej próbie ściskania

Wyciskanie w podwyższonej temperaturze materiałów bez dodatku MWCNT spowodowało spadek własności wytrzymałościowych za wyjątkiem pręta wyciśniętego z lanego magnezu, umowna granica plastyczności, sztywność oraz twardość wzrosły. Twardość materiałów wyciskanych w podwyższonej temperaturze nie wliczając Mg(L) spadła.

Wzrost własności materiałów kompozytowych wyciśniętych w podwyższonej temperaturze pokazuje korzystny wpływ mikrostruktury pozbawionej stref na wytrzymałość materiału. Wpływ rekrytalizacji dynamicznej został ograniczony dla prętów z dodatkiem MWCNT poprzez obecność nanokomponentów w strukturze materiału i zahamowanie rozrostu ziaren α -Mg.

Wyniki statycznej próby ściskania pokazują podobne zależności we właściwościach wytrzymałościowych w porównaniu do prętów uzyskanych z materiałów bez dodatku wielościennych nanorurek węglowych dla statycznej próby rozciągania. Wprowadzenie MWCNT nie spowodowało jednak poprawy własności wytrzymałościowych w porównaniu do materiału wyciśniętego z magnezu odlanego bez ich dodatku. Pręty kompozytowe wykazywały większe wartości granicy plastyczności i sztywności w porównaniu do materiałów bez dodatku MWCNT oraz wyższą wytrzymałość na ściskanie w porównaniu do materiałów wykonanych z proszku Mg.

Wyniki statycznej próby ściskania pokazują podobne zależności we właściwościach wytrzymałościowych w porównaniu do prętów uzyskanych z materiałów bez dodatku wielościennych nanorurek węglowych dla statycznej próby rozciągania. Wprowadzenie MWCNT nie spowodowało jednak poprawy własności wytrzymałościowych w porównaniu do materiału wyciśniętego z magnezu odlanego bez ich dodatku. Pręty kompozytowe wykazywały większe wartości granicy plastyczności i sztywności w porównaniu do materiałów bez dodatku MWCNT oraz wyższą wytrzymałość na ściskanie w porównaniu do materiałów wykonanych z proszku Mg.

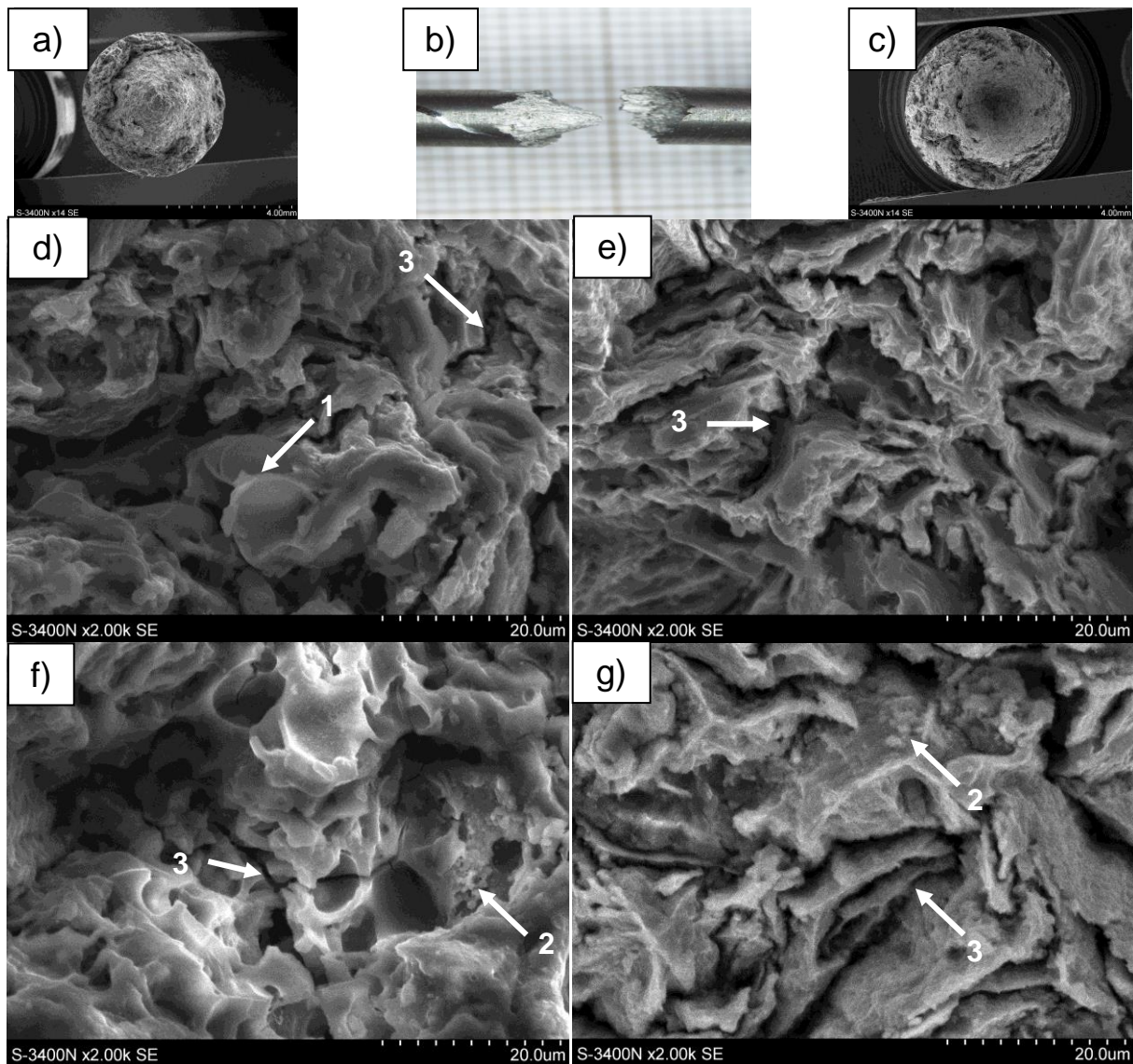
4.3.3. *Charakterystyka przełomów prętów kompozytowych wyciskanych metodą KOBO*

Wygląd przełomów po próbie rozciągania jest bardzo podobny dla każdej próbki uzyskanej ze spiekane go wsadu. Przełomy posiadają dwie cechy charakterystyczne dla różnych rodzajów materiałów. Powstaje przełom typu stożek i kielich (cup and cone) charakterystyczny dla materiałów plastycznych, jednak nie tworzy się przewężenie w postaci szyjki. Brak przewężenia jest z kolei cechą charakterystyczną dla materiałów kruchych.

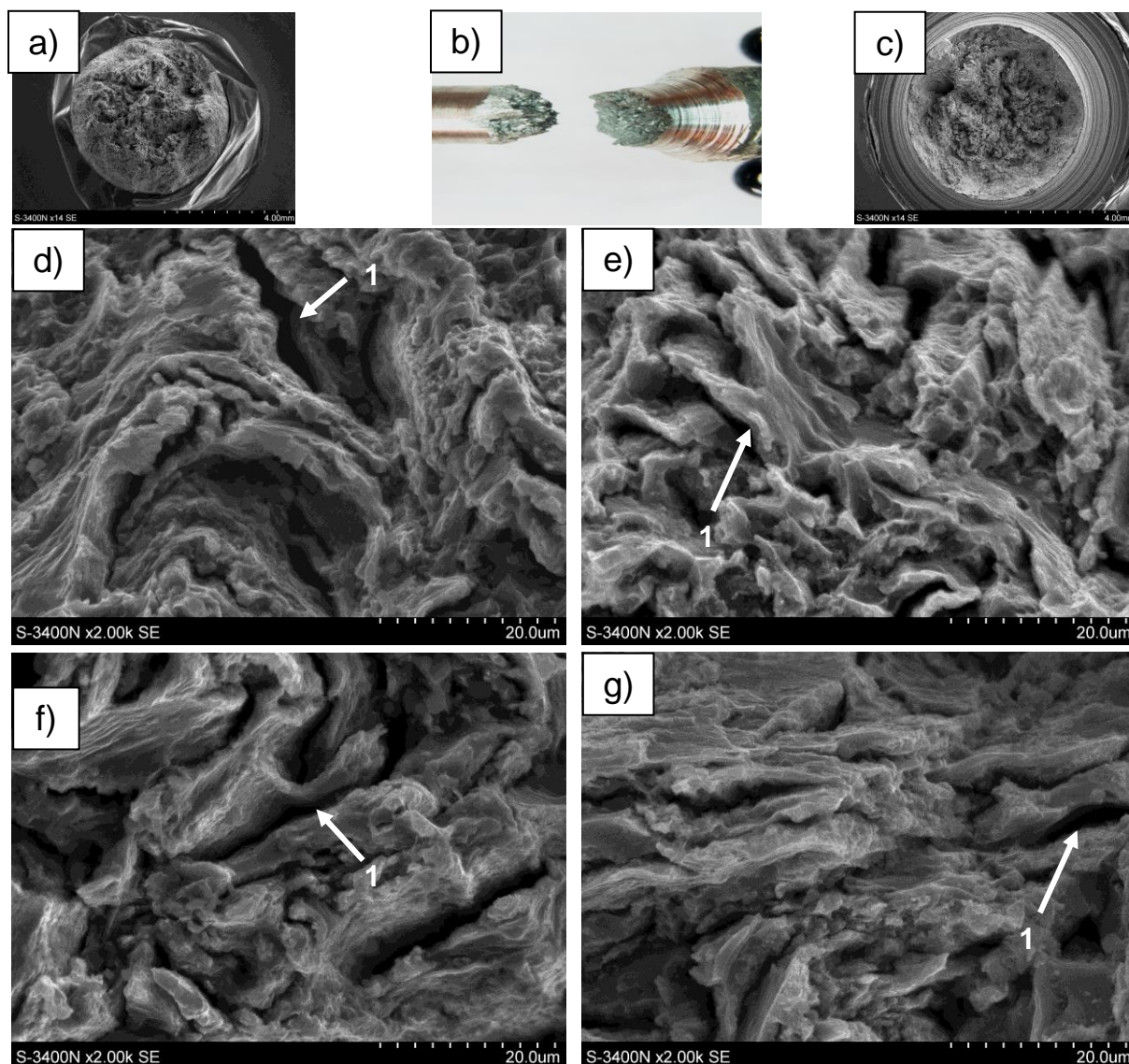
Dla przykładu przedstawione zostaną wyniki dla prętów Mg-0,5MWCNT i Mg-0,5MWCNT/150 oraz materiały referencyjne (Rys. 4.61 - 4.68).

W skali makro widoczny był przełom typu stożek i kielich dla obu kompozytów, jednak stożek w Mg-0,5MWCNT był dłuższy oraz można było zaobserwować kołowe pęknięcia pomiędzy strefą zewnętrzną, a wewnętrzną przełomu (Rys. 4.61 i 4.62). Badania mikrostruktury powierzchni przełomów prętów kompozytowych Mg-0,5MWCNT, wyciśniętych bez wstępnego podgrzewania, wykazały charakterystyczne różnice zależne od obszaru próbki. W przypadku strefy zewnętrznej kielicha (Rys. 4.61.e) i wewnętrznej (Rys. 4.61.g) wykryto pasma zdeformowanego metalu z wąskimi nieregularnymi pęknięciami. W strefie wewnętrznej stożka (Rys. 4.61.f) obecne były bardzo drobne cząstki MgO oraz pozostałości szkieletu MWCNT/MgO. Różnica morfologii widoczna w skali makro wskazywała na inicjację dekohezji na granicy bardziej odkształcalnej strefy zewnętrznej i wewnętrznej strefy kompozytowej ze szkieletem MgO/MWCNT.

Mikrostruktura przełomu pręta kompozytowego Mg-0,5MWCNT/150 (Rys. 4.62) była podobna na wszystkich badanych mikroobszarach przekroju poprzecznego, bez różnic w odkształceniu metalu, a cząstki MgO nie były tu widoczne. Było to zgodne z jednolitym rozkładem szkieletu MWCNTs/MgO na wypolerowanym przekroju poprzecznym.



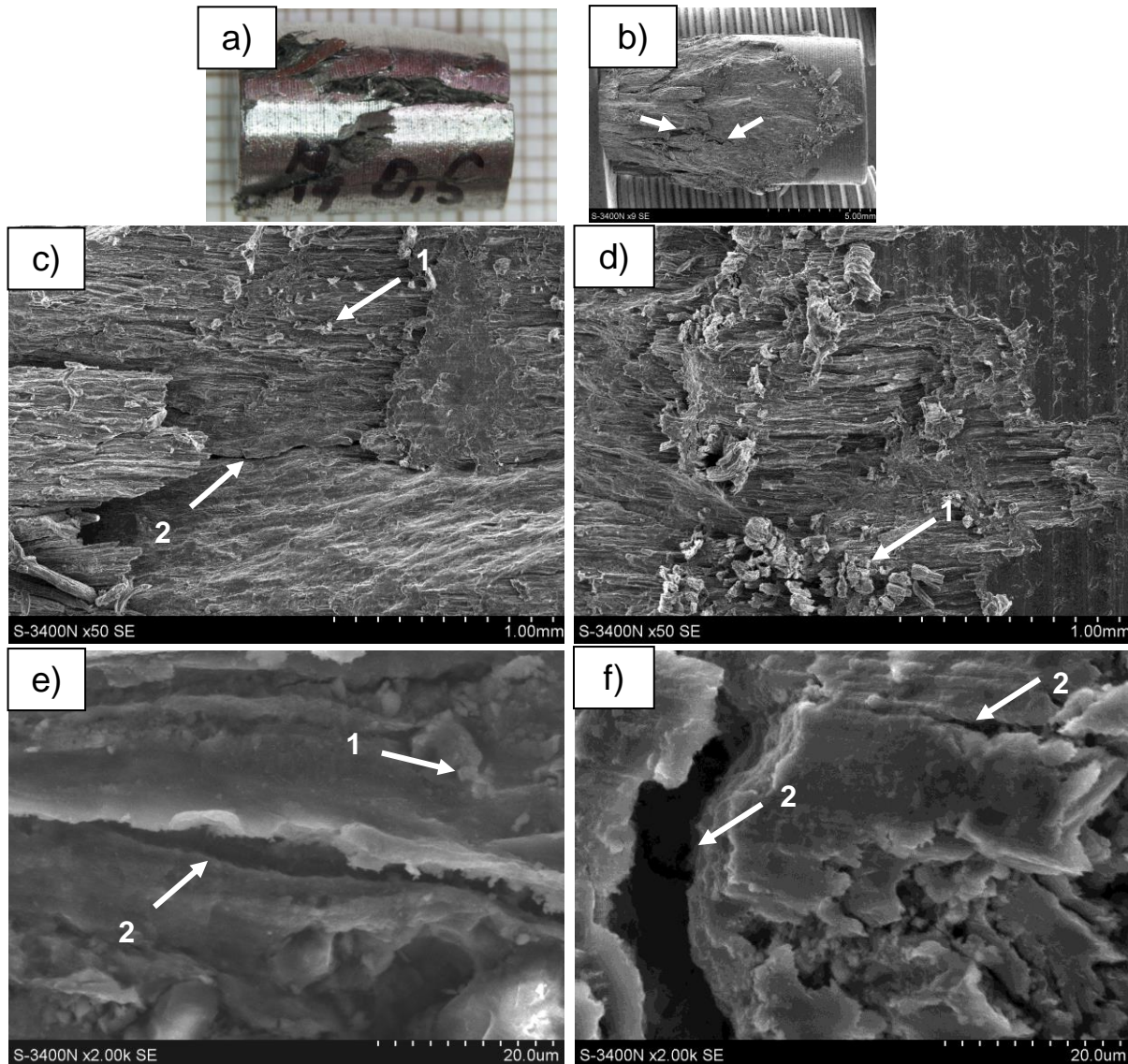
Rys. 4.61. Obrazy makro przełamów pręta kompozytowego Mg-0,5MWCNT wyciśniętego bez wstępnego podgrzewania, po statycznej próbie rozciągania: makrostruktura stożka i kielicha a-c), oraz mikrofotografia SEM: zewnętrzna część stożka d), zewnętrzna część kielicha e), wewnętrzna część stożka f), zewnętrzna część kielicha g), (1)- odkształcone ziarna pierwotne Mg, (2) - MgO, (3) - pęknięcia



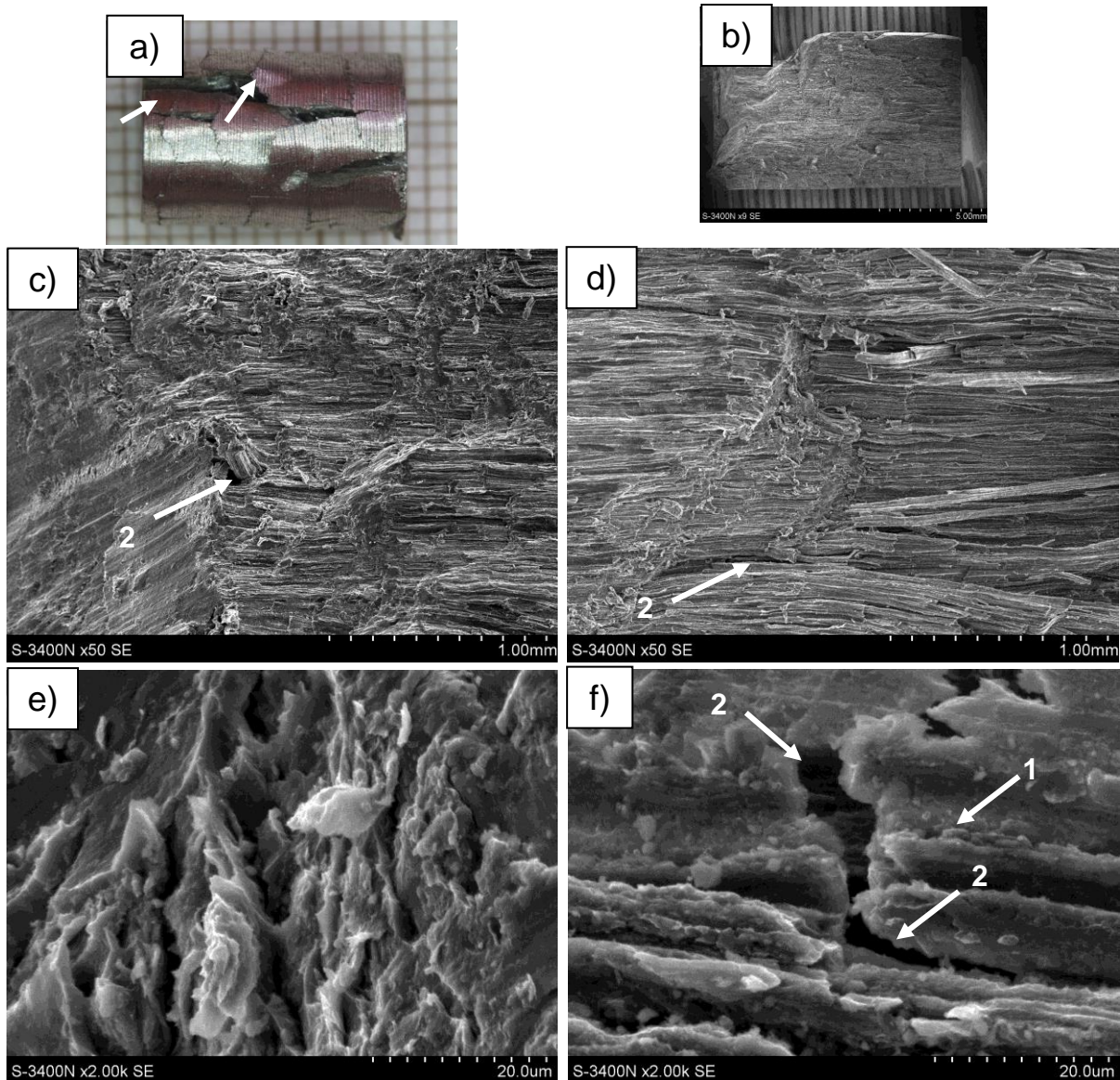
Rys. 4.62. Obrazy makro przełomów pręta kompozytowego Mg-0,5MWCNT/150, po statycznej próbie rozciągania: makrostruktura stożka i kielicha a-c), oraz mikrofotografia SEM: zewnętrzna część stożka d), zewnętrzna część kielicha e), wewnętrzna część stożka f), zewnętrzna część kielicha g), (1) - pęknięcia

Makrostrukturę i mikrostrukturę przełomów próbek uzyskanych w badaniach wytrzymałości na ściskanie przedstawiono na rys. 4.63. i 4.64. Analiza w skali makro wykazała różnice w propagacji pęknięć. W przełomie próbki Mg-0,5MWCNT pęknięcie propagowało w kierunku wyciskania pod kątem ok. 45°. Dodatkowo na powierzchni i wewnątrz próbki powstawały pęknięcia wzdłuż kierunku wyciskania (rys. 4.63a i b). Na powierzchni próbki Mg-0,5MWCNT/150, wystąpiły pęknięcia zorientowane podłużnie i prostopadle do kierunku wyciskania (rys. 4.64a i b). Oba badane kompozyty posiadały

przełom typu włóknistego/pasmowego, co było zgodne z obserwacjami przekrojów wzdłużnych wszystkich badanych materiałów kompozytowych.



Rys. 4.63. Obrazy makro przełomów pręta kompozytowego Mg-0,5MWCNT wyciśniętego bez wstępnego podgrzewania, po statycznej próbie ściskania: makrostruktura przełomu a,b), oraz mikrofotografia SEM: pasmowa struktura przełomu c-f) wraz z submikroziarnistym MgO na powierzchni (1), (2) - pęknięcia

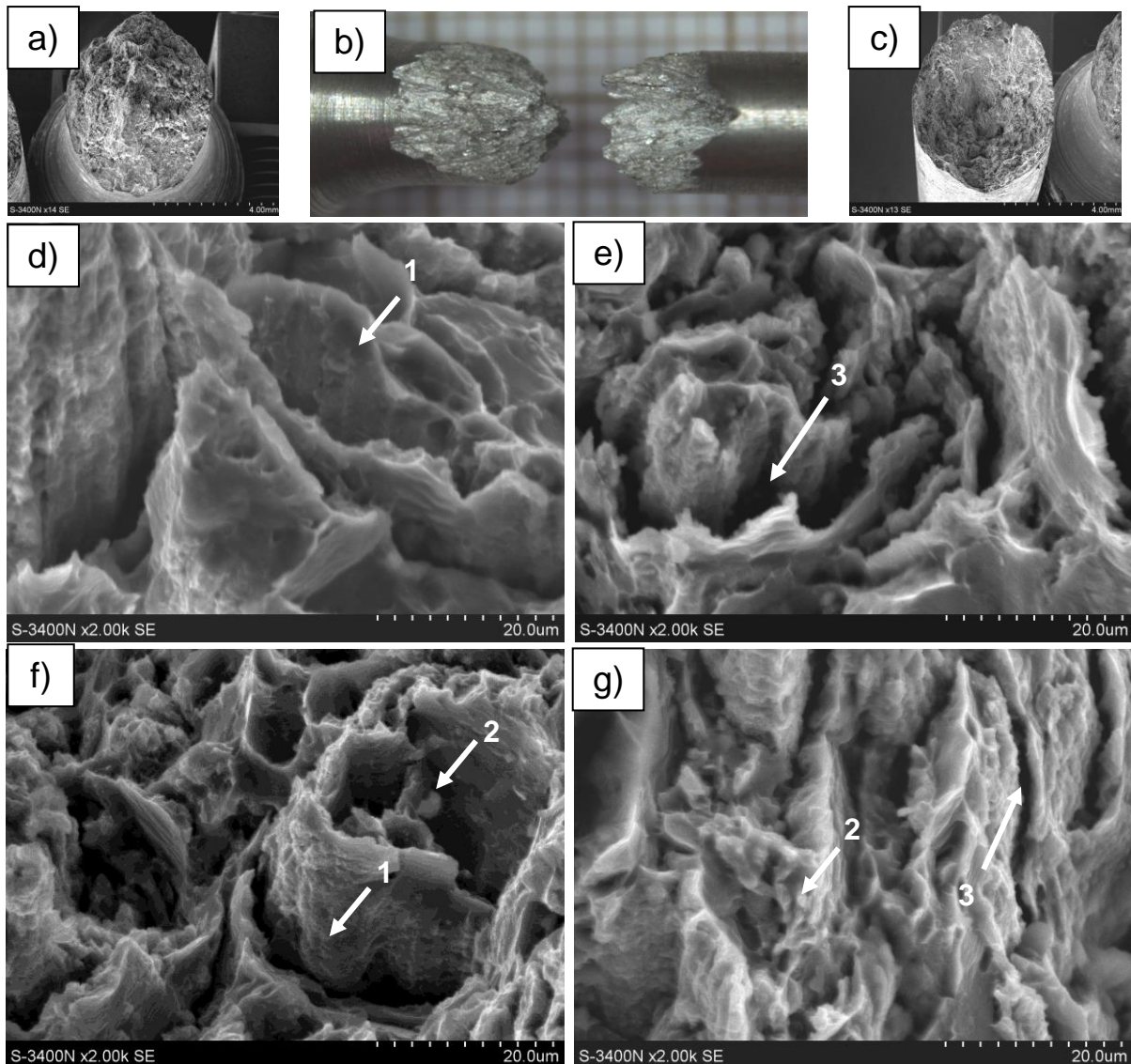


Rys. 4.64. Obrazy makro przełomów pręta kompozytowego Mg-0,5MWCNT wyciśniętego po podgrzaniu do 150°C, po statycznej próbie ściskania: makrostruktura przełomu a,b), oraz mikrofotografia SEM: pasmowa struktura przełomu c-f) wraz z MgO na powierzchni – (1), (2) - pęknięcia

Przełom referencyjnego pręta Mg(S) po statycznej próbie rozciągania (Rys. 4.65.) jest typu stożek-kielich, który charakteryzuje się pasmami zdeformowanego metalu, składa się z bardzo drobnych ziaren z wąskimi nieregularnymi pęknięciami pomiędzy nimi. Ponadto na powierzchni pasm metalu stwierdzono obecność rozdrobnionego MgO oraz drobne wgłębienia potwierdzające efekty odkształcenia plastycznego. Cząstki MgO rozdrobnione

podczas wyciskania metodą KOBO tworzyły pasma w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wyciskania (Rys. 4.65g).

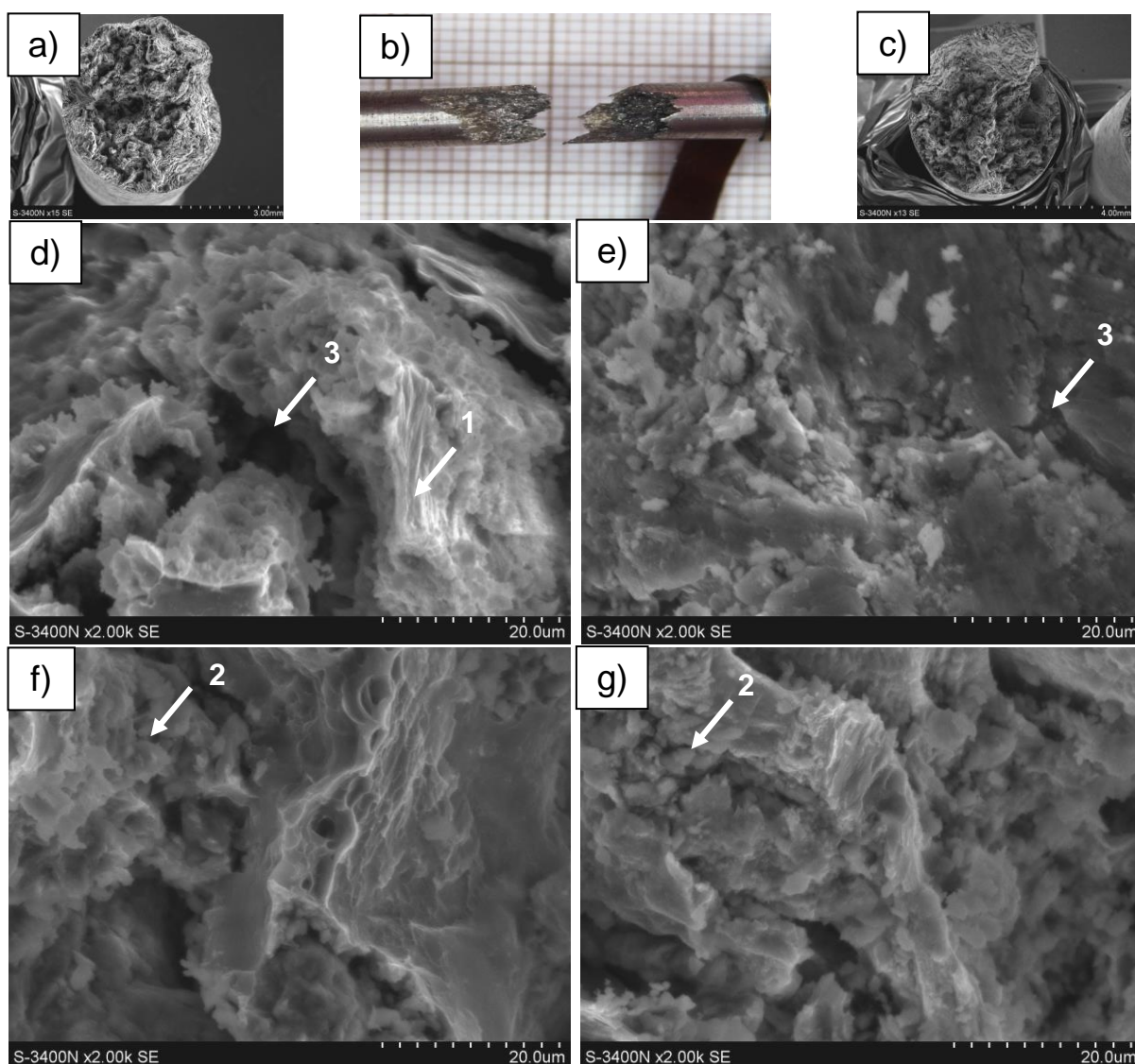
W porównaniu z materiałem kompozytowym wyciśniętym bez podgrzewania wsadu, nie występuje tutaj różnica pomiędzy strefą zewnętrzną i wewnętrzną. W obu materiałach widoczne są odkształcone, poskręcane w wyniku wyciskania KOBO ziarna pierwotne magnezu oraz rozdrobniony MgO na ich powierzchni (Rys. 4.61. i Rys 4.65).



Rys. 4.65. Obrazy makro przełomów pręta referencyjnego Mg(S) wyciśniętego bez podgrzewania wsadu, po statycznej próbie rozciągania: makrostruktura stożka i kielicha a-c), oraz mikrofotografia SEM: zewnętrzna część stożka d), zewnętrzna część kielicha e), wewnętrzna część stożka f), zewnętrzna część kielicha g), (1) - odkształcone ziarna pierwotne Mg, (2) - MgO, (3) – pęknięcia

Przełom pręta Mg(S) wyciśniętego po podgrzaniu wsadu do temperatury 150°C (Rys. 4.67.) również wykazuje charakterystyczny typ stożek-kielich po statycznej próbie rozciągania. Na powierzchni zdeformowanych pasm metalu znajduje się bardzo duża ilość mikrometrycznego MgO.

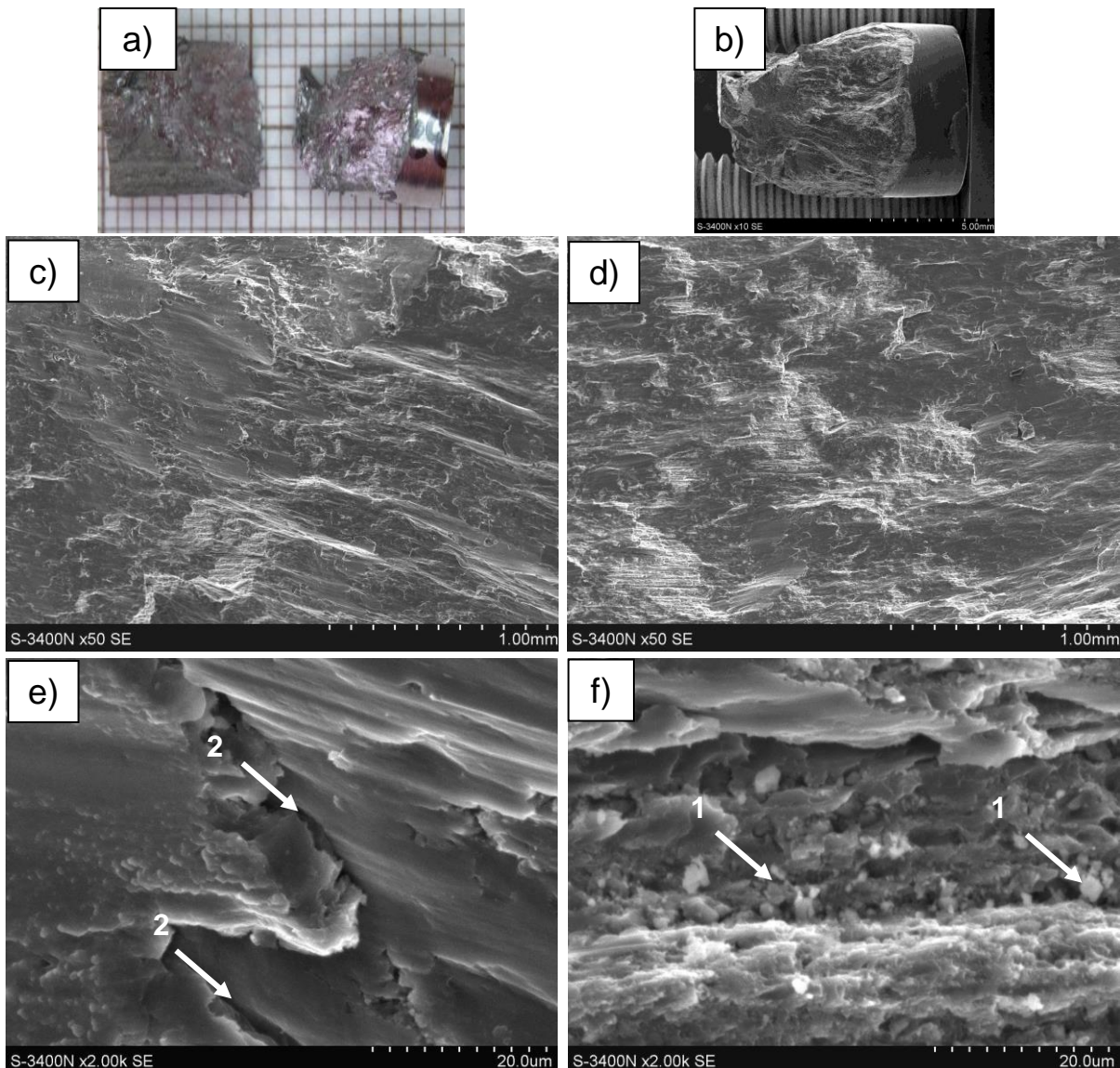
W porównaniu z materiałem kompozytowym wyciśniętym po podgrzaniu wsadu do temperatury 150°C, w obu materiałach nie występują różnice pomiędzy strefą zewnętrzną i wewnętrzną. W obu materiałach widoczne są odkształcone, poskręcane w wyniku wyciskania metodą KOBO ziarna pierwotne magnezu. Materiał bez dodatku MWCNT posiada znacznie więcej dużych cząstek MgO na powierzchni metalu (Rys. 4.62 i Rys. 4.66.)



Rys. 4.66 Obrazy makro przełomów pręta referencyjnego Mg(S)/150, po statycznej próbie rozciągania: makrostruktura stożka i kielicha a-c), oraz mikrofotografia SEM: zewnętrzna część stożka d), zewnętrzna część kielicha e), wewnętrzna część stożka f), zewnętrzna część kielicha g), (1) - odkształcone ziarna pierwotne Mg, (2) - MgO, (3) - pęknięcia

Przełom próbki Mg(S) po statycznej próbie ściskania (Rys. 4.67.) charakteryzuje dekohezja w płaszczyźnie zorientowanej pod kątem 45° do kierunku wyciskania. Mikrostruktura pękniętej powierzchni zawierała równoległe zorientowane pasma magnezu o gładkiej powierzchni oraz bardzo drobne cząstki tlenku wbudowane w osnowę Mg (Rys. 4.66. e,f).

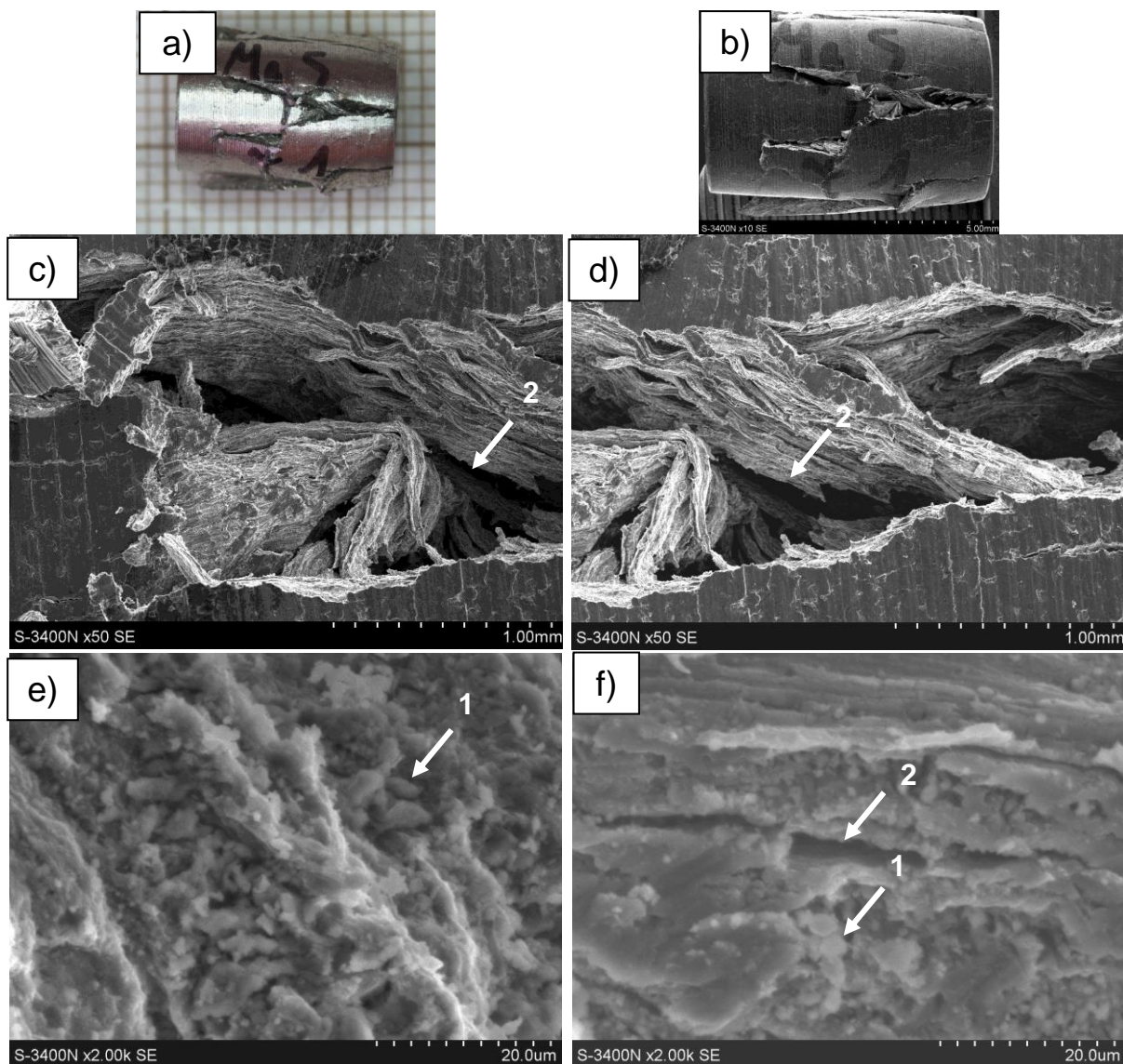
Zarówno materiał referencyjny jak i materiał kompozytowy wyciśnięte bez podgrzewania wsadu, charakteryzuje kąt propagacji pęknięcia równy 45° . W przypadku materiału kompozytowego struktura pasmowa przełomu jest znacznie bardziej uwydatniona, a MgO większe tworzące pasma wraz z pasmami osnowy Mg (Rys. 4.63. i Rys. 4.67).



Rys. 4.67. Obrazy makro przełomów materiału referencyjnego Mg(S) wyciśniętego bez podgrzewania wsadu, po statycznej próbie ściskania: makrostruktura przełomu a,b), oraz mikrofotografia SEM: pasmowa struktura przełomu c-f) wraz z MgO na powierzchni – (1), (2) - pęknięcia

Przełom próbki Mg(S) wyciśniętego po podgrzaniu wsadu do temperatury 150°C, po statycznej próbie ściskania, charakteryzuje mikrostruktura zawierająca równoległe zorientowane pasma magnezu pokryte dużą ilością cząstek MgO (Rys. 4.68). Przełom ukazuje pasmową strukturę materiału oraz pojedyncze pasma oderwane od materiału w wyniku dekohezji.

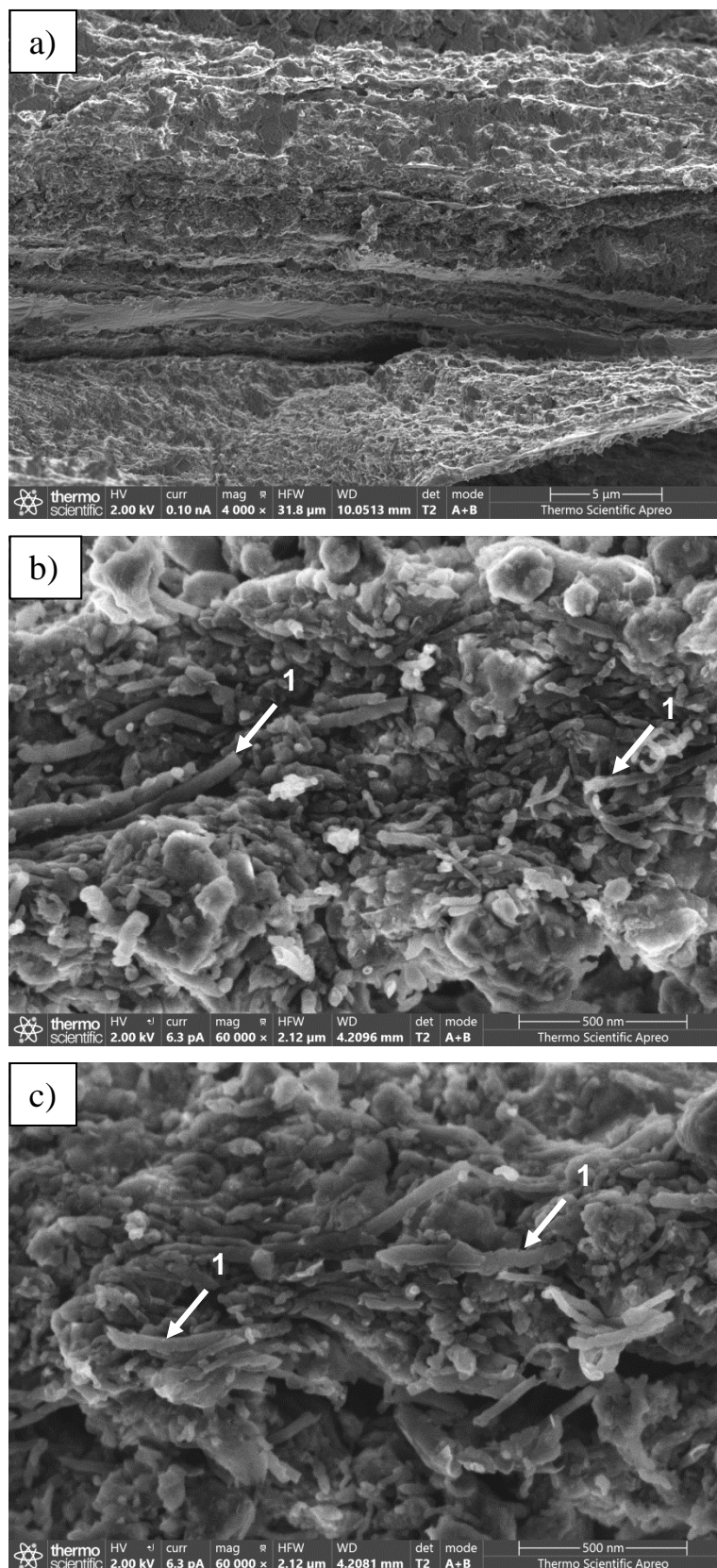
Zarówno materiał referencyjny jak i materiał kompozytowy wyciśnięte bez podgrzewania wsadu, charakteryzują pęknięcia obecne w pasmowej strukturze materiału. Na pasmach Mg materiału bez dodatku MWCNT występuje znacznie więcej MgO, cząstki tlenku pokrywają całkowicie metal (Rys. 4.64 i Rys. 4.68).



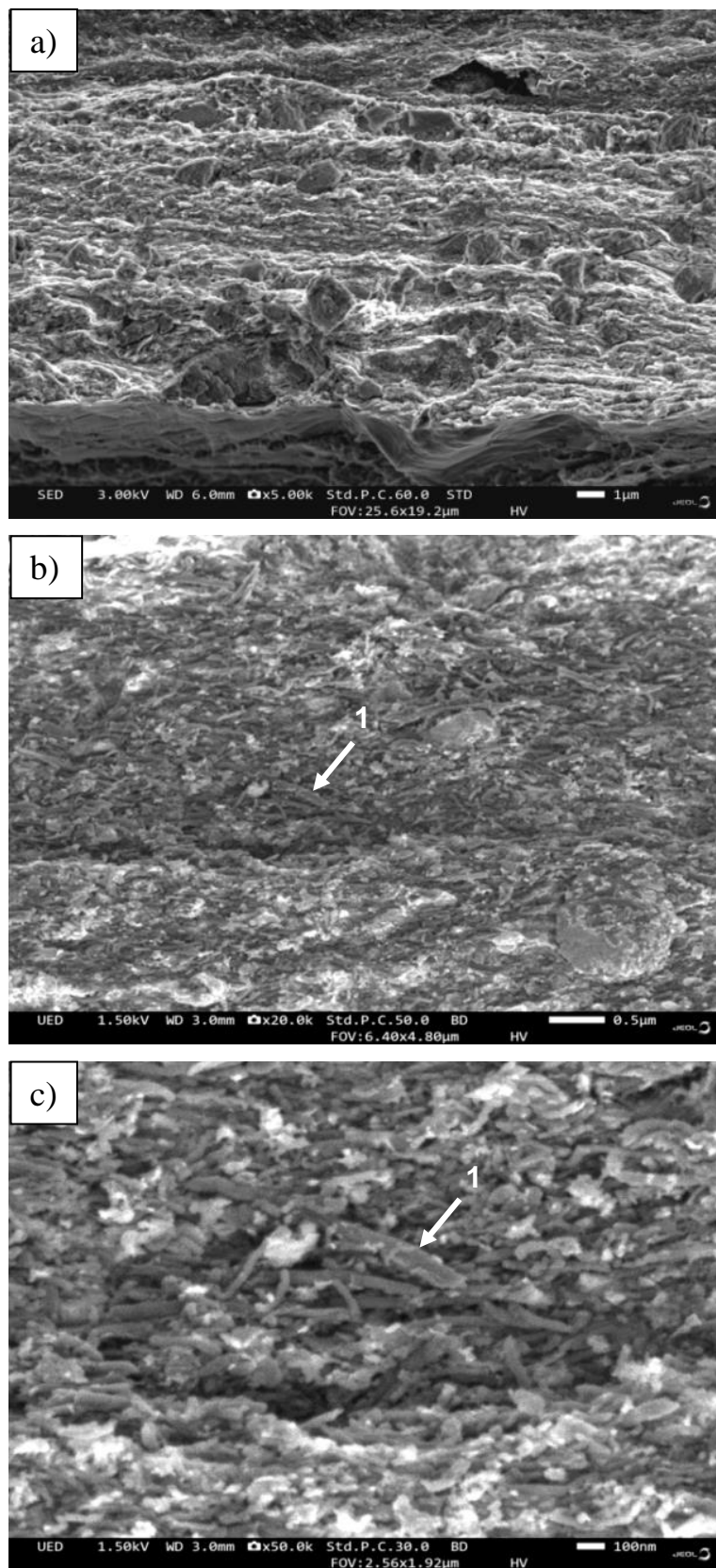
Rys. 4.68 Obrazy makro przełomów materiału referencyjnego Mg(S)/150, po statycznej próbie ściskania: makrostruktura przełomu a,b), oraz mikrofotografia SEM: pasmowa struktura przełomu c-f) wraz z MgO na powierzchni – (1), (2) - pęknięcia

Dodatkowo w celu charakterystyki morfologii prętów kompozytowych wykonano przełomy wzdłużne. Występują na nich wydłużone ziarna pierwotne proszku magnezu oddzielone pasmami mieszaniny MgO oraz MWCNT (Rys. 4.69.-4.70.). Przełom pręta Mg-0,5MWCNT charakteryzuje się zwiększoną koncentracją pasm MWCNT/MgO w części środkowej. Na Rys. 4.69. b)-c) widoczne są pojedyncze wielościenne nanorurki węglowe otoczone rozdrobnionym MgO. MWCNT są ukierunkowane równolegle do wydłużonych ziaren pierwotnych proszku magnezu. Zwiększenie homogeniczności materiału poprzez jego podgrzanie jest widoczne na przełomie pręta Mg-0,5MWCNT/150 (Rys. 4.70. a). Natomiast MWCNT są wbudowane w materiał podobnie jak miało to miejsce w kompozytach, gdzie w fazę Mg₂Si były wbudowane nanorurki węglowe (Rys. 4.19. i Rys. 4.70). Ponownie MWCNT są ukierunkowane zgodnie z kierunkiem wyciskania i równolegle do wydłużonych ziaren magnezu.

Zarówno w materiale uzyskanym bez wstępnego podgrzania jak i po podgrzaniu do 150°C nanorurki różnią się w porównaniu do ich stanu wyjściowego (Rys. 3.4., Rys. 4.69., Rys. 4.70.). Są one grubsze, a takie zwiększenie grubości sugeruje powstanie nanowarstwy tlenkowej MgO na powierzchni i jest zgodne z wynikami mappingu (Rys. 4.45), gdzie w nanoobszarze nanorurki (C) pojawia się sygnał promieniowania charakterystycznego tlenu i magnezu. Jest to zgodne ze znanym mechanizmem tworzenia połączenia pomiędzy materiałami węglowymi a magnezem opisany m. in. w pracy [Z1]. *Jednakże zarówno proces wyciskania metodą KOBO, jak i oddziaływanie podwyższonej temperatury w trakcie tego procesu nie spowodowało degradacji nanorurek na przekroju wzdłużnym, ani ich intensywnej fragmentacji poprzecznej, co jest ważną informacją poznawczą.*



Rys. 4.69. Mikrofotografie SEM przelomu wzdłużnego pręta Mg-0,5MWCNT wyciśniętego metodą KOBO, (1) MWCNT



Rys. 4.70. Mikrofotografie SEM przełomu wzdłużnego pręta Mg-0,5MWCNT/150 wyciśniętego metodą KOBO (1) MWCNT

4.3.4. *Model strukturalny deglomeracji MWCNT podczas wyciskania metodą KOBO.*

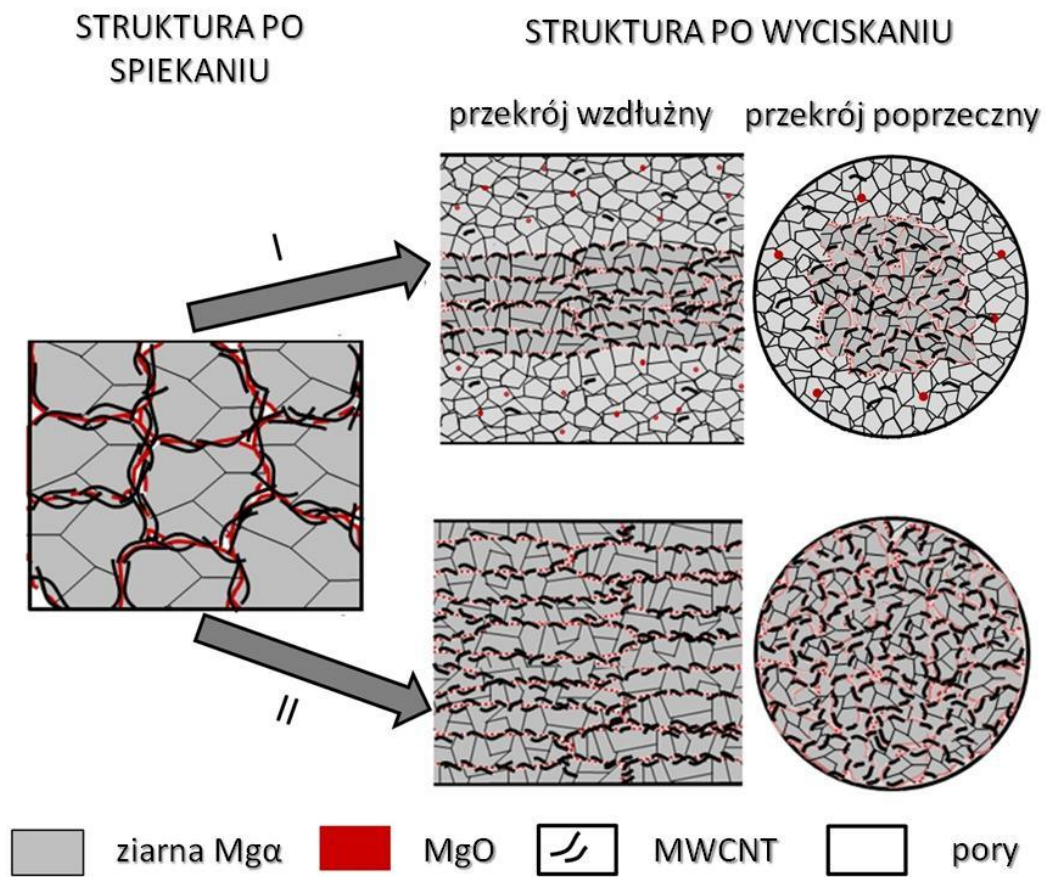
Zastosowanie wyciskania metodą KOBO do otrzymania prętów ze spieków kompozytowych pozwoliło przeanalizować zachowanie się MWCNT podczas tego procesu. W spiekach Mg-MWCNT nanorurki osadzone na proszku Mg w czasie sonifikacji tworzyły szkielet domieszkowany rozdrobnionym MgO. Podczas wyciskania KOBO następowało zmniejszenie przekroju próbki wyjściowej i zachodziły następujące zjawiska strukturalne:

- wydłużenie i spłaszczenie komórek szkieletu MWCNT/MgO,
- częściowa orientacja MWCNT z kierunkiem wyciskania,
- fragmentacja MWCNT,
- wbudowywanie pojedynczych MWCNT oraz submikro- i nanoziarnistych cząstek MgO w osnowę Mg,
- rekrytalizacja Mg α , na którego wielkość i kształt ziaren miała wpływ obecność MWCNT i rozdrobnionych cząstek MgO.

Oznacza to, że podczas wyciskania KOBO nanokomponent węglowy MWCNT w przeważającej części zachowuje swoją pozycję w szkielecie uformowanym w wyniku kontrolowanej aglomeracji wtórnej zachodzącej podczas sonifikacji. Wtórna deglomeracja dotyczy tylko części MWCNT i zachodzi wraz z płynięciem metalu podczas współbieżnego wyciskania, co ma wpływ na zjawiska rekrytalizacji dynamicznej.

Zasadniczy wpływ na makrostrukturę i mikrostrukturę prętów Mg-MWCNT miała temperatura wsadu kompozytowego. W prętach wyciskanych bez wstępnego podgrzania występują strefy o zwiększonej koncentracji szkieletu MWCNT/MgO i strefy zubożone lub nawet pozbawione tego szkieletu. Podgrzanie wsadu przed wyciskaniem do temperatury 150°C wyeliminowało efekt segregacji MWCNT tworzących szkielet.

Na podstawie badań strukturalnych zaproponowano model zachowania się MWCNT podczas wyciskania KOBO spieku kompozytowego Mg-MWCNT przedstawiony na rysunku (Rys. 4.71.), który uwzględnia różnice w morfologii prętów i zachowania się MWCNT.



Rys. 4.71. Model transformacji struktury spieków Mg-MWCNT podczas wyciskania KOB0 ilustrujący zachowanie się MWCNT

5. PODSUMOWANIE

Teza pracy doktorskiej została sformułowana na podstawie studiów literaturowych obejmujących wytwarzanie kompozytów zbrojonych MWCNT i wynika z nich, że zapewnienie maksymalnej dyspersji nanokomponentów jest najważniejszym wyzwaniem w procesie ich wytwarzania i decyduje o uzyskaniu podwyższonych własności mechanicznych, elektrycznych oraz termicznych, niezależnie od typu osnowy.

Podczas planowania eksperymentu wykorzystano dotychczasowe wieloletnie osiągnięcia technologiczne i metodyczne dotyczące wytwarzania mikrostrukturalnych kompozytów magnezowych i aluminiowych, w tym *in situ*, pracowników Wydziału Inżynierii Materiałowej. W wytworzeniu materiału badawczego zastosowano metodę sonifikacji w cieczy technologicznej, która pozwoliła zdeglomerować nanokomponenty i wytworzyć uporządkowane mieszaniny dwuskładnikowe Mg-MWCNT i trójskładnikowe Mg-(n)Si-MWCNT. W przypadku mieszanin trójskładnikowych było to rozwiązanie nowe, nieznanie w literaturze przedmiotu.

Ten etap eksperymentu pozwolił poznać uwarunkowania deglomeracji MWCNT na potrzeby ich konsolidacji z mikroziarnistym Mg oraz wytworzyć mieszaninę, w której nastąpi reakcja SHS $(n)Si + Mg \rightarrow Mg_2Si$ podczas spiekania. Zastosowanie MWCNT w układzie reaktywnym miało na celu określenie czy intensywna synteza nowej fazy (Mg_2Si) będzie sprzyjać deglomeracji MWCNT, co było zagadnieniem dotychczas pomijanym w literaturze.

Trzecim kluczowym zagadnieniem analizowanym podczas prowadzonych eksperymentów była rola jednego z procesów SPD – wyciskania KOBO w deglomeracji MWCNT w kompozytach otrzymanych z mieszanin wytworzonych metodą sonifikacji.

Początkowe badania skupiły się na określeniu procedury deglomeracji nanoproszków w celu wytworzenia mieszanin z mikroziarnistym proszkiem metalu - Mg. W przypadku mieszanin Mg-MWCNT proces polegał na ultradźwiękowej deglomeracji MWCNT w cieczy technologicznej i ich osadzeniu na powierzchni ziaren proszku magnezu. Wraz ze wzrostem udziału MWCNT (0,25 – 1% obj.) efekt tworzenia się wtórnych aglomeratów wzrastał.

Wytworzono również mieszaniny proszków o tym samym udziale objętościowym nanokomponentów 1% MWCNT i 2% (n)Si, przygotowanych metodą soniczną ale różniącą się kolejnością poszczególnych etapów sonifikacji nanokomponentów i ich mieszania z magnezem. Należy zaznaczyć że procedura wytwarzania mieszanin proszków trójskładnikowych nie była opisana wcześniej w literaturze. Obserwacje mikrostruktury

mieszanin pozwoliły stwierdzić zasadniczą różnicę pomiędzy mieszaninami gdzie nanokomponenty były osadzane na powierzchni proszku Mg jednocześnie, a tymi gdzie nanokomponenty były osadzane jeden po drugim. Powierzchnia granul proszku magnezu, w przypadku osadzania nanokomponentów jeden po drugim, zawierała (n)Si i MWCNT jednak w mieszaninie pojawiły się aglomeraty (n)Si i MWCNT. Mieszaniny wytworzone przez oddzielne deglomerowanie oraz zmieszanie i osadzenie nanokomponentów na powierzchni proszku magnezu pozwoliły uzyskać warstwę (n)Si/MWCNT o najbardziej korzystnej morfologii i wytworzyć spieki kompozytowe o najbardziej korzystnych właściwościach. Ta część eksperymentu pozwoliła przyjąć metodykę wytwarzania mieszanin podczas kolejnych eksperymentów, w których materiał był wytworzony z mieszanin dwu i trójskładnikowych ze zwiększającym się udziałem MWCNT.

Ze spiekanych mieszanin proszków składających się z proszku magnezu pokrytego mieszaniną MWCNT i (n)Si otrzymano kompozyty o wielofazowym szkielecie tworzącym strukturę komórkową. W osnowie na bazie Mg powstał szkielec Mg_2Si -MWCNT-MgO-Mg oraz pojedyncze różnej wielkości cząstki Mg_2Si w tym zawierające MWCNT. Intensywna reakcja pomiędzy (n)Si a Mg sprzyjała deglomeracji MWCNT, o czym świadczą pojedyncze iróżnie zorientowane nanorurki otoczone innymi fazami w szkielecie Mg_2Si -MgO-Mg oraz w cząstkach Mg_2Si . Udział 6 vol.% (n)Si i 3 vol.% MWCNTs w mieszaninie proszków na bazie magnezu spowodował dwukrotne zwiększenie twardości kompozytu w stosunku do referencyjnego spieku magnezowego. Ponadto gdy MWCNT zastosowano jako dodatek, stwierdzono zmniejszenie rozmiarów cząstek Mg_2Si wraz ze wzrostem udziału objętościowego MWCNT. Obecność MWCNTs zarówno w mikroziarnach Mg_2Si jak i w szkielecie wielofazowym potwierdziła, że to one były przyczyną tych efektów. Degradacji chemicznej MWCNT i powstawania SiC podczas syntezy Mg_2Si z mieszaniny proszków (n)Si i Mg nie stwierdzono zarówno w kompozytach jak i izolacie badanych metodami XRD i HREM. Wyniki eksperymentu wykazały również obecność pojedynczych MWCNTs w fazie Mg_2Si .

Przeróbka plastyczna spieków Mg-MWCNT, skonsolidowanego proszku Mg oraz magnezu litego metodą wyciskania pozwoliła na uzyskanie prętów o średnicy 8 mm, które wyciskano bez wstępnego podgrzewania oraz po podgrzaniu w 150°C. Była to dotychczas nieznaną procedurą w odniesieniu do kompozytów magnezowych z nanostrukturalnym zbrojeniem węglowym. Część prętów posiadała na powierzchni charakterystyczną łuskę zorientowaną przeciwnie do kierunku wyciskania. Jej brak na prętach wytworzonych z czystego magnezu wskazuje na to, że generuje ją obecność MgO na powierzchni

pierwotnych ziaren magnezu. Wytworzone pręty charakteryzowały się niższą porowatością w stosunku do materiałów wyjściowych, a nagrzanie wsadu do 150°C spowodowało dalsze obniżenie porowatości. W prętach uzyskanych ze spieków kompozytowych utworzonych bez wstępnego podgrzewania dochodzi do segregacji MgO oraz MWCNT. Tworzą się strefy wzbogacone i zubożone w tlenki i nanorurki węglowe, Nagrzanie wsadu przed wyciskaniem pozwoliło uzyskać pręty bez segregacji i tym samym nie występują strefy. Należy podkreślić, że MWCNT i MgO tworzą strukturę komórkową uformowaną w wyniku depozycji MWCNT na powierzchni ziaren Mg, a następnie zdeformowane podczas wyciskania ze skręcaniem. Na przekrojach poprzecznych komórki mają zaokrąglony, nieregularny kształt, a na wzdłużnych są silnie wydłużone i przy większych powiększeniach wyglądają jak pasma. Ponadto porównanie trawionych przekrojów uzyskanych prętów pozwoliło stwierdzić pozytywny wpływ dodatku MWCNT na rozdrobnienie ziarna magnezu co oznacza hamowanie rozrostu ziarna podczas rekrytalizacji. Segregacja występująca w przypadku prętów wyciskanych w temperaturze pokojowej stanowi rodzaj defektów materiałowych.

Wytworzone pręty kompozytowe charakteryzowały się zwiększoną sztywnością i twardością w porównaniu do pozostałych prętów magnezowych. Wykazały większą wytrzymałość w porównaniu do pozostałych prętów na bazie proszku magnezu, ale nie nastąpił wzrost wytrzymałości wraz ze wzrostem udziału objętościowego MWCNT w materiale. Zwiększenie temperatury wyciskania do 150°C spowodowało osiągnięcie wyższych właściwości wytrzymałościowych prętów kompozytowych i wydłużenia, główną przyczyną tego mogła być zmniejszona porowatość i brak strefowej morfologii.

MWCNT nie uległy degradacji chemicznej w procesie wyciskania, a jedynie fragmentacji i częściowemu ukierunkowaniu zgodnie z kierunkiem wyciskania. Obecność MWCNT w materiale została potwierdzona przez obserwacje wysokorozdzielcze, ukierunkowanie zrekrystalizowanych granic ziaren magnezu występujących przy pasmach MgO/MWCNT wykazały badania LM, SEM i STEM.

6. WNIOSKI

Przeprowadzone prace eksperymentalne dotyczyły procesów aglomeracji pierwotnej i wtórnej oraz możliwości deglomeracji wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) w spiekanych kompozytach magnezowych, a przedmiotem badań był wpływ tych procesów na strukturę i właściwości kompozytu. Podczas wytwarzania kompozytów w celu deglomeracji MWCNT wykorzystano trzy różne rozwiązania technologiczne. Były to: (1) znane z literatury mieszanie ultradźwiękowe w cieczy technologicznej zastosowane do przygotowania mieszanin proszków mikrometrycznego Mg z nanostrukturalnym MWCNT; (2) wprowadzenie do mieszaniny Mg-MWCNT aktywnego chemicznie nanododatku w postaci proszku (n)Si, umożliwiającego intensywną reakcję *in situ* z osnową, co jest rozwiązaniem dotychczas nieznanym; (3) wyciskanie KOBO spieków Mg-MWCNT, co pozwoliło po raz pierwszy metodą SPD uzyskać pręty z tego typu kompozytu, przy równoczesnym zapewnieniu submikroziarnistej osnowy.

Główne wnioski końcowe są następujące:

1. Wytworzenie pożądaných, uporządkowanych mieszanin proszków mikro-nano wymaga oddzielnego sonicznego zdeglomerowania w cieczy technologicznej nanokomponentu – MWCNT lub w przypadku dwóch nanokomponentów oddzielnie MWCNT i (n)Si, a następnie ich soniczno-mechaniczne zmieszania z cząstkami proszku mikroziarnistego. Taka procedura umożliwia wtórną, kontrolowaną aglomerację MWCNT lub mieszaniny MWCNT/(n)Si na powierzchni mikrometrycznych ziaren Mg. W przypadku dwóch nanokomponentów nie stwierdzono możliwości ich warstwowego osadzania na mikroziarnistym proszku Mg.
2. Wraz ze wzrostem udziału w mieszaninie nanokomponentu/ów podczas mieszania sonicznego zachodzi ich aglomeracja wtórna, która skutkuje obecnością odrębnych aglomeratów, które zwykle nie są połączone z mikroziarnistym proszkiem metalu.
3. W kompozytach uzyskanych w wyniku spiekania mieszanin Mg-(n)Si-MWCNT w osnowie na bazie Mg występuje wielofazowy szkielet Mg_2Si -MWCNT-MgO-Mg, a ponadto osnowa zawiera drobne, globularne wydzielienia fazy Mg_2Si oraz aglomeraty Mg_2Si /MWCNT.
4. Podczas reaktywnego spiekania większość MWCNT lokuje się w wielofazowym szkielecie, zgodnie z pozycją ukonstytuowaną podczas tworzenia mieszaniny, a część zdyspergowana w osnowie - w tym w ziarnach Mg_2Si , co wskazuje na deglomerację

wtórną wynikającą z zachodzącej *in situ* reakcji Mg-(n)Si i jest mechanizmem dla MWCNT dotychczas nieznanym. Podczas spiekania MWCNT nie uległy przekształceniu w SiC, jak i nie stwierdzono ich degradacji fizycznej.

5. Wraz ze wzrostem udziału (n)Si i MWCNT w mieszaninie, przy założonej proporcji nanokomponentów 2:1, twardość spieku kompozytowego znacząco rosła, a przewodnictwo cieplne malało.
6. Obecność w osnowie Mg drobnych wydzielen krzemku Mg_2Si oraz MWCNT rozseparowanych w wyniku reakcji SHS zmieniła właściwości osnowy, powodując wzrost jej mikrotwardości i nanotwardości.
7. W prętach kompozytowych uzyskanych ze spieków Mg-MWCNT wstępnie ukształtowane komórkowe rozmieszczenie MWCNT uległo zmianom zależnym od parametrów wyciskania. Szkielet uformowany z MWCNT wtórnie zaglomerowanych na pierwotnych cząstkach proszku Mg, uległ podczas wyciskania przekształceniu w szkielet MWCNT-MgO-Mg o wydłużonych i skręconych komórkach. Obecny w nim submikro i nanostrukturalny MgO powstał w wyniku rozdrobnienia filmu tlenkowego obecnego na wyjściowym proszku metalu.
8. Rozmieszczenie szkieletu MWCNT-MgO-Mg na przekroju prętów było zróżnicowane, w przypadku braku wstępnego podgrzewania wsadu wystąpiły strefy o zwiększonej jego koncentracji, a nawet strefy pozbawione wyraźnego szkieletu. Podgrzanie wsadu do temperatury $150^{\circ}C$ zapewniło równomierne rozmieszczenie szkieletu.
9. W wyniku wyciskania MWCNT ulegały fragmentacji i pozycjonowaniu zbliżonemu do kierunku wyciskania, a kształt zrekrystalizowanych ziaren $Mg\alpha$ był uzależniony od sąsiedztwa szkieletu MWCNT-MgO-Mg.
10. Wykazano obecność pojedynczych MWCNT i nanostrukturalnych cząstek MgO w strefach pozbawionych szkieletu MWCNT-MgO-Mg, co wskazuje na ich odrywanie od szkieletu i przemieszczanie się w metalu o zmniejszonej lepkości, spowodowanej warunkami procesu KOB. Te obserwacje wskazują na deaglomerację wtórną MWCNT możliwą dzięki płynięciu metalu w stanie stałym, co jest mechanizmem dotychczas nieznanym.
11. Wyciskanie po podgrzaniu wsadu Mg-MWCNT do temperatury $150^{\circ}C$ zapewniło równomierne rozmieszczenie szkieletu, zmniejszenie porowatości oraz w przypadku zawartości 0,5, 0,75 i 1% obj. MWCNT zwiększenie R_m , $R_{0,2}$ i E w próbie rozciągania oraz σ_{max} , R_e i E w próbie ściskania. Nie obserwowano jednoznacznych

zależności zmian właściwości w funkcji udziału MWCNT, a przekroczenie udziału powyżej 1%obj. zgodnie z danymi literaturowymi nie znajduje uzasadnienia.

12. Nagrzanie wstępne wsadu w przypadku referencyjnych prętów otrzymanych z proszku Mg, pomimo obniżenia porowatości, w przeciwieństwie do kompozytu nie spowodowało poprawy właściwości. Wskazuje to na korzystny wpływ obecności MWCNT na rekrytalizację dynamiczną Mg α tj. hamowanie rozrostu ziaren.
13. W dalszych badaniach, wykorzystujących różne rozpoznane mechanizmy deaglomeracji MWCNT, wskazana jest aplikacja proszku Mg o mniejszej granulacji. Zwiększy to rozwinięcie powierzchni na której osadzone są zdeglomerowane MWCNT, natomiast zastosowanie konsolidacji komponentów w atmosferze wodoru, powinno ograniczyć obecność MgO, która utrudnia tworzenie połączenia Mg-MWCNT.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Mordike, B. L., Ebert, T.: Magnesium: Properties — applications — potential. *Materials Science and Engineering: A*, 302(1), (2001) str. 37–45. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4)
- [2] Magnesium Composites. In *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites*. John Wiley Sons, Ltd. (2011) str. 113–205 <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470905098.ch5>
- [3] Needleman, A., Nutt, S. R., Suresh, S., Tvergaard, V. Chapter 13 - Matrix, Reinforcement, and Interfacial Failure. In S. Suresh, A. Mortensen, A. Needleman (Eds.), *Fundamentals of Metal-Matrix Composites* (1993) str. 233–250. Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-052371-2.50017-1>
- [4] Hassan, S. F., Gupta, M.: Effect of different types of nano-size oxide particulates on microstructural and mechanical properties of elemental Mg. *Journal of Materials Science*, 41(8), (2006) str. 2229–2236. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7178-3>
- [5] Goh, C. S., Wei, J., Lee, L. C., Gupta, M.: Simultaneous enhancement in strength and ductility by reinforcing magnesium with carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 423(1), (2006) str. 153–156. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.10.071>
- [6] Świdwińska-Gajewska, A. M., Czerczak, S.: Nanorurki węglowe – charakterystyka substancji, działanie biologiczne i dopuszczalne poziomy narażenia zawodowego. *Medycyna Pracy*, 68(2) (2017) str. 259–276. <https://doi.org/10.13075/mp.5893.00504>
- [7] Zhang, L., Wang, Q., Liao, W., Guo, W., Li, W., Jiang, H., Ding, W.: Microstructure and mechanical properties of the carbon nanotubes reinforced AZ91D magnesium matrix composites processed by cyclic extrusion and compression. *Materials Science and Engineering: A*, 689, (2017) str. 427–434. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.076>
- [8] Paramsothy, M., Tan, X. H., Chan, J., Kwok, R., Gupta, M.: Carbon nanotube addition to concentrated magnesium alloy AZ81: Enhanced ductility with occasional significant increase in strength. *Materials Design*, 45, (2013) str. 15–23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.001>
- [9] Goh, C. S., Wei, J., Lee, L. C., Gupta, M.: Development of novel carbon nanotube reinforced magnesium nanocomposites using the powder metallurgy technique. *Nanotechnology*, 17(1), (2005) str. 7. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/1/002>

- [10] Mindivan, H., Efe, A., Kosatepe, A. H., Kayali, E. S.: Fabrication and characterization of carbon nanotube reinforced magnesium matrix composites. *Applied Surface Science*, 318, (2014) str. 234–243.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.127>
- [11] Xu, W. W., Tzanakis, I., Srirangam, P., Mirihanage, W. U., Eskin, D. G., Bodey, A. J., Lee, P. D.: Synchrotron quantification of ultrasound cavitation and bubble dynamics in Al–10Cu melts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, (2016) str. 355–361.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.017>
- [12] Dieringa, H.: Processing of Magnesium-Based Metal Matrix Nanocomposites by Ultrasound-Assisted Particle Dispersion: A Review. *Metals*, 8(6) (2018).
<https://doi.org/10.3390/met8060431>
- [13] Kademani, B. S. and Kalyane, V. L. and Vijai K.: Scientometric portrait of Nobel Laureate Harold W. Kroto. *SRELS Journal of Information Management*, 39(4) 2002, str. 409-434
- [14] Ahmad, S.: Carbon Nanostructures Fullerenes and Carbon Nanotubes. *IETE Technical Review*, 16(3–4), (1999) str. 297–310.
<https://doi.org/10.1080/02564602.1999.11416845>
- [15] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C.: Chapter 2 - Carbon Materials. In M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund (Eds.), *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (1996). (pp. 15–59). Academic Press.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012221820-0/50002-2>
- [16] Thakral, S., Mehta, R. M.: Fullerenes: Introduction and Overview of Their Biological Properties. *ChemInform*, 37(37) (2006).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chin.200637226>
- [17] Tan, Y.-Z., Xie, S.-Y., Huang, R.-B., Zheng, L.-S.: The stabilization of fused-pentagon fullerene molecules. *Nature Chemistry*, 1(6), (2009) str. 450–460.
<https://doi.org/10.1038/nchem.329>
- [18] Świdwińska-Gajewska A. M., Czerczak, S.: Fulereny – charakterystyka substancji, działanie biologiczne i dopuszczalne poziomy narażenia zawodowego. *Medycyna Pracy*, 67(3), (2016) str. 397–410. <https://doi.org/10.13075/mp.5893.00352>
- [19] Cates, N., Cho, E., Gysel, R., Risko, C., Coropceanu, V., Miller, C. E., Sweetnam, S., Sellinger, A., Heeney, M., McCulloch, I., Brédas, J.-L., Toney, M. F., McGehee, M. D.: (2012). Factors Governing Intercalation of Fullerenes and Other Small Molecules Between the Side Chains of Semiconducting Polymers Used in Solar Cells. *Advanced*

<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201200392>

- [20] Osterodt, J., Zett, A., Vögtle, F.: Fullerenes by pyrolysis of hydrocarbons and synthesis of isomeric methanofullerenes. *Tetrahedron*, 52(14), (1996) str. 4949–4962. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-4020\(96\)00103-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00103-2)
- [21] Qin, L.-C., Zhao, X., Hirahara, K., Miyamoto, Y., Ando, Y., Iijima, S.: The smallest carbon nanotube. *Nature*, 408(6808), (2000) str. 50. <https://doi.org/10.1038/35040699>
- [22] Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., Lee, J. H.: Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57(7), (2012) str. 1061–1105. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.002>
- [23] Delgado, J. L., Herranz, M. a Á., Martín, N.: The nano-forms of carbon. *J. Mater. Chem.*, 18(13), (2008) str. 1417–1426. <https://doi.org/10.1039/B717218D>
- [24] Afanasov, I. M., Morozov, V. A., Kepman, A. v, Ionov, S. G., Seleznev, A. N., Tendeloo, G. van, Avdeev, V. v.: Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites. *Carbon*, 47(1), (2009) str. 263–270. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.004>
- [25] Li, Y., Wang, K., Wei, J., Gu, Z., Wang, Z., Luo, J., Wu, D.: Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube strands. *Carbon*, 43(1), (2005) str. 31–35. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.017>
- [26] Qin, Z., Qin, Q.-H., Feng, X.-Q. Mechanical property of carbon nanotubes with intramolecular junctions: Molecular dynamics simulations. *Physics Letters A*, 372(44), (2008) str. 6661–6666. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physleta.2008.09.010>
- [27] Lau, K., Gu, C., Hui, D.: A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials. *Composites Part B: Engineering*, 37(6), (2006) str. 425–436. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.02.020>
- [28] Gomes, D., Loos, M. R., Wichmann, M. H. G., de la Vega, A., Schulte, K.: Sulfonated polyoxadiazole composites containing carbon nanotubes prepared via in situ polymerization. *Composites Science and Technology*, 69(2), (2009) str. 220–227. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.008>
- [29] Wong, E. W., Sheehan, P. E., Lieber, C. M.: Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science*, 277(5334), (1997) str. 1971–1975. <https://doi.org/10.1126/science.277.5334.1971>

- [30] Salvetat, J.-P., Kulik, A. J., Bonard, J.-M., Briggs, G. A. D., Stöckli, T., Méténier, K., Bonnamy, S., Béguin, F., Burnham, N. A., Forró, L.: Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*, 11(2), (1999) str. 161–165. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199902\)11\(2\)<161::AID-ADMA161>3.0.CO;2-N](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199902)11(2)<161::AID-ADMA161>3.0.CO;2-N)
- [31] Salvetat, J.-P., Bonard, J.-M., Thomson, N. H., Kulik, A. J., Forró, L., Benoit, W., Zuppiroli, L.: Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 69(3), (1999) str. 255–260. <https://doi.org/10.1007/s003390050999>
- [32] Hirsch, A.: Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(11), (2002) str. 1853–1859. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020603\)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N)
- [33] Kim, Y. J., Shin, T. S., Choi, H. do, Kwon, J. H., Chung, Y.-C., Yoon, H. G.: Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*, 43(1), (2005) str. 23–30. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.015>
- [34] Yang, F., Qiu, X., Li, Y., Yin, Y., Fan, Q.: Specific heat of super carbon nanotube and its chirality independence. *Physics Letters A*, 372(46), (2008) str. 6960–6964. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physleta.2008.09.048>
- [35] Hone, J., Llaguno, M. C., Biercuk, M. J., Johnson, A. T., Batlogg, B., Benes, Z., Fischer, J. E.: Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Applied Physics A*, 74(3), (2002) str. 339–343. <https://doi.org/10.1007/s003390201277>
- [36] Mahajan, A., Kingon, A., Kukovecz, Á., Konya, Z., Vilarinho, P. M.: Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres. *Materials Letters*, 90, (2013) str. 165–168. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.120>
- [37] Sano, N., Nakano, J., Kanki, T.: Synthesis of single-walled carbon nanotubes with nanohorns by arc in liquid nitrogen. *Carbon*, 42(3), (2004) str. 686–688. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.078>
- [38] Shi, Z., Lian, Y., Liao, F. H., Zhou, X., Gu, Z., Zhang, Y., Iijima, S., Li, H., Yue, K. T., Zhang, S.-L.: Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(7), (2000) str. 1031–1036. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00358-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00358-3)

- [39] Eklund, P., Ajayan, P., Blackmon, R., Hart, A. J., Kong, J., Pradhan, B., Rao, A., Rinzler, A. (2007). *WTEC Panel Report on International Assessment of Carbon Nanotube Manufacturing and Applications*. 140.
- [40] Nessim, G. D.: Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition. *Nanoscale*, 2(8), (2010) str. 1306–1323. <https://doi.org/10.1039/B9NR00427K>
- [41] Sano, N., Nakano, J., Kanki, T.: Synthesis of single-walled carbon nanotubes with nanohorns by arc in liquid nitrogen. *Carbon*, 42(3), (2004) str. 686–688. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.078>
- [42] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., Seal, S.: Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56(8), (2011) str. 1178–1271. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>
- [43] Matsuo, Y., Tahara, K., Nakamura, E.: Theoretical Studies on Structures and Aromaticity of Finite-Length Armchair Carbon Nanotubes. *Organic Letters*, 5(18), (2003) str. 3181–3184. <https://doi.org/10.1021/ol0349514>
- [44] Kunschuh, S., Gmitra, M., Fabian, J.: Tight-binding theory of the spin-orbit coupling in graphene. *Physical Review B*, 82(24), (2010) str. 245412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.245412>
- [45] Craciun, M. F., Russo, S., Yamamoto, M., Oostinga, J. B., Morpurgo, A. F., Tarucha, S. Trilayer graphene is a semimetal with a gate-tunable band overlap. *Nature Nanotechnology*, 4(6), (2009) str. 383–388. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.89>
- [46] L .A., Falkovsky.: Optical properties of graphene. *Journal of Physics: Conference Series*, 129(1), (2008) str. 012004. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/129/1/012004>
- [47] Ghosh, S., Nika, D. L., Pokatilov, E. P., Balandin, A. A.: Heat conduction in graphene: experimental study and theoretical interpretation. *New Journal of Physics*, 11(9), (2009) str. 095012. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/9/095012>
- [48] Tiwari, S. K., Huczko, A., Oraon, R., de Adhikari, A., Nayak, G. C.: Facile electrochemical synthesis of few layered graphene from discharged battery electrode and its application for energy storage. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(4), (2017) str. 556–565. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.08.016>
- [49] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S.: Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324(5932), (2009) str. 1312–1314. <https://doi.org/10.1126/science.1171245>

- [50] Deng, C. F., Wang, D. Z., Zhang, X. X., Ma, Y. X.: Damping characteristics of carbon nanotube reinforced aluminum composite. *Materials Letters*, 61(14), (2007) str. 3229–3231. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.073>
- [51] Xu, W., Wu, X., Honma, T., Ringer, S. P., Xia, K.: Nanostructured Al–Al₂O₃ composite formed in situ during consolidation of ultrafine Al particles by back pressure equal channel angular pressing. *Acta Materialia*, 57(14), (2009) str. 4321–4330. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.06.010>
- [52] Kollo, L., Leparoux, M., Bradbury, C. R., Jäggi, C., Carreño-Morelli, E., Rodríguez-Arbaizar, M.: Investigation of planetary milling for nano-silicon carbide reinforced aluminium metal matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2), (2010) str. 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.128>
- [53] Nie, K. B., Wang, X. J., Xu, L., Wu, K., Hu, X. S., Zheng, M. Y.: Influence of extrusion temperature and process parameter on microstructures and tensile properties of a particulate reinforced magnesium matrix nanocomposite. *Materials Design (1980-2015)*, 36, (2012) str. 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.11.020>
- [54] Cao, G., Choi, H., Oportus, J., Konishi, H., Li, X.: Study on tensile properties and microstructure of cast AZ91D/AlN nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 494(1), (2008) str. 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.04.070>
- [55] Luo, P., McDonald, D. T., Zhu, S. M., Palanisamy, S., Dargusch, M. S., Xia, K.: Analysis of microstructure and strengthening in pure titanium recycled from machining chips by equal channel angular pressing using electron backscatter diffraction. *Materials Science and Engineering: A*, 538, (2012) str. 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.039>
- [56] Quang, P., Jeong, Y. G., Yoon, S. C., Hong, S. H., Kim, H. S.: Consolidation of 1vol.% carbon nanotube reinforced metal matrix nanocomposites via equal channel angular pressing. *Journal of Materials Processing Technology*, 187–188, (2007) str. 318–320. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.11.116>
- [57] Fida Hassan, S., Tun, K. S., Patel, F., Gupta, M.: Effect of copper nano particles on high temperature tensile behavior of Mg–Y₂O₃ nanocomposite. *Metals and Materials International*, 21(3), (2015) str. 588–592. <https://doi.org/10.1007/s12540-015-4188-1>
- [58] Kumar, P., Kujur, M., Mallick, A., Tun, K. S., Gupta, M.: Effect of graphenenano-platelets on the mechanical properties of Mg/3wt%Al alloy-nanocomposite. *IOP*

- Conference Series: Materials Science and Engineering*, 346(1), (2018) str. 12001.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/346/1/012001>
- [59] Zhang, T., Du, S., Sun, W., Zhang, J., Niu, L., Hua, X.: New practical method of homogeneous dispersion of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) into Mg matrix composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 182(1), (2017) str. 12028. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/182/1/012028>
- [60] Goh, C. S., Wei, J., Lee, L. C., Gupta, M.: Development of novel carbon nanotube reinforced magnesium nanocomposites using the powder metallurgy technique. *Nanotechnology*, 17(1), (2005) str. 7. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/1/002>
- [61] Carreño-Morelli, E., Yang, J., Couteau, E., Hernadi, K., Seo, J. W., Bonjour, C., Forró, L., Schaller, R.: Carbon nanotube/magnesium composites. *Physica Status Solidi (a)*, 201(8), (2004) str. 53–55. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssa.200409045>
- [62] Shimizu, Y., Miki, S., Soga, T., Itoh, I., Todoroki, H., Hosono, T., Sakaki, K., Hayashi, T., Kim, Y. A., Endo, M., Morimoto, S., Koide, A.: Multi-walled carbon nanotube-reinforced magnesium alloy composites. *Scripta Materialia*, 58(4), (2008) str. 267–270. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.10.014>
- [63] Zhong, R., Cong, H., Hou, P.: Fabrication of nano-Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 41(4), (2003) str. 848–851. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00427-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00427-X)
- [64] Esawi, A. M. K., el Borady, M. A.: Carbon nanotube-reinforced aluminium strips. *Composites Science and Technology*, 68(2), (2008) str. 486–492. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.030>
- [65] Derakhshandeh, H. R., Jenabali Jahromi, A.: An investigation on the capability of equal channel angular pressing for consolidation of aluminum and aluminum composite powder. *Materials Design*, 32(6), (2011) str. 3377–3388. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.02.015>
- [66] Pham, V. T., Bui, H. T., Tran, B. T., Nguyen, V. T., Le, D. Q., Than, X. T., Nguyen, V. C., Doan, D. P., Phan, N. M.: The effect of sintering temperature on the mechanical properties of a Cu/CNT nanocomposite prepared via a powder metallurgy method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2(1), (2011) str. 15006. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/1/015006>
- [67] Wong, W. L. E., Gupta, M.: Using Microwave Energy to Synthesize Light Weight/Energy Saving Magnesium Based Materials: A Review. *Technologies*, 3(1), (2015) str. 1–18. <https://doi.org/10.3390/technologies3010001>

- [68] Matli, P. R., Shakoor, R. A., Mohamed, A. M. A.: Development of Metal Matrix Composites Using Microwave Sintering Technique. In I. Shishkovsky (Ed.), *Sintering of Functional Materials*. IntechOpen. (2017). <https://doi.org/10.5772/68081>
- [69] Matli, P. R., Ubaid, F., Shakoor, R. A., Parande, G., Manakari, V., Yusuf, M., Amer Mohamed, A. M., Gupta, M.: Improved properties of Al-Si₃N₄ nanocomposites fabricated through a microwave sintering and hot extrusion process. *RSC Adv.*, 7(55), (2017) str. 34401–34410. <https://doi.org/10.1039/C7RA04148A>
- [70] Suryanarayana, C., Al-Aqeeli, N.: Mechanically alloyed nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 58(4), (2013) str. 383–502. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.10.001>
- [71] Suryanarayana, C.: Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, (2011) str. 229–234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.063>
- [72] Ye, J., Lee, Z., Ahn, B., Nutt, S. R., He, J., Schoenung, J. M.: Cryomilling for the fabrication of a particulate B₄C reinforced Al nanocomposite: Part II. Mechanisms for microstructural evolution. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(10), (2006) str. 3111–3117. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0191-y>
- [73] Kamrani, S., Riedel, R., Reihani, S. M. S., Kleebe, H. J.: Effect of Reinforcement Volume Fraction on the Mechanical Properties of Al—SiC Nanocomposites Produced by Mechanical Alloying and Consolidation. *Journal of Composite Materials*, 44(3), (2010) str. 313–326. <https://doi.org/10.1177/0021998309347570>
- [74] Esawi, A., Morsi, K.: Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2), (2007) str. 646–650. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.04.006>
- [75] Pérez-Bustamante, R., Estrada-Guel, I., Antúnez-Flores, W., Miki-Yoshida, M., Ferreira, P. J., Martínez-Sánchez, R.: Novel Al-matrix nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, 450(1), (2008) str. 323–326. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.146>
- [76] Kim, K. T., Cha, S. il, Hong, S. H., Hong, S. H.: Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 430(1), (2006) str. 27–33. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.085>
- [77] Hemanth, J.: Development and property evaluation of aluminum alloy reinforced with nano-ZrO₂ metal matrix composites (NMMCs). *Materials Science and*

- Engineering: A*, 507(1), (2009) str. 110–113.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.039>
- [78] Dehghan Hamedan, A., Shahmiri, M.: Production of A356–1wt% SiC nanocomposite by the modified stir casting method. *Materials Science and Engineering: A*, 556, (2012) str. 921–926. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.093>
- [79] Sajjadi, S. A., Ezatpour, H. R., Beygi, H.: Microstructure and mechanical properties of Al–Al₂O₃ micro and nano composites fabricated by stir casting. *Materials Science and Engineering: A*, 528(29), (2011) str. 8765–8771.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.052>
- [80] Ezatpour, H. R., Sajjadi, S. A., Sabzevar, M. H., Huang, Y.: Investigation of microstructure and mechanical properties of Al6061-nanocomposite fabricated by stir casting. *Materials Design*, 55, (2014) str. 921–928.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.060>
- [81] Alam, Md. T., Arif, S., Ansari, A. H.: Mechanical Behaviour and Morphology of A356/SiC Nanocomposites Using Stir Casting. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 225(1), (2017) str. 12293. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/225/1/012293>
- [82] Khandelwal, A., Mani, K., Srivastava, N., Gupta, R., Chaudhari, G. P.: Mechanical behavior of AZ31/Al₂O₃ magnesium alloy nanocomposites prepared using ultrasound assisted stir casting. *Composites Part B: Engineering*, 123, (2017) str. 64–73.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.007>
- [83] Rashad, R. M., Awadallah, O. M., Wifi, A. S.: Effect of MWCNTs content on the characteristics of A356 nanocomposite. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 58(2) (2013) str. 74–80.
- [84] Borgonovo, C., Makhlouf, M. M.: Synthesis of Aluminum–Aluminum Nitride Nanocomposites by a Gas–Liquid Reaction II. Microstructure and Mechanical Properties. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47(4), (2016) str. 1818–1827.
<https://doi.org/10.1007/s11661-016-3328-7>
- [85] Lan, J., Yang, Y., Li, X.: Microstructure and microhardness of SiC nanoparticles reinforced magnesium composites fabricated by ultrasonic method. *Materials Science and Engineering: A*, 386(1), (2004) str. 284–290.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.07.024>

- [86] Sardar, S., Karmakar, S.K., Das, D.: Ultrasonic Cavitation Based Processing of Metal Matrix Nanocomposites: An Overview. *AMR* 1042, (2014) str. 58–64. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1042.58>
- [87] Li, X., Yang, Y., Cheng, X.: Ultrasonic-assisted fabrication of metal matrix nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 39(9), (2004) str. 3211–3212. <https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000025862.23609.6f>
- [88] Eskin, G. I., Eskin, D. G.: Production of natural and synthesized aluminum-based composite materials with the aid of ultrasonic (cavitation) treatment of the melt. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10(4), (2003) str. 297–301. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(02\)00158-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1350-4177(02)00158-X)
- [89] Yuan, X., Zhu, H., Ji, H., Zhang, Y.: Effect of CNT Contents on the Microstructure and Properties of CNT/TiMg Composites. *Materials*, 12(10) (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12101620>
- [90] Nie, K. B., Wang, X. J., Wu, K., Xu, L., Zheng, M. Y., Hu, X. S.: Processing, microstructure and mechanical properties of magnesium matrix nanocomposites fabricated by semisolid stirring assisted ultrasonic vibration. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(35), (2011) str. 8664–8669. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.091>
- [91] Song, S., Zhou, X., Li, L., Ma, W.: Numerical simulation and experimental validation of SiC nanoparticle distribution in magnesium melts during ultrasonic cavitation based processing of magnesium matrix nanocomposites. *Ultrasonics Sonochemistry*, 24, (2015) str. 43–54. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.12.010>
- [92] Hou, J., Du, W., Parande, G., Gupta, M., Li, S.: Significantly enhancing the strength + ductility combination of Mg-9Al alloy using multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, 790, (2019) str. 974–982. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.243>
- [93] Li, P., Yang, H., Gao, M.: Microstructure and mechanical properties of multi-scale in-situ Mg₂Si and CNTs hybrid reinforced AZ91D composites. *Journal of Materials Research and Technology*, 14, (2021) str. 2471–2485. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.160>
- [94] Viswanathan, V., Laha, T., Balani, K., Agarwal, A., Seal, S.: Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 54(5), (2006) str. 121–285. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mser.2006.11.002>

- [95] Laha, T., Liu, Y. and Agarwal, A.: Carbon nanotubes reinforced aluminum nanocomposite via plasma and high velocity oxy-fuel spray forming. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, (2007) str. 515–524.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2007.18044>
- [96] Laha, T., Agarwal, A.: Effect of sintering on thermally sprayed carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite. *Materials Science and Engineering: A*, 480(1), (2008) str. 323–332. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.047>
- [97] Singla, M., Singh, H., Chawla, V.: Thermal Sprayed CNT Reinforced Nanocomposite Coatings – A Review. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 10(8), (2011) str. 717-726. doi: 10.4236/jmmce.2011.108056.
- [98] Bakshi, S. R., Singh, V., Balani, K., McCartney, D. G., Seal, S., Agarwal, A.: Carbon nanotube reinforced aluminum composite coating via cold spraying. *Surface and Coatings Technology*, 202(21), (2008) str. 5162–5169.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.042>
- [99] He, P., Wang, H., Chen, S., Ma, G., Liu, M., Xing, Z., Wang, Y., Ding, S., He, D., Chen, X.: Interface characterization and scratch resistance of plasma sprayed TiO₂-CNTs nanocomposite coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 819, (2020) str. 153009. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153009>
- [100] Stolyarov, V. v, Zhu, Y. T., Lowe, T. C., Islamgaliev, R. K., Valiev, R. Z.: Processing nanocrystalline Ti and its nanocomposites from micrometer-sized Ti powder using high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*, 282(1), (2000) str. 78–85. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00764-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00764-9)
- [101] Tokunaga, T., Kaneko, K., Horita, Z.: Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*, 490(1), (2008) str. 300–304.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.02.022>
- [102] Valiev, R. Z., Zehetbauer, M. J., Estrin, Y., Höppel, H. W., Ivanisenko, Y., Hahn, H., Wilde, G., Roven, H. J., Sauvage, X., Langdon, T. G.: The Innovation Potential of Bulk Nanostructured Materials. *Advanced Engineering Materials*, 9(7), (2007) str. 527–533. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adem.200700078>
- [103] Sabirov, I., Kolednik, O., Valiev, R. Z., Pippin, R.: Equal channel angular pressing of metal matrix composites: Effect on particle distribution and fracture toughness.

- Acta Materialia*, 53(18), (2005) str. 4919–4930.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.07.010>
- [104] Zhang, S., Li, M., Wang, H., Cheng, W., Lei, W., Liu, Y., Liang, W.: Microstructure and Tensile Properties of ECAPed Mg-9Al-1Si-1SiC Composites: The Influence of Initial Microstructures. *Materials*, 11(1) (2018).
<https://doi.org/10.3390/ma11010136>
- [105] Korbel, A., Bochniak, W.: The structure based design of metal forming operations. *Journal of Materials Processing Technology*, 53(1), (1995) str. 229–237.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0924-0136\(95\)01980-S](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0924-0136(95)01980-S)
- [106] Korbel, A., Ciura, F.: The mechanical instability of the metal substructure and formation of pseudoperiodic substructure in thermodynamically stable and unstable phases. *Journal of Materials Processing Technology*, 64(1), (1997) str. 231–238.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(96\)02572-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)02572-1)
- [107] Korbel, A., Bochniak, W.: Refinement and control of the metal structure elements by plastic deformation. *Scripta Materialia*, 51(8), (2004) str. 755–759.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.06.020>
- [108] Bochniak, W., Korbel, A.: The effect of the change of the deformation path at high temperature in polycrystalline metals. *Strength of Materials. ICSMA 10*, (1994) str. 579-582.
- [109] Bochniak, W.: Strain localization and superplastic-like flow in copper at high temperature. *Materials Science and Engineering: A*, 190(1), (1995) str. 81–86.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)09606-W](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)09606-W)
- [110] Bochniak, W., Korbel, A.: Plastic flow of aluminium extruded under complex conditions. *Materials Science and Technology*, 16(6), (2000) str. 664–669.
<https://doi.org/10.1179/026708300101508243>
- [111] Korbel, A., Pospiech, J., Bochniak, W., Tarasek, A., Ostachowski, P., Bonarski, J.: *New structural and mechanical features of hexagonal materials after room temperature extrusion using the KoBo method*. 102(4), (2011) str. 464–473.
<https://doi.org/doi:10.3139/146.110490>
- [112] Bochniak, W., Korbel, A., Ostachowski, P., Ziolkiewicz, S.: *Wyciskanie metali i stopów metodą KOBO*. *Obróbka Plastyczna Metali Vol. 24* (2) (2013) str. 83-87
- [113] Korbel, A., Bochniak, W.: Stratified plastic flow in metals. *International Journal of Mechanical Sciences*, 128–129, (2017) str. 269–276.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2017.04.006>

- [114] Korbel, A., Bochniak, W.: Lüders deformation and superplastic flow of metals extruded by KOBO method. *Philosophical Magazine*, 93(15), (2013) str. 1883–1913. <https://doi.org/10.1080/14786435.2013.765977>
- [115] Korbel, A., Bochniak, W., Borowski, J., Błaż, L., Ostachowski, P., Łagoda, M.: Anomalies in precipitation hardening process of 7075 aluminum alloy extruded by KOBO method. *Journal of Materials Processing Technology*, 216, (2015) str. 160–168. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.09.008>
- [116] Bochniak, W., Ostachowski, P., Jagieła, S.: Plastic Forming of AZ91 Alloy Using the KOBO Method. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 138(4) (2016). <https://doi.org/10.1115/1.4033465>
- [117] Bednarczyk, I.: Microstructure and Properties of Magnesium Alloy AZ61 After Extrusion with KoBo Method. *Archives of Metallurgy and Materials*, 64(3), (2019) str. 1125–1130. <https://doi.org/10.24425/amm.2019.129504>
- [118] Kostecki, M., Bochniak, W., Olszyna, O.: Production of Cu/Al₂O₃ composites by KOBO-type forming. *Composites*, 6, (2006) str. 29–34.
- [119] Olszówka-Myalska, A., Kuc, D., Myalski, J., Chrapoński, J.: Effect of Magnesium Matrix Grain Refinement Induced by Plastic Deformation in a Composite with Short Carbon Fibers. *Metals*, 9(7), (2019). <https://doi.org/10.3390/met9070724>
- [120] Oleksiak, B., Wieczorek, J., Mańka, M., Łabaj, J., Węcki, B.: Silver Matrix Composites - Structure and Properties. *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol. 61 (1), (2016) str. 323–328 *No 1 March*. <https://doi.org/10.1515/amm-2016-0060>
- [121] Bochniak, W., Pantoł, K.: Structure of copper subjected to changes of the loading scheme during rolling. *Journal of Materials Processing Technology*, 208(1), (2008) str. 366–371. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.01.002>
- [122] Bochniak, W., Korbel, A., Szyndler, R., Hanarz, R., Stalony-Dobrzański, F., Błaż, L., Snarski, P.: New forging method of bevel gears from structural steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 173(1), (2006) str. 75–83. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.09.028>
- [123] Pawłowska, B., Śliwa, R. E., Zwolak, M.: Possibilities to Obtain Products from 2024 and 7075 Chips in the Process of Consolidation by KoBo Extrusion. *Archives of Metallurgy and Materials*, 64(No 4), 2019, str. 1213–1221. <https://doi.org/10.24425/amm.2019.130083>
- [124] Topolski, K., Bochniak, W., Łagoda, M., Ostachowski, P., Garbacz, H.: Structure and properties of titanium produced by a new method of chip recycling. *Journal of*

- Materials Processing Technology*, 248, 2017, str. 80–91.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.05.005>
- [125] Stalony-Dobrzański F., Ostachowski P., Bochniak W.: Recycling of aluminum beverage cans. *Recykling*, 6(9), 2006, str. 40–42. <https://doi.org/10.7356/iod.2012.20>
- [126] Tjong, S. C., Ma, Z. Y.: Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 29(3), 2000, str. 49–113. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00024-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00024-3)
- [127] Ballmes, H., Klassen, A., Rottmair, C. A., Singer, R. F.: Carbon Long Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites – Parameter Studies and Numerical Simulations of the Infiltration Process. *Advanced Engineering Materials*, 12(7), 2010 str. 577–583. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adem.200900316>
- [128] Kaczmar, J. W., Naplocha, K., Morgiel, J.: Microstructure and Strength of Al₂O₃ and Carbon Fiber Reinforced 2024 Aluminum Alloy Composites. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(8), 2014, str. 2801–2808. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1036-2>
- [129] Kumar, A., Kumar, S., Mukhopadhyay, N. K., Yadav, A., Winczek, J.: Effect of SiC Reinforcement and Its Variation on the Mechanical Characteristics of AZ91 Composites. *Materials*, 13(21), 2020 <https://doi.org/10.3390/ma13214913>
- [130] Chen, S. H., Jin, P. P., Schumacher, G., Wanderka, N.: Microstructure and interface characterization of a cast Mg₂B₂O₅ whisker reinforced AZ91D magnesium alloy composite. *Composites Science and Technology*, 70(1), 2010, str. 123–129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.09.015>
- [131] Jiang, Q. C., Wang, H. Y., Ma, B. X., Wang, Y., Zhao, F.: Fabrication of B₄C particulate reinforced magnesium matrix composite by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*, 386(1), 2005, str. 177–181. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.06.015>
- [132] Li, J., Wang, F., Weng, W., Zhang, Y., Wang, M., Wang, H. Characteristic and mechanical properties of magnesium matrix composites reinforced with Mg₂B₂O₅ and B₄Cp. *Materials Design*, 37, 2012, str. 533–536. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.12.013>
- [133] Dong, Q., Chen, L. Q., Zhao, M. J., Bi, J.: Synthesis of TiCp reinforced magnesium matrix composites by in situ reactive infiltration process. *Materials Letters*, 58(6), 2004, str. 920–926. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.07.037>

- [134] Bochenek, A., Braszczyńska, K. N.: Structural analysis of the MgAl5 matrix cast composites containing SiC particles. *Materials Science and Engineering: A*, 290(1), 2000, str. 122–127. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00926-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00926-6)
- [135] Braszczyńska, K. N., Lityńska, L., Zyska, A., Baliga, W.: TEM analysis of the interfaces between the components in magnesium matrix composites reinforced with SiC particles. *Materials Chemistry and Physics*, 81(2), 2003, str. 326–328. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00594-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00594-1)
- [136] Gu, M., Wu, Z., Jin, Y., Koçak, M.: The interfacial reaction and microstructure in a ZK60-based hybrid composite. *Journal of Materials Science*, 35(10), 2000, str. 2499–2505. <https://doi.org/10.1023/A:1004777920804>
- [137] Ye, H. Z., Liu, X. Y.: Review of recent studies in magnesium matrix composites. *Journal of Materials Science*, 39(20), 2004, str. 6153–6171. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000043583.47148.31>
- [138] Wang, X. J., Hu, X. S., Wu, K., Zheng, M. Y., Zheng, L., Zhai, Q. J.: The interfacial characteristic of SiCp/AZ91 magnesium matrix composites fabricated by stir casting. *Journal of Materials Science*, 44, 2009, str. 2759–2764.
- [139] Mordike, B. L., Lukáč, P.: Interfaces in magnesium-based composites. *Surface and Interface Analysis*, 31, 2001, str. 682–691.
- [140] Cai, Y., Tan, M. J., Shen, G. J., Su, H. Q.: Microstructure and heterogeneous nucleation phenomena in cast SiC particles reinforced magnesium composite. *Materials Science and Engineering: A*, 282, 2000, str. 232–239.
- [141] Nie, K. B., Wang, X. J., Wu, K., Xu, L., Zheng, M. Y., Hu, X. S.: Fabrication of SiC particles-reinforced magnesium matrix composite by ultrasonic vibration. *Journal of Materials Science*, 47, 2012, str. 138–144.
- [142] Kandil, A.: Microstructure and mechanical properties of SiCp/AZ91 magnesium matrix composites processed by stir casting. *JES. Journal of Engineering Sciences*, 40(No 1), 2012, str. 255–270. <https://doi.org/10.21608/jesaun.2012.112726>
- [143] Trojanová, Z., Gärtnerová, V., Lukáč, P., Drozd, Z.: Mechanical properties of Mg alloys composites reinforced with short Saffil® fibres. *Journal of Alloys and Compounds*, 378, 2004, str. 19–26.
- [144] Rehman, F.-U., Fox, S., Flower, H. M., West, D. R. F.: Fibre/matrix interactions in magnesium based composites containing alumina fibres. *Journal of Materials Science*, 29, 1994 str. 1636–1645.

- [145] Shen, P., Zhang, D., Lin, Q.-L., Shi, L.-X., Jiang, Q.-C.: Wetting of Polycrystalline α -Al₂O₃ by Molten Mg in Ar Atmosphere. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41, 2010, str. 1621–1626.
- [146] Shi, L., Shen, P., Zhang, D., Dong, E., Jiang, Q.: Wetting of (0001) α -alumina single crystals by molten Mg–Al alloys in the presence of evaporation. *Journal of Materials Science*, 47, 2012, str. 8372–8380.
- [147] Wang, X. J., Xu, L., Hu, X. S., Nie, K. B., Deng, K. K., Wu, K., Zheng, M. Y.: Influences of extrusion parameters on microstructure and mechanical properties of particulate reinforced magnesium matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 528(21), 2011, str. 6387–6392. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.064>
- [148] Muhammad, W. N. A. W., Sajuri, Z., Mutoh, Y., Miyashita, Y.: Microstructure and mechanical properties of magnesium composites prepared by spark plasma sintering technology. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(20), 2011, str. 6021–6029. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.153>
- [149] Nie, K. B., Deng, K. K., Wang, X. J., Wang, T., Wu, K.: Influence of SiC nanoparticles addition on the microstructural evolution and mechanical properties of AZ91 alloy during isothermal multidirectional forging. *Materials Characterization*, 124, 2017, str. 14–24. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.12.006>
- [150] Nie, K. B., Wang, X. J., Hu, X. S., Xu, L., Wu, K., Zheng, M. Y.: Microstructure and mechanical properties of SiC nanoparticles reinforced magnesium matrix composites fabricated by ultrasonic vibration. *Materials Science and Engineering: A*, 528(15), 2011, str. 5278–5282. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.061>
- [151] Zhou, S., Deng, K., Li, J., Shang, S., Liang, W., Fan, J.: Effects of volume ratio on the microstructure and mechanical properties of particle reinforced magnesium matrix composite. *Materials Design*, 63, 2014, str. 672–677. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.004>
- [152] Shen, M. J., Wang, X. J., Li, C. D., Zhang, M. F., Hu, X. S., Zheng, M. Y., Wu, K.: Effect of bimodal size SiC particulates on microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium matrix composites. *Materials Design*, 52, 2013, str. 1011–1017. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.067>
- [153] Mohan, N., Senthil, P., Vinodh, S., Jayanth, N.: A review on composite materials and process parameters optimisation for the fused deposition modelling process.

- Virtual and Physical Prototyping*, 12(1), 2017, str. 47–59.
<https://doi.org/10.1080/17452759.2016.1274490>
- [154] Prakash, C., Singh, S., Farina, I., Fraternali, F., Feo, L.: Physical-mechanical characterization of biodegradable Mg-3Si-HA composites. *PSU Research Review*, 2(2), 2018, str. 152–174. <https://doi.org/10.1108/PRR-04-2018-0013>
- [155] Satish, J., Satish, K. G.: Preparation of magnesium metal matrix composites by powder metallurgy process. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 310(1), 2018, str. 12130. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/310/1/012130>
- [156] Gu, J., Zhang, X., Qiu, Y., Gu, M.: Damping behaviors of magnesium matrix composites reinforced with Cu-coated and uncoated SiC particulates. *Composites Science and Technology*, 65(11), 2005, str. 1736–1742. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.02.014>
- [157] Lim, C. Y. H., Lim, S. C., Gupta, M.: Wear behaviour of SiCp-reinforced magnesium matrix composites. *Wear*, 255(1), 2003, str. 629–637. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00121-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00121-2)
- [158] Arora, G. S., Saxena, K. K., Mohammed, K. A., Prakash, C., Dixit, S.: Manufacturing Techniques for Mg-Based Metal Matrix Composite with Different Reinforcements. *Crystals*, 12(7) 2022. <https://doi.org/10.3390/cryst12070945>
- [159] Davtyan, D., Mnatsakanyan, R., Liu, L., Aydinyan, S., Hussainova, I.: Microwave synthesis of B₄C nanopowder for subsequent spark plasma sintering. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 2019, str. 5823–5832. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.052>
- [160] Amherd Hidalgo, A., Frykholm, R., Ebel, T., Pyczak, F.: Powder Metallurgy Strategies to Improve Properties and Processing of Titanium Alloys: A Review. *Advanced Engineering Materials*, 19(6), 2017, str. 1600743. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adem.201600743>
- [161] Khosravi, M., Emamy, M., Ra'ayatpour, M., Rassizadehghani, J.: Improving the Mechanical and Wear Properties of Mg–Mg₂Si In-Situ Composite via Hybrid SiCp and Hot Working. *Silicon*, 15(1), 2023 str. 533–546. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02041-7>
- [162] Sklenička, V., Svoboda, M., Pahutová, M., Kuchařová, K., Langdon, T. G.: Microstructural processes in creep of an AZ 91 magnesium-based composite and its

- matrix alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 319–321, 2001, str. 741–745. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01023-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01023-1)
- [163] Svoboda, M., Pahutová, M., Kuchařová, K., Sklenička, V., Langdon, T. G.: The role of matrix microstructure in the creep behaviour of discontinuous fiber-reinforced AZ 91 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 324(1), 2002, str. 151–156. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01298-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01298-9)
- [164] Hu, H., Luo, A.: Inclusions in molten magnesium and potential assessment techniques. *JOM*, 48(10), 1996, str. 47–51. <https://doi.org/10.1007/BF03223103>
- [165] Ma, G., Xiao, H., Ye, J., He, Y.: Research status and development of magnesium matrix composites. *Materials Science and Technology*, 36(6), 2020, str. 645–653. <https://doi.org/10.1080/02670836.2020.1732610>
- [166] Hayat, M. D., Singh, H., He, Z., Cao, P.: Titanium metal matrix composites: An overview. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 121, 2019, str. 418–438. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.005>
- [167] Kumar, V. M., Venkatesh, C. v.: A comprehensive review on material selection, processing, characterization and applications of aluminium metal matrix composites. *Materials Research Express*, 6(7), 2019, str. 72001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0ee3>
- [168] Mortensen, A., Llorca, J.: Metal Matrix Composites. *Annual Review of Materials Research*, 40(1), 2010, str. 243–270. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104511>
- [169] Zhang, J. F., Zhang, X. X., Wang, Q. Z., Xiao, B. L., Ma, Z. Y.: Simulation of anisotropic load transfer and stress distribution in sicp/Al composites subjected to tensile loading. *Mechanics of Materials*, 122, 2018, str. 96–103. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2018.04.011>
- [170] Liu, X., Li, J., Liu, E., Li, Q., He, C., Shi, C., Zhao, N.: Effectively reinforced load transfer and fracture elongation by forming Al₄C₃ for in-situ synthesizing carbon nanotube reinforced Al matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 718, 2018, str. 182–189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.065>
- [171] Bajakke, P. A., Malik, V. R., Deshpande, A. S.: Particulate metal matrix composites and their fabrication via friction stir processing – a review. *Materials and Manufacturing Processes*, 34(8), 2019, str. 833–881. <https://doi.org/10.1080/10426914.2019.1605181>

- [172] Li, J., Laghari, R. A.: A review on machining and optimization of particle-reinforced metal matrix composites. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 100(9), 2019, str. 2929–2943. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2837-5>
- [173] Yang, Y., He, Q., Dai, H.-L., Pang, J., Yang, L., Li, X.-Q., Rao, Y.-N., Dai, T.: Micromechanics-based analyses of short fiber-reinforced composites with functionally graded interphases. *Journal of Composite Materials*, 54(8), 2019, str. 1031–1048. <https://doi.org/10.1177/0021998319873033>
- [174] Bahl, S.: Fiber reinforced metal matrix composites - a review. *Materials Today: Proceedings*, 39, 2021, str. 317–323. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.423>
- [175] Shirvanimoghaddam, K., Hamim, S. U., Karbalaee Akbari, M., Fakhrhoseini, S. M., Khayyam, H., Pakseresht, A. H., Ghasali, E., Zabet, M., Munir, K. S., Jia, S., Davim, J. P., Naebe, M.: Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 92, 2017, str. 70–96. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.032>
- [176] Clarke, D. R.: Interpenetrating Phase Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(4), 1992, str. 739–758. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04138.x>
- [177] Peng, H. X., Fan, Z., Evans, J. R. G.: Bi-continuous metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 303(1), 2001, str. 37–45. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01879-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01879-7)
- [178] Hein, S. B.: Powder injection moulding of metal ceramic interpenetrating phase composites. *Powder Metallurgy*, 57(5), 2014, str. 348–356. <https://doi.org/10.1179/1743290114Y.0000000116>
- [179] Agrawal, P., Sun, C. T.: Fracture in metal–ceramic composites. *Composites Science and Technology*, 64(9), 2004 str. 1167–1178. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2003.09.026>
- [180] Aghajanian, M. K., MacMillan, N. H., Kennedy, C. R., Luszcz, S. J., Roy, R.: Properties and microstructures of Lanxide® Al₂O₃-Al ceramic composite materials. *Journal of Materials Science*, 24(2), 1989, str. 658–670. <https://doi.org/10.1007/BF01107457>

- [181] Hammel, E. C., Ighodaro, O. L.-R., Okoli, O. I.: Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. *Ceramics International*, 40(10, Part A), 2014, str. 15351–15370.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.095>
- [182] Ohji, T., Fukushima, M.: Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*, 57(2), 2012, str. 115–131.
<https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000006>
- [183] Sternitzke, M., Knechtel, M., Hoffman, M., Broszeit, E., Rödel, J.: Wear Properties of Alumina/Aluminum Composites with Interpenetrating Networks. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(1), 1996, str. 121–128.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07889.x>
- [184] Kouzeli, M., Dunand, D. C.: Effect of reinforcement connectivity on the elasto-plastic behavior of aluminum composites containing sub-micron alumina particles. *Acta Materialia*, 51(20), 2003, str. 6105–6121.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00431-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00431-2)
- [185] Roudini, G., Tavangar, R., Weber, L., Mortensen, A.: Influence of reinforcement contiguity on the thermal expansion of alumina particulate reinforced aluminium composites. *International Journal of Materials Research*, 101(9), 2010, str. 1113–1120. <https://doi.org/doi:10.3139/146.110388>
- [186] Roy, S., Albrecht, P., Przybilla, L., Weidenmann, K. A., Heilmaier, M., Wanner, A.: Effect of Phase Architecture on the Thermal Expansion Behavior of Interpenetrating Metal/Ceramic Composites. In *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V 2013*, str. 33–43.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118744109.ch4>
- [187] Roy, S., Nagel, A., Weidenmann, K. A.: Anisotropic thermal expansion behavior of an interpenetrating metal/ceramic composite. *Thermochimica Acta*, 684, 2020, str. 178488. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178488>
- [188] Daehn, G. S., Breslin, M. C.: Co-continuous composite materials for friction and braking applications. *JOM*, 58(11), 2006, str. 87–91. <https://doi.org/10.1007/s11837-006-0235-1>
- [189] Pavese, M., Fino, P., Ugués, D., Badini, C.: High cycle fatigue study of metal–ceramic co-continuous composites. *Scripta Materialia*, 55(12), 2006, str. 1135–1138.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.025>

- [190] Y. Liu, D.L. Duan, S.L. Jiang, S. Li.: Preparation and its cavitation performance of nickel foam/epoxy/SiC co-continuous composites, *Wear* 332–333, 2015, str. 979–987, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.025>.
- [191] Zhu, J., Wang, Y., Wang, F., Fan, Q.: Effect of Ductile Agents on the Dynamic Behavior of SiC3D Network Composites. *Applied Composite Materials*, 23(5), 2016, str. 1015–1026. <https://doi.org/10.1007/s10443-016-9497-0>
- [192] Wang, F., Zhang, X., wang, Y., Fan, Q., Li, G.: Damage evolution and distribution of interpenetrating phase composites under dynamic loading. *Ceramics International*, 40(8, Part B), 2014, str. 13241–13248. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.031>
- [193] Yang, D., Zhou, Y., Yan, X., Wang, H., Zhou, X.: Highly conductive wear resistant Cu/Ti₃SiC₂(TiC/SiC) co-continuous composites via vacuum infiltration process. *Journal of Advanced Ceramics*, 9(1), 2020, str. 83–93. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0350-4>
- [194] Park, J. Y., Lee, J. H., Kim, J. S., Lee, H. W.: Preparation and Properties of a Novel Anode of Interpenetrating Phase Composite Structure. *The Science of Engineering Ceramics III*, 317, 2006, str. 905–908. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.905>
- [195] Zygmontowicz, J., Miazga, A., Wiecinska, P., Kaszuwara, W., Konopka, K., Szafran, M.: Combined centrifugal-slip casting method used for preparation the Al₂O₃-Ni functionally graded composites. *Composites Part B: Engineering*, 141, 2018, str. 158–163. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.056>
- [196] Konopka, K., Olszówka-Myalska, A., Szafran, M.: Ceramic–metal composites with an interpenetrating network. *Materials Chemistry and Physics*, 81(2), 2003, str. 329–332. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00595-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00595-3)
- [197] Zhao, L., Zhao, M., Li, N., Yan, H., Zhang, J.: Microstructure of nickel foam/Mg double interpenetrating composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 2010, str. 463–466. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60519-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60519-5)
- [198] Scotti, K. L., Dunand, D. C.: Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net. *Progress in Materials Science*, 94, 2018, str. 243–305. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.01.001>

- [199] Liu, R., Xu, T., Wang, C.: A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method. *Ceramics International*, 42(2, Part B), 2016, str. 2907–2925.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.148>
- [200] Deville, S.: Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. *Advanced Engineering Materials*, 10(3), 2008, str. 155–169.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adem.200700270>
- [201] Chen, Y., Wang, N., Ola, O., Xia, Y., Zhu, Y.: Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 143, 2021, str. 100589.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100589>
- [202] Dele-Afolabi, T. T., Hanim, M. A. A., Norkhairunnisa, M., Sobri, S., Calin, R.: Research trend in the development of macroporous ceramic components by pore forming additives from natural organic matters: A short review. *Ceramics International*, 43(2), 2017, str. 1633–1649.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.177>
- [203] Hwa, L. C., Rajoo, S., Noor, A. M., Ahmad, N., Uday, M. B.: Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 21(6), 2017, str. 323–347.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.08.002>
- [204] Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q., Hui, D.: Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 143, 2018, str. 172–196.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
- [205] Myalski, J.: Określenie warunków karbonizacji prekursorów do wytwarzania węgla szklistego. *Problemy Eksploatacji*, 3, 2007, str. 159-168
- [206] Alzukaimi, J., Jabrah, R.: The preparation and characterization of porous alumina ceramics using an eco-friendly pore-forming agent. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16(2), 2019, str. 820–831.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/ijac.13126>
- [207] Zhang, Z., Shi, Z., Yang, B., Ge, B., Zhang, X., Guo, Y.: Preparation and anisotropic thermophysical properties of SiC honeycomb/Al-Mg-Si composite via spontaneous infiltration. *Progress in Natural Science: Materials International*, 29(2), 2019, str. 177–183. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.02.004>

- [208] Shaga, A., Shen, P., Sun, C., Jiang, Q.: Lamellar-interpenetrated Al–Si–Mg/SiC composites fabricated by freeze casting and pressureless infiltration. *Materials Science and Engineering: A*, 630, 2015, str. 78–84.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.02.012>
- [209] Shouren, W., Haoran, G., Jingchun, Z., Yingzi, W.: Interpenetrating Microstructure and Properties of Si₃N₄/Al–Mg Composites Fabricated by Pressureless Infiltration. *Applied Composite Materials*, 13(2), 2006, str. 115–126.
<https://doi.org/10.1007/s10443-006-9015-x>
- [210] Roy, S., Schell, K. G., Bucharsky, E. C., Weidenmann, K. A., Wanner, A., Hoffmann, M. J.: Processing and characterization of elastic and thermal expansion behaviour of interpenetrating Al₁₂Si/alumina composites. *Materials Science and Engineering: A*, 743, 2019, str. 339–348.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.100>
- [211] Scherm, F., Völkl, R., Neubrand, A., Bosbach, F., Glatzel, U.: Mechanical characterisation of interpenetrating network metal–ceramic composites. *Materials Science and Engineering: A*, 527(4), 2010, str. 1260–1265.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.09.063>
- [212] Zeschky, J., Lo, J. S. H., Scheffler, M., Hoepfel, H.-W., Arnold, M., Greil, P.: *Polysiloxane-derived ceramic foam for the reinforcement of Mg alloy*. *International Journal of Materials Research* 93(8), 2002, str. 812–818.
<https://doi.org/doi:10.3139/ijmr-2002-0136>
- [213] Roy, S., Wanner, A.: Metal/ceramic composites from freeze-cast ceramic preforms: Domain structure and elastic properties. *Composites Science and Technology*, 68(5), 2008, str. 1136–1143.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.013>
- [214] Roy, S., Gebert, J.-M., Stasiuk, G., Piat, R., Weidenmann, K. A., Wanner, A.: Complete determination of elastic moduli of interpenetrating metal/ceramic composites using ultrasonic techniques and micromechanical modelling. *Materials Science and Engineering: A*, 528(28), 2011, str. 8226–8235.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.029>
- [215] Basista, M., Jakubowska, J., Węglewski, W.: Processing Induced Flaws in Aluminum–Alumina Interpenetrating Phase Composites. *Advanced Engineering Materials*, 19(12), 2017, str. 1700484.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adem.201700484>

- [216] Zhang, K., Shi, Z., Xia, H., Wang, K., Liu, G., Qiao, G., Yang, J.: Preparation and thermophysical properties of directional SiC/Cu–Si composite via spontaneous infiltration. *Ceramics International*, 42(1, Part A), 2016, str. 996–1001. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.173>
- [217] Mortensen, A.: 3.20 - Melt Infiltration of Metal Matrix Composites. *Comprehensive Composite Materials* 2000, str. 521–554. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00019-X>
- [218] Wang, D., Zheng, Z., Lv, J., Xu, G., Zhou, S., Tang, W., Wu, Y.: Interface design in 3D-SiC/Al-Si-Mg interpenetrating composite fabricated by pressureless infiltration. *Ceramics International*, 44(11), 2018, str. 11956–11965. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.016>
- [219] Zhu, J., Wang, Y., Bao, C., Lu, B.: Effect of oxidization of 3D-SiC preforms on the interfacial structure and mechanical properties of co-continuous SiC/Al composites. *Ceramics International*, 47(10, Part A), 2021, str. 14635–14646. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.047>
- [220] Aghajanian, M. K., Rocazella, M. A., Burke, J. T., Keck, S. D.: The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique. *Journal of Materials Science*, 26(2), 1991, str. 447–454. <https://doi.org/10.1007/BF00576541>
- [221] Srinivasa Rao, B., Jayaram, V.: Pressureless infiltration of Al–Mg based alloys into Al₂O₃ preforms: mechanisms and phenomenology. *Acta Materialia*, 49(13), 2001, str. 2373–2385. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00158-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00158-6)
- [222] Pech-Canul, M. I., Katz, R. N., Makhlof, M. M., Pickard, S.: The role of silicon in wetting and pressureless infiltration of SiCp preforms by aluminum alloys. *Journal of Materials Science*, 35(9), 2000, str. 2167–2173. <https://doi.org/10.1023/A:1004758305801>
- [223] Pramono, A., Milandia, A., Dhoska, K., Kommel, L.: *Properties of Metal Matrix Composites by Pressureless Infiltration (PRIMEXX)*. The Proceedings Book of The 8th Annual Basic Science International Conference 2018
- [224] Ren, S., He, X., Qu, X., Humail, I. S., Li, Y.: Effect of Mg and Si in the aluminum on the thermo-mechanical properties of pressureless infiltrated SiCp/Al composites. *Composites Science and Technology*, 67(10), 2007, rys. 2103–2113. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.11.006>
- [225] Pech-Canul, M. I., Katz, R. N., Makhlof, M. M.: Optimum conditions for pressureless infiltration of SiCp preforms by aluminum alloys. *Journal of Materials*

- Processing Technology*, 108(1), 2000, str. 68–77.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(00\)00664-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0924-0136(00)00664-6)
- [226] Binner, J., Chang, H., Higginson, R.: Processing of ceramic-metal interpenetrating composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(5), 2009 str. 837–842.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.034>
- [227] Liu, J., Binner, J., Higginson, R.: Dry sliding wear behaviour of co-continuous ceramic foam/aluminium alloy interpenetrating composites produced by pressureless infiltration. *Wear*, 276–277, 2012, str. 94–104.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.12.008>
- [228] Wang, D., Zheng, Z., Lv, J., Xu, G., Zhou, S., Tang, W., Wu, Y.: Enhanced thermal conductive 3D-SiC/Al-Si-Mg interpenetrating composites fabricated by pressureless infiltration. *Ceramics International*, 43(2), 2017, str. 1755–1761.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.104>
- [229] Wang, D., Zheng, Z., Lv, J., Xu, G., Zhou, S., Tang, W., Wu, Y.: Multimodal particle distribution in 3D-SiC/Al-Si-Mg interpenetrating composite fabricated by pressureless infiltration. *Ceramics International*, 44(16), 2018, str. 19851–19858.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.245>
- [230] Zhang, Z., Ge, B., Xie, W., Wei, Z., Yang, W., Li, Y., Shi, Z.: Effect of Si alloying content on the microstructure and thermophysical properties of SiC honeycomb/Al–Mg–Si composites prepared by spontaneous infiltration. *Ceramics International*, 46(8, Part A), 2020, str. 10934–10941.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.108>
- [231] Chen, J., Hao, C., Zhang, J.: Fabrication of 3D-SiC network reinforced aluminum–matrix composites by pressureless infiltration. *Materials Letters*, 60(20), 2006, str. 2489–2492. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.01.027>
- [232] Wilkes, T. E., Young, M. L., Sepulveda, R. E., Dunand, D. C., Faber, K. T.: Composites by aluminum infiltration of porous silicon carbide derived from wood precursors. *Scripta Materialia*, 55(12), 2006, str. 1083–1086.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.040>
- [233] Fu, L., Zhou, M., Gao, Y., Ma, B., Du, S., Ning, F., Zhang, Y.: Effects of foam structure on the wear behavior of co-continuous SiC_{3D}/Al composite materials. *Applied Surface Science*, 541, 2021, str. 148522.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148522>

- [234] Lei, C., Zhai, H., Huang, Z., Hu, W., Cai, L., Chen, S., Yu, W., Zhou, Y.: Fabrication, microstructure and mechanical properties of co-continuous TiC_x/Cu-Cu₄Ti composites prepared by pressureless-infiltration method. *Ceramics International*, 45(3), 2019, str. 2932–2939.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.187>
- [235] Prasanth, A. S., Ramesh, R.: Investigation of Surface Roughness and Tool Wear in End Milling of Al7075-SiC Co-continuous Composite. *Materials Design and Applications* 2017, str. 315–327. Springer International Publishing.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-50784-2_24
- [236] Guo, R.-F., Lv, H.-C., Shen, P., Hu, Z.-J., Jiang, Q.-C.: Lamellar-interpenetrated Al-Si-Mg/Al₂O₃-ZrO₂ composites prepared by freeze casting and pressureless infiltration. *Ceramics International*, 43(3), 2017, str. 3292–3297.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.162>
- [237] Shaga, A., Shen, P., Guo, R.-F., Jiang, Q.-C.: Effects of oxide addition on the microstructure and mechanical properties of lamellar SiC scaffolds and Al-Si-Mg/SiC composites prepared by freeze casting and pressureless infiltration. *Ceramics International*, 42(8), 2016, str. 9653–9659.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.052>
- [238] Zhang, X., Hong, C., Han, J., Zhang, H.: Microstructure and mechanical properties of TiB₂/(Cu, Ni) interpenetrating phase composites. *Scripta Materialia*, 55(6), 2006, str. 565–568. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.04.048>
- [239] Moon, R. J., Tilbrook, M., Hoffman, M., Neubrand, A.: Al-Al₂O₃ Composites with Interpenetrating Network Structures: Composite Modulus Estimation. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3), 2005, str. 666–674.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00115.x>
- [240] Shaga, A., Shen, P., Xiao, L.-G., Guo, R.-F., Liu, Y.-B., Jiang, Q.-C.: High damage-tolerance bio-inspired ZL205A/SiC composites with a lamellar-interpenetrated structure. *Materials Science and Engineering: A*, 708, 2017, str. 199–207.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.114>
- [241] Malomo, B., Ogunbodede, O., Popoola, O., Oluwasegun, K., Ibitoye, S., Adekoya, L. O.: A Design Optimization of the High Pressure Die Casting Process for the Fabrication of Bulk Metal Matrix Composites. *Materials Performance and Characterization*, 6, 2017, str. 20170052. <https://doi.org/10.1520/MPC20170052>

- [242] Roy, S., Frohnheiser, J., Wanner, A.: Effect of ceramic preform freeze-casting temperature and melt infiltration technique on the mechanical properties of a lamellar metal/ceramic composite. *Journal of Composite Materials*, 54(15), 2019, str. 2001–2011. <https://doi.org/10.1177/0021998319890661>
- [243] Skirl, S., Krause, R., Wiederhorn, S. M., Rödel, J.: Processing and Mechanical Properties of Al₂O₃/Ni₃Al Composites with Interpenetrating Network Microstructure. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(9), 2001, str. 2034–2040. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00954.x>
- [244] Li, S., Xiong, D., Liu, M., Bai, S., Zhao, X.: Thermophysical properties of SiC/Al composites with three dimensional interpenetrating network structure. *Ceramics International*, 40(5), 2014, str. 7539–7544. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.105>
- [245] Roy, S., Schell, K. G., Bucharsky, E. C., Weidenmann, K. A., Wanner, A., Hoffmann, M. J.: Processing and characterization of elastic and thermal expansion behaviour of interpenetrating Al₁₂Si/alumina composites. *Materials Science and Engineering: A*, 743, 2019, str. 339–348. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.100>
- [246] Atchudan. R., Pandurangan. A., Joo, J.: Effects of Nanofillers on the Thermo-Mechanical Properties and Chemical Resistivity of Epoxy Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 15, 2015, str. 4255–4267. [10.1166/jnn.2015.9706](https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9706)
- [247] Guo, R., Shen, P., Sun, C., Wang, Y., Shaga, A., Jiang, Q.: Processing and mechanical properties of lamellar-structured Al–7Si–5Cu/TiC composites. *Materials Design*, 106, 2016, str. 446–453. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.008>
- [248] Roy, S., Gibmeier, J., Kostov, V., Weidenmann, K. A., Nagel, A., Wanner, A.: Internal load transfer in a metal matrix composite with a three-dimensional interpenetrating structure. *Acta Materialia*, 59(4), 2011, str. 1424–1435. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.004>
- [249] Wang, B., Zhao, S., Ojima, F., Yang, J.-F., Ishizaki, K.: Pulse electric current sintering of 3D interpenetrating SiC/Al composites. *Ceramics International*, 43(2), 2017, str. 2867–2870. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.202>
- [250] Sahin, Y., Acilar, M.: Production and properties of SiCp-reinforced aluminium alloy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(8), 2003, str. 709–718. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00142-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00142-8)

- [251] Gul, F., Acilar, M.: Effect of the reinforcement volume fraction on the dry sliding wear behaviour of Al–10Si/SiCp composites produced by vacuum infiltration technique. *Composites Science and Technology*, 64(13), 2004, str. 1959–1970. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.02.013>
- [252] Cree, D., Pugh, M.: Production and characterization of a three-dimensional cellular metal-filled ceramic composite. *Journal of Materials Processing Technology*, 210(14), 2010, str. 1905–1917. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.07.002>
- [253] Yu, L., Jiang, Y. L., Ru, H. Q., Liu, J. T., Luo, K.: Microstructures of Co-Continuous SiC/Fe-2Cr13 Composite Fabricated by Vacuum-Pressure Casting and Infiltration Processes. In *Advanced Materials Research*, 239–242, 2011, str. pp. 1661–1664. Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.239-242.1661>
- [254] Yang, D., Zhou, Y., Yan, X., Wang, H., Zhou, X.: Highly conductive wear resistant Cu/Ti₃SiC₂(TiC/SiC) co-continuous composites via vacuum infiltration process. *Journal of Advanced Ceramics*, 9(1), 2020, str. 83–93. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0350-4>
- [255] Hautcoeur, D., Lorgouilloux, Y., Leriche, A., Gonon, M., Nait-Ali, B., Smith, D. S., Lardot, V., Cambier, F.: Thermal conductivity of ceramic/metal composites from preforms produced by freeze casting. *Ceramics International*, 42(12), 2016, str. 14077–14085. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.016>
- [256] Chen, L., Guo, J., Yu, B., Ma, Z. Y.: Compressive Creep Behavior of TiC/AZ91D Magnesium-matrix Composites with Interpenetrating Networks. *Journal of Materials Science and Technology*, 23, 2007
- [257] Daehn, G. S., Breslin, M. C.: Co-continuous composite materials for friction and braking applications. *JOM*, 58(11), 2006, str. 87–91. <https://doi.org/10.1007/s11837-006-0235-1>
- [258] Breslin, M. C., Ringnalda, J., Seeger, J., Marasco, A. L., Daehn, G. S., Fraser, H. L.: Alumina / Aluminum Co-Continuous Ceramic Composite (C⁴) Materials Produced by Solid / Liquid Displacement Reactions: Processing Kinetics and Microstructures. *Proceedings of the 18th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials—A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1994, str. pp. 104–112. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470314500.ch12>
- [259] Liu, W., Köster, U.: Microstructures and properties of interpenetrating alumina/aluminium composites made by reaction of SiO₂ glass preforms with molten

- aluminium. *Materials Science and Engineering: A*, 210(1), 1996, str. 1–7.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)10078-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)10078-4)
- [260] Ewsuk, K. G., Glass, S. J., Loehman, R. E., Tomsia, A. P., Fahrenholtz, W. G.: Microstructure and properties of Al₂O₃-Al(Si) and Al₂O₃-Al(Si)-Si composites formed by in situ reaction of Al with aluminosilicate ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(8), 1996, str. 2122–2129. <https://doi.org/10.1007/BF02651867>
- [261] Manfredi, D., Pavese, M., Biamino, S., Antonini, A., Fino, P., Badini, C.: Microstructure and mechanical properties of co-continuous metal/ceramic composites obtained from Reactive Metal Penetration of commercial aluminium alloys into cordierite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(5), 2010, str. 639–645. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.01.011>
- [262] Ceschini, L., Daehn, G. S., Garagnani, G. L., Martini, C.: Friction and wear behavior of C⁴Al₂O₃Al composites under dry sliding conditions. *Wear*, 216(2), 1998, str. 229–238. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00261-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00261-5)
- [263] Pavese, M., Fino, P., Valle, M., Badini, C.: Preparation of C4 ceramic/metal composites by reactive metal penetration of commercial ceramics. *Composites Science and Technology*, 66(2), 2006, str. 350–356.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.046>
- [264] Saiz, E., Foppiano, S., MoberlyChan, W., Tomsia, A. P.: Synthesis and processing of ceramic–metal composites by reactive metal penetration. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30(4), 1999, str. 399–403
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00126-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00126-2)
- [265] Saiz, E., Tomsia, A. P.: Kinetics of Metal-Ceramic Composite Formation by Reactive Penetration of Silicates with Molten Aluminum. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(9), 1998, str. 2381–2393.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02634.x>
- [266] Wu, C. M. L., Han, G. W.: Synthesis of an Al₂O₃/Al co-continuous composite by reactive melt infiltration. *Materials Characterization*, 58(5), 2007, str. 416–422.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.06.006>
- [267] Bandyopadhyay, A., Das, K., Marusich, J., Onagoruwa, S.: Application of fused deposition in controlled microstructure metal-ceramic composites. *Rapid Prototyping Journal*, 12(3), 2006, str. 121–128. <https://doi.org/10.1108/13552540610670690>

- [268] Soundararajan, R., Kuhn, G., Atisivan, R., Bose, S., Bandyopadhyay, A.: Processing of Mullite–Aluminum Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(3), 2001, str. 509–513. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00691.x>
- [269] Manfredi, D., Pavese, M., Biamino, S., Fino, P., Badini, C.: Preparation and properties of NiAl(Si)/Al₂O₃ co-continuous composites obtained by reactive metal penetration. *Composites Science and Technology*, 69(11), 2009, str. 1777–1782. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.012>
- [270] Manfredi, D., Pavese, M., Biamino, S., Fino, P., Badini, C.: NiAl(Si)/Al₂O₃ co-continuous composites by double reactive metal penetration into silica preforms. *Intermetallics*, 16(4), 2008, str. 580–583. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.01.010>
- [271] Naplocha K.: Cu based composite materials reinforced with Al-Cr perform produced by reactive melt infiltration. *Composites Theory and Practice*, 15(2), 2015, str. 78-82
- [272] Horvitz, D., Gotman, I.: Pressure-assisted SHS synthesis of MgAl₂O₄–TiAl in situ composites with interpenetrating networks. *Acta Materialia*, 50(8), 2002, str. 1961–1971. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00041-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00041-1)
- [273] Feng, H. J., Moore, J. J.: In situ combustion synthesis of dense ceramic and ceramic-metal interpenetrating phase composites. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 26(2), 1995, str. 265–273. <https://doi.org/10.1007/BF02660968>
- [274] Sasaki, G., Adachi, J., Choi, Y., Pan, J., Fujii, T., Matsugi, K., Yanagisawa, O.: Fabrication of the Aluminum Matrix Composite by Ultrasonic Infiltration Technique. *Materials Science Forum - MATER SCI FORUM*, 475–479, 2005, str. 921–924. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.921>
- [275] Qi, Y., Chen, G., Li, Z., Chen, L., Han, W., Du, Z.: A novel approach to fabricate ceramic/metal interpenetrating phase composites by ultrasonic-assisted spontaneous infiltration. *Ceramics International*, 47(2), 2021, str. 2903–2907. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.121>
- [276] Golak, S.: Manufacture of Locally Reinforced Composite Discs by Casting in the Alternating Electromagnetic Field. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, str. 1-7 <https://doi.org/10.1155/2015/681939>
- [277] Wannasin, J., Flemings, M.: Fabrication of metal matrix composites by a high-pressure centrifugal infiltration process. *Journal of Materials Processing Technology*, 169, 2005, str. 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.03.004>

- [278] Dolata A.J.: Centrifugal castings locally reinforced with porous Al₂O₃ preform. *Archives of Metallurgy and Materials*, 59, 2014, str. 345–348, <https://doi.org/10.2478/amm-2014-0057>.
- [279] Dolata A.J.: Structure of aluminium matrix composite with ceramic perform obtained by centrifugal infiltration process. *Solid State Phenomena*, 212, 2014, str. 7–10. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.212.7>.
- [280] Dolata, A. J.: Tribological Properties of AlSi12-Al₂O₃ Interpenetrating Composite Layers in Comparison with Unreinforced Matrix Alloy. *Materials*, 10(9), 2017 <https://doi.org/10.3390/ma10091045>
- [281] Napole, G., Goldenstein, H., Gonçalves, M., dos, S.: Aluminium Matrix Composites Reinforced with Co-continuous Interlaced Phases Aluminium-alumina Needles. *Materials Research*, 5, 2002, str. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392002000300019>
- [282] Gupta, N., Luong, D. D., Cho, K.: Magnesium Matrix Composite Foams—Density, Mechanical Properties, and Applications. *Metals*, 2(3), 2012, str. 238–252. <https://doi.org/10.3390/met2030238>
- [283] Li, S., Xiong, D., Liu, M., Bai, S., Zhao, X.: Thermophysical properties of SiC/Al composites with three dimensional interpenetrating network structure. *Ceramics International*, 40(5), 2014, str. 7539–7544. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.105>
- [284] Aly, K., Lubna, M., Bradford, P.: Low Density, Three-Dimensionally Interconnected Carbon Nanotube/Silicon Carbide Nanocomposites for Thermal Protection Applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 41, 2021, str. 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.020>
- [285] Wang, H., Wang, S., Liu, G., Wang, Y.: AlSi11/ Si₃N₄ Interpenetrating Composites Tribology Properties of Aluminum Matrix Composites. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 02, 2012, str. 130–133. <https://doi.org/10.4236/ampc.2012.24B034>
- [286] Mummareddy, B., Maravola, M., MacDonald, E., Walker, J., Hetzel, B., Conner, B., Cortes, P.: The fracture properties of metal-ceramic composites manufactured via stereolithography. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17(2), 2020, str. 413–423. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/ijac.13432>
- [287] García, D. E., Schicker, S., Janssen, R., Claussen, N.: Nb and CrAl₂O₃ composites with interpenetrating networks. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(6), 1998, str. 601–605. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00211-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00211-2)

- [288] Scholz, C., Woydt, M.: Low friction slip-rolling contacts—influences of alternative steels, high performance thin film coatings and lubricants. In W. Udomkichdecha, T. Böllinghaus, A. Manonukul, J. Lexow (Eds.), *Materials Challenges and Testing for Manufacturing, Mobility, Biomedical Applications and Climate*, 2014, str. 127–138. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-11340-1_13
- [289] Chang, H., Higginson, R., Binner, J.: Microstructure and property characterisation of 3-3 Al(Mg)/Al₂O₃ interpenetrating composites produced by a pressureless infiltration technique. *Journal of Materials Science*, 45(3), 2010, str. 662–668. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3983-9>
- [290] Prielipp, H., Knechtel, M., Claussen, N., Streiffer, S. K., Müllejans, H., Rühle, M., Rödel, J.: Strength and fracture toughness of aluminum/alumina composites with interpenetrating networks. *Materials Science and Engineering: A*, 197(1), 1995, str. 19–30. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)09771-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)09771-2)
- [291] Courtney, T.: *Mechanical Behavior of Materials*, Waveland Press, Inc., 2005.
- [292] Travitzky, N. A.: Microstructure and mechanical properties of alumina/copper composites fabricated by different infiltration techniques. *Materials Letters*, 36(1), 1998, str. 114–117. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(98\)00012-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00012-3)
- [293] Atchudan, R., Pandurangan, A., Joo, J.: Effects of Nanofillers on the Thermo-Mechanical Properties and Chemical Resistivity of Epoxy Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 15, 2015, str. 4255–4267. 10.1166/jnn.2015.9706
- [294] Farbod, M., Tadavani, S. K., Kiasat, S.: Surface oxidation and effect of electric field on dispersion and colloids stability of multiwalled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 384, 2011, str. 685-690. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.041>
- [295] Fathi, Z., Nejad, R.-A.K., Mahmoodzadeh, H., Satari, T. N.: Investigating of a wide range of concentrations of multi-walled carbon nanotubes on germination and growth of castor seeds (*Ricinus communis* L.), *Journal of Plant Protection Research* 57, 2017, str. 228-236. 10.1515/jppr-2017-0032
- [296] An, G., Yu, P., Xiao, M., Liu, Z., Miao, Z., Ding, K., Mao, L.: Low-temperature synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes and their application in electrochemical capacitors. *Nanotechnology* 19, 2008, str. 275709. 10.1088/0957-4484/19/27/275709

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

- [W1] Olszówka-Myalska, A.; Wrześniowski, P.; Myalska, H.; Godzierz, M.; Kuc, D.: Impact of the Morphology of Micro- and Nanosized Powder Mixtures on the Microstructure of Mg-Mg₂Si-CNT Composite Sinters. *Materials* 12, (2019) str. 3242. <https://doi.org/10.3390/ma12193242> - 140 pkt wg listy MNiSW z 2021 r., IF = 3,748
- [W2] Olszówka-Myalska, A., Myalska, H., Wrześniowski, P., Chrapoński, J., Cios, G.: Application of Nanosilicon to the Sintering of Mg-Mg₂Si Interpenetrating Phases Composite. *Materials* 14, (2021) 7114. <https://doi.org/10.3390/ma14237114> - 140 pkt wg listy MNiSW z 2021 r., IF = 3,748
- [W3] Olszówka-Myalska, A., Wrześniowski, P., Ostachowski, P., Godzierz, M., Kuc, D.: Effect of Magnesium Powder Application on the Microstructure and Properties of Rods Extruded by the Forward-Backward Rotating Die Extrusion Method. *Materials* 15, (2022), str. 4094. <https://doi.org/10.3390/ma15124094> - 140 pkt wg listy MNiSW z 2021 r., IF = 3,748
- [W4] Olszówka-Myalska, A., Wrześniowski, P., Myalska-Głowacka, H., Maziarz, W., Godzierz, M.: Multiwalled carbon nanotubes as an additive to Mg-Mg₂Si in situ composite obtained by powder sintering. *Journal of Alloys and Compounds* 931, (2023) str. 167548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167548> - 100 pkt wg listy MNiSW z 2021 r., IF = 6,371
- [W5] Olszówka-Myalska, A., Wrześniowski, P., Ostachowski, P., Myalska-Głowacka, H., Godzierz, M., Kuc, D.: Effects of multi-walled carbon nanotubes application in rods fabricated from magnesium powder using forward-backward rotating die extrusion (KOBO). Przygotowana do publikacji
- [W6] Zgłoszenie patentowe: Sposób wytwarzania wyrobów kompozytowych z osnową z magnezu i jego stopów o stałej geometrii przekroju poprzecznego. Nr. Zgłoszenia P.444024

Wykaz innych publikacji współautorskich dotyczących kompozytów metalowych:

- [Z1] Godzierz, M., Olszówka-Myalska, A., Sobczak, N., Nowak, R., Wrześniowski, P.: Bonding effect of liquid magnesium with open-celled carbon foam in interpenetrating phase composite. *Journal of Magnesium and Alloys*, 9(1), (2021) str. 156–165. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.06.006> - 100 pkt wg listy MNiSW z 2021 r., IF = 11,862
- [Z2] Hekner, B., Myalski, J., Wrześniowski, P., Maciąg, T.: Al Matrix Composites Reinforced by Ti and C Dedicated to Work at Elevated Temperature. *Materials* 14, (2021) 3114. <https://doi.org/10.3390/ma14113114> - 140 pkt wg listy MNiSW z 2021 r., IF = 3,748
- [Z3] Godzierz, M., Olszówka-Myalska, A., Wrześniowski, P.: Wear resistance of composites with Mg-Zn-RE-Zr alloy matrix and open-celled carbon foam, *Inżynieria Materiałowa/Material Engineering* 2, (2019) str. 46-52
- [Z4] Olszówka-Myalska, A., Godzierz, M., Myalski, J., Wrześniowski, P.: Magnesium matrix composite with open-celled glassy carbon foams obtained using the infiltration method, *Metals* 9(6) (2019) str. 1-14 - 70 pkt wg listy MNiSW z 2021 r., IF = 2,695 <https://doi.org/10.3390/met9060622>
- [Z5] Godzierz, M., Wrześniowski, P., Olszówka-Myalska, A.: The interaction characteristics of liquid magnesium and selected magnesium alloys with open-celled glassy carbon foams, *Inżynieria Materiałowa/Material Engineering* 2, (2018) str. 61-67
- [Z6] Olszówka-Myalska, A., Myalski, J., Godzierz, M., Wrześniowski, P.: Magnesium matrix composite with open-celled carbon foams obtained by powder metallurgy, *Archives of Metallurgy and Materials* 63(2), 2018, s. 825-831 - 40 pkt wg listy MNiSW z 2021 r., IF = 0,633 <https://doi.org/10.3390/met9060622>

Sumaryczna punktacja wg listy MNiSW= 870; IF=36,553

STRESZCZENIE

Rola mechanizmów deaglomeracji nanorurek węglowych w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu z osnową magnezową

W pracy dokonano analizy możliwości deaglomeracji nanokomponentu - wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) w procesie wytwarzania kompozytów na osnowie magnezu, w postaci spieków i prętów kompozytowych otrzymanych ze spieków. Studium stanu zagadnienia wykazało, że kluczowym problemem w konsolidacji kompozytów zbrojonych nanokomponentami, w tym MWCNT, jest ich tendencja do aglomeracji. W celu ograniczenia tego problemu stosowane są rozwiązania bazujące na procesach technologicznych uwzględniających sonifikację i przeróbkę plastyczną. Nowym i dotychczas nieopisanym w literaturze rozwiązaniem jest możliwość zastosowania reakcji SHS oraz wyciskania z rewersyjną matrycą KOBO, jako skutecznych metod deaglomeracji nanokomponentów. Te zagadnienia stanowiły główną problematykę badań własnych.

Prace eksperymentalne obejmowały przygotowanie metodą sonifikacji w cieczy technologicznej mieszanin proszków mikroziarnistego Mg z nanostrukturalnymi, dwuskładnikowymi (Mg-MWCNT) oraz trójskładnikowymi (Mg-MWCNT-nanostrukturalny Si), a następnie ich konsolidację za pomocą spiekania pod ciśnieniem, w próżni. W odniesieniu do spieków Mg-MWCNT zastosowano dodatkowo wyciskanie z rewersyjną matrycą (metoda KOBO), która jest jedną z metod SPD. Podczas spiekania mieszanin Mg-MWCNT-(n)Si zachodziła silnie egzotermiczna reakcja Mg z Si i tworzył się krzemek Mg_2Si , który stanowił dodatkową fazę w kompozycie.

W celu określenia najkorzystniejszej procedury deaglomeracji nanokomponentów i tworzenia mieszanin proszków testowano kilka wariantów sonifikacji w cieczy technologicznej (alkoholu). Wykazano, że osobna deaglomeracja nanokomponentów, a następnie mieszanie ich z Mg jest najskuteczniejszą metodą otrzymywania uporządkowanych mieszanin proszków mikroziarnistego z nanoziarnistym.

Ze spiekanych mieszanin proszków składających się z proszku magnezu pokrytego mieszaniną MWCNT i (n)Si o udziałach MWCNT:(n)Si równych 1:2, 2:4 i 3:6 otrzymano kompozyty z wielofazowym szkieletem. W osnowie na bazie Mg powstał szkielet Mg_2Si -MWCNT-MgO-Mg oraz pojedyncze różnej wielkości cząstki Mg_2Si , w tym zawierające MWCNT. Intensywna reakcja SHS pomiędzy (n)Si a Mg sprzyjała deaglomeracji MWCNT.

Udział 6 vol.% (n)Si i 3 vol.% MWCNT w mieszaninie proszków na bazie magnezu spowodował dwukrotne zwiększenie twardości kompozytu w stosunku do referencyjnego spieku magnezowego. Ponadto stwierdzono zmniejszenie rozmiarów cząstek Mg_2Si wraz ze wzrostem udziału objętościowego MWCNT i (n)Si w mieszaninie. Wykazano obecność MWCNT zarówno w fazie Mg_2Si , jak i w szkielecie wielofazowym. Na podstawie badań kompozytu i izolatu metodami XRD i HREM nie stwierdzono degradacji chemicznej MWCNT i powstawania SiC, możliwych podczas syntezy typu SHS krzemku Mg_2Si .

Przeróbka plastyczna spieków Mg-MWCNT metodą KOBO bez wstępnego podgrzania wsadu i po podgrzaniu do $150^\circ C$ oraz materiałów referencyjnych pozwoliła na wytworzenie prętów o średnicy 8 mm. Pręty kompozytowe charakteryzowały się mniejszą porowatością w stosunku do materiałów wyciskanych z proszku Mg, a nagrzanie wsadu do $150^\circ C$ spowodowało dalsze jej obniżenie.

Badania wytrzymałościowe prętów kompozytowych wykazały ich zwiększoną sztywność i twardość w porównaniu do wszystkich referencyjnych prętów magnezowych i większą wytrzymałość w porównaniu do prętów na bazie proszku magnezu. Nie stwierdzono wzrostu wytrzymałości wraz ze wzrostem udziału objętościowego MWCNT w materiale. Zwiększenie temperatury wyciskania do $150^\circ C$ spowodowało wzrost właściwości wytrzymałościowych prętów kompozytowych i ich plastyczności.

Podczas mieszania Mg z MWCNT następowała wtórna kontrolowana aglomeracja MWCNT na powierzchni proszku Mg. W spiekany kompozycie powstał szkielet MWCNT/MgO, który pod wpływem KOBO ulegał transformacji. Oprócz wydłużenia komórek szkieletu, możliwa była jego segregacja na przekroju poprzecznym, zależna od warunków procesu. Ponadto MWCNT w wyniku wyciskania ulegały fragmentacji i ukierunkowaniu. Niewielka ilość MWCNT migrowała do osnowy metalowej pod wpływem płynięcia magnezu podczas odkształcenia plastycznego.

Zarówno obecność szkieletu MWCNT/MgO, jak i obecność MWCNT w osnowie MgO miały wpływ na efekty rekrytalizacji metalowej osnowy. Ziarno Mg było mniejsze niż w materiałach referencyjnych, a jego kształt determinowało sąsiedztwo MWCNT.

ABSTRACT

The role of carbon nanotubes degglomeration mechanisms in magnesium matrix composite microstructure and properties formation

This thesis analyzes the possibility of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) nanocomponent degglomeration in magnesium matrix composites fabrication process in the form of sinters and composite rods obtained from sinters. Study of the issue has shown that a key problem in the consolidation of composites reinforced with nanocomponents including MWCNTs is their tendency to agglomerate. In order to limit this problem, solutions based on sonication and plastic forming in technological processes are used. A new solution, so far not described in the literature is the possibility of using SHS reaction and extrusion assisted by cyclic rotation of a die as an effective method of nanocomponents degglomeration, and these issues were the main focus in research.

Experimental work included the binary (Mg-MWCNTs) and ternary (Mg-MWCNTs-nanometric Si) mixtures preparation of micrometric Mg powders with nanometric by the sonication method in the liquid, followed by their subsequent consolidation by sintering under pressure in vacuum. For Mg-MWCNT sinters, extrusion with a reversible die (KOBO method), which is one of the SPD methods allowing fabrication of fine grain material, was additionally applied. During sintering of Mg-MWCNT-(n)Si mixture, the highly exothermic reaction of Mg with Si took place and Mg_2Si silicide was formed which was the additional phase in the composite.

In order to determine the most favorable procedure for degglomeration of nanocomponents and formation of powder mixtures, several variants of sonication were tested. It was shown that separate degglomeration of nanocomponents and subsequent mixing with Mg was the most effective method for obtaining ordered mixtures of micrometric and nanometric powders.

Composites with a multiphase skeleton were obtained from sintered powder mixtures consisting of magnesium powder coated with a mixture of MWCNTs and (n)Si with MWCNT:(n)Si ratios of 1:2, 2:4 and 3:6. In the Mg-based matrix, a Mg_2Si -MWCNT-MgO-Mg skeleton was formed, along with individual Mg_2Si particles of various sizes including those containing MWCNTs. The intense SHS reaction between (n)Si and Mg induced the degglomeration of MWCNTs. The proportion of 6 vol.% (n)Si and 3 vol.% MWCNTs in the

magnesium-based powder mixture resulted in a two times increase in the hardness of the composite compared to the reference magnesium sinter. In addition, a reduction in Mg_2Si particle size was found with an MWCNTs and (n)Si volume fraction increase. The presence of MWCNTs in both the Mg_2Si phase and the multiphase skeleton was shown. No chemical degradation of MWCNTs and formation of SiC possible during Mg_2Si synthesis of SHS type was observed during composite and isolate synthesis by XRD and HREM methods.

Plastic forming of Mg-MWCNT sinters and reference materials by the KOBO method without preheating and after heating to 150°C produced 8 mm diameter rods. The composite rods were characterized by lower porosity compared to materials extruded from Mg powder, and heating up the material before extrusion to 150°C further reduced it.

Strength tests of the composite rods showed their increased stiffness and hardness compared to all reference magnesium rods and higher tensile strength compared to magnesium powder-based rods. No increase in strength was found with an increase in the volume of MWCNTs in the material. Increasing extrusion temperature to 150°C resulted in increase of composite bar strength and their ductility.

During mixing of Mg with MWCNTs, secondary controlled agglomeration of MWCNTs on the surface of Mg powder occurred. A MWCNT/MgO skeleton was formed in the sintered composite which under the influence of KOBO was transformed. In addition to elongation of skeleton's cells the possibility of its segregation in the Mg matrix on the cross-section was demonstrated depending on the process conditions. MWCNTs were oriented and fragmented as a result of extrusion. A small amount of MWCNTs migrated into the metal matrix under the influence of magnesium flow during plastic deformation.

Both the presence of the MWCNT/MgO skeleton and the presence of MWCNTs in the MgO matrix affected the recrystallization effects of metal matrix. The Mg grain size was smaller than in the reference materials, and its shape was determined by the vicinity of the MWCNTs.