

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA /

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO – TECHNICZNYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Paulina Patrycja Piotrkiewicz

**Kształtowanie mikrostruktury i właściwości kompozytów
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ poprzez dobór procesu technologicznego oraz dodatek
drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr)**

Promotor

prof. dr hab. inż. Waldemar Kaszuwara

Promotor pomocniczy

dr inż. Justyna Zygmuntowicz

WARSZAWA 2024

Pragnę serdecznie podziękować:

Promotorowi prof. dr hab. inż. Waldemarowi Kaszuwarze

za opiekę naukową i pomoc w realizacji niniejszej rozprawy

Promotorowi pomocniczemu dr inż. Justynie Zygmuntowicz

za nieustanne merytoryczne wsparcie podczas realizacji niniejszej rozprawy,
cierpliwość, życzliwość i stworzenie przyjaznej, sprzyjającej rozwojowi atmosfery

Niniejszą rozprawę dedykuję moim Rodzicom

STRESZCZENIE

Kompozyty $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ stanowią materiał o dużym potencjale aplikacyjnym. Podstawowym problemem podczas ich formowania jest brak zwilżalności między ceramiczną osnową, a pozostającą w stanie ciekłym w czasie procesu spiekania miedzią. Prowadzi to do swobodnej migracji miedzi poza próbkę, a w konsekwencji do powstawania defektów i niejednorodności w wytwarzanym materiale. Wprowadzenie drugiego komponentu metalicznego do fazy metalicznej kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ może pomóc ograniczyć to zjawisko.

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości wytworzenia trójskładnikowych kompozytów ceramika metal z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ ($\text{Me} = \text{Ni}$ lub Cr) i przeanalizowanie w jaki sposób obecność drugiego komponentu w fazie metalicznej wpływa na zagęszczenie, strukturę i wybrane właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów.

Kompozyty wytworzono dwiema metodami – konwencjonalnie przy pomocy prasowania jednoosiowego i spiekania swobodnego oraz metodą spiekania impulsowo-plazmowego (PPS). Metoda wytwarzania, temperatura procesu spiekania i obecność drugiego komponentu w fazie metalicznej stanowiły jedne z głównych czynników wpływających na zagęszczenie, mikrostrukturę i uzyskiwane przez materiał właściwości. Wytworzone kompozyty scharakteryzowano pod względem struktury, wybranych właściwości fizycznych oraz mechanicznych. Zarówno metoda konwencjonalna, jak i PPS umożliwiły uzyskanie kompozytów trójskładnikowych o wysokim zagęszczeniu. Ciśnienie działające na próbkę w procesie spiekania metodą PPS umożliwiało uzyskanie lepszego zagęszczenia i zmniejszenie ilości defektów obecnych w kompozycie. Obecność drugiego komponentu w fazie metalicznej przyczyniała się do jednorodnego jej rozmieszczenia w ceramicznej osnowie i ograniczenia występowania dużych skupisk miedzi oraz jej wypływanego poza próbkę. Kompozyty trójskładnikowe charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi oraz zmniejszoną migracją miedzi w stosunku do kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Zwiększenie zawartości fazy metalicznej wpływało pozytywnie na odporność kompozytów na kruche pękanie oraz ich wytrzymałość na ściskanie, jednocześnie obniżając twardość i pogarszając ich zagęszczenie.

Uzyskane wyniki potwierdzają skuteczność wprowadzenia drugiego komponentu do fazy metalicznej jako rozwiązanie problemu wypływanego miedzi poza próbkę w czasie spiekania oraz pozytywny wpływ tego działania na właściwości mechaniczne kompozytu.

Słowa kluczowe: trójskładnikowe kompozyty ceramika metal, kompozyty $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, wytwarzanie kompozytów ceramika metal, spiekanie impulsowo – plazmowe, spiekanie z fazą ciekłą

ABSTRACT

The Al_2O_3 -Cu composites represent a highly application-potential material. The main concern during their processing is non-wettability between the ceramic matrix and the copper, which remains in the liquid state during the sintering process. This leads to the free migration of copper out of the sample, and consequently to the formation of defects and non-uniformity in the produced material. The introduction of a second metallic component into the metallic phase of the Al_2O_3 -Cu composite can help to reduce this phenomenon.

The purpose of this thesis was to determine the feasibility of producing ternary ceramic-metal composites from the Al_2O_3 -Cu-Me (Me = Ni or Cr) system and to analyze how the addition of the second component in the metallic phase affects the density, structure, and selected mechanical properties of the produced composites.

Two methods were used to produce the composites - the conventional method of uniaxial pressing and free sintering, and the pulse-plasma sintering (PPS) technique. The manufacturing method, temperature of the sintering process and the presence of a second component in the metallic phase were among the main factors affecting the density, microstructure and properties of the obtained material. Fabricated composites were characterized in terms of structure and selected physical and mechanical properties. Both conventional and PPS method made it possible to obtain ternary composites with high density. By applying pressure to the sample during the PPS sintering process, it was possible to achieve better densification and reduce the number of defects present in the composite. The presence of a second component in the metallic phase contributed to its homogeneous distribution in the ceramic matrix and reduced the occurrence of large copper clusters as well as its flowing out of the sample. The ternary composites were characterized by better mechanical properties and reduced copper migration compared to the Al_2O_3 -Cu composite. Increasing the content of the metallic phase had a positive effect on the fracture toughness and compressive strength of the composites, at the same time decreasing hardness and deteriorating their compaction.

The obtained results confirmed that the introduction of a second metallic component into the metallic phase effectively solves the problem of copper flowing out of the sample during sintering, as well as positively affects the mechanical properties of the composite.

Keywords: ternary ceramic metal composites, Al_2O_3 -Cu composites, fabrication of ceramic metal composites, pulse-plasma sintering, liquid phase sintering

WYKAZ UŻYWANYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

- CMC** – (*ang. Ceramic Matrix Composites*) – kompozyty na osnowie ceramicznej
- MMC** – (*ang. Metal Matrix Composites*) – kompozyty na osnowie metalicznej
- PMC** – (*ang. Polymer Matrix Composites*) – kompozyty na osnowie polimerowej
- HP** – (*ang. Hot Pressing*) – metoda prasowania na gorąco
- SPS** – (*ang. Spark Plasma Sintering*) – metoda spiekania iskrowo-plazmowego
- PPS** – (*ang. Pulse Plasma Sintering*) – metoda spiekania impulsowo-plazmowego
- LPSD** – (*ang. Laser Particle Size Distribution*) – metoda laserowego pomiaru wielkości cząstek
- XRD** – (*ang. X-Ray Diffraction*) – metoda dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, analiza składu fazowego
- DTA** – krzywa różnicowej analizy termicznej próbki
- TG** – krzywa zmian masy
- MS** – (*ang. Mass Spectroscopy*) spektrometria masowa
- SEM** – (*ang. Scanning Electron Microscopy*) – skaningowa mikroskopia elektronowa, obserwacje mikrostruktury
- BSE** – (*ang. Backscattered Electrons*) – sygnał pochodzący od elektronów wstecznie rozproszonych, obserwacje SEM
- SE** – (*ang. Secondary Electrons*) – sygnał pochodzący od elektronów wtórnych, obserwacje SEM
- EDS** – (*ang. X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy*) – energodispersyjna spektrokopia rentgenowska, metoda mikroanalizy, oznaczanie składu chemicznego
- HV** – (*ang. Vickers Hardness*) – twardość wyznaczona metodą Vickersa
- K_{IC}** – współczynnik krytycznej intensywności naprężeń, pomiary odporności na kruche pękanie
- DIC** – (*ang. Digital Image Correlation*) – cyfrowa metoda korelacji obrazu, oznaczanie rozkładu naprężeń w próbce w czasie jej obciążania
- PVA** – (*ang. Poly(vinyl) alcohol*) – alkohol poliwinylowy, spoiwo
- d₂** – średnia średnica równoważna / średnia średnica ekwiwalentna, analiza obrazu
- σ** – wytrzymałość na ściskanie
- θ** – kąt zwilżania, pomiary zwilżalności

Spis treści

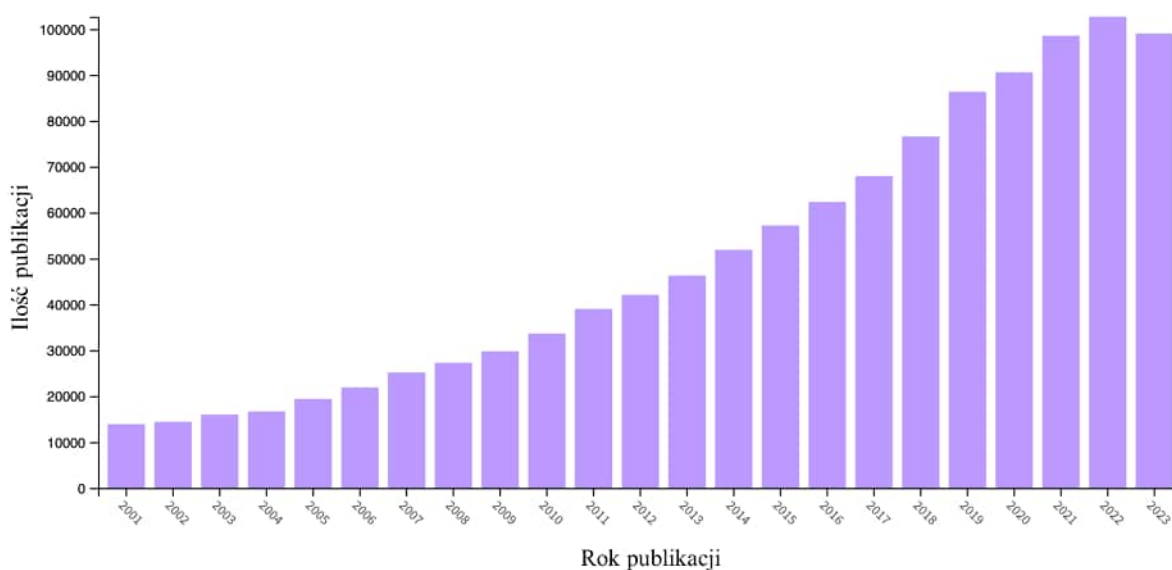
SPIS TREŚCI	9
1. LITERATUROWY PRZEGLĄD STANU ZAGADNIENIA	11
1.1. KOMPOZYTY – WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE	12
1.1.1. <i>Kompozyty ceramika – metal</i>	13
1.1.1.1. Kompozyty na osnowie Al_2O_3 z miedzią	15
1.1.1.2. Kompozyty na osnowie Al_2O_3 z miedzią i drugim komponentem metalicznym	21
1.1.2. <i>Metody formowania wyrobów kompozytowych ceramika - metal</i>	28
1.1.2.1. Spiekane	30
1.1.2.2. Prasowanie	34
1.1.2.3. Prasowanie na gorąco	36
1.1.2.4. Spiekane iskrowo – plazmowe	37
1.1.2.5. Spiekane impulsowo – plazmowe	40
1.1.2.6. Podsumowanie	41
2. CEL I ZAKRES PRACY	45
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	46
3.1. ZASTOSOWANE METODY BADAWCZE	47
3.1.1. <i>Laserowy pomiar wielkości cząstek</i>	48
3.1.2. <i>Pomiar powierzchni właściwej</i>	50
3.1.3. <i>Wyznaczanie gęstości rzeczywistej metodą piknometryczną</i>	51
3.1.4. <i>Analiza termograwimetryczna zintegrowana ze spektrometrią mas</i>	52
3.1.5. <i>Pomiary kąta zwilżania</i>	54
3.1.6. <i>Oznaczanie podstawowych właściwości fizycznych metodą Archimedesesa</i>	56
3.1.7. <i>Analiza składu fazowego</i>	58
3.1.8. <i>Obserwacje mikroskopowe</i>	59
3.1.8.1. Mikroskop konfokalny	59
3.1.8.2. Skaningowy mikroskop elektronowy	59
3.1.8.3. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego	61
3.1.9. <i>Badanie twardości</i>	62
3.1.10. <i>Wyznaczanie odporności na kruche pękanie metodą wgłębnikową</i>	63
3.1.11. <i>Wyznaczanie wytrzymałości na ściskanie</i>	66
3.1.12. <i>Analiza obrazu</i>	68
3.2. METODYKA PRAC BADAWCZYCH	69
3.2.1. <i>Proces formowania kompozytów</i>	71
3.2.1.1. Wytworzenie mieszanin proszków	71
3.2.1.2. Metoda prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym	72
3.2.1.3. Metoda spiekania impulsowo – plazmowego	73

3.3.	WYNIKI BADAŃ I ANALIZA.....	77
3.3.1.	<i>Charakterystyka zastosowanych materiałów wyjściowych</i>	<i>78</i>
3.3.1.1.	Proszek ceramiczny Al_2O_3	78
3.3.1.2.	Proszki metaliczne.....	81
3.3.1.3.	Pozostałe substancje wykorzystane w procesie formowania	87
3.3.2.	<i>Charakterystyka wytworzonych mieszanek proszków.....</i>	<i>88</i>
3.3.2.1.	Gęstość rzeczywista	88
3.3.2.2.	Analiza składu fazowego	88
3.3.2.3.	Analiza termogravimetryczna ze spektrometrią mas.....	90
3.3.3.	<i>Pomiary kąta zwilżania</i>	<i>100</i>
3.3.4.	<i>Charakterystyka spieków.....</i>	<i>104</i>
3.3.4.1.	Obserwacje makroskopowe wytworzonych spieków	104
3.3.4.2.	Właściwości fizyczne	110
3.3.4.3.	Analiza składu fazowego	116
3.3.4.4.	Obserwacje mikroskopowe – mikroskop konfokalny.....	128
3.3.4.5.	Obserwacje mikroskopowe – skaningowy mikroskop elektronowy	140
3.3.4.6.	Obserwacje mikroskopowe – mikroanaliza rentgenowska	158
3.3.4.7.	Badanie twardości.....	173
3.3.4.8.	Odporność na kruche pękanie	182
3.3.4.9.	Wytrzymałość na ściskanie.....	190
3.3.4.10.	Obserwacje fraktograficzne z analizą obrazu	204
4.	PODSUMOWANIE	222
5.	WNIOSKI.....	235
	BIBLIOGRAFIA	238

1. Literaturowy przegląd stanu zagadnienia

Postępujący rozwój techniczny stanowi siłę napędową rozwoju zarówno istniejących już materiałów, jak i dla wytwarzania tych zupełnie nowych. Choć wykorzystywane obecnie materiały, takie jak np. zaawansowane materiały ceramiczne mogą pochwalić się imponującymi właściwościami nie zawsze są one wystarczające by zaspokoić rosnące zapotrzebowanie rynku.

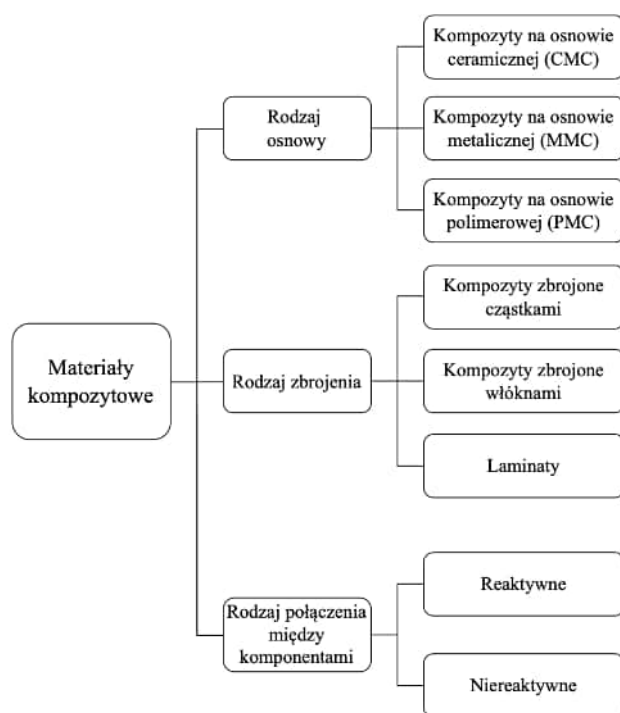
Kompozyty jako grupa materiałów stanowiąca zarówno strukturalnie, jak i pod względem uzyskiwanych właściwości, połączenie dwóch lub więcej różnych komponentów są uznawane za odpowiedź na rosnące wymagania rynku. Możliwość połączenia właściwości reprezentowanych przez te komponenty i stworzenia dzięki temu zupełnie nowego materiału o unikalnych parametrach była i nadal jest ogromnym krokiem w stronę rozwoju nowych technologii. To sprawia, że intensywność badań prowadzonych w kierunku wytwarzania i wykorzystania materiałów kompozytowych z roku na rok wzrasta. Podobnie jak zakres obszarów, w których materiały kompozytowe znajdują swoje zastosowanie w przemyśle. Znajduje to potwierdzenie w analizie liczby publikacji dotyczących materiałów kompozytowych dostępnych w bazie danych „Web of Science”. Jak można zauważyć na wykresie na Rys. 1. prezentującym jak zmieniała się liczba publikacji tego typu w ujęciu czasowym, liczba prowadzonych i opublikowanych badań dotyczących materiałów kompozytowych ciągle rośnie [1].



Rys. 1. Liczba publikacji dotyczących materiałów kompozytowych w ujęciu czasowym (na podstawie informacji pochodzących z bazy danych Web of Science [1])

1.1. Kompozyty – właściwości i zastosowanie

Na Rys. 2. przedstawiono schematycznie możliwości podziału materiałów kompozytowych [2]. Materiały kompozytowe są dość zróżnicowaną i obszerną grupą materiałów. Nie istnieje więc jeden ogólnie przyjęty sposób ich podziału. Najczęściej stosowany jest podział w oparciu o rodzaj osnowy i postać, w jakiej występuje w niej wzmocnienie oraz rodzaj połączenia między komponentami. Ze względu na rodzaj osnowy wyróżnić można kompozyty na osnowie ceramicznej (*ang. Ceramic Matrix Composites, CMC*), kompozyty na osnowie metalicznej (*ang. Metal Matrix Composites, MMC*) oraz kompozyty na osnowie polimerowej (*ang. Polymer Matrix Composites, PMC*) [2]. Materiały kompozytowe mogą być wzmocnione przy pomocy: cząstek zdyspergowanych w osnowie, włókien, występujących w postaci ciągłej, ciętych, whiskerów lub też mat i tkanin o określonym splocie. Poszczególne komponenty mogą być także ułożone w kompozycie warstwowo tworząc laminaty [2,3]. Żaden z rodzajów wzmocnienia nie będzie jednak w stanie odpowiednio pełnić swojej roli, jeżeli nie będzie istniało połączenie między nim, a osnową, w której się znajduje. Biorąc pod uwagę rodzaj połączenia między komponentami należy więc wyróżnić połączenie reaktywne, w którym komponenty reagują ze sobą co w efekcie prowadzi do powstania między nimi chemicznego połączenia. Jego przeciwieństwem jest połączenie niereaktywne, w którym komponenty są ze sobą związane mechanicznie, np. ze względu na dobrą zwilżalność, ale nie zachodzi między nimi żadna reakcja chemiczna [2].



Rys. 2. Schematyczny podział materiałów kompozytowych (na podstawie [2])

1.1.1. Kompozyty ceramika – metal

Materiały ceramiczne charakteryzują się szeregiem atrakcyjnych właściwości użytkowych takich jak: wysoka twardość, niska gęstość, odporność korozyjna i termiczna. Jednak mimo wielu korzystnych właściwości możliwości ich wykorzystania są ograniczone. Główną przyczyną jest niska odporność materiałów ceramicznych na pękanie przyczyniająca się do tego, że ich degradacja przebiega w sposób niekontrolowany [4].

Odpowiedzią na ten problem są kompozyty ceramika metal. Termin ten obejmuje materiały będące elementem szerszej grupy określanej mianem kompozytów na podstawie ceramicznej. Kompozyty ceramika metal w ogólnej definicji stanowią grupę materiałów, w której fazą ciągłą jest materiał ceramiczny, natomiast jako zbrojenie wykorzystywane są metale i ich stopy występujące w różnej postaci [4,5]. Jako materiał osnowy stosowana jest zarówno ceramika tlenkowa np. Al_2O_3 (tlenek glinu), ZrO_2 (dwutlenek cyrkonu), SiO_2 (dwutlenek krzemu), jak i ceramika beztlenkowa np. SiC (węglik krzemu), AlN (azotek glinu), TiC (węglik tytanu), WC (węglik wolframu), B_4C (węglik boru) [4].

W dobie intensywnego rozwoju przemysłu, m.in. takich sektorów jak motoryzacja, lotnictwo, obronność czy też energetycznego, kompozyty ceramika metal stanowią grupę materiałów, którą charakteryzuje ogromny potencjał aplikacyjny. Ze względu na swoje unikalne właściwości łączące zalety ceramiki ze specyficznymi właściwościami funkcjonalnymi charakteryzującymi wybraną jako zbrojenie fazę metaliczną, dają możliwość uzyskania zupełnie unikalnych właściwości, w tym specjalnie dedykowanych danej aplikacji [6]. Kompozyty ceramika metal jako grupa materiałów znajdują zastosowanie m.in.: w produkcji materiałów narzędziowych [7], jako narzędzia tnące [8,9], elementy pancerzy balistycznych [10,11], powłoki chroniące przed korozją w turbinach wodnych [12], jak również materiały ogniotrwałe [13].

Jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów osnowy w przypadku kompozytów ceramika metal na osnowach tlenkowych jest Al_2O_3 . Jego popularność, zarówno jako materiału ceramicznego, jak i materiału osnowy w kompozytach, jest wynikiem połączenia takich czynników jak duża dostępność na rynku komercyjnym z korzystnymi właściwościami obejmującymi m.in.: niską gęstość, wysoką twardość, odporność na szoki termiczne, działanie środowiska korozyjnego i substancji chemicznych oraz stabilność termiczną [4,6,14].

Wprowadzenie do osnowy Al_2O_3 cząstek metalu o większej plastyczności daje możliwość poprawy właściwości mechanicznych takich jak np. odporność na kruche pękanie w stosunku do czystej ceramiki korundowej [15,16]. Jednocześnie specyficzne właściwości

wprowadzanych cząstek metalicznych, w połączeniu z odpowiednio przeprowadzonym procesem formowania, mogą umożliwić uzyskanie w takim kompozycie właściwości np. ferromagnetycznych lub przewodzących [4,16]. To wszystko sprawia, że kompozyty ceramika metal na osnowie Al_2O_3 cieszą się nieprzerwanym, wieloletnim zainteresowaniem świata nauki. Istnieje wiele doniesień naukowych wskazujących na korzystny wpływ dodatków metalicznych wprowadzonych do tej osnowy. W dostępnej literaturze można znaleźć informacje o kompozytach dwuskładnikowych na osnowie tlenku glinu m.in. z układów: Al_2O_3 -Ni [17–20], Al_2O_3 -Ti [21–23], Al_2O_3 -Fe [24], Al_2O_3 -Cr [25–28], Al_2O_3 -Mo [29–31], Al_2O_3 -V [32], Al_2O_3 -C [13], Al_2O_3 -Co [33,34] oraz Al_2O_3 -Cu [35–40].

Każdy z tych metali po wprowadzeniu do ceramicznej osnowy będzie w inny sposób wpływał na zmianę właściwości otrzymywanego kompozytu w porównaniu do czystej ceramiki Al_2O_3 . Jako że cząstki metaliczne charakteryzują się znacznie większą plastycznością niż sztywna osnowa Al_2O_3 , ich obecność w kompozycie na osnowie ceramicznej zazwyczaj wiąże się ze wzrostem odporności takiego kompozytu na pękanie w stosunku do wyjściowego materiału ceramicznego. Jednocześnie jednak obecność cząstek plastycznych nie pozostaje bez wpływu na twardość materiału, powodując jej obniżenie [16].

Odpowiedni dobór fazy metalicznej w kompozytach na osnowie Al_2O_3 ma ogromne znaczenie, gdyż może bezpośrednio wpływać na właściwości uzyskiwanego materiału. Przykładowo dodatek Ni, Ti oraz Cu może zmniejszać rezystancję kompozytu w porównaniu do ceramiki Al_2O_3 [16,38,41]. Z kolei dodatek Co daje możliwość uzyskania biokompatybilności wytwarzanego kompozytu [33,34]. Obecność nanorurek węglowych w osnowie Al_2O_3 umożliwia zastosowanie kompozytu Al_2O_3 -C jako materiału ogniotrwałego ze względu na dobre właściwości mechaniczne i odporność na szoki termiczne [13]. Kompozyty z dodatkiem wanadu oraz molibdenu stosowane są jako narzędzia tnące do hartowanych stali. Połączenie wykazującego właściwości samosmarujące V lub Mo i twardego Al_2O_3 nie tylko poprawia odporność na pękanie kompozytu, ale wydłuża również czas pracy kompozytowego narzędzia tnącego względem komercyjnie dostępnych narzędzi [31,32]. Dodatek Cr z kolei ogranicza rozrost ziarna osnowy Al_2O_3 podczas spiekania i poprawia wytrzymałość kompozytu [42].

Na podstawie dostępnej literatury można stwierdzić, że cechą charakterystyczną materiałów ceramicznych są ich właściwości takie jak wysoka twardość, odporność na korozję i stabilność termiczna. Ich zastosowanie jest jednak ograniczone ze względu na ich niską wytrzymałość na pękanie. Podatność ceramiki na kruche pękanie prowadzi do nagłej, niekontrolowanej degradacji tego materiału. W celu rozwiązania tego problemu powstały

kompozyty ceramika metal. Kompozyty te składają się z osnowy ceramicznej, która wzmacniana jest cząstkami metali lub ich stopów. Wprowadzenie cząstek metalicznych do ceramicznej osnowy poprawia właściwości mechaniczne materiału. Powszechnie stosowanymi materiałami osnowy w kompozytach na osnowie ceramicznej są zarówno ceramiki tlenkowe, jak i beztlenkowe. Dostępna literatura wskazuje, że kompozyty ceramika metal są szczególnie istotne w sektorach przemysłu takich jak motoryzacja, lotnictwo, obronność i energetyka, ze względu na ich zdolność do łączenia korzystnych właściwości ceramiki z właściwościami funkcjonalnymi metali. Ta synergia umożliwia uzyskanie unikalnych właściwości kompozytu, dostosowanych do konkretnych zastosowań. Kompozyty tego typu z powodzeniem są stosowane jako narzędzia skrawające, w pancerzach balistycznych, powłokach antykorozyjnych do turbin wodnych i jako materiały ogniotrwałe. Analizując dostępne publikacje naukowe można stwierdzić, że ceramika Al_2O_3 jest jednym z najpopularniejszych materiałów stosowanych jako osnowa w kompozytach ceramika metal. Materiał ten ma do zaoferowania szereg pożądanych cech takich jak: niska gęstość, wysoka twardość, odporność na szoki termiczne i korozję oraz stabilność termiczną. Wprowadzenie cząstek metalu do osnowy Al_2O_3 zwiększa wytrzymałość kompozytu, poprawiając jego odporność na kruche pękanie w porównaniu z czystą ceramiką. Jednocześnie określone dodatki metaliczne mogą nadać kompozytowi właściwości magnetyczne lub przewodnictwo elektryczne, poszerzając jego potencjał aplikacyjny. Opublikowane badania wykazały korzyści płynące z zastosowanie dodatków różnych metali jako wzmocnienia w kompozytach na bazie Al_2O_3 . Układy takie jak $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ pokazują, w jaki sposób obecność metalu w osnowie wpływa na właściwości mechaniczne i funkcjonalne kompozytu na osnowie Al_2O . Kompozyty ceramika metal, w tym kompozyty na osnowie Al_2O_3 , stanowią grupę materiałów wysoko cenionych przez badaczy ze względu na ich wszechstronne właściwości.

1.1.1.1. Kompozyty na osnowie Al_2O_3 z miedzią

Miedź z racji swojej wysokiej przewodności cieplnej i elektrycznej oraz dużej zdolności do odkształcenia plastycznego stanowi bardzo atrakcyjny komponent dla kompozytów na osnowie ceramicznej. Samodzielnie charakteryzuje się dużą plastycznością, jednocześnie jednak jej wytrzymałość jest niska, co wyklucza jej zastosowanie w aplikacjach, wymagających dobrych właściwości wytrzymałościowych materiału. Z kolei ceramika Al_2O_3 , mimo szeregu zalet takich jak niska gęstość, wysoka twardość, odporność na ściskanie i szoki termiczne, pozostaje materiałem kruchym. Połączenie tych dwóch komponentów daje możliwość poprawy

odporności ceramiki na pękanie, wynikające z wprowadzenia do ceramicznej osnowy cząstek metalicznej miedzi o dużej plastyczności. Ponadto miedź jako komponent o wysokiej przewodności stwarza możliwość nadania kompozytowi na osnowie ceramicznej zupełnie nowych właściwości, co rozszerza możliwości wykorzystania takiego materiału na nowe obszary zastosowań. Badania pokazują, że dodatek Cu może wpływać na obniżenie rezystancji kompozytu w porównaniu do czystej ceramiki Al_2O_3 [16,38,41]. Z kolei sztywna ceramiczna osnowa sprawia, że powstały kompozyt Al_2O_3 -Cu charakteryzuje się większą twardością i wytrzymałością niż czysta miedź. To sprawia, że ta grupa kompozytów cieszy się od lat dużą popularnością w świecie nauki, budząc nadzieje na możliwość zastosowania ich jako komponenty urządzeń elektronicznych, elementy sensorów, czy też w zastosowaniach elektromechanicznych [4].

Istnieje szereg problemów technologicznych, które skutecznie utrudniają wytwarzanie kompozytów Al_2O_3 -Cu. Miedź charakteryzuje się niską temperaturą topnienia (1083°C [43]). Biorąc pod uwagę, że temperatury spiekania ceramiki znajdują się znacznie powyżej tej wartości, miedź w trakcie procesu spiekania pozostaje w stanie ciekłym. Głównym problemem w procesie wytwarzania kompozytów z układu Al_2O_3 -Cu jest brak zwilżalności ceramicznej osnowy przez ciekłą miedź w trakcie tego procesu [44–47]. Wartości kąta zwilżania między ciekłą miedzią, a podłożem Al_2O_3 w badaniach są uzależnione od temperatury i czasu kontaktu, niezależnie od tych czynników pozostają jednak poza zakresem zwilżalności. W pomiarach przeprowadzonych przez zespół H. Matsumoto wartość kąta zwilżania θ dla eksperymentu prowadzonego w temperaturze 1150°C po 360 min była równa 120° [44]. W pracy autorstwa P.D. Ownby i in. kąt zwilżania θ między ciekłą miedzią, a podłożem Al_2O_3 zmierzony w 1523°C wyniósł 103° [46]. Z kolei w badaniach opublikowanych przez J. Schmitz i in. zmierzony kąt zwilżania θ był równy 117° w 1100°C [47]. Ciekła miedź w trakcie spiekania z niezwilżającą fazą ciekłą nie łączy się z cząstkami osnowy, co sprawia, że może się między nimi swobodnie przemieszczać. To w konsekwencji prowadzi do powstania niejednorodnego rozmieszczenia fazy metalicznej lub też wypływania miedzi poza spiekany materiał [48]. Ponadto miedź i Al_2O_3 charakteryzuje duża różnica w wartości współczynników rozszerzalności cieplnej, co również może sprzyjać słabej adhezji między komponentami oraz powstawaniu ubytków w miejscach ich styku w kompozycie.

Dostępna literatura wskazuje, że istnieje szereg różnorodnych metod wytwarzania, które zastosowano z powodzeniem w procesie formowania kompozytów Al_2O_3 -Cu [35,37–41,49–52].

Jedną z popularnych metod wytwarzania wykorzystywanych w przypadku kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ jest infiltracja. W przypadku tej metody wytwarzana jest ceramiczna preforma o ustalonej porowatości, następnie jest ona infiltrowana ciekłym metalem, w tym przypadku miedzią. Daje to możliwość uzyskania konkretnej struktury wytwarzanego kompozytu, w tym struktury perkolacyjnej. Kluczowe znaczenie dla tego typu procesu wytwarzania będzie miało połączenie między komponentami. Brak zwilżalności między miedzią i Al_2O_3 stanowi w tym przypadku dużą przeszkodę. Dostępna dla tej metody literatura koncentruje się więc na rozwiązaniach poprawiających połączenie między komponentami [4,35,37,50].

W pracy N. Travitzky przeanalizowano wpływ wprowadzenia do miedzi tlenu oraz obecności ciśnienia na proces wytwarzania kompozytów Al_2O_3 metodą infiltracji i uzyskiwane przez nie właściwości mechaniczne [50]. Uzyskane wyniki potwierdziły, że dodatek tlenu wpływa na obniżenie kąta zwilżania między miedzią, a ceramiczną osnową, co umożliwia powstanie trwałego połączenia między komponentami. Z kolei zastosowanie ciśnienia izostatycznego podczas infiltracji i następnie do momentu ponownego zestalenia miedzi nie wiązało się z zachodzeniem reakcji między komponentami, ale umożliwiało fizyczne pozostanie miedzi wewnątrz preformy [50]. W pracy S. Pfeifer i in. [35] również wykorzystano obecność tlenu w celu poprawy połączenia między ciekłą miedzią, a ceramiczną preformą podczas wytwarzania struktur warstwowych przy pomocy procesu infiltracji bez udziału ciśnienia. Pozytywny wpływ tlenu na obniżenie wartości kąta zwilżania między Cu i Al_2O_3 był efektem powstawania spinelu CuAlO_2 na granicy między komponentami [35]. Z kolei w badaniach przeprowadzonych przez Y. Shi i in. zbadano wpływ zewnętrznego ciśnienia na proces infiltracji i uzyskiwane przez kompozyt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ właściwości [37]. Modyfikacją klasycznego procesu było zastosowanie spiekania metodą SPS z działającym na próbkę ciśnieniem zewnętrznym. Obserwowaną poprawę właściwości wytrzymałościowych w stosunku do wytworzonego klasyczną metodą infiltracji kompozytu przypisano działaniu ciśnienia w metodzie SPS, dzięki któremu rozmieszczenie Cu w osnowie miało bardziej jednorodny charakter, co przekładało się na większą wytrzymałość tego materiału [37].

W pracy M. Stratigaki i in. kompozyty $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o różnej zawartości fazy metalicznej wytworzono metodą odlewania z gęstwy. Jest to metoda, w której masa lejna powstała z proszków odważonych w odpowiednich proporcjach w obecności rozpuszczalnika i ewentualnych substancji upłynniających jest odlewana do porowatych form, które w wyniku działania sił kapilarnych odciągają ciekłe medium prowadząc do powstania surowej litej kształtki. W badaniu wytworzono próbki kompozytowe o różnych zawartościach fazy metalicznej (1-10% obj.). Metoda umożliwiła wytworzenie próbek o zagęszczeniu powyżej

90%, które jednak zmniejszało się wraz ze wzrostem udziału miedzi w spieku. Pogarszające się zagęszczenie było rezultatem zarówno braku zwilżalności między miedzią, a ceramiczną osnową, jak również różnicą w skurczu między komponentami, która nie sprzyjała tworzeniu się mechanicznych połączeń między osnową, a cząstką Cu. To generowało wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej rosnącą liczbę defektów w materiale, która przyczyniała się do obniżenia właściwości mechanicznych materiału przy większych zawartościach miedzi. Niska, nieprzekraczająca 5% obj. zawartość miedzi w osnowie zapewniała zadowalające zagęszczenie (95-96% gęstości teoretycznej dla 1-5% obj. zawartości Cu), wysoką twardość (19,4 GPa dla 5% obj. Cu i jednocześnie poprawę właściwości wytrzymałościowych kompozytu w stosunku do czystego Al_2O_3 [49].

J.G. Miranda-Hernandez i in. przeanalizowali wpływ zawartości fazy metalicznej na uzyskiwane właściwości kompozytu Al_2O_3 -Cu [38]. W procesie wytwarzania zastosowali połączenie metod metalurgii proszków i prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w 1300°C. Przeprowadzone przez nich badania wykazały, że ciekła miedź obecna w czasie procesu spiekania może przyczyniać się do uzyskania wyższego zagęszczenia próbek kompozytowych poprzez wypełnianie wolnych przestrzeni w osnowie i eliminację porowatości. Przy dużych zawartościach miedzi zaobserwowali oni także jej wpływ na obniżenie rezystancji kompozytu w porównaniu z ceramiką Al_2O_3 [38].

S-T. Oh i in. w swoich badaniach [51] wykorzystali połączenie metalurgii proszków i prasowania na gorąco do wytworzenia kompozytów Al_2O_3 -Cu o 5% obj. zawartości fazy metalicznej. Próbkę wytworzono z wykorzystując jako materiał wyjściowy proszek Cu oraz proszek CuO. Badania ujawniły, że zastosowanie proszku tlenku miedzi umożliwia otrzymanie kompozytu o bardziej jednorodnym rozmieszczeniu fazy metalicznej i korzystniejszych właściwościach mechanicznych niż te uzyskane w próbkach z Cu jako materiałem wyjściowym. W pracy zaobserwowano, że obecność cząstek miedzi przyczynia się do hamowania rozrostu ziarna osnowy. Kompozyt Al_2O_3 -Cu charakteryzował się wyższą w stosunku do czystej ceramiki Al_2O_3 odpornością na pękanie (ceramika Al_2O_3 $K_{IC} = 3,57 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ obj. Cu}$ $K_{IC} = 4,28 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ obie próbki spieczone w 1450°C) [51]. Zespół pod kierownictwem S-T. Oh przeanalizował także inne metody wytwarzania kompozytów Al_2O_3 -Cu. Przeprowadził m.in. badania na kompozytach Al_2O_3 -Cu o 5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych przy pomocy połączenia metod metalurgii proszków, redukcji wykorzystanych jako materiały wyjściowe CuO i $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i spiekania pod ciśnieniem [39]. W próbkach wytworzonych przy pomocy

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ jako materiału wyjściowego zaobserwowano jednorodne rozmieszczenie cząstek metalicznych w osnowie. Oba wytworzone kompozyty charakteryzowały się dobrym zagęszczeniem ($>99\%$) i poprawą odporności na kruche pękanie w stosunku do czystej ceramiki Al_2O_3 (K_{IC} dla Al_2O_3 równe $3,6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$, K_{IC} dla kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ równe $4,8 - 4,9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$) [39]. W swoich badaniach autorzy wykorzystali również metodę prasowania na gorąco do wytworzenia kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 5% obj. zawartości fazy metalicznej [40]. W procesie wytwarzania ponownie wykorzystali CuO jako materiał wyjściowy. Przeanalizowali natomiast wpływ zmiany atmosfery spiekania z redukującej na obojętną z kontrolowaną ilością tlenu w trakcie procesu spiekania na uzyskiwane przez kompozyt właściwości. Wytworzone spieki charakteryzowały się wysokim zagęszczeniem ($>99\%$), ale zaobserwowano w nich słabą adhezję między ceramiczną osnową, a miedzią. Na powierzchni próbek po preparatyce metalograficznej obecne były ślady po wyrwanych cząstkach. W badaniach zwrócono uwagę na wysoką wartość kąta zwilżania między komponentami, która może ulegać obniżeniu pod wpływem wprowadzenia kontrolowanej ilości tlenu (obniżenie kąta zwilżania θ ze 158° do wartości poniżej 90° przy obecności tlenu o ciśnieniu cząstkowym powyżej 10^{-4} atm . [53]). Obecność tlenu w atmosferze spiekania prowadziła do powstania fazy spinelowej CuAlO_2 , która miała pozytywny wpływ na połączenie między miedzią, a ceramiczną osnową. Zapewniała również uzyskanie wysokiej wytrzymałości kompozytu, o ile temperatura zmiany atmosfery podczas spiekania (z redukującej na obojętną z kontrolowaną ilością tlenu) była odpowiednio niska by zapewnić jej tworzenie [40].

W pracy E. Rocha-Rangel i in. [41] kompozyty $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o różnej zawartości fazy metalicznej wytworzono przy pomocy prasowania jednoosiowego i spiekania swobodnego w atmosferze argonu. Jako materiał wyjściowy zastosowano metaliczny proszek miedzi. Udało się tą metodą wytworzyć próbki kompozytowe zawierające aż do 30% wag. miedzi. Różnica między rzeczywistą, a teoretyczną zawartością miedzi w tym kompozycie była równa 0,9% wag. Autorzy nie zaobserwowali problemów wynikających z braku zwilżalności między ceramiczną osnową, a ciekłą miedzią. Być może był to efekt wykorzystania w procesie formowania drobnoziarnistego proszku miedzi ($5 \mu\text{m}$). Ciekła miedź wypełniając wolne przestrzenie między cząstkami osnowy przyczyniała się w ich pracy do redukcji porowatości i lepszego zagęszczenia kompozytu. Wraz ze wzrostem zawartości miedzi w próbce rosła odporność kompozytu na kruche pękanie (K_{IC} dla Al_2O_3 równe $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$, dla kompozytu o 10% wag. zawartości Cu $K_{\text{IC}} = 3,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$) i malała rezystancja (dodatek 30% wag. Cu obniżył rezystancję kompozytu o prawie 50% w stosunku do czystej ceramiki Al_2O_3) [41].

Połączenie ceramiki Al_2O_3 i miedzi zostało również wykorzystane do przygotowania kompozytów laminowanych w pracy F. Li i in. [52]. W celu uzyskania dobrego połączenia między komponentami na płytki ceramiczne naniesiono powłokę CuO , która umożliwiła wytworzenie warstwy pośredniej między ceramiką i metalem i poprawiła połączenie między nimi [52].

Analizując dostępną literaturę można zauważyć, że miedź ze względu na swoje właściwości jest uznawana przez badaczy za atrakcyjny składnik kompozytów na bazie ceramiki, m.in. Al_2O_3 . Czysta miedź nie jest jednak w stanie spełnić wymagań stawianych materiałom do zastosowań konstrukcyjnych. Z kolei Al_2O_3 , mimo swojej twardości, wysokiej odporności na ściskanie, korozję, czy też szoki termiczne, jest materiałem kruchym, co bardzo ogranicza jego możliwości aplikacyjne. Połączenie tych dwóch materiałów o zupełnie odmiennych właściwościach prowadzi do poprawy odporności ceramiki na pękanie, dzięki plastyczności miedzi oraz zwiększenia ogólnej wytrzymałości kompozytu w porównaniu z czystą miedzią, dzięki wykorzystaniu sztywnej osnowy Al_2O_3 .

Dane literaturowe pokazują, że wytwarzanie kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ nie jest procesem łatwym i wiąże się z wieloma wyzwaniami. Głównymi problemami technologicznymi są: niska temperatura topnienia miedzi oraz jej słaba zwilżalność Al_2O_3 podczas spiekania. Prowadzi to do trudności w uzyskaniu jednorodnego rozmieszczenia miedzi w osnowie ceramicznej kompozytu. Problem ten pogłębia duża różnica w wartości współczynników rozszerzalności cieplnej między miedzią a Al_2O_3 , która może powodować słabą adhezję między ceramiką i metalem, a w konsekwencji powstawanie pustych przestrzeni w kompozycie. Mimo wyzwań cały czas prowadzone są badania dotyczące prób formowania kompozytów z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Dzięki nim wyodrębniono szereg metod, które umożliwiają wytworzenie tego typu materiałów. Należą do nich takie metody jak m.in.: infiltracja, odlewanie mas lejnych, czy też metody metalurgii proszków. Jednym z powszechnie stosowanych rozwiązań w celu poprawy zwilżalności między ciekłą miedzią, a Al_2O_3 jest wprowadzenie do układu tlenu lub użycie tlenku miedzi (CuO) jako materiału wyjściowego. Badania wykazały, że obecność tlenu zmniejsza kąt zwilżania dla tego układu, co ułatwia powstawanie połączenia między komponentami. Dzięki temu możliwe jest wytworzenie kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o jednorodnym rozmieszczeniu fazy metalicznej w osnowie i dobrych właściwościach mechanicznych. Wykorzystanie metod takich jak prasowanie na gorąco, czy spiekanie iskrowo-plazmowe (SPS) również umożliwiało poprawę równomiernego rozmieszczenia miedzi w osnowie, co wpływało pozytywnie na uzyskiwane przez kompozyt właściwości mechaniczne. Jednakże mimo ciągłego rozwoju wiedzy związanej z kompozytami $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, uzyskanie optymalnych

właściwości pozostaje skomplikowane, a problemy takie jak słaba adhezja i różna skurczliwość między komponentami nadal stanowią wyzwania. Brak zwilżalności w połączeniu z procesem spiekania zachodzącym z udziałem fazy ciekłej w kompozytach Al_2O_3 może prowadzić zarówno do nierównomiernego rozmieszczenia fazy metalicznej w osnowie ze względu na swobodną migrację miedzi podczas spiekania, jak i do jej wypływania poza próbkę. Dostępna literatura, choć nie skupia się bezpośrednio na problemie ubytku miedzi, poświęca dużo uwagi poprawie połączenia między Al_2O_3 , a Cu. Brak trwałego połączenia między miedzią i tlenkiem glinu jest natomiast bezpośrednio odpowiedzialny za występowanie zjawiska wypływania miedzi. Dane literaturowe pokazują, że zastosowanie małych zawartość miedzi (około 5% obj.) w formowanym kompozycie może prowadzić do uzyskania zadowalającego zagęszczenia i poprawy właściwości mechanicznych w porównaniu z czystym Al_2O_3 . Zwiększenie zawartości miedzi niestety często skutkuje zmniejszeniem wytrzymałości materiału z powodu problemów, takich jak słaba zwilżalność i różnice w skurczu między komponentami. Niestety jak dotąd nie udało się znaleźć uniwersalnego rozwiązania umożliwiającego optymalizację właściwości kompozytów Al_2O_3 -Cu przy zastosowaniu różnych metod produkcji i przy różnej zawartości miedzi. Jest to duży, nadal nierozwiązany problem technologiczny, który utrudnia kontrolowanie sposobu rozmieszczenia fazy metalicznej w osnowie. W rezultacie potencjalne zastosowania tych materiałów w obszarach takich jak elektronika i systemy elektromechaniczne pozostają nadal niedostatecznie zbadane.

1.1.1.2. Kompozyty na osnowie Al_2O_3 z miedzią i drugim komponentem metalicznym

Zarówno nikiel, jak i chrom wykorzystywane są jako dodatki w kompozytach na osnowie metalicznej miedzi zbrojonych cząstkami Al_2O_3 . Kompozyty na osnowie metalicznej Cu-Ni zbrojone cząstkami Al_2O_3 są obecnie przedmiotem wielu badań [54–57]. Cu i Ni razem charakteryzują się dużym przewodnictwem elektrycznym i cieplnym, odpornością korozyjną oraz odpornością na działanie wysokich temperatur. Zgodnie z dostępnymi badaniami nikiel stanowi jeden z najpopularniejszych dodatków stopowych do miedzi [55]. Z kolei cząstki Al_2O_3 ze względu na swoją stabilność powyżej temperatury topnienia miedzi stosowane są z powodzeniem jako wzmocnienie kompozytów na jej osnowie metalicznej [58,59]. Choć ich obecność pogarsza przewodność metalicznej osnowy, cząstki Al_2O_3 mają jednocześnie pozytywny wpływ na hamowanie rozrostu ziarna oraz poprawę właściwości mechanicznych takiego kompozytu [54,55]. Przykładowo połączenie Cu i Ni zapewnia w przypadku katalizatorów poprawę selektywności, a katalizatory CuNi/ Al_2O_3 znajdują zastosowanie m.in.

w procesie uwodornienia acetyleny [56]. Ponadto kompozyty CuNi/Al₂O₃ są wskazywane jako obiecujący materiał na wymienniki ciepła, elektrody do zgrzewania, czy też jako materiał na dysze raket kosmicznych [57]. Z kolei dodatek chromu do kompozytów na osnowie metalicznej miedzi Cu/Al₂O₃ może wpływać pozytywnie na podatność takiego materiału na odkształcenie plastyczne [60] oraz odkształcenie na gorąco [61]. Dodatek chromu do metalicznej osnowy wzmacnianej cząstkami Al₂O₃ przyczyniał się do polepszenia podatności materiału na odkształcenie plastyczne poprzez zmianę orientacji krystalograficznej miedzi. Chrom zdyspergowany w metalicznej osnowie przyczynia się do „zmiękczenia” kompozytu, co poprawiało również podatność kompozytu na odkształcenie plastyczne w podwyższonych temperaturach [60,61]. To stwarza możliwość wykorzystanie takiego materiału w zastosowaniach przemysłowych [61].

Dostępna literatura naukowa odnośnie wpływu dodatków Ni i Cr do miedzi skupia się głównie na kompozytach na osnowie metalicznej. Zastosowanie niklu oraz chromu jako dodatków do kompozytu ceramika metal z miedzią, mające na celu zniwelowanie braku zwilżalności między miedzią i osnową Al₂O₃ i jej potencjalne wypływanie poza próbkę podczas spiekania nie jest jak dotąd zbyt obszernie opisane w literaturze. W związku z tym większość publikacji z tej tematyki stanowią rezultaty badań przeprowadzonych na Wydziale Inżynierii Materiałowej PW poprzedzające badania będące przedmiotem niniejszej rozprawy. Uzyskane w wyniku tych badań rezultaty nie stanowią części niniejszej rozprawy doktorskiej.

W ramach prac prowadzonych w zespole udało się wytworzyć kompozyty ceramika metal z układu Al₂O₃-Cu-Ni oraz Al₂O₃-Cu-Cr szeregiem zróżnicowanych metod obejmujących metody suche, takie jak prasowanie jednoosiowe [62,63], metody z aktywacją pola elektrycznego w postaci metody spiekania impulsowo-plazmowego [64] oraz metody mokre obejmujące odlewanie z gęstwy [65], oraz odlewanie odśrodkowe mas lejnych [66].

Analizując rezultaty uzyskane w wyniku przeprowadzonych badań dla kompozytów ceramika metal z układu Al₂O₃-Cu-Ni można zauważyć, że zastosowanie metody prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym umożliwiło wytworzenie materiałów z tego układu charakteryzujących się wysokim zagęszczeniem [62,63].

W pracy [63], w której skupiono się na porównaniu wpływu obecności drugiego komponentu metalicznego w postaci niklu oraz temperatury procesu spiekania na właściwości kompozytów Al₂O₃-Cu oraz Al₂O₃-Cu-Ni, próbki wytworzone zostały metodą prasowania jednoosiowego i spieczone swobodnie. Spiekanie przeprowadzono w temperaturach 1100°C, 1260°C i 1400°C. Wytworzone kształtki charakteryzowały się 5% obj. udziałem fazy metalicznej. Analizując uzyskane wyniki zauważono, że zagęszczenie próbek zależy zarówno

od zastosowanej temperatury spiekania, jak i układu. Wartość gęstości względnej rosła wraz ze wzrostem temperatury spiekania osiągając wartości gęstości względnej z zakresu 96-99% w temperaturze 1400°C. Jednocześnie w każdej z zastosowanych temperatur spiekania lepszym zagęszczeniem charakteryzowały się próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, prawdopodobnie ze względu na wypełnianie przez ciekłą miedź wolnych przestrzeni w osnowie podczas spiekania. Zarówno w przypadku kompozytów z miedzią, jak i miedzią i niklem zaobserwowano równomierne rozmieszczenie fazy metalicznej w osnowie, choć była ona zróżnicowana pod względem wielkości, szczególnie w przypadku kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, w których ciekła miedź wykazywała tendencję do łączenia się w większe skupiska. Analiza składu fazowego potwierdziła powstawanie w kompozytach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ roztworu stałego CuNi . Twardość wytworzonych kompozytów rosła w funkcji zwiększającego się zagęszczenia, wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Dodatek drugiego komponentu metalicznego wpływał pozytywnie na uzyskiwane wartości. Maksymalna twardość obserwowana dla kompozytów spieczonych w 1400°C w przypadku próbki z miedzią wyniosła 9,28 GPa, podczas gdy dodatek niklu do fazy metalicznej umożliwił uzyskanie twardości na poziomie 15,4 GPa. Temperatura spiekania wynosząca 1400°C została określona jako optymalna pod kątem uzyskiwanych przez kompozyty właściwości [63].

Podobne wartości zagęszczenia uzyskano w pracy [62], w której analizowano wpływ zawartości fazy metalicznej na kompozyty $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ wytwarzane przy pomocy prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym. Proces spiekania prowadzono w 1400°C. Wytworzono trzy serie kompozytów ceramika metal charakteryzujące się 5% obj., 10% obj. oraz 15% obj. zawartością fazy metalicznej. Uzyskane w ten sposób spieki charakteryzowały się zbliżonym do siebie zagęszczeniem z zakresu 96 – 97% gęstości teoretycznej. Nie stwierdzono wpływu udziału fazy metalicznej w kompozycie na uzyskiwaną wartość gęstości względnej. Obserwacje w przypadku tych kształtek ujawniły niejednorodny charakter rozmieszczenia cząstek w osnowie. Zaobserwowano występowanie obszarów metalicznych o zróżnicowanych rozmiarach ze względu na tendencję komponentów fazy metalicznej do tworzenia aglomeratów. Choć w kompozytach nie potwierdzono występowania rozwarstwień, w ich strukturze obecne były pory oraz pustki po wyrwanych cząstkach świadczące o słabej zwilżalności między ceramiczną osnową, a metalem. Analiza XRD potwierdziła tworzenie się roztworu stałego CuNi w próbce. Analiza obrazu wykazała, że wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej rósł udział większych cząstek osnowy. Malą natomiast twardość kompozytów. Najwyższą wartość uzyskano dla kształtki o 5% obj. zawartości fazy metalicznej,

wynosiła ona 17,6 GPa. Odporność na kruche pękanie wykazywała odwrotną zależność. Wartość K_{IC} wyznaczona przy pomocy wzoru Lankforda była najwyższa w przypadku próbki o 15% obj. zawartości fazy metalicznej ($4,69 \pm 0,51 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$) [62].

Z kolei w badaniach dotyczących kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ wytworzonych metodą spiekania impulsowo-plazmowego [64] skupiono się na określeniu wpływu temperatury spiekania na mikrostrukturę i właściwości materiału formowanego w temperaturach 1250°C, 1300°C i 1350°C. Próbki charakteryzowała wysoka gęstość względna, dla próbki spieczonej w 1300°C wyniosła 99% gęstości teoretycznej. Zagęszczenie kształtki spieczonej w temperaturze 1250°C było zbliżone (98,9%), podczas gdy kompozyt spiekany w temperaturze 1350°C wykazywał charakteryzował się nieco niższą gęstością względną (94,5%). Obserwacje mikroskopowe ujawniły w próbkach homogeniczną dystrybucję fazy metalicznej, choć miała ona tendencję do tworzenia skupisk o większych rozmiarach. W próbce spieczonej w temperaturze 1250°C obserwowano występowanie rozproszonych obszarów fazy metalicznej otaczającej lite cząstki. Ich obecność stopniowo zanikała wraz ze wzrostem temperatury procesu. Ze względu na słabą adhezję między ceramiczną osnową, a fazą metaliczną w spiekach obecne były ubytki powstałe po wyrwanych cząstkach w trakcie pękania, a samo pęknięcie propagowało po granicach ziaren Al_2O_3 . Analiza obrazu wykazała, że wraz ze wzrostem temperatury procesu spiekania rozrostowi ulegało ziarno Al_2O_3 . Najwyższą twardością charakteryzowała się próbka spieczona w 1300°C z wartością 15,84 GPa. Jednocześnie charakteryzowała się ona najwyższą odpornością na kruche pękanie. Zastosowanie metody PPS do wytworzenia kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ dawało możliwość uzyskania wysokiego zagęszczenia w niższej temperaturze, niż miało to miejsce podczas konwencjonalnego spiekania [64].

Oprócz analizy litych próbek przeprowadzone i opublikowane zostały również badania nad możliwością zastosowanie metody odlewania odśrodkowego mas lejnych w celu otrzymania kompozytów ceramika metal z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ z gradientem funkcjonalnym [66,67].

W kompleksowej opublikowanej analizie [67] wytworzono w tym celu próbki z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$, gdzie jako metal (Me) wykorzystano nikiel, chrom oraz molibden. Proces wytwarzania przeprowadzono z wykorzystaniem odlewania odśrodkowego mas lejnych stanowiącego połączenie procesu odlewania z gęstwy oraz klasycznego odlewania odśrodkowego. Przygotowane zawiesiny odlewane były do porowatych form gipsowych i następnie poddawane działaniu siły odśrodkowej poprzez umieszczenie w wirówce. Proces

obrotu odbywał się wzdłuż osi horyzontalnej. Zastosowano dwie prędkości obrotowe 1000 obr./min oraz 3000 obr./min. W próbkach z niklem oraz z molibdenem uzyskiwana gęstość względna była uzależniona od zastosowanej prędkości obrotowej. W przypadku próbek z gradientem rozmieszczenia fazy metalicznej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ zagęszczenie uzyskiwane dla mniejszej prędkości obrotowej była wyższa niż w przypadku zastosowania prędkości 3000 obr./min podczas odlewania. Wartości gęstości względnej spieków z tego układu dla obu prędkości obrotowych przekraczały jednak 90% gęstości teoretycznej (95,90% dla 1000 obr./min, 91,96 dla 3000 obr./min). W przypadku kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ różnice w uzyskanych wartościach zagęszczenia znajdowały się w zakresie błędu pomiarowego. Wartość gęstości względnej nie była więc uzależniona od zastosowanej prędkości obrotowej (95,34% dla 1000 obr./min, 95,18% dla 3000 obr./min). Przeprowadzone badania pokazały, że przy wykorzystaniu większej prędkości obrotowej faza metaliczna koncentruje się bliżej krawędzi zewnętrznej próbki, a mikrostruktura na przekroju jest bardziej zdywersyfikowana, co może prowadzić do powstawania defektów w trakcie spiekania. Ciekła miedź zwilżała dobrze wszystkie z zastosowanych metali tworząc z ich pomocą skupiska fazy metalicznej w strefach kompozytu bogatych w metal. Analiza potwierdziła, podobnie jak w innych badaniach, że miedź ma zdolność do ulegania całkowitemu rozpuszczaniu w niklu tworząc z nim roztwór stały CuNi [67].

W innej z opublikowanych prac [66] dokonano analizy wpływu prędkości obrotowej oraz zawartości fazy metalicznej na właściwości kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ odlewane go odśrodkowo. W analizie wykorzystano próbki o czterech różnych zawartościach fazy metalicznej (2,5% obj., 5% obj., 10% obj. i 15% obj.) oraz dwie prędkości obrotowe (1500 obr./min i 3000 obr./min). Zastosowanie mniejszej prędkości obrotowej umożliwiło w przypadku wytworzonych spieków otrzymanie gęstości względnej zawierającej się w zakresie 95 – 98%. W obszarach koncentracji fazy metalicznej obserwacje potwierdziły łączenie się miedzi i chromu w większe obszary metaliczne ze względu na dobrą zwilżalność między metalami. Ponadto badania wykazały, że dodatek chromu oprócz zapewnienia stabilnych właściwości, niezależnych od parametrów procesu odlewania, wpływa również na poprawę połączenia między ceramiką, a fazą metaliczną, choć nie jest w stanie całkowicie wyeliminować problemu wypływania miedzi poza próbkę, który był obserwowany w wytworzonych kształtkach podczas spiekania [66].

Analizując dostępną literaturę można stwierdzić, że zastosowanie niklu oraz chromu, jako dodatków w kompozytach na podstawie metalicznej miedzi ze wzmocnieniem w postaci tlenku glinu, stanowi popularne rozwiązanie, które może pozytywnie wpłynąć na właściwości

tego materiału i możliwość jego wykorzystania w różnych zastosowaniach. Nikiel stanowi jeden z popularniejszych dodatków stopowych do miedzi. Jego obecność w osnowie Cu wpływa na szereg właściwości, poprawiając odporność korozyjną i odporność na działanie wysokich temperatur, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej przewodności elektrycznej i cieplnej. To sprawia, że materiały wykorzystujące dodatek niklu do miedzi są atrakcyjne dla takich obszarów przemysłu jak m.in.: produkcja katalizatorów, wymienników ciepła, czy też elementów rakiet kosmicznych. Dodatkowe wzmocnienie w postaci cząstek Al_2O_3 , stabilnych powyżej temperatury topnienia Cu, zapewnia poprawę właściwości mechanicznych kompozytu $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ względem materiałów opierających się na czystej miedzi lub połączeniu miedzi i niklu. Dostępna literatura wskazuje również, że dodatek chromu do kompozytów na osnowie metalicznej miedzi wzmocnionych cząstkami Al_2O_3 może zwiększać podatność uzyskiwanego materiału na odkształcenia plastyczne. To stwarza możliwość wykorzystania kompozytów $\text{CuCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ do zastosowań przemysłowych wymagających odkształcania na gorąco.

Podsumowując dostępne wyniki badań można zauważyć, że zarówno dodatek niklu, jak i chromu do fazy metalicznej kompozytu Al_2O_3 -Cu umożliwia wytworzenie trójskładnikowego kompozytu ceramika-metal o wysokim poziomie zagęszczenia przy pomocy różnych metod wytwarzania. Wykorzystanie metod takich jak: prasowanie jednoosiowe, spiekanie impulsowo-plazmowe, czy odlewanie odśrodkowe mas lejnych, pozwalało wytworzyć kompozyty z układów Al_2O_3 -Cu-Ni oraz Al_2O_3 -Cu-Cr. Zarówno prasowanie jednoosiowe ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C , jak i spiekanie impulsowo-plazmowe dawały możliwość uzyskania kompozytów o wysokiej gęstości względnej (96 – 99%). Natomiast wykorzystanie metody odlewania odśrodkowego w procesie formowania pozwalało na stworzenie gradientów funkcjonalnych w uzyskiwanych próbkach. Możliwość wykorzystania dużej gamy metod do formowania próbek i stabilność uzyskiwanych właściwości jest bardzo istotna z perspektywy wykorzystania tego typu materiałów kompozytowych w różnych obszarach aplikacyjnych.

Głównymi problemami podczas wytwarzania kompozytów Al_2O_3 -Cu jest wspomniany wcześniej brak zwilżalności między ceramiczną osnową, a miedzią podczas spiekania oraz czas pomiędzy przejściem miedzi w stan ciekły, a spieczeniem osnowy. Cząstki osnowy pod wpływem temperatury rozrastają się i łączą ze sobą, dzięki czemu przy odpowiednio szybkim procesie mogą uniemożliwić miedzi opuszczenie próbki. Wyniki badań pokazują, że wykorzystanie Ni, jako drugiego komponentu metalicznego w kompozytach Al_2O_3 -Cu wpływa pozytywnie na zagęszczenie i równomierność rozmieszczenia fazy metalicznej w osnowie przez co przyczynia się do poprawy właściwości mechanicznych otrzymywanych

kompozytów. Przeprowadzone badania potwierdziły występowanie między ciekłą miedzią, a niklem trwałych połączeń wynikających z zachodzącej między tymi metalami pod wpływem kontaktu reakcji, której wynikiem jest powstanie roztworu stałego CuNi. Jako że roztwór ten charakteryzuje się wyższą temperaturą topnienia niż czysta miedź, jego tworzenie się może stanowić mechanizm spowalniający wypływanie metalu, dając więcej czasu ceramicznej osnowie na spieczenie i zamknięcie miedzi wewnątrz próbki. Z kolei dodatek chromu do fazy metalicznej kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, ze względu na dobrą zwilżalność między nim, a ciekłą miedzią, również może tworzyć z nią trwałe połączenia w trakcie spiekania. Potwierdzają to wyniki uzyskane dla kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$, które wskazują na obecność dobrego połączenia między tymi metalami w wytworzonych próbkach. Miedź napotykać chrom podczas migracji łączy się z nim, co sprawia, że jej wypływanie poza obszar próbki traci na impecie. Dzięki temu również w kompozytach z tego układu osnowa ma więcej czasu na spieczenie i zamknięcie pozostałej w próbce miedzi. Wykorzystanie drugiego komponentu metalicznego w fazie metalicznej kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ może być więc brane pod uwagę jako potencjalne rozwiązanie problemu wypływania miedzi poza próbkę podczas procesu spiekania. Dostępna literatura wskazuje również, że dodanie niklu, jak i chromu do fazy metalicznej kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ poprawia zagęszczenie, właściwości mechaniczne oraz stabilność termiczną tych kompozytów. Uzyskane w ten sposób nowe materiały mają duży potencjał aplikacyjny, ale wymagają dalszej optymalizacji pod względem zarówno metody wytwarzania, jak i stosowanych komponentów.

Przeprowadzone dotąd badania na układach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ stanowią źródło informacji odnośnie możliwego wpływu obecności dodatkowych komponentów metalicznych w ceramicznej osnowie na proces wytwarzania kompozytów na osnowie Al_2O_3 z miedzią jako wzmocnieniem. Łączenie się cząstek miedzi zarówno z niklem, jak i chromem może stanowić potencjalne rozwiązanie problemu wypływania miedzi poza próbkę w czasie procesu spiekania. Należy jednak mieć na uwadze, że w przeprowadzonych badaniach jako materiały wyjściowe stosowano proszki metaliczne o różnej średniej wielkości cząstek, powierzchni właściwej i morfologii. Formowanie próbek przeprowadzone zostało przy pomocy różnych metod i przy różnych temperaturach spiekania. W związku powyższym, aby móc w pełni określić wpływ dodatku drugiego komponentu do fazy metalicznej kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ na możliwość wytwarzania i uzyskiwane przez kompozyt właściwości konieczne jest rozszerzenie i usystematyzowanie przeprowadzonych dotąd badań. Kompleksowa analiza wpływu metody i parametrów procesu wytwarzania kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ oraz scharakteryzowanie uzyskiwanych przez te kompozyty właściwości mogą dostarczyć

cennych informacji dotyczących wytwarzania kompozytów na osnowie Al_2O_3 z miedzią. Przeanalizowanie wpływu Ni oraz Cr na zgęszczenie i właściwości mechaniczne kompozytów trójskładnikowych oraz określenie w jaki sposób obecność tych metali w osnowie oddziałuje na zjawisko wypływaną miedzi podczas spiekania może pomóc w rozwiązaniu problemów towarzyszących wytwarzaniu kompozytów z dodatkiem miedzi, dając szansę na wykorzystanie ich ogromnego potencjału aplikacyjnego.

1.1.2. Metody formowania wyrobów kompozytowych ceramika - metal

W wytwarzaniu materiałów ceramicznych oraz kompozytów na osnowie ceramicznej kluczową rolę odgrywa spiekanie. Odpowiednio zaplanowany i przeprowadzony proces spiekania zapewnia uzyskanie litego materiału o wysokiej gęstości i pożądanych właściwościach, takich jak np. wysoka twardość lub odporność na kruche pękanie. Zanim jednak materiał zostanie poddany spiekaniu należy poddać go procesowi formowania. Formowanie ma na celu wstępne zagęszczenie i poprawę spójności proszku. W jego efekcie proszek ze stanu sypkiego przechodzi w stan skonsolidowany o określonej geometrii i kształcie. Nadana podczas formowania wstępna geometria próbki jest zachowywana w czasie jej spiekania, w przeciwieństwie do wymiarów, które mogą ulec zmianie. Formowanie stanowi ważny etap poprzedzający spiekanie. Odpowiednio ukształtowany materiał wyjściowy determinuje efekt końcowy spiekania – gęstość, wielkość ziaren, a także jednorodność mikrostruktury itp [68,69]. Umiejętnie dobrany proces formowania daje możliwość uzyskania ściśle określonej mikrostruktury, np. gradientu fazy metalicznej na przekroju [20,70] lub warstwowego ułożenia komponentów [71,72] w kompozytach ceramika-metal. Przy wyborze metody formowania kompozytu na osnowie ceramicznej należy więc wziąć pod uwagę zarówno właściwości poszczególnych komponentów wchodzących w skład wytwarzanego materiału, jak i właściwości, które chce się w tym materiale uzyskać.

Ze względu na złożoność procesu istnieje wiele metod podziału i klasyfikacji procesu formowania. Jedną z możliwości jest wyodrębnienie metod formowania bazujących na zdyspergowaniu proszku lub mieszaniny proszków w ciekłym medium. Kolejną stanowią metody suche, w których formowaniu poddaje się bezpośrednio proszki, a proces przebiega w stanie stałym.

Dane literaturowe wskazują, że w przypadku formowania materiałów z proszków stosunkowo prostą i efektywną metodą jest prasowanie jednoosiowe [68]. Umożliwia ono wytwarzanie próbek w stanie surowym charakteryzujących się wysokim zagęszczeniem [33].

Jest to metoda nadal ciesząca się dużą popularnością. Jednakże rozwój zaawansowanych materiałów ceramicznych oraz kompozytów na osnwie ceramicznej wymusił wprowadzenie modyfikacji w procesie formowania oraz późniejszego spiekania tego typu materiałów, mającą na celu poprawę uzyskiwane zagęszczenie oraz zmniejszenie porowatości.

Wraz z rozwojem technologii związanych z wytwarzaniem materiałów o coraz większym stopniu zaawansowania nastąpiło połączenie procesu formowania oraz spiekania. Próbkę wytwarzane np. metodą prasowania na gorąco były poddawane jednocześnie formowaniu, ze względu na działające na nie w czasie procesu ciśnienie oraz spiekaniu ze względu na obecność w czasie procesu źródła ciepła umożliwiającego generowanie i utrzymywanie wysokiej temperatury w komorze. Ciśnienie stanowi ważną zmienną, która determinuje kinetykę procesu spiekania. Jego zastosowanie prowadzi do eliminacji porowatości, co sprzyja zagęszczaniu trudnospiekalnych materiałów. Ponadto zastosowanie ciśnienia umożliwia ograniczenia niedoskonałości mikrostruktury w postaci pustek czy mikropęknięć, dzięki czemu poprawie ulegają właściwości mechaniczne formowanego materiału. Obecność ciśnienia w trakcie procesu spiekania wpływa korzystnie także na homogeniczność mikrostruktury materiału końcowego i przyczynia się do obniżenia temperatury procesu spiekania.

Kolejnym etapem w rozwoju procesu jednoczesnego formowania i spiekania było zastosowanie przepływu prądu przez spiekany proszek dając początek metodom spiekania w polu elektrycznym. Działanie pola elektrycznego umożliwiło efektywniejszy transport ciepła do spiekane materiału, w efekcie umożliwiając uzyskanie materiału o lepszym zagęszczeniu oraz krótszym czasie procesu spiekania w porównaniu do konwencjonalnej metody formowania kształtek. W przypadku spiekania materiałów przewodzących ta grupa metod oprócz grzania zewnętrznego umożliwia wewnętrzne ogrzewanie materiału przy pomocy ciepła Joule'a. Ciepło Joule'a powstaje w wyniku zamiany energii elektrycznej przepływającej przez próbkę w energię wewnętrzną. W ten sposób proszek jest dodatkowo ogrzewany wewnętrznie w trakcie spiekania [73,74]. Poprawia to efektywność procesu spiekania i umożliwia otrzymania materiałów o wysokim poziomie zagęszczenia i zredukowanej porowatości.

1.1.2.1. Spiekanie

Spiekanie to jedna z podstawowych operacji zarówno w procesach metalurgii proszków, jak i pozostałych technologiach ceramicznych. W wyniku tego procesu proszek, w postaci sypkiej lub wstępnie uformowany, zostaje przekształcony na drodze obróbki cieplnej w lity materiał. Proces spiekania prowadzony jest w temperaturze niższej niż temperatura topnienia głównego komponentu spiekane go materiału. Zazwyczaj przyjmuje się wartości z zakresu $0,4 - 0,9 T_t$ głównego komponentu [68].

Siłą napędową procesu spiekania jest dążenie układu do obniżenia całkowitej energii powierzchniowej [75]. Proces spiekania można podzielić na trzy etapy. W etapie początkowym na styku cząstek spiekane go proszku przylegających do siebie dochodzi do powstawania szyjek. Zmniejszają one powierzchnię właściwą spiekane go materiału. Wraz z powstaniem szyjek następuje transport masy między cząstkami proszku. Ma on związek ze zjawiskami dyfuzyjnymi zachodzącymi w materiale, a jego konsekwencją jest wzrost średnicy powstałych szyjek. Zwiększająca się średnica szyjek prowadzi do zmiany geometrii połączeń między cząstkami. Może temu towarzyszyć zbliżanie się cząstek do siebie, prowadzące jednocześnie do zmniejszenia udziału w materiale pustych przestrzeni między cząstkami – porów. Proces fizycznie obserwowany jest w postaci skurczu. W etapie pośrednim następuje dalszy wzrost powierzchni styku spiekanych cząstek. Zmianie ulega jednocześnie jej kształt. Zmianie ulega również geometria samych cząstek, co prowadzi do wypełnienia wolnych przestrzeni. Obecne w materiale pory tworzą na tym etapie układ połączonych ze sobą pustych przestrzeni między cząstkami. W efekcie dalszego zachodzenia procesów dyfuzyjnych względna objętość porów w materiale ulega zmniejszeniu. Wzrasta natomiast udział powierzchni granic ziaren względem całkowitej powierzchni porów. Przez granice ziaren następuje transport masy do wnętrza porów. W końcowym etapie procesu spiekania pory, które nadal są obecne w materiale mają charakter zamknięty i lokalizują się głównie na granicach ziaren. Część porów na tym etapie ulega dalszemu zanikowi w wyniku procesów dyfuzyjnych. Faza stała jest trwale połączona ze sobą. W materiałach krystalicznych na tym etapie następuje znaczący rozrost ziarna. Ewolucja mikrostruktury jest kontrolowana poprzez interakcje między porami i granicami ziaren cząstek stałych [68,69,76,77].

Przebieg procesu spiekania uzależniony jest od wielu czynników, które można podzielić na te związane ze spiekaniem materiałem oraz parametry kontrolowane w czasie spiekania. Wśród tych pierwszych kluczowe znaczenie ma wielkość ziaren proszków poddawanych spiekaniu, ich skład chemiczny i fazowy oraz w przypadku metod wymagających wstępnego

formowania gęstość materiału w stanie surowym. Przebieg spiekania kontrolowany jest poprzez temperaturę, szybkość grzania i chłodzenia, czas spiekania, atmosferę oraz w metodach ciśnieniowych wartość stosowanego w czasie procesu ciśnienia [69].

Klasyczny proces spiekania swobodnego przebiega bez udziału ciśnienia, a próbki wymagają w jego przypadku wcześniejszego formowania. Formowanie może odbywać się bezpośrednio metodą prasowania lub np. poprzez zdyspergowanie cząstek proszku w środowisku ciekłym (odlewanie z gęstwy). Obie grupy procesów wymagają zastosowania dodatkowych substancji organicznych, które są usuwane z materiału w wyniku rozkładu termicznego przed osiągnięciem temperatury spiekania [68].

Temperatura spiekania to temperatura maksymalna procesu, w której materiał jest wytrzymywany przez określony czas, nazywany czasem spiekania. Zarówno proces grzania, jak i chłodzenia odbywa się z kontrolowaną szybkością. Dobór szybkości grzania w początkowym etapie procesu przeprowadza się eksperymentalnie, z uwzględnieniem procesów zachodzących w temperaturach poniżej temperatury spiekania, takich jak usuwanie wody czy rozkład termiczny dodatków (środki upłynniające, spoiwa itp.). Zastosowana w procesie temperatura spiekania powinna zapewnić zakończenie procesu zagęszczenia materiału i uzyskania przez niego pożądanych właściwości w ekonomicznie uzasadnionym czasie, najczęściej są to 1-2 godzin. Jednocześnie temperatura spiekania to parametr ściśle uzależniony od właściwości fizykochemicznych spiekanych proszków. Musi być na tyle wysoka by w procesach zagęszczania dominowały mechanizmy dyfuzyjne. Im większe są cząstki wyjściowych proszków, tym wyższa jest wymagana do ich spieczenia temperatura. W przypadku spiekania materiałów złożonych chemicznie, np. z fazą ciekłą obecną w czasie procesu, temperatura i czas spiekania muszą być dobrane w taki sposób, aby umożliwić zarówno zajście pożądanych procesów chemicznych, jak i realizację zagęszczania materiału [69].

Jednym z istotnych czynników mających wpływ na proces spiekania jest również atmosfera. Wyróżnia się atmosfery obojętne, które nie mają wpływu na przebieg procesu zagęszczania i nie wchodzi w reakcje ze spiekany materiałami oraz atmosfery aktywne, w których gaz je tworzący stanowi czynnik wpływający na przebieg procesu. Przykładem atmosfery aktywnej jest atmosfera redukująca. Jej głównym zadaniem jest redukcja obecnych w proszku tlenków mogących utrudniać proces spiekania oraz w przypadku kompozytów o osnowie z ceramiki tlenkowej uniemożliwianie powstawania struktur spinelowych mogących diametralnie zmieniać właściwości finalnego kompozytu ceramika-metal [68].

Stopień zagęszczenia oraz obecność porów i ich rozmieszczenie w próbce powstałej ze spiekanych swobodnie proszków uzależniona jest m.in. od.: wyjściowego rozmiaru proszków, ich rozkładu wielkości i morfologii, jak również wielkości występujących między cząstkami oporów tarcia [78].

Proces spiekania może przebiegać w stanie stałym, kiedy wszystkie komponenty poddawane spiekaniu nie zmieniają swojego stanu skupienia w czasie trwania procesu lub z udziałem fazy ciekłej. Spiekanie z udziałem fazy ciekłej zachodzi, gdy w czasie procesu spiekania formuje się faza ciekła i współegzystuje ona z cząstkami stałymi przez pewien okres czasu [68].

Spiekanie z udziałem fazy ciekłej wymaga obecności przynajmniej dwóch komponentów, najczęściej jest to mieszanina proszków o zróżnicowanym składzie chemicznym. Główny komponent pozostaje w czasie procesu w stanie stałym, a przynajmniej jeden z pozostałych występujących w mieszaninie w mniejszej ilości formuje fazę ciekłą. Faza ciekła może powstawać w wyniku topienia się komponentów, jeżeli temperatura ich topnienia znajduje się poniżej temperatury spiekania lub w wyniku formowania niskotopliwej eutektyki między fazą stałą, a pozostałymi komponentami w punktach ich styku [76].

Proces spiekania z udziałem fazy ciekłej może mieć charakter trwały lub przejściowy. W procesie trwałym faza ciekła obecna jest przez cały czas trwania procesu spiekania, natomiast proces przejściowy charakteryzuje obecność fazy ciekłej w układzie jedynie przez pewien okres w czasie procesu. Długość tego okresu uzależniona jest od współczynników rozpuszczalności między ciecżą, a fazą stałą w spiekany układzie. O tym czy proces spiekania z udziałem fazy ciekłej jest trwały, czy też przejściowy, decyduje wzajemna rozpuszczalność komponentów fazy stałej oraz ciekłej [76].

Zachowanie fazy ciekłej podczas procesu spiekania jest w dużej mierze uzależnione od zwilżalności między komponentami. W układach charakteryzujących się dobrą zwilżalnością proces spiekania przebiega dwuetapowo. Najpierw faza ciekła rozprzestrzenia się po powierzchni cząstek stałych. Siły kapilarne wewnątrz fazy ciekłej indukują penetrację fazą ciekłą mniejszych porów, co sprzyja szybkiemu wzrostowi zagęszczenia. Szybkość wzrostu zagęszczenia jest tym wyższa, im większa jest rozpuszczalność fazy stałej w fazie ciekłej. Ma na to zjawisko również wpływ gęstość surowej kształtki oraz wielkość wyjściowych cząstek fazy stałej. Faza ciekła wypełniając przestrzeń między granicami ziaren fazy stałej przyczynia się do rozbijania cząstek fazy stałej na fragmenty i ich ponowną reorganizację w mikrostrukturze. Proces reorganizacji ma ogromny wpływ na zagęszczenie próbki podczas spiekania z udziałem fazy ciekłej. Obecność w surowych kształtkach dużych cząstek fazy stałej

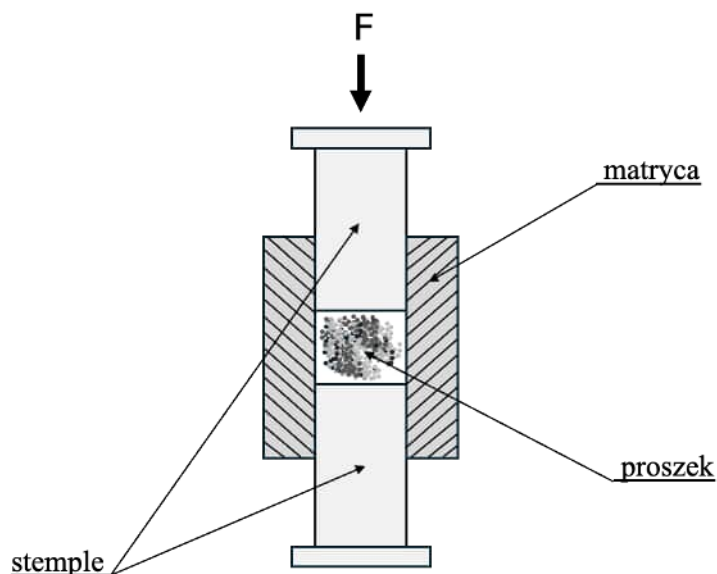
o nieregularnej geometrii oraz wysoka gęstość kształtek w stanie surowym lub podczas spiekania przed powstaniem fazy ciekłej, mogą zaburzać ten proces i przyczyniać się do ograniczenia uzyskiwanej przez materiał gęstości końcowej. W drugim etapie, którego udział wzrasta po zakończeniu procesu reorganizacji cząstek, następuje rozrost ziarna oraz wytrącanie cząstek stałych. Oba te zjawiska zachodzą jednocześnie i przyczyniają się do eliminacji porowatości resztkowej pozostającej w spiekany materiał. Podczas tego etapu w materiale obserwuje się trzy główne mechanizmy mające wpływ na poprawę zagęszczenia. Pierwszym jest spłaszczanie powierzchni styku cząstek stałych, będące efektem naprężeń powstających ze względu na działanie sił kapilarnych fazy ciekłej na powierzchnie styku cząstek stałych. Drugi to rozpuszczanie się małych cząstek stałych w fazie ciekłej oraz jednoczesny rozrost dużych cząstek ich kosztem. Duże cząstki rozrastają się w taki sposób, aby wypełnić przestrzenie pozostawione przez małe cząstki, które uległy rozpuszczeniu. Trzeci obserwowany mechanizm to podobnie jak przy spiekaniu w fazie stałej powstawanie szyjek między cząstkami fazy stałej. Ma on duże znaczenie w przypadku układów nierozpuszczalnych. W innych jego udział jest znikomy ze względu na dużo szybszy proces zachodzenia dyfuzji i transportu masy w fazie ciekłej. Wszystkie trzy mechanizmy przyczyniają się do wzrostu zagęszczenia próbki ze względu na dostarczanie fazy ciekłej, która może wypełniać pory resztkowe. Zachodzący jednocześnie rozrost ziarna również przyczynia się do zamknięcia większych porów indukując jednocześnie fazę metaliczną do ich penetracji. Siły kapilarne faworyzują wypełnianie małych porów, podczas gdy duże pozostają stabilne w układzie. Jednocześnie ich działanie wokół pora zmusza fazę ciekłą do pozostania w zagłębieniu między ziarnami. Rozrastające się wokół takiego pora ziarna sprawiają, że faza ciekła osiąga korzystne warunki do wypełnienia pora [48].

Z kolei w układach charakteryzujących się słabą zwilżalnością faza ciekła odseparowuje się od fazy stałej, co prowadzi do jej ekspansji w surowej kształtce i w konsekwencji wysięku poza próbkę. Proces zagęszczenia odbywa się w takich materiałach tylko poprzez reorganizację cząstek fazy stałej. Ze względu na brak zwilżalności między fazą stałą, a fazą ciekłą, faza ciekła nie wypełnia przy pomocy sił kapilarnych porów w materiale, co wiąże się z pozostawieniem w nim po procesie spiekania porowatości resztkowej [76].

1.1.2.2. Prasowanie

Prasowanie to jedna z metod wstępnego formowania proszków i mieszanek proszkowych poprzedzająca proces spiekania. W metodzie tej proszek w postaci sypkiej poddawany jest działaniu sił zewnętrznych o charakterze jednokierunkowym (prasowanie jednoosiowe) lub wielokierunkowym (prasowanie izostatyczne). Działanie sił zewnętrznych prowadzi do zagęszczenia proszku i uzyskania tzw. wypraski. W wyniku działania ciśnienia na proszek cząstki proszku przemieszczają się w sposób umożliwiający ich gęste upakowanie. Zwiększa się dzięki temu ilość kontaktów między ziarnami proszku, a wypraska uzyskuje spójność. Wysoka gęstość wyrobu po procesie spiekania w dużej mierze uzależniona jest od odpowiedniego doboru ciśnienia prasowania. Celem tego procesu formowania jest uzyskanie wypraski o maksymalnej gęstości przy jednoczesnym zachowaniu jednorodnego rozkładu gęstości w obrębie formowanego materiału [68,69].

Proces prasowania jednoosiowego, przedstawiony schematycznie na Rys. 3., realizowany jest w sztywnych formach. Proszek lub mieszanina proszków umieszczana jest w matrycy, a zagęszczanie odbywa się przy pomocy siły przyłożonej do ruchomych stempli znajdujących się w jednej osi. Prasowanie jednoosiowe może mieć charakter jednostronny lub dwustronny, w zależności od sposobu przyłożenia siły do stempli. W procesie jednostronnym siła oddziałuje na jeden ze stempli, który pod jej wpływem porusza się względem korpusu matrycy, drugi zaś pozostaje nieruchomy. W procesie dwustronnym siła przykładana jest do obu stempli, które poruszają się pod jej wpływem w przeciwnych kierunkach w matrycy. W przypadku prasowania jednoosiowego jednostronnego ciśnienie prasowania maleje wraz ze wzrostem odległości od powierzchni stempla, co może prowadzić do powstawania rozkładów gęstości w formowanych wypraskach. W prasowaniu dwustronnym, ze względu na oddziaływanie na materiał obu stempli ciśnienie prasowania jest bardziej równomiernie rozłożone dzięki czemu ryzyko niejednorodności zagęszczenia jest mniejsze [69].



Rys. 3. Schemat metody prasowania jednoosiowego

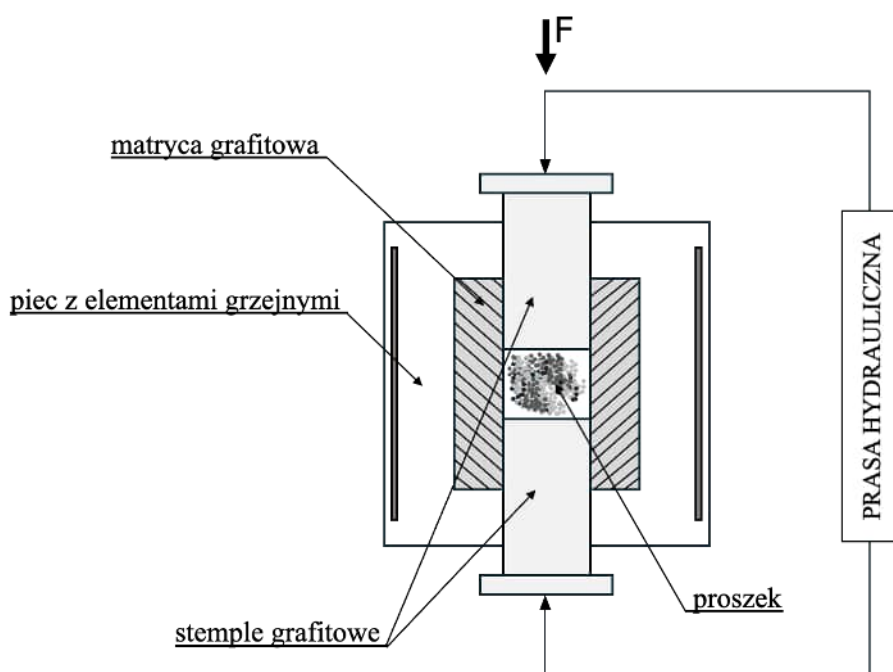
Występowanie rozkładów gęstości w prasowanym proszku jest związane z obecnością tarcia między stemplem, przemieszczającymi się cząstkami proszku oraz ściankami matrycy. Tarcie to można podzielić na wewnętrzne, występujące między cząstkami proszku i uzależnione od ich wielkości i stopnia rozwinięcia powierzchni oraz zewnętrzne, które występuje między proszkiem, a ścianami formy. Tarcie przyczynia się do zmniejszenia efektywnego ciśnienia prasowania i niejednorodnego zagęszczenia wypraski. Wprowadzenie środków poślizgowych do prasowanych proszków na etapie ich granulacji pozwala ograniczyć wpływ tarcia wewnętrznego na proces. W celu zniwelowania wpływu tarcia zewnętrznego natomiast stosuje się matryce wykonane z materiałów o wysokiej twardości i duży nacisk kładzie się na gładkość ich powierzchni wewnętrznej mającej bezpośredni kontakt z prasowanym proszkiem. Ciśnienie prasowania dobiera się w taki sposób, aby wypraska po usunięciu jej z matrycy miała wytrzymałość wystarczającą, żeby nie ulec zniszczeniu podczas procesu technologicznego [68,69].

Metoda prasowania jednoosiowego jest metodą umożliwiającą wytworzenie wyrobów o wysokim zagęszczeniu przy jednoczesnym niskim nakładzie finansowym. Charakteryzuje ją duża wydajność i możliwość automatyzacji procesu. Wyroby uzyskiwane tą metodą wykazują dużą dokładność i powtarzalność wymiarową. Umożliwia ona jednak formowanie wyrobów o ograniczonej powierzchni i geometrii, które mogą charakteryzować się obecnością objęściowego rozkładu gęstości. Ze względu na konieczność stosowania materiałów

o wysokiej twardości i ściśle wymagania względem jakości powierzchni wewnętrznej koszt wytworzenia matrycy przeznaczonej do prasowania jest wysoki [68].

1.1.2.3. Prasowanie na gorąco

Prasowanie na gorąco (ang. *Hot Pressing*, HP) stanowi modyfikację klasycznego procesu prasowania jednoosiowego. W tej metodzie proces prasowania prowadzony jest w wysokich temperaturach. Na Rys. 4. przedstawiono schematyczną budowę urządzenia do prasowania na gorąco. Układ prasowania (matryca i stemple) budową jest zbliżony do tego wykorzystywanego w klasycznym procesie prasowania na sucho. Jest on jednak umieszczony w piecu wysokotemperaturowym stanowiącym zewnętrzne źródło ciepła [14]. Matryca wykonana z materiału przewodzącego, najczęściej grafitu, jest nagrzewana pośrednio poprzez promieniowanie cieplne pochodzące od pieca przekazując temperaturę do wnętrza i nagrzewając obecny tam proszek. Materiał grzany jest w tej metodzie poprzez promieniowanie cieplne elementu grzejnego oraz konwekcję, która jest uzależniona od położenia grafitowej matrycy z proszkiem względem elementu grzejnego [79].



Rys. 4. Schemat metody prasowania na gorąco

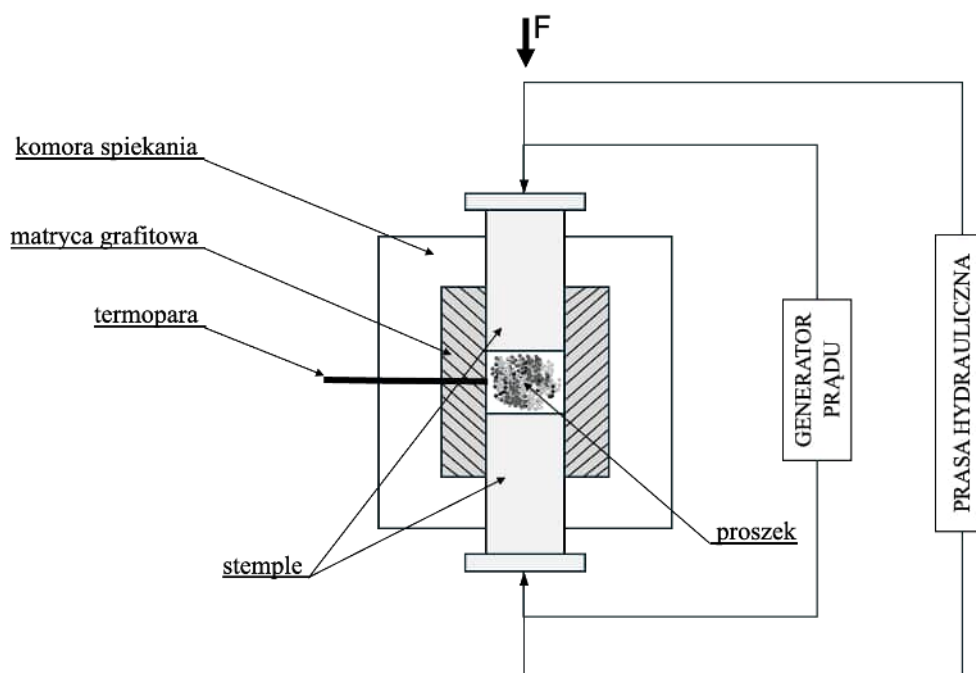
Połączenie jednoczesnego działania wysokiej temperatury i ciśnienia umożliwia wytwarzanie materiałów ceramicznych i kompozytów o osnowie ceramicznej charakteryzujących się wysoką gęstością. Metoda jest z powodzeniem wykorzystywana do

wytwarzania materiałów trudnosiekalnych o dominujących wiązaniach kowalencyjnych w strukturze. Podobnie jak w przypadku klasycznego prasowania jednoosiowego geometria formowanych tą metodą wyrobów ograniczona jest do prostych, litych kształtów. W przemyśle stosowana jest przy produkcji elementów przeznaczonych na narzędzia tnące, rezystory, pancerze ceramiczne, czy komponenty silników, które wymagają małego rozmiaru ziarna przy jednoczesnym zachowaniu dużej gęstości i małej ilości defektów [14].

Głównymi zaletami prasowania na gorąco jest możliwość eliminacji porowatości powstającej w wyniku niejednorodnego wymieszania proszków przed formowaniem. Połączenie wysokiej temperatury oraz ciśnienia przyczynia się do przewyciężenia oporów tarcia między cząsteczkami proszku. W efekcie w próbkach o niejednorodnym rozmieszczeniu cząstek proszku następuje rozpad aglomeratów tworzonych przez te cząstki, co umożliwia ich większe upakowanie w objętości próbki. Jednocześnie ograniczenie proszku poddawanego działaniu ciśnienia przez ściany matrycy prowadzi do generacji naprężeń na styku między próbką. W wyniku zjawisk zachodzących pod wpływem tych naprężeń w proszku dochodzi do reorganizacji cząstek w obrębie próbki i eliminacji obecnych w niej defektów. To sprzyja zwiększaniu powierzchni kontaktu między cząstkami proszku i przyspiesza początkową fazę procesu siekania. Dzięki temu w prasowaniu na gorąco możliwe jest obniżenie temperatury siekania, w porównaniu z konwencjonalnym siekaniem swobodnym, bez utraty zagęszczenia. Przy zachowaniu niskiej temperatury w czasie procesu zagęszczania metoda ta daje możliwość ograniczenia intensywnego rozrostu ziarna [14,78].

1.1.2.4. Siekanie iskrowo – plazmowe

Siekanie iskrowo plazmowe (ang. *Spark Plasma Sintering*, SPS) należy do grupy metod siekania aktywowanego polem elektrycznym. W tej grupie metod wykorzystywana jest kombinacja zewnętrznego ciśnienia oraz przepływu prądu oddziałujących jednocześnie na próbkę proszkową podczas jej formowania i siekania. Zgodnie ze schematem widocznym na Rys. 5. w metodzie tej materiał wyjściowy w postaci proszku zasypywany jest do grafitowej matrycy i poddawany działaniu ciśnienia oddziałującego z materiałem poprzez grafitowe stemple. Niskonapięciowe impulsy prądowe generowane są przez źródło prądu stałego. Sterowanie procesem odbywa się przy pomocy zmiany napięcia i natężenia przepływającego prądu. Zastosowanie przepływu prądu w procesie siekania umożliwia uzyskanie wyższych prędkości grzania oraz krótszych czasów siekania w porównaniu do konwencjonalnego procesu siekania, czy też prasowania na gorąco [80].



Rys. 5. Schemat metody spiekanie iskrowo-plazmowego

Mechanizm spiekania metodą SPS bazuje na przepływie impulsów prądowych przez przewodzącą matrycę grafitową oraz w odpowiednich warunkach przez próbkę. W wyniku przepływu prądu przez próbkę w przestrzeniach między cząstkami spiekane go proszku pojawiają się wyładowania iskrowe o wysokiej energii. Obecność wyładowań iskrowych w przestrzeniach między cząstkami oraz w punktach ich styku prowadzi do eliminacji zaadsorbowanych na ich powierzchni zanieczyszczeń w postaci gazów lub tlenków. Wyładowaniom towarzyszą lokalne wzrosty temperatury i topienie się powierzchni cząstek w punktach ich styku. Razem z działającym na cząstki ciśnieniem przyczynia się to do zwiększenia ilości aktywnych kontaktów między cząstkami proszku i powstawania między nimi szyjek. Daje to możliwość redukcji temperatury i czasu spiekania [79].

Duże znaczenie w tej metodzie spiekania odgrywa przewodność spiekane go proszku, która ma wpływ na jednorodność rozkładu gęstości prądu i temperatury w materiale w czasie procesu. Jeżeli spiekany materiał jest przewodzący impulsy prądu stałego przepływające przez wypraskę sprawiają, że w cząstkach proszku generowane jest ciepło Joule'a, ze względu na mającą miejsce zamianę energii elektrycznej w energię wewnętrzną. W materiałach o wysokiej rezystancji wydzielanie ciepła Joule'a w wyniku przepływu prądu ma miejsce tylko w układzie elementów grafitowych. Te nagrzewając się zachowują się jak element grzewczy otaczający spiekany materiał. Prąd przepływający przez ceramikę o wysokiej rezystancji jest niewystarczający do zainicjowania nagrzewania cząstek proszku od wewnątrz. Konsolidacja rozpoczyna się zanim przepływ prądu związany ze wzrostem temperatury układu mógłby mieć

miejsce. W związku z powyższym w przypadku ceramiki o wysokiej rezystancji przepływ impulsów prądowych przez materiał w metodzie SPS nie odgrywa znaczącej roli w aktywacji mechanizmów spiekania [81].

Można wyróżnić cztery główne czynniki mające wpływ na proces zagęszczania podczas spiekania materiałów metodą SPS [78,82]:

- wykorzystanie szybkiego tempa grzania i chłodzenia,
- szybki transfer ciepła do próbki, ze względu na fakt, że matryca pełni rolę elementu grzejnego, dzięki temu energia termiczna potrzebna do zagęszczenia jest transmitowana do spiekane go materiału z dużą efektywności ą
- możliwość zastosowania podczas procesu ciśnienia większego niż stosowane w prasowaniu na gor ąco, co daje możliwość efektywnego usunięcia porowatości oraz zwiększa intensywność zjawisk dyfuzyjnych
- wykorzystanie impulsowego prądu stałego do grzania próbki i poddanie jej działaniu pulsacyjnego pola elektrycznego podczas spiekania – przepływający prąd przyczynia się do oczyszczenia powierzchni cz ąstek proszków z tlenków, aktywując ich powierzchnię i zwiększając szybkość dyfuzji po ich granicach. W połączeniu z przepływem impulsów prądowych przez materiał sprzyja to transportowi masy i ułatwia w konsekwencji proces zagęszczania. Zastosowanie pulsacyjnego prądu stałego skutkuje bardziej homogeniczną dystrybucją temperatury w próbce.

Możliwość obniżenia temperatury procesu w połączeniu z jego krótkim czasem trwania, umożliwiają zaostrzon ą kontrolę nad rozrostem ziarna i mikrostruktura wytwarzanego materiału [78].

Metoda SPS umożliwia zagęszczanie i spiekanie z powodzeniem zarówno materiałów o dobrej przewodności, jak i nieprzewodzących. To sprawia, że posiada ona duże możliwości aplikacyjne w różnych gałęziach przemysłu. Może być, oprócz procesów formowania i spiekania, wykorzystywana również do łączenia dyfuzyjnego w stanie stałym oraz modyfikacji warstw powierzchniowych materiałów [79].

Istnieje wiele podobieństw między metod ą prasowania na gor ąco (HP), a spiekania iskrowo-plazmowego (SPS) m.in.: wykorzystanie proszku lub mieszaniny proszków jako materiału wejściowego w procesie, czy zastosowanie ciśnienia jednoosiowego działającego na materiał w czasie spiekania, metody te jednak są pod wieloma względami różne [78].

Jedną z głównych różnic jest sposób grzania, w przypadku metody prasowania na gor ąco materiał grzany jest pośrednio poprzez transfer ciepła między elementem grzejnym,

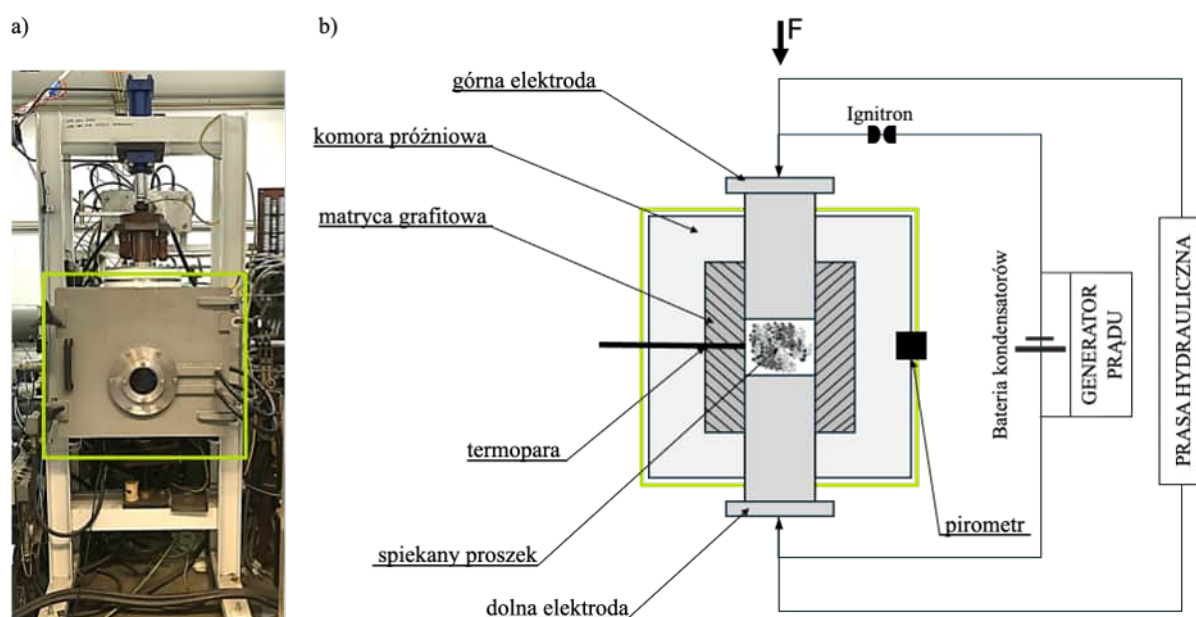
a przewodzącą matrycą. Szybkość grzania jest niska, a sam proces może trwać kilka godzin. Charakteryzuje go też mniej efektywny transfer ciepła do spiekane go materiału i trudność w precyzyjnym sterowaniu temperaturą procesu w czasie rzeczywistym [78]. Natomiast w SPS grzanie ma charakter bezpośredni, przewodząca matryca oraz stemple pełnią rolę elementu grzejnego, który otacza próbkę i ma z nią bezpośredni kontakt. Dodatkowo, jeżeli próbka jest przewodząca, oprócz działającego na nią ciepła od matrycy może być ona grzana wewnętrznie w wyniku zjawisk zachodzących w przestrzeniach między cząstkami pod wpływem przepływu prądu. Dzięki temu zarówno szybkość grzania, jak i czas trwania procesu są znacząco krótsze. Regulacja temperatury odbywa się tutaj poprzez zmianę natężenia i napięcia, co daje większe możliwości sterowania tym parametrem w czasie rzeczywistym. Tak efektywny sposób regulacji temperatury pozwala uniknąć lokalnego przegrzania spiekane go materiału i towarzyszącego mu rozrostu ziarna [79].

1.1.2.5. Spiekanie impulsowo – plazmowe

Metoda spiekania impulsowo – plazmowe (ang. *Pulse Plasma Sintering*, PPS) jest jedną z metod zaliczanych do grona metod spiekania wspomaganego polem elektrycznym. Powstała w wyniku modyfikacji bardziej znanej i rozpowszechnionej metody spiekania iskrowo – plazmowe SPS. Podobnie, jak w przypadku SPS jej mechanizm opiera się na wykorzystaniu działania impulsów prądowych i ciśnienia na próbkę proszkową w procesie jej jednoczesnego formowania i spiekania [74].

Na Rys. 6. przedstawiono schematyczną budowę urządzenia PPS. Spiekany proszek umieszczany jest w matrycy grafitowej zlokalizowanej między dwoma grafitowymi stemplami. Stemple pełnią w układzie jednocześnie rolę elektrod. Źródło prądu w metodzie PPS stanowią baterie kondensatorów o pojemności ok. 200 μF , których rozładowywanie generuje okresowe impulsy prądowe mające charakter oscylacyjny, zbliżony do tego w innych metodach prądowych. Podobnie jak spiekanie iskrowo-plazmowe (SPS) spiekanie impulsowo-plazmowe (PPS) daje możliwość formowania zarówno materiałów przewodzących, jak i nieprzewodzących. W obu przypadkach uzyskane kształtki charakteryzują się wysokim zagęszczeniem, przekraczającym 99%. Prąd przepływając przez przewodzącą matrycę oraz stemple prowadzi do zwiększenia temperatury cząstek proszku. Grzanie ma charakter bezpośredni, ze względu na kontakt proszku i matrycy będącej źródłem ciepła. Działające jednocześnie na proszek ciśnienie zwiększa ilość kontaktów między cząstkami w początkowej fazie spiekania, co sprzyja powstawaniu szyjek i zachodzącym podczas spiekania procesom

dyfuzyjnym. Jeżeli spiekany materiał ma dodatkowo charakter przewodzący przepływ prądu będzie prowadził do przyspieszenia kinetyki procesów dyfuzyjnych w próbce. Częstki proszku w wyniku działania ciepła Joule'a powstającego poprzez zamianę energii elektrycznej na energię wewnętrzną będą wtedy ogrzewane również od wewnątrz, co zwiększa efektywność etapu wstępnego procesu spiekania i tworzenia się aktywnych kontaktów między cząstkami proszku [74].



Rys. 6. Urządzenie do spiekania impulsowo-plazmowego (a) i jego schematyczna budowa (b)

Główną różnicą między formowaniem PPS i SPS jest natężenie oraz napięcie przepływających przez materiał impulsów prądowych. Metoda spiekania impulsowo-plazmowego jest zaliczana do metod wysokonapięciowych, w przeciwieństwie do niskonapięciowego spiekania iskrowo-plazmowego [74]. Charakteryzują ją również większe wartości natężenia generowanych impulsów prądowych [83]. Czas trwania pulsu jest zaś znacznie krótszy niż interwał pomiędzy kolejnymi impulsami. Zmierzona w układzie temperatura jest niższa niż ta, na której oddziaływanie wystawione są cząstki spiekane proszku.

1.1.2.6. Podsumowanie

Tabela 1. zawiera podsumowanie wybranych informacji dotyczących każdej z opisanych metod wytwarzania wykorzystywanych w procesie formowania kompozytów na osnowie ceramicznej. Parametry procesu we wszystkich tych metodach różnią się w zależności od materiału, który poddawany jest formowaniu. Z tego względu analizując zakres stosowanych

temperatur czy szybkości grzania skupiono się na właściwościach dotyczących ceramiki Al_2O_3 oraz kompozytów na jej osnowie.

Spiekanie swobodne to najprostsza, powszechnie stosowana metoda spiekania materiałów na osnowie ceramicznej. Daje możliwość spiekania dużych ilości w jednym procesie, co umożliwia wykorzystanie jej do produkcji wielkoskalowej. Jednocześnie proces spiekania w tej metodzie ma charakter długotrwały. Długi czas spiekania zwiększa ryzyko rozrostu ziarna w materiale i w konsekwencji pogorszenie jego właściwości. Proces grzania bazujący na promieniowaniu cieplnym sprawia, że stosowane szybkości grzania i spiekania w tej metodzie są niskie. Jednocześnie taki sposób doprowadzania ciepła do spiekanej próbki utrudnia precyzyjne sterowanie tym parametrem w czasie procesu spiekania. Spiekanie swobodne wymaga zastosowanie wcześniejszego formowania próbek. Brak ciśnienia obecnego w czasie procesu spiekania sprawia, że zagęszczenie próbek jest mniejsze niż w przypadku metod ciśnieniowych. W dużej mierze zależy też od zastosowanej wcześniej metody formowania. Prasowanie jednoosiowe, jako metoda formowania, umożliwia uzyskanie wyprasek o dobrym zagęszczeniu w stanie surowym. Jednocześnie jednak mocno ogranicza kształt formowanych wyrobów do prostych form, uzależnionych od geometrii stosowanej matrycy. Głównym zagrożeniem w tej metodzie jest obecność tarcia między cząstkami proszku, a matrycą, jak również wzajemnie między cząstkami. Może to prowadzić do nierównomiernego zagęszczenia formowanych próbek. Z tego względu metoda wymaga wcześniejszego zastosowania dodatków poślizgowych, które mają za zadanie zniwelowanie wpływu tarcia na zagęszczenie.

Prasowanie na gorąco to metoda jednoczesnego formowania i spiekania. W metodzie tej próbki są formowane przy pomocy działającego na nie jednoosiowego ciśnienia, a cały proces ma miejsce w wysokiej temperaturze, dzięki czemu jednocześnie do formowania zachodzi proces spiekania proszku. Grzanie proszku odbywa się poprzez promieniowanie cieplne elementów grzejnych, które nagrzewa grafitową matrycę i stemple, a ta następnie przekazuje ciepło do spiekanej próbki. Zastosowanie ciśnienia w procesie poprawia zagęszczenie końcowych próbek. Dzięki niemu wysokie wartości zagęszczenia osiągane są w materiale w niższych temperaturach, w porównaniu z konwencjonalnym procesem formowania i spiekania, co umożliwia obniżenie temperatury spiekania i ograniczenie rozrostu ziarna. Poprzez eliminację porowatości, która jest kolejnym efektem zastosowania ciśnienia w czasie spiekania, poprawie ulegają również właściwości mechaniczne uzyskiwanych finalnie materiałów. Podobnie jak w przypadku prasowania jednoosiowego kształt możliwych do wytworzenia tą metodą próbek jest ograniczony do prostych geometrii, które definiuje matryca. Sam proces trwa zdecydowanie krócej niż w przypadku swobodnego spiekania, gdyż nie

wymaga wcześniejszego przeprowadzenia formowania, a działające na proszek ciśnienie przyspiesza zachodzenie zjawisk kinetycznych w materiale. Metoda jest jednak bardziej skomplikowana, co wiąże się z wyższymi kosztami oprzyrządowania. Jednocześnie ograniczenia wynikające z geometrii matrycy sprawiają, że ma mniejsze możliwości produkcji seryjnej niż ma to miejsce w klasycznym procesie spiekania.

Zarówno spiekanie iskrowo – plazmowe, jak i spiekanie impulsowo – plazmowe należą do metod wykorzystujących działanie pola elektrycznego w procesie spiekania materiałów. Podobnie jak prasowanie na gorąco obie metody stanowią połączenie jednoczesnego formowania i spiekania. Kształt wytwarzanych materiałów również w przypadku tych metod jest uzależniony od geometrii matrycy. Główną różnicą jest sposób grzania proszku w czasie spiekania. Zarówno SPS, jak i PPS wykorzystują działanie impulsów prądu stałego, których przepływ przez przewodzącą matrycę powoduje zamianę energii elektrycznej na wewnętrzną i wydzielanie ciepła Joule’a. W przypadku spiekania materiałów przewodzących to samo zjawisko ma miejsce wewnątrz spiekane go materiału, co sprawia, że oprócz grzania zewnętrznego materiał jest nagrzewany od wewnątrz, co zwiększa intensywność spiekania. Ceramika jednak nie przewodzi prądu, w związku z czym nie przepływa on podczas jej spiekania przez próbkę. Z tego względu proces grzania ma charakter pośredni, ciepło Joule’a wydzielane jest w wyniku przepływu prądu w matrycy oraz stemplach i to one pełnią rolę elementów grzejnych, które przekazują energię cieplną do proszku. Taki sposób grzania wymaga precyzyjnej kontroli parametrów, aby uniknąć gradientów temperatury. Metody prądowe dają możliwość zastosowania bardzo dużych prędkości grzania i chłodzenia, większych niż w przypadku prasowania na gorąco. Ceramika jednak charakteryzuje się mniejszą niż metale przewodnością cieplną. Z tego względu w przypadku spiekania materiałów na jej podstawie dystrybucja ciepła do wnętrza próbki jest mniejsza. To sprawia, że taki proces może wymagać zastosowania wolniejszych czasów nagrzewania, aby zapewnić jednorodny rozkład temperatury. Z kolei obecność ciśnienia, podobnie jak w przypadku prasowania na gorąco, w materiałach ceramicznych głównie przyczynia się do eliminacji porów oraz ułatwienia reorganizacji cząstek proszku, co sprzyja zagęszczeniu. Choć spiekanie iskrowo – plazmowe (SPS) i spiekanie impulsowo – plazmowe (PPS) opierają swoją zasadę działania o te same zależności PPS jest metodą mniej rozpowszechnioną i charakteryzuje się większymi wartościami napięcia oraz impulsów prądowych niż ma to miejsce w przypadku klasycznych procesów SPS [83]. Jednocześnie obie metody dają możliwość spiekania materiałów trudnospiekalnych, a ze względu na większą intensywność procesu, obniżenie jego temperatury i czasu trwania, co sprzyja ograniczeniu rozrostu ziarna.

Tabela 1. Podsumowanie podstawowych parametrów wybranych metod formowania kompozytów ceramika-metal na osnowie Al_2O_3

Metoda	Prasowanie jednoosiowe ze spiekaniem swobodnym [84]	Prasowanie na gorąco (HP) [78]	Spiekanie iskrowo – plazmowe (SPS) [74,78,82,85]	Spiekanie impulsowo – plazmowe (PPS) [74]
Charakter procesu	Spiekanie wymaga wcześniejszego formowania wyrobu; Procesy spiekania i prasowania wykonywane odrębnie	Jednoczesny proces formowania i spiekania		
Czas trwania	Długi (kilka – kilkanaście godzin)	Długi (kilka godzin)	Krótki (kilka – kilkanaście minut)	Krótki (kilka – kilkanaście minut)
Zakres stosowanych temperatur	1400 - 2000°C	1200 – 1800°C	1000 – 1700°C	1100 - 1500°C
Obecność ciśnienia	brak podczas spiekania	50 – 100 MPa	50 – 100 MPa	50 – 100 MPa
Szybkość grzania	1 – 10°C/min	10 - 20°C/min	do 1000°C/min (zazwyczaj 200-300°C/min)	do 1000°C/min
Sposób grzania	Promieniowanie cieplne elementów grzejnych		Ciepło Joule’a w matrycy i stemplach	
Uzyskiwane zagęszczenie	85 – 90%	90 – 99%	95 – 99%	97 – 99%
Defekty	Zależne od zastosowanej metody formowania	Małe	Minimalne	Minimalne
Warunki spiekania	Możliwość zastosowania atmosfery	Atmosfera redukująca lub gazu obojętnego	Próżnia / możliwość zastosowanie atmosfery	Próżnia

2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości wytworzenia kompozytów trójskładnikowych z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ (gdzie Me to Ni lub Cr) o wysokim zagęszczeniu oraz scharakteryzowanie mechanizmów oddziaływania dodatkowego składnika metalicznego na strukturę i wybrane właściwości fizyczne i mechaniczne kompozytu w powiązaniu z zastosowanym procesem wytwarzania. Jako dodatkowy komponent metaliczny wybrano dwa metale – nikiel, tworzący z miedzią roztwór stały ciągły oraz chrom, charakteryzujący się ograniczoną rozpuszczalnością w miedzi.

W toku realizacji pracy postawiono następującą tezę:

- Wprowadzenie drugiego komponentu metalicznego wraz z odpowiednio dobranym rodzajem i przebiegiem procesu technologicznego umożliwi wytworzenie kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ o wysokim zagęszczeniu, strukturze zapewniającej lepsze właściwości użytkowe (odporność na pękanie) i technologiczne (ograniczenie ubytku miedzi w trakcie procesu wytwarzania)

Zakres pracy obejmował:

- charakterystykę materiałów wyjściowych stosowanych w procesie wytwarzania kompozytów;
- charakterystykę mieszanek proszkowych stanowiących etap pośredni w procesie wytwarzania kompozytów;
- wytworzenie próbek kompozytowych z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o różnej zawartości fazy metalicznej (2,5% obj. oraz 10% obj.) w drodze formowania dwiema metodami – prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz spiekania impulsowo – plazmowego (ang. *Pulse Plasma Sintering*, PPS);
- wytworzenie próbek kompozytowych z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ o różnej zawartości fazy metalicznej (2,5% obj. oraz 10% obj.) w drodze formowania dwiema metodami – prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz spiekania impulsowo – plazmowego (ang. *Pulse Plasma Sintering*, PPS) z wykorzystaniem w fazie metalicznej dwóch różnych metali jako dodatkowego komponentu – niklu oraz chromu;
- charakterystyka uzyskanych próbek kompozytowych na osnowie Al_2O_3 obejmująca analizę fazową, wyznaczenie podstawowych właściwości fizycznych oraz mechanicznych, opis mikrostruktury.

3. Część doświadczalna

Część doświadczalna niniejszej rozprawy obejmowała szeroką charakterystykę procesu wytwarzania kompozytów ceramika-metal na osnowie Al_2O_3 z miedzią jako wiodącym komponentem metalicznym. Podczas jej realizacji przeanalizowano proces wytwarzania próbek dwiema metodami – połączeniem prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz metodą spiekania impulsowo – plazmowego – od materiału wyjściowego w postaci proszków do uzyskania litego spieku jako materiału końcowego. Wyodrębniono w tym celu trzy kluczowe etapy pośrednie procesu związane z postacią w jakiej znajduje się w czasie ich trwania materiał: I - proszki wyjściowe, II - mieszaniny proszków oraz III - lite próbki. Przebieg procesu wytwarzania w każdym z wyodrębnionych etapów miał wpływ na uzyskiwane przez materiał końcowy właściwości.

W skład części doświadczalnej wchodzi trzy główne rozdziały: zastosowane metody badawcze, metodyka prac badawczych oraz wyniki badań wraz z analizą. Opis zastosowanych metod badawczych miał na celu scharakteryzowanie wszystkich metod badawczych wykorzystanych w pracy na każdym z etapów wytwarzania i analizy właściwości kompozytów na osnowie Al_2O_3 . Metodyka prac badawczych obejmowała informacje dotyczące zastosowanych w pracy metod wytwarzania kompozytów wraz z przyjętymi dla nich parametrami procesu. Ponadto zawarto w niej szczegółową charakterystykę rodzaju wytwarzanych materiałów pod kątem zawartości fazy metalicznej oraz rodzaju zastosowanych w niej komponentów. Rozdział poświęcony wynikom badań i ich analizie został podzielony na mniejsze podrozdziały charakteryzujące osobno trzy kluczowe etapy procesu wytwarzania wymienione powyżej. Obejmuje on więc charakterystykę proszkowych materiałów wyjściowych, opis właściwości przygotowanych z nich mieszanek proszkowych oraz analizę wybranych właściwości wytworzonych próbek kompozytowych.

Duży nacisk w części doświadczalnej położono na ustalenie korelacji między zastosowanymi materiałami, rodzajem i parametrami procesu wytwarzania, a uzyskiwanymi właściwościami gotowego kompozytu. Celem przyjętej metodyki badawczej i analizy uzyskiwanych wyników było umożliwienie realizacji zdefiniowanego w niniejszej rozprawie celu badawczego oraz weryfikacja postawionej w niej tezy.

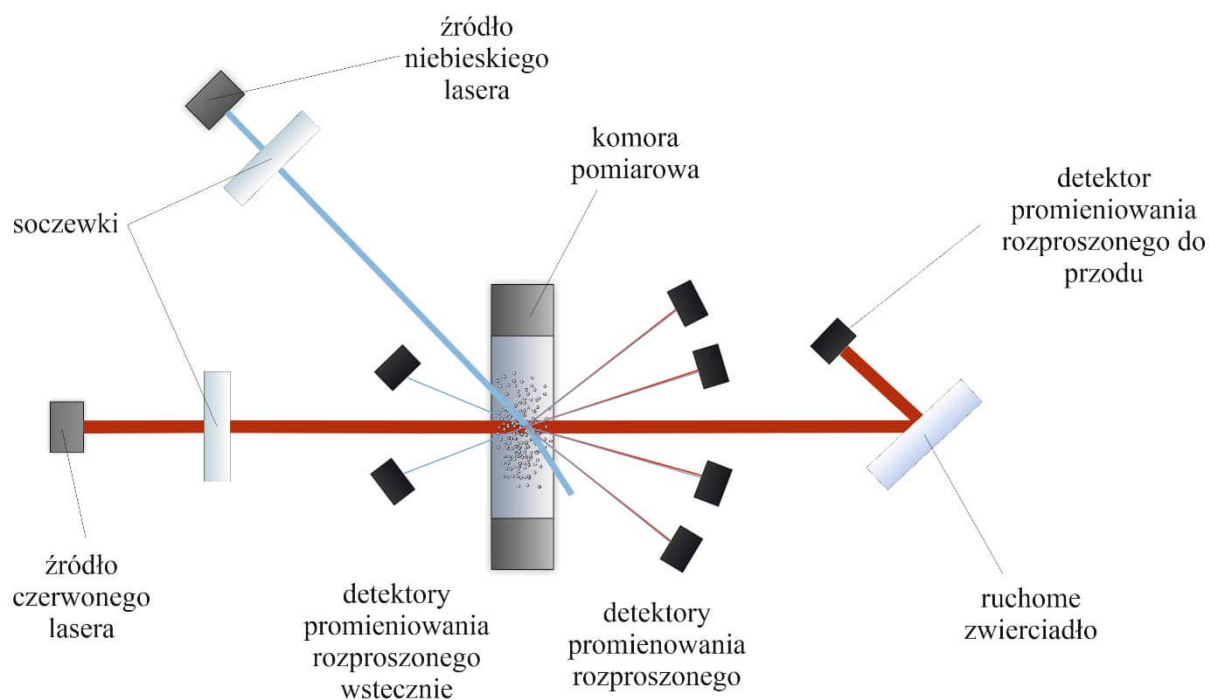
3.1. Zastosowane metody badawcze

W toku realizacji niniejszej rozprawy wykorzystano szeroką gamę metod badawczych. Dobór metodyki przeprowadzono w taki sposób, aby określić niezbędne właściwości materiału na każdym z etapów procesu wytwarzania. Przeprowadzono pełną charakterystykę zastosowanych proszków wyjściowych pod kątem ich gęstości rzeczywistej, średniej wielkości cząstek, morfologii oraz powierzchni właściwej. Określono również ich skład fazowy. Następnie przeanalizowano przygotowane mieszaniny proszków, przeznaczone do wykorzystania w dalszych etapach formowania oboma przyjętymi metodami (prasowanie ze spiekaniem swobodnym i PPS). Określono ich gęstość rzeczywistą oraz przeanalizowano je pod kątem składu fazowego, aby wykluczyć możliwość powstawania nowych faz w czasie procesu mieszania proszków. Ich powstawanie mogłoby zaburzać proces spiekania i wpływać na właściwości końcowe materiału. Ze względu na obecność w czasie procesu spiekania fazy ciekłej mieszaniny proszków poddano testowemu spiekaniu w celu określenia możliwych reakcji zachodzących pomiędzy komponentami. Wykonano na nich również analizę termogravimetryczną, która pomogła ustalić możliwe zjawiska zachodzących w materiale podczas jego nagrzewania. Jako że zwilżalność między metalami, a ceramiczną osnową jest jednym z kluczowych parametrów wpływających na spójność kompozytu w pracy zmierzono kąt zwilżania pomiędzy podłożem Al_2O_3 , a stopami CuNi oraz CuCr. Miało to na celu określenie jak drugi komponent metaliczny może wpływać na ten parametr biorąc pod uwagę, że czysta miedź nie zwilża tlenku glinu.

Analiza spieków wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie, jak i tych formowanych metodą spiekania impulsowo – plazmowego została przeprowadzona w identyczny sposób. Obejmowała analizę makroskopową kształtek, wyznaczenie ich podstawowych właściwości fizycznych, jak i określenie ich składu fazowego. Powierzchnie próbek poddano obserwacjom mikroskopowym w celu określenia sposobu rozmieszczenia fazy metalicznej w osnowie oraz scharakteryzowania mikrostruktury. Wyznaczono dla nich również wybrane właściwości mechaniczne takie jak twardość, odporność na kruche pękanie czy wytrzymałość w warunkach monotonicznego ściskania. Na podstawie obserwacji przełomów określono charakter połączeń między komponentami. Połączenie obserwacji przełomów z analizą obrazu umożliwiło określenie zmian wielkości cząstek Al_2O_3 w kompozytach i powiązanie ich z metodą formowania, parametrami procesu i kompozycją fazy metalicznej.

3.1.1. Laserowy pomiar wielkości cząstek

Zasada działania laserowego pomiaru wielkości cząstek (ang. *Laser Particle Size Distribution, LPSD*) opiera się na zjawisku dyfrakcji światła na cząstkach proszku. Na Rys. 7. przedstawiono schematycznie zasadę działania urządzenia pomiarowego. W czasie pomiaru wiązka promieniowania generowana przez laser przeświecła celę pomiarową ulega dyfrakcji na cząstkach proszku, proporcjonalnie do ich wielkości. Rozkład objętościowy wielkości populacji cząstek, na które pada światło lasera, wyrażany jest jako intensywność rozkładu rozproszonego na nich światła. Przy czym małe cząstki załamują wiązkę światła lasera słabo pod dużymi kątami, zaś większe cząstki są źródłem mniejszych kątów odchylenia wiązki światła od osi padania, ale rozpraszają ją z większą intensywnością. Z tego też względu natężenie strumienia światła jest proporcjonalne do ilości poszczególnych frakcji cząstek w badanym materiale. Urządzenie pomiarowe umożliwia rejestrację kąta oraz intensywności rozproszonego światła. W czasie pomiaru cząstki znajdują się w celi pomiarowej tworząc zawiesinę w cieczy transparentnej dla padającej wiązki promieniowania. Jako ciecz dyspergująca najczęściej stosowana jest woda destylowana. W przypadku materiałów z większą skłonnością do sedymentacji stosuje się alkohol etylowy lub izopropylowy. Zjawisko ugięcia wiązki lasera zachodzi na granicy ośrodka stałego (cząstki proszku) i cieczy dyspergującej. W efekcie transformacji zachodzących w układzie optycznym uzyskiwany jest obraz dyfrakcyjny w postaci jasnych oraz ciemnych prążków. Poprzez określenie odległości poszczególnych prążków od osi optycznej oraz ich intensywności możliwa jest identyfikacja wymiarów cząstek. Obecność zróżnicowanych pod względem wielkości cząstek w badanej zawiesinie utrudnia analizę ze względu na nakładające się obrazy dyfrakcyjne. Dotyczy to w głównej mierze skrajnie dużych cząstek, które obniżają dokładność pomiaru cząstek drobnych. Istotny wpływ na rzetelność wyników uzyskiwanych pomiarów mają takie czynniki jak kształt cząstek, ich powierzchnia właściwa i porowatość, ale też zakres zróżnicowania wielkości cząstek proszku znajdujących się w badanej próbce [86].



Rys. 7. Schemat działania urządzenia do laserowego pomiaru wielkości cząstek na podstawie [86]

Przy pomocy laserowej metody pomiaru wielkości cząstek wyznaczono średnie wielkości cząstek proszków wyjściowych (Al_2O_3 , Cu, Ni, Cr) wykorzystanych w procesie formowania próbek kompozytowych. Analizę przeprowadzono na laserowym analizatorze rozkładu wielkości cząstek Horiba LA-950. Pomiary dla proszków tlenku glinu oraz chromu przeprowadzono z zastosowaniem wody demineralizowanej jako medium dyspergującego. W przypadku proszków miedzi i niklu jako medium dyspergujące wykorzystano alkohol etylowy, w celu spowolnienia ich procesu sedymentacji podczas pomiaru.

3.1.2. Pomiar powierzchni właściwej

Powierzchnia właściwa stanowi właściwość ciała stałego definiowaną jako całkowitą powierzchnię materiału na jednostkę jego masy. Parametr ten może być wykorzystywany do określania rodzaju materiału oraz jego właściwości. Ma również ogromne znaczenie w analizie sposobu w jaki powierzchnia ciała stałego oddziałuje z otoczeniem w postaci ciekłej lub gazowej [87]. Jedną z metod wykorzystywanych do określania powierzchni właściwej ciał stałych jest metoda fizycznej adsorpcji gazu, w której wyliczana jest ilość adsorbowanego na powierzchni ciała stałego gazu odpowiadająca warstwie monomolekularnej tego gazu na powierzchni. Na granicy faz ciało stałe – gaz ilość adsorbatu zaadsorbowana na powierzchni z uwzględnieniem nierówności oraz wnętrza porów może być opisana przy pomocy izotermy adsorpcji będącej funkcją ilości adsorbatu w zależności od ciśnienia cząsteczkowego w stałej temperaturze [87]. Izoterma adsorpcji wielowarstwowej Brunauera-Emmeta-Tellera (BET) opisuje model, w którym wyróżniona jest hipotetyczna, ale możliwa do policzenia warstwa monomolekularna zaadsorbowanego gazu [87].

Wielkość całkowitej powierzchni właściwej wyznaczono dla wszystkich zastosowanych w procesie formowania proszków wyjściowych (Al_2O_3 , Cu, Ni, Cr) metodą fizycznej adsorpcji gazu. Pomiary przeprowadzono metodą sorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu z wykorzystaniem analizatora powierzchni właściwej ASAP2020 firmy Micromeritics. Każdą z próbek proszkowych przed pomiarem odgazowano pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 90°C przez 1 godzinę. Następnie zaś przetrzymywano w 300°C w czasie kolejnych 4 godzin. Uzyskane rezultaty aproksymowano izotermą adsorpcji Brunauera-Emmetta-Tellera (BET), na podstawie której wyznaczono całkowitą powierzchnię właściwą badanych proszków.

3.1.3. Wyznaczanie gęstości rzeczywistej metodą piknometryczną

Metoda piknometryczna jest badaniem nieniszczącym i umożliwia określenie gęstości rzeczywistej zarówno proszków, ciał stałych, jak i zawiesin. Urządzenie pomiarowe wykorzystuje metodę wyporu gazu do określenia objętości badanego materiału, poprzez pomiar zmiany ciśnienia gazu stanowiącego medium wypierające w skalibrowanej objętości komory pomiarowej. Gęstość rzeczywista jest wewnętrzną cechą materiału zależną od jego budowy chemicznej oraz struktury krystalicznej. Odpowiada ona dokładnej objętości zajmowanej przez materiał pozbawiony porowatości. Gaz obojętny (najczęściej argon lub hel), wykorzystywany jako medium wypierające podczas pomiaru, może penetrować powierzchnie badanych materiałów, nawet w przypadku obecności bardzo małych porowatości i innych defektów powierzchniowych. Dzięki temu objętość materiału wyznaczona w czasie pomiaru jest maksymalnie zbliżona do rzeczywistej. Na jej podstawie, znając dokładną masę analizowanej próbki, możliwe jest wyznaczenie gęstości rzeczywistej badanego materiału [88].

Procedura pomiaru składa się z dwóch etapów: przedmuchu oraz pomiaru właściwego. Przedmuch ma na celu usunięcie z komory pomiarowej powietrza i pary wodnej. Po oczyszczaniu następuje pomiar właściwy. W czasie jednego cyklu pomiarowego komora pomiarowa napełniania jest gazem obojętnym do wymaganego ciśnienia napełnienia, następnie gaz rozpręża się w komorze rozprężeniowej i rejestrowane jest końcowe ciśnienie w stanie równowagi. Objętość próbki wyliczana jest przez urządzenie zgodnie z równaniem [88]:

$$V_p = V_{sc} - V_{ec} \left(\frac{P_r}{P_f} \right) - 1 \quad (1)$$

gdzie:

V_p – objętość próbki [cm^3],

V_{sc} – objętość skalibrowanej komory pomiarowej [cm^3],

V_{ec} – objętość komory rozprężeniowej [cm^3],

P_r – ciśnienie napełniania [psig],

P_f – ciśnienie końcowe [psig].

Wyznaczenie gęstości rzeczywistej proszków wyjściowych oraz mieszanin proszków przeprowadzono przy pomocy piknometru AccuPyc 1340 firmy Micromeritics z komorą pomiarową o skalibrowanej objętości równej 1 cm^3 . Jako gaz penetrujący zastosowano hel. Wszystkie pomiary przeprowadzono w sekwencji 10 przedmuchów oraz 700 cykli pomiaru właściwego. Ciśnienie napełniania komory pomiarowej było równe 19,5 psig (0,13 MPa).

3.1.4. Analiza termograwimetryczna zintegrowana ze spektrometrią mas

Kompozyty trójskładnikowe na osnowie tlenku glinu z miedzią jako jednym z komponentów metalicznych są grupą materiałów stosunkowo nowych i słabo opisanych w literaturze. Obecność w czasie procesu spiekania miedzi w stanie ciekłym potencjalnie może przyczyniać się do zachodzenia reakcji zarówno między pozostałymi komponentami wchodzącymi w skład fazy metalicznej, jak i materiałem osnowy. Eksperyment miał więc na celu określenie zachowania się mieszanek proszków w warunkach temperaturowych zbliżonych do tych w czasie przeprowadzania analizy termograwimetrycznej oraz późniejszego procesu spiekania.

Metoda analizy termicznej zintegrowanej ze spektrometrią mas stanowi narzędzie umożliwiające określenie fizycznych i chemicznych właściwości materiału, analizę procesu jego termicznej degradacji oraz kontrolę gazowych produktów powstających w wyniku rozkładu [89]. W procesie formowania metodą prasowania jednoosiowego kształtek kompozytowych wykorzystywane są substancje organiczne pełniące rolę spoiwa polimerowego. W czasie procesu spiekania próbek ulegają one rozkładowi termicznemu i usuwane są z materiału w postaci gazów. Charakterystyka wydzielania powstałych produktów gazowych może znacząco wpływać na strukturę materiału po obróbce termicznej, przyczyniając się do naruszenia jej ciągłości oraz powstawania innych niepożądanych defektów strukturalnych. Aby temu zapobiec konieczne jest zdefiniowanie optymalnych warunków prowadzenia procesu spiekania oraz określenie zjawisk, które towarzyszą ogrzewaniu materiału. Efekty analizy przedstawiane są w postaci krzywych w funkcji temperatury. Krzywa zmian masy TG dostarcza informacji o zmianach składu próbki, jej stabilności termicznej oraz parametrach kinetyki reakcji chemicznej. Na jej podstawie generowana jest krzywa różniczkowa DTG, która określa szybkość zmian mierzonego parametru umożliwiając ustalenie temperatur końca i początku reakcji wiążących się ze zmianą masy [90]. Krzywa różnicowej analizy termicznej DTA dostarcza zaś informacji o charakterze zachodzącej reakcji [91]. Pomiar sprzężony jest ze spektrometrią masową. Częsteczki gazu z analizatora TGA w komorze jonizacyjnej spektrometru są bombardowane elektronami o znanej energii i ulegają jonizacji tworząc jony cząsteczkowe oraz fragmentacyjne. W spektrometrii masowej jony są charakteryzowane poprzez stosunek ich masy (m) oraz posiadanego ładunku (z). Powstałe w wyniku jonizacji jony są następnie rozdzielane przy pomocy filtra masowego dzięki któremu do detektora docierają wyłącznie jony o konkretnym stosunku masy do ładunku (m/z) i możliwy jest pomiar ich intensywności.

Pomiary przeprowadzono na uformowanych metodą prasowania jednoosiowego surowych próbkach kompozytowych z układu dwuskładnikowego $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz trójskładnikowego $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$, dla obu zawartości fazy metalicznej równych odpowiednio 2,5% obj. i 10% obj. Analizę przeprowadzono na urządzeniu Netzsch STA 449C zintegrowanym ze spektrometrem mas Netzsch QMS 403C. Próbki umieszczone były w tyglach korundowych w atmosferze obojętnej, jako próbkę odniesienia wykorzystano Al_2O_3 Marthoxide. Grzanie prowadzono z szybkością $5^\circ\text{C}/\text{min}$ do 1400°C . Spektrometr w czasie pomiaru rejestrował wartości stosunku masy do ładunku zjonizowanych cząstek (m/z) oraz ich intensywność w czasie w zakresie mas 10-300.

3.1.5. Pomiary kąta zwilżania

Pomiary kąta zwilżania dostarczają informacji o możliwych interakcjach między komponentami w kompozycie. Dobra zwilżalność zapewnia lepsze połączenie międzyfazowe, co wpływa na właściwości uzyskiwanego w procesie formowania materiału [45].

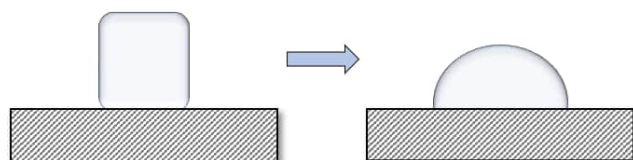
Pomiary wartości kąta zwilżania między fazą metaliczną, a ceramiką Al_2O_3 wykonano dla następujących próbek:

- a) stop CuNi zawierający 80% obj. Cu i 20% obj. Ni,
- b) stop CuCr zawierający 95% obj. Cu i 5% obj. Cr.

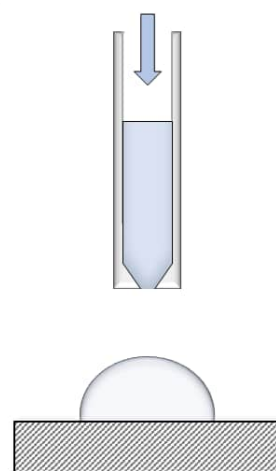
Powierzchnia próbek bezpośrednio przed pomiarem została mechanicznie oczyszczona z ewentualnych tlenków i innych zanieczyszczeń. Jako podłoża zastosowano cylindryczne kształtki wykonane z Al_2O_3 , które zostały uprzednio wypolerowane.

Badanie przeprowadzono metodą kropli leżącej. W metodzie tej mały fragment materiału w formie stałej umieszcza się na podłożu i ogrzewa powyżej temperatury topnienia. Następnie próbkę wytrzymuje się określony czas w temperaturze eksperymentu, po czym układ poddaje chłodzeniu [45]. W przypadku materiałów tworzących na powierzchni film tlenkowy mogący utrudniać pomiar stosuje się modyfikację klasycznej metody pomiaru. Modyfikacja polega na umieszczeniu stopionego metalu/stopu metalu w chemicznie obojętnej kapilarze, a następnie wyciśnięciu z niej kropli bezpośrednio na nagrzane podłoże [45]. Schematy obydwu metod przedstawiono na Rys. 8.

a)



b)



Rys. 8. Schemat pomiaru kąta zwilżania metodą kropli leżącej: a) metoda klasyczna, b) metoda wyciskanej kropli

W niniejszej pracy pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem aparatury do badań wysokotemperaturowych ciekłych metali i stopów. W komorze pomiarowej wraz ze

znajdującymi się w niej próbkami, zastosowano warunki wysokiej próżni ($p = 10^{-6}$ mbar). Następnie wprowadzono do niej gaz obojętny (Ar) i rozpoczęto proces grzania. Układ nagrzewano z szybkością $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do temperatury powyżej 1200°C aż do momentu całkowitego przetopienia stopu i uzyskania kropli ciekłego metalu. Czas przetrzymania ciekłej kropli stopu na podłożu Al_2O_3 wynosił 10 min. Następnie układ schładzano do temperatury otoczenia z szybkością $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$. W trakcie badania rejestrowano obraz kropli na podłożu przy pomocy kamery cyfrowej z prędkością 100 klatek na sekundę. Rejestrację prowadzono w celu oceny zmian kąta zwilżania (θ) w funkcji czasu oddziaływania. Uzyskane w ten sposób obrazy poddano obróbce komputerowej w celu obliczenia kąta zwilżania z wykorzystaniem oprogramowania ASTRA, opracowanego przez CNR-Istituto per l'Energetica e le Interfasi – U.T. di Genova, Włochy.

3.1.6. Oznaczanie podstawowych właściwości fizycznych metodą Archimiedesa

Do wyznaczenia podstawowych właściwości fizycznych wytworzonych spieków wykorzystano metodę Archimiedesa. Pomiary przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN ISO 18754:2022-10 [92]. W celu wyznaczenia poszczególnych parametrów oznaczono masę próbek w stanie wyjściowym w powietrzu, po czym nasączono je cieczą immersyjną i ponownie oznaczono ich masę w powietrzu oraz w wodzie. Jako ciecz immersyjną zastosowano wodę demineralizowaną. Na podstawie wykonanych pomiarów określono dla próbek każdej z wytworzonych serii gęstość pozorną, gęstość względną, porowatość otwartą oraz nasiąkliwość.

Gęstość pozorną wyznaczono ze wzoru [92]:

$$d_p = \frac{M_1}{M_2 - M_3} \cdot d_{H_2O} \quad (2)$$

gdzie:

d_p – gęstość pozorną [g/cm³],

M_1 – masa próbki przed nasączeniem cieczą immersyjną w powietrzu [g],

M_2 – masa próbki po nasączeniu cieczą immersyjną w powietrzu [g],

M_3 – masa próbki po nasączeniu cieczą immersyjną w wodzie [g],

d_{H_2O} – gęstość wody w temperaturze prowadzenia pomiarów [g/cm³].

Gęstość względną oszacowano jako stosunek gęstości pozornej do gęstości teoretycznej (d_t), zgodnie ze wzorem [92]:

$$d_w = \frac{d_p}{d_t} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

d_p – gęstość pozorną próbki [g/cm³],

d_t – gęstość teoretyczna próbki [g/cm³].

Gęstość teoretyczną (d_t) spieków oszacowano zgodnie z regułą mieszanin.

Dla próbek z układu dwuskładnikowego gęstość teoretyczną wyznaczono ze wzoru:

$$d_t = d_{Al_2O_3} \cdot V_{Al_2O_3} + d_{Cu} \cdot V_{Cu} \quad (4)$$

gdzie:

d_t – gęstość teoretyczna próbki [g/cm³],

$d_{Al_2O_3}$ – gęstość Al_2O_3 [g/cm^3],

$V_{Al_2O_3}$ – procentowy udział objętościowy Al_2O_3 w próbce kompozytowej [% obj.],

d_{Cu} – gęstość Cu [g/cm^3],

V_{Cu} – procentowy udział objętościowy Cu w próbce kompozytowej [% obj.].

Wyznaczenie gęstości teoretycznej dla próbek z układu trójskładnikowego przeprowadzono analogicznie, zgodnie ze wzorem:

$$d_t = d_{Al_2O_3} \cdot V_{Al_2O_3} + d_{Cu} \cdot V_{Cu} + d_{Me} \cdot V_{Me} \quad (5)$$

gdzie:

d_t – gęstość teoretyczna próbki [g/cm^3],

$d_{Al_2O_3}$ – gęstość Al_2O_3 [g/cm^3],

$V_{Al_2O_3}$ – procentowy udział objętościowy Al_2O_3 w próbce kompozytowej [% obj.],

d_{Cu} – gęstość Cu [g/cm^3],

V_{Cu} – procentowy udział objętościowy Cu w próbce kompozytowej [% obj.],

d_{Me} – gęstość drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) [g/cm^3],

V_{Me} – procentowy udział objętościowy drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) w próbce kompozytowej [% obj.].

Podczas obliczeń przyjęto wartości gęstości poszczególnych komponentów wyznaczone na podstawie pomiarów piknometrycznych proszków wyjściowych. Przyjęte do obliczeń wartości umieszczono w Tabeli 2.

Tabela 2. Wartości gęstości rzeczywistej komponentów wyznaczona na podstawie pomiarów piknometrycznych

Parametr	Rodzaj proszku				Jednostka
	Al_2O_3	Cu	Ni	Cr	
Gęstość rzeczywista	$3,99 \pm 0,03$	$8,96 \pm 0,02$	$8,9 \pm 0,02$	$7,03 \pm 0,02$	g/cm^3

3.1.7. Analiza składu fazowego

Analizę składu fazowego przeprowadzono z wykorzystaniem metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (ang. *X-Ray Diffraction*, *XRD*). Metoda ta wykorzystuje zjawisko rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, na atomach sieci krystalicznej materiału. Promieniowanie rentgenowskie charakteryzuje się długością fali zbliżoną do odległości międzypłaszczyznowych między płaszczyznami krystalograficznymi w materiale. W konsekwencji regularnego ułożenia atomów w ciałach stałych rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego na atomach skutkuje zachodzeniem interferencji pod pewnymi ściśle zdefiniowanymi kątami. Interferencja promieniowania rentgenowskiego opisywana jest przez refleksy pochodzące od płaszczyzn atomowych siatki krystalicznej [93]. Warunkiem koniecznym wystąpienia refleksu jest spełnienie prawa Braggów [93]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6)$$

gdzie:

d – odległość międzypłaszczyznowa,

θ - kąt Braggów [°],

n – krotność interferencji,

λ - długość fali [nm].

Przy zdefiniowanej długości fali oraz odległości międzypłaszczyznowej kąt między wiązką padającą promieniowania, a odbitą ma określoną wartość kąta 2θ wynikającą z prawa Braggów. Ze względu na to, pojedynczy refleks dla materiałów polikrystalicznych obrazuje interferencję promieniowania pochodzącą od tej samej rodziny płaszczyzn krystalograficznych, ale niekoniecznie od jednego krystalitu [93].

Analizie składu fazowego poddano proszki wyjściowe, mieszaniny proszków wykorzystane w procesie formowania oraz spieczone próbki kompozytowe. Wszystkie pomiary przeprowadzono na dyfraktometrze proszkowym Rigaku Miniflex II z lampą miedzianą generującą wiązkę promieniowania o długości fali $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ z napięciem wyjściowym równym 30 kV i natężeniem 15 mA. Zakres kątowny pomiarów wynosił $20^\circ - 100^\circ$ kąta 2θ z przesunięciem równym $0,01^\circ$ i czasem zliczania 1 s. Analizę uzyskanych w wyniku badań dyfraktogramów przeprowadzono przy pomocy bazy wzorców PDF+4 2022 oraz skorelowanego z nią programu Jade 8.5 (Materials Data).

3.1.8. Obserwacje mikroskopowe

Obserwacje mikroskopowe w pracy obejmowały wykorzystanie mikroskopu konfokalnego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego ze spektrometrem EDS. Mikroskopia konfokalna umożliwiła obserwacje rozmieszczenia fazy metalicznej na całej analizowanej powierzchni próbki. Mikroskopia skaningowa pozwoliła natomiast na obserwacje zarówno morfologii proszków wyjściowych, jak i zawężonych obszarów mikrostruktury spieczonych kształtek. W przypadku próbek po spiekaniu szczególny nacisk położony został na analizę obszarów połączenia między cząstkami metalicznymi, a osnową. Wraz z analizą EDS wykorzystano ją do charakterystyki mikrostruktury wytworzonych próbek kompozytowych i określenia charakteru fazy metalicznej. Mikroskopię SEM zastosowano również do obserwacji przełomów powstałych w wyniku działania na kształtki monotonicznego obciążenia oraz analizy wymiarowej odcisków powstałych podczas pomiaru twardości.

3.1.8.1. Mikroskop konfokalny

Mikroskop konfokalny to rodzaj mikroskopu świetlnego, w którym obraz w obiektywie mikroskopu pochodzi tylko z wybranej płaszczyzny ogniskowania. Źródłem światła jest laser zapewniający skupioną wiązkę światła widzialnego o odpowiednio dużej intensywności. Wiązka lasera skupiana jest na pojedynczym punkcie obserwowanej powierzchni, a odbite od tej powierzchni światło przechodzi przez układ optyczny zogniskowany na wybranej płaszczyźnie prostopadłej do osi optycznej i następnie trafia do detektora. Obraz podczas obserwacji tworzony jest metodą „punkt po punkcie” w wyniku skokowego przemieszczania się wiązki po obserwowanej powierzchni [94,95].

Obserwacjom przy pomocy mikroskopu konfokalnego Olympus LEXT OLS4100 poddano powierzchnie wytworzonych spieków w celu dokonania ogólnej oceny rozmieszczenia fazy metalicznej w strukturze kompozytu.

3.1.8.2. Skaningowy mikroskop elektronowy

Podstawowa zasada działania skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *Scanning Electron Microscope*, SEM) polega na skanowaniu powierzchni analizowanego materiału punkt po punkcie przy pomocy zogniskowanej wiązki elektronów pierwotnych. Wiązka emitowana jest w dziale elektronowym przez katodę i następnie przyspieszana przy pomocy pola elektrycznego między katodą, a anodą w kierunku powierzchni próbki [96,97].

Źródłem obrazu w mikroskopie są elektrony wtórne rozproszone na atomach przypowierzchniowych analizowanego materiału. Kontrast uzyskiwany podczas obserwacji uzależniony jest od sygnału zbieranego przez detektor. Wyróżnia się dwa podstawowe [96]:

- Sygnał pochodzący od elektronów wstecznie rozproszonych (ang. *Backscattered Electrons*, BSE) – powstaje w wyniku rozpraszania wstecznego elektronów pierwotnych na powierzchni próbki. Zdolność do rozpraszania elektronów na atomach pierwiastków uzależniona jest od liczby atomowej Z pierwiastka i rośnie wraz z jej wzrostem. Dzięki temu kontrast BSE dostarcza informacji o chemicznym zróżnicowaniu próbki.
- Sygnał pochodzący od elektronów wtórnych (ang. *Secondary Electrons*, SE) – powstaje w wyniku niesprężystego rozproszenia elektronów i stopniowego wytracenia ich energii na przypowierzchniowych warstwach atomowych. Ze względu na niską energię elektronów sygnał zbierany przez detektor pochodzi głównie od elektronów wyemitowanych blisko powierzchni próbki, co sprawia, że kontrast SE umożliwia obserwację topografii powierzchni.

Obserwacjom z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Jeol JSM-6610 poddano proszki wyjściowe użyte w procesie formowania próbek kompozytowych, powierzchnie spieczonych kształtek kompozytowych oraz ich przełomy. Obserwacje prowadzono zarówno w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), jak i wtórnych rozproszonych niesprężysto (SE), przy napięciu przyspieszającym równym 15 kV. Próbki przeznaczone do obserwacji zostały wcześniej pokryte cienką warstwą węgla przy pomocy napyłarki JEOL Finecoat Ion Sputter JFC-1100.

Obserwacjom z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi TM1000 poddano powierzchnie odcisków po pomiarach twardości spieczonych próbek kompozytowych. Obserwacje prowadzono w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) przy napięciu przyspieszającym równym 15 kV.

3.1.8.3. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego

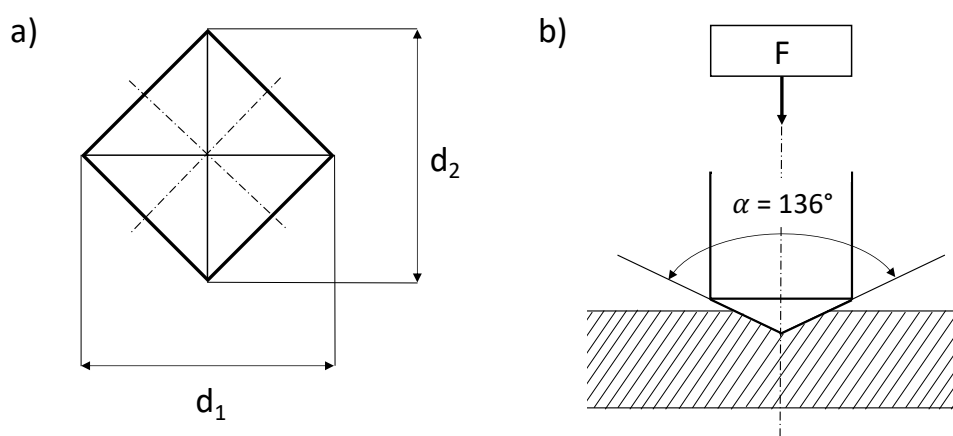
Mikroanaliza rentgenowska jest metodą analizy składu chemicznego bazującą na zjawisku emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, będącego efektem oddziaływania elektronów pierwotnych wiązki z atomami analizowanego materiału. Elektrony wiązki pierwotnej padając na materiał oddziałują z elektronami analizowanego materiału wybijając je z ich powłok. W celu powrotu do stanu podstawowego miejsce wybitego elektronu zajmowane jest przez elektron pochodzący z wyższej energetycznie powłoki. Powstała w rezultacie różnica energii emitowana jest w postaci promieniowania charakterystycznego. Energia i natężenie emitowanego promieniowania charakterystycznego są ściśle określone i zależą od składu chemicznego badanego materiału. Spektrometr (ang. *X-Ray Energy Dispersive Spectrometry*, EDS) jest elementem wyposażenia przy skaningowym mikroskopie elektronowym. Mierzy on energię promieniowania rentgenowskiego generowaną w wyniku oddziaływania wiązki pierwotnej z elektronami badanego materiału [98].

Analiza, z punktu widzenia geometrii pomiaru, może być przeprowadzana na kilka sposobów. Jako analiza jakościowa z całego obszaru, gdzie daje możliwość identyfikacji pierwiastków występujących na wybranym obszarze próbki lub analiza punktowa, w której możliwe jest określenie pierwiastków występujących w określonym punkcie, co umożliwia identyfikację poszczególnych elementów mikrostruktury. Spektrometria EDS daje także możliwość analizy zmian rozmieszczenia pierwiastków wzdłuż linii oraz tworzenia map ich rozmieszczenia w mikrostrukturze w postaci map pierwiastków, tzw. mappingów. Selekcja miejsca do analizy, niezależnie od wybranego sposobu jej przeprowadzenia, wykonywana jest na podstawie obserwacji przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego [98].

W niniejszej pracy analizę składu fazowego przeprowadzono przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego Jeol JSM-6610 wyposażonego w energodispersyjny detektor promieniowania rentgenowskiego. Analizę punktową wykonano dla poszczególnych elementów mikrostruktury spieczonych próbek kompozytowych. Podczas obserwacji sporządzone zostały także mapy rozmieszczenia pierwiastków na wybranych obszarach próbek z uwzględnieniem połączeń na granicy między ceramiczną osnową, a komponentami metalicznymi.

3.1.9. Badanie twardości

W celu wyznaczenia twardości wytworzonych spieków kompozytowych zastosowano metodę Vickersa, zgodnie z normą PN-EN 6507-1:2018-05 [99]. Jest to metoda statyczna, w której wgłębnik o zdefiniowanej geometrii wciskany jest w materiał zadaną siłą F (Rys. 9.). Wgłębnik w metodzie Vickersa ma postać ostrosłupa diamentowego o podstawie kwadratu z kątem wierzchołkowym między przeciwległymi ścianami wynoszącym $136 \pm 0,5^\circ$ [100]. Stosowane obciążenia są znormalizowane [101].



Rys. 9. Schemat odcisku powstającego po pomiarze (a), pomiaru twardości w metodzie Vickersa (b)

Twardość wyrażana jest jako stosunek siły obciążającej oddziałującej na materiał do powierzchni bocznej powstającego w materiale po usunięciu tej siły odcisku, zgodnie ze wzorem [101]:

$$HV = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (7)$$

gdzie:

HV – twardość Vickersa [GPa],

F – przyłożone obciążenie [N],

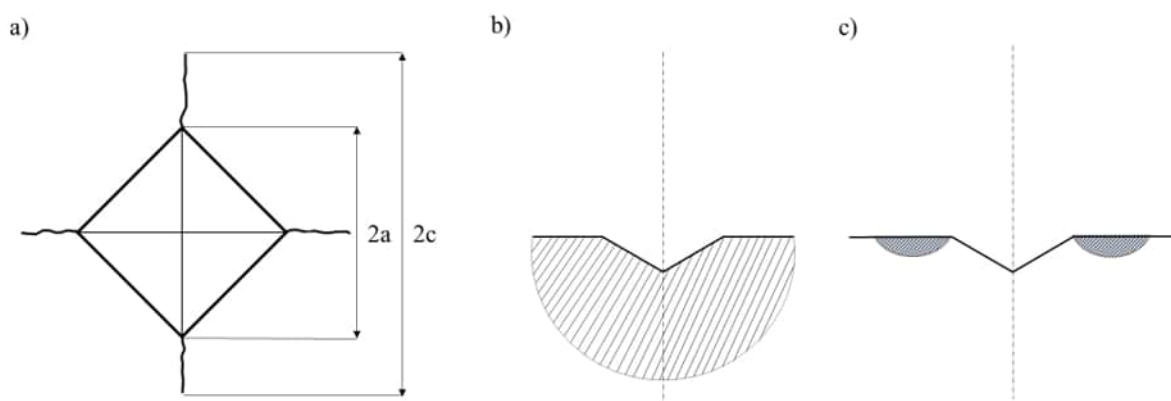
d – średnia arytmetyczna przekątnych odcisku [mm].

Pomiary twardości wykonano dla płaskorównoległych powierzchni spieczonych próbek wszystkich serii po wcześniejszej preparatyce metalograficznej. Badanie przeprowadzono na twardościomierzu HVS-30T firmy Huatec Group Corporation. Dla wszystkich pomiarów zastosowano identyczne obciążenie wynoszące 98 N oraz czas przyłożenia obciążenia, który każdorazowo wynosił 15 s.

3.1.10. Wyznaczanie odporności na kruche pękanie metodą wgłębnikową

Odporność na kruche pękanie wytworzonych próbek kompozytowych z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wyznaczono z wykorzystaniem metody wgłębnikowej. Podczas oddziaływania wgłębnika na materiał w trakcie pomiaru twardości następuje jego trwałe odkształcenie. Mogą się w nim również indukować pęknięcia odchodzące od naroży powstającego w wyniku tego odkształcenia odcisku. Przyjmując, że intensywność naprężeń spowodowana przyłożonym poprzez wgłębnik obciążeniem jest równoważna intensywności naprężeń krytycznych dla propagacji pęknięcia, można na podstawie długości odchodzących od powstającego odcisku pęknięć oszacować odporność materiału na kruche pękanie. Określa się ją poprzez wyznaczenie wartości współczynnika utożsamianego w literaturze dotyczącej materiałów ceramicznych z współczynnikiem krytycznej intensywności naprężeń K_{IC} [102,103].

Pęknięcia te mogą charakteryzować się różną geometrią, na tej podstawie wyróżnia się dwa główne rodzaje – pęknięcia Palmqvista oraz radialne [100]. Obie konfiguracje przedstawiono schematycznie na Rys. 10.



Rys. 10. Schemat odcisku wraz z odchodzącymi od jego naroży pęknięciami (a), rzut boczny odcisku z pęknięciami radialnymi (b), rzut boczny odcisku z pęknięciami Palmqvista (c) [100,104,105]

Do oszacowania odporności na kruche pękanie wytworzonych próbek kompozytowych posłużono się zależnością Lankforda [106]:

$$K_{IC} = 0,0782 \cdot (HV \cdot a^{0,5}) \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,56} \quad (8)$$

gdzie:

K_{IC} – współczynnik krytycznej intensywności naprężeń [$\text{MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$],

HV – twardość Vickersa [GPa],

E – Moduł Younga [GPa],

c – suma długości połowy przekątnej odcisku i długości pęknięcia [m],

a – połowa długości przekątnej odcisku [m].

Zależność Lankforda może być stosowana dla każdego rodzaju pęknięć [106]. Pomiary długości pęknięć przeprowadzono dla pęknięć odchodzących od naroży odcisków wykonanych podczas badania twardości metodą Vickersa przy obciążeniu wynoszącym 98 N. Obserwacje pęknięć oraz wpływu cząstek metalicznych znajdujących się w osnowie na ich propagację przeprowadzono przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi TM1000.

Wartości Modułu Younga (E) wyznaczono dla poszczególnych serii stosując regułę mieszanin. Dla kompozytów dwuskładnikowych Al_2O_3 – Cu miała ona postać:

$$E_K = E_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Al}_2\text{O}_3} + E_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{Cu}} \quad (9)$$

gdzie:

E_K – Moduł Younga kompozytu [GPa],

$E_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – Moduł Younga Al_2O_3 [GPa],

$V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – procentowy udział objętościowy Al_2O_3 w próbce kompozytowej (% obj.),

E_{Cu} – Moduł Younga Cu [GPa],

V_{Cu} – procentowy udział objętościowy Cu w próbce kompozytowej (% obj.).

Z kolei Moduł Younga dla poszczególnych serii kompozytów trójskładnikowych Al_2O_3 -Cu-Me wyznaczono zgodnie ze wzorem:

$$E_K = E_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Al}_2\text{O}_3} + E_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{Cu}} + E_{\text{Me}} \cdot V_{\text{Me}} \quad (10)$$

gdzie:

E_K – Moduł Younga kompozytu [GPa],

$E_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – Moduł Younga Al_2O_3 [GPa],

$V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – procentowy udział objętościowy Al_2O_3 w próbce kompozytowej (% obj.),

E_{Cu} – Moduł Younga Cu [GPa],

V_{Cu} – procentowy udział objętościowy Cu w próbce kompozytowej (% obj.),

E_{Me} – Moduł Younga drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) [GPa],

V_{Me} – procentowy udział objętościowy drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) w próbce kompozytowej (% obj.).

Tabela 3. zawiera wartości Modułu Younga dla poszczególnych komponentów wykorzystane do obliczeń.

Tabela 3. Wartości Modułu Younga dla komponentów

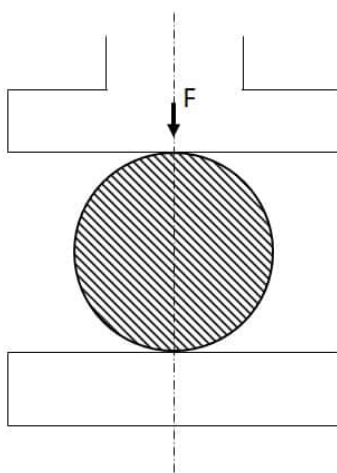
Parametr	Rodzaj komponentu				Jednostka
	Al ₂ O ₃	Cu	Ni	Cr	
Moduł Younga (E)	380 [43]	128 [107]	200 [3]	248 [108]	GPa

W przypadku kompozytów Al₂O₃-Cu-Ni wykorzystanie reguły mieszanin w celu wyznaczenia wartości Modułu Younga może być obarczone błędem, ze względu na powstający lokalnie w czasie spiekania roztwór stały CuNi. Biorąc jednak pod uwagę, że udział tej fazy jest zmienny w objętości kompozytu, ale nie przekracza 10% całkowitej zawartości fazy metalicznej w kompozycie, a jej Moduł Younga przyjmuje wartości z przedziału $E_{Cu} - E_{Ni}$ (E_{Cu} – Moduł Younga dla miedzi, E_{Ni} – Moduł Younga dla niklu) ewentualny błąd wynikający z przyjętego założenia nie ma znaczącego wpływu na uzyskiwane rezultaty [109].

3.1.11. Wyznaczanie wytrzymałości na ściskanie

Do wyznaczenia właściwości wytrzymałościowych wytworzonych kształtek kompozytowych wykorzystano test brazylijski, w którym próbka obciążana jest jednokierunkowo przy pomocy monotonicznego obciążenia do momentu zniszczenia. Badanie przeprowadzone zostało zgodnie z normą ASTM D3967-95a [110].

W tej metodzie próbki przeznaczone do badań umieszcza się między płytami ściskającymi zamocowanymi w szczękach pulsatora hydraulicznego, tak aby oś próbki w czasie badania położona była równoległe do płyt naciskowych. Schemat mocowania próbki w uchwycie przedstawiono na Rys. 11.



Rys. 11. Schemat mocowania próbki między płytami ściskającymi w czasie badania

Przegubowe mocowanie dolnej płyty naciskowej zapewnia równoległość obciążenia w czasie pomiaru. Obciążenie przykładane do próbki narasta stopniowo, aż do momentu jej pęknięcia. Proces przebiegu obciążenia rejestrowany jest przy pomocy kamery. Zmiany wartości siły obciążającej rejestrowane są przez komputer wraz z przemieszczeniem siłownika maszyny wytrzymałościowej. Kryterium zniszczenia próbki jest wystąpienie w niej pęknięcia powodującego znaczny spadek wartości siły obciążającej widoczny na wykresie.

Na podstawie zarejestrowanej przez urządzenie maksymalnej wartości obciążenia oraz wymiarów próbki w stanie wyjściowym wyznaczono wytrzymałość materiału na ściskanie (σ) zgodnie ze wzorem:

$$\sigma = \frac{2F}{\pi \cdot d \cdot h} \quad (11)$$

gdzie:

σ - wytrzymałość na ściskanie [MPa],

F – maksymalna wartość obciążenia przed zerwaniem [N]

d – średnica próbki [mm]

h – wysokość próbki [mm]

Badaniu poddano lite kształtki kompozytowe po procesie spiekania dla trzech układów: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$. Próbkę poddane monotonicznemu ściskaniu charakteryzowały się odpowiednio 2,5% obj. oraz 10% obj. zawartości fazy metalicznej. Kształtki mocowane były w pulsatorze hydraulicznym Instron 8802 MT wyposażonym w oprogramowanie umożliwiające ciągły zapis obciążenia w funkcji przemieszczenia płyty ściskającej próbkę. Podczas obciążania prowadzono rejestrację przebiegu obciążania przy pomocy szybkiej kamery Photron Fastcam SA4 wykorzystując metodę cyfrowej korelacji obrazu (*ang. Digital Image Correlation, DIC*). Uzyskano w ten sposób graficzny rozkład odkształceń w próbce w trakcie przebiegu procesu jej obciążania.

3.1.12. Analiza obrazu

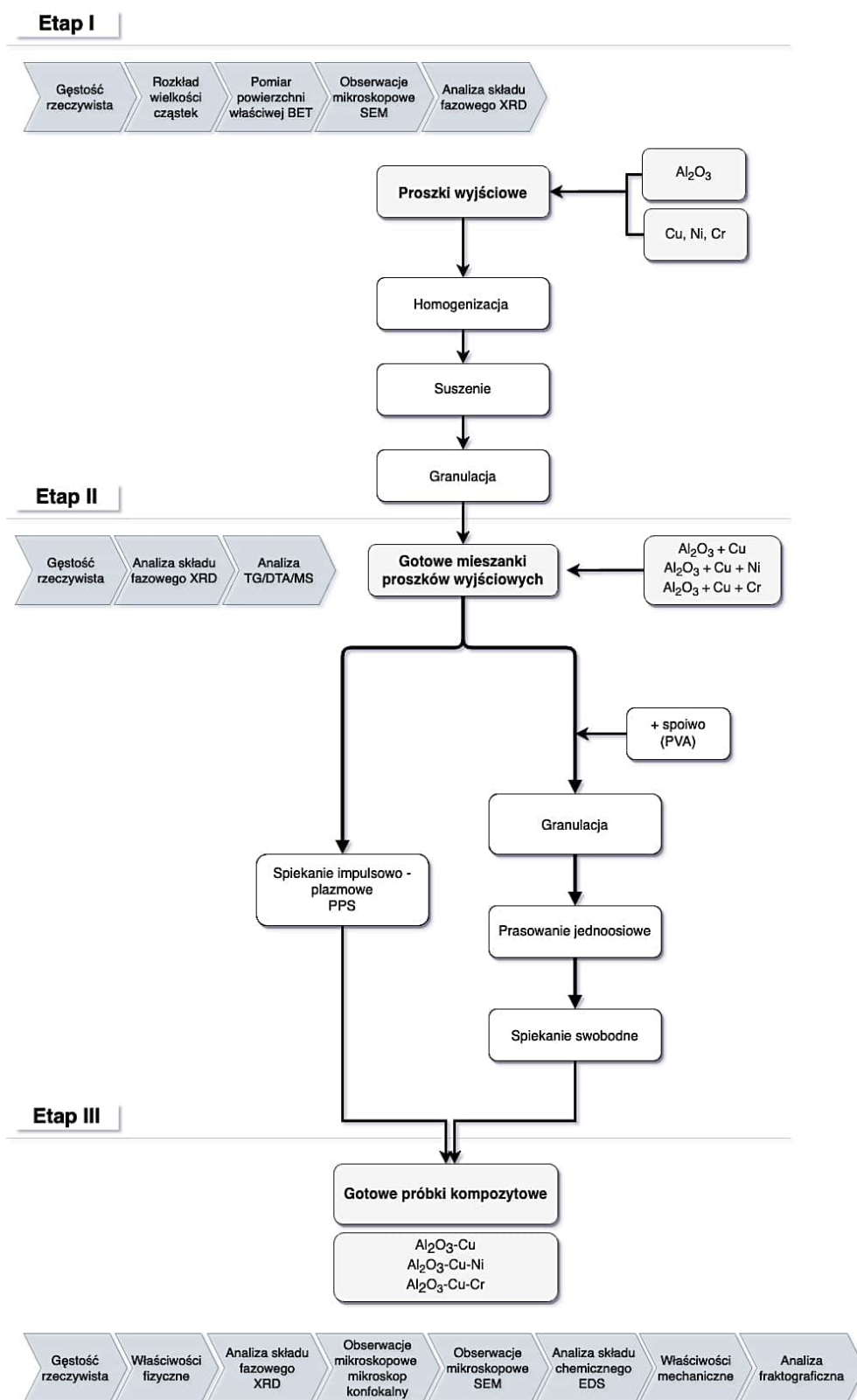
Metody analizy obrazu zastosowano w celu określenia wpływu drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr), zastosowanej metody formowania oraz temperatury procesu na wielkość ziaren Al_2O_3 w osnowie kompozytu po spieczeniu. Ujawnienie granic ziaren w materiałach ceramicznych odbywa się na drodze trawienia termicznego. Proces ten wymaga zastosowania temperatury wyższej niż temperatura topnienia miedzi (dla Al_2O_3 stosuje się temperatury z zakresu 1100 - 1300°C) [111]. W próbkach z analizowanych układów: Al_2O_3 -Cu, Al_2O_3 -Cu-Ni oraz Al_2O_3 -Cu-Cr, wiązałoby się to więc z ryzykiem zmian mikrostruktury w postaci rozrostu cząstek Al_2O_3 lub ich degradacji w wyniku wpływu miedzi. W związku z tym zdecydowano o zastosowaniu metody pośredniej umożliwiającej wyznaczenie wielkości cząstek Al_2O_3 w osnowie. Obserwacjom na skaningowym mikroskopie elektronowym poddane zostały przełomy próbek poszczególnych serii. Na podstawie uzyskanych zdjęć przeprowadzono manualną detekcję ziaren Al_2O_3 z uwzględnieniem trójwymiarowej geometrii obserwowanych próbek. Następnie zastosowany szereg przekształceń obrazu mających na celu wyodrębnienia konturu ziaren i uzyskanie ich obrazu binarnego. Przygotowane obrazy binarne poddano analizie przy pomocy oprogramowania Micrometer [112]. Przy pomocy oprogramowania wyznaczono średnie średnice ekwiwalentne d_2 dla każdej z analizowanych próbek. Średnia średnica równoważna d_2 stanowi parametr stereologiczny określający średnicę koła o takiej samej powierzchni jak odpowiadająca mu powierzchnią niekulista cząstka [113]. Na bazie uzyskanych wyników przygotowano wykresy procentowego rozkładu wartości średniej średnicy równoważnej d_2 dla każdej z analizowanych próbek.

3.2. Metodyka prac badawczych

Część doświadczalna rozprawy obejmowała wytworzenie kompozytów na osnowie tlenku glinu z cząstkami fazy metalicznej w postaci miedzi lub miedzi i drugiego komponentu metalicznego. W pracy jako drugi komponent metaliczny zastosowano nikiel lub chrom. Wybór niklu podyktowany był faktem, iż metal ten charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w miedzi tworząc z nią roztwór stały. Natomiast chrom, w przeciwieństwie do niklu nie wykazuje rozpuszczalności w miedzi w temperaturze pokojowej [114]. Zastosowanie drugiego metalu w postaci niklu lub chromu miało na celu ograniczenie potencjalnych ubytków miedzi podczas procesu spiekania. Proces wytwarzania przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch odrębnych metod – prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz spiekania impulsowo – plazmowego (ang. *Pulse Plasma Sintering*, PPS). Obie metody są z powodzeniem wykorzystywane do wytwarzania kompozytów ceramika – metal, w tym kompozytów z miedzią jako fazą zbrojącą. Dane literaturowe pokazują, że wybrane metody formowania kształtek pozwalają na uzyskanie materiałów o wysokim zagęszczeniu [79,115,116]. W ramach niniejszej pracy wytworzono kompozyty ceramika-metal charakteryzujące się dwoma udziałami fazy metalicznej: 2,5% obj. oraz 10% obj. Umożliwiło to zbadanie wpływu zawartości fazy metalicznej na proces formowania, mikrostrukturę oraz wybrane właściwości próbek. Dla układów trójskładnikowych część miedzi zastąpiona została drugim komponentem metalicznym w postaci niklu lub chromu. Wszystkie wykorzystane w procesie metale miały postać proszków. We wszystkich wytworzonych seriach stosunek użytych proszków metalicznych wynosił 1:1. Zarówno proces prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym, jak i formowania próbek kompozytowych metodą spiekania impulsowo – plazmowego przeprowadzono w czterech różnych temperaturach 1200°C, 1250°C, 1300°C i 1400°C. Temperatura topnienia miedzi (1083°C [43]) jest niższa niż standardowa temperatura spiekania materiałów na osnowie Al_2O_3 . Możliwość obniżenia temperatury procesu spiekania stanowi więc jedno z potencjalnych rozwiązań mogących ograniczyć ubytki ciekłej miedzi podczas konsolidacji.

Metodykę przeprowadzonych w ramach rozprawy prac badawczych podsumowano na Rys. 12. Obie metody zastosowane w pracy do wytworzenia kształtek charakteryzowały się wieloetapowym przebiegiem. Etap I, wspólny dla obu metod, obejmował charakterystykę stosowanych jako materiał wyjściowy proszków oraz przygotowanie z nich mieszanin proszków przeznaczonych do dalszego formowania. Etap II obejmował charakterystykę wytworzonych mieszanin oraz wytworzenie z nich próbek kompozytowych dwiema metodami

– przy pomocy prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz spiekania impulsowo – plazmowego. Natomiast Etap III obejmował charakterystykę wytworzonych obiema metodami kształtek kompozytowych.



Rys. 12. Schemat przyjętej metodyki prac badawczych

3.2.1. Proces formowania kompozytów

Proces formowania kompozytów z układów: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych w ramach niniejszej rozprawy charakteryzował się wieloetapowym przebiegiem. Jego efektem było przejście od komponentów wyjściowych w postaci proszków, poprzez ich mieszaniny w etapie pośrednim, po wytworzenie litych próbek kompozytowych na osnowie ceramicznej jedną z wybranych metod. Każdy z przedstawionych etapów procesu wytwarzania był równie istotny i mógł wpływać na przebieg procesów następujących po nim, a w konsekwencji również na właściwości otrzymywanego na końcu materiału. Z tego względu przed przystąpieniem do procesu wytwarzania kompozytów przeanalizowano dostępną literaturę pod kątem efektywności wybranych metod formowania próbek kompozytowych na osnowie ceramicznej. Skupiono się na metodach, które zgodnie z dostępną wiedzą zapewniały możliwość wytworzenia kompozytów z miedzią o zadowalających właściwościach. Dobór parametrów procesu, zarówno w przypadku wytwarzania mieszanek proszków, jak i przebiegu formowania wybranymi metodami, przeprowadzono w oparciu o wcześniejsze badania własne prowadzone w zespole na materiałach z tych układów. Głównym celem procesu formowania było wytworzenie kompozytów z miedzią oraz miedzią i dodatkowymi komponentami metalicznymi, charakteryzujących się wysokim zagęszczeniem. Ponadto przeanalizowanie wpływu dodatkowego metalu w fazie metalicznej na proces wytwarzania, ryzyko wypływania miedzi poza obręb próbki w czasie spiekania i uzyskiwane przez kompozyt właściwości.

3.2.1.1. Wytworzenie mieszanin proszków

Przygotowanie mieszanin proszków stanowiło etap wspólny dla obu przyjętych w pracy metod formowania próbek kompozytowych (Etap I - Rys. 12.). W procesie zastosowano materiały wyjściowe w postaci proszku ceramicznego oraz proszków metalicznych. Jako ceramiczny proszek zastosowano tlenek glinu, zaś jako proszki metaliczne użyto miedzi, niklu i chromu. Odpowiednie dla każdej serii komponenty w odpowiednich proporcjach zostały odważone na wadze analitycznej i poddane procesowi homogenizacji z udziałem rozpuszczalnika w postaci alkoholu etylowego. Proces homogenizacji prowadzono w młynie planetarno-kulowym Retsch PM400 w pojemnikach korundowych z korundowymi mielnikami w czasie 1 godziny z prędkością wynoszącą 300 obr/min. Uzyskane masy zostały wysuszone w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 35°C w czasie 48 godzin. Następnie poddano je

granulacji przy pomocy sit o malejącej gradacji równej kolejno: 600 μm , 400 μm i 150 μm . Uzyskane w ten sposób jednolite mieszaniny proszków podstawowych zostały scharakteryzowane pod kątem składu fazowego oraz gęstości. Spośród wytworzonych mas proszkowych wyselekcjonowano cztery, na których wykonano analizę termogravimetryczną sprzężoną ze spektrometrią mas, aby określić możliwe przemiany zachodzące w trakcie procesu spiekania w analizowanych układach kompozytowych. Scharakteryzowane masy posłużyły jako materiał bazowy w dalszym procesie formowania kompozytów.

3.2.1.2. Metoda prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym

W procedurze formowania kształtek kompozytowych metodą prasowania jednoosiowego wytworzone i scharakteryzowane mieszaniny proszków podstawowych zostały połączone ze spoiwem, a następnie poddane ponownej granulacji z wykorzystaniem sit o identycznej gradacji. Jako spoiwo zastosowano 10% roztwór wodny alkoholu poliwinylowego (ang. *Poly(vinyl alcohol)*, PVA) w ilości 10% wag. w stosunku do masy całkowitej mieszaniny proszków. Rodzaj spoiwa oraz jego udział w masie zostały dobrane na podstawie wcześniejszych badań przeprowadzonych w zespole [62,117]. Proces prasowania prowadzono z wykorzystaniem prasy hydraulicznej. Do przygotowania kształtek wykorzystano matrycę wykonaną z węgla spiekane o średnicy $\phi = 20 \text{ mm}$. Zastosowane ciśnienie prasowania było równe każdorazowo 100 MPa. Wytworzonych zostało sześć serii próbek kompozytowych z trzech układów: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$. Zastosowano dwie różne zawartości fazy metalicznej 2,5% obj. oraz 10% obj. W przypadku próbek z układów trójskładnikowych masy zostały skomponowane w taki sposób, aby udział objętościowy obu komponentów metalicznych był identyczny.

Surowe kształtki poszczególnych serii poddane zostały następnie procesowi spiekania swobodnego. Proces spiekania przeprowadzono w piecu rurowym Nabertherm RHTC 80-230/16 w atmosferze redukującej (95% Ar /5% H_2). Zastosowanie atmosfery redukującej miało na celu uniemożliwienie tworzenia się struktur spinelowych oraz utleniania miedzi i pozostałych komponentów metalicznych podczas procesu spiekania. Ze względu na niską temperaturę topnienia miedzi, która pozostaje w stanie ciekłym w trakcie procesu spiekania oraz wysoką wartość kąta zwilżania między czystą miedzią, a tlenkiem glinu, proces spiekania próbek kompozytowych został określony jako spiekanie z fazą ciekłą niezwilżającą [68].

Zastosowano cztery temperatury spiekania: 1200°C, 1250°C, 1300°C oraz 1400°C. Temperatury zostały dobrane w taki sposób, że najwyższa z nich stanowi temperaturę spiekania umożliwiającą uzyskanie litych kompozytów ceramika-metal na osnowie Al_2O_3 o wysokim zagęszczeniu [118]. Zastosowanie niższych temperatur miało na celu określenie możliwości ewentualnego obniżenia temperatury procesu. Procedura spiekania pozostawała taka sama w przypadku każdej z temperatur spiekania. Grzanie prowadzono w trzech etapach:

od 20°C do 120°C z szybkością 5°C/min,

od 120°C do 750°C z szybkością 1°C/min,

od 750°C do temperatury spiekania z szybkością 2°C/min.

Czas spiekania dla każdej z zastosowanych temperatur wynosił 2 godziny. Następnie układ chłodzono z szybkością 4°C/min do osiągnięcia temperatury otoczenia.

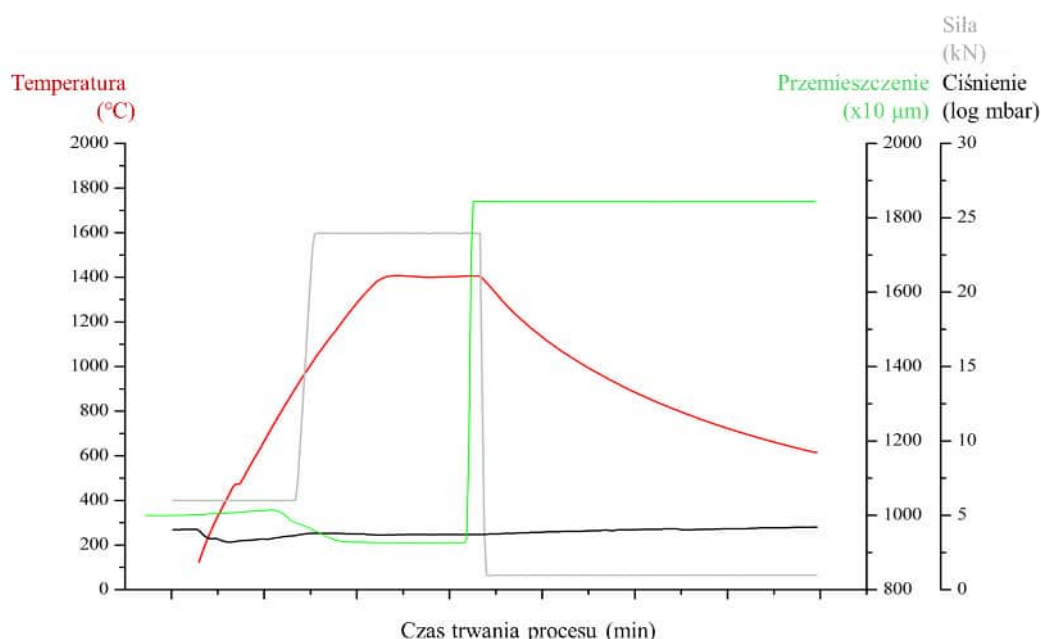
3.2.1.3. Metoda spiekania impulsowo – plazmowego

Wytworzone mieszaniny proszków zostały poddane formowaniu metodą spiekania impulsowo – plazmowego (ang. *Pulse Plasma Sintering*, PPS). Przygotowany proszek został umieszczony w matrycy grafitowej wyłożonej folią grafitową pomiędzy dwoma stemplami owiniętymi w matę węglową. Folia grafitowa zwiększa powierzchnię kontaktu, co poprawia przepływ prądu przez próbkę w czasie prowadzenia procesu. Zastosowanie maty węglowej ma zaś na celu ograniczenia strat ciepła.

Proces prowadzony był w środowisku wysokiej próżni pod ciśnieniem 10^{-6} mbar. Baterie kondensatorów stanowiły źródło prądu. Impuls generowany był na ignitronie. Zwarcie układu i przepływ prądu przez przewodzącą matrycę grafitową następował w momencie przeskoku impulsu prądowego między elektrodą nadawczą, a odbiorczą. Grafitowe stemple pełniły rolę elektrod. W wyniku przepływu prądu matryca, stanowiąca źródło ciepła, nagrzewała się w efekcie generowanego w niej ciepła Joule'a. Sterowanie procesem grzania odbywało się poprzez zmiany napięcia i natężenia przepływającego prądu. Szybkość grzania wynosiła 220°C/min. Zastosowano, podobnie jak w przypadku procesu spiekania swobodnego, cztery temperatury spiekania: 1200°C, 1250°C, 1300°C oraz 1400°C. Czas spiekania wynosił każdorazowo 3 minuty. Jednoczesny proces formowania i spiekania próbki prowadzony był dwustopniowo, najpierw stosowano ciśnienie wstępne, równe 20 MPa, nadające próbce odpowiednią geometrię. Uformowaną kształtkę zagęszczano następnie poprzez zastosowanie ciśnienia zagęszczającego, równego 80 MPa. Warunki prowadzenia procesu spiekania zostały

dobrane na podstawie wcześniejszych prac badawczych tak, aby umożliwić spiekanie ceramicznej osnowy [119].

Na Rys. 13. przedstawiono przykładowy wykres przebiegu procesu spiekania impulsowo – plazmowego PPS z uwzględnieniem zmian poszczególnych parametrów procesu w czasie. Wykres obrazuje proces prowadzony w standardowych warunkach przyjętych w niniejszej pracy w temperaturze 1400°C. Uwzględniono na nim zmianę temperatury (linia czerwona), ciśnienie panujące w komorze podczas procesu (linia czarna), siłę działającą na stempel w czasie procesu formowania (linia szara) oraz przemieszczenia stempla pod wpływem zmiany wysokości zagęszczanej próbki w czasie procesu (linia zielona).



Rys. 13. Zmiana parametrów procesu PPS w czasie dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej.

W opisany sposób wytworzono próbki z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ z 2,5% obj. udziałem fazy metalicznej w kompozycie.

Całkowite ciśnienie zagęszczające we wszystkich seriach zastosowano po przekroczeniu temperatury 900°C, a więc poniżej temperatury, w której miedź zaczyna zmieniać swój stan skupienia. Charakterystyka oddziaływania ciśnienia na próbkę w trakcie procesu formowania metodą PPS może przyczyniać się do wypływu miedzi poza strukturę materiału, szczególnie w przypadku próbek charakteryzujących się dużym udziałem fazy metalicznej bogatej w miedź. Z tego względu przeprowadzono dwie odrębne próby formowania kompozytowych próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ z 10% obj. zawartością fazy metalicznej. Pierwsza z nich obejmowała wytworzenie metodą PPS kształtek przy zastosowaniu tylko ciśnienia wstępnego

(20 MPa). W drugiej proces formowania przeprowadzono stosując zarówno ciśnienie wstępne, jak i całkowite (80 MPa), analogiczne jak w przypadku próbek o mniejszej zawartości fazy metalicznej. Proces wytwarzania kształtek bez udziału ciśnienia całkowitego rozpoczęto od temperatury 900°C. Wybór temperatury nie był przypadkowy, gdyż jest ona niższa niż temperatura topnienia miedzi wynosząca 1083°C [43]. Pozwoliło to na określenie poziomu zagęszczenia ceramicznej osnowy przed powstaniem fazy ciekłej. W przypadku pozostałych próbek proces wytwarzania przeprowadzono w temperaturach równych kolejno: 1125°C, 1200°C i 1300°C. Ze względu na obserwowany duży ubytek miedzi i wynikające z niego ryzyko uszkodzenia aparatury, nie zdecydowano się na przeprowadzenie procesu w temperaturze 1400°C. Proces formowania z udziałem ciśnienia wstępnego oraz całkowitego przeprowadzono z kolei w temperaturach 1100°C oraz 1200°C. W tym przypadku również zaobserwowano znaczące ubytki miedzi, które uniemożliwiły kontynuowanie procesu wytwarzania próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej w wyższych temperaturach.

Kompozyty z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. udziale fazy metalicznej wytworzono natomiast w sposób analogiczny do próbek z 2,5% obj. udziałem fazy metalicznej. Tabela 4. podsumowuje zastosowane w pracy parametry procesu formowania metodą spiekania impulsowo - plazmowego z uwzględnieniem składu i zawartości fazy metalicznej w wytwarzanych próbkach kompozytowych.

Tabela 4. Charakterystyka parametrów procesu formowania próbek kompozytowych metodą spiekania impulsowo – plazmowego

Układ	Zawartość fazy metalicznej (% obj.)	Temperatura (°C)	Ciśnienie wstępne (MPa)	Ciśnienie całkowite (zagęszczające) (MPa)	Czas spiekania (min)
Al ₂ O ₃ -Cu Al ₂ O ₃ -Cu-Ni Al ₂ O ₃ -Cu-Cr	2,5	1200	20	80	3
		1250			
		1300			
		1400			
Al ₂ O ₃ -Cu	10	900	20	-	3
		1100			
		1200			
		1300			
		1100	20	80	3
		1200			
Al ₂ O ₃ -Cu-Cr	10	1200	20	80	3
		1250			
		1300			
		1400			

3.3. Wyniki badań i analiza

Wyniki przeprowadzonych badań oraz ich analizę podzielono z uwzględnieniem trzech kluczowych etapów procesu formowania kompozytów na osnowie Al_2O_3 w niniejszej pracy. Obejmowały one charakterystykę zastosowanych materiałów wyjściowych, wytworzonych mieszanek proszków oraz spieków. Każdy z tych etapów oraz zastosowane w toku jego realizacji procesy mają wpływ na końcowe właściwości uzyskiwanych spieków.

W przypadku proszków wyjściowych określono i przeanalizowano ich podstawowe właściwości fizyczne, takie jak gęstość rzeczywista, morfologia i rozkład wielkości cząstek, czy też skład fazowy. Określona została również ich powierzchnia właściwa. Wszystkie te parametry mogą wpływać zarówno na proces przygotowywania mieszanek proszków, jak i późniejsze formowanie z nich próbek kompozytowych i ich spiekanie.

Charakterystyka wytworzonych w etapie pośrednim mieszanek proszków przeznaczonych do dalszego formowania obejmowała określenie ich podstawowych właściwości takich jak gęstość rzeczywista oraz skład fazowy, aby wykluczyć obecność tlenków i zanieczyszczeń mogących zaburzać przebieg procesu wytwarzania. Ponadto w celu lepszego zrozumienia zmian zachodzących w mieszaninach podczas procesu spiekania wykonano na nich wstępny proces spiekania oraz przeprowadzono analizę termograwimetryczną ze spektrometrią mas, która umożliwiła zdefiniowanie procesów zachodzących w czasie spiekania w wytwarzanych kompozytach wraz ze wzrostem temperatury. W ramach tego etapu wykonano również badania zwilżalności między stopami wykonanymi z miedzi oraz drugiego komponentu metalicznego (Ni i Cr), a podłożem Al_2O_3 .

Charakterystyka wytworzonych spieków obejmowała rozległą analizę wybranych właściwości wytworzonych próbek kompozytowych, zaczynając od ich oceny wizualnej przeprowadzonej podczas obserwacji makroskopowych, poprzez określenie ich wybranych właściwości fizycznych przy pomocy metody Archimedes'a. Przeanalizowano również skład fazowy otrzymanych po procesie próbek i przeprowadzono obserwacje ich powierzchni przy pomocy zarówno mikroskopu konfokalnego, jak i skaningowego mikroskopu elektronowego. Starając się określić charakter połączeń występujących między cząstkami metalicznymi, a ceramiczną osnową, na wybranych obszarach wykonano analizę składu chemicznego. Miała ona za zadanie sprawdzić, czy między komponentami zachodzą w czasie procesu spiekania reakcje chemiczne mogące wpływać na późniejsze właściwości materiału. W ramach tego etapu dokonano ponadto charakterystyki wytworzonych materiałów pod kątem wybranych właściwości mechanicznych. Analiza obejmowała twardość, odporność na kruche pękanie oraz

właściwości wytrzymałościowe w warunkach monotonicznego ściskania. Na podstawie obserwacji mikroskopowych przełomów przeprowadzono również analizę obrazu, zadaniem było określenie potencjalnych zmian wielkości cząstek osnowy w zależności od materiału i temperatury procesu.

Zastosowane metody badawcze miały na celu lepsze zrozumienie procesu wytwarzania oraz uzyskiwanych w jego rezultacie właściwości wytwarzanych materiałów kompozytowych z uwzględnieniem każdego z etapów tego procesu.

3.3.1. Charakterystyka zastosowanych materiałów wyjściowych

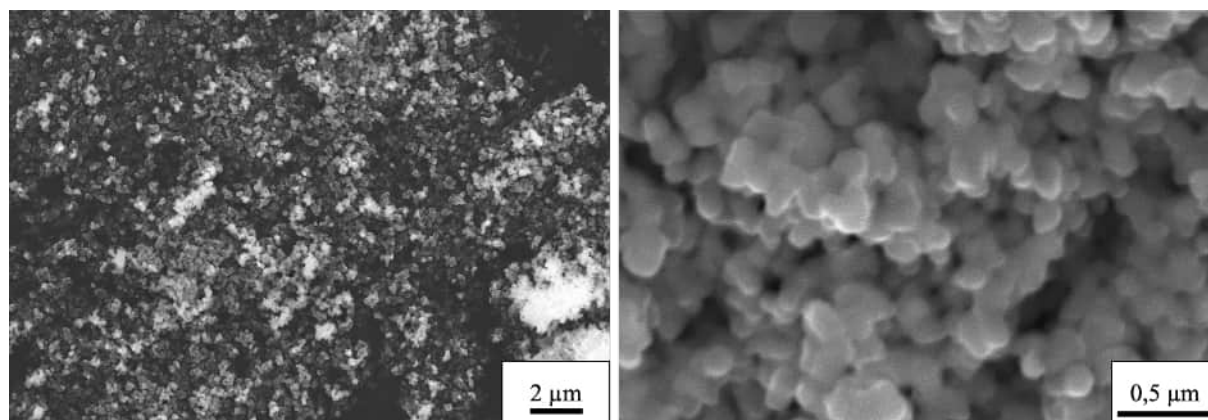
Charakteryzując proszki wykorzystane w procesie formowania skupiono się na określeniu ich podstawowych właściwości. W związku z tym przy pomocy obserwacji na skaningowym mikroskopie elektronowym określono ich morfologię i skłonność do tworzenia większych skupisk. Analiza składu fazowego pozwoliła wykluczyć w nich obecność zanieczyszczeń oraz tlenków, które mogłyby zaburzyć przebieg procesu spiekania. Przy pomocy laserowego pomiaru wielkości cząstek dla wszystkich wykorzystanych proszków określono średnią wielkość cząstek oraz rozkład jej wielkości. Umożliwiło to zrozumienie jak bardzo zróżnicowane pod kątem wielkości cząstek są stosowane proszki. Ponadto w celu dokładnego scharakteryzowania proszków wyjściowych zmierzono ich gęstość rzeczywistą oraz określono powierzchnię właściwą.

Przeprowadzona charakterystyka materiałów wyjściowych umożliwiła określenie wybranych właściwości stosowanych w pracy proszków wyjściowych, które mogą wpływać na takie elementy procesu wytwarzania, jak spiekanie, uzyskiwane w jego efekcie zagęszczenie, ale też mikrostrukturę, czy właściwości mechaniczne.

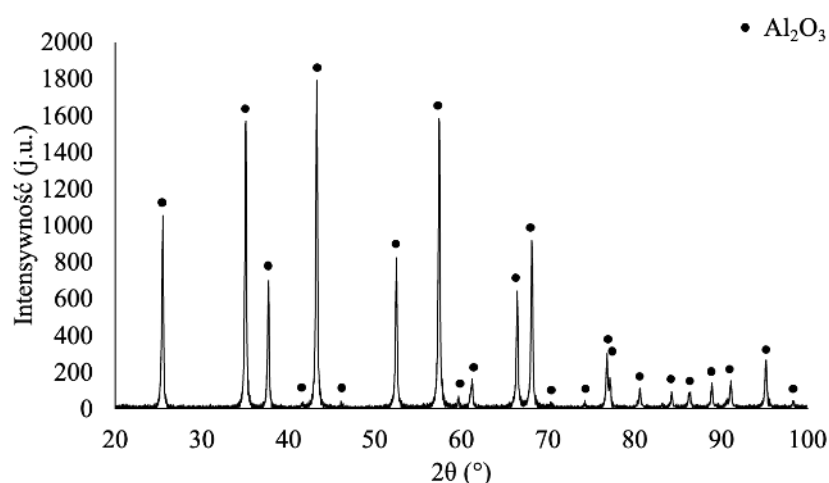
3.3.1.1. Proszek ceramiczny Al_2O_3

W pracy jako materiał osnowy zastosowano komercyjnie dostępny proszek ceramiczny $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o nazwie handlowej TM-DAR firmy Taimei Chemicals (Japonia). Na Rys. 14. przedstawiono zdjęcia proszku wykonane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego. Przeprowadzone obserwacje wykazały, że rzeczywisty rozmiar cząstek Al_2O_3 odpowiadał rozmiarowi podanemu przez producenta. Proszek charakteryzował się równoosiowym kształtem cząstek (Rys. 14.) z widoczną tendencją do tworzenia aglomeratów. Rys. 15. prezentuje wyniki analizy składu fazowego XRD dla proszku Al_2O_3 . Analiza

uzyskanego dyfraktogramu potwierdziła czystość fazową stosowanego w pracy proszku ujawniając obecność refleksów pochodzących od Al_2O_3 o strukturze korundu (PDF #98-000-0174).

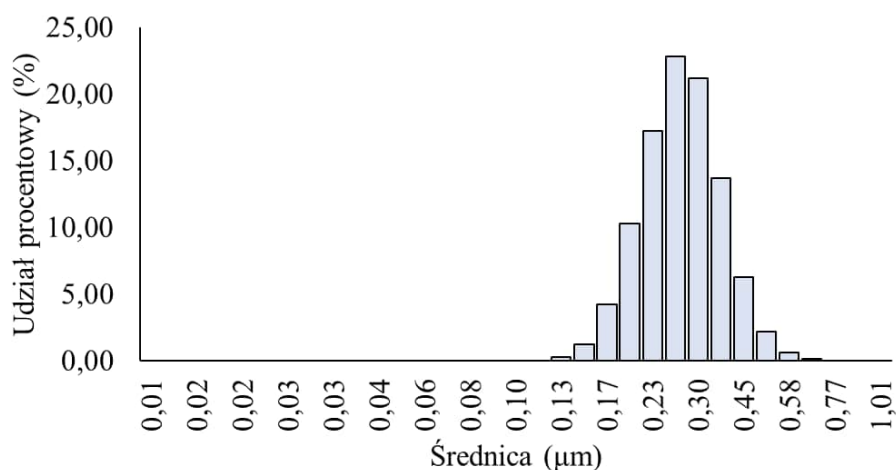


Rys. 14. Zdjęcia SEM proszku ceramicznego Al_2O_3 zastosowanego w procesie formowania



Rys. 15. Dyfraktogram proszku ceramicznego Al_2O_3 zastosowanego w procesie formowania

Na Rys. 16. przedstawiono graficznie wyniki laserowego pomiaru wielkości cząstek proszku Al_2O_3 . Wykres prezentuje procentowy rozkład wielkości frakcji cząstek proszku Al_2O_3 o określonych wartościach średnicy. Rozkład miał charakter symetryczny. Pomiary potwierdziły udział frakcji cząstek proszku mieszczących się w zakresie od $0,13\ \mu\text{m}$ – $0,67\ \mu\text{m}$. Maksimum, określające frakcję cząstek najczęściej występujących w badanej próbce, wyznaczono dla wartości średnicy równej $0,26\ \mu\text{m}$.



Rys. 16. Rozkład wielkości cząstek Al₂O₃ otrzymany podczas pomiaru średniej wielkości cząstek metodą LSPSD

Tabela 5. prezentuje ogólną charakterystykę właściwości zastosowanego w procesie formowania proszku ceramicznego Al₂O₃, sporządzoną na podstawie danych pochodzących od producenta oraz badań własnych.

Tabela 5. Charakterystyka zastosowanego proszku ceramicznego Al₂O₃

Parametr	Rodzaj proszku	Jednostka
	Al ₂ O ₃	
Gęstość piknometryczna	3,99 ± 0,03	g/cm ³
Średnia wielkość cząstek – dane producenta	0,12	μm
Średnia wielkość cząstek – pomiary LSPSD	0,26 ± 0,06	μm
Czystość	99,99	%
Powierzchnia właściwa S _{BET}	10,85 ± 0,07	m ² /g

Wybór proszku Al₂O₃ jako materiału osnowy podyktowany był jego szczególnymi właściwościami takimi jak m.in.: wysoka twardość oraz odporność na ściskanie, wytrzymałość na szoki termiczne i działanie agresywnych środowisk korozyjnych [120]. Proszek Al₂O₃ TM-DAR, wykorzystywano we wcześniejszych pracach prowadzonych w zespole badawczym, w których uzyskiwano próbki kompozytowe ceramika-metal o wysokim zagęszczeniu i zadowalających właściwościach mechanicznych [65,121,122]. Ponadto jest on powszechnie stosowany w dostępnych w literaturze naukowej badaniach materiałów ceramicznych, jak

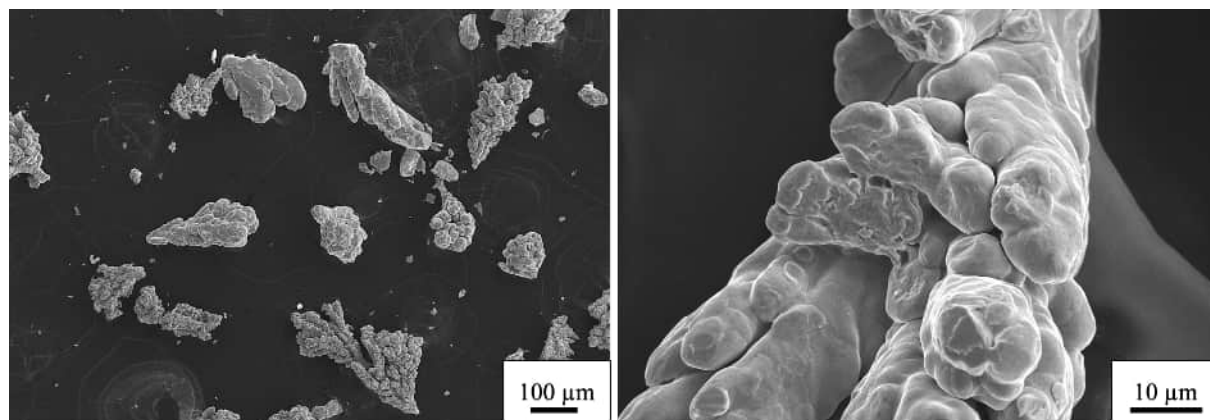
i kompozytów, co stwarza możliwość porównania uzyskiwanych w toku realizacji pracy wyników [123–126].

3.3.1.2. Proszki metaliczne

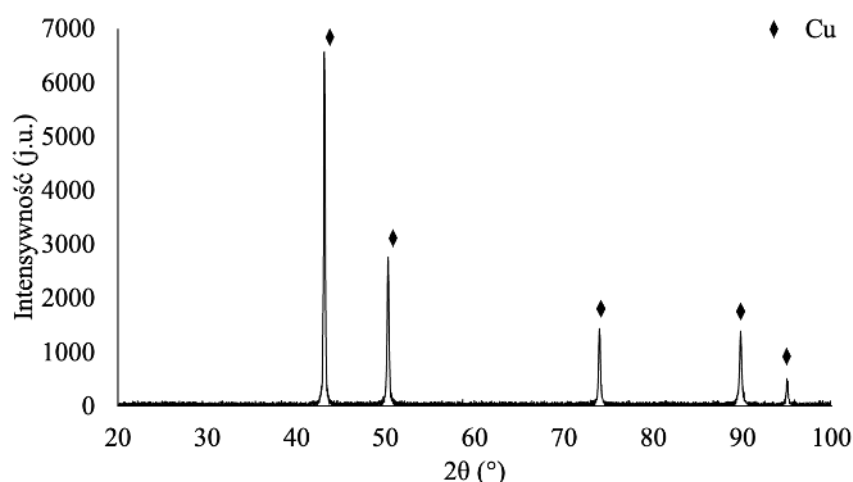
Wszystkie wykorzystane w procesie formowania próbek kompozytowych proszki metaliczne stanowiły komercyjnie dostępne proszki czystych metali dostarczone przez firmę Createc.

Proszek metaliczny Cu

Podstawowym komponentem metalicznym zastosowanym we wszystkich wytworzonych seriach próbek był proszek miedzi. Na Rys. 17. przedstawiono zdjęcia SEM wykonane dla tego proszku w stanie wyjściowym na skaningowym mikroskopie elektronowym. Proszek Cu charakteryzował się morfologią dendrytyczną o zróżnicowanych pod względem wymiarów dendrytach. Wykonana analiza składu fazowego, której wyniki prezentuje Rys. 18., wykazała brak faz obcych oraz tlenków w strukturze proszku, potwierdzając jednocześnie obecność miedzi (PDF #04-003-5318).

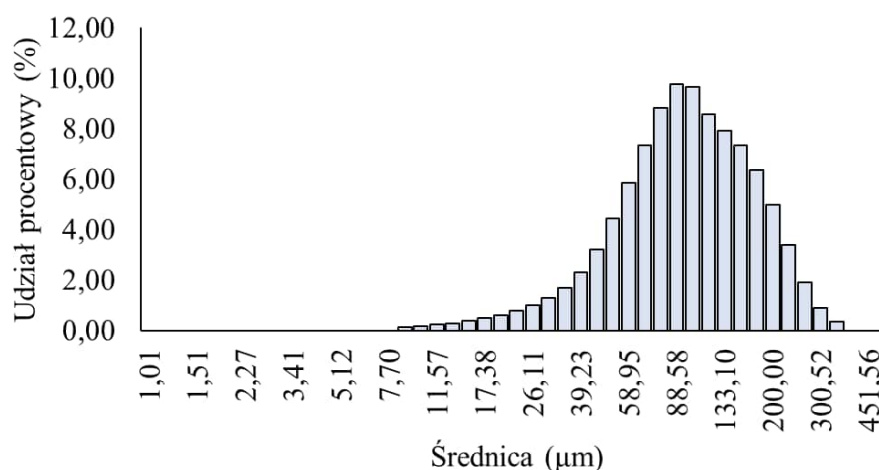


Rys. 17. Zdjęcia SEM proszku metalicznego Cu zastosowanego w procesie formowania



Rys. 18. Dyfraktogram proszku metalicznego Cu zastosowanego w procesie formowania

Na Rys. 19. przedstawiono procentowy rozkład wielkości cząstek proszku Cu. Pomiaru ujawniły w badanej próbce obecność frakcji o średnicach z zakresu 8,82 μm – 344,21 μm . Maksimum określające frakcję cząstek najczęściej występujących wyznaczono dla średnicy równej 88,58 μm . Obserwowany rozkład charakteryzował się zwiększonym udziałem cząstek proszku o znacznie większej średnicy niż wyznaczona średnica maksymalna, co wskazuje na udział dużych cząstek lub aglomeratów w badanym proszku.

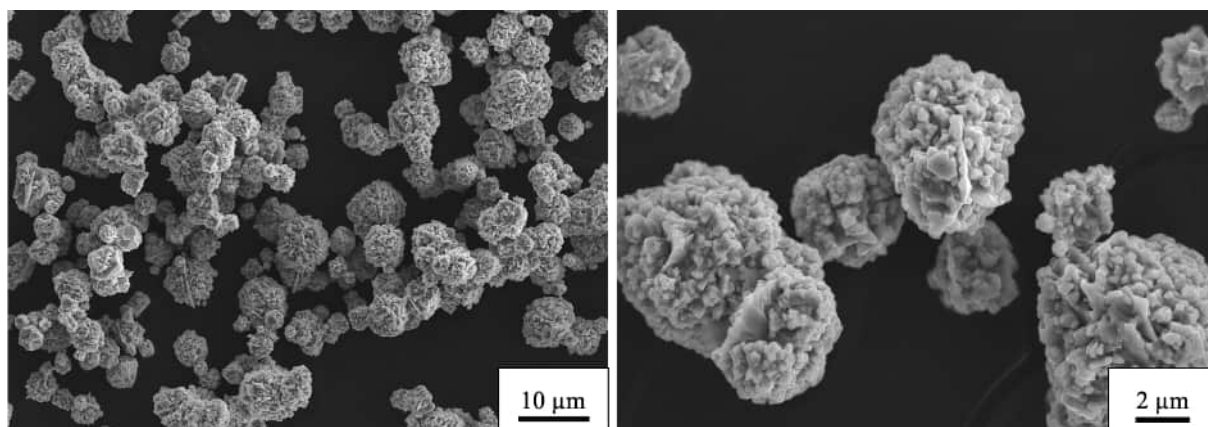


Rys. 19. Rozkład wielkości cząstek Cu otrzymany podczas pomiaru średniej wielkości cząstek metodą LSPSD

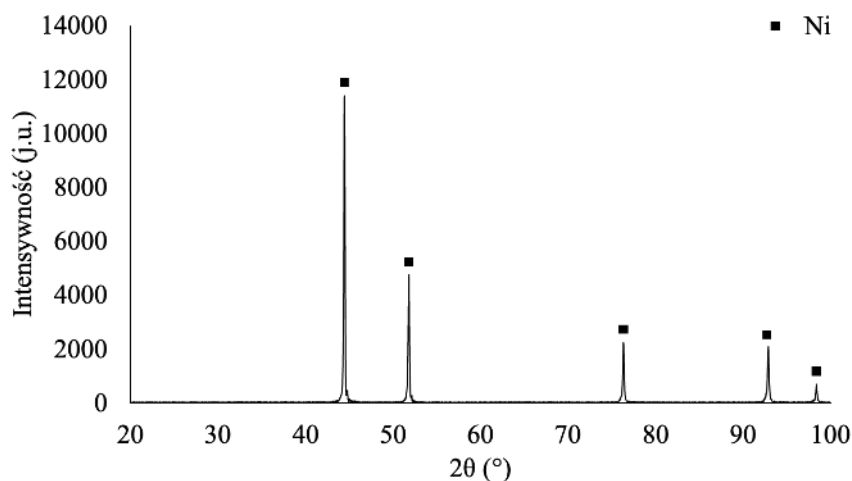
Wybór proszku miedzi jako podstawowego komponentu metalicznego związany był z jego wysoką plastycznością oraz przewodnością cieplną (401 W/m·K [43]) i elektryczną [43]. Dodatek miedzi do osnowy ceramicznej, oprócz zwiększenia odporności na kruche pękanie, daje możliwość sterowania takimi właściwościami, jak przewodność cieplna oraz elektryczna, które w przypadku miedzi są znacznie wyższe niż dla czystej ceramiki korundowej.

Proszek metaliczny Ni

Na Rys. 20. umieszczono wyniki obserwacji SEM proszku niklu. Na ich podstawie można stwierdzić, że cząstki proszku niklu miały charakter granulkowy o rozbudowanej powierzchni zewnętrznej i tendencji do łączenia się w większe skupiska. Podczas obserwacji nie stwierdzono widocznych różnic w wielkości poszczególnych cząstek proszku. Przeprowadzona analiza składu fazowego, której wyniki widoczne są na Rys. 21., potwierdziła obecność w badanym proszku czystego niklu (PDF #04-003-7263).

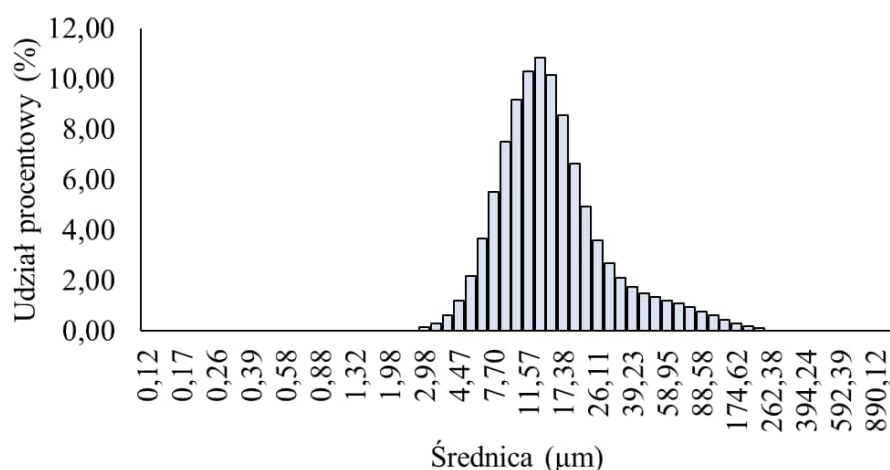


Rys. 20. Zdjęcia SEM proszku metalicznego Ni zastosowanego w procesie formowania



Rys. 21. Dyfraktogram proszku metalicznego Ni zastosowanego w procesie formowania

Na Rys. 22. przedstawiono wyniki laserowej analizy średniej wielkości cząstek proszku niklu. Przeprowadzone pomiary ujawniły w badanej próbce proszku obecność frakcji o średnicach z zakresu 2,98 μm – 229,08 μm z wyraźnym maksimum określonym dla wartości średnicy równej 13,25 μm . Wykres średnicy cząstek w funkcji ich procentowego udziału w badanej próbce charakteryzował się zwiększonym udziałem cząstek o rozmiarach średnicy większych niż średnica maksymalna.

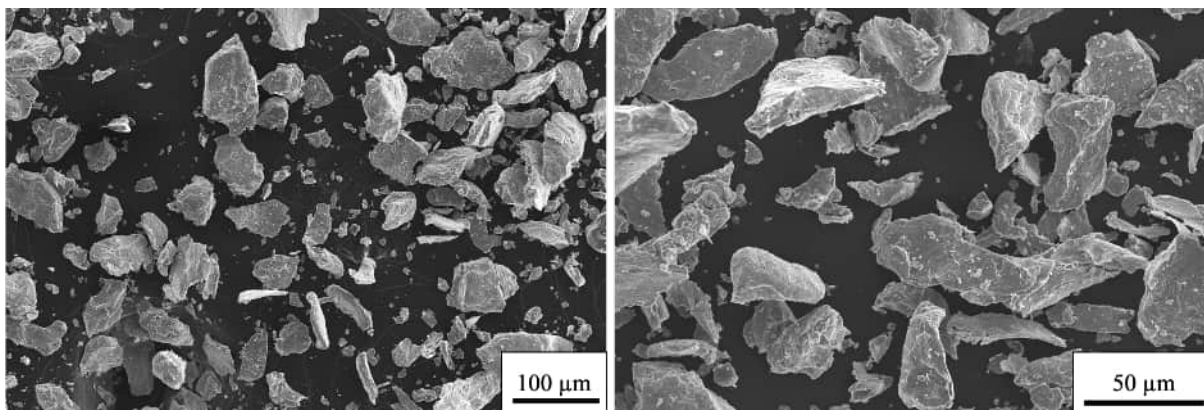


Rys. 22. Rozkład wielkości cząstek Ni otrzymany podczas pomiaru średniej wielkości cząstek metodą LSPSD

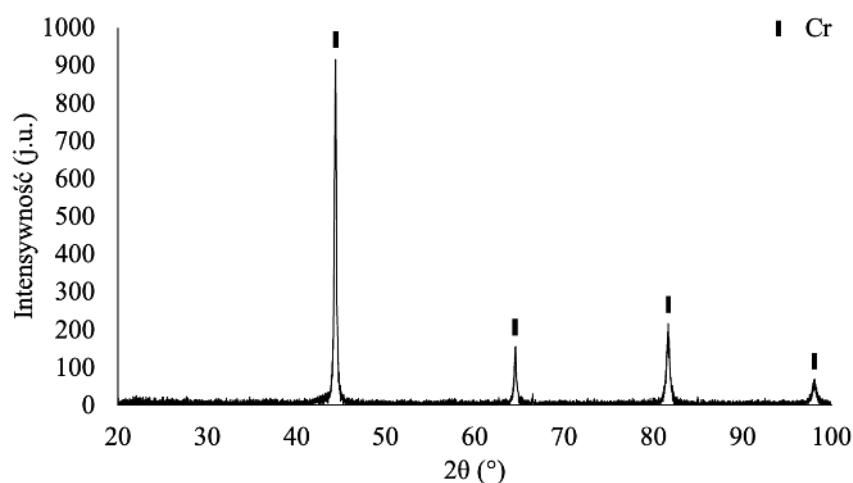
Wybór proszku niklu związany był z jego korzystnym wpływem na właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie Al_2O_3 takich jak wytrzymałość, czy odporność na kruche pękanie [127]. Dodatkowo zgodnie z układem równowagi Cu-Ni nikiel w kontakcie z ciekłą miedzią tworzy roztwór stały [128–130]. Jego powstawanie może pośrednio przyczyniać się do ograniczenia ubytków miedzi z próbek kompozytowych w czasie spiekania.

Proszek metaliczny Cr

Wyniki obserwacji proszku chromu przeprowadzone na skaningowym mikroskopie elektronowym znajdują się na Rys. 23. Proszek charakteryzowała morfologia płytkowa, o nieregularnej budowie i widocznym zróżnicowaniu na frakcje pod względem wymiarowym. Nie wykazywał on jednak tendencji do aglomeracji. Analiza składu fazowego znajdująca się na Rys. 24. potwierdziła obecność w próbce proszku czystego chromu (PDF #04-025-0975).

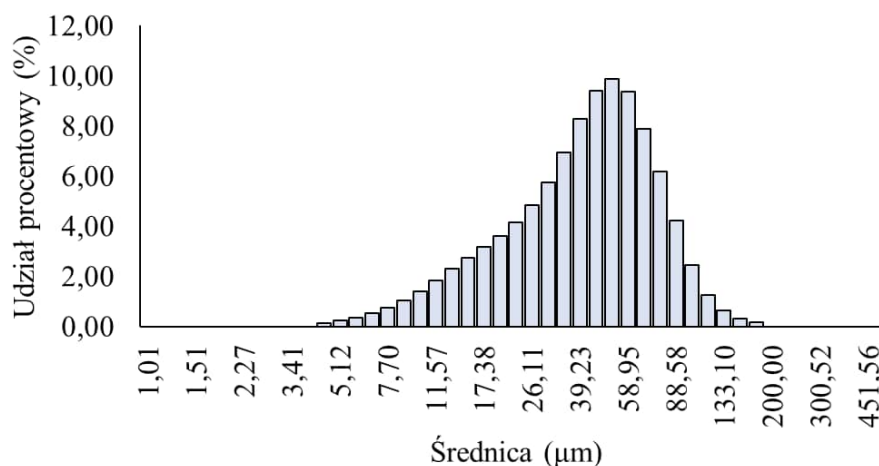


Rys. 23. Zdjęcie SEM proszku metalicznego Cr zastosowanego w procesie formowania



Rys. 24. Dyfraktogram proszku metalicznego Cr zastosowanego w procesie formowania

Na Rys. 25. przedstawiono wyniki laserowego pomiaru średniej wielkości cząstek dla proszku chromu. Rozkład procentowego udziału cząstek o określonych średnicach miał charakter charakteryzował się zwiększonym udziałem cząstek o średnicach mniejszych niż maksimum. Maksimum, określające rozmiar frakcji najczęściej występującej w badanym materiale, określono dla średnicy wynoszącej 51,47 μm . Poszczególne frakcje proszku zawierały się natomiast w przedziale 4,47 μm – 174,62 μm .



Rys. 25. Rozkład wielkości cząstek Cr otrzymany podczas pomiaru średniej wielkości cząstek metodą LSPSD

Wybór proszku chromu podyktowany był jego korzystnymi właściwościami mechanicznymi. Dodatek chromu stosowany jest zarówno w kompozytach na osnowie tlenku glinu [27], jak i w stopach z miedzią [131]. Obecność chromu przyczynia się w obu grupach materiałów do poprawy właściwości mechanicznych, [27,131]. Ponadto, zgodnie z układem równowagi Cu-Cr, chrom w kontakcie z ciekłą miedzią nie tworzy nowych faz [114].

Tabela 6. zawiera charakterystykę podstawowych parametrów wykorzystanych w procesie formowania proszków metalicznych. Wszystkie zastosowane proszki charakteryzowały się wysoką czystością oraz dużym zróżnicowaniem pod względem średniej wielkości cząstek. Wartości wyznaczone przy pomocy laserowego pomiaru wielkości cząstek nieco odbiegały od danych dostarczonych przez producenta. W uzyskanych tą metodą wynikach należy jednak wziąć pod uwagę takie czynniki jak tendencja do tworzenia aglomeratów, czy też zachodzenie zjawiska sedymentacji, które mogły wpływać zakłócająco na uzyskiwane w drodze pomiaru rezultaty.

Tabela 6. Charakterystyka zastosowanych proszków metalicznych

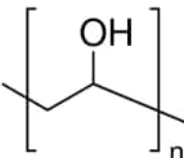
Parametr	Rodzaj proszku			Jednostka
	Cu	Ni	Cr	
Gęstość piknometryczna	$8,96 \pm 0,02$	$8,91 \pm 0,02$	$7,03 \pm 0,02$	g/cm^3
Średnia wielkość cząstek – dane producenta	<150	3 – 7	<50	μm
Średnia wielkość cząstek – pomiary LSPSD	$102,17 \pm 56,16$	$16,17 \pm 15,85$	$43,38 \pm 24,71$	μm
Czystość	99,98	99,98	99,98	%
Powierzchnia właściwa S_{BET}	$0,09 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,02$	m^2/g

3.3.1.3. Pozostałe substancje wykorzystane w procesie formowania

Alkohol poliwinylowy

Jako spoiwo w procesie formowania próbek kompozytowych metodą prasowania jednoosiowego zastosowano 10% roztwór alkoholu poliwinylowego (*Polyvinyl alcohol*, PVA). Podstawowe informacje na temat spoiwa przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Charakterystyka spoiwa PVA zastosowanego w procesie prasowania

Nazwa substancji [skrót]	Producent	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Gęstość względna [g/cm^3]	pH
Alkohol poli(vinylowy) [PVA]	Sigma Aldrich	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$		1,19 – 1,31	5,00– 7,00

3.3.2. Charakterystyka wytworzonych mieszanek proszków

W kolejnym etapie z proszków wyjściowych wytworzono sześć mieszanek proszkowych o następujących składach:

- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$: 2,5% obj. fazy metalicznej, 10% obj. fazy metalicznej,
- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$: 2,5% obj. fazy metalicznej, 10% obj. fazy metalicznej,
- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$: 2,5% obj. fazy metalicznej, 10% obj. fazy metalicznej.

Przygotowanie mieszanek proszkowych stanowiło etap pośredni w procesie formowania kompozytów ceramika-metal (Rys. 12. str. 70). Wytworzone mieszaniny proszków przed dalszym procesem formowania scharakteryzowano. Określono ich gęstość rzeczywistą, skład fazowy oraz poddano analizie termogravimetrycznej połączonej ze spektrometrią faz. Uzyskane wyniki przedstawiono poniżej.

3.3.2.1. Gęstość rzeczywista

W pierwszym kroku określono gęstość rzeczywistą przygotowanych mieszanek proszków. Wyniki pomiarów przeprowadzonych przy pomocy piknomtru helowego przedstawiono w Tabeli 8.

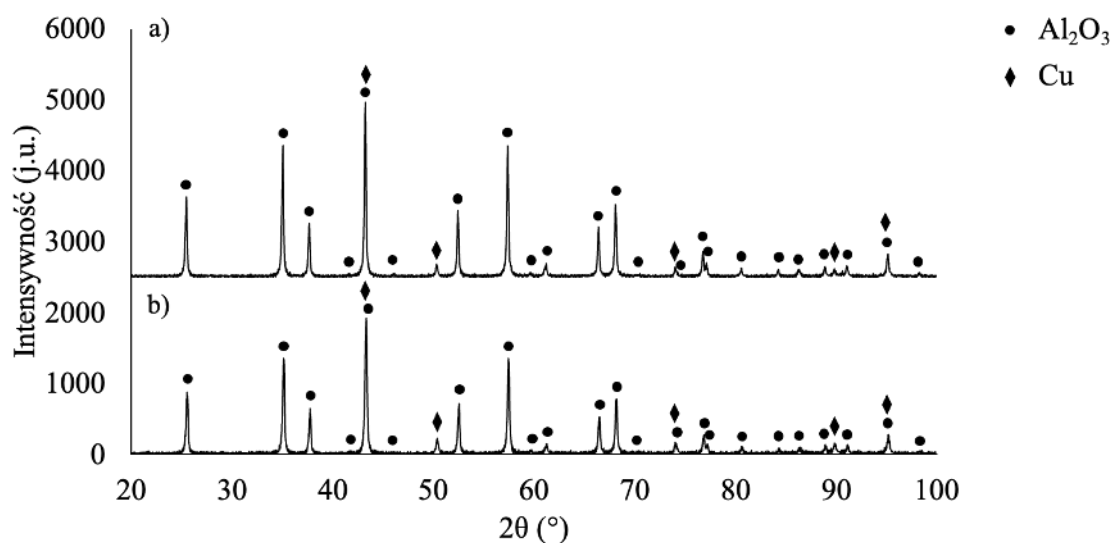
Tabela 8. Gęstości rzeczywiste kompozytowych mas proszkowych

Zawartość fazy metalicznej	Rodzaj mieszaniny proszków			Jednostka
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$	
2,5% obj.	$4,037 \pm 0,025$	$4,109 \pm 0,042$	$4,116 \pm 0,044$	g/cm^3
10% obj.	$4,522 \pm 0,037$	$4,503 \pm 0,041$	$4,377 \pm 0,035$	g/cm^3

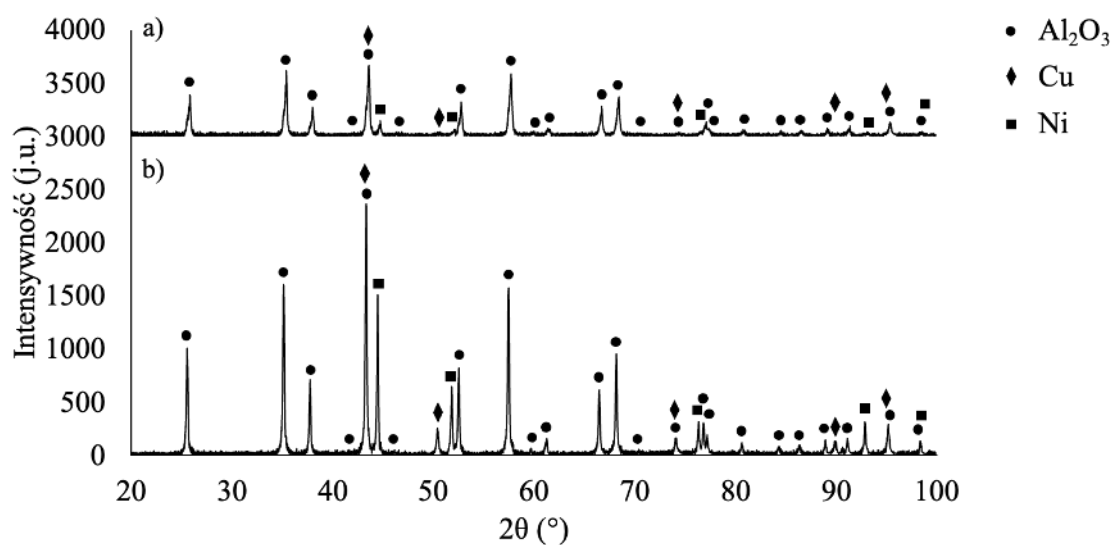
3.3.2.2. Analiza składu fazowego

Na Rys. 26. – Rys. 28. przedstawiono wyniki analizy składu fazowego wykonane dla surowych mieszanek proszków. Zarówno w mieszaninach proszku dwuskładnikowego z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, jak i mieszaninach z układów trójskładnikowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$, nie stwierdzono obecności nowych faz. We wszystkich mieszaninach, niezależnie od układu, analiza potwierdziła obecność tlenku glinu o strukturze korundu (PDF #98-000-0174) oraz miedzi (PDF #04-003-5318). W przypadku proszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ zidentyfikowano obecność niklu (PDF #04-003-7263) oraz analogicznie w przypadku proszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ – chromu (PDF #04-025-0975). Wzrost udziału fazy metalicznej, dla

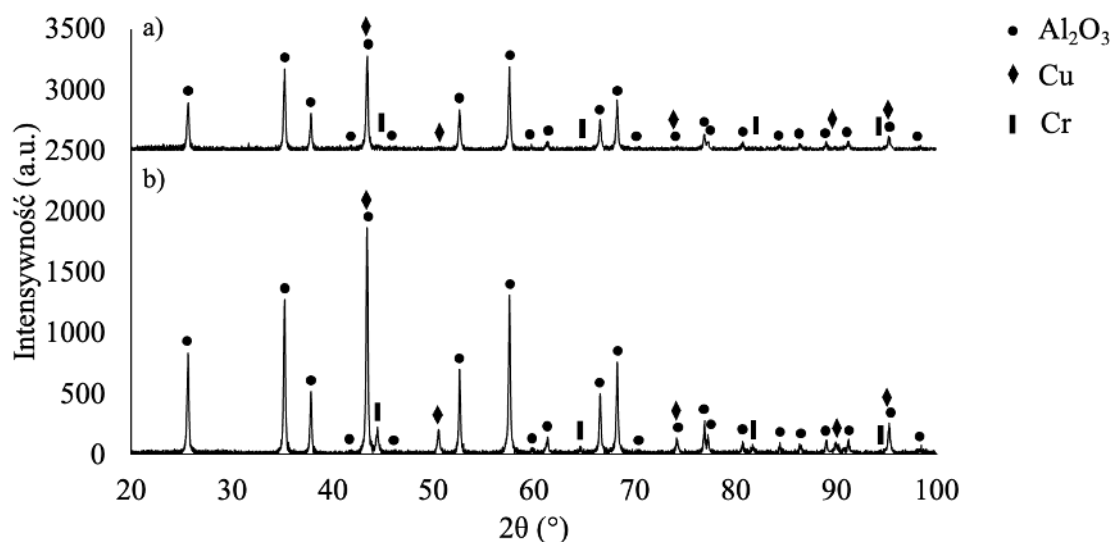
każdego z analizowanych układów, przekładał się na zwiększoną intensywność refleksów pochodzących od komponentów metalicznych wchodzących w jej skład.



Rys. 26. Dyfraktogramy proszków kompozytowych z układu Al_2O_3 -Cu: a) – 2,5% obj. fazy metalicznej, b) – 10% obj. fazy metalicznej



Rys. 27. Dyfraktogram proszków kompozytowych z układu Al_2O_3 -Cu-Ni: a) – 2,5% obj. fazy metalicznej, b) – 10% obj. fazy metalicznej



Rys. 28. Dyfraktogram proszków kompozytowych z układu Al_2O_3 -Cu-Cr: a) – 2,5% obj. fazy metalicznej, b) – 10% obj. fazy metalicznej

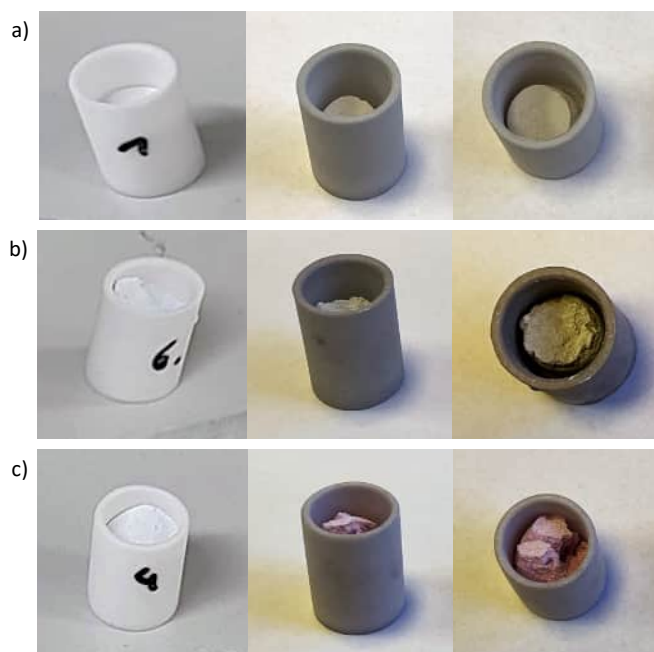
3.3.2.3. Analiza termograwimetryczna ze spektrometrią mas

Przed przystąpieniem do badań z wykorzystaniem aparatury do analizy termograwimetrycznej połączonej ze spektrometrią mas przeprowadzono wstępny proces spiekania. Przygotowane mieszaniny proszków umieszczono w alundowych tyglach, które następnie wstawiono do pieca i poddano wygrzewaniu według następującego programu: grzanie do 120°C z szybkością $5^\circ/\text{min}$, następnie do 750°C z szybkością $1^\circ/\text{min}$ oraz do 1400°C z szybkością $2^\circ/\text{min}$. Czas przetrzymania w temperaturze maksymalnej (1400°C) był równy 1 godzinę. Chłodzenie do temperatury otoczenia realizowano z szybkością $4^\circ/\text{min}$.

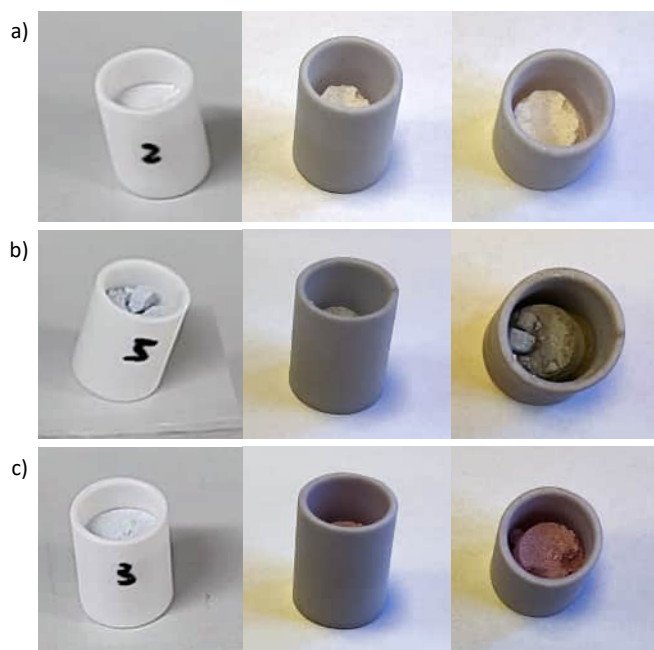
Badanie miało na celu określenie, czy w przypadku analizowanych układów zachodzą reakcje między fazą ceramiczną, a metaliczną z pojawieniem się nowych faz i następnie krystalizacją fazy ciekłej (miedzi).

Na Rys. 29. i Rys. 30. przedstawiono zdjęcia tygli alundowych ze znajdującymi się w nich próbkami proszkowymi o 2,5% obj. (Rys. 29.) i 10% obj. (Rys. 30.) zawartości fazy metalicznej w stanie wyjściowym oraz po przeprowadzonym procesie wygrzewania w temperaturze 1400°C . Makroskopowa analiza pozwoliła stwierdzić, że we wszystkich analizowanych układach, w czasie procesu spiekania zaszły reakcje pomiędzy komponentami. Proszki wewnątrz tygli uległy częściowemu połączeniu tworząc porowate struktury o zmienionej barwie odwzorowujące geometrię tygla. Dodatkowo zaobserwowano zmianę barwy tygli, co wskazuje na procesy zachodzące między badanymi próbkami, a materiałem tygla, który jako spiek jest znacznie mniej reaktywny. Proces spiekania przeprowadzono

w atmosferze redukującej. Jej zastosowanie wyeliminowało możliwość utleniania się komponentów metalicznych, w tym ciekłej miedzi. Obecne na powierzchni tygli, szczególnie w przypadku mieszanin proszków trójskładnikowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$, obszary o zróżnicowanym wybarwieniu wskazują jednak na reakcje zachodzące między wsadem, a materiałem tygla.



Rys. 29. Tygle alundowe z mieszaninami proszków o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej po procesie wygrzewania: a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$, c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$



Rys. 30. Tygle alundowe z mieszaninami proszków o 10% obj. zawartości fazy metalicznej po procesie wygrzewania: a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$, c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$

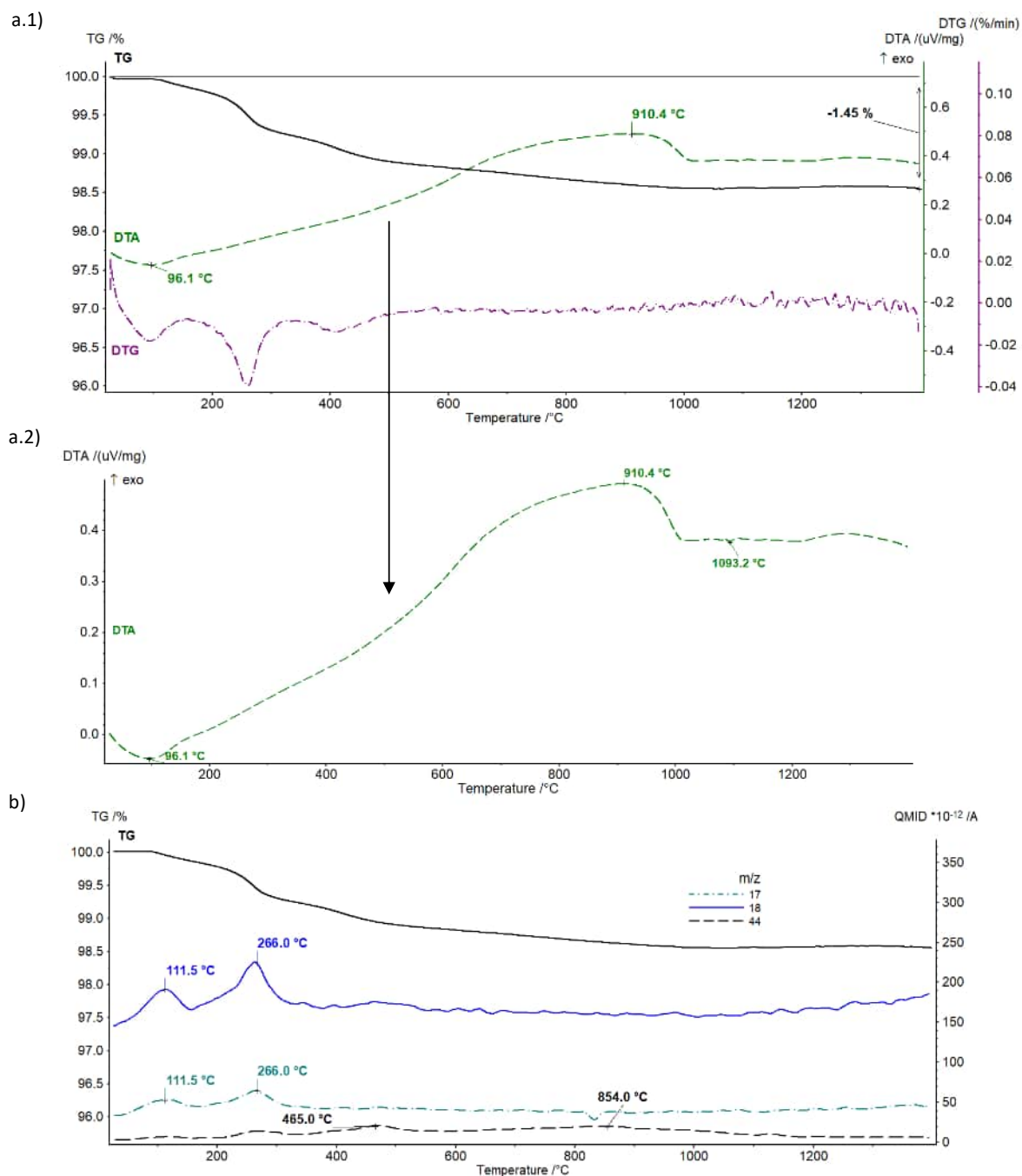
Ponadto w przypadku próbek z chromem w fazie metalicznej oprócz reakcji zachodzących między mieszaniną proszków, a tygłem zaobserwowano także uwalnianie substancji lotnych o różowym zabarwieniu do komory pieca w czasie trwania procesu. Na Rys. 31. przedstawiono zdjęcie komory pieca po przeprowadzonym procesie wygrzewania próbek z chromem z widocznym osadem o zabarwieniu różowym. Na podstawie makroskopowej oceny próbek po procesie wygrzewania w piecu wybrano skład mieszanin proszków do analizy termograwimetrycznej. Ze względu na ryzyko uszkodzenia aparatury termograwimetrycznej oraz fakt, że zgodnie z układem równowagi Cu-Cr chrom nie reaguje z miedzią, zdecydowano się ograniczyć dalszą analizę do próbek z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$.



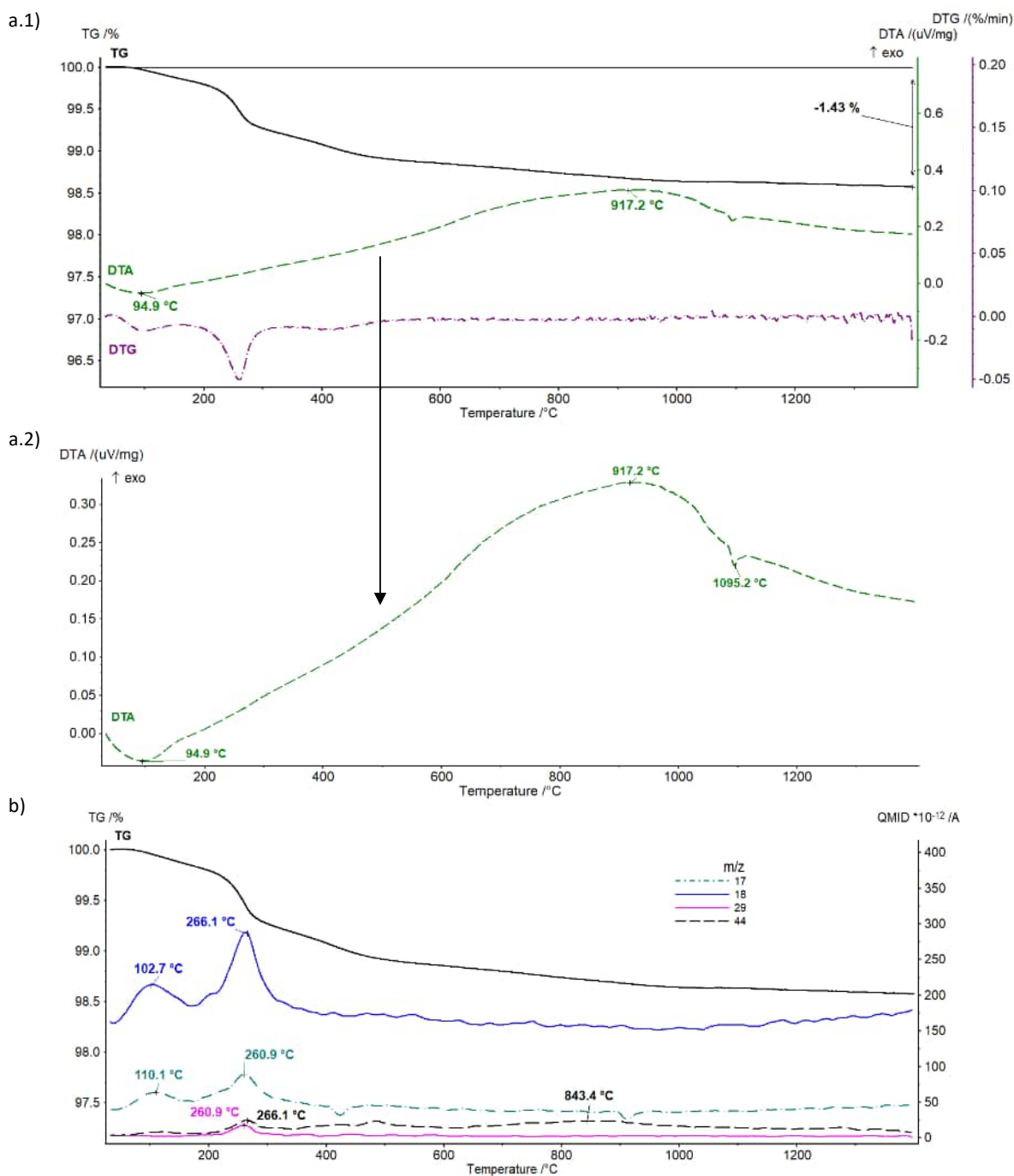
Rys. 31. Komora pieca po wygrzewaniu próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$

Na Rys. 32. (a.1-2) – Rys. 33. (a.1-2) przedstawiono wyniki analizy termograwimetrycznej dla mieszanin proszków z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o udziale objętościowym fazy metalicznej wynoszącym 2,5% i 10%. Ponadto na Rys. 32.b oraz Rys. 33.b zaprezentowano sygnały zarejestrowane przez spektrometr masowy (MS). Na podstawie analizy uzyskanych wyników można stwierdzić, że niezależnie od udziału fazy metalicznej w badanym układzie przebieg krzywych (TG, DTA i DTG) uzyskanych w wyniku przeprowadzonych pomiarów ma zbliżony charakter. Zarówno dla próbki zawierającej 2,5% obj. miedzi, jak i 10% obj. Cu na krzywej TG zaobserwowano ubytek masy wynoszący odpowiednio 1,45% oraz 1,43%. Rozkład termiczny badanych próbek jest jednoetapowy i najintensywniej zachodzi w przedziale temperaturowym 100-500°C. Na krzywych DTA widoczne są endotermiczne piki z minimum w temperaturze 96°C w przypadku próbki z 2,5% obj. Cu oraz 95°C dla 10% obj. Cu, które związane są z procesem dehydratacji. Dodatkowym potwierdzeniem usuwania wody z badanego materiału jest obecność sygnałów m/z 17 i 18,

które są charakterystyczne dla H_2O . Krzywe wykazują w swoim przebiegu dwa maksima. Pierwsze, obecne przy $111^{\circ}C$ dla próbki zawierającej 2,5% obj. Cu oraz $102^{\circ}C$ dla 10% obj., które odpowiadają pikom endotermicznym na krzywych DTA. Pozwala to stwierdzić, że przyczyną ubytku masy podczas analizy było m.in. usunięcie wody z objętości badanych mieszanin proszkowych. Maksima drugich pików na krzywych m/z 17 i 18 widoczne są w przypadku obu badanych próbek w temperaturze $T = 266^{\circ}C$. Ich obecność, w połączeniu z obserwowanym sygnałami m/z 44 charakterystycznymi dla cząsteczki CO_2 , z maksimum w temperaturze $T = 465^{\circ}C$ związana jest z rozkładem termicznym obecnego w badanych materiałach spoiwa w postaci alkoholu poliwinylowego PVA. Obecność szerokich pików egzotermicznych na krzywych DTA z maksimami kolejno przy $910^{\circ}C$ i $917^{\circ}C$ jest właśnie związana z tym procesem. W przypadku większej zawartości miedzi w próbce odnotowano również sygnał m/z 19, który wskazuje na obecność w gazowych produktach rozkładu cząsteczek krótkołańcuchowych węglowodorów. Ponadto w przypadku próbki zawierającej 10% obj. Cu na krzywej DTA widoczny jest endotermiczny pik o małej intensywności z minimum w temperaturze $T = 1095^{\circ}C$, który można przypisać zmianie stanu skupienia miedzi ($T_f = 1083^{\circ}C$ [43]). Pik ten jest bardzo słabo widoczny dla próbki zawierającej 2,5% obj. Cu, co wynika ze zbyt małej ilości miedzi w badanym materiale oraz „zaciemnienia” sygnałów przez szeroki egzotermiczny pik związany z rozkładem termicznym fazy organicznej.



Rys. 32. Wykres TG/DTG/DTA (a.1) oraz DTA (a.2) dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wraz z analizą MS (b)



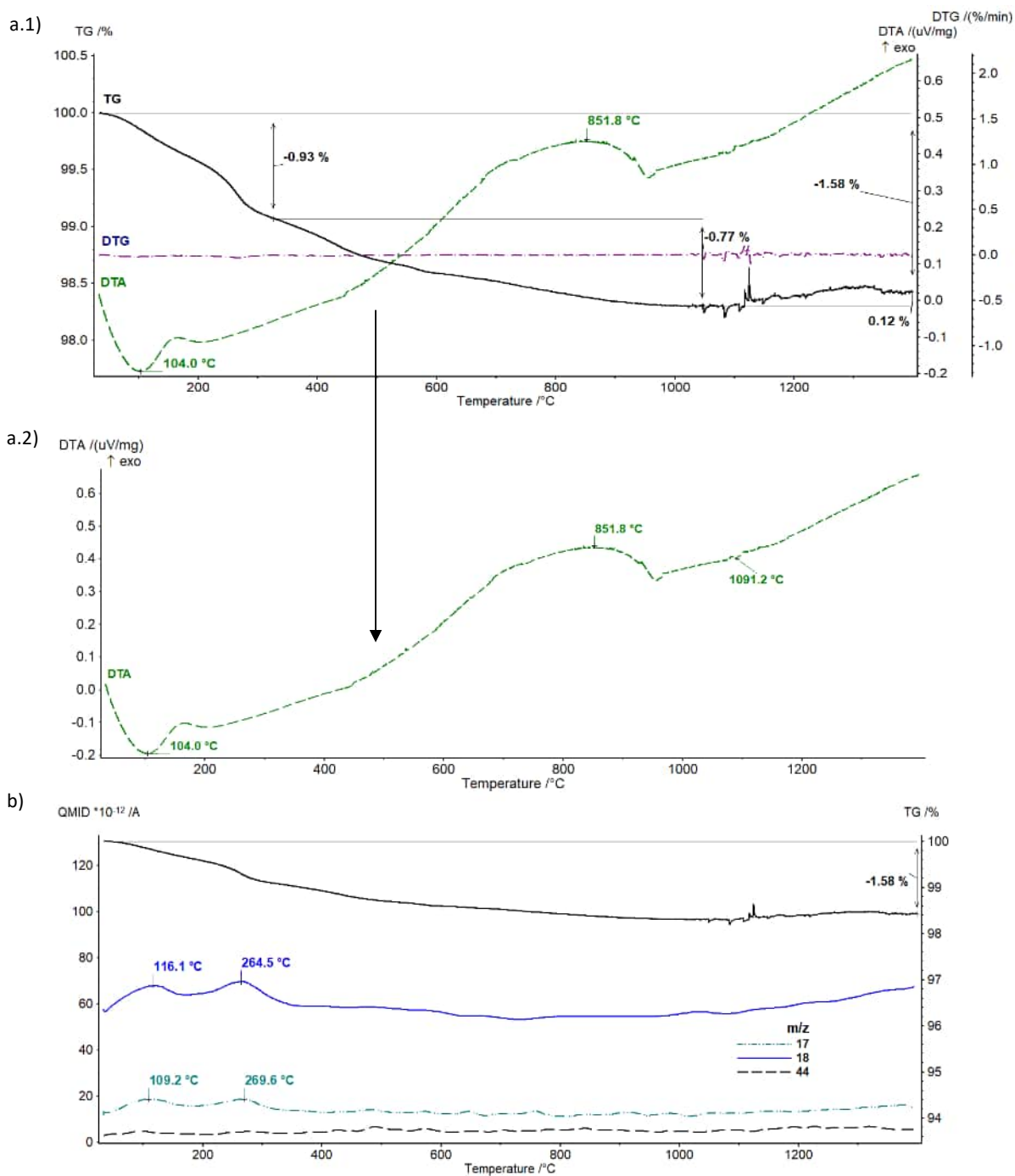
Rys. 33. Wykres TG/DTG/DTA (a.1) oraz DTA (a.2) dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wraz z analizą MS (b)

Na Rys. 34. (a.1-2) i Rys. 35. (a.1-2). przedstawiono wyniki analizy termogravimetrycznej TG wykonane dla dwóch mieszanin proszków z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o różnej zawartości fazy metalicznej – 2,5% obj. oraz 10% obj. Fazę metaliczną w obu seriach charakteryzował identyczny procentowy udział objętościowy miedzi oraz niklu.

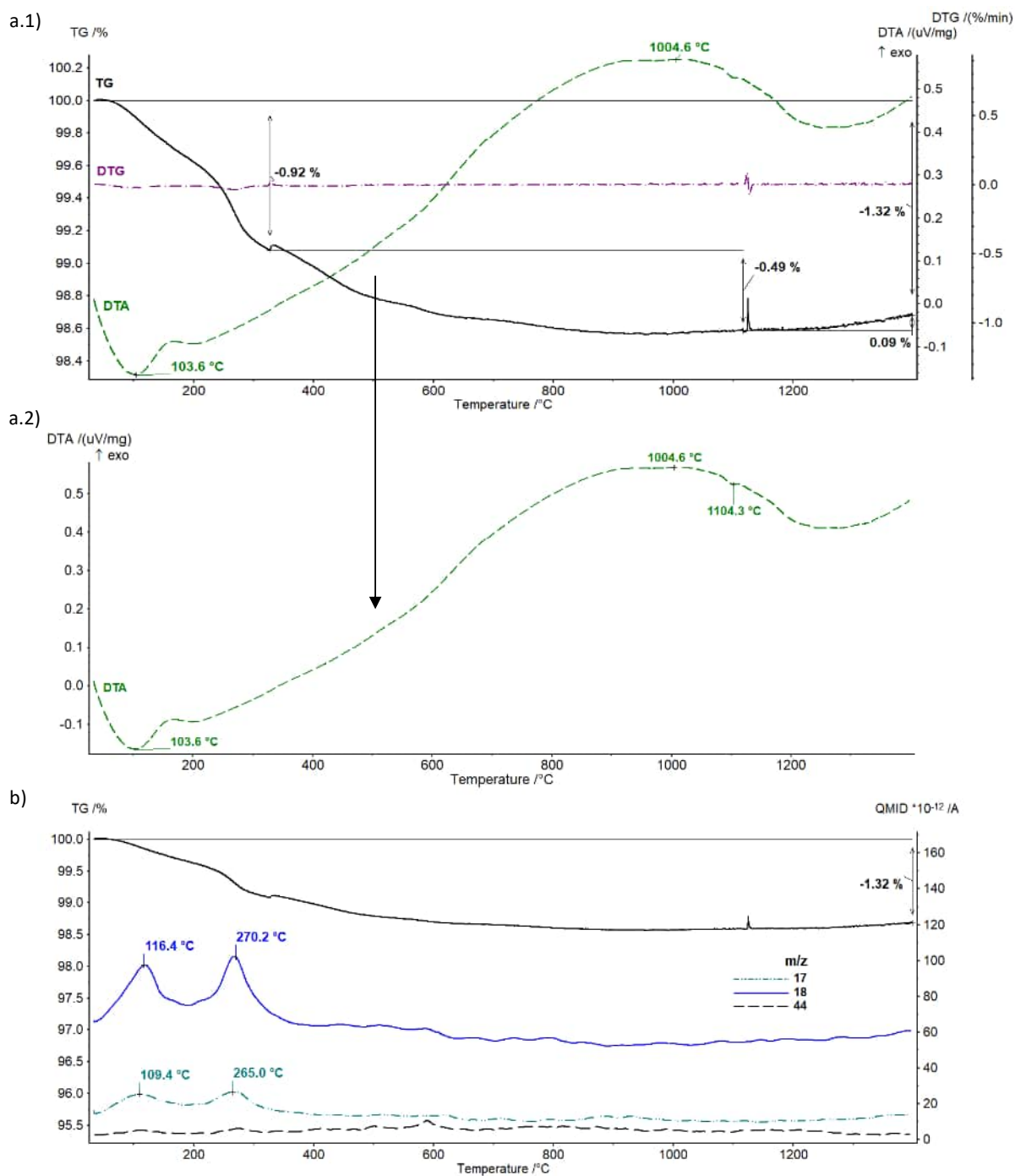
Dla próbki zawierającej 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej (Rys. 34.) na krzywej TG zaobserwowano ubytek masy (do $T = 1000^{\circ}\text{C}$) wynoszący 1,70% który związany jest z rozkładem termicznym spoiwa oraz procesem dehydroksylacji. Powyżej temperatury 1000°C na krzywej TG widoczny jest wzrost masy próbki o 0,12%. Efekt ten wynika z reakcji/przemian zachodzących między składnikami fazy metalicznej lub pomiędzy fazą metaliczną, a proszkiem Al_2O_3 . Sumarycznie całkowity ubytek masy dla badanego układu wynosił 1,58%. Na krzywej DTA widoczne są dwa wyraźne piki: endotermiczny z minimum w $T = 104^{\circ}\text{C}$ oraz egzotermiczny z maksimum w temperaturze 852°C . Dodatkowo na krzywej DTA można zaobserwować endotermiczny pik o niewielkiej intensywności z minimum w $T = 1091^{\circ}\text{C}$, który odpowiada wcześniej opisanym zmianom masy będącym wynikiem przemian zachodzących pomiędzy składnikami fazy metalicznej. Zgodnie z układem równowagi Cu-Ni miedź z niklem może tworzyć roztwór stały CuNi [132]. Obserwowany w przebiegu krzywej TG wzrost masy powyżej temperatury topnienia miedzi (1083°C [43]) może sugerować powstanie w badanej próbce nowej fazy, w postaci wymienionego wyżej roztworu stałego. Może to też być efekt preparatyki proszku poprzedzającej badania. Mieszanina proszku była przed badaniem przechowywana poza eksykatorem, co mogło wpłynąć na powierzchniowe utlenienie proszku miedzi zawartego w mieszance i uzyskiwane wyniki. Za pomocą spektrometru masowego zarejestrowane zostały sygnały m/z pochodzące od produktów gazowych powstałych podczas ogrzewania badanej próbki. Na krzywych m/z 18 i 17, charakterystycznych dla H_2O , zaobserwowano piki z maksimami w temperaturach 116°C i 109°C , co jest potwierdzeniem efektów zaobserwowanych na krzywej DTA, które związane są z usuwaniem wody z badanego układu. Pozwala to wnioskować, że w tym przypadku, podobnie jak w próbkach z samą miedzią, ubytek masy był ściśle powiązany z usunięciem wody ze struktury badanej próbki. Drugi pik na krzywych MS 18 i 17 z maksimami w $T=265^{\circ}\text{C}$ i $T=269^{\circ}\text{C}$ związany jest z produktami gazowymi powstającymi podczas degradacji termicznej spoiwa (PVA).

Podobne wyniki analizy uzyskano dla układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ zawierającego 10% obj. zawartości fazy metalicznej (Rys. 35.a.1). W tym przypadku również na krzywej TG widoczny jest ubytek masy wynoszący 1,41% (do $T=1000^{\circ}\text{C}$) oraz jej wzrost powyżej temperatury 1000°C o 0,09%, co sprawia, że sumaryczna zmiana masy była równa 1,32%. Na krzywej DTA widoczne są również dwa piki, endotermiczny z minimum w temperaturze 104°C oraz egzotermiczny z maksimum w $T=1005^{\circ}\text{C}$. W analizie MS, podobnie jak przy mniejszej zawartości fazy metalicznej, na krzywych m/z 18 i 17 widoczne są również dwa piki z maksimami w temperaturach kolejno ok. 116°C i 109°C oraz 270°C i 265°C . Pierwsze piki

pokrywają się z zaobserwowanym na krzywej DTA pikiem endotermicznym, co pozwala sądzić, że są one związane z usuwaniem z próbki wody zaadsorbowanej na powierzchni proszku w wyniku procesu jej ogrzewania. Natomiast drugie piki (z maksimami w wyższych temperaturach) związane są z wodą/parą wodną będącą produktem rozkładu termicznego spoiwa (PVA). W analizie m/z zarejestrowano również obecność sygnału $m/z = 44$, który jest charakterystyczny dla cząsteczki CO_2 z pikami o niewielkiej intensywności. Jego obecność najprawdopodobniej związana jest z powstawaniem cząsteczek dwutlenku węgla w wyniku termicznego rozkładu alkoholu poliwinylowego, które pełnił rolę spoiwa w badanym układzie.



Rys. 34. Wykres TG/DTG/DTA (a.1) oraz DTA (a.2) dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wraz z analiza MS (b)



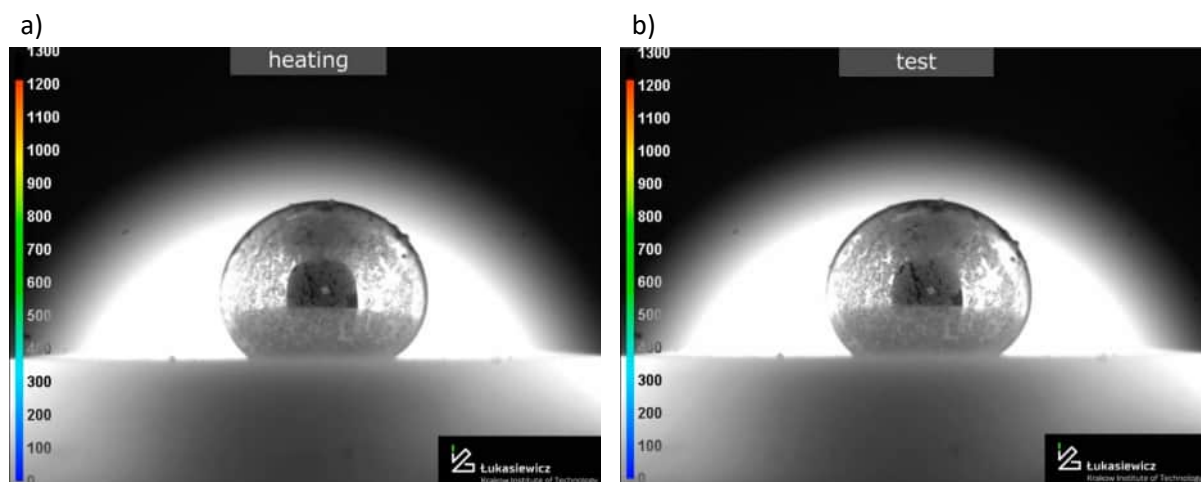
Rys. 35. Wykres TG/DTG/DTA (a.1) oraz DTA (a.2) dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wraz z analizą MS (b)

3.3.3. Pomiary kąta zwilżania

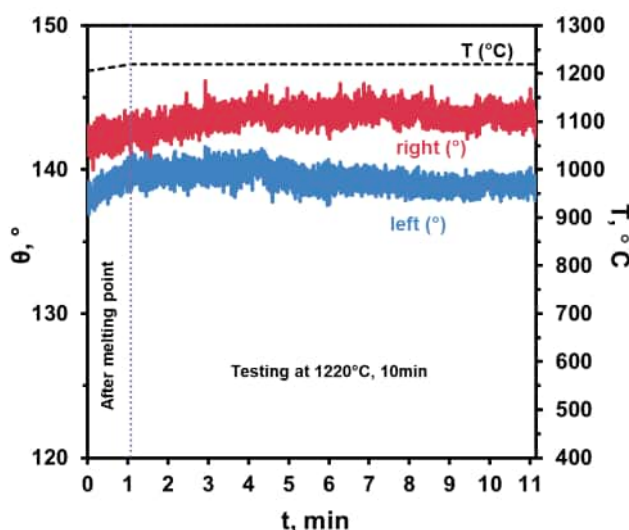
Zwilżalność układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ jest dość obszernie opisana w literaturze przedmiotu. Na uzyskiwane w badaniach wartości kąta zwilżania dla miedzi na podłożu Al_2O_3 ma wpływ szereg czynników takich jak temperatura eksperymentu, atmosfera, czas trwania kontaktu, czy też charakter powierzchni podłoża [45]. Na podstawie analizy danych literaturowych można jednak zauważyć, że kąt zwilżania dla układu $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zawiera się w przedziale $120 - 160^\circ$ kąta θ [45–47]. Oznacza to, że czysta miedź charakteryzuje się całkowitym brakiem zwilżalności wobec tlenku glinu.

Głównym celem przeprowadzonych w pracy pomiarów było określenie, czy dodatek drugiego metalu do miedzi może przyczynić się do poprawy zwilżalności powstającego w efekcie kontaktu stopu względem ceramiki Al_2O_3 . Skład stopów przeznaczonych do badania dobrano w taki sposób, aby odzwierciedlał roztwory stałe, które mogą powstawać w wyniku kontaktu metalu z ciekłą miedzią podczas spiekania.

Na Rys. 36. przedstawiono zdjęcia stopionej kropli stopu Cu-Ni na podłożu tlenku glinu w temperaturze eksperymentu ($T = 1220^\circ\text{C}$). Wstępna obserwacja kształtu kropli wskazuje na brak zwilżalności między stopem, a podłożem tlenku glinu. Potwierdzają to również przeprowadzone na podstawie obrazu kropli obliczenia kinetyki zwilżania w czasie eksperymentu przedstawione na Rys. 37. Analiza uzyskanych wyników pozwoliła stwierdzić, że wartość kąta zwilżania dla pary stop $\text{Cu-Ni}/\text{podłoże } \text{Al}_2\text{O}_3$ nie zmieniała się znacząco w czasie przetrzymania w temperaturze testu. Nie stwierdzono również dysproporcji w wartości kąta zwilżania w zależności od analizowanej strony kropli. Średnią wartość kąta zwilżania θ określono na 140° . Brak zwilżalności podłoża przekładał się także na niską adhezję między kroplą, a podłożem. Po schłodzeniu kropla ulegała samoistnemu odseparowaniu od podłoża.



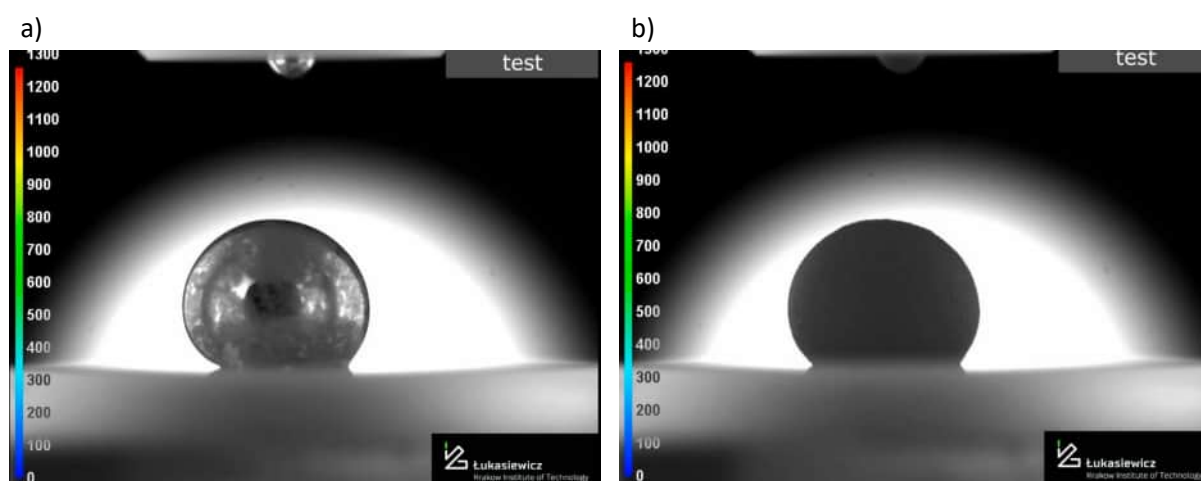
Rys. 36. Przykładowe zdjęcia kropli Cu-Ni na podłożu Al_2O_3 : a) początek procesu po stopieniu, b) koniec procesu po $t=10$ min



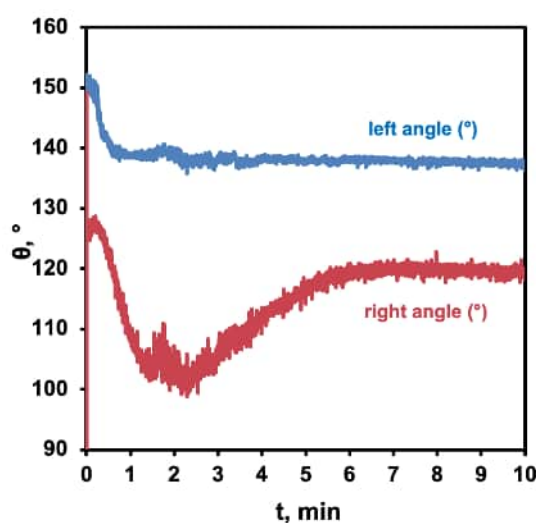
Rys. 37. Kinetyka zwilżalności uzyskana dla pary stop Cu-Ni/ podłoże Al_2O_3

Dla stopu Cu-Cr w pierwszym etapie badań wykonano pomiary metodą kropli leżącej. Próba ta zakończyła się niepowodzeniem. Ze względu na obecność pierwotnych tlenków wewnątrz wytworzonego stopu Cu-Cr, mimo mechanicznego oczyszczenia powierzchni materiału przed przystąpieniem do testów, podczas ogrzewania stop Cu-Cr pokrył się filmem tlenkowym. Uniemożliwiło to kontakt materiału z podłożem oraz określenie dla niego kąta zwilżania. W związku z tym w kolejnym kroku zastosowano do pomiaru modyfikację metody kropli leżącej. Kroplę stopu Cu-Cr naniesiono na podłoże w formie stopionej metodą wyciskania z ceramicznej kapilary. Na Rys. 38. przedstawiono przykładowe zdjęcia wyciśniętej kropli na podłożu w temperaturze eksperymentu. Podobnie jak w przypadku stopu z niklem, przeprowadzone obserwacje dla pary stop Cu-Cr/ podłoże Al_2O_3 pozwoliły stwierdzić brak zwilżalności w całym czasie trwania eksperymentu. Zastosowanie modyfikacji

w postaci wyciskania z kapilary umożliwiło naniesienie kropli na podłoże w temperaturze eksperymentu ($T = 1260^{\circ}\text{C}$). Ulegała ona jednak szybkiej pasywacji, najprawdopodobniej związanej z rozpuszczaniem tlenkowego podłoża w stopie. Z tego względu na wykresie kinetyki zwilżania na Rys. 39. można zauważyć asymetrię w pomiarach kąta zwilżania dla obu stron kropli. Tuż po wyciśnięciu kropli na podłoże można zauważyć spadek wartości kąta zwilżania, a wraz z pojawianiem się filmu tlenkowego jego ponowny wzrost. Pasywacja uniemożliwia pełny kontakt stopu z podłożem. Z tego względu kąt zwilżania θ dla tego układu, zawierający się w przedziale $128^{\circ} - 138^{\circ}$, określono na podstawie geometrii kropli w początkowej fazie eksperymentu. Po schłodzeniu nie zaobserwowano odseparowania kropli od podłoża, co może sugerować obecność połączenia między badanymi komponentami.



Rys. 38. Przykładowe zdjęcia kropli Cu-Cr na podłożu Al_2O_3 : a) początek procesu po wyciśnięciu kropli z kapilary, b) koniec procesu po $t=10$ min



Rys. 39. Kinetyka zwilżalności uzyskana dla pary stop Cu-Cr/ podłoże Al_2O_3

Analiza uzyskanych wyników wykazała, że dodatki Ni oraz Cr nie wpływają na poprawę zwilżalności między fazą metaliczną bogatą w miedź, a podłożem Al_2O_3 . Zarówno stop Cu-Ni, jak i Cu-Cr charakteryzował całkowity brak zwilżalności względem podłoża Al_2O_3 . Mimo zastosowania atmosfery obojętnej i prowadzenia pomiarów w środowisku wysokiej próżni, po stopieniu w obu stopach występowały tlenki pierwotne. Najprawdopodobniej ich obecność jest związana z preparatyką stopów przeznaczonych do badania i mogła mieć wpływ na uzyskane rezultaty. Jedynym z czynników mogących wpływać na wartość kąta zwilżania jest również czas. Dłuższy kontakt substratu z podłożem może wpływać na poprawę zwilżalności układu. Ze względu na obecność w próbkach tlenków nie zdecydowano się w tym przypadku na przedłużenie czasu trwania eksperymentu.

Uzyskane wyniki są jednak zgodne z dostępną literaturą. W pracach pod kierownictwem H. Matsumoto [44] dodatek niklu do miedzi nie powodował poprawy zwilżalności względem podłoża Al_2O_3 . Uzyskane wartości kąta zwilżania θ dla eksperymentu prowadzonego w 1150°C zarówno dla czystej miedzi, jak i miedzi z dodatkiem Ni zawierały się w przedziale $110 - 130^\circ$. Ich wartości nie ulegały znaczącym zmianom wraz ze wzrostem czasu przetrzymania. Z kolei analizowany w tym samym badaniu dodatek chromu do miedzi przyczyniał się do obniżenia wartości kąta zwilżania. Kąt zwilżania między substratem, a podłożem malał wraz ze wzrostem udziału chromu w stopie oraz z rosnącym czasem przetrzymania na podłożu [44]. Po 360 min w 1150°C kąt θ dla układów z chromem mieścił się w zakresie $65 - 90^\circ$. W przeciwieństwie do Ni, dodatek Cr nie ulegał rozpuszczeniu w miedzi, a regiony bogate w chrom wykazywały tendencję do gromadzenia się przy powierzchni podłoża Al_2O_3 . Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi przez zespół P. Krystalis poprawa zwilżania dla stopu Cu-Cr na podłożu Al_2O_3 związana jest z wprowadzeniem do stopu dodatkowego tlenu i adsorpcją klastrow CrO na styku substratu bogatego w miedź i podłoża tlenku glinu [133].

3.3.4. Charakterystyka spieków

Charakterystyka wytworzonych spieków stanowiła kluczowy element przeprowadzonych prac badawczych. W celu oszacowania możliwości wytworzenia kompozytów na osnowie Al_2O_3 z miedzią jako wiodącym komponentem metalicznym metodami prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz spiekania impulsowo - plazmowego wykorzystano szereg zróżnicowanych metod badawczych. Analiza obejmowała zarówno obserwacje makroskopowe wytworzonych próbek, jak i wyznaczenie ich podstawowych właściwości fizycznych oraz określenie składu fazowego. Gotowe kształtki poddano również obserwacjom mikroskopowym, które umożliwiły określenie sposobu rozmieszczenia fazy metalicznej w ceramicznej osnowie, jak również identyfikację pojedynczych cząstek metalicznych wraz ze sposobem ich osadzenia w osnowie. Ponadto spieczone kształtki scharakteryzowano pod kątem wybranych właściwości mechanicznych takich jak twardość, odporność na kruche pękanie czy wytrzymałość na działanie monotonicznego obciążenia. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych przełomów oceniono charakter połączenia między cząstkami metalicznymi, a ceramiczną osnową oraz sprawdzono, jak zmienia się średnia wielkość cząstek Al_2O_3 w osnowie w zależności od procesu formowania, temperatury oraz udziału i rodzaju fazy metalicznej w materiale. Uzyskane wyniki skonfrontowano z postawioną w pracy tezą.

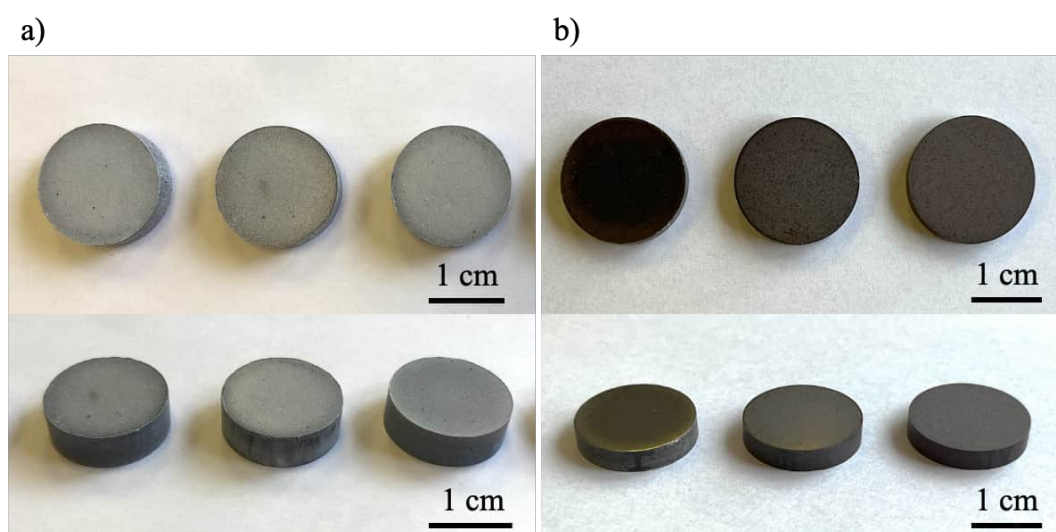
Charakteryzując wytworzone kształtki duży nacisk położono na zdefiniowanie wpływu obecności drugiego komponentu metalicznego w postaci niklu lub chromu na właściwości uzyskiwane przez kompozyt. Zrozumienie zależności między składem fazowym, zastosowanym procesem wytwarzania, parametrami tego procesu, a właściwościami prezentowanymi przez kompozyt stanowi kluczowy aspekt umożliwiający optymalizację samego materiału, jak i procesu, w którym powstaje.

3.3.4.1. Obserwacje makroskopowe wytworzonych spieków

Przyjęte w pracy metody formowania próbek kompozytowych – prasowanie jednoosiowe ze spiekaniem swobodnym oraz spiekanie PPS – umożliwiły wytworzenie kształtek kompozytowych zawierających 2,5% obj. fazy metalicznej dla wszystkich analizowanych układów: Al_2O_3 -Cu, Al_2O_3 -Cu-Ni oraz Al_2O_3 -Cu-Cr.

Przykładowe zdjęcia próbek kompozytowych serii referencyjnej Al_2O_3 -Cu o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej przedstawiono na Rys. 40. Obserwacje makroskopowe

wytworzonych próbek ujawniły brak defektów powierzchniowych, zarówno w przypadku kształtek formowanych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym (Rys. 40.a), jak i wytwarzanych metodą PPS (Rys. 40.b). Niezależnie od zastosowanej metody formowania, nie stwierdzono wycieku miedzi z próbki w trakcie procesu. Obserwacje makroskopowe próbek z układów trójskładnikowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ dla 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej również potwierdziły brak widocznych defektów na powierzchni kształtek. Nie stwierdzono w nich także wycieku fazy metalicznej z objętości próbki.



Rys. 40. Przykładowe próbki kompozytowe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej po procesie formowania a) metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C , b) metodą PPS

W kolejnym kroku podjęto próby wytworzenia kształtek z większą zawartością fazy metalicznej oboma przyjętymi w pracy metodami. Głównym celem było określenie możliwości formowania kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ zawierających 10% obj. fazy metalicznej. Przeprowadzone prace miały również na celu sprawdzenie czy zwiększenie zawartości fazy metalicznej przyczyni się do poprawy właściwości uzyskanych kompozytów w stosunku do analogicznych próbek charakteryzujących się mniejszą zawartością fazy metalicznej (2,5% obj.), jak również określenie wpływu obecności drugiego komponentu metalicznego na przebieg procesu i uzyskiwane właściwości.

Na Rys. 42. przedstawiono zdjęcia makroskopowe wytworzonych próbek kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ z 10% obj. zawartością miedzi metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym. Na podstawie obserwacji makroskopowych stwierdzono, że metoda prasowania jednoosiowego umożliwia formowanie kształtek zawierających 10% obj.

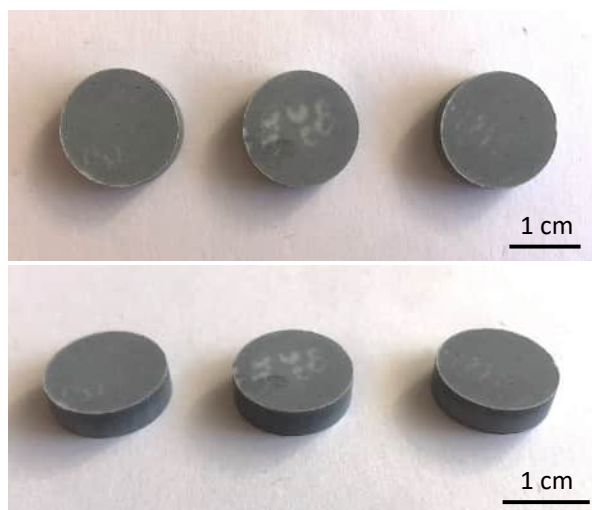
fazy metalicznej. Na ich powierzchni nie zaobserwowano obecności wykrystalizowanej fazy metalicznej.

W trakcie procesu spiekania impulsowo - plazmowego, próbki zostają poddane działaniu ciśnienia zagęszczającego przekazywanego przez stemple, co w połączeniu z obecnością miedzi w fazie ciekłej w czasie procesu może prowadzić do jej wycieku z formowanych kształtek. Przeprowadzone badania wykazały, że wytworzenie próbek referencyjnych z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ w temperaturze wyższej niż 1300°C jest utrudnione i wiąże się z ryzykiem uszkodzenia urządzenia. Zastosowanie temperatury spiekania wyższej niż temperatura topnienia miedzi w połączeniu z przykładanym do próbki poprzez stemple ciśnieniem zagęszczającym prowadzi do wycieku miedzi poza obręb próbki. W konsekwencji może to spowodować trwałe uszkodzenie matrycy stosowanej do formowania próbek. Ze względu na zwiększony udział fazy metalicznej w przygotowywanych próbkach ryzyko wycieku znacznych ilości miedzi poza obręb kształtki jest wysokie. W związku z tym w przypadku próbek referencyjnych zawierających 10% obj. fazy metalicznej proces formowania metodą PPS przebiegał inaczej niż dla analogicznych próbek o mniejszej zawartości fazy metalicznej (2,5% obj.).

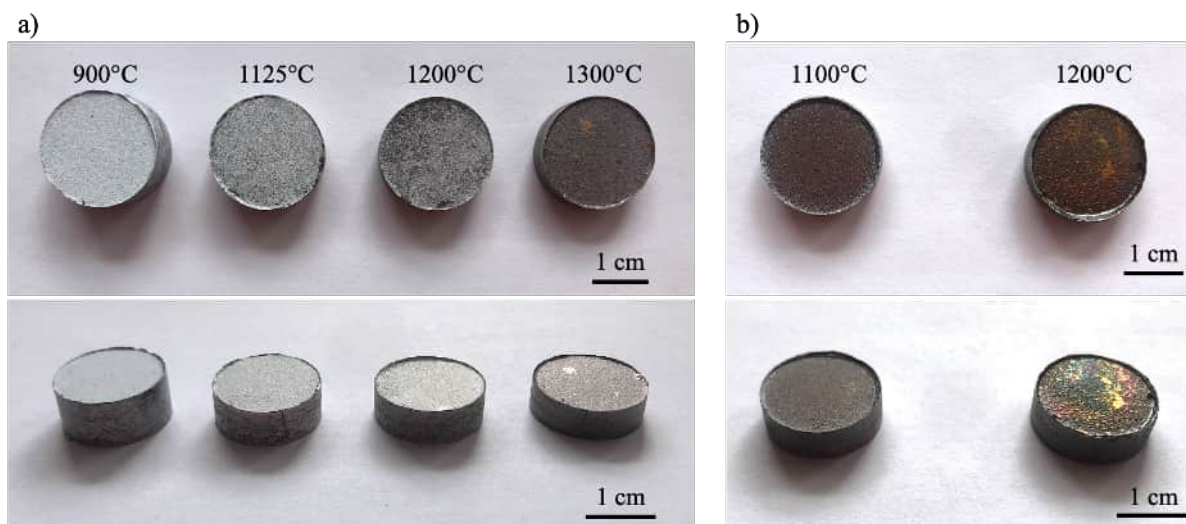
Na Rys. 42. pokazano zdjęcia makroskopowe kształtek wytworzonych metodą PPS dla prób prowadzonych bez udziału dodatkowego ciśnienia zagęszczającego (Rys. 42.a) oraz przy jego zastosowaniu (Rys. 42.b). Do wytworzenia każdej z przedstawionych próbek zastosowano taką samą ilość proszku $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Różnice wymiarowe pomiędzy poszczególnymi kształtkami mają więc najprawdopodobniej związek z zastosowanymi parametrami prowadzenia procesu formowania, nie zaś z masą użytego proszku. Na podstawie obserwacji makroskopowych kształtek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonych bez dodatkowego działania ciśnienia można przypuszczać, że wraz ze wzrostem temperatury procesu zwiększa się zagęszczenie próbek. Próbka formowana w temperaturze 900°C charakteryzowała się najniższym skurczem spośród analizowanych. W obserwacjach makroskopowych wyróżniała ją zauważalnie większa wysokość i średnica w porównaniu z pozostałymi spiekami. Zastosowana temperatura spiekania, choć niższa niż temperatura topnienia miedzi, znajdowała się jednocześnie zdecydowanie poniżej typowego zakresu temperatur stosowanego w procesie spiekania ceramicznej osnowy Al_2O_3 metodami prądowymi (1300°C - 1600°C [134,135]). W połączeniu z małym skurczem wskazuje to na słabe zagęszczenie próbki będące bezpośrednim efektem zbyt niskiej temperatury spiekania osnowy, która uniemożliwia wytworzenie szyjek między ziarnami Al_2O_3 . Wraz ze wzrostem temperatury spiekania próbek widocznie rośnie ich skurcz,

prawdopodobnie związany z poprawą zagęszczenia. Jednocześnie jednak na powierzchni uzyskiwanych kształtek zauważalnie wzrasta obecność wykrystalizowanej miedzi, która wypłynęła poza obręb formowanej kształtki. Z tego względu nie zdecydowano się na spiekanie próbek metodą PPS w 1400°C. W przypadku próbek wytworzonych z udziałem dodatkowego ciśnienia zagęszczającego widoczna jest zmiana makroskopowa otrzymanych próbek względem analogicznych kształtek wytworzonych bez jego zastosowania. Obserwowane różnice w kształcie i wysokości sugerują poprawę zagęszczenia wynikającą z obecności dodatkowego ciśnienia w czasie procesu. Jednakże oprócz jego korzystnego wpływu na proces spiekania i zagęszczenia osnowy, potęgowało ono również wpływ miedzi. Wytworzone próbki charakteryzował widoczny udział metalu na powierzchni zewnętrznej. Ponadto obecność miedzi zaobserwowano również na stemplu po zakończonym procesie. Ze względu na ryzyko uszkodzenia matrycy nie zdecydowano się więc na przeprowadzenie procesu formowania w tej postaci dla wyższych temperatur.

Analiza charakterystyki spiekania ceramiki Al_2O_3 formowanej metodą PPS została przeprowadzona i opisana podczas wcześniejszych badań realizowanych w zespole prof. K. Konopki [119]. W ramach pracy wytworzono próbki ceramiczne z nanometrycznego proszku Al_2O_3 (TM-DAR) oraz spieczono je metodą spiekania impulsowo - plazmowego w temperaturach z zakresu 1000°C - 1500°C. Parametry procesu formowania były zbliżone do zastosowanych w niniejszej pracy. Uzyskane wyniki jasno pokazały, że prowadzenie procesu w temperaturach poniżej 1200°C nie umożliwia całkowitego spiekania próbek ceramicznych, co wiąże się z uzyskaniem wysokiego zagęszczenia. Zastosowanie wyższych temperatur wiąże się natomiast ze znacznym rozrostem ziarna Al_2O_3 . Jednocześnie przeprowadzone obserwacje przełomów wytworzonych spieków pokazały, że mimo iż próbki spieczone w 1200°C charakteryzowały się wysokim zagęszczeniem, zbliżonym do serii wytworzonych w wyższych temperaturach, ich właściwości mechaniczne były niższe niż w przypadku tych serii. W związku z tym proces spiekania wymaga doboru temperatury w taki sposób, aby umożliwić zarówno całkowite spieczenie materiału, uzyskanie jego dobrego zagęszczenia, jak i zadowalających właściwości mechanicznych przy jednoczesnym ograniczeniu rozrostu ziarna [119].

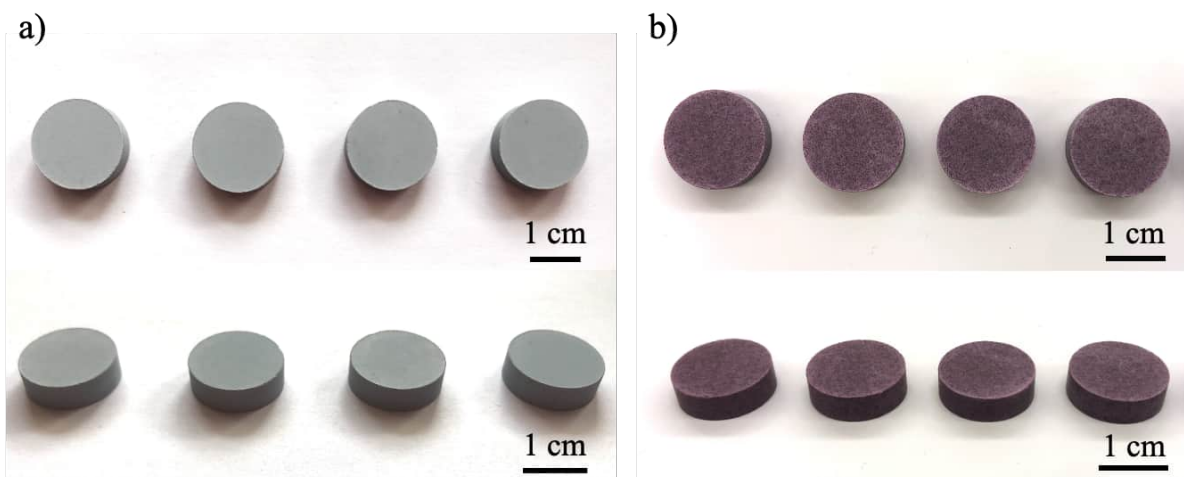


Rys. 41. Kształtki kompozytowe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ z 10% obj. zawartością fazy metalicznej wytworzone metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym i spieczone swobodnie w temperaturze 1400°C



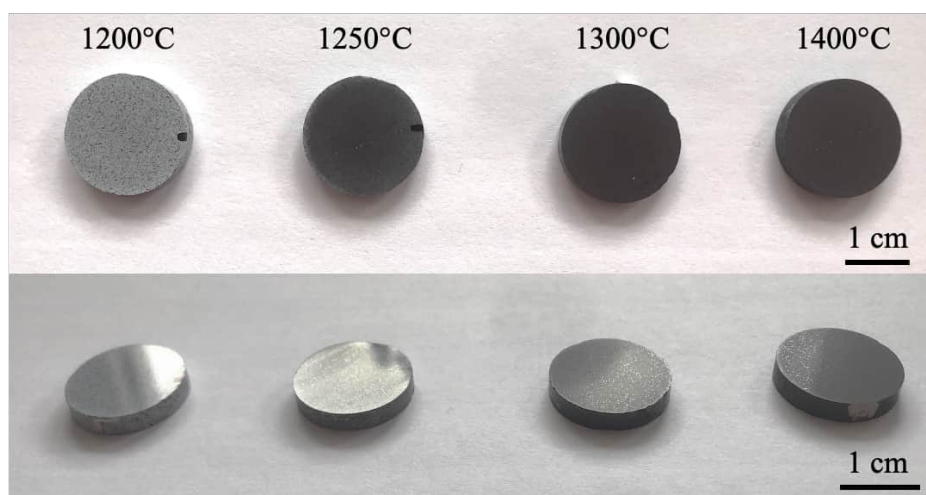
Rys. 42. Kształtki kompozytowe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ z 10% obj. zawartością fazy metalicznej wytworzone metodą PPS: a) bez udziału ciśnienia zagęszczającego, b) z udziałem ciśnienia zagęszczającego

Przeprowadzone próby wytworzenia kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ z 10% obj. zawartością miedzi metodą PPS uwiarydliły problem wypływu miedzi poza obręb próbki. Jest to konsekwencja zarówno wysokiej temperatury spiekania, jak i zastosowania w czasie procesu ciśnienia zagęszczającego. Na Rys. 43. przedstawiono zdjęcia makroskopowe próbek z układów trójskładnikowych: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ (Rys. 43.a.) i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ (Rys. 43.b.) o 10% obj. zawartości fazy metalicznej, wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie w 1400°C . Podobnie jak w przypadku próbek z miedzią wytworzonych tą metodą obserwacje makroskopowe nie ujawniły na powierzchni próbek z układów trójskładnikowych widocznych defektów, czy też wykrystalizowanej fazy metalicznej. Zastosowana metoda umożliwiła wytworzenie próbek kompozytowych zarówno z niklem, jak i chromem jako dodatkowymi komponentami w fazie metalicznej



Rys. 43. Kształtki kompozytowe z 10% obj. zawartością fazy metalicznej wykonane metodą prasowania jednoosiowego i spieczone swobodnie w temperaturze 1400°C: a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$

Próbki kompozytowe z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. udziale fazy metalicznej wytworzono również przy pomocy metody PPS. Zastosowano identyczne parametry spiekania, jak w przypadku próbek o mniejszej zawartości fazy metalicznej (2,5% obj.). Spiekanie prowadzono w czterech temperaturach: 1200°C, 1250°C, 1300°C oraz 1400°C z udziałem zarówno ciśnienia wstępnego (20 MPa), jak i ciśnienia zagęszczającego (80 MPa). Na Rys. 44. pokazano zdjęcia wytworzonych próbek. Przeprowadzone obserwacje makroskopowe nie wykazały obecności defektów powierzchniowych, nie stwierdzono również obecności miedzi na powierzchni kształtek. Uzyskane wyniki potwierdzają więc możliwość wytworzenia próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ tą metodą. W przeciwieństwie do próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, nie zaobserwowano w nich masywnego wycieku miedzi poza obręb kształtek. Obecność drugiego metalu w fazie metalicznej może przyczyniać się więc do ograniczenia tego niekorzystnego zjawiska.



Rys. 44. Kształtki kompozytowe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ z 10% obj. zawartością fazy metalicznej wytworzone metodą PPS

3.3.4.2. Właściwości fizyczne

Analiza gęstości względnej wyznaczonej przy pomocy metody Archimiedesa w wytworzonych próbkach podzielona została w zależności od układu oraz zawartości fazy metalicznej. Osobno przeanalizowano zmiany gęstości względnej dla próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz próbek z udziałem drugiego komponentu metalicznego pod kątem wpływu zarówno zastosowanej kompozycji, metody wytwarzania i temperatury.

Tabela 9. przedstawia wartości gęstości względnej wyznaczone dla próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej. Analiza uzyskanych wartości w przypadku kształtek formowanych metodą prasowania jednoosiowego wyraźnie wskazuje na zależność pomiędzy zastosowaną temperaturą spiekania, a gęstością względną wytworzonych spieków. Gęstość względna próbek widocznie rosła wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Najniższą wartość gęstości względnej uzyskano dla próbek spieczonych w 1200°C , dla których wyniosła ona 78,65% gęstości teoretycznej. Z kolei najwyższą wartość gęstości względnej – 96,99% gęstości teoretycznej – uzyskano podczas spiekania w temperaturze 1400°C . Gęstość względna dla próbek spieczonych w 1250°C i 1300°C wyniosła kolejno 85,42% i 89,68%.

Z kolei w wynikach otrzymanych dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonych metodą PPS brak jest wyraźnej zależności między zastosowaną temperaturą spiekania, a uzyskaną gęstością względną próbek. Wszystkie wytworzone serie charakteryzowały się bardzo wysokim poziomem zagęszczenia, przekraczającym 99% gęstości teoretycznej. Obserwowane różnice w wartościach zagęszczenia między próbkami wytworzonymi różnymi metodami związane są prawdopodobnie z zastosowaniem w procesie formowania metodą PPS ciśnienia zagęszczającego w czasie spiekania. Miedź będąca w stanie ciekłym w trakcie procesu, pod wpływem przyłożonego ciśnienia, może wypełniać przestrzenie między ziarnami osnowy Al_2O_3 zanim te połączą się w wyniku spiekania. Przyczynia się to do eliminacji porów wewnętrznych i w konsekwencji obserwowanej wysokiej gęstości względnej otrzymanych próbek, niezależnie od temperatury procesu. Jednocześnie udział miedzi w objętości próbki jest na tyle mały, że jest ona zatrzymywana w czasie spiekania przez łączące się ziarna Al_2O_3 . Stąd brak widocznych ubytków w obserwacjach makroskopowych po procesie. W przypadku prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym nie stosuje się dodatkowego ciśnienia, które mogłoby pomóc w migracji miedzi i przyczynić się do zniwelowania obecności porów, szczególnie w niższych temperaturach spiekania. Konsekwencją może być widoczna w tych próbkach wyraźna zależność uzyskiwanego zagęszczenia od temperatury spiekania.

Tabela 9. Gęstość względna kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o zawartości 2,5% obj. fazy metalicznej

Temperatura (°C)	Gęstość względna [d_w] (%)	
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$	
	Prasowanie jednoosiowe + spiekanie swobodne	Spiekanie impulsowo-plazmowe (PPS)
1200	78,65 ± 0,63	99,27
1250	85,42 ± 0,10	99,41
1300	89,68 ± 1,24	99,17
1400	96,99 ± 0,38	99,43

Uzyskane wartości gęstości względnej dla próbek z układów trójskładnikowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o zawartości 2,5% obj. fazy metalicznej przedstawia Tabela 10.

Podobnie jak w przypadku próbek referencyjnych z miedzią wpływ temperatury procesu na zagęszczenie próbek wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym jest wyraźnie widoczny. Zarówno próbki z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$, jak i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ charakteryzował wzrost uzyskiwanych wartości gęstości względnej wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Gęstość względna dla próbek z niklem jako drugim komponentem w fazie metalicznej rośnie wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Najniższa gęstość względna, wynosząca 81,55% gęstości teoretycznej charakteryzowała próbki spieczone w temperaturze 1200°C. Wartość zagęszczenia uzyskana dla temperatury 1250°C wyniosła 89,42%, zaś dla 1300°C 92,84%. Maksymalne zagęszczenie uzyskano dla próbek spieczonych w temperaturze 1400°C, dla których gęstość względna była równa 97,21%. W przypadku próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ zaobserwowano analogiczną zależność. Najniższe zagęszczenie wykazywały próbki spieczone w temperaturze 1200°C, dla których wyznaczona wartość gęstości względnej wyniosła 82,85%. Najwyższa gęstość względna charakteryzowała zaś próbki po procesie spiekania w temperaturze 1400°C, dla których wyniosła ona 97,99% gęstości teoretycznej. Zagęszczenie dla próbek spieczonych w temperaturach 1250°C i 1300°C były równe odpowiednio 91,08% i 92,43%.

Dla próbek z układów trójskładnikowych formowanych metodą PPS również widoczna jest zależność uzyskiwanego zagęszczenia od temperatury spiekania, jednak różnice gęstości względnej między seriami nie są tak znaczące, jak przy zastosowaniu metody prasowania jednoosiowego. W przypadku próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ metoda PPS pozwoliła na uzyskanie kompozytów o gęstości względnej przekraczającej 98%. Najniższym zagęszczeniem

($d_w = 98,69\%$) charakteryzowała się seria wytworzona w temperaturze 1200°C , najwyższym zaś ta, której proces spiekania przeprowadzono w temperaturze 1400°C ($d_w = 99,23\%$). Warto jednak zauważyć, że różnice wartości gęstości względnej między poszczególnymi temperaturami oraz między wartością maksymalną i minimalną były niewielkie. W przypadku próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wpływ temperatury na zagęszczenie próbek formowanych metodą PPS jest bardziej widoczny niż dla próbek z niklem. Najniższym zagęszczeniem charakteryzowały się ponownie próbki spieczone w temperaturze 1200°C , z wartością gęstości względnej równą $92,94\%$ gęstości teoretycznej. Wraz ze wzrostem temperatury zagęszczenie kompozytów rosło osiągając wartość $98,74\%$ dla temperatury 1250°C , następnie $98,93\%$ dla temperatury 1300°C oraz wartość maksymalną równą $99,55\%$ dla najwyższej z zastosowanych temperatur, czyli 1400°C .

W przypadku próbek prasowanych jednoosiowo obecność dodatkowego komponentu metalicznego w fazie metalicznej przyczyniała się do ograniczenia ubytku miedzi poza objętość próbki. Drugi komponent metaliczny ograniczał migrację ciekłej miedzi w czasie spiekania. W konsekwencji w seriach z układów trójskładnikowych o $2,5\%$ obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych tą metodą widoczna jest poprawa zagęszczenia względem formowanych analogicznie próbek referencyjnych.

Jednocześnie wspomniane ograniczenie migracji ciekłej miedzi w przypadku próbek formowanych przy pomocy metody PPS przyczyniło się do uzyskania przez nie gorszego zagęszczenia niż w przypadku próbek referencyjnych z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Drugi komponent w fazie metalicznej utrudniał migrację ciekłej miedzi w próbce pod wpływem ciśnienia zagęszczającego w czasie procesu spiekania. Z tego względu miedź nie była w stanie tak dokładnie, jak w przypadku próbek referencyjnych, wypełnić wolnych przestrzeni między cząstkami Al_2O_3 , szczególnie w niższych temperaturach prowadzenia procesu. W konsekwencji zagęszczenie próbek trójskładnikowych formowanych tą metodą jest niższe niż dla kompozytów z czystą miedzią.

Tabela 10. Gęstość względna kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o zawartości 2,5% obj. fazy metalicznej

Temperatura (°C)	Gęstość względna [d_w] (%)			
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$		$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$	
	Prasowanie jednoosiowe + spiekanie swobodne	Spiekanie impulsowo – plazmowe (PPS)	Prasowanie jednoosiowe + spiekanie swobodne	Spiekanie impulsowo – plazmowe (PPS)
1200	81,55 ± 0,97	98,69	82,85 ± 0,55	92,94
1250	89,42 ± 0,49	99,06	91,08 ± 0,50	98,74
1300	92,84 ± 0,68	99,11	92,43 ± 0,10	98,93
1400	97,21 ± 0,03	99,23	97,99 ± 0,15	99,55

Tabela 11. przedstawia wyniki gęstości względnej uzyskane dla próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości miedzi wytworzone dwiema przyjętymi w pracy metodami. W przypadku próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości Cu prasowanych jednoosiowo, podobnie jak przy mniejszej zawartości miedzi, widoczna jest zależność między zagęszczeniem próbek, a temperaturą spiekania. W związku z tym najmniejszym zagęszczeniem charakteryzowała się seria próbek spiekana w temperaturze 1200°C, której średnia wartość gęstości względnej wyniosła 81,44% gęstości teoretycznej, a największym seria spiekana w temperaturze 1400°C, dla której średnia wartość gęstości względnej była równa 97,32% gęstości teoretycznej. Wartości gęstości względnej dla próbek spieczonych w temperaturach 1250°C i 1300°C wyniosły natomiast kolejno 87,29% oraz 92,27%. Uzyskane wartości zagęszczenia w przypadku wszystkich wytworzonych serii były wyższe niż te uzyskane dla analogicznych próbek o mniejszej zawartości miedzi. Prawdopodobnie jest to związane z wypełnianiem przez miedź pustych przestrzeni między łączącymi się cząstkami Al_2O_3 w czasie spiekania. Może to wpłynąć na zmniejszenie ilości porów wewnętrznych, a w konsekwencji poprawę zagęszczenia wytwarzanych spieków, mimo obecności wykrystalizowanego metalu na powierzchni próbki. Wartości gęstości względnej uzyskane dla próbek spiekanych metodą impulsowo-plazmową potwierdzają natomiast wnioski płynące z wcześniejszych obserwacji makroskopowych. Spiekanie bez udziału ciśnienia zagęszczającego przeprowadzone w temperaturach 900°C oraz 1125°C nie zapewniło odpowiednich warunków termicznych do całkowitego spiekania próbek kompozytowych. Uzyskane dla tych serii wartości gęstości względnej były równe odpowiednio 59,13% oraz 77,12% gęstości teoretycznej. Wzrost temperatury spiekania prowadził do poprawy zagęszczenia próbek, maksymalna wartość gęstości względnej dla próbki spieczonej w temperaturze 1300°C wyniosła 98,44%. Wiązał się jednak również z ubytkiem miedzi poza

obręb formowanej kształtki. Ciśnienie stosowane w procesie niewątpliwie wspomaga proces zagęszczania w czasie spiekania. Ma to odzwierciedlenie w uzyskanych wynikach gęstości względnej dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonych z jego udziałem. Gęstość względna próbek spieczonych metodą spiekania impulsowo - plazmowego zarówno w temperaturze 1100°C , jak i 1200°C była zdecydowanie wyższa niż w przypadku próbek spiekanych w zbliżonych temperaturach, ale bez udziału ciśnienia zagęszczającego. Wartość gęstości względnej dla próbki formowanej w temperaturze 1100°C była równa 89,13%, natomiast dla temperatury 1200°C wynosiła 95,13%. Jednak zgodnie z obserwacjami makroskopowymi po procesie spiekania obecność ciśnienia, choć korzystna dla procesu zagęszczania próbek, wiązała się także z masywnym ubytkiem metalu z obrębu próbki i potencjalnym uszkodzeniem matrycy. Jednocześnie porównując wyniki uzyskane w zbliżonych temperaturach dla obu metod widoczna jest przewaga spiekania impulsowo - plazmowego nad prasowaniem jednoosiowym. Zarówno w przypadku próbek wytwarzanych z dodatkiem ciśnienia zagęszczającego, jak i bez jego udziału, spiekanie PPS prowadziło do uzyskania materiałów o lepszym zagęszczeniu w całym zakresie temperaturowym.

Tabela 11. Gęstość względna kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o zawartości 10% obj. fazy metalicznej

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Gęstość względna [d_w] (%)		
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$		
	Prasowanie jednoosiowe + spiekanie swobodne	Spiekanie impulsowo – plazmowe (PPS) (proces bez udziału ciśnienia zagęszczającego)	Spiekanie impulsowo – plazmowe (PPS) (proces z udziałem ciśnienia zagęszczającego)
900	-	59,13	-
1100	-	-	89,13
1125	-	77,12	-
1200	$81,44 \pm 0,88$	87,27	95,13
1250	$87,29 \pm 0,03$	-	-
1300	$92,27 \pm 1,05$	98,44	-
1400	$97,32 \pm 0,11$	-	-

Tabela 12. prezentuje wyniki pomiarów gęstości względnej dla wytworzonych próbek kompozytowych z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej. W przypadku układu z chromem jako drugim komponentem metalicznym udało się wytworzyć serię próbek zarówno metodą prasowania jednoosiowego, jak i spiekania impulsowo – plazmowego. W przypadku próbek wytworzonych metodą prasowania

jednoosiowego w obu seriach ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$) widoczna jest, podobnie jak wcześniej, zależność między zagęszczeniem, a temperaturą spiekania. Najniższa wartość gęstości względnej charakteryzowała próbki spieczone w temperaturze 1200°C i była równa 81,46% dla próbek z niklem oraz 78,43% w przypadku próbek z chromem. Najwyższe wartości gęstości względnej charakteryzowały zaś serie próbek wytworzone w najwyższej spośród analizowanych temperaturze spiekania - 1400°C . W przypadku próbek z niklem gęstość względna dla tej serii wyniosła 97,09% wartości teoretycznej, podczas gdy dla próbek z chromem była równa 96,58% wartości teoretycznej. Analizując uzyskane wyniki widoczne jest, że próbki z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ wytwarzane metodą prasowania jednoosiowego charakteryzowały się lepszym zagęszczeniem w całym zakresie temperaturowym, w porównaniu ze swoimi odpowiednikami z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$. Jednakże w przypadku obu układów obecność większej zawartości fazy metalicznej prowadziła do pogorszenia zagęszczenia spieków w porównaniu z analogicznymi próbkami o 2,5% obj. udziale fazy metalicznej. W analizie gęstości względnej próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ spiekanych metodą PPS zagęszczenie próbek wytworzonych w zakresie temperatur 1200°C - 1400°C jest zbliżone, z najwyższą wartością gęstości względnej obserwowaną dla próbki spiekanej w temperaturze 1300°C równą 98,26% gęstości teoretycznej. Najniższa wartość gęstości teoretycznej wyniosła w przypadku tej serii 96,86% wartości teoretycznej i charakteryzowała próbkę spiekaną w temperaturze 1200°C . Wartość gęstości teoretycznej dla próbek wytworzonych w temperaturze 1250°C i 1400°C wyniosła odpowiednio 98,25% oraz 98,07%. Uzyskane wartości są niższe w porównaniu do analogicznych próbek o mniejszej zawartości fazy metalicznej wytworzonych tą samą metodą. Obecność chromu niewątpliwie przyczynia się do ograniczenia wpływu miedzi poza obręb próbki, ale jednocześnie stanowi przeszkodę w procesie zagęszczania.

Tabela 12. Gęstość względna kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o zawartości 10% obj. fazy metalicznej w strukturze

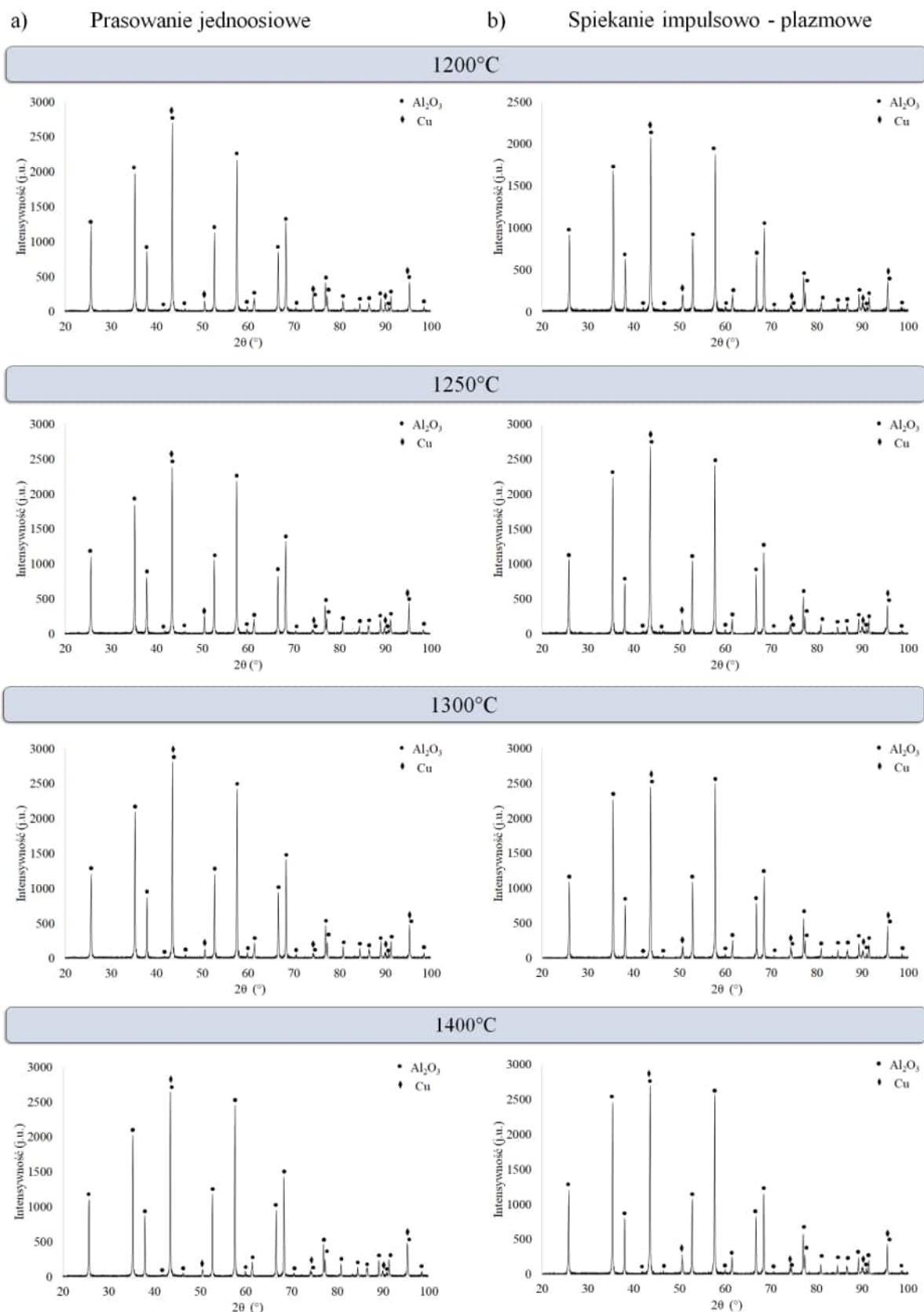
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Gęstość względna [d_w] (%)		
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$	
	Prasowanie jednoosiowe + spiekanie swobodne	Prasowanie jednoosiowe + spiekanie swobodne	Spiekanie impulsowo – plazmowe (PPS)
1200	$81,64 \pm 0,03$	$78,43 \pm 0,18$	96,86
1250	$86,75 \pm 0,62$	$89,58 \pm 1,07$	98,25
1300	$91,71 \pm 0,82$	$91,21 \pm 0,94$	98,26
1400	$97,09 \pm 0,10$	$96,58 \pm 0,53$	98,07

3.3.4.3. Analiza składu fazowego

Na Rys. 45. - Rys. 47. przedstawiono wyniki analizy składu fazowego próbek z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ (Rys. 45.), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ (Rys. 46.) oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ (Rys. 47.) o zawartości 2,5% obj. fazy metalicznej. Uzyskane wyniki przedstawiono z uwzględnieniem zastosowanego układu, metody wytwarzania oraz temperatury procesu.

W przypadku próbek serii referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego (Rys. 45. a) stwierdzono w materiale obecność dwóch faz: Al_2O_3 w postaci korundu (PDF #98-000-0174) oraz Cu (PDF #04-013-9963). Na podstawie analizy dyfraktogramów uzyskanych dla próbek wykonanych tą metodą nie stwierdzono wpływu zmiany temperatury spiekania na skład fazowy kształtek.

Podobne rezultaty obserwowano dla próbek wytworzonych metodą spiekania impulsowo – plazmowego (Rys. 45. b). Wyniki analizy fazowej wykazały w nich obecność dwóch faz: Al_2O_3 o strukturze korundu (PDF #98-000-0174) i Cu (PDF #04-003-5633). Podobnie jak w przypadku kształtek formowanych metodą prasowania jednoosiowego nie zaobserwowano wpływu temperatury procesu na skład fazowy próbek.

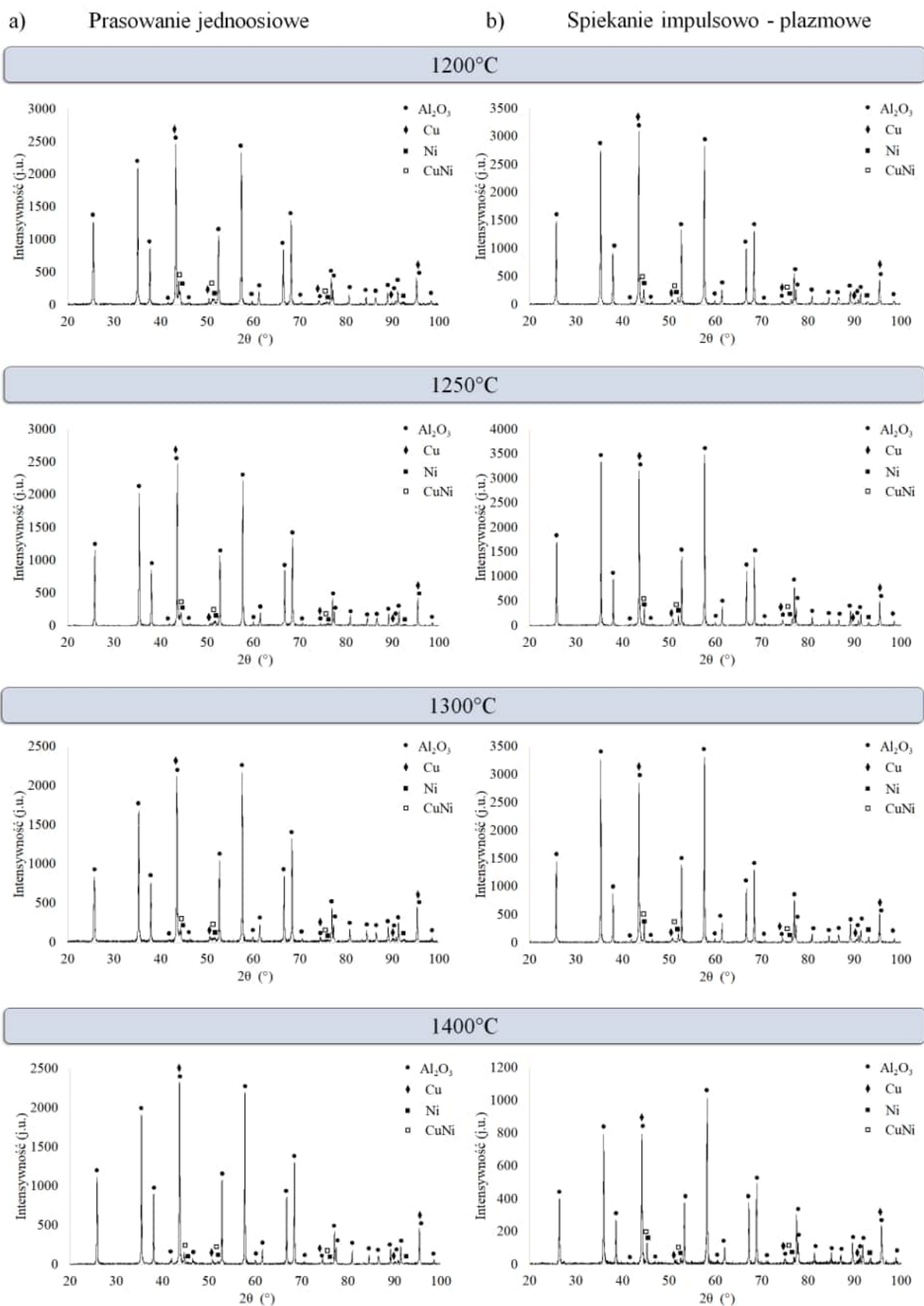


Rys. 45. Analiza składu fazowego próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ z 2,5% obj. zawartością fazy metalicznej wytworzonych metodą: a) prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym, b) PPS

W próbkach w układzie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego (Rys. 46. a) po procesie spiekania stwierdzono obecność czterech faz: Al_2O_3 o strukturze korundu (PDF #98-000-0174), Cu (PDF #04-003-5318), Ni (PDF #04-003-7263) oraz nowej fazy względem próbek w stanie surowym – CuNi (PDF #01-071-7832).

Analiza składu fazowego próbek z tego samego układu wytworzonych metodą PPS (Rys. 46. b) ujawniła w nich obecność czterech faz: Al_2O_3 o strukturze korundu (PDF #01-073-1512), Cu (PDF #04-003-5318), Ni (PDF #04-003-7263) oraz CuNi (PDF #01-071-7832).

Na podstawie uzyskanych wyników nie stwierdzono zależności między metodą wytwarzania, zastosowaną temperaturą procesu, a składem fazowym powstałych próbek. W przypadku obydwu serii próbek w analizie fazowej zaobserwowano obecność nowej fazy – roztworu stałego CuNi. Obecność fazy CuNi potwierdza zajście reakcji między ciekłą miedzią, a niklem w czasie procesu spiekania. Reakcja między metalami zachodzi w wyniku bezpośredniego kontaktu ciekłej miedzi z pozostającym w stanie stałym niklem. Ze względu na małą zawartość fazy metalicznej w wytworzonych próbkach kontakt ciekłej miedzi i niklu w czasie spiekania jest ograniczony, a powstawanie nowej fazy ma charakter miejscowy. Stąd też mała intensywność refleksów pochodzących od roztworu stałego CuNi, jak również obecność w próbce pików pochodzących od komponentów wyjściowych Cu i Ni, które nie przereagowały całkowicie ze sobą w czasie procesu.



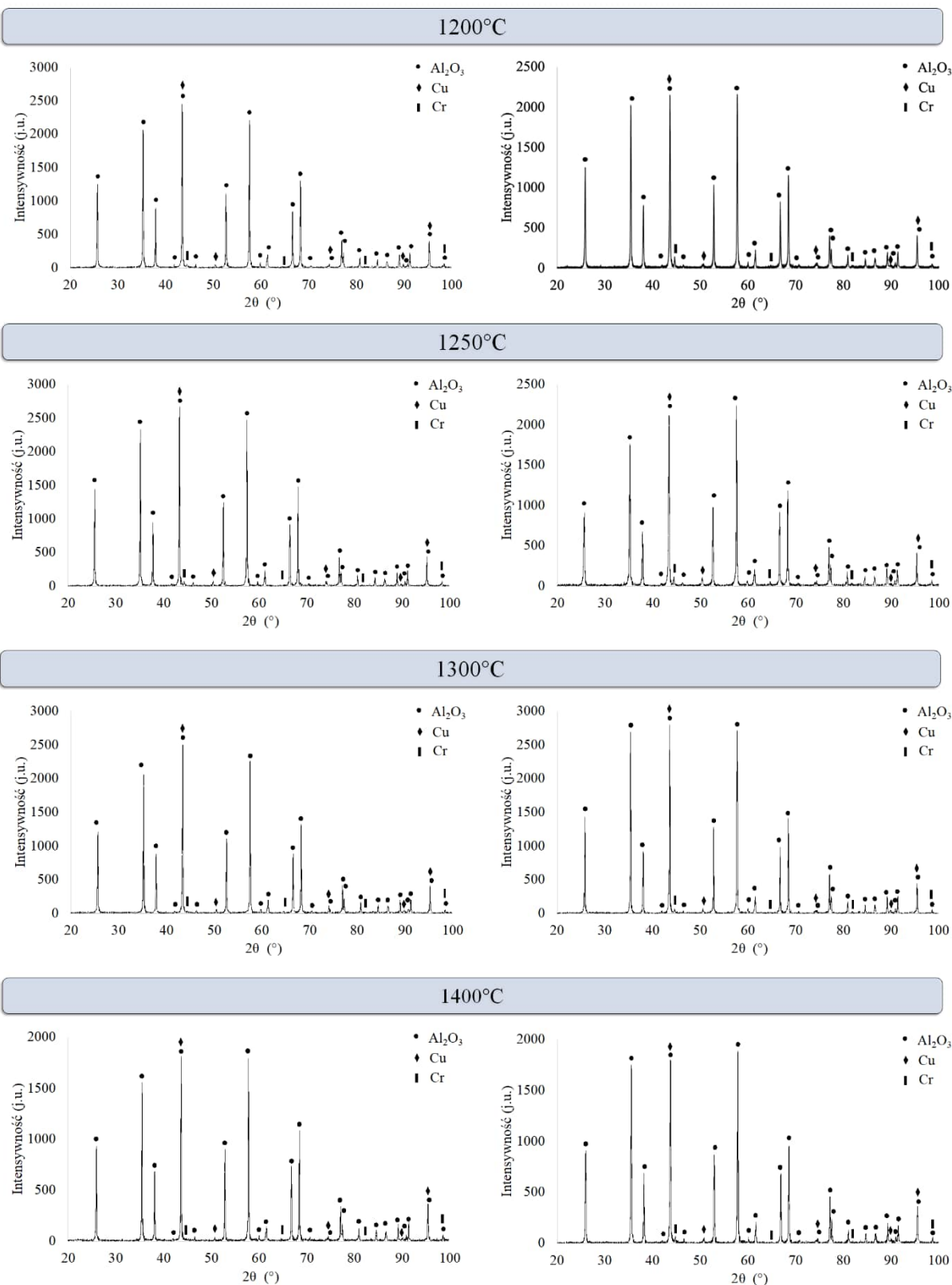
Rys. 46. Analiza składu fazowego próbek z układu Al_2O_3 -Cu-Ni z 2,5% obj. zawartością fazy metalicznej wytworzonych metodą: a) prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym, b) PPS

Analiza składu fazowego próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego (Rys. 47. a) po procesie spiekania swobodnego ujawniła w wytworzonych próbkach obecność trzech faz: Al_2O_3 o strukturze korundu (PDF #98-000-0174), Cu (PDF #04-013-9963) oraz Cr (PDF #04-004-8454). W próbkach nie stwierdzono obecności nowych faz, będących efektem reakcji między komponentami metalicznymi w czasie spiekania. Analiza przebiegu dyfraktogramów nie ujawniła zależności między składem fazowym wytworzonych kształtek, a temperaturą procesu.

Podobne rezultaty uzyskano w przypadku pomiarów przeprowadzonych dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą spiekania impulsowo – plazmowego (Rys. 47. b). Dla tych próbek analiza fazowa również potwierdziła obecność trzech faz: Al_2O_3 o strukturze korundu (PDF #01-073-1512), Cu (PDF #04-003-5318) oraz Cr (PDF #04-025-9975).

a) Prasowanie jednoosiowe

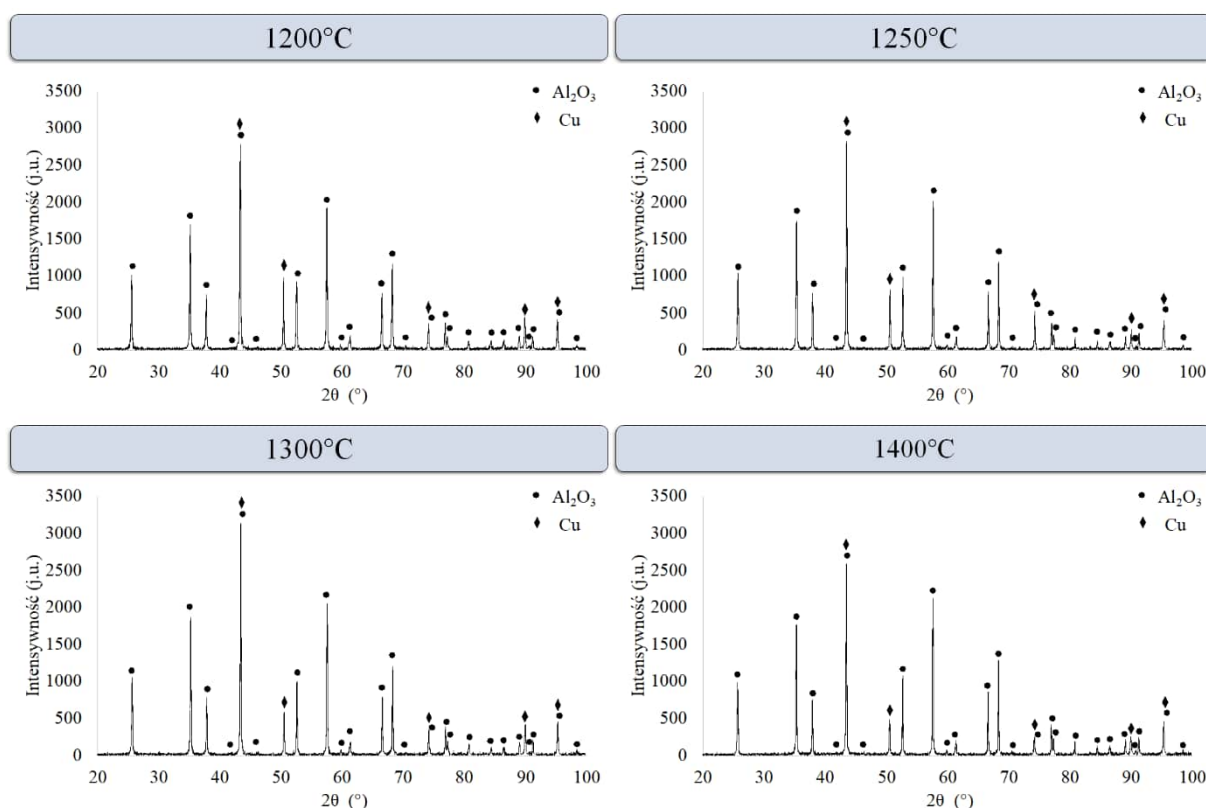
b) Spiekanie impulsowo - plazmowe



Rys. 47. Analiza składu fazowego próbek z układu Al_2O_3 -Cu-Cr z 2,5% obj. zawartością fazy metalicznej wytworzonych metodą: a) prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym, b) PPS

Na Rys. 48. – Rys. 51. przedstawiono wyniki analizy składu fazowego wykonanej dla próbek o 10% obj. zawartości fazy metalicznej z trzech układów: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ (Rys. 48. – Rys. 49.), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ (Rys. 50.) oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ (Rys. 51.).

Analiza fazowa próbek referencyjnych z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, zarówno w przypadku prasowania jednoosiowego (Rys. 48.), jak i spiekania impulsowo - plazmowego (Rys. 49.), nie wykazała obecności w materiale nowych faz. W próbkach prasowanych jednoosiowo potwierdzono obecność refleksów odpowiadających rodzinom płaszczyzn krystalograficznych Al_2O_3 (#04-015-8994) oraz Cu (#04-016-6874). Na podstawie przebiegu uzyskanych dyfraktogramów nie stwierdzono zależności między zastosowaną temperaturą spiekania, a składem fazowym materiału.

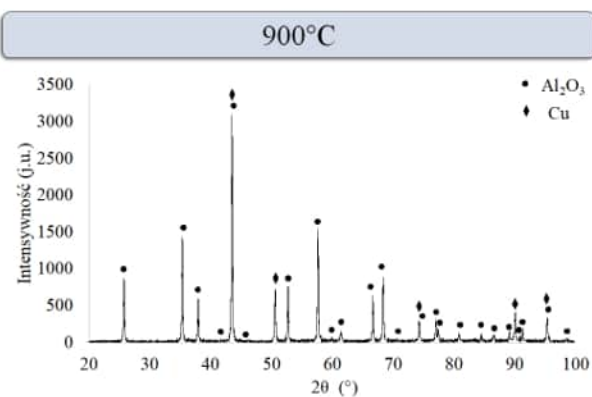


Rys. 48. Analiza składu fazowego próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ z 10% obj. zawartością fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym

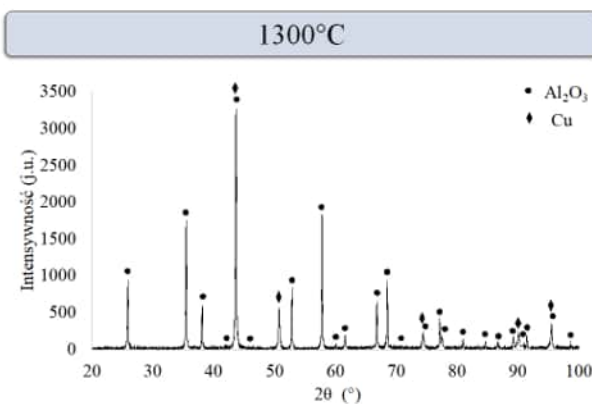
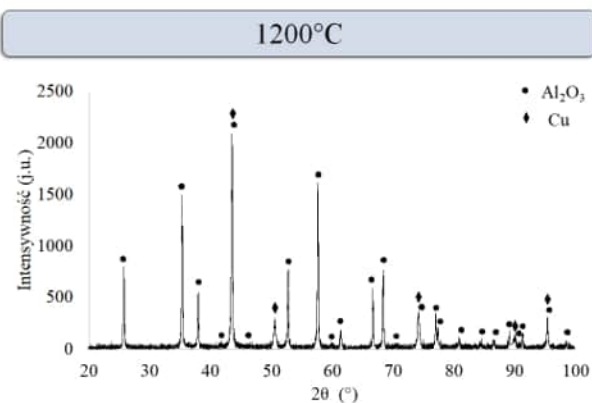
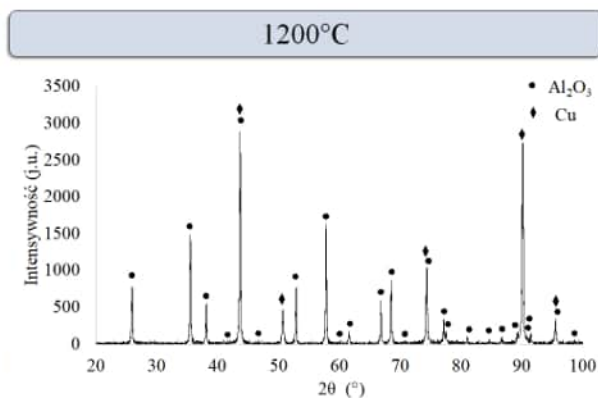
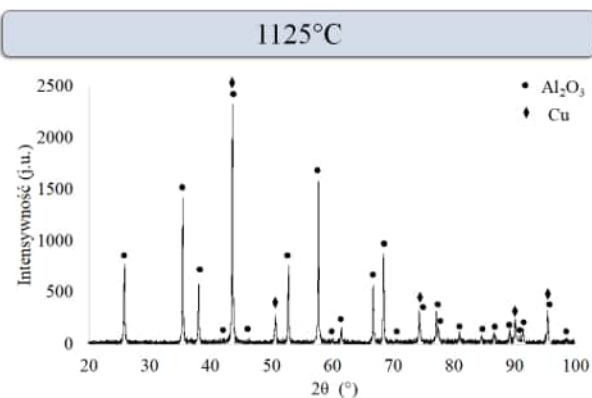
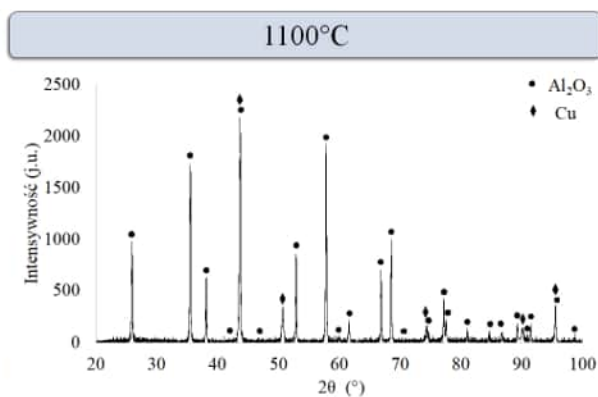
Wyniki analizy fazowej uzyskane dla próbek referencyjnych po spiekaniu impulsowo – plazmowym były analogiczne, jak w przypadku próbek prasowanych jednoosiowo i spiekanych swobodnie. Niezależnie od zastosowanych parametrów procesu i temperatury pomiary ujawniły w kształtkach obecność refleksów pochodzących od dwóch faz: Al_2O_3 (#04-015-8994) oraz Cu (#04-016-6874). Nie zaobserwowano wpływu temperatury procesy na uzyskiwany skład fazowy. W przypadku próbek wytworzonych metodą PPS w temperaturze

1200°C z udziałem ciśnienia zagęszczającego zaobserwowano znaczący wzrost intensywności refleksów pochodzących od miedzi, w porównaniu do innych próbek w serii. Może być to rezultat dużej ilości miedzi znajdującej się przy powierzchni próbki, która migrowała pod wpływem działającego na materiał ciśnienia w czasie procesu konsolidacji.

a) Bez udziału ciśnienia zagęszczającego

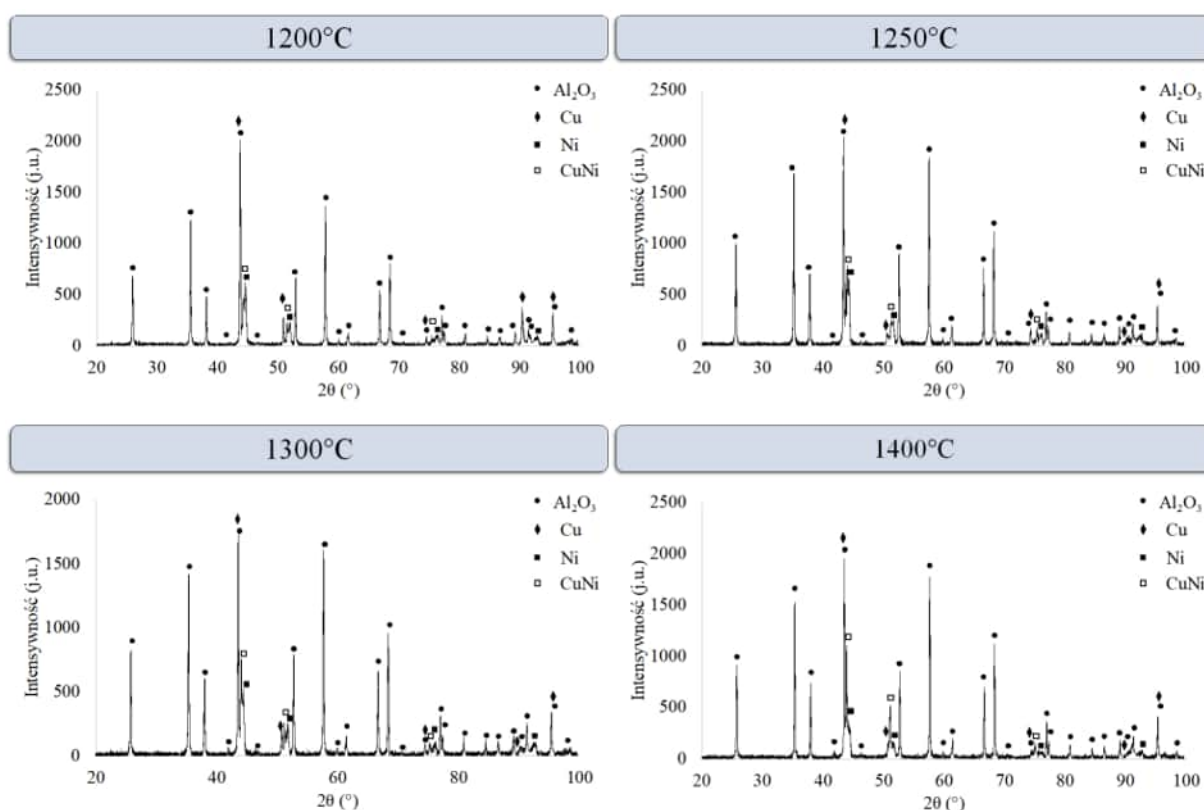


b) Z udziałem ciśnienia zagęszczającego



Rys. 49. Analiza składu fazowego próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ z 10% obj. zawartością fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS: a) bez udziału ciśnienia zagęszczającego, b) z udziałem ciśnienia zagęszczającego

Analiza składu fazowego dla próbek Al_2O_3 -Cu-Ni wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego (Rys. 50.) ujawniła obecność czterech faz: Al_2O_3 (PDF #04-015-8994), Cu (PDF #04-002-8504), Ni (PDF #04-022-6945) oraz CuNi (PDF #01-071-7832). Uzyskane wyniki są zbliżone do tych zaobserwowanych podczas analizy fazowej próbek o 2,5% obj. fazy metalicznej pochodzących z tego samego układu. Roztwór stały CuNi powstaje w wyniku kontaktu ciekłej miedzi z cząstkami Ni znajdującymi się w osnowie ceramicznej. Analiza uzyskanych dyfraktogramów ujawniła rosnącą wraz ze wzrostem temperatury spiekania intensywność refleksów pochodzących od CuNi. Jednocześnie wraz ze wzrostem temperatury spiekania zaobserwowano zmniejszającą się intensywność refleksów pochodzących od komponentów wyjściowych fazy metalicznej – Cu i Ni. Wskazuje to na zależność między temperaturą spiekania, a powstawaniem nowej fazy CuNi w materiale. Im wyższa temperatura spiekania tym dłużej miedź pozostaje w stanie ciekłym podczas procesu. To sprawia, że rośnie prawdopodobieństwo kontaktu ciekłej miedzi z cząstkami niklu i trwa on dłużej, co sprzyja tworzeniu roztworu stałego. Większa zawartość fazy metalicznej natomiast przyczynia się do zwiększenia prawdopodobieństwa kontaktu między metalami, co również wpływa na obserwowany wzrost intensywności refleksów pochodzących od roztworu.



Rys. 50. Analiza składu fazowego próbek z układu Al_2O_3 -Cu-Ni z 10% obj. zawartością fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym

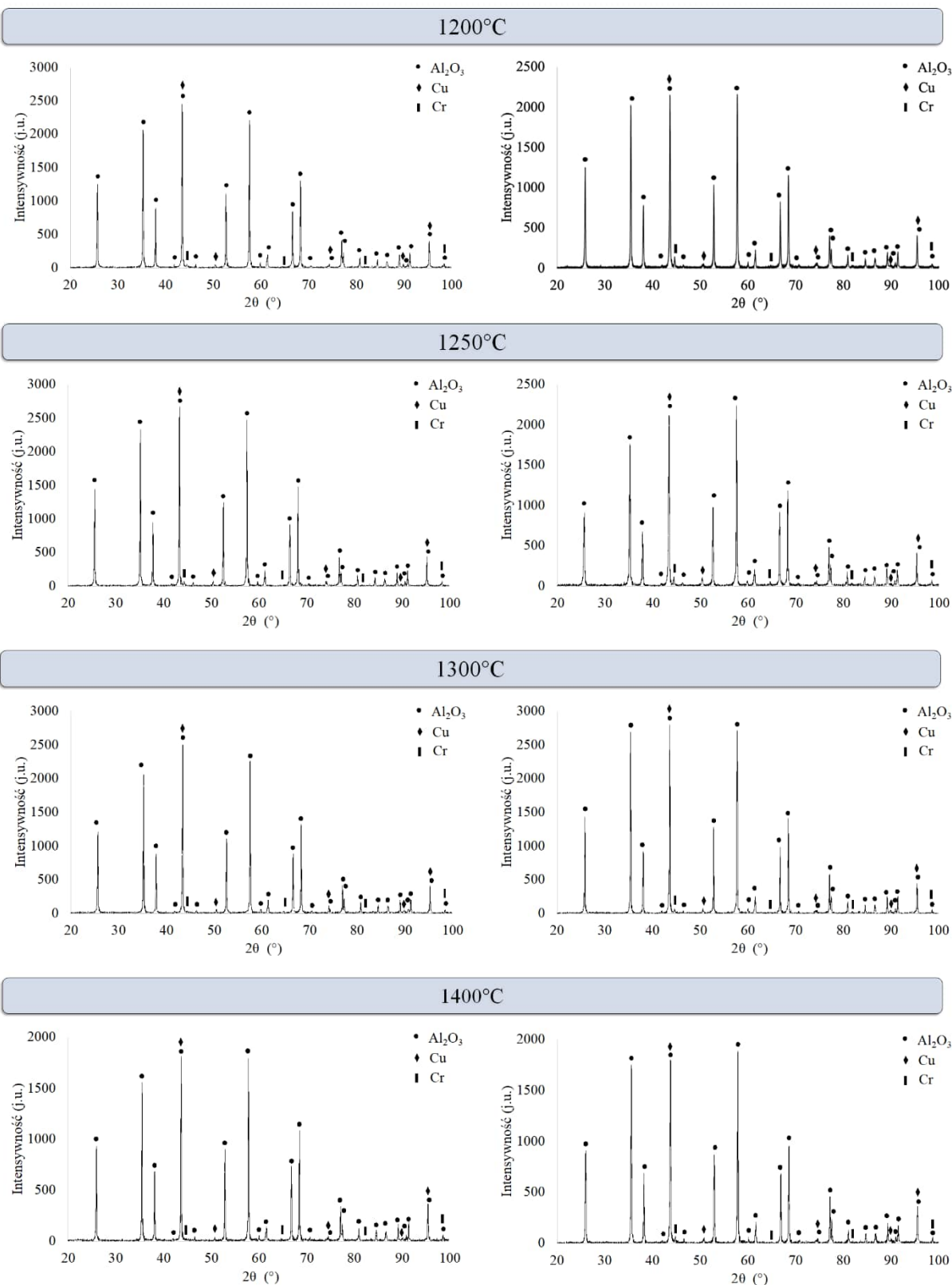
W przypadku analizy fazowej próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ (Rys. 51.), niezależnie od zastosowanej metody wytwarzania oraz temperatury procesu, w materiale nie stwierdzono obecności nowych faz.

W próbkach wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym badanie ujawniło refleksy pochodzące od Al_2O_3 (PDF #04-008-3293), Cu (PDF #04-013-9963) oraz Cr (PDF #04-004-8454). Wyniki uzyskane dla analogicznych próbek wytworzonych metodą PPS również potwierdziły w materiale obecność trzech faz: Al_2O_3 (PDF #04-015-8995), Cu (PDF #04-003-5318) oraz Cr (PDF #04-004-8454).

Ze względu na niezadowalające zagęszczenie próbek wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturach 1200°C , 1250°C i 1300°C oraz brak widocznego wpływu temperatury spiekania na ich skład fazowy zdecydowano o wykluczeniu ich z dalszej analizy. Kolejnym badaniom poddane zostały zatem próbki wytworzone metodą prasowania jednoosiowego spieczone w temperaturze 1400°C oraz próbki wytworzone metodą spiekania impulsowo – plazmowego w pełnym zakresie temperaturowym (1200°C , 1250°C , 1300°C , 1400°C).

a) Prasowanie jednoosiowe

b) Spiekanie impulsowo - plazmowe

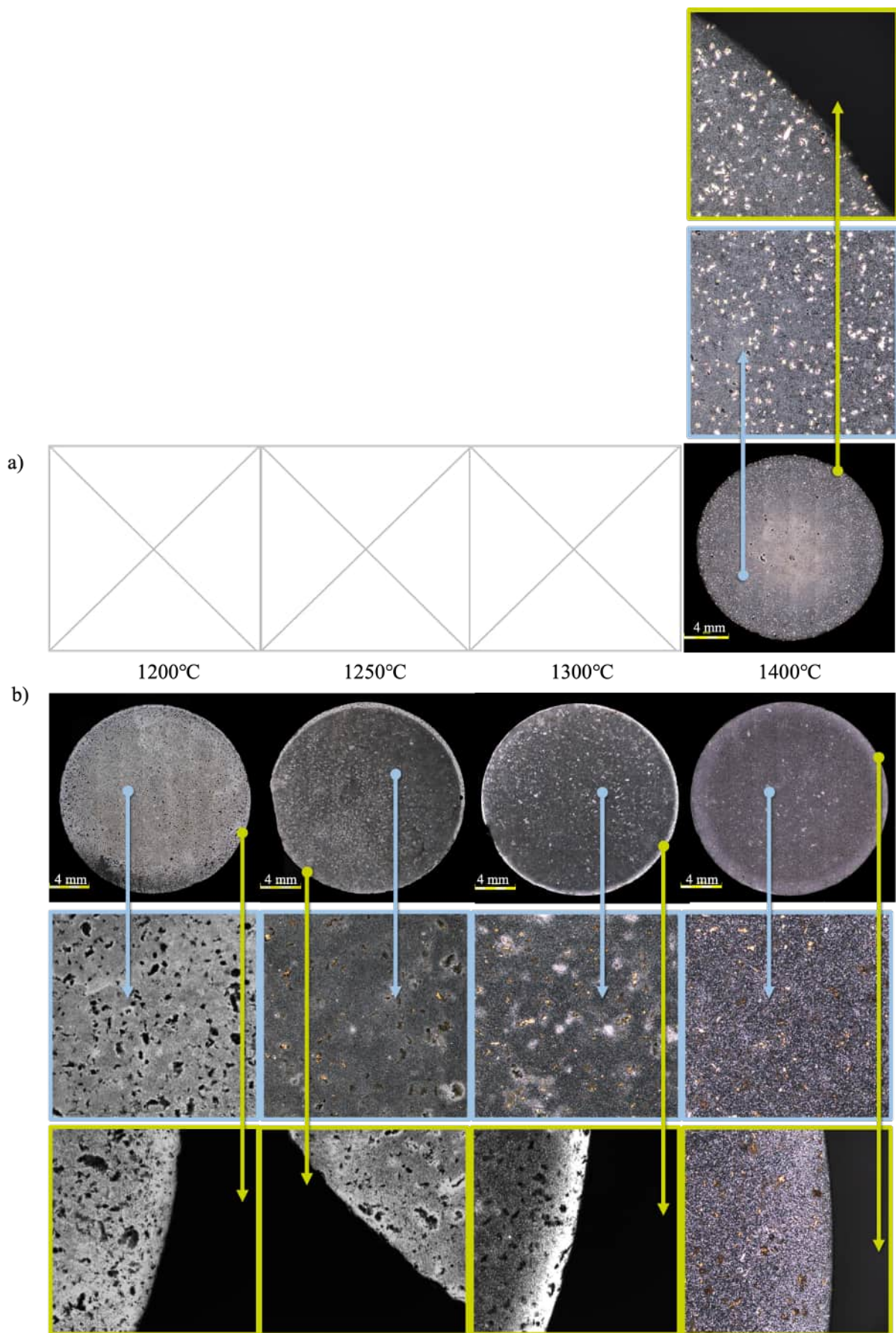


Rys. 51. Analiza składu fazowego próbek z układu Al_2O_3 -Cu-Cr z 10% obj. zawartością fazy metalicznej wytworzonych metodą: a) prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym, b) PPS

3.3.4.4. Obserwacje mikroskopowe – mikroskop konfokalny

Na Rys. 52. – Rys. 54. przedstawiono wyniki obserwacji powierzchni próbek kompozytowych o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych dwiema przyjętymi w pracy metodami (prasowanie jednoosiowe ze spiekaniem swobodnym oraz spiekanie PPS). Obserwacje wykonane zostały przy użyciu mikroskopu konfokalnego.

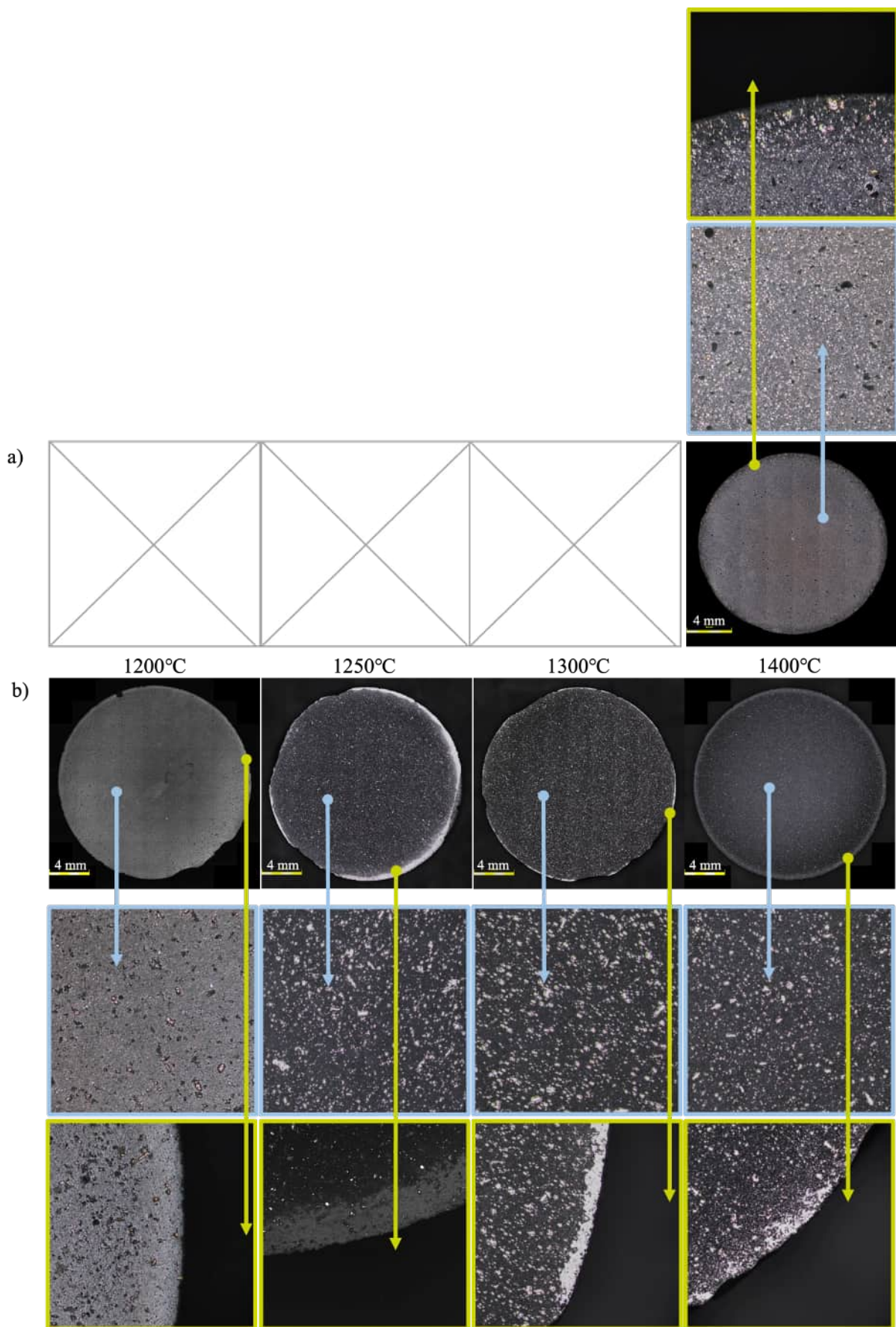
Analiza powierzchni próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ pozwoliła stwierdzić, że cząstki metaliczne w osnowie rozmieszczone są w sposób losowy. W przypadku próbki wytwarzanej metodą prasowania jednoosiowego i następnie spiekanej swobodnie w temperaturze 1400°C (Rys. 52. a) w obszarze środkowym widoczne jest zubożenie w fazę metaliczną. Może być to efekt ubytku miedzi z warstw przypowierzchniowych próbki w czasie procesu spiekania. Pozostałe obszary charakteryzowała obecność cząstek metalicznych o zróżnicowanej wielkości, znacznie większej niż w przypadku próbki wytworzonej w tej samej temperaturze metodą PPS (Rys. 52.b 1400°C). Cząstki miedzi, będące w czasie spiekania swobodnego w stanie ciekłym, łączą się ze sobą w wyniku kontaktu w większe klastry zanim zostaną zamknięte przez rozrastające się cząstki osnowy. Długi czas trwania procesu sprzyja zarówno wypływowi miedzi poza powierzchnię próbki, jak i tworzeniu się obszarów o zróżnicowanej wielkości cząstek oraz zawartości fazy metalicznej. W przypadku próbek wytworzonych metodą PPS (Rys. 52.b) zaobserwowano wpływ temperatury procesu na uzyskiwany charakter powierzchni. Stwierdzono, że pomimo wysokiego zagęszczenia, w kształtkach formowanych w temperaturach z zakresu 1200°C – 1300°C widoczne są ubytki fazy metalicznej, których ilość zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury procesu. Ponadto zaobserwowano, że cząstki miedzi połączyły się w większe klastry w trakcie procesu formowania. Obserwowane powierzchnie próbek mają podobny charakter, jak w przypadku kształtki spiekanej swobodnie. Powierzchnia próbki formowanej metodą PPS w temperaturze 1400°C charakteryzowała się zdecydowanie mniejszym udziałem dużych cząstek metalicznych. W materiale nie zaobserwowano obecności obszarów zubożonych w fazę metaliczną oraz ubytków powstałych po ewentualnym wypływie metalu z próbki w trakcie formowania. Rozmieszczenie fazy metalicznej w osnowie wykazywało bardziej jednorodny charakter niż w pozostałych próbkach dla tego układu.



Rys. 52. Przykładowe mikrofotografie powierzchni próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej: a) próbka wytworzona metodą prasowania jednoosiowego, b) próbki wytworzone metodą PPS

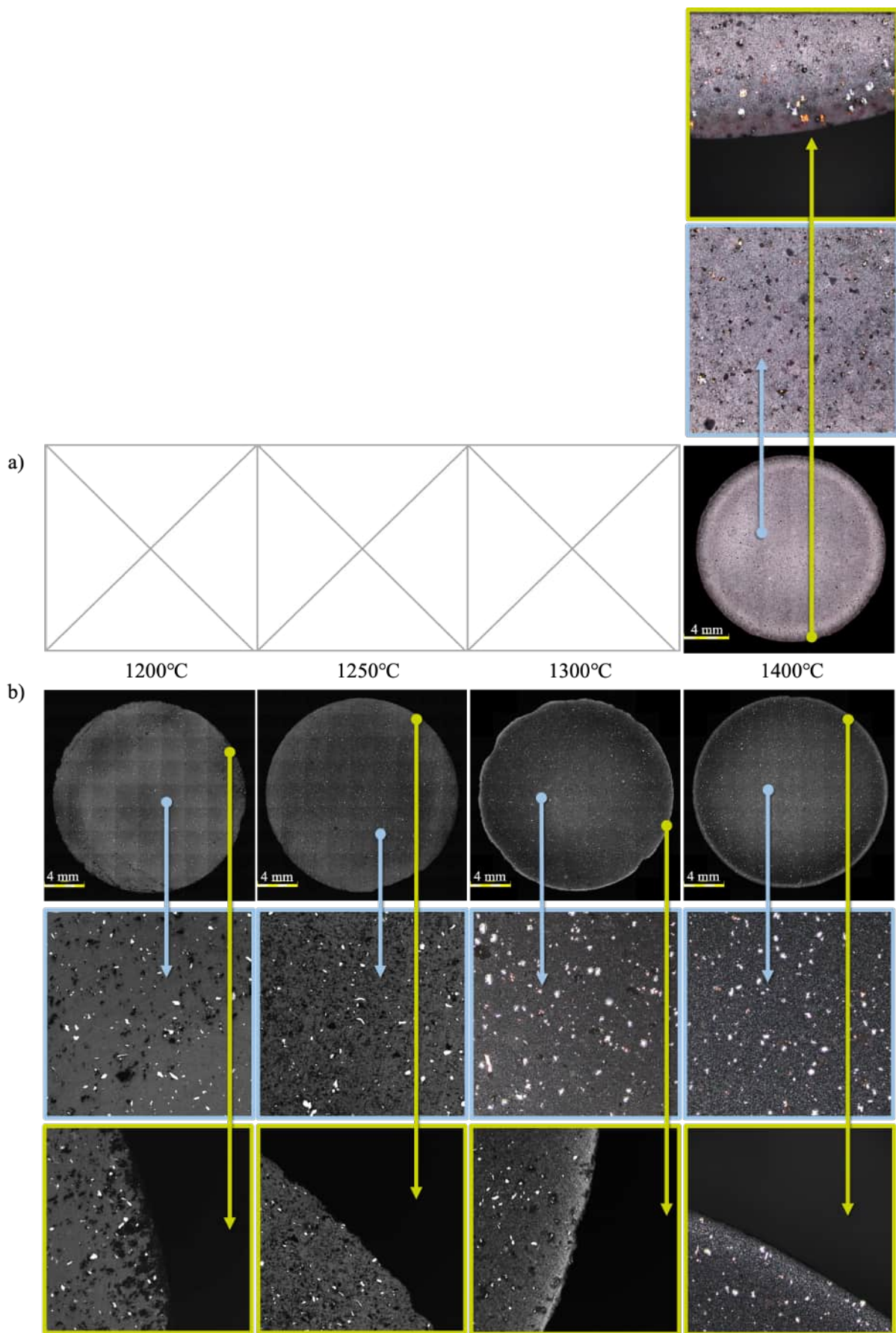
W przypadku próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego (Rys. 53.a) zaobserwowano obecność licznych ubytków zlokalizowanych na całym obszarze próbki. Obserwacje wykazały, że próbki charakteryzowały się zróżnicowaną wielkością fazy metalicznej rozmieszczoną niejednorodnie w osnowie. W obszarze krawędzi zewnętrznej kształtki zaobserwowano obecność dużych cząstek metalicznych, większych niż w pozostałych częściach próbki, gdzie skupiały się mniejsze frakcje metalu.

Analizując powierzchnię próbek z tego samego układu wytworzonych metoda spiekania PPS (Rys. 53.b) zaobserwowano zależność między zastosowaną temperaturą procesu, a charakterem powierzchni. Próbka formowana w temperaturze 1200°C charakteryzowała się obecnością licznych ubytków powstałych w konsekwencji niedostatecznego spieczenia osnowy oraz wypływu miedzi w czasie procesu formowania. Wraz ze wzrostem temperatury formowania widoczny jest spadek ilości defektów na powierzchni. W próbkach, których proces prowadzono w temperaturach 1250°C oraz 1300°C zaobserwowano obecność licznych skupisk fazy metalicznej rozmieszczonych na całej powierzchni próbek oraz obszaru o wysokiej koncentracji fazy metalicznej w pobliżu krawędzi zewnętrznej. Obserwowany charakter powierzchni może być związany z działaniem na próbkę zewnętrznego ciśnienia zagęszczającego połączonego z niedostatecznie szybkim rozrostem ziaren osnowy. Oddziałujące ciśnienie sprzyja migracji fazy metalicznej w czasie procesu, a obniżenie temperatury spiekania zmniejsza szybkość transportu masy między cząsteczkami osnowy, przez co nie są one w stanie efektywnie zatrzymać ciekłej miedzi. Dodatkowo w miejscach kontaktu ciekłej miedzi z cząstkami niklu dochodzi do powstania roztworu stałego CuNi , który ze względu na odmienne od metali wyjściowych właściwości, również może przyczyniać się do zmian charakterystyki powierzchni próbki. Z tego względu w próbce spieczonej w temperaturze 1400°C nie zaobserwowano obszarów o zróżnicowanej koncentracji fazy metalicznej, czy też skupisk powstałych z połączenia cząstek metalicznych. Powierzchnia kształtek w tej serii miała charakter jednorodny z rozmieszczonymi w osnowie losowo cząstkami fazy metalicznej.



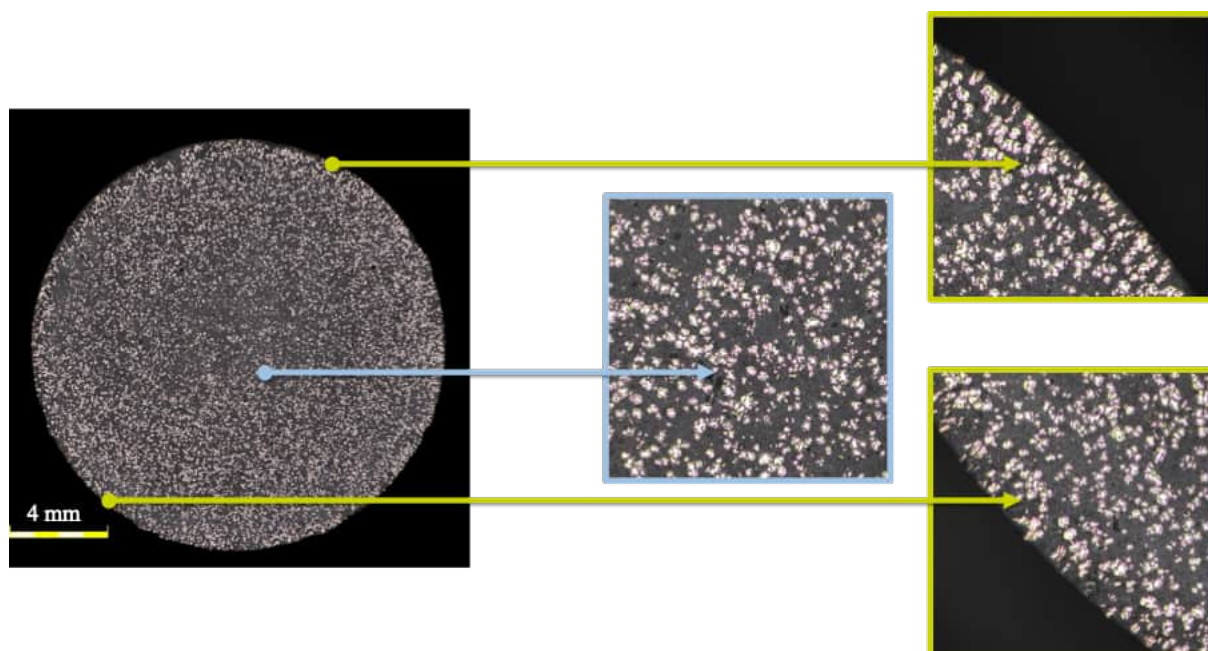
Rys. 53. Przykładowe mikrofotografie powierzchni próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej: a) próbka wytworzona metodą prasowania jednoosiowego, b) próbki wytworzone metodą PPS

Obserwacje przeprowadzone dla próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych w temperaturze 1400°C (Rys. 54.a) podobnie jak w przypadku próbek z niklem wykazały obecność licznych ubytków cząstek metalicznych na powierzchni. W materiale nie zaobserwowano cząstek fazy metalicznej zróżnicowanych na frakcje wymiarowe wynikającego z łączenia się w większe klastry, czy też dysproporcji w rozmieszczeniu fazy metalicznej. Z kolei w próbkach wytworzonych metodą PPS (Rys. 54.b), analogicznie do próbek z niklem formowanych w ten sam sposób, zaobserwowano zmniejszenie ilości ubytków powierzchniowych wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu. Obecność ubytków dotyczyła całej powierzchni obserwowanych próbek. Próbką, której proces formowania prowadzono w temperaturze 1400°C charakteryzowała się natomiast brakiem ubytków oraz innych defektów z równomiernym rozmieszczeniem cząstek metalicznych w osnowie, bez tendencji do tworzenia aglomeratów fazy metalicznej.



Rys. 54. Przykładowe mikrofotografie powierzchni próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej: a) próbka wytworzona metodą prasowania jednoosiowego, b) próbki wytworzone metodą PPS

Obserwacje powierzchni dla próbek o 10% obj. zawartości fazy metalicznej przedstawiono na Rys. 55. – Rys. 58. W przypadku próbki referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej w 1400°C (Rys. 55.) powierzchnia charakteryzowała się obecnością licznych cząstek metalicznych rozmieszczonych losowo w osnowie. Cząstki metaliczne charakteryzowała, podobnie jak w przypadku mniejszej zawartości fazy metalicznej, tendencja do łączenia się w większe skupiska. W centralnej części próbki zaobserwowano obecność ubytków pozostałych po cząstkach miedzi. Ich powstawanie związane jest najprawdopodobniej ze słabą adhezją cząstek miedzi względem ceramicznej osnowy, co sprzyja zarówno wypływowi miedzi podczas procesu spiekania, jak również późniejszemu wyrywaniu cząstek w czasie przygotowywania próbek do obserwacji.

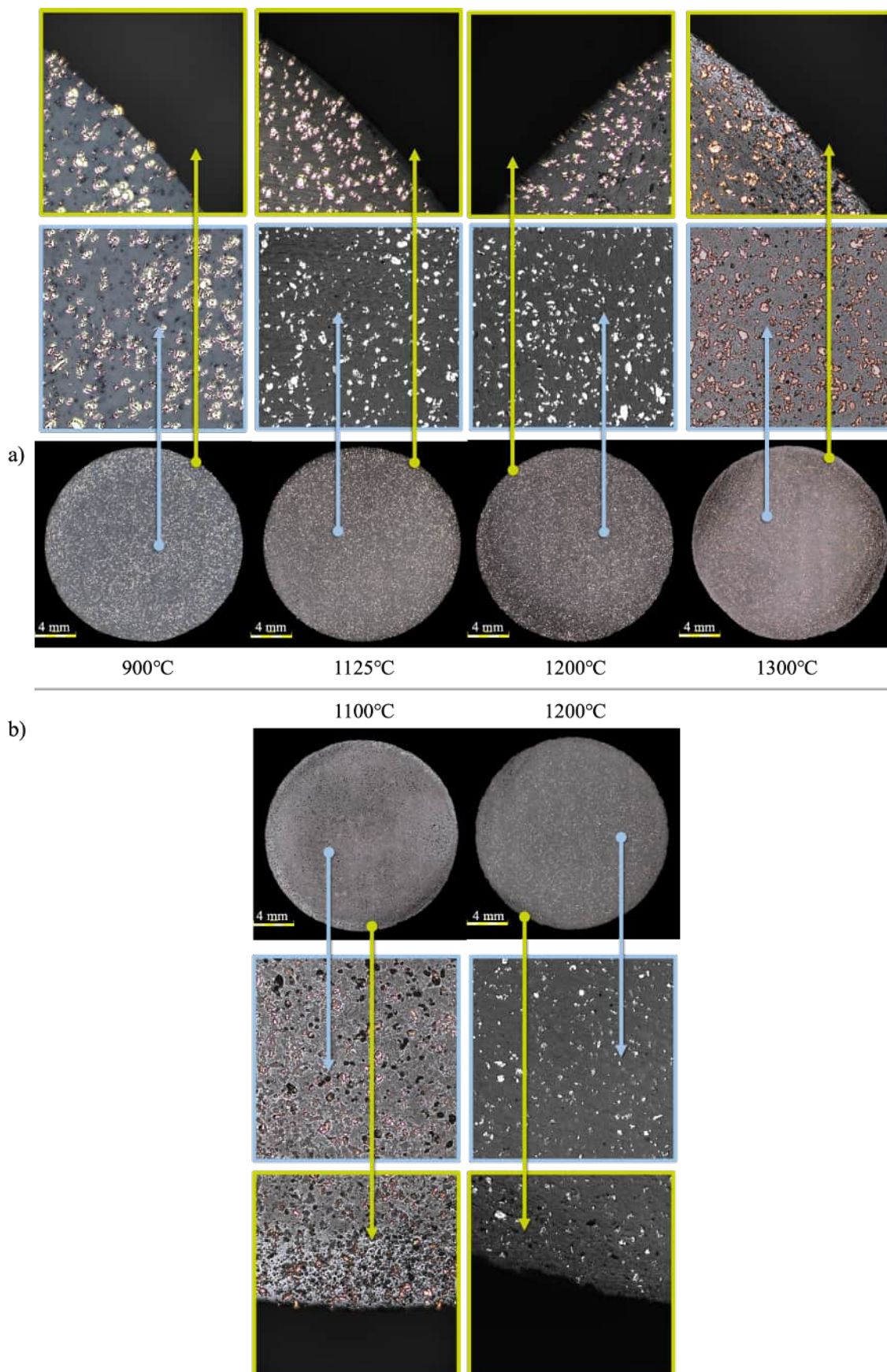


Rys. 55. Przykładowe mikrofotografie powierzchni próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C

Powierzchnia próbek referencyjnych wytworzonych przy pomocy spiekania PPS bez udziału dodatkowego ciśnienia zagęszczającego (Rys. 56.a) formowanych w temperaturach: 900°C , 1125°C i 1200°C była zbliżona do powierzchni obserwowanej dla próbki referencyjnej formowanej metodą prasowania jednoosiowego. W próbkach tych zaobserwowano tendencję łączenia się cząstek miedzi w większe klastry. Ze względu na zdecydowanie krótszy czas całego procesu, tym samym krótszy czas pozostawiania miedzi w stanie ciekłym, obserwowane skupiska miedzi są mniejsze. W przypadku próbki formowanej w temperaturze 1300°C obecność aglomeratów cząstek metalicznych na powierzchni była mniejsza w porównaniu do

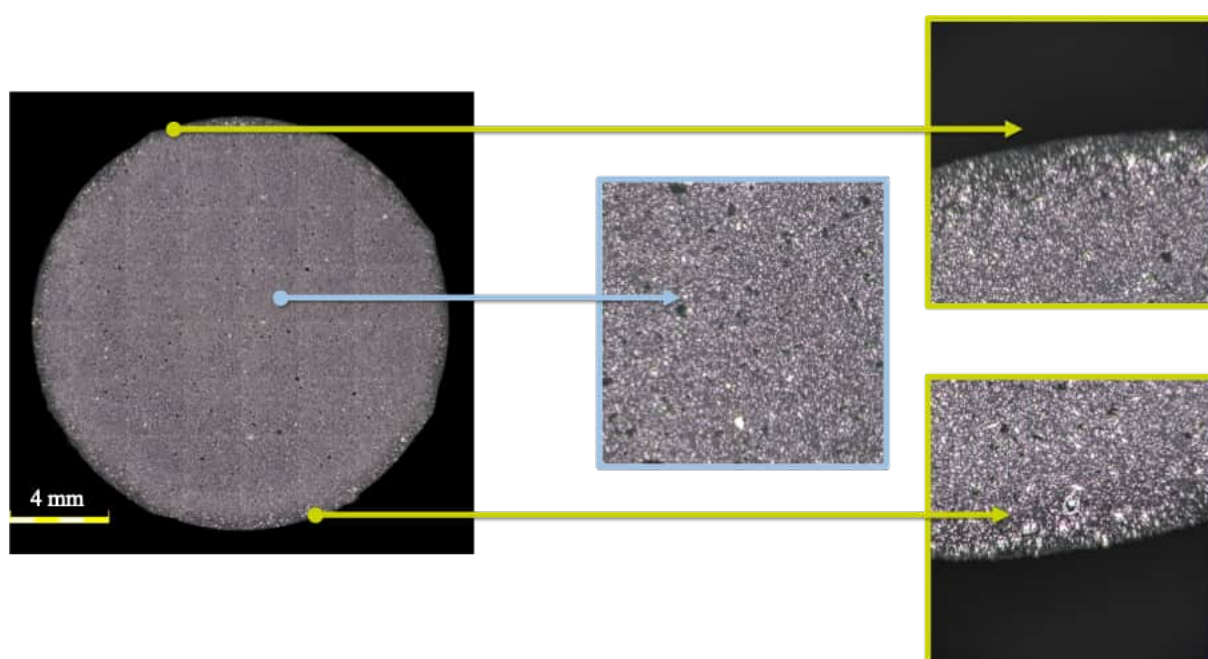
próbek wytworzonych w niższych temperaturach. Na powierzchni widoczne były jednak liczne ubytki powstałe prawdopodobnie w wyniku wypływania miedzi.

W próbkach, w których w procesie formowania zastosowano dodatkowe ciśnienie zagęszczające (Rys. 56.b) nie stwierdzono obecności dużych aglomeratów fazy metalicznej. Powierzchnia próbki wytworzonej w temperaturze 1100°C charakteryzowała się obecnością znaczącej ilości ubytków cząstek metalicznych. Choć udział ciśnienia zagęszczającego przyspiesza proces spiekania, zastosowana w tym przypadku temperatura była zbyt niska, żeby umożliwić pełne spiekanie osnowy. To w połączeniu ze słabą adhezją między osnową, a miedzią pozostającą w stanie ciekłym w czasie procesu, spowodowało wypływ metalu poza obręb próbki. W przypadku próbki spieczonej w temperaturze 1200°C na powierzchni również występowały ubytki pozostałe po cząstkach miedzi, jednak były one skupione głównie wokół obszarów zlokalizowanych blisko krawędzi zewnętrznej próbki. Ze względu na szybszy proces spiekania osnowy, której cząstki rozrastając się zamykają płynną miedź między sobą, w próbce nie stwierdzono obecności aglomeratów fazy metalicznej.



Rys. 56. Przykładowe mikrofotografie powierzchni próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS: a) bez udziału dodatkowego ciśnienia zagęszczającego, b) z udziałem dodatkowego ciśnienia zagęszczającego

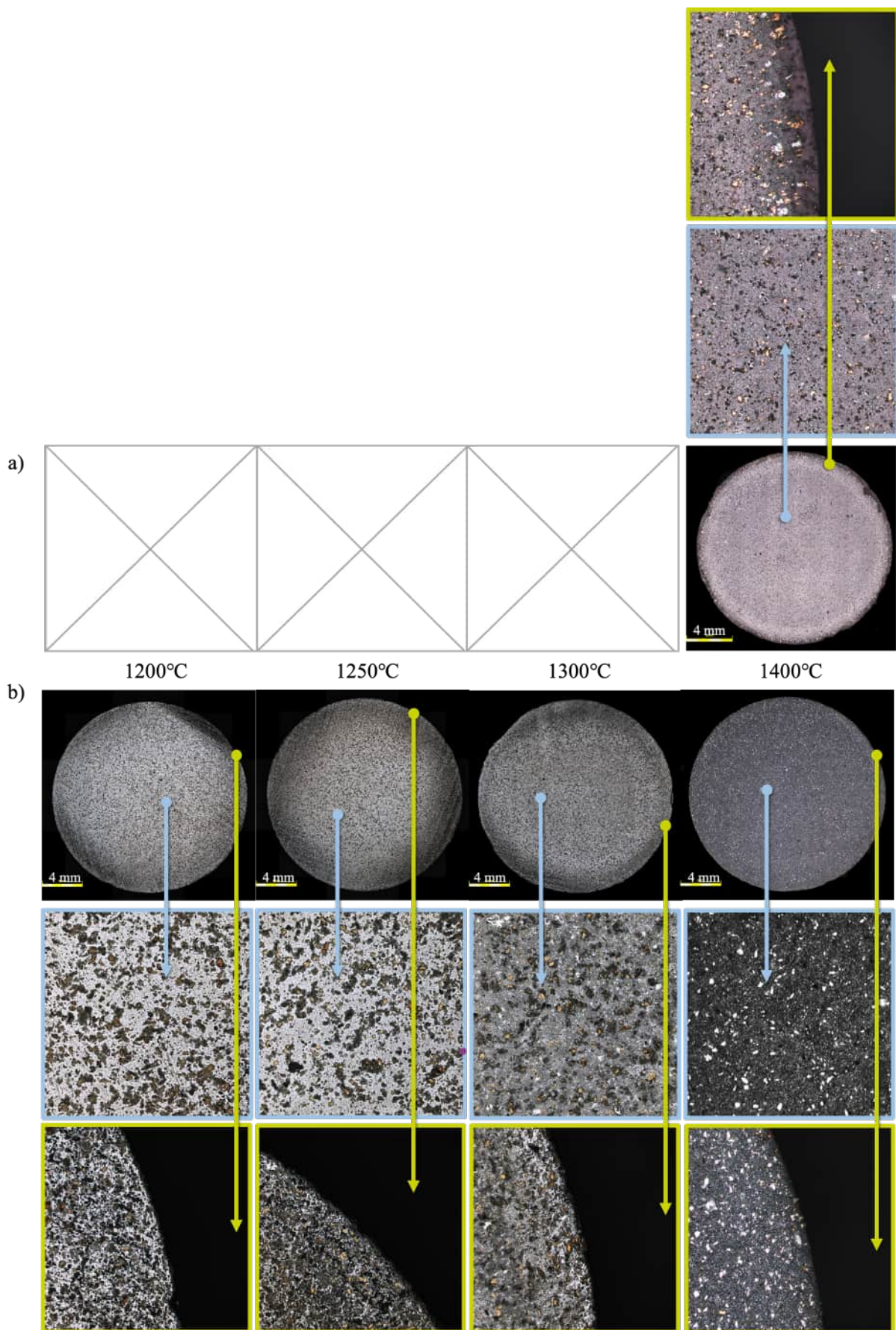
Obserwacje powierzchni próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i następnie spieczonej w temperaturze 1400°C (Rys. 57.) ujawniły w niej, podobnie jak w próbkach z niklem o mniejszej zawartości fazy metalicznej, obecność cząstek metalicznych o zróżnicowanej wielkości. Cząstki fazy metalicznej charakteryzowały się zdecydowanie mniejszymi rozmiarami niż w przypadku analogicznej próbki referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Mniejszy był również udział większych skupisk fazy metalicznej, które występowały pojedynczo w losowych obszarach próbki. Na powierzchni zaobserwowano obecność ubytków po cząstkach metalicznych, podobnie jak w pozostałych próbkach.



Rys. 57. Przykładowe mikrofotografie powierzchni próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie w temperaturze 1400°C

W przypadku analogicznie wytworzonej próbki z chromem jako drugim komponentem metalicznym (Rys. 58.a) zaobserwowano różnice w wielkości cząstek metalicznych w odniesieniu do próbki referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej. Podobnie jak w przypadku próbki z niklem cząstki metaliczne były mniejsze. Nie zaobserwowano tendencji do tworzenia większych aglomeratów fazy metalicznej poza obszarem krawędziowym, gdzie występowały duże cząstki miedzi. Próbka charakteryzowała się bardzo dużą ilością ubytków pozostałych po cząstkach metalicznych, podobnie jak w przypadku próbek z chromem o mniejszej zawartości fazy metalicznej. Z kolei w próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej formowanych metodą PPS (Rys. 58.b) widoczny był wpływ temperatury na charakter obserwowanej powierzchni. Powierzchnia

próbek formowanych w temperaturach poniżej 1400°C charakteryzowała się znaczącą ilością ubytków powstałych po cząstkach metalicznych. Obserwacje próbek wykazały, że ilość ubytków zmniejszała się jednak wraz ze wzrostem temperatury formowania. W próbce formowanej w temperaturze 1300°C stwierdzono obecność małych cząstek metalicznych na powierzchni między ubytkami. Próbka wykonana w 1400°C charakteryzowała się odmienną w stosunku do pozostałych próbek powierzchnią. Choć obserwacje ujawniły w niej obecność ubytków, było ich zdecydowanie mniej i lokalizowały się głównie w obszarze środkowym próbki. Na powierzchni nie zaobserwowano obecności większych skupisk fazy metalicznej, cząstki były w osnowie rozmieszczone w sposób równomierny, bez obszarów o wyraźnym zubożeniu w fazę metaliczną.

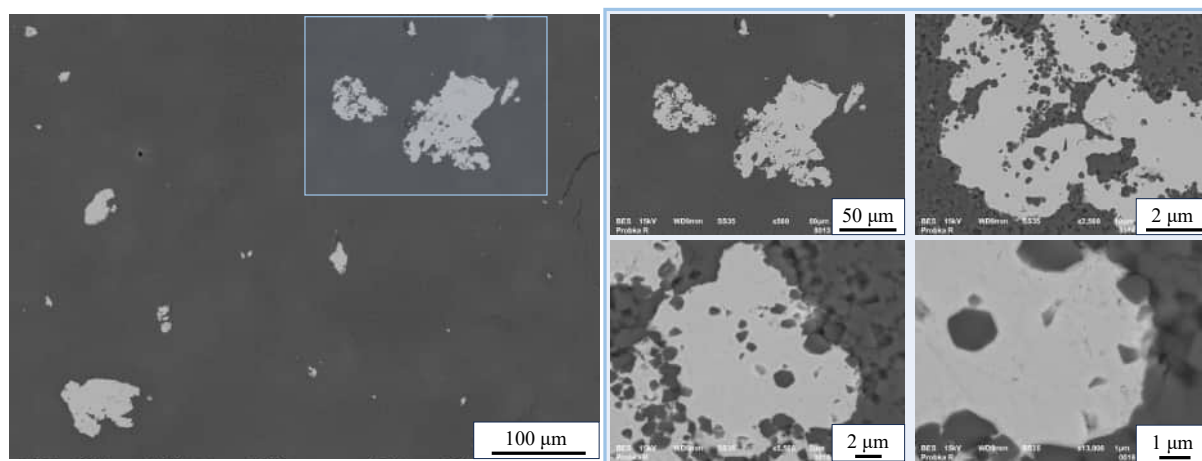


Rys. 58. Przykładowe mikrofotografie powierzchni próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej: a) próbka wytworzona metodą prasowania jednoosiowego, b) próbki wytworzone metodą PPS

3.3.4.5. Obserwacje mikroskopowe – skaningowy mikroskop elektronowy

Na Rys. 59. – Rys. 64. przedstawiono przykładowe mikrofotografie SEM prezentujące mikrostrukturę wytworzonych próbek kompozytowych z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o zawartości 2,5% obj. fazy metalicznej.

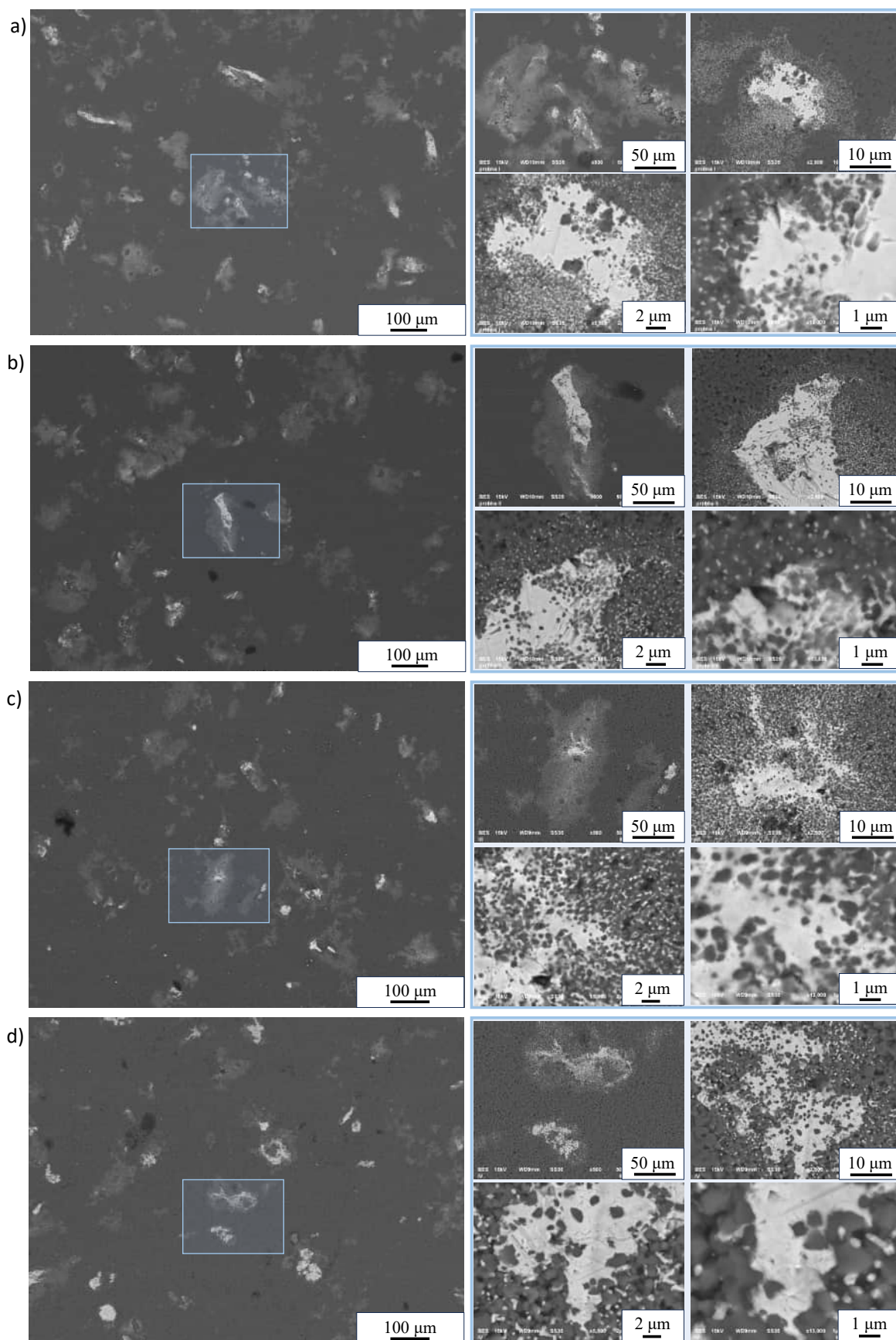
Analiza mikrostruktury próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ - Cu}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie w temperaturze 1400°C (Rys. 59.) ujawniła w osnowie ceramicznej obecność cząstek metalicznych o nieregularnym kształcie, zróżnicowanych pod względem wielkości. Stwierdzono, że wewnątrz obserwowanych cząstek metalicznych, zarówno w sąsiedztwie krawędzi zewnętrznej, jak i w części centralnej, obecne są zamknięte pojedyncze cząstki osnowy. Miedź ze względu na swoją niską temperaturę topnienia (1083°C [43]) w czasie procesu spiekania pozostaje w stanie ciekłym. Słaba zwilżalność między metaliczną miedzią, a ceramiczną osnową Al_2O_3 przyczynia się do migracji Cu w obrębie próbki w czasie spiekania. Migrująca miedź, napotykać inne cząstki metaliczne, łączy się z nimi tworząc obserwowane w mikrostrukturze aglomeraty fazy metalicznej. W czasie tego procesu cząstki osnowy, znajdujące się pierwotnie między odrębnymi cząstkami miedzi, zostają zamknięte wewnątrz powstających aglomeratów. Następnie, gdy po osiągnięciu zadanej temperatury następuje spiekanie osnowy, cząstki Al_2O_3 łączą się ze sobą, co uniemożliwia ciekłej miedzi dalszą migrację. Efektem jest tworzenie się obserwowanych aglomeratów miedzi o nieregularnej granicy styku metal-ceramika z zamkniętymi wewnątrz cząstkami Al_2O_3 .



Rys. 59. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C

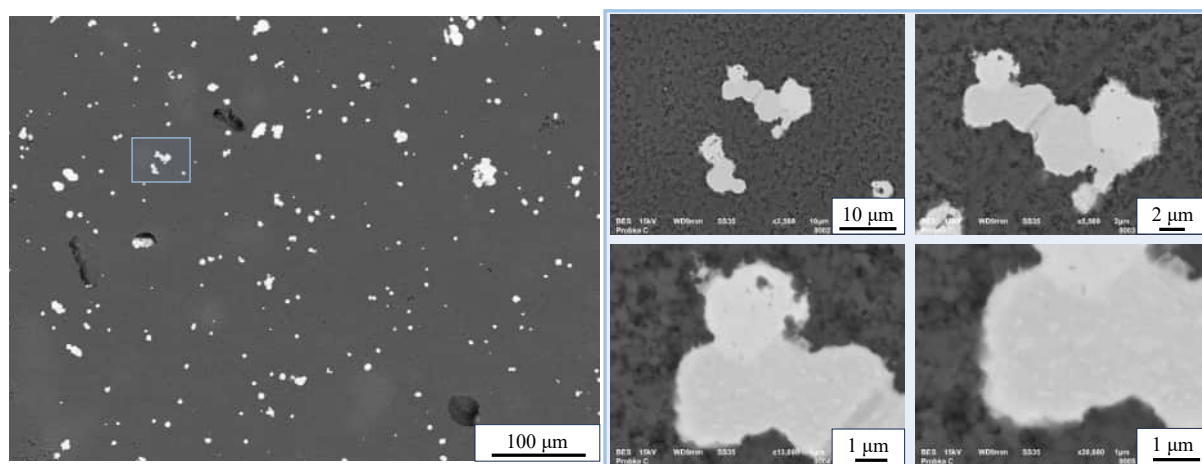
Analiza mikrofotografii SEM wykazała, że próbki referencyjne dla tego samego układu ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, 2,5% obj. fazy metalicznej), wytworzone metodą PPS (Rys. 60.) zdecydowanie różniły się od kształtek formowanych metodą prasowania jednoosiowego, które były w dalszym etapie spiekane swobodnie w temperaturze 1400°C. Obserwacje mikroskopowe ujawniły w badanych próbkach obecność cząstek metalicznych charakteryzujących się nieregularnym kształtem. Lite cząstki Cu otoczone były obszarami stanowiącymi połączenie cząstek osnowy oraz rozproszonych w niej wyizolowanych cząstek metalu. Obserwowana mikrostruktura prawdopodobnie związana była z obecnością podczas procesu dodatkowego ciśnienia zagęszczającego oddziałującego na materiał w czasie spiekania. Pod wpływem ciśnienia miedź migruje wypełniając wolne przestrzenie między cząstkami osnowy. Ze względu na brak zwilżalności między osnową, a fazą metaliczną jej ekspansja jest hamowana dopiero w wyniku fizycznego unieruchomienia między spieczonymi cząstkami Al_2O_3 . W przypadku procesu spiekania impulsowo - plazmowego cząstki Al_2O_3 ulegają spieczeniu o wiele szybciej, niż ma to miejsce w procesie konwencjonalnego spiekania swobodnego. Z tego względu w przypadku kształtek formowanych metodą PPS cząstki miedzi były szybciej zamykane przez cząstki osnowy, co w konsekwencji umożliwiło uzyskanie mikrostruktury charakteryzującej się brakiem dużych aglomeratów cząstek metalicznych, zaobserwowanych w przypadku próbki spieczonej swobodnie.

Wraz ze wzrostem temperatury procesu formowania w mikrostrukturze obserwowano wzrost udziału litych cząstek miedzi dla próbek wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego. Jednocześnie stwierdzono, że zmniejszał się udział obszarów, w których faza metaliczna występowała w charakterze rozproszonym. Wyższa temperatura przyspiesza zachodzenie procesu spiekania. Dzięki temu ciekła miedź była szybciej zamykana między łączącymi się cząstkami Al_2O_3 pozostając w formie litych cząstek. Miało to bezpośredni wpływ na zmniejszenie udziału w mikrostrukturze obszarów złożonych z rozproszonej fazy metalicznej.



Rys. 60. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS w temperaturach: a) 1200°C, b) 1250°C, c) 1300°C, d) 1400°C

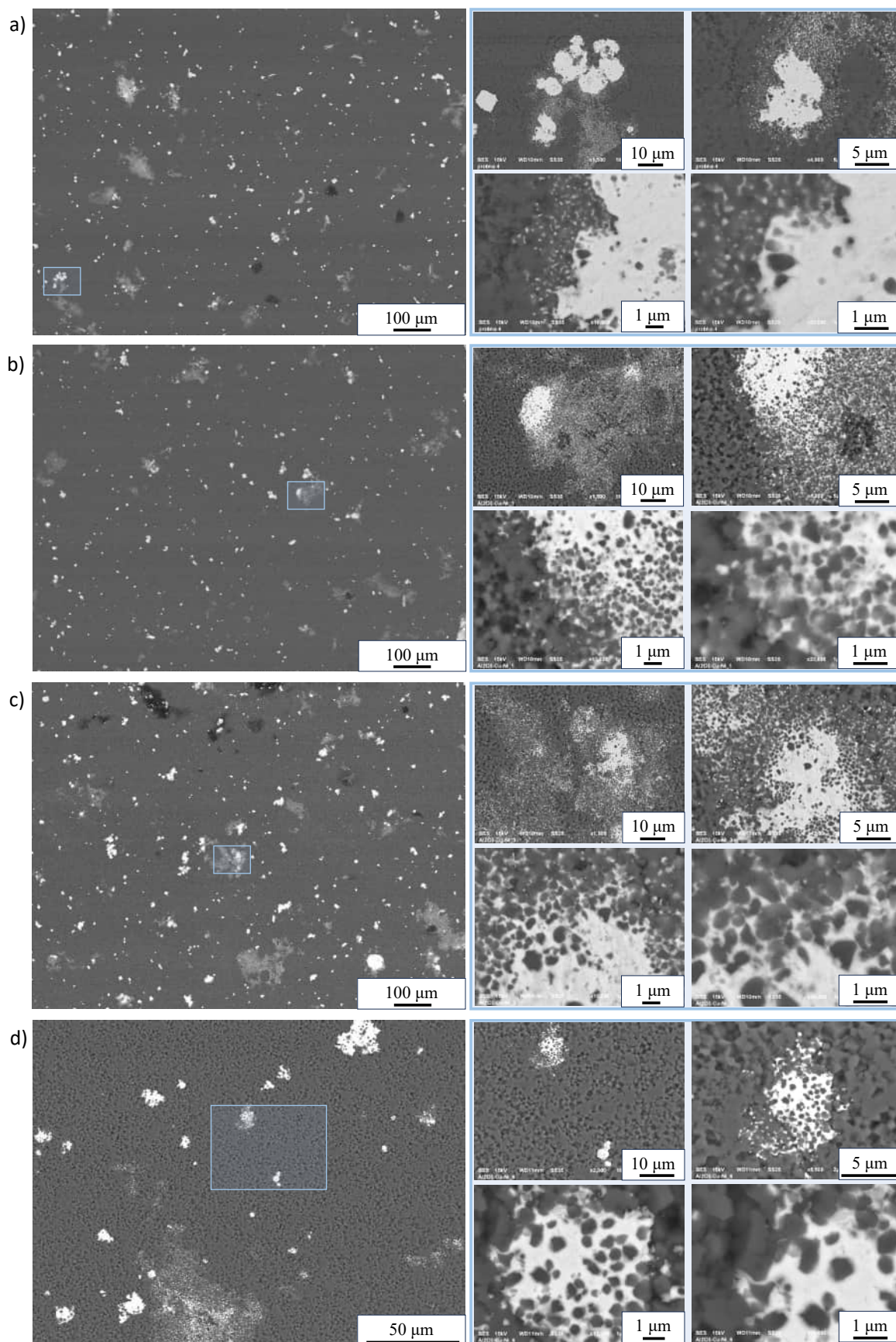
Zauważono, że w próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie w temperaturze 1400°C (Rys. 61.) obserwowane w osnowie ceramicznej cząstki fazy metalicznej były zdecydowanie mniejsze niż w próbce referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonej tą samą metodą. Analiza mikrostruktury ujawniła w niej obecność aglomeratów fazy metalicznej. Granice między cząstkami metalicznymi, a osnową miały charakter regularny. W niektórych cząstkach metalicznych zaobserwowano występowanie obszarów o zróżnicowanym kontraście. Może to być związane z możliwością powstawania trwałych połączeń między miedzią i niklem w wyniku kontaktu niklu z ciekłą miedzią w czasie spiekania. Ze względu na dobrą zwilżalność między niklem, a miedzią, ciekła miedź w czasie procesu spiekania napotykając cząstki niklu może łączyć się z nimi, co spowalnia lub całkowicie ogranicza jej dalszą migrację w osnowie. Ponadto kontakt ciekłej miedzi z niklem może prowadzić do powstawania w materiale roztworu stałego CuNi , którego występowanie potwierdziły wcześniejsze badania analizy fazowej (Rozdział 3.3.4.3. Analiza składu fazowego, Rys. 46). Zachodzenie reakcji między komponentami fazy metalicznej prowadzące do ich trwałego połączenia, oprócz zmiany wyjściowych właściwości obu metali, może przyczyniać się również do ograniczenia wypływu miedzi poza obręb próbki w czasie spiekania.



Rys. 61. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C

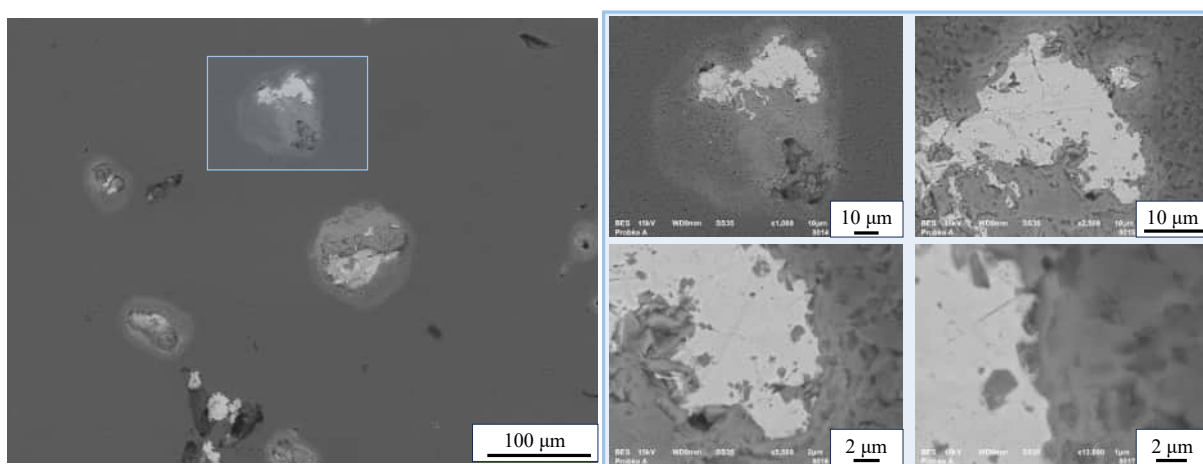
W przypadku przedstawionych na Rys. 62. zdjęć mikrostruktury próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ (2,5% obj. fazy metalicznej) wytworzonych metodą PPS, obserwowane cząstki metaliczne były zróżnicowane pod względem wielkości i rozmieszczone w osnowie w sposób losowy. Podobnie jak w przypadku próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonych metodą PPS, w analizowanym materiale obecne były zarówno lite cząstki metaliczne,

jak i obszary rozproszonych cząstek metalu zamkniętych pomiędzy cząstkami osnowy. Udział rozproszonej fazy metalicznej był w próbkach z tego układu zauważalnie mniejszy niż w przypadku analogicznych kształtek z miedzią. Występowanie obszarów rozproszonego metalu związane było najprawdopodobniej z zastosowaniem w procesie spiekania PPS ciśnienia zagęszczającego oddziałującego na ciekłą miedź. Ze względu na małą zawartość fazy metalicznej w próbce tylko część ciekłej miedzi podczas migracji natrafia na znajdujące się w osnowie cząstki niklu. Te cząstki miedzi, które pozostały w stanie niezwiązany, pod wpływem ciśnienia zagęszczającego, wypełniały wolne przestrzenie między cząstkami Al_2O_3 . Proces spiekania osnowy przebiegał jednocześnie na tyle szybko, że uniemożliwiało to dalszą ekspansję ciekłej miedzi i łączenie się rozproszonych obszarów w większe aglomeraty. W konsekwencji granice między cząstkami metalicznymi i osnową charakteryzowały się dużą nieregularnością. Wewnątrz obszarów metalicznych zaobserwowano występowanie zamkniętych wyizolowanych cząstek osnowy. Może to wskazywać, że obserwowane cząstki metaliczne powstały w wyniku połączenia pierwotnie odrębnych cząstek (ciekłej miedzi i stałego niklu) w trakcie formowania.



Rys. 62. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS w temperaturach: a) 1200°C, b) 1250°C, c) 1300°C, d) 1400°C

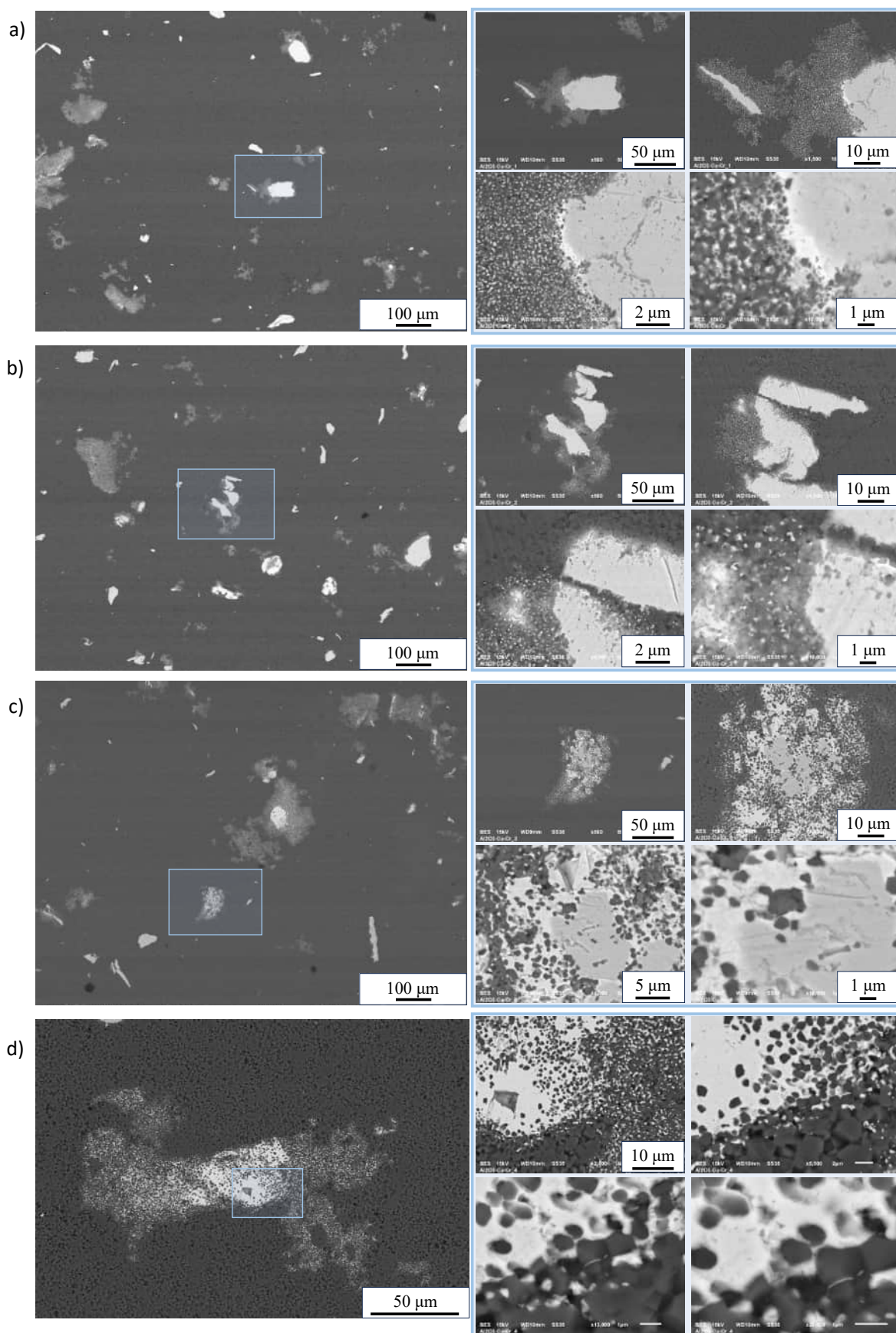
Mikrostrukturę próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C (Rys. 63.) charakteryzowała obecność w osnowie cząstek metalicznych o nieregularnym kształcie. Otoczone były one obszarami o częściowo zmienionej, w porównaniu do reszty osnowy morfologii, z widocznymi defektami powierzchni. Najprawdopodobniej były to obszary metaliczne. W osnowie zaobserwowano obecność licznych pustek po cząstkach metalicznych, co świadczy o słabej adhezji między fazą metaliczną, a osnową. Cząstki metaliczne miały charakter wyizolowany. W materiale nie stwierdzono obecności aglomeratów, a same cząstki nie były znacząco zróżnicowane pod względem wymiarowym.



Rys. 63. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej swobodnie w temperaturze 1400°C

Mikrostruktura próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą PPS (Rys. 64.) charakteryzowała się, podobnie jak w przypadkach pozostałych kształtek wytworzonych tą metodą, obecnością litych cząstek metalicznych oraz obszarów rozproszonej w osnowie fazy metalicznej. Cząstki chromu były zróżnicowane zarówno pod względem wymiarów, jak i morfologii. Ich rozmieszczenie w osnowie miało charakter nieregularny. Część z nich otoczona była obszarami rozproszonej fazy metalicznej, prawdopodobnie miedzi, która pod wpływem ciśnienia zagęszczającego wypełniała wolne przestrzenie między cząstkami osnowy i następnie w postępującym procesie spiekania była między nimi zamykana. Miedź charakteryzuje dobra zwilżalność względem chromu [45,133,136], co sprawia, że w wyniku kontaktu metale łączą się ze sobą, a dalsza migracja miedzi jest hamowana. Ze względu na niski udział fazy metalicznej prawdopodobieństwo kontaktu ciekłej miedzi z cząstkami chromu w osnowie jest małe. W związku z tym w mikrostrukturze próbek zaobserwowano występowanie obszarów rozproszonej fazy metalicznej zlokalizowanych poza sąsiedztwem

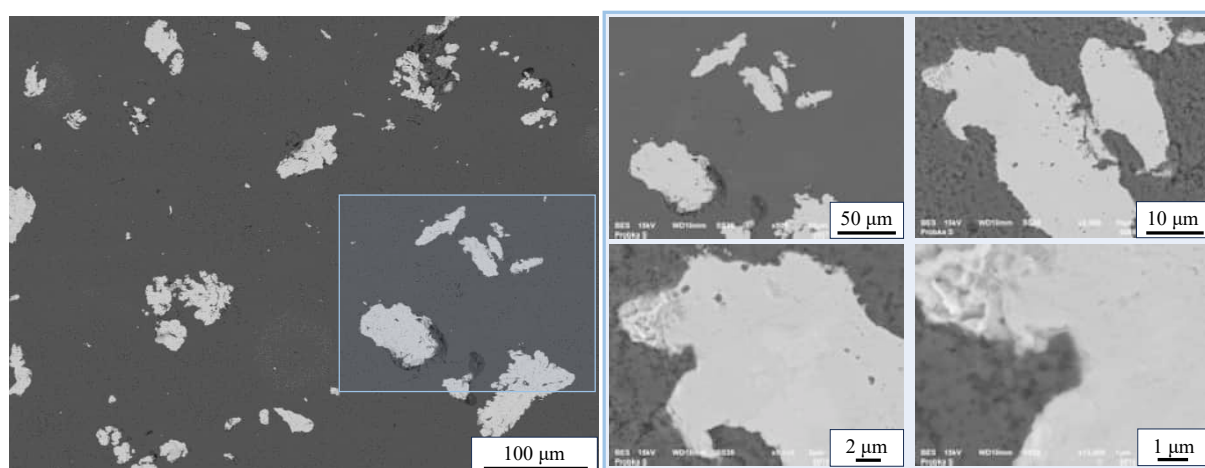
litych cząstek metalicznych. Wraz ze wzrostem temperatury procesu obserwowane obszary rozproszonej fazy metalicznej charakteryzowały się większą koncentracją metalu, w temperaturach 1300°C oraz 1400°C miały charakter częściowo lity. Proces spiekania osnowy Al_2O_3 przebiega szybciej w wyższych temperaturach, więc ciekła miedź jest szybciej unieruchamiana rosnącymi cząstkami osnowy nie mając możliwości tak swobodnej migracji, jak w przypadku niższych temperatur. Stąd obecność obszarów, które nie uległy rozproszeniu w wolnych przestrzeniach między cząstkami osnowy pod wpływem ciśnienia zagęszczającego.



Rys. 64. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS w temperaturach: a) 1200°C, b) 1250°C, c) 1300°C, d) 1400°C

Na Rys. 65. – Rys. 70. przedstawiono wyniki obserwacji mikroskopowych wykonane dla próbek z układów: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej.

W przypadku próbki referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej swobodnie w 1400°C obserwacja mikrostruktury ujawniła w niej obecność cząstek metalicznych zróżnicowanych pod względem wielkości, rozmieszczonych w sposób nieregularny. Cząstki miedzi w czasie procesu spiekania łączyły się ze sobą w większe aglomeraty o nieregularnej geometrii. Ich powstanie związane było z migracją ciekłej miedzi wewnątrz osnowy. Przemieszczające się obszary ciekłej miedzi pod wpływem kontaktu łączyły się ze sobą. To sprawiło, że uzyskana mikrostruktura złożona była zarówno z obszarów o bardzo dużej koncentracji fazy metalicznej, jak i takich, w których cząstki metalu w ogóle nie występowały. Tak duże zróżnicowanie rozmieszczenia fazy metalicznej może prowadzić do braku jednolitych właściwości materiału w całej jego objętości.



Rys. 65. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C

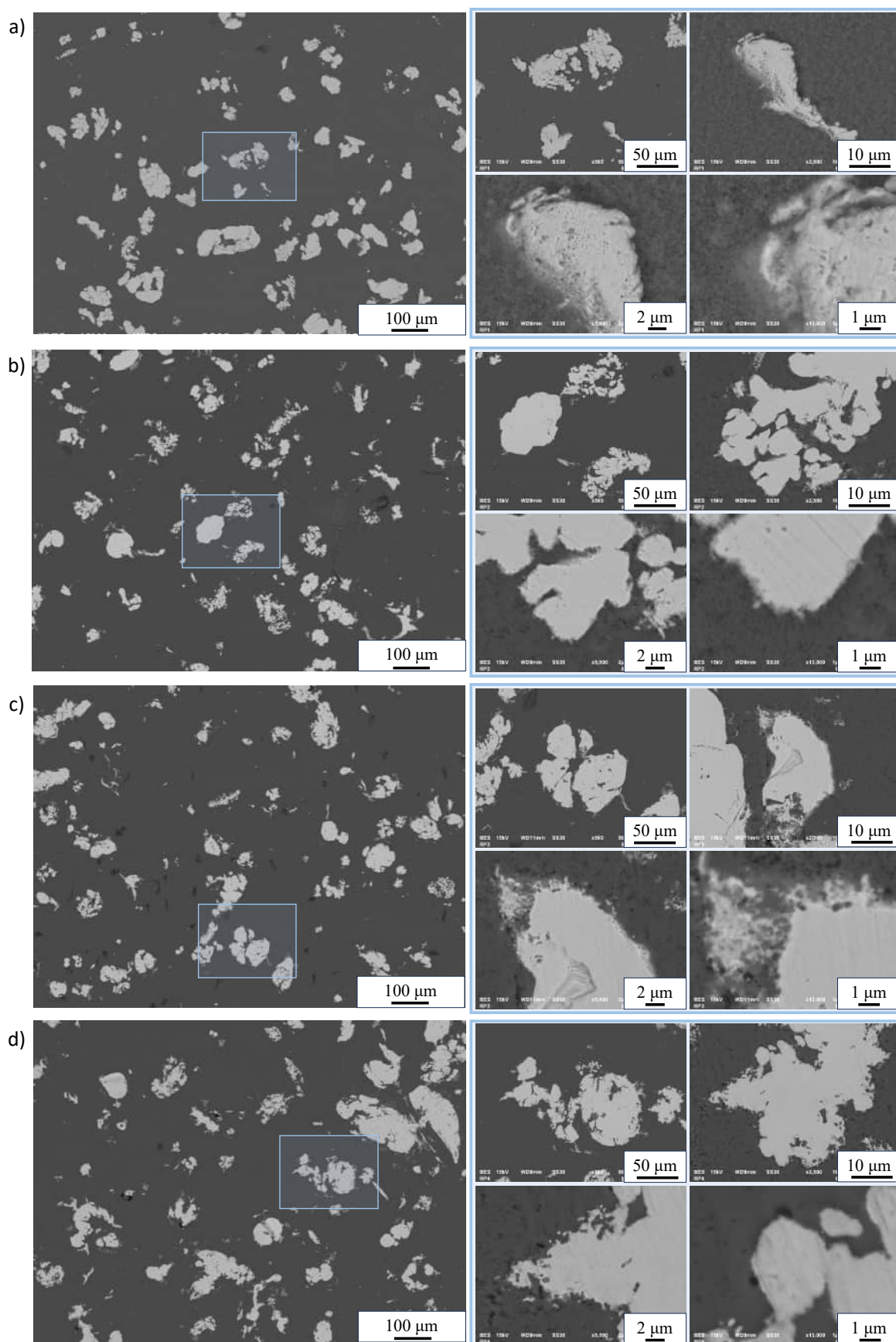
Obserwacje przeprowadzone dla próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonych metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego (Rys. 66.) ujawniły w mikrostrukturze obecność dużych cząstek miedzi o nieregularnej geometrii. W próbkach nie zaobserwowano obszarów z rozproszoną fazą metaliczną. Uzyskana w wyniku procesu mikrostruktura próbek była zbliżona do tej uzyskanej w wyniku zastosowania prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym jako metody wytwarzania. W przypadku próbki, w której proces PPS przeprowadzono w temperaturze 900°C (Rys. 66.a), a więc poniżej temperatury topnienia Cu (1083°C [43]), cząstki metaliczne nie uległy zmianie podczas spiekania, zachowując morfologię proszku wyjściowego. Nie zaobserwowano obecności aglomeratów powstających

w wyniku połączenia większej ilości odrębnych cząstek miedzi ze sobą. Jednocześnie przeprowadzone obserwacje ujawniły brak połączeń między cząstkami osnowy. Poszczególne cząstki Al_2O_3 były możliwe do wyodrębnienia podczas obserwacji, nie wykazywały cech litego materiału. Na tej podstawie można więc wnioskować, że zastosowana temperatura była zbyt niska do prawidłowego spieczenia ceramicznej osnowy.

W przypadku próbki wytworzonej w temperaturze 1125°C (Rys. 66.b) w osnowie zaobserwowano pojawianie się połączeń między cząstkami Al_2O_3 . Nie tworzyły one jednak w pełni litego materiału, na co wskazuje obecność licznych wolnych przestrzeni między nimi. To pozwala wnioskować, że zastosowana temperatura procesu również w tym przypadku była zbyt niska, aby umożliwić prawidłowe spieczenie osnowy. Miedź w temperaturze procesu znajdowała się już w stanie ciekłym, a obserwowane cząstki metaliczne charakteryzowały się przez to większą nieregularnością. W mikrostrukturze obecne były także aglomeraty fazy metalicznej powstające w efekcie łączenia się ze sobą migrującej miedzi. Obserwacje próbki spieczonej w temperaturze 1200°C (Rys. 66.c) wykazały zwiększający się wraz ze wzrostem temperatury poziom spieczenia osnowy ceramicznej. Obserwacje próbek wytworzonych w tej temperaturze ujawniły obecność licznych połączeń między cząstkami Al_2O_3 . Jednocześnie jednak osnowa nie miała w pełni litego charakteru, a między cząstkami nadal występowały puste przestrzenie. Cząstki miedzi, w większości duże, charakteryzowały się nieregularną geometrią. W mikrostrukturze zaobserwowano liczne aglomeraty fazy metalicznej powstałe w wyniku połączenia ze sobą obszarów płynnej miedzi w czasie spiekania. Mikrostruktura próbki spieczonej w temperaturze 1300°C (Rys. 66.d) miała podobny charakter, jak w przypadku próbki wykonanej w temperaturze 1200°C . Cząstki miedzi charakteryzowały się nieregularną geometrią, zaobserwowano większy udział dużych aglomeratów fazy metalicznej w materiale. Z kolei osnowa miała charakter ciągły, cząstki Al_2O_3 były trwale połączone ze sobą. Obecność wolnych przestrzeni między cząstkami osnowy zaobserwowano jedynie w sąsiedztwie cząstek miedzi.

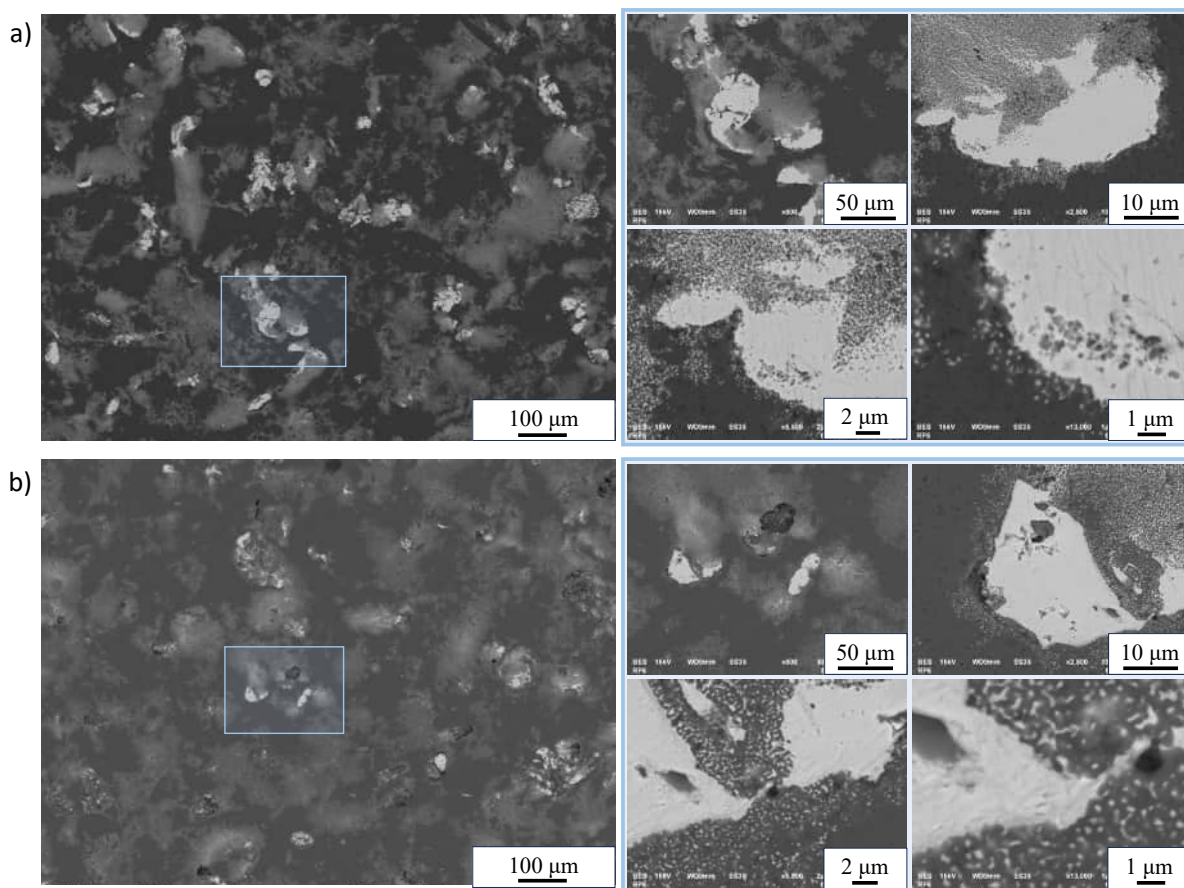
W próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego widoczny był wpływ temperatury na proces zagęszczania osnowy Al_2O_3 . Zastosowanie niższych temperatur procesu, tj.: 900°C , 1125°C oraz 1200°C , choć mogłoby pomóc w ograniczeniu wpływu miedzi poza próbkę, skutkowało brakiem prawidłowego spieczenia osnowy, co sugerowały już uzyskane wcześniej dla tych próbek wartości gęstości względnej (gęstość względna $< 90\%$). Jednocześnie wraz ze wzrostem temperatury procesu rósł udział w mikrostrukturze dużych aglomeratów fazy metalicznej oraz

ilość miedzi wpływającej poza obszar próbki. Spiekanie w temperaturze 1300°C, choć prowadziło do uzyskania dobrych połączeń między cząstkami Al_2O_3 osnowy, wiązało się także z dużym ubytkiem fazy metalicznej oraz nieregularnością uzyskiwanej mikrostruktury. W próbce występowały zarówno duże aglomeraty miedzi, jak i duże obszary zupełnie pozbawione fazy metalicznej. Tak niejednorodna koncentracja fazy metalicznej może przyczyniać się do znaczącego zróżnicowania właściwości mechanicznych próbki w zależności od jej wybranego obszaru. Niekontrolowany sposób rozplywania się miedzi w osnowie i łączenia się jej w aglomeraty uniemożliwia sterowanie mikrostrukturą oraz właściwościami uzyskiwanego materiału.



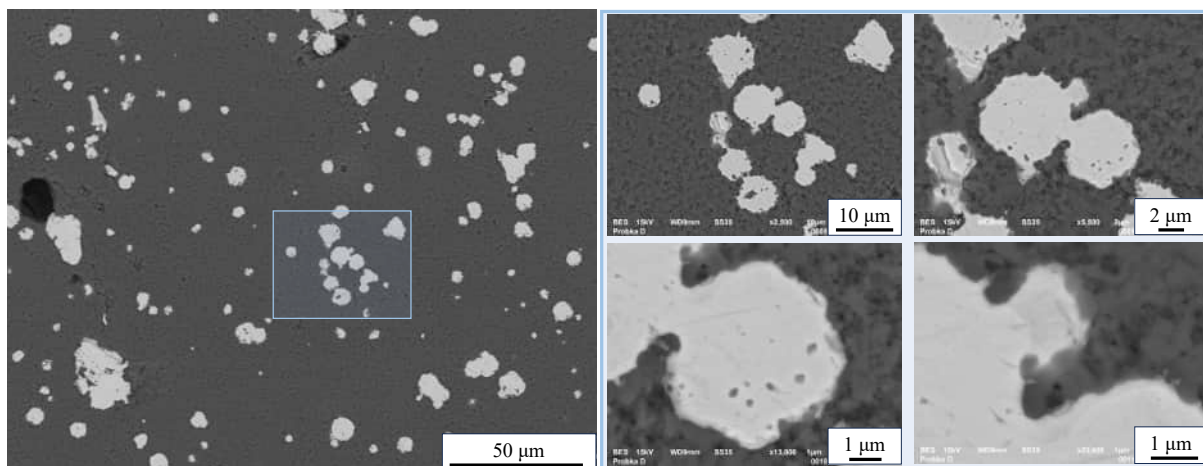
Rys. 66. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego w temperaturach: a) 900°C, b) 1125°C, c) 1200°C, d) 1300°C

Zastosowanie ciśnienia zagęszczającego podczas procesu spiekania PPS, w przypadku próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej, prowadziło do uzyskania zauważalnych zmian w ich mikrostrukturze. W próbce wytworzonej w temperaturze 1100°C (Rys. 67.a) lite cząstki metaliczne były mniejsze niż w próbkach formowanych bez udziału ciśnienia. Charakteryzowały się nieregularną geometrią oraz tendencją do tworzenia aglomeratów, obserwowaną również w przypadku innych próbek z miedzią. Dużą część osnowy zajmowały obszary rozproszonej fazy metalicznej. Ich obecność zaobserwowano zarówno w sąsiedztwie cząstek metalicznych, między aglomeratami, występowały również samodzielnie. Ciekła miedź pod wpływem ciśnienia zagęszczającego wypełniała wolne przestrzenie między cząstkami osnowy Al_2O_3 . Zastosowanie ciśnienia zagęszczającego przyspieszało proces spiekania osnowy, ciekła miedź była więc zamykana między cząstkami Al_2O_3 tworząc zaobserwowane obszary rozproszonej fazy metalicznej. Z tego też względu w mikrostrukturze próbki spieczonej w temperaturze 1100°C nie zaobserwowano obecności wolnych przestrzeni w osnowie, które były obecne w próbce spieczonej w zbliżonej temperaturze (1125°C), ale bez udziału ciśnienia. Próbka wytworzona w temperaturze 1200°C (Rys. 67.b) również charakteryzowała się obecnością licznych obszarów rozproszonej fazy metalicznej. Jednakże w tym przypadku obserwowane obszary charakteryzowały się mniejszą koncentracją cząstek metalicznych. Jednocześnie w osnowie zaobserwowano występowanie ubytków fazy metalicznej, a udział litych cząstek miedzi uległ zmniejszeniu w porównaniu z mikrostrukturą próbki wytworzonej w niższej temperaturze. Obecność ciśnienia zagęszczającego, choć wpływa pozytywnie na gęstość względną i szybkość spiekania osnowy, w przypadku dużej ilości miedzi i jej słabej zwilżalności względem Al_2O_3 przyczyniała się również do jej wypływania poza próbkę. Stąd obserwowane w próbce formowanej w temperaturze 1200°C zmniejszenie udziału litych cząstek metalicznych oraz ich koncentracji w obszarach rozproszonych.



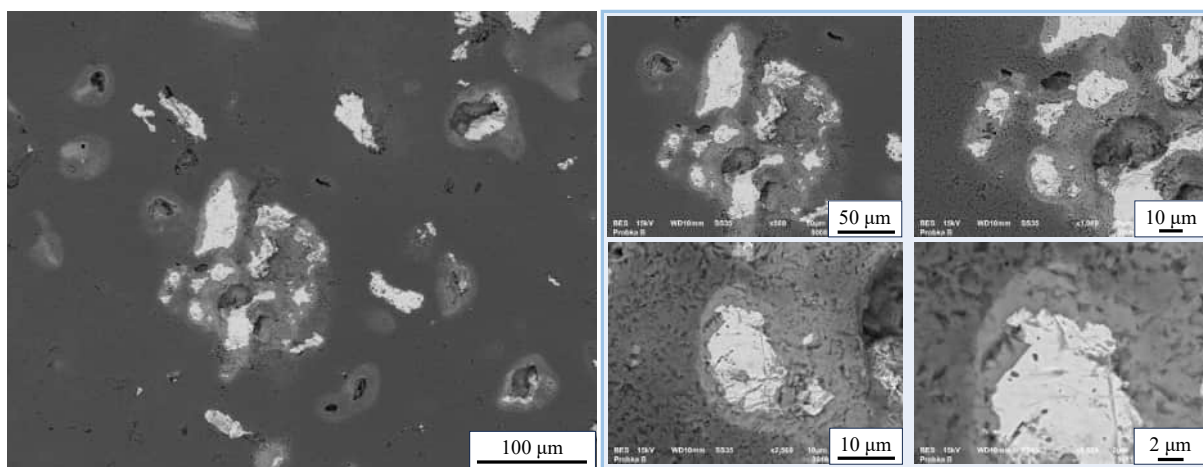
Rys. 67. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS z udziałem ciśnienia zagęszczającego w temperaturach: a) 1100°C, b) 1200°C

Obserwacje mikrostruktury próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej swobodnie w temperaturze 1400°C ujawniły w niej obecność licznych cząstek metalicznych o regularnej geometrii i zróżnicowanych wymiarach. Część obserwowanych cząstek miała tendencję do łączenia się w aglomeraty. Wybrane cząstki miały charakter dwufazowy, z połączonymi ze sobą obszarami o zróżnicowanym kontraście. Najprawdopodobniej były to połączone ze sobą cząstki komponentów fazy metalicznej. Ze względu na lepszą zwilżalność między miedzią i niklem, niż między metalami i Al_2O_3 , ciekła miedź napotykając cząstki niklu łączyła się z nimi tworząc zaobserwowane obszary. W osnowie stwierdzono obecność pustek pozostałych po cząstkach metalicznych. Osnowa miała lity charakter, co wskazuje na jej prawidłowe spiecenie. Rozmieszczenie w niej cząstek metalicznych było bardziej regularne niż w przypadku próbki referencyjnej z miedzią wytworzonej w identycznym sposób. Mikrostruktura próbki pozbawiona była obszarów o znacząco zróżnicowanej koncentracji fazy metalicznej, co może sprzyjać jednorodnym właściwościom w całym obszarze wytworzonego materiału.



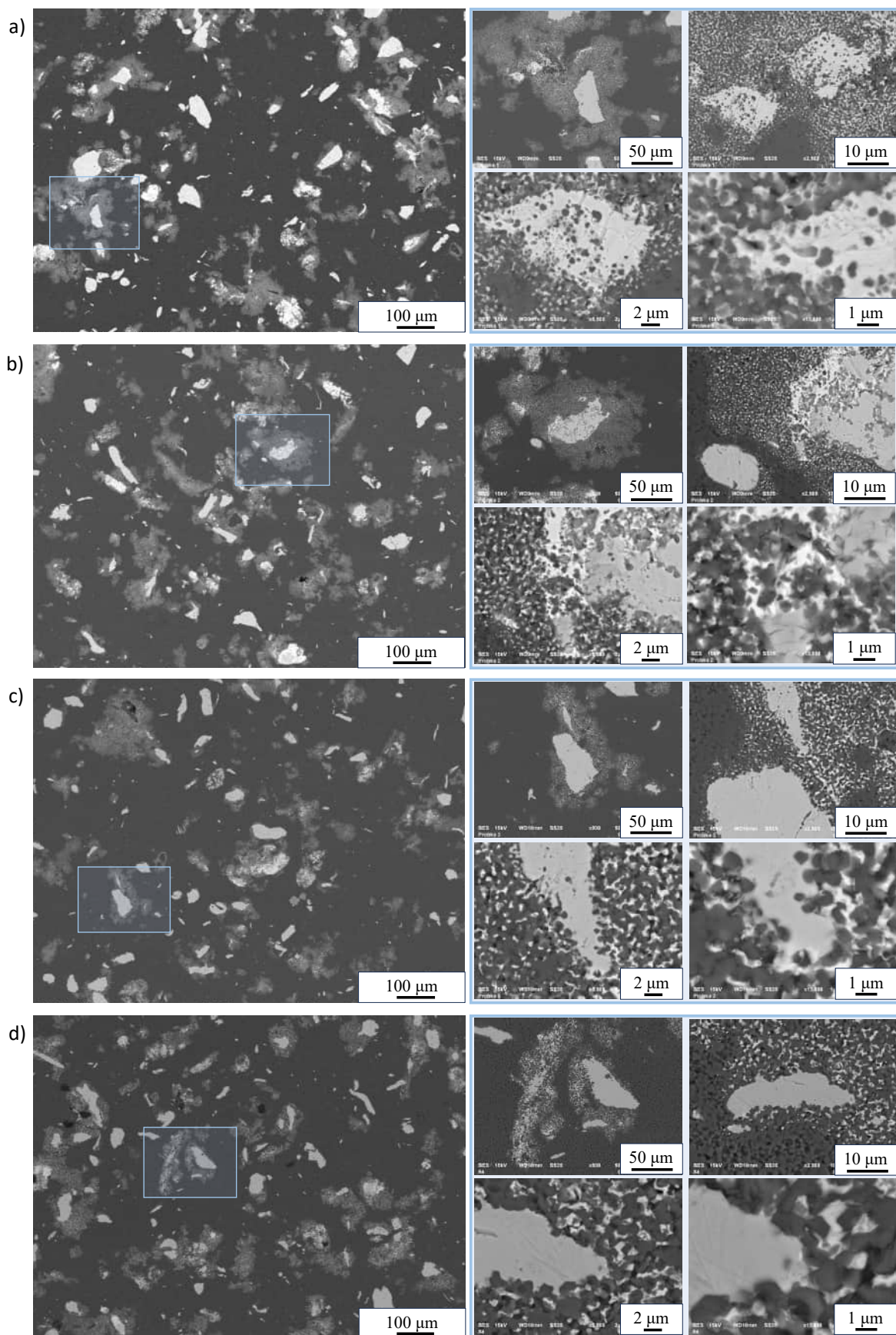
Rys. 68. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C

Obserwacje mikrostruktury próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej drogą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C ujawniły w materiale obecność cząstek metalicznych o zróżnicowanej wielkości. Część z nich otoczona była obszarami o zmienionej względem osnowy morfologii. Najprawdopodobniej były to obszary metaliczne. Występowały tylko w sąsiedztwie pojedynczych cząstek metalicznych oraz wypełniały przestrzeń między cząstkami metalicznymi, które tworzyły aglomeraty fazy metalicznej. Obserwowany charakter fazy metalicznej był zbliżony do tego obserwowanego dla spieczonych swobodnie próbek z chromem o mniejszej zawartości miedzi i chromu. W mikrostrukturze zaobserwowano również obecność licznych pustek, które pozostały po cząstkach metalicznych. Osnowa natomiast miała lity charakter, co potwierdza odpowiedni dobór temperatury spiekania.



Rys. 69. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C

Zastosowanie metody PPS w procesie formowania próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$, podobnie jak w przypadku pozostałych układów prowadziło do zauważalnych zmian mikrostruktury materiału w porównaniu z analogicznymi próbkami spieczonymi swobodnie. Jak można zauważyć na Rys. 70. w próbkach z chromem wytworzonych metodą PPS oprócz cząstek metalicznych zróżnicowanych pod względem wielkości i geometrii, zaobserwowano otaczające je obszary rozproszonej w osnowie fazy metalicznej o nieregularnych kształtach (najprawdopodobniej była to miedź). Obszary te występowały również samodzielnie w osnowie, zajmując dużą jej powierzchnię. Komponenty fazy metalicznej różniące się zauważalnie kontrastem wykazywały trwałe połączenie na granicy kontaktu. Ze względu na dobrą zwilżalność między miedzią, a chromem, miedź migrująca w próbce podczas procesu formowania, napotykając cząstki chromu łączyła się z nimi. Pod wpływem działającego na materiał ciśnienia zagęszczającego miedź rozpływała się dookoła cząstek chromu otaczając je i wypełniając wolne przestrzenie między cząstkami osnowy, tworząc w ich sąsiedztwie obserwowane obszary rozproszonej fazy metalicznej. Dobra zwilżalność na granicy Cu-Cr w połączeniu z szybkim czasem spiekania osnowy spowalniała lub nawet całkowicie ograniczała jej wypływanie poza obszar próbki w czasie procesu. Dzięki obecności drugiego komponentu metalicznego, który ze względu na dobrą zwilżalność względem miedzi „wiązał” ją ze sobą, możliwe było wytworzenie próbek z 10% obj. zawartością fazy metalicznej dla wszystkich zastosowanych temperatur procesu (1200°C , 1250°C , 1300°C , 1400°C), co nie udało się wcześniej w przypadku próbek tylko z miedzią w fazie metalicznej. Wraz ze wzrostem temperatury procesu widocznie zmniejszał się w mikrostrukturze udział dużych obszarów rozproszonej fazy metalicznej. Cząstki Al_2O_3 szybciej ulegały spieczeniu, dzięki czemu szybciej też zamykały między sobą migrującą miedź, ograniczając tym samym jej ekspansję. Osnowa miała lity charakter we wszystkich badanych próbkach, jednak wraz ze wzrostem temperatury obserwowano zmniejszenie udziału wolnych przestrzeni między połączonymi cząstkami Al_2O_3 . W próbce spieczonej w najwyższej temperaturze (1400°C) w mikrostrukturze zaobserwowano obecność ubytków powstałych po cząstkach metalicznych.



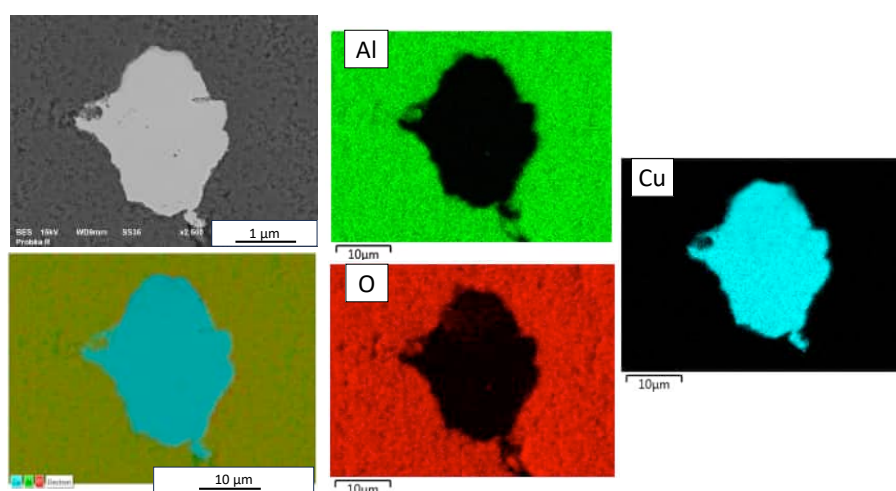
Rys. 70. Przykładowe mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS w temperaturach: a) 1200°C, b) 1250°C, c) 1300°C, d) 1400°C

3.3.4.6. Obserwacje mikroskopowe – mikroanaliza rentgenowska

Mikroanalizę rentgenowską składu chemicznego przeprowadzono dla wszystkich serii próbek poddanych obserwacjom na skaningowym mikroskopie elektronowym. Analizę wykonano kładąc nacisk na występujące w osnowie cząstki metaliczne, uwzględniając ich połączenie z osnową oraz obszar sąsiadujący bezpośrednio z cząstką. Wszystkie uzyskane wyniki przedstawiono w formie mappingów prezentujących udział poszczególnych pierwiastków na wybranych obszarach mikrostruktury.

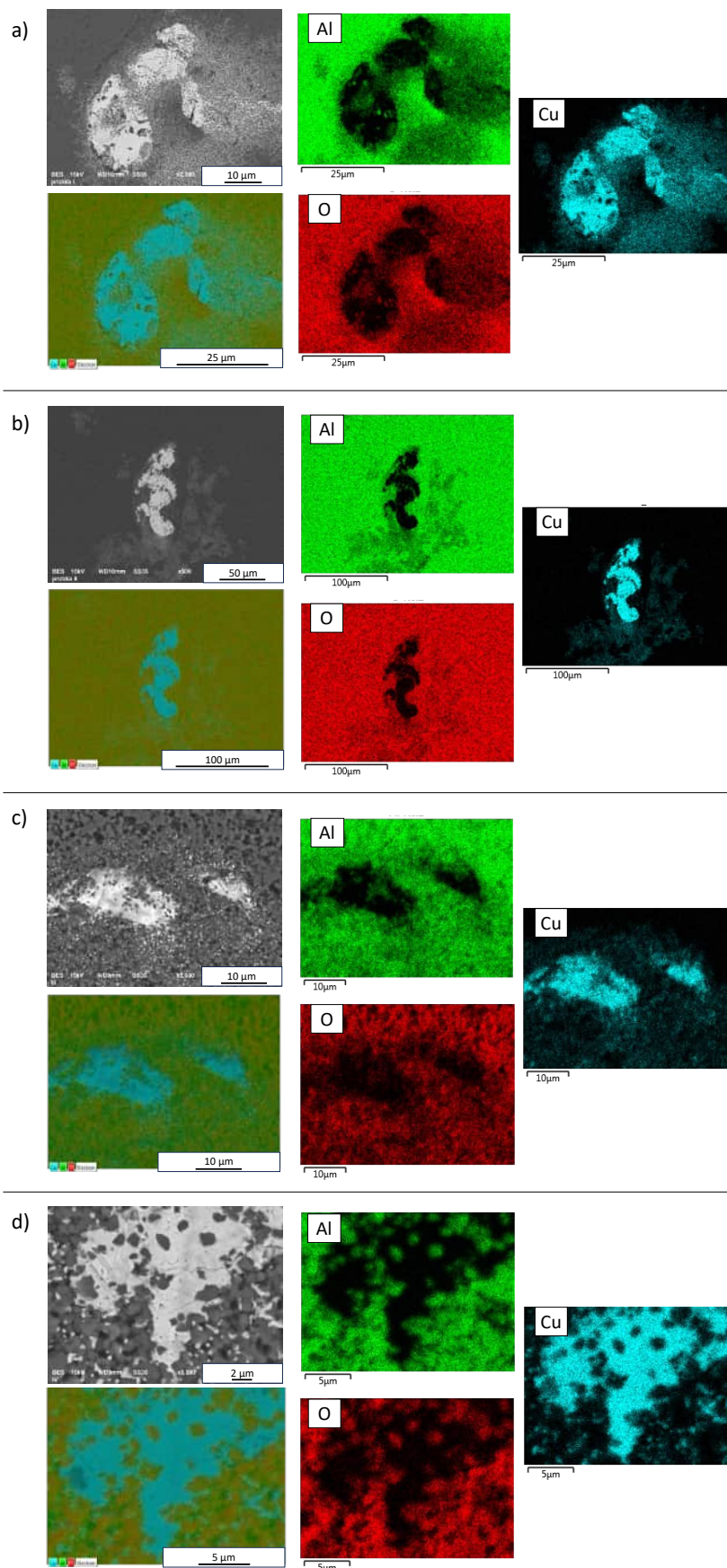
Na Rys. 71. i Rys. 72. przedstawiono wyniki analizy przeprowadzone dla próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych w temperaturze 1400°C (Rys. 71.) oraz metodą PPS w różnych temperaturach z zakresu: 1200°C , 1250°C , 1300°C oraz 1400°C (Rys. 72.).

W przypadku próbki spiekanej swobodnie w 1400°C przeprowadzona analiza wykazała obecność we wskazanym fragmencie mikrostruktury trzech pierwiastków: Al, O i Cu. Występowanie miedzi ograniczało się do obszaru cząstki metalicznej, natomiast zarówno aluminium, jak i tlen obecne były w pozostałej części mikrostruktury odpowiadającej osnowie. Obszary występowania pierwiastków w mikrostrukturze charakteryzowały się widocznym rozgraniczeniem między cząstką metaliczną, a osnową.



Rys. 71. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej w temperaturze 1400°C

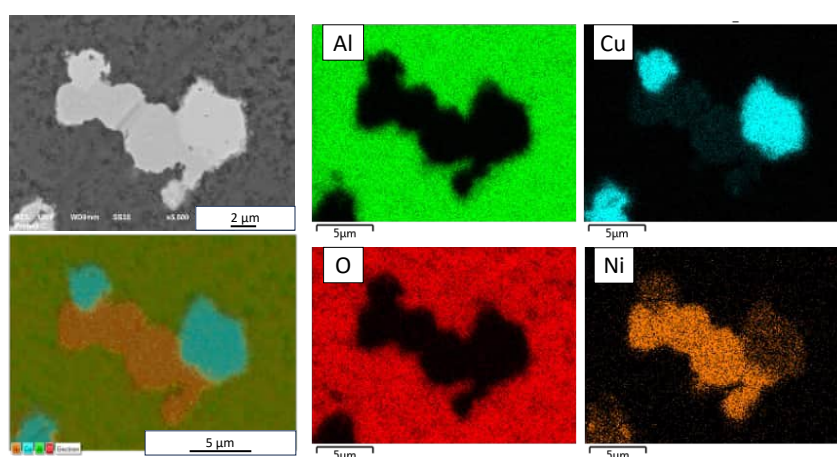
Analiza wyników mikroanalizy rentgenowskiej składu chemicznego uzyskana dla próbek z tego samego układu wytworzonych metodą PPS, podobnie jak w przypadku próbki prasowanej, ujawniła obecność sygnału pochodzącego od trzech pierwiastków: Al, O i Cu. Badanie potwierdziło obecność miedzi zarówno w litych cząstkach metalicznych, jak i obserwowanych obszarach rozproszonej fazy metalicznej. Aluminium i tlen, obecne były zarówno w miejscach występowania w mikrostrukturze osnowy, jak również w obszarach z rozproszoną fazą metaliczną. Miedź w trakcie procesu spiekania wypełniała przestrzenie między cząstkami osnowy i następnie była przez nie zamykana w miarę postępowania tego procesu, co znajduje potwierdzenie w uzyskanych wynikach. Na podstawie przeprowadzonej analizy nie stwierdzono różnic związanych z zastosowaną temperaturą prowadzenia procesu.



Rys. 72. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS w temperaturach: a) 1200°C, b) 1250°C, c) 1300°C, d) 1400°C

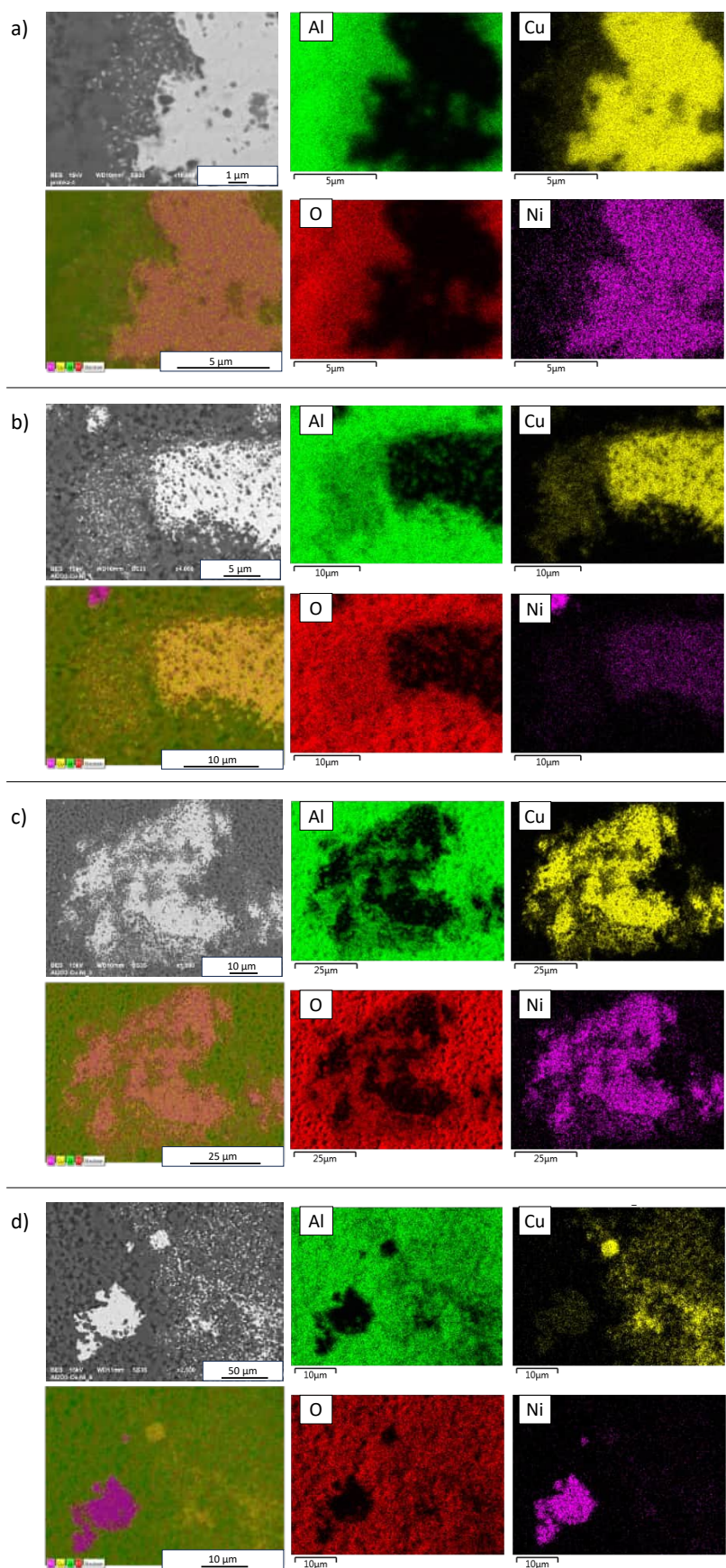
Rys. 73. oraz Rys. 74. prezentują wyniki mikroanalizy rentgenowskiej składu chemicznego próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej. We wszystkich badanych próbkach, niezależnie od zastosowanej metody formowania i jej parametrów, badanie ujawniło obecność sygnału pochodzącego od czterech pierwiastków: Al, O, Cu i Ni.

W przypadku próbki kompozytowej wykonanej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej swobodnie w 1400°C obserwowano występowanie cząstek wyraźnie oddzielonych od osnowy, charakteryzujących się jednak różnicami w kontraście w obrębie cząstki. Przeprowadzona analiza pozwoliła stwierdzić, że obserwowane różnice związane były z występującymi w cząstce różnicami składu chemicznego (Rys. 73.). Jaśniejsze obszary odpowiadały obecności miedzi, zaś delikatnie ciemniejsze związane były z występowaniem niklu. Obecność niklu potwierdzono także we fragmentach cząstki z przeważającym udziałem miedzi. Sygnał pochodzący od tych obszarów charakteryzował się mniejszą intensywnością niż w przypadku litej cząstki niklu. Uzyskane wyniki potwierdzają zachodzenie reakcji między niklem, a miedzią w wyniku bezpośredniego kontaktu ciekłej miedzi i niklu w czasie spiekania. Jej rezultatem jest powstawanie roztworu stałego CuNi . Obecność niklu w całym obszarze cząstki Cu może sugerować, że nikiel rozpuszcza się w ciekłej miedzi i następnie migruje, przez co jego występowanie nie ogranicza się tylko do granicy styku metali. Osnowa w analizowanym fragmencie próbki charakteryzowała się obecnością aluminium oraz tlenu. Nie stwierdzono w niej występowanie komponentów tworzących fazę metaliczną w kompozycie.



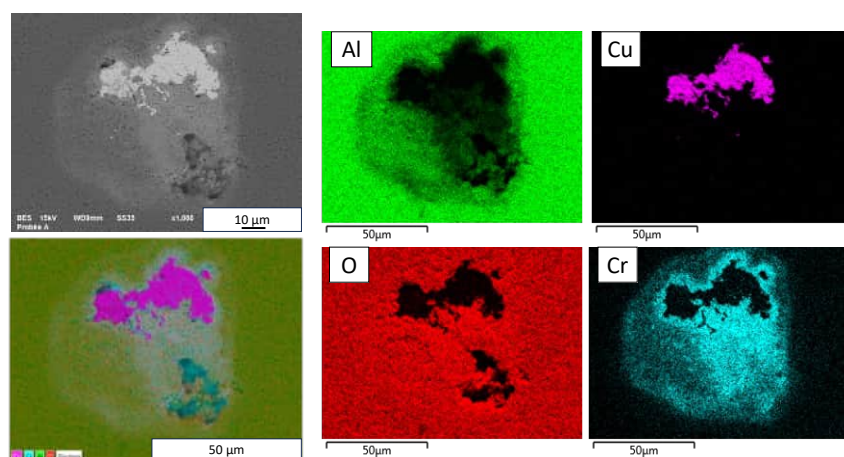
Rys. 73. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej w temperaturze 1400°C

Zastosowanie metody PPS w procesie formowania prowadziło do wystąpienia obszarów zarówno litej, jak i rozproszonej fazy metalicznej w mikrostrukturze, które nie różniły się w zauważalny sposób kontrastem. Analiza składu chemicznego przeprowadzona została dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS w temperaturach: 1200°C, 1250°C, 1300°C oraz 1400°C (Rys. 74.). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że niezależnie od zastosowanej temperatury procesu obserwowane w mikrostrukturze lite cząstki zbudowane były z niklu. Obszary rozproszonej fazy metalicznej charakteryzowały się obecnością miedzi, jak również aluminium oraz tlenu, podobnie jak to miało miejsce w próbkach referencyjnych wytworzonych tą samą metodą. Oddziałujące podczas procesu formowania na ciekłą miedź ciśnienie zagęszczające przyczyniało się do jej migracji w obrębie próbki. Ze względu na lepszą zwilżalność pomiędzy miedzią, a niklem i brakiem zwilżalności osnowy Al_2O_3 , migrująca miedź napotykając cząstki niklu łączyła się z nimi tworząc większe obszary metaliczne. Zachodząca w wyniku kontaktu między ciekłą miedzią i stałym niklem reakcja prowadziła do powstawania roztworu stałego CuNi. Z tego względu w części obszarów, w których występowała rozproszona miedź w analizie potwierdzono także obecność niklu.



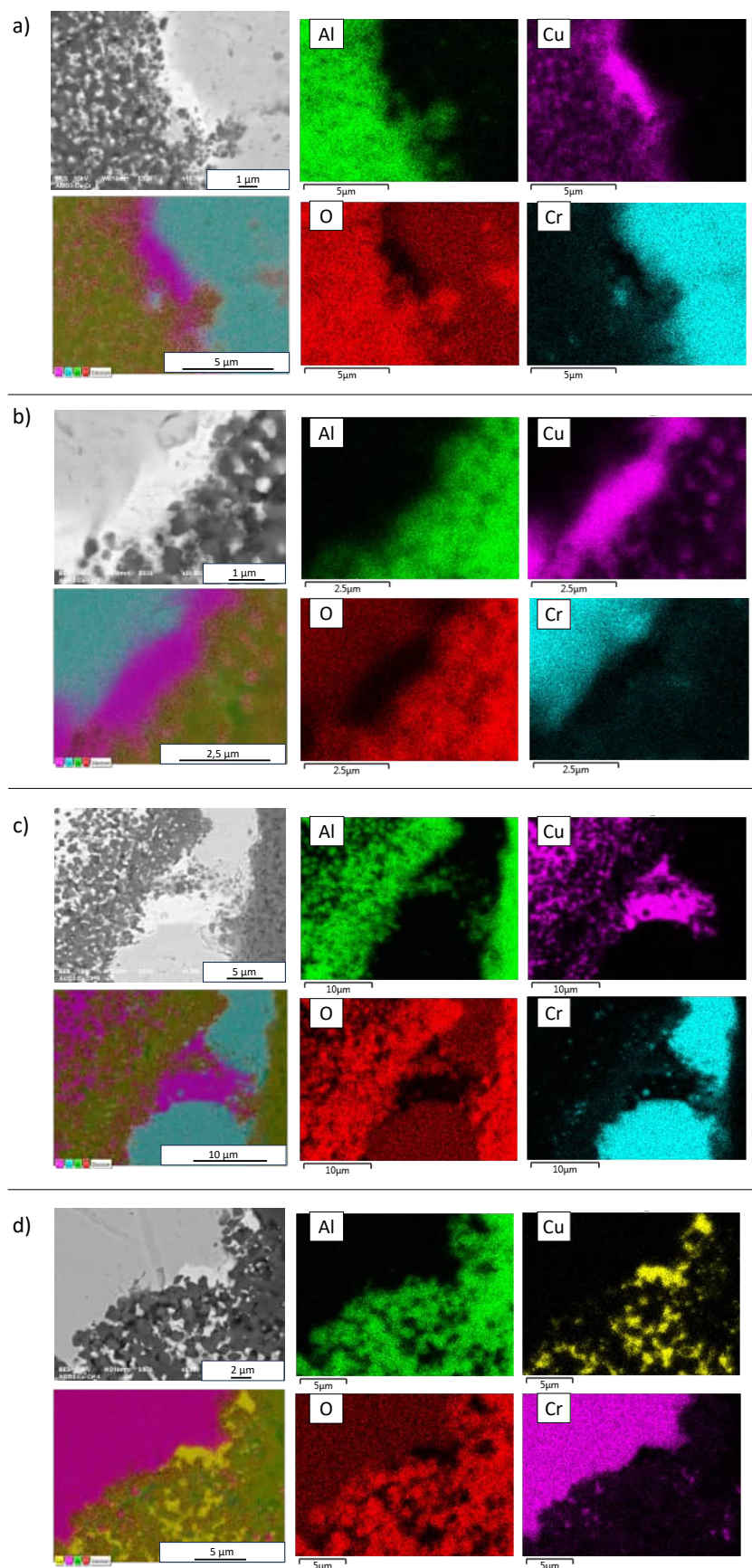
Rys. 74. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS w temperaturach: a) 1200°C, b) 1250°C, c) 1300°C, d) 1400°C

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej składu chemicznego dla próbek z układu Al_2O_3 -Cu-Cr o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej przedstawiono na Rys. 75. i Rys. 76. We wszystkich badanych próbkach analiza potwierdziła obecność czterech pierwiastków: Al, O, Cu i Cr. W próbce wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej swobodnie w temperaturze 1400°C (Rys. 75.) podczas obserwacji SEM ujawniono obecność litych cząstek metalicznych ze zmienionymi morfologicznie obszarami je otaczającymi. Na podstawie przeprowadzonej analizy składu chemicznego stwierdzono, że widoczna na wybranym do badania fragmencie mikrostruktury cząstka metaliczna złożona była z miedzi. Z kolei otaczający ją obszar o zmienionej morfologii w badaniu ujawnił obecność chromu. Dodatkowo w części obszaru bogatego w chrom stwierdzono występowanie tlenu oraz aluminium. Aluminium było obecne głównie tam, gdzie sygnał pochodzący od chromu był słabszy, a więc na granicy z osnową. Natomiast tlen występował praktycznie w całym obszarze, na którym był obecny Cr.



Rys. 75. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbki Al_2O_3 -Cu-Cr o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej w temperaturze 1400°C

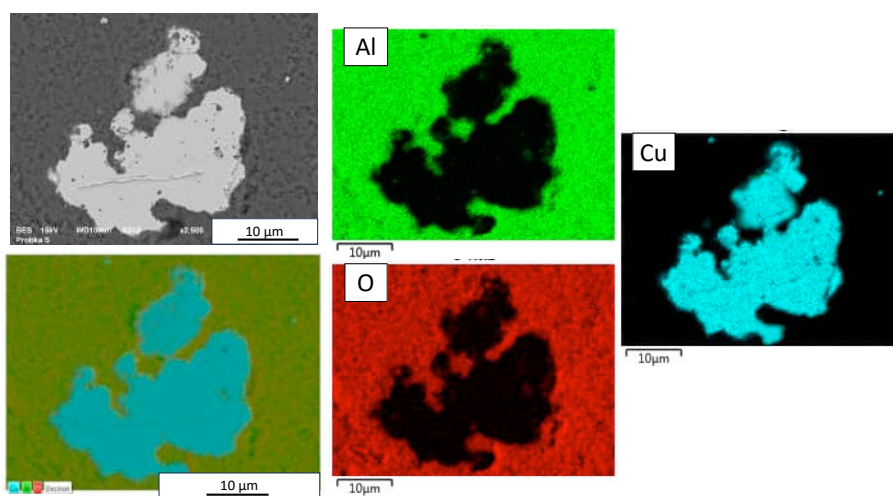
W próbkach wytworzonych metodą PPS w temperaturach: 1200°C , 1250°C , 1300°C i 1400°C (Rys. 76.), w mikrostrukturze obserwowano obecność zarówno rozproszonej fazy metalicznej oraz litych cząstek metalicznych zbudowanych najprawdopodobniej z dwóch różnych komponentów ze względu na zauważalne różnice w kontraście między nimi. Przeprowadzona analiza pozwoliła stwierdzić, że obszary rozproszonej fazy metalicznej oraz jaśniejsze fragmenty litych cząstek metalicznych zbudowane są z miedzi. Ciemniejsze obszary litych cząstek, zgodnie z uzyskanymi wynikami, stanowiły obszary bogate w chrom. Podobnie jak w przypadku próbki prasowanej, w obszarach, w których potwierdzono obecność chromu, zaobserwowano także występowanie tlenu. Aluminium i tlen występowały zarówno w obszarze rozproszonej fazy metalicznej, jak i osnowie.



Rys. 76. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS w temperaturach: a) 1200°C, b) 1250°C, c) 1300°C, d) 1400°C

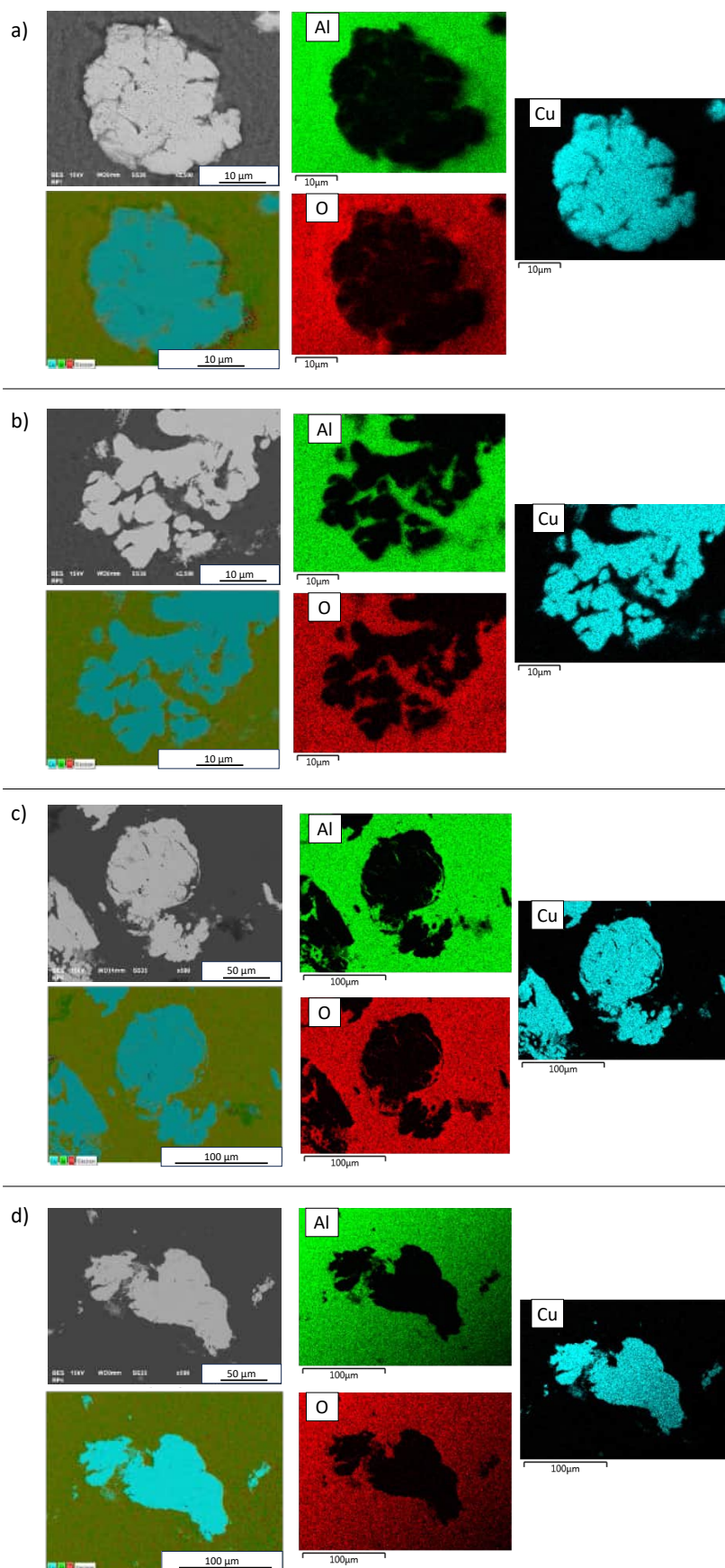
Na Rys. 77. – Rys. 79. przedstawiono wyniki mikroanalizy rentgenowskiej składu chemicznego uzyskane dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej. We wszystkich próbkach poddanych badaniu potwierdzono obecność trzech pierwiastków – aluminium, tlenu oraz miedzi.

Wyniki analizy dla próbki wykonanej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej swobodnie w 1400°C (Rys. 77.) są zbliżone do tych uzyskanych wcześniej dla próbki z tego samego układu o mniejszej zawartości fazy metalicznej. Częstka metaliczna obserwowana na mikrofotografii stanowiła obszar bogaty w miedź. Natomiast występowanie aluminium i tlenu było skorelowane z obecnością w mikrostrukturze osnowy.



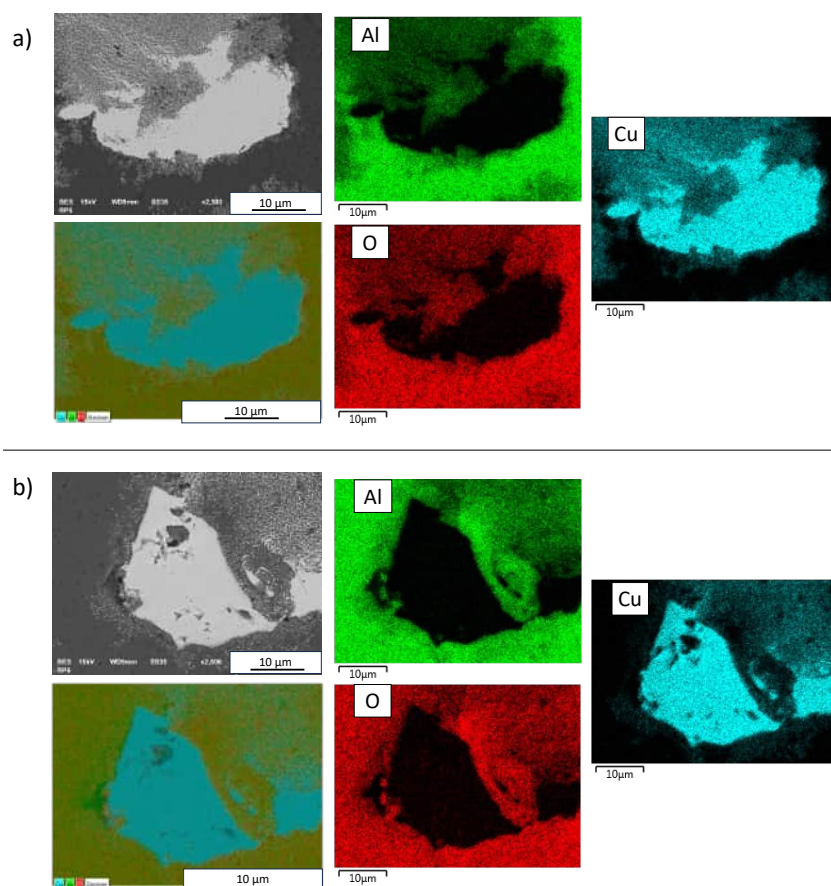
Rys. 77. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbki z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ z 10% obj. zawartością fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej w 1400°C

Wyniki uzyskane dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonych metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego (Rys. 78.) niezależnie od zastosowanej temperatury procesu były podobne do tych uzyskanych dla próbki prasowanej. Częstki metaliczne w analizowanych fragmentach mikrostruktury stanowiły obszary bogate w miedź, natomiast aluminium i tlen były obecne na obszarach zajmowanych przez osnowę. Częstki metaliczne i osnowa charakteryzowały się wyraźnym rozgraniczeniem z jasno zarysowaną granicą między obszarami.



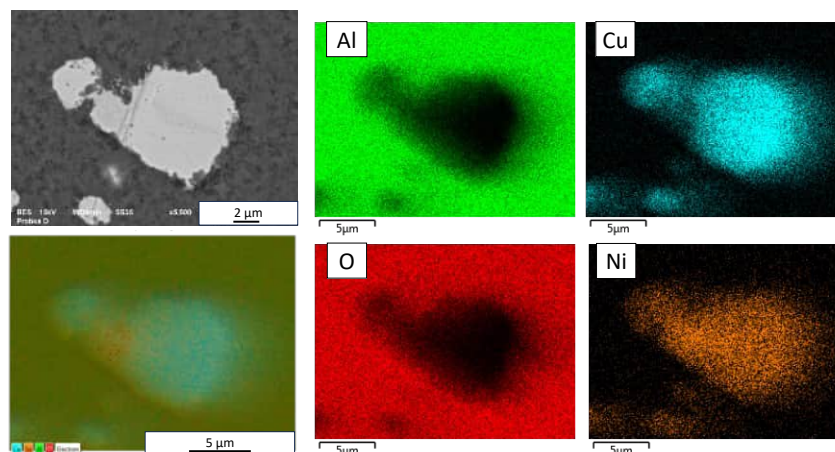
Rys. 78. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego w temperaturach: a) 900°C, b) 1125°C, c) 1200°C, d) 1300°C

W próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonych metodą PPS, w których zastosowano dodatkowo ciśnienie zagęszczające (Rys. 79.), w mikrostrukturze, oprócz litych cząstek, pojawiły się obszary rozproszonej fazy metalicznej. Przeprowadzona analiza potwierdziła, że zarówno w litych cząstkach metalicznych, jak i w miejscach, gdzie faza metaliczna występowała w formie rozproszonej, obecna była miedź. W wyniku działania ciśnienia zagęszczającego ciekła miedź wypełnia przestrzeń między cząstkami osnowy i następnie w miarę postępu procesu spiekania jest między nimi zamykana tworząc rozproszoną fazę metaliczną. Z tego względu w tych obszarach oprócz miedzi, podobnie jak w próbkach innych serii, obecne były również tlen oraz aluminium.



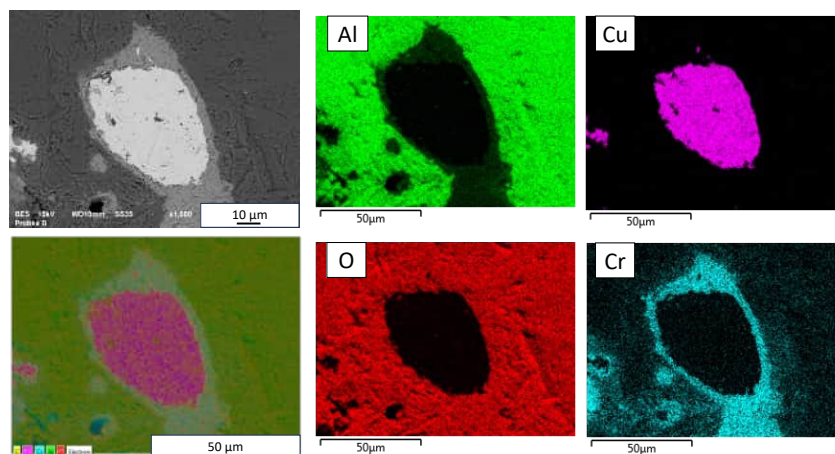
Rys. 79. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS z udziałem ciśnienia zagęszczającego w temperaturach: a) 1100°C, b) 1200°C

W przypadku próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ z 10% obj. zawartością fazy metalicznej, do której wytworzenia wykorzystano prasowanie jednoosiowe ze spiekaniem swobodnym w 1400°C wyniki analizy przedstawione na Rys. 80. potwierdziły obecność zarówno niklu, jak i miedzi w obrębie cząstki metalicznej. Podobnie jak w przypadku wyników uzyskanych dla próbek z tego samego układu o mniejszej zawartości fazy metalicznej potwierdza to zachodzenie reakcji między komponentami metalicznymi Cu i Ni prowadzącej do powstania roztworu stałego CuNi.



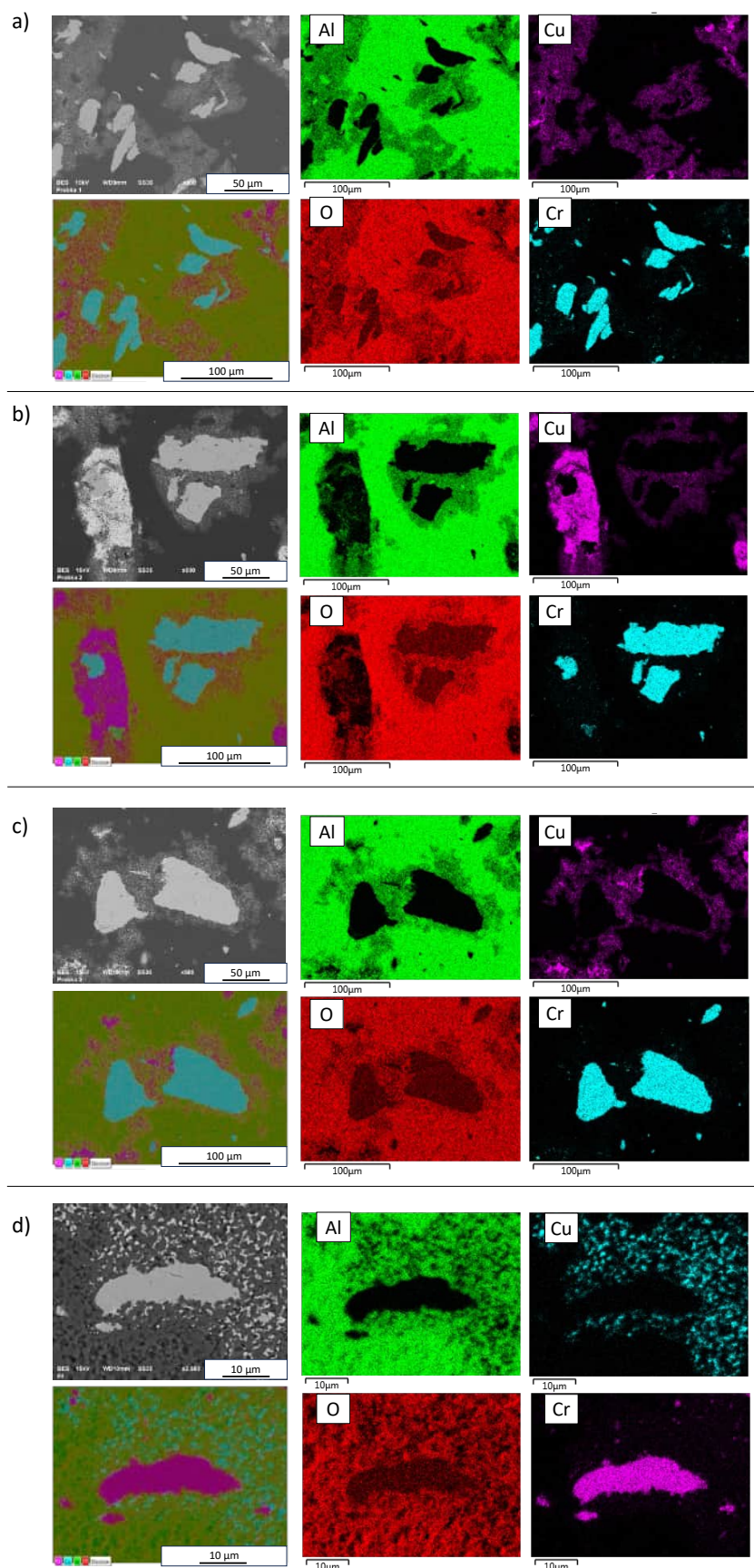
Rys. 80. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbki z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej w 1400°C

Na Rys. 81. i Rys. 82. przedstawiono wyniki mikroanalizy rentgenowskiej składu chemicznego dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej. W próbce wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej w 1400°C w analizie widoczna była cząstka metaliczna złożona z dwóch obszarów o różnym kontraście, z którego jaśniejszy odpowiada miedzi, ciemniejszy zaś to chrom. Dodatkowo, podobnie jak w przypadku pozostałych wyników dla próbek tego układu, w cząstce metalicznej chromu obecny był również tlen.



Rys. 81. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej w temperaturze 1400°C

Wyniki uzyskane dla próbek wytworzonych metodą PPS (Rys. 82.) były zbliżone. W analizie lite cząstki widoczne w mikrostrukturze stanowiły obszary bogate w chrom, natomiast miedź występowała głównie jako faza rozproszona otaczająca cząstki chromu. W fazie rozproszonej obecne były również tlen i aluminium. Uzyskane wyniki związane były z zastosowaniem ciśnienia zagęszczającego, które sprzyja migracji miedzi i wypełnianiu przez nią przestrzeni między cząstkami osnowy.



Rys. 82. Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS w temperaturach: a) 1200°C, b) 1250°C, c) 1300°C, d) 1400°C

Przeprowadzona mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego nie ujawniła w żadnej z serii próbek obecności innych pierwiastków niż te wchodzące w skład danego kompozytu. W przypadku próbek wytworzonych metodą PPS w żadnej z analizowanych serii nie stwierdzono wpływu temperatury procesu na uzyskiwane wyniki. W przypadku próbek Al_2O_3 -Cu-Ni w obszarze cząstek metalicznych stwierdzono obecność zarówno miedzi, jak i niklu. Badanie potwierdziło więc zachodzenie reakcji między komponentami fazy metalicznej prowadzące do powstania roztworu stałego CuNi. Obecność tego roztworu była już wcześniej obserwowana w przeprowadzonej po procesie spiekania analizie XRD. We wszystkich próbkach z układu Al_2O_3 -Cu-Cr w obszarach oznaczonych jako cząstki chromu obecny był również tlen. Może to świadczyć o zachodzeniu procesu utleniania chromu, choć przeprowadzona wcześniej analiza XRD nie potwierdziła w żadnej z próbek tego układu obecności tlenków.

3.3.4.7. Badanie twardości

Na Rys. 83. - Rys. 85. przedstawiono wyniki badania twardości wytworzonych próbek kompozytowych o różnej zawartości fazy metalicznej (2,5% obj. i 10% obj.) z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$. Pomiar twardości Vickersa przeprowadzono dla próbek wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C oraz metodą spiekania impulsowo - plazmowego (PPS) we wszystkich zastosowanych temperaturach procesu (1200°C , 1250°C , 1300°C , 1400°C). W przypadku próbek wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego z badania wykluczono serie spiekane w niższych temperaturach (1200°C , 1250°C , 1300°C) ze względu na ich niezadowalające zagęszczenie, które zostało określone na poziomie poniżej 90% gęstości teoretycznej.

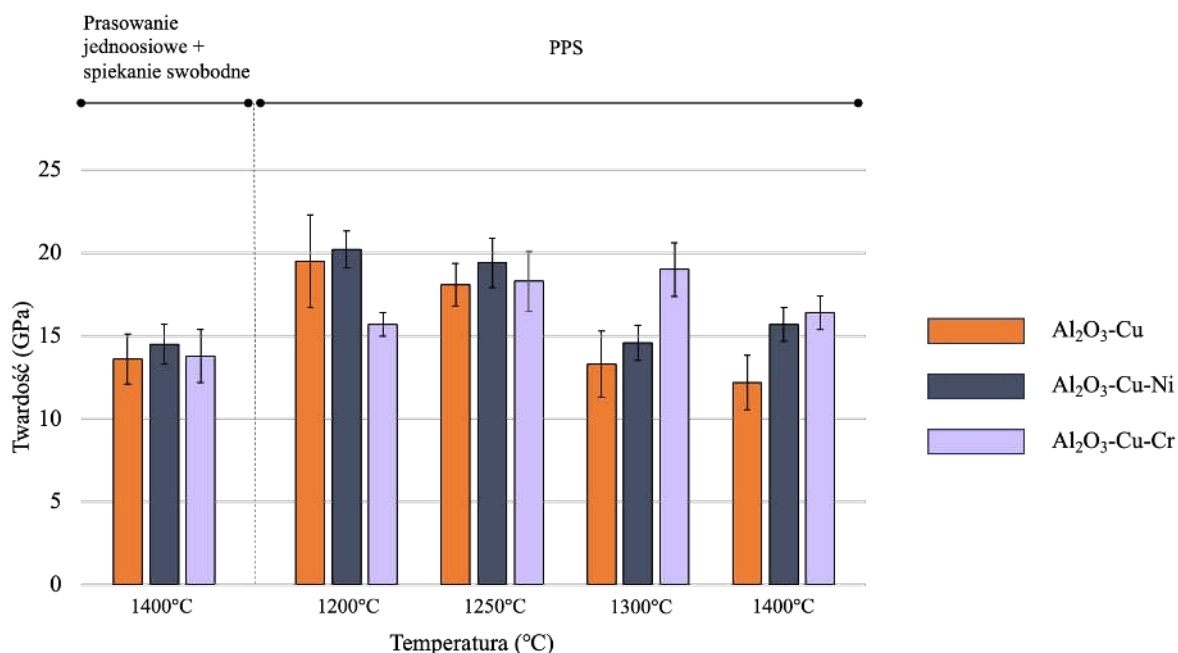
Na Rys. 83. przedstawiono wyniki badania twardości dla wszystkich analizowanych serii próbek kompozytowych o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej dla trzech układów: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$. Próbki poddane analizie wytworzono metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C oraz metodą spiekania impulsowo - plazmowego w temperaturach: 1200°C , 1250°C , 1300°C i 1400°C .

Analiza wyników dla próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wykazała, że kształtki prasowane spieczone w temperaturze 1400°C charakteryzowały się średnią twardością równą $13,6 \pm 1,5$ GPa. W przypadku próbek z tego układu wytworzonych metodą PPS zaobserwowano spadek twardości wraz ze wzrostem temperatury procesu. Najwyższą twardością charakteryzowała się seria wytworzona w temperaturze 1200°C ($19,5 \pm 2,8$ GPa). Średnia twardość próbek spieczonych w temperaturze 1250°C była równa $18,1 \pm 1,3$ GPa, zaś w przypadku próbek wytworzonych w 1300°C była to wartość na poziomie $13,3 \pm 2,0$ GPa. Badania wykazały, że najniższą twardością charakteryzowała się próbka $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzona metodą PPS w 1400°C . Średnia wartość twardości w jej przypadku wyniosła $12,2 \pm 1,6$ GPa.

Twardość zmierzona dla próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych w 1400°C była nieco wyższa niż w przypadku próbki referencyjnej i wyniosła $14,5 \pm 1,2$ GPa. Była to jednocześnie najwyższa wartość uzyskana dla próbek o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych w 1400°C . W przypadku kształtek formowanych metodą PPS zaobserwowano podobną zależność twardości i temperatury, jak dla próbek referencyjnych. Najwyższą średnią twardością charakteryzowały się serie wytworzone w 1200°C i 1250°C z wartościami wynoszącymi odpowiednio $20,2 \pm 1,1$ GPa oraz $19,4 \pm 1,5$ GPa. Podobnie jak

dla próbek referencyjnych w wyższych temperaturach obserwowano zauważalny spadek twardości badanych materiałów. Twardość próbek formowanych w 1300°C wyniosła $14,6 \pm 1,1$ GPa, natomiast dla tych w 1400°C była równa $15,7 \pm 1,0$ GPa.

W przypadku próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych w 1400°C średnia twardość była równa $13,8 \pm 1,6$ GPa. Natomiast twardość dla próbek wytworzonych metodą PPS, w każdej z analizowanych serii z danego układu, była wyższa niż dla próbki prasowanej. Najwyższą wartością charakteryzowała się seria spieczona w 1300°C, dla której średnia twardość została określona na poziomie $19,0 \pm 1,6$ GPa. Z kolei najniższą twardością charakteryzowały się próbki wytworzone w 1200°C z wartością wynoszącą $15,7 \pm 1,0$ GPa. Dla serii spiekanej w 1250°C i 1400°C uzyskana średnia twardość była równa odpowiednio $18,3 \pm 1,8$ GPa i $16,4 \pm 1,0$ GPa.



Rys. 83. Twardość próbek kompozytowych z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej

Na Rys. 84. przedstawiono wyniki pomiaru twardości dla próbek serii referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie w temperaturze 1400°C oraz metodą spiekania impulsowo - plazmowego z zastosowaniem różnych parametrów procesu.

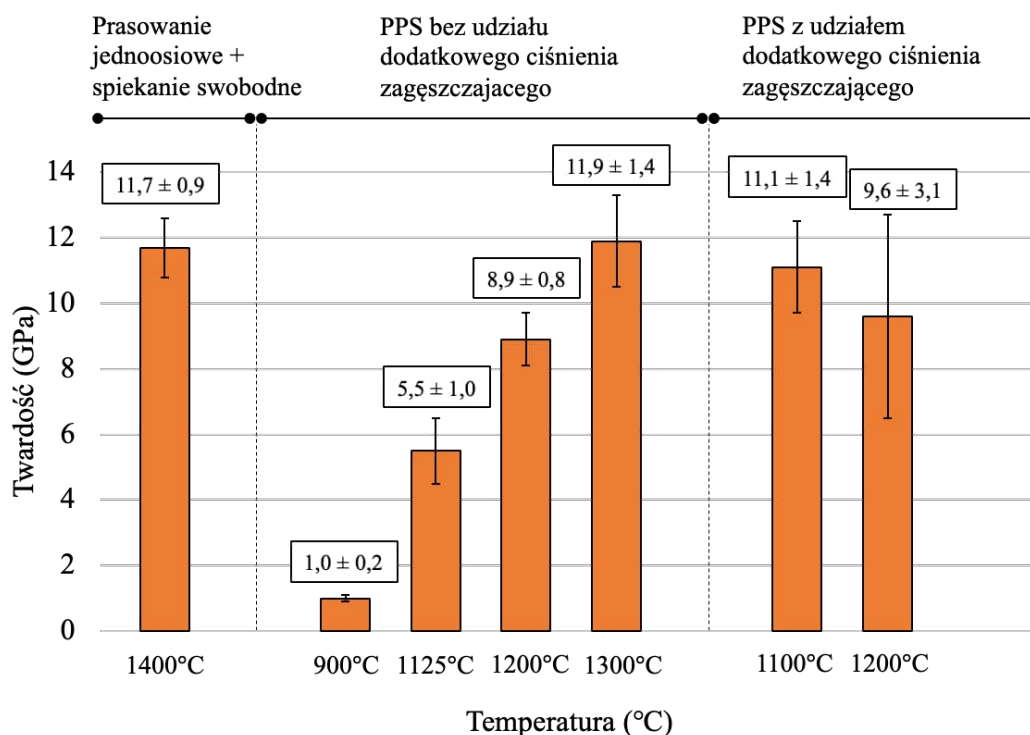
Średnia twardość próbki wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego wyniosła $11,7 \pm 0,9$ GPa. Była to wartość niższa niż zmierzona w przypadku analogicznej serii z miedzią o mniejszej zawartości fazy metalicznej.

Próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości miedzi wytworzone zostały metodą PPS w dwóch procesach – bez udziału ciśnienia zagęszczającego oraz z jego wykorzystaniem w czasie formowania. Było to podyktowane tym, iż faza metaliczna pozostająca w stanie ciekłym podczas spiekania nie zwilża ceramicznej osnowy. Ze względu na jej duży udział w kompozycji niesie to ryzyko znaczącego wypływu miedzi poza obręb próbki w czasie procesu i uszkodzenia komponentów urządzenia. W związku z tym konieczne było zmodyfikowanie procesu formowania próbek z 10% obj. zawartością Cu wytwarzanych metodą PPS. Wprowadzono zmiany związane z charakterystyką procesu oraz zastosowanymi temperaturami. Dla próbek z tego układu nie przeprowadzono selekcji pod kątem zagęszczenia przed pomiarem twardości, aby pokazać, jak zmieniają się właściwości kompozytu w zależności od zastosowanych parametrów procesu PPS. W związku z tym pomiary twardości w przypadku tego układu przeprowadzono dla próbek wytworzonych metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego w temperaturach 900°C, 1125°C, 1200°C oraz 1300°C, jak również dla próbek wytworzonych z udziałem ciśnienia zagęszczającego w temperaturach 1100°C i 1200°C.

W przypadku kształtek wytworzonych bez udziału ciśnienia zagęszczającego zaobserwowano wyraźną zależność między temperaturą procesu, a twardością. Próbki wytworzone w najniższej temperaturze 900°C, a więc poniżej temperatury topnienia Cu (1083°C [43]), choć nie były narażone na wypływanie miedzi poza próbkę, charakteryzowały się słabym zagęszczeniem. Niska temperatura procesu uniemożliwiła całkowite spieczenie ceramicznej osnowy. W konsekwencji spowodowało to bardzo niską twardość równą $1,0 \pm 0,2$ GPa. Wraz ze wzrostem temperatury, a także zagęszczenia wytworzonych próbek, obserwowano wzrost twardości kompozytów. Dla kształtek powstałych w procesie przeprowadzonym w temperaturze 1125°C wyniosła ona $5,5 \pm 1,0$ GPa, dla 1200°C była równa $8,9 \pm 0,8$ GPa, natomiast w 1300°C osiągnęła wartość najwyższą równą $11,9 \pm 1,4$ GPa. Wartość maksymalna twardości dla próbek PPS wytworzonych bez udziału ciśnienia zagęszczającego była zbliżona do tej uzyskanej dla próbki prasowanej. Brak dodatkowego ciśnienia w procesie formowania eliminował zwiększone wypływanie miedzi poza obręb próbki w czasie spiekania. W związku z tym zagęszczenie próbek, wpływające bezpośrednio na ich twardość, uzależnione było tylko od zastosowanej w procesie temperatury spiekania.

Odminną zależność zaobserwowano w próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, których proces formowania przeprowadzono z udziałem ciśnienia zagęszczającego. W tym przypadku wyższa twardość charakteryzowała serię o gorszym zagęszczeniu wytworzoną w niższej temperaturze

(1100°C) ze średnią wartością wynoszącą $11,1 \pm 1,4$ GPa. Natomiast wraz ze wzrostem temperatury procesu i zagęszczenia uzyskiwanego kompozytu obserwowano spadek twardości, która dla próbki wytworzonej w 1200°C wyniosła $9,6 \pm 3,1$ GPa. Zastosowanie ciśnienia zagęszczającego w procesie PPS, szczególnie w przypadku próbek o większej zawartości fazy metalicznej, stanowiło czynnik sprzyjający wypływowi ciekłej miedzi poza obręb próbki w czasie procesu. Intensywność zjawiska wzrastała wraz ze wzrostem temperatury, co wiązało się ze zwiększonym udziałem ubytków w mikrostrukturze kompozytu i pogorszeniem twardości. Obserwowane w mikrostrukturze liczne obszary rozproszonej fazy metalicznej, w połączeniu z ubytkami powstałymi na skutek wypływu miedzi poza próbkę powodowały dużą rozbieżność mierzonej twardości.

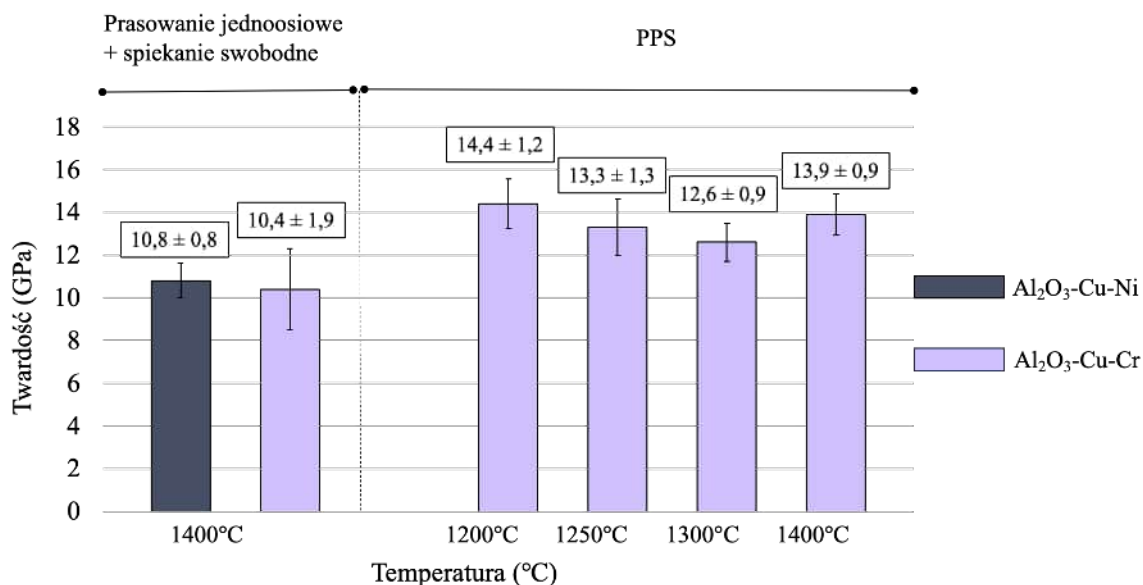


Rys. 84. Twardość próbek kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej

Na Rys. 85. przedstawiono wyniki twardości uzyskane dla próbek z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ z 10% obj. zawartością fazy metalicznej. W przypadku próbek prasowanych i spieczonych w 1400°C dla obu układów uzyskano podobne średnie wartości twardości. Dla próbki z niklem była ona równa $10,8 \pm 0,8$ GPa, natomiast próbkę z chromem jako drugim komponentem metalicznym charakteryzowała twardość wynosząca $10,4 \pm 1,9$ GPa. Zwiększenie udziału fazy metalicznej w kompozycie przyczyniało się, niezależnie od wybranego układu, do pogorszenia twardości, w porównaniu z rezultatami

uzyskanymi dla odpowiadających próbek o mniejszej zawartości fazy metalicznej. Jednocześnie twardość kompozytów trójskładnikowych była nieznacznie niższa niż wytworzonej tą samą metodą próbki referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, mimo zbliżonego zagęszczenia wszystkich analizowanych próbek. Może to być spowodowane jednakową preparatyką metalograficzną wszystkich badanych próbek niezależnie od układu. Zarówno nikiel, jak i chrom, podobnie jak miedź, nie wykazują zwilżalności względem ceramicznej osnowy Al_2O_3 . To sprawia, że ich połączenie z osnową, mimo dobrego zagęszczenia nie jest trwałe, a cząstki metaliczne mogą wypadać w trakcie szlifowania i polerowania. Powstające w konsekwencji defekty mogą wpływać na uzyskiwaną przez te kompozyty twardość. Dodatkowo ze względu na dobrą zwilżalność, ciekła miedź podczas migracji wewnątrz próbki łączy się z drugim komponentem metalicznym (niklem lub chromem) tworząc większe skupiska fazy metalicznej. Prawdopodobieństwo kontaktu między komponentami metalicznymi w próbkach o większej zawartości fazy metalicznej jest wyższe. Powoduje to większy udział aglomeratów fazy metalicznej w mikrostrukturze. Może to również wpłynąć na obniżenie twardości wytworzonych próbek.

Przy pomocy procesu PPS wytworzono serię próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej. Miało to na celu sprawdzenie, jak dodatek drugiego komponentu metalicznego zmienia zachowanie materiału w czasie procesu w przypadku większego udziału fazy metalicznej. Zastosowano te same parametry procesu, jak w przypadku próbek z 2,5% obj. zawartością fazy metalicznej wytwarzanych tą metodą. Próbki te udało się z powodzeniem wytworzyć w pełnym zakresie temperatur (1200°C , 1250°C , 1300°C i 1400°C) w przeciwieństwie do kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Wyniki analizy dla wytworzonych kształtek zamieszczono na Rys. 85. Twardość wytworzonych kompozytów dla każdej z zastosowanych temperatur była wyższa niż w przypadku próbek prasowanych i spiekanych swobodnie z tego samego układu. Zagęszczenie kształtek z chromem wytworzonych metodą PPS (97% dla 1200°C , >98% dla 1250°C , 1300°C i 1400°C) było równe lub wyższe wartości uzyskanej dla próbki prasowanej (97%), niezależnie od temperatury procesu. To mogło być powodem obserwowanych różnic wartości między próbkami wytworzonymi odrębnymi metodami. Twardość kształtek formowanych metodą PPS w różnych temperaturach była w tym przypadku zbliżona. Najwyższa wartość równa $14,4 \pm 1,2$ GPa charakteryzowała próbkę wytworzoną w 1200°C . Następnie twardość malała i dla próbek spiekanych w 1250°C oraz 1300°C wyniosła odpowiednio $13,3 \pm 1,3$ GPa oraz $12,6 \pm 0,9$ GPa. Natomiast w przypadku próbki spiekanej w 1400°C obserwowano wzrost twardości do wartości równej $13,9 \pm 0,9$ GPa.



Rys. 85. Twardość próbek z układów Al₂O₃-Cu-Ni i Al₂O₃-Cu-Cr o 10% obj. zawartości fazy metalicznej

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła zauważyć, że w przypadku 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej zastosowanie metody PPS wiązało się z uzyskaniem większej twardości. Wyjątek stanowiły próbki referencyjne z miedzią. W przypadku tych kształtek wartość twardości serii spiekanych w 1300°C i 1400°C była zbliżona lub niższa niż ta obserwowana dla referencyjnej próbki prasowanej. Wśród serii wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego najwyższą twardością charakteryzował się kompozyt Al₂O₃-Cu-Ni. Dodatek chromu do fazy metalicznej praktycznie nie wpływał na twardość kompozytu. Dla próbek Al₂O₃-Cu i Al₂O₃-Cu-Cr wytwarzanych metodą prasowania jednoosiowego uzyskano zbliżone wartości twardości. W kształtkach formowanych metodą PPS zaobserwowano zależność uzyskiwanych wyników od zastosowanej temperatury procesu. Najwyraźniej była ona widoczna w próbkach serii referencyjnej z miedzią, w których po przekroczeniu 1250°C twardość kompozytu znacząco malała. Dodatek drugiego komponentu metalicznego wpływał na ograniczenie dysproporcji między wartością minimalną i maksymalną twardości zarówno w próbkach Al₂O₃-Cu-Ni, jak i Al₂O₃-Cu-Cr. Najmniejszą różnicę między wartością twardości maksymalną i minimalną zaobserwowano dla próbek z chromem. Zarówno w przypadku próbek z miedzią, jak i próbek z miedzią i niklem najwyższą twardością charakteryzowała się seria spieczona w 1200°C. W próbkach z miedzią i chromem w fazie metalicznej wartość ta charakteryzowała próbki formowane w wyższej temperaturze - 1300°C. Metoda PPS, w której mieszanina proszków jest dodatkowo zagęszczana w trakcie procesu przy pomocy oddziałującego ciśnienia, przyczyniała się do lepszego zagęszczenia formowanych próbek. To przekładało się na ich większą twardość w porównaniu z próbkami prasowanymi. Stosunkowo

niewielki udział fazy metalicznej sprawiał, że zastosowane ciśnienie, choć sprzyjało migracji ciekłej miedzi w osnowie, nie wiązało się z jej znacznym wypływaniem poza próbkę, tym samym nie pogarszało twardości formowanych kształtek. W przypadku układów trójskładnikowych ze względu na niski udział fazy metalicznej prawdopodobieństwo kontaktu między komponentami metalicznymi i tworzenie się w jego wyniku większych aglomeratów było ograniczone. Jednocześnie obecność drugiego metalu spowalniała migrację miedzi w próbce, co w przypadku metody PPS zmniejszało udział dużych obszarów rozproszonej fazy metalicznej. Dzięki temu zarówno dla próbek z niklem, jak i z chromem dystrybucja cząstek w osnowie nie miała negatywnego wpływu na twardość.

Udział fazy metalicznej, która charakteryzuje się większą plastycznością niż twarda ceramiczna osnowa, ma duży wpływ na twardość kompozytu ceramika metal. W przeprowadzonych badaniach zwiększenie udziału fazy metalicznej w kompozycie wiązało się z obniżeniem jego twardości. W przypadku próbek formowanych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w 1400°C dla wszystkich układów z 10% obj. zawartością fazy metalicznej zaobserwowano spadek twardości w stosunku do analogicznych serii próbek z 2,5% obj. zawartością fazy metalicznej. W przypadku próbek serii referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonej metodą PPS, w której konieczne było zastosowanie innego zakresu temperaturowego, nie ma możliwości porównania wpływu zwiększenia ilości fazy metalicznej na uzyskiwaną twardość. Zaobserwowano wyraźną zależność między sposobem prowadzenia procesu spiekania, temperaturą oraz twardością. W próbkach formowanych bez udziału dodatkowego ciśnienia zmierzona twardość związana była bezpośrednio z zagęszczeniem próbek. Zagęszczenie próbek wskazujące na poziom spiekania osnowy rosło wraz ze wzrostem temperatury procesu. Brak dodatkowego czynnika wpływającego na migrację miedzi powodował, że proces był zbliżony do spiekania swobodnego. Twardość kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej spieczonego swobodnie w 1400°C, jak i formowanego metodą PPS bez ciśnienia zagęszczającego w 1300°C była zbliżona. Z kolei zastosowanie ciśnienia zagęszczającego w czasie procesu PPS sprzyjało migracji miedzi zarówno w osnowie, jak i poza obręb próbki. Przyczyniało się to do powstawania dużych obszarów rozproszonej fazy metalicznej oraz defektów. Oba czynniki, mimo dobrego zagęszczenia materiału, definiowały uzyskiwaną twardość. Stąd obserwowany w tych próbkach spadek twardości wraz z rosnącą temperaturą, mimo rosnącego zagęszczenia.

Czysta miedź nie zwilża osnowy Al_2O_3 , przez co podczas procesu PPS pod wpływem temperatury i ciśnienia migruje swobodnie między rosnącymi ziarnami osnowy podczas

spiekania. Zastosowanie drugiego komponentu metalicznego w postaci chromu stanowiło barierę utrudniającą ten proces. Miedź napotykać lite cząstki metalu na swojej drodze łączyła się z nimi, co opóźniało jej migrację dając możliwość rozrostu cząstek osnowy w czasie procesu spiekania. Wspomniane cząstki zamykały wewnątrz ciekła miedź oraz drugi komponent metaliczny, co zmniejszało utratę miedzi wskutek jej wypływania poza obszar próbki. Z tego względu w przeciwieństwie do próbek referencyjnych z miedzią, w przypadku układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ możliwe było wytworzenie kompozytów zgodnie z przyjętą metodyką, mimo większego udziału fazy metalicznej. Twardość próbek z chromem była zbliżona dla wszystkich analizowanych temperatur. W przypadku kształtek wytworzonych w niższych temperaturach (1200°C i 1250°C) uzyskane wartości charakteryzowała większą niejednorodność. Może to wynikać z obserwowanych na powierzchni tych próbek licznych ubytków, których obecność przyczynia się do nierównomiernego odkształcenia próbki w czasie kontaktu z wgłębnikiem.

Na podstawie danych literaturowych można zauważyć, że uzyskane wyniki dla wytworzonych kompozytów ceramika metal różnią się od tych wyznaczonych w przypadku próbek ceramicznych Al_2O_3 . W badaniach dotyczących próbek ceramicznych Al_2O_3 wykonanych metodą PPS z wykorzystaniem tego samego komercyjnego proszku ceramicznego (Al_2O_3 TM-DAR) oraz identycznych parametrów procesu twardość kształtek rosła wraz ze wzrostem zastosowanej temperatury. Zmierzone wartości wyniosły kolejno dla próbek formowanych w 1200°C , 1300°C oraz 1400°C odpowiednio: $18,30 \pm 0,50$ GPa, $19,20 \pm 0,54$ GPa oraz $21,00 \pm 0,60$ GPa [119]. Podobne rezultaty uzyskano w badaniach, w których do spieczenia Al_2O_3 wykorzystano inną metodę prądową (PECS) [137]. Eksperyment przeprowadzony przez zespół S. Huang wykazał, że twardość próbek ceramicznych formowanych z proszku Al_2O_3 TM-DAR w temperaturze 1250°C wyniosła $20,0 \pm 0,5$ GPa, natomiast w 1450°C była równa $19,4 \pm 0,4$ GPa [137]. Proces prowadzono z udziałem ciśnienia zagęszczającego wynoszącego 60 MPa, które oddziaływało na próbkę w czasie przetrzymania w temperaturze maksymalnej. Dzięki zastosowanym parametrom procesu uzyskano zagęszczenie obu kształtek bliskie 100% [137]. W przypadku próbek o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej badanych w niniejszej pracy w serii referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz serii z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ formowanych metodą PPS w temperaturach 1200°C i 1250°C udało się uzyskać twardość zbliżoną do tej charakteryzującej czyste Al_2O_3 . Natomiast wraz ze wzrostem temperatury obserwowano, odwrotnie niż w przypadku czystej ceramiki, spadek twardości. Dodatek fazy metalicznej nie miał wpływu na uzyskiwaną twardość w niższych temperaturach procesu PPS w przypadku próbek pochodzących z tych dwóch układów. Z kolei

w próbkach z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej twardością zbliżoną do czystej ceramiki Al_2O_3 charakteryzowały się serie formowane metodą PPS w 1250°C i 1300°C. Zarówno dla próbki spiekanej w 1200°C, jak i 1400°C obserwowana twardość była niższa.

Na podstawie dostępnych danych stwierdzono, że na twardość próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ ma wpływ wiele czynników takich jak m.in.: udział fazy metalicznej, metoda wytwarzania, czy też temperatura prowadzenia procesu. Duże znaczenie mają też materiały użyte w procesie wytwarzania. W badaniach, w których do wytworzenia kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2% obj. zawartości miedzi posłużono się metodą spiekania impulsowym prądem elektrycznym (PECS) (1250°C), a jako materiał wyjściowy zastosowano proszki: mikrometryczny CuO oraz nanometryczny Al_2O_3 , twardość uzyskanego kompozytu wyniosła 16,52 GPa [36]. Stanowi to niższą wartość niż w przypadku wytworzonych w niniejszej pracy próbek o zbliżonych parametrach.

W przypadku kompozytów z układów trójskładnikowych dostępnej literatury jest zdecydowanie mniej. Jednakże analizując przeprowadzone i opublikowane wcześniej wyniki badań własnych przeprowadzonych w zespole, dotyczące kompozytów z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ zaobserwowano wyraźną zależność twardości od zawartości fazy metalicznej oraz temperatury procesu. W przypadku próbek z tego układu wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spiekanych swobodnie w atmosferze redukującej w 1400°C wytworzonych z udziałem tych samych proszków wyjściowych twardość próbki o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wyniosła $15,40 \pm 0,81$ GPa [62]. Jest to wartość wyższa niż obserwowana w analogicznej serii próbek wytworzonej w ramach niniejszej rozprawy. Natomiast w przeprowadzonych w zespole badaniach własnych twardość dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS w temperaturach 1250°C, 1300°C oraz 1350°C wyniosła odpowiednio: $13,11 \pm 1,27$ GPa, $15,84 \pm 1,59$ GPa i $11,97 \pm 1,07$ GPa [64]. Jako materiał wyjściowy w badaniu zastosowano proszek Al_2O_3 TM-DAR jako osnowę, ale inne niż w niniejszej pracy proszki metaliczne. Zastosowany proszek miedzi charakteryzował się mniejszą średnią wielkością cząstek i sferyczną morfologią. Z kolei proszek niklu charakteryzowała większa średnia wielkość cząstek w porównaniu z tym zastosowanym w pracy i dendrytyczny charakter [64].

3.3.4.8. Odporność na kruche pękanie

Rys. 86. - Rys. 88. przedstawiają wyniki odporności na kruche pękanie wytworzonych próbek kompozytowych. W celu określenia odporności na kruche pękanie dla każdej z próbek wyznaczono przy pomocy metody wgłębnikowej wartość krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{IC} . Badaniu poddano próbki z trzech układów: Al_2O_3 -Cu, Al_2O_3 -Cu-Ni oraz Al_2O_3 -Cu-Cr wytworzone metodą prasowania jednoosiowego i spieczone swobodnie w 1400°C oraz wytworzone metodą PPS w temperaturach 1200°C, 1250°C, 1300°C i 1400°C.

Na Rys. 86. przedstawiono wyniki wyznaczonej odporności na kruche pękanie próbek kompozytowych o 2.5% obj. zawartości fazy metalicznej dla wszystkich analizowanych układów. W przypadku próbek referencyjnych Al_2O_3 -Cu (Rys. 86.a.) wartość K_{IC} dla kształtki wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej swobodnie w 1400°C wyniosła $4,94 \pm 0,85 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$. Uzyskana dla tej próbki wartość była niższa niż w przypadku próbki wytworzonej metodą PPS w tej samej temperaturze, dla której K_{IC} było równe $5,42 \pm 0,65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$. Próbka ta charakteryzowała się najwyższą odpornością na kruche pękanie spośród próbek referencyjnych. Najniższą wartością współczynnika K_{IC} charakteryzowała się próbka wytworzona metodą PPS w 1200°C z wartością równą $4,38 \pm 0,51 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$. Odporność na kruche pękanie dla próbki wytworzonej w 1250°C wyniosła $4,72 \pm 0,91 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$, natomiast w przypadku próbki formowanej w 1300°C była równa $4,41 \pm 0,47 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$.

W próbkach Al_2O_3 -Cu-Ni (Rys. 86.b.) wartość współczynnika K_{IC} dla próbki prasowanej i spieczonej w 1400°C wyniosła $3,83 \pm 0,76 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$. Był to wynik najniższy spośród wszystkich analizowanych próbek o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej. W próbkach wytworzonych metodą PPS zaobserwowano spadek odporności na kruche pękanie wraz ze wzrostem temperatury procesu. Wartości K_{IC} uzyskane dla kształtek formowanych w 1200°C i 1250°C były bardzo zbliżone równe odpowiednio $5,66 \pm 0,44 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$ i $5,64 \pm 0,90 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$. Były to wartości maksymalne dla tej serii próbek poddanych analizie. Najniższą odpornością na kruche pękanie wśród próbek wytwarzanych metodą PPS charakteryzowała się próbka spieczona w 1400°C z wartością współczynnika równą $4,75 \pm 0,48 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$. Wartość K_{IC} dla kształtki formowanej w 1300°C osiągnęła wartość równą $5,04 \pm 0,76 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$.

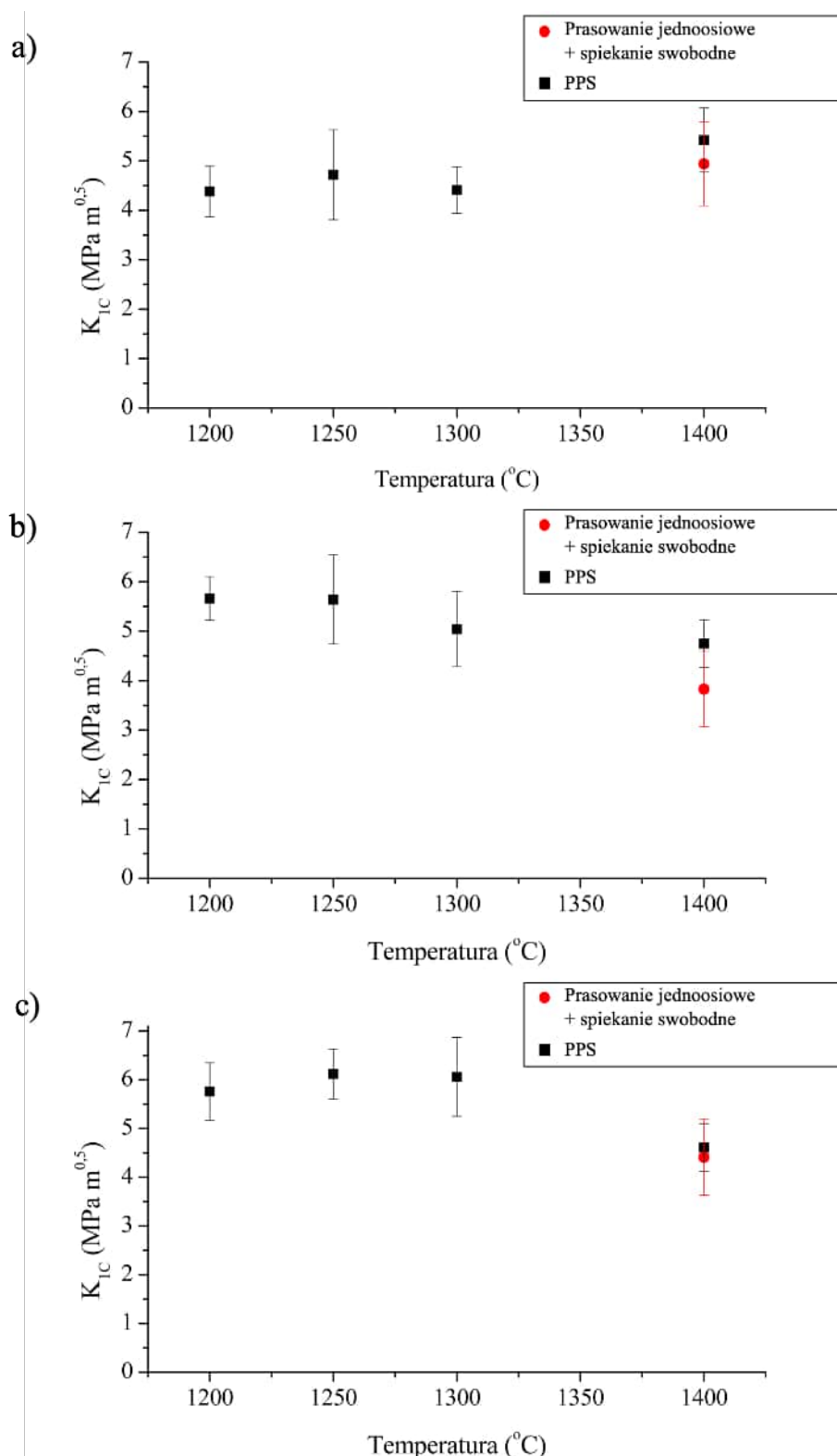
W przypadku kompozytów Al_2O_3 -Cu-Cr (Rys. 86.c.) podobnie jak w przypadku próbek referencyjnych z miedzią oraz próbek z miedzią i z niklem w fazie metalicznej, najniższą

odpornością na kruche pękanie charakteryzowała się próbka prasowana i spieczona swobodnie w 1400°C. Wyznaczona wartość współczynnika K_{IC} była dla niej równa $4,41 \pm 0,78 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$. Wśród kompozytów wytworzonych metodą PPS wartość maksymalną odporności na kruche pękanie wyznaczono dla próbki formowanej w 1250°C, dla której K_{IC} było równe $6,12 \pm 0,51 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$. Wartości uzyskane dla próbek formowanych w 1200°C i 1300°C były zbliżone do wartości maksymalnej i wyniosły odpowiednio: $5,76 \pm 0,59 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$ oraz $6,06 \pm 0,81 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$. Najniższą odpornością na kruche pękanie wśród próbek formowanych metodą PPS, podobnie jak w przypadku próbek z niklem, charakteryzowała się próbka spieczona w 1400°C z wartością K_{IC} równą $4,61 \pm 0,48 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$.

Analiza wyników uzyskanych dla próbek o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej, formowanych metodą prasowania jednoosiowego i spiekanych swobodnie w 1400°C, pokazała, że dodatek drugiego komponentu metalicznego wpływał negatywnie na ich odporność na kruche pękanie. Wartości uzyskane w przypadku wytworzonych tą drogą próbek z dodatkiem niklu oraz chromu były niższe niż te wyznaczone dla próbki referencyjnej z miedzią. Z kolei w przypadku próbek wytworzonych metodą PPS dodatek drugiego komponentu metalicznego wpływał pozytywnie na odporność materiału na kruche pękanie przy temperaturach formowania niższych niż maksymalna. Wartości współczynnika K_{IC} dla próbek z niklem oraz z chromem formowanych w temperaturach 1200°C, 1250°C i 1300°C były wyższe niż w przypadku odpowiadających im próbek referencyjnych z miedzią. W przypadku próbek formowanych metodą PPS w 1400°C najwyższą odpornością na kruche pękanie charakteryzowała się próbka referencyjna $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Wartości współczynnika K_{IC} uzyskane dla próbek z niklem oraz z chromem były do siebie zbliżone, niższe niż te wyznaczone dla próbki z miedzią.

W próbkach wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego można zauważyć korelację między odpornością na kruche pękanie, a twardością analizowanych próbek. Probka referencyjna z miedzią, która charakteryzowała się najmniejszą spośród analizowanych twardością wykazywała jednocześnie największą odporność na kruche pękanie. Natomiast próbka z niklem, którą charakteryzowała najwyższa twardość pośród próbek prasowanych, była jednocześnie najmniej odporna na pękanie. Podobną zależność zaobserwowano w próbkach referencyjnych formowanych metodą PPS. Największa odporność na kruche pękanie w przypadku tej serii charakteryzowała próbkę o najniższej twardości spiekaną w 1400°C. Jednocześnie dodatek drugiego komponentu metalicznego wpływał na zmianę obserwowanej zależności. Zarówno w przypadku próbek z niklem, jak i chromem najwyższe wartości

współczynnika K_{IC} charakteryzowały próbki, które jednocześnie charakteryzowały się wysoką twardością.



Rys. 86. Odporność na kruche pękanie próbek kompozytowych wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz PPS z układów: a) Al_2O_3-Cu , b) $Al_2O_3-Cu-Ni$, c) $Al_2O_3-Cu-Cr$

Rys. 87. i Rys. 88. prezentują wyznaczone wartości odporności na kruche pękanie (K_{IC}) dla próbek o 10% obj. zawartości fazy metalicznej.

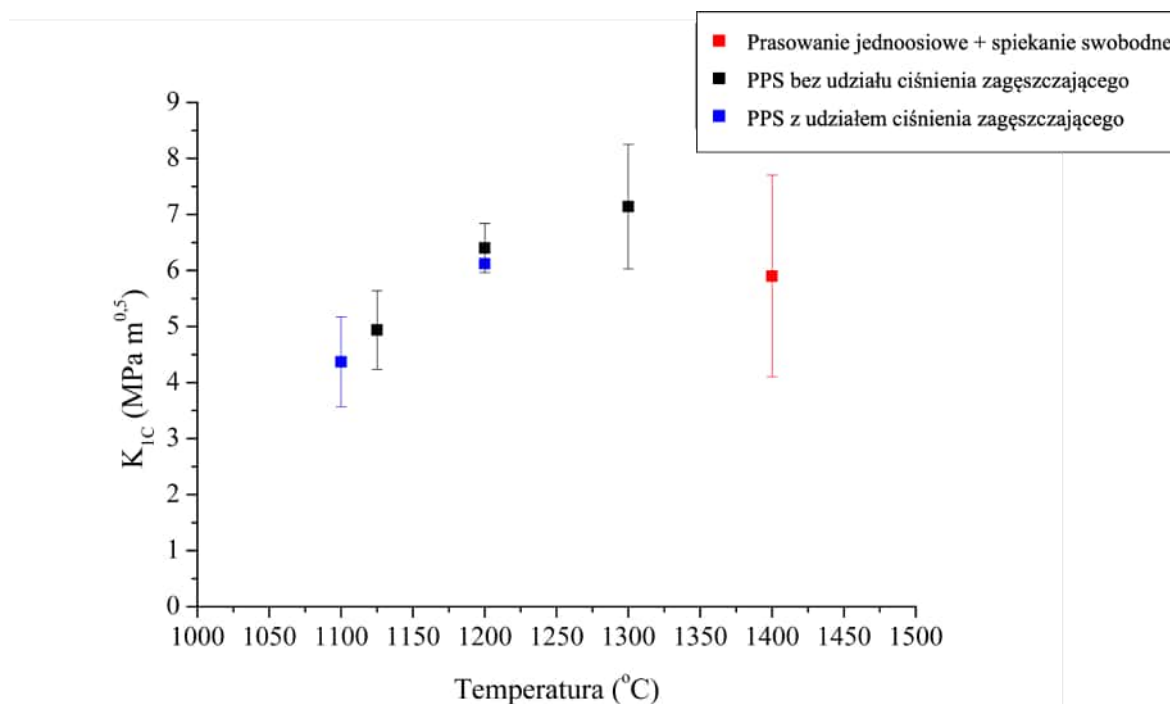
W przypadku próbek referencyjnych Al_2O_3 -Cu (Rys. 87.) analiza uzyskanych wyników ujawniła, że próbka wytworzona metodą prasowania jednoosiowego i spieczona w $1400^{\circ}C$ charakteryzowała się wartością współczynnika K_{IC} równą $5,90 \pm 1,80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Wśród próbek formowanych metodą PPS widoczna była zależność uzyskiwanych wartości współczynnika K_{IC} od temperatury. Zarówno próbki formowane bez udziału ciśnienia zagęszczającego, jak i te, które poddano w czasie procesu jego działaniu wykazywały rosnący wzrost odporności na kruche pękanie skorelowany ze wzrostem temperatury procesu. Dla próbek wytworzonych metodą PPS bez udziału ciśnienia najwyższą odpornością na kruche pękanie charakteryzowała się próbka spieczona w $1300^{\circ}C$ z wartością współczynnika wynoszącą $7,14 \pm 1,11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Odporności na kruche pękanie dla próbki formowanej w $900^{\circ}C$ nie wyznaczono ze względu na niezadowalający poziom spieczenia osnowy, który powodował niekontrolowaną propagację pęknięć transgranularnych w tej próbce pod wpływem przyłożonego obciążenia. Najniższa wartość współczynnika charakteryzowała natomiast próbkę spieczoną w $1125^{\circ}C$ z K_{IC} równym $4,94 \pm 0,70 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. W przypadku próbki wytworzonej w $1200^{\circ}C$ K_{IC} było równe $5,40 \pm 0,44 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$.

Podobną zależność zaobserwowano dla kształtek, w których proces spiekania PPS prowadzono z udziałem ciśnienia zagęszczającego. Próbka formowana w $1200^{\circ}C$ charakteryzowała się wyższą wartością współczynnika K_{IC} równą $6,12 \pm 0,06 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Natomiast dla próbki wytworzonej w $1100^{\circ}C$ wartość ta wyniosła $4,37 \pm 0,80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$.

Analizując uzyskane wyniki można zauważyć, że próbki, w których nie zastosowano ciśnienia zagęszczającego w czasie procesu formowania charakteryzowała nieco większa odporność na kruche pękanie. Wartości współczynnika K_{IC} dla zbliżonych temperatur procesu były wyższe w przypadku tej serii niż te uzyskiwane dla próbek formowanych z udziałem ciśnienia zagęszczającego. Odporność na pękanie próbek wytworzonych metodą PPS była skorelowana z ich twardością. W próbkach spiekanych bez udziału ciśnienia zagęszczającego rosła wraz ze wzrostem temperatury na skutek rosnącego wraz z temperaturą zagęszczenia próbki oraz poziomu spieczenia osnowy. Z kolei w próbkach, które formowano z udziałem ciśnienia zagęszczającego wyższa odporność na kruche pękanie charakteryzowała próbkę o niższej twardości. Ciśnienie zagęszczające użyte w procesie przyspiesza proces spiekania osnowy, co wpływa korzystnie na odporność materiału na kruche pękanie. Jednocześnie w przypadku próbek z miedzią przyczynia się do jej migracji w obrębie próbki i poza nią. Część

miedzi wpływa więc na zewnątrz próbki, a ta pozostała wewnątrz wypełnia wolne przestrzenie między cząstkami osnowy, co poprawia odporność na pękanie, ale jednocześnie obniża twardość.

Wartość uzyskana dla próbki prasowanej i spieczonej w 1400°C była zbliżona do K_{IC} obserwowanego dla próbek wytworzonych metodą PPS (z ciśnieniem i bez ciśnienia) w 1200°C. Jednocześnie twardość próbki prasowanej była wyższa od tej uzyskanej dla wymienionych próbek po procesie PPS.

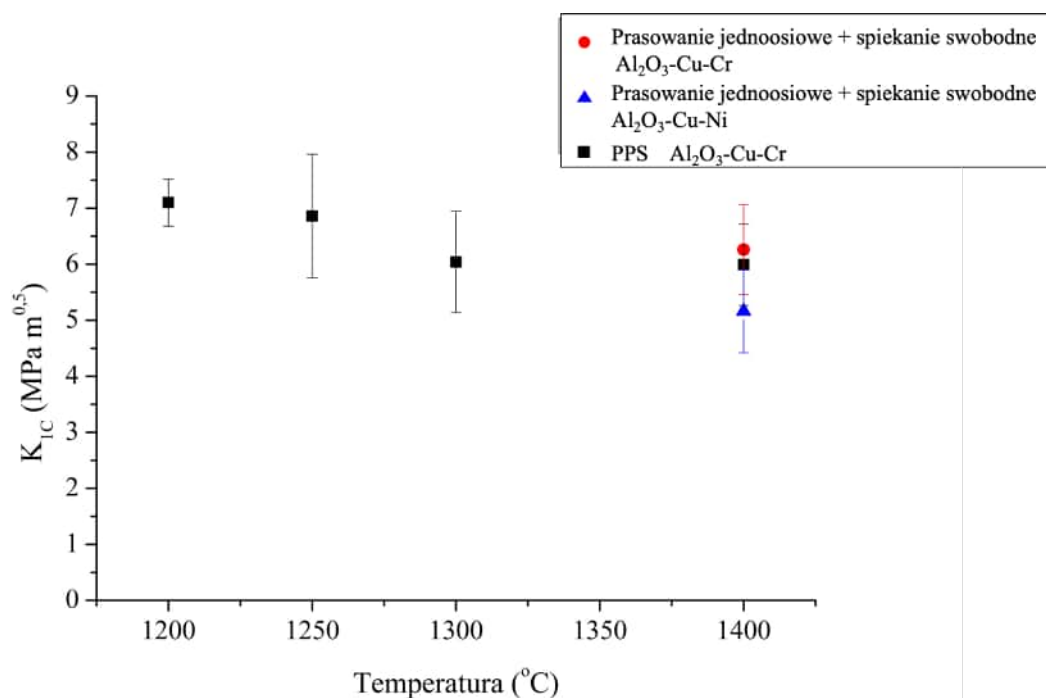


Rys. 87. Odporność na kruche pękanie próbek Al_2O_3 -Cu 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz PPS

Na Rys. 88. zestawiono wyniki odporności na kruche pękanie wyznaczone dla próbek Al_2O_3 -Cu-Ni oraz Al_2O_3 -Cu-Cr wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych w 1400°C oraz dla próbek Al_2O_3 -Cu-Cr formowanych metodą PPS w 1200°C, 1250°C, 1300°C i 1400°C. Wszystkie próbki charakteryzowały się 10% obj. zawartością fazy metalicznej.

Wśród próbek prasowanych wyższą odpornością na kruche pękanie charakteryzowała się próbka z chromem jako drugim komponentem metalicznym. Wartość współczynnika K_{IC} wyznaczona dla tej próbki była równa $6,26 \pm 0,80 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$, podczas gdy dla próbki z niklem wyniosła $5,16 \pm 0,74 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$. Jednocześnie odporność na pękanie próbki z chromem była najwyższa spośród wszystkich próbek wytworzonych w 1400°C, niezależnie od przyjętej metody formowania.

Z kolei w próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych przy pomocy PPS zaobserwowano korelację między odpornością na kruche pękanie, a temperaturą procesu. Wartość współczynnika K_{IC} malała wraz ze wzrostem temperatury. Najwyższą odpornością na kruche pękanie charakteryzowała się więc próbka spieczona w 1200°C z wartością K_{IC} równą $7,10 \pm 0,42 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Wartości wyznaczone dla próbek formowanych w 1250°C i 1300°C wyniosły odpowiednio $6,86 \pm 1,10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ i $6,04 \pm 0,90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Najniższa uzyskana wartość współczynnika była równa $5,99 \pm 0,73 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ i charakteryzowała próbkę formowaną w 1400°C . Zastąpienie części fazy metalicznej chromem, w przypadku próbek prasowanych miało pozytywny wpływ na ich odporność na kruche pękanie. Wartość współczynnika K_{IC} dla próbek z chromem była wyższa niż ta wyznaczona dla próbki referencyjnej z miedzią. Różnice te nie były jednak znaczne. Z kolei w przypadku zastąpienia części fazy metalicznej niklem, podobnie jak w przypadku mniejszego zawartości fazy metalicznej, obserwowano pogorszenie odporności materiału na pękanie względem próbki z samą miedzią. W przypadku próbek z miedzią wytworzonych metodą PPS ze względu na różnice w zastosowanej metodyce nie ma możliwości bezpośredniego porównania uzyskanych wyników. Natomiast w próbkach z chromem zwiększenie zawartości fazy metalicznej przyczyniało się do wzrostu odporności na kruche pękanie w próbkach wytworzonych w 1200°C , 1250°C oraz w 1400°C , dla których uzyskane wartości były wyższe niż dla analogicznych próbek o mniejszej zawartości fazy metalicznej. Dla próbki formowanej w 1300°C uzyskane wartości odporności na pękanie były zbliżone niezależnie od zawartości fazy metalicznej.



Rys. 88. Odporność na kruche pękanie próbek z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz PPS

Zwiększenie zawartości fazy metalicznej w przypadku próbek prasowanych, niezależnie od układu wiązało się ze zwiększeniem odporności na kruche pękanie. Jest to zgodne z dostępną literaturą, która potwierdza, że dodatek cząstek metalicznych o większej plastyczności do ceramicznej osnowy może przyczyniać się do poprawy odporności materiału na kruche pękanie [42]. W przypadku próbek wytworzonych metodą PPS zwiększenie zawartości fazy metalicznej nie wiązało się ze znaczącym wzrostem odporności na kruche pękanie uzyskiwanych kompozytów.

W próbkach o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej prawdopodobieństwo napotkania przez pęknięcie cząstki metalicznej jest małe. Szczególnie w przypadku próbek referencyjnych oraz próbek z chromem, w których mikrostruktura charakteryzowała się obecnością dużych cząstek metalicznych kontakt między propagującym pęknięciem, a cząstkami metalicznymi może być uzależniony od jego umiejscowienia w mikrostrukturze. Z kolei w próbkach o 10% obj. zawartości fazy metalicznej prawdopodobieństwo kontaktu z cząstkami metalicznymi propagującego pęknięcia wzrasta. Jednak biorąc pod uwagę słabą adhezję między fazą metaliczną, a ceramiczną osnową jedynym zaobserwowanym w próbkach mechanizmem jest odchylenie drogi pęknięcia. Pęknięcia propagując wybierały drogę o najniższej energii znajdującą się na granicy między komponentami. Cząstki metaliczne nie są w stanie zatrzymać

pękania materiału całkowicie, wydłużają jedynie drogę propagowania pęknięcia i dzięki temu czas od momentu inicjacji pęknięcia do zniszczenia próbki.

Zastosowana metoda określania odporności materiału na kruche pękanie przy pomocy pęknięć odchodzących od naroży wgłębnika jest powszechnie stosowana w próbkach ceramicznych oraz kompozytach na osnowie ceramicznej [138–140]. Ta grupa metod umożliwia analizę odporności na pękanie bezpośrednio na wytworzonych próbkach, bez konieczności przygotowywania dodatkowych kształtek o zadanej geometrii, co w przypadku materiałów ceramicznych, ze względu na ich właściwości jest skomplikowane. Biorąc pod uwagę niejednorodność rozmieszczenia fazy metalicznej w kompozytach ceramika-metal, może prowadzić do uzyskiwania rezultatów obarczonych dużym błędem [138]. Należy jednak pamiętać, że również wartości uzyskiwane przy pomocy metody wgłębnikowej uzależnione są od wielu czynników, w tym od wyboru równania służącego do wyznaczenia współczynnika krytycznej intensywności naprężeń.

3.3.4.9. Wytrzymałość na ściskanie

Na Rys. 89. zestawiono wyniki pomiarów właściwości wytrzymałościowych próbek kompozytowych z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej w warunkach monotonicznego ściskania. Wyniki zostały przedstawione w formie wykresów obciążenia w funkcji przemieszczenia stempla dla próbek z poszczególnych układów wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz metodą spiekania impulsowo - plazmowego wraz z wyznaczonymi na ich podstawie wartościami wytrzymałości na ściskanie.

Dla próbek wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego (Rys. 89. a-c) po spiekaniu swobodnym w temperaturze 1400°C najwyższą wytrzymałością charakteryzowała się próbka z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$. Wartość wytrzymałości w jej przypadku była równa 90,56 MPa. Wyznaczona wartość odporności na ściskanie dla próbki referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ było nieco niższa i wyniosła 63,42 MPa. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dodatek chromu nie wpłynął pozytywnie na odporność kompozytu na ściskanie. Badania wykazały, że wytrzymałość zmierzona dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ była równa 29,76 MPa, co stanowiło wartość najniższą spośród próbek o 2,5% zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie.

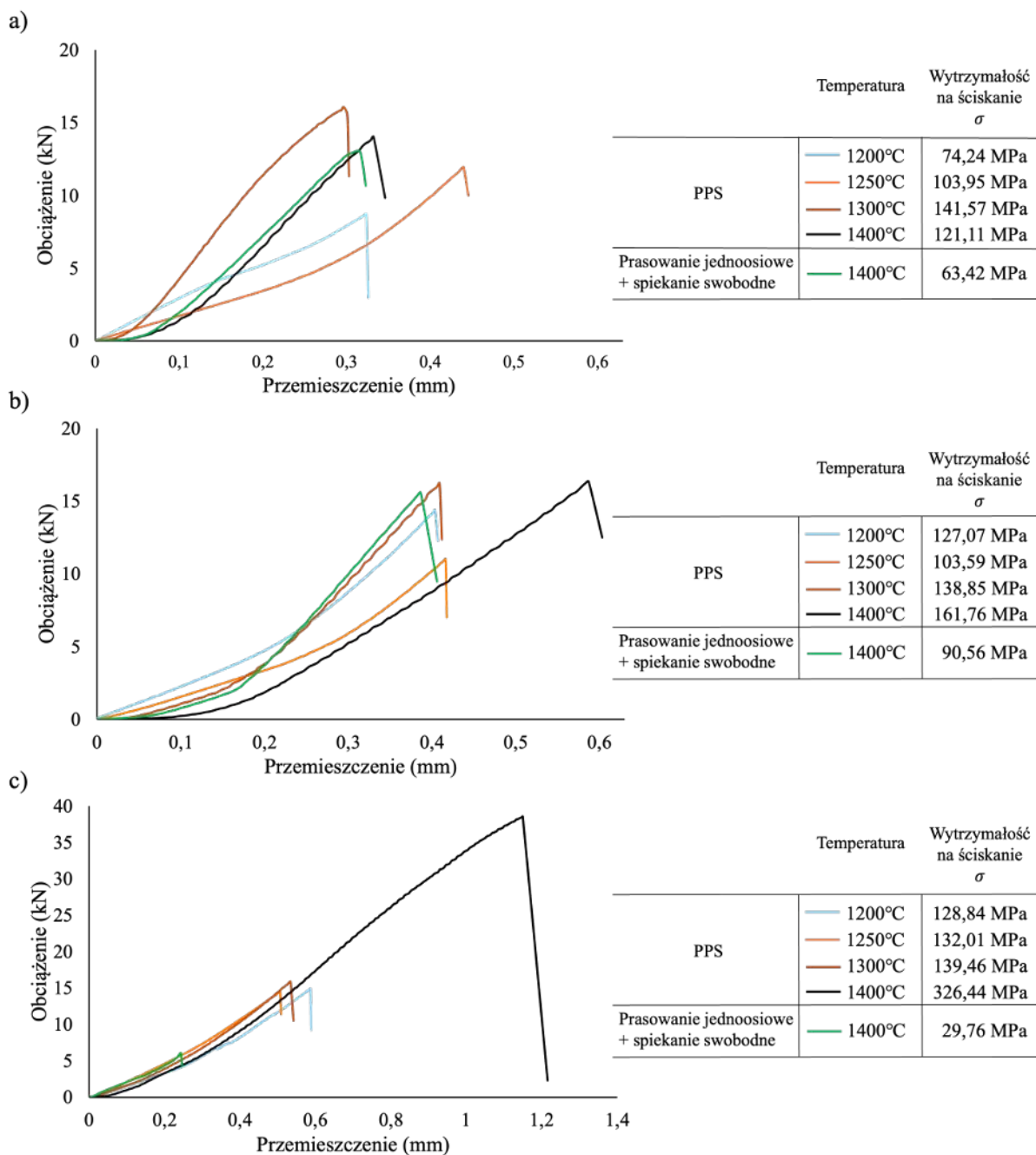
Analizując wyniki odporności na ściskanie próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonych metodą PPS (Rys. 89.a) zaobserwowano korelację między wartością wytrzymałości na ściskanie, a temperaturą procesu. Wytrzymałość ściskanej próbki, rosła wraz ze wzrostem temperatury spiekania. I tak wartości σ uzyskane dla próbek z tego układu wytworzonych w 1200°C i 1250°C wyniosły odpowiednio 74,24 MPa i 103,95 MPa. Najwyższą wytrzymałością na ściskanie charakteryzowała się próbka formowana w temperaturze 1300°C , dla której wytrzymałość na ściskanie wyniosła 141,57 MPa. Wartość tego parametru uzyskana dla próbki wykonanej w najwyższej temperaturze (1400°C) była nieco niższa i wyniosła 121,11 MPa.

Obecność niklu w fazie metalicznej, podobnie jak chromu, w przypadku próbek wytwarzanych metodą PPS miała pozytywny wpływ na wytrzymałość materiału na działanie naprężeń ściskających. W próbkach z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ (Rys. 89.b.) wartość wytrzymałości na ściskanie dla próbki formowanej w temperaturze 1200°C wyniosła 127,07 MPa. Najniższą odpornością na działanie monotonicznego obciążenia charakteryzowała się próbka wytworzona w temperaturze 1250°C , której wytrzymałość na ściskanie była równa 103,59 MPa. Była to wartość zbliżona do tej uzyskanej dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonej w tej samej temperaturze.

Dla kształtki wytworzonej w temperaturze 1300°C wytrzymałość wyniosła 138,85 MPa. Najwyższą wytrzymałością na ściskanie spośród próbek w tej serii charakteryzowała się kształtka formowana w temperaturze 1400°C z wartością równą 161,76 MPa.

W przypadku próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ (Rys. 89.c.) wartości wytrzymałości na ściskanie były skorelowane z temperaturą procesu. Wytrzymałość na ściskanie kompozytów w tej serii rosła wraz ze wzrostem temperatury spiekania. W przypadku kształtki spiekanej w temperaturze 1200°C była najniższa i wyniosła 128,84 MPa. Próbkę wytworzoną w temperaturze 1250°C charakteryzowała wytrzymałość równa 132,01 MPa. Dla kształtki formowanej w temperaturze 1300°C wartość tego parametru wyniosła 139,46 MPa. Najwyższa wytrzymałość na ściskanie charakteryzowała próbkę spieczoną w temperaturze 1400°C. Zaobserwowano w jej przypadku znaczący wzrost odporności na działanie monotonicznego obciążenia, a wyznaczona dla niej wytrzymałość wyniosła 326,44 MPa.

Analizując uzyskane wartości można zauważyć, że próbki wytworzone metodą PPS, niezależnie od układu, charakteryzowały się większą odpornością na działanie monotonicznego obciążenia niż miało to miejsce w przypadku próbek prasowanych jednoosiowo i spieczonych swobodnie w temperaturze 1400°C. Największa różnica dotyczyła spieków z dodatkiem chromu w fazie metalicznej. Bardzo niska odporność na ściskanie w próbce $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonej metodą prasowania jednoosiowego może być efektem obserwowanych w jej mikrostrukturze licznych defektów obecnych w sąsiedztwie cząstek metalicznych.

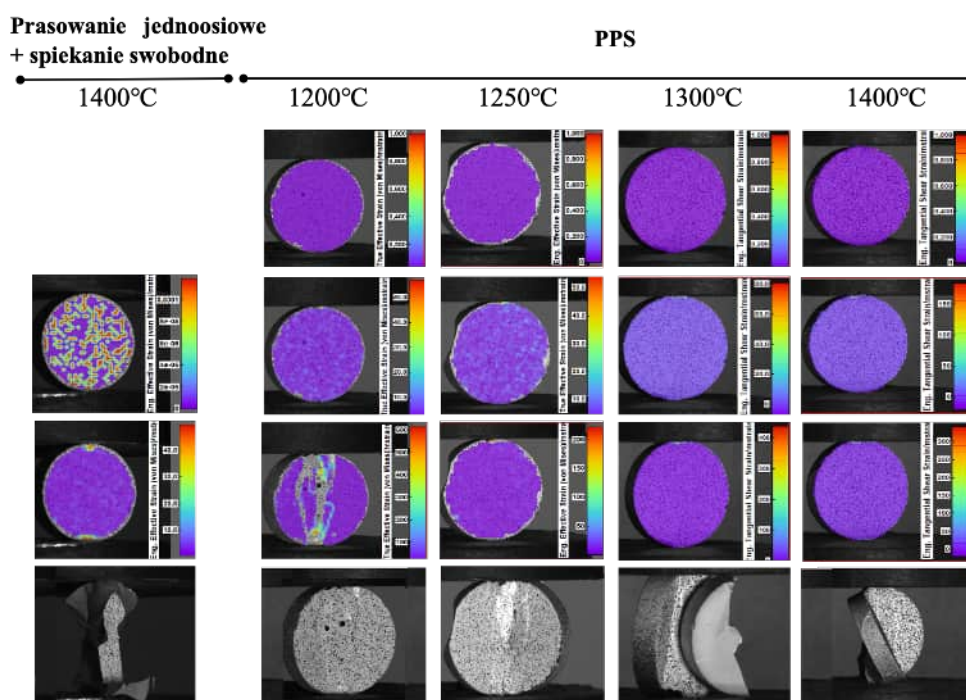


Rys. 89. Wykres obciążenia w funkcji przemieszczenia stempla oraz odporność na ściskanie próbek kompozytowych o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej z układów: a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ i c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C oraz metodą PPS

Rozkład odkształceń w czasie przebiegu procesu obciążania dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% zawartości fazy metalicznej przedstawiono na Rys. 90. W spieku wytworzonym przy pomocy konwencjonalnego spiekania w 1400°C działanie monotonicznego obciążenia uwydatniło miejsca koncentracji odkształceń. Lokalizowały się one w punktach styku kształtki ze stemplami, czyli w obszarze występowania największych nacisków jednostkowych. Materiał

charakteryzował się niewielką podatnością na odkształcenia, pęknięcie nastąpiło w jego przypadku po obu stronach osi pionowej.

Wśród próbek wykonanych metodą PPS kształtka spieczona w temperaturze 1200°C charakteryzowała się bardzo niską wytrzymałością i niewielkim zakresem sprężystości. Pękała wielomiejscowo wzdłuż kierunku działania obciążenia. Charakteryzowała się równomierną, ale kruchą strukturą. Próbką wykonana w temperaturze 1250°C również była krucha. Podczas działania monotonicznego obciążenia powstawały w niej liczne spękania wzdłuż osi pionowej. Materiał spieku charakteryzował się niską spoistością, co sprawiało, że nie nadawał się do przenoszenia obciążeń ściskających. Kształtka spieczone w wyższych temperaturach (1300°C, 1400°C) miały jednolity, spójny charakter. Charakteryzowały się przy tym dużą kruchością i nie ulegały odkształceniom. W przypadku obu spieków zniszczenie następowało dynamicznie, a między stemplami pozostawał rdzeń zlokalizowany wzdłuż osi pionowej, który był w stanie dalej przenosić obciążenie.

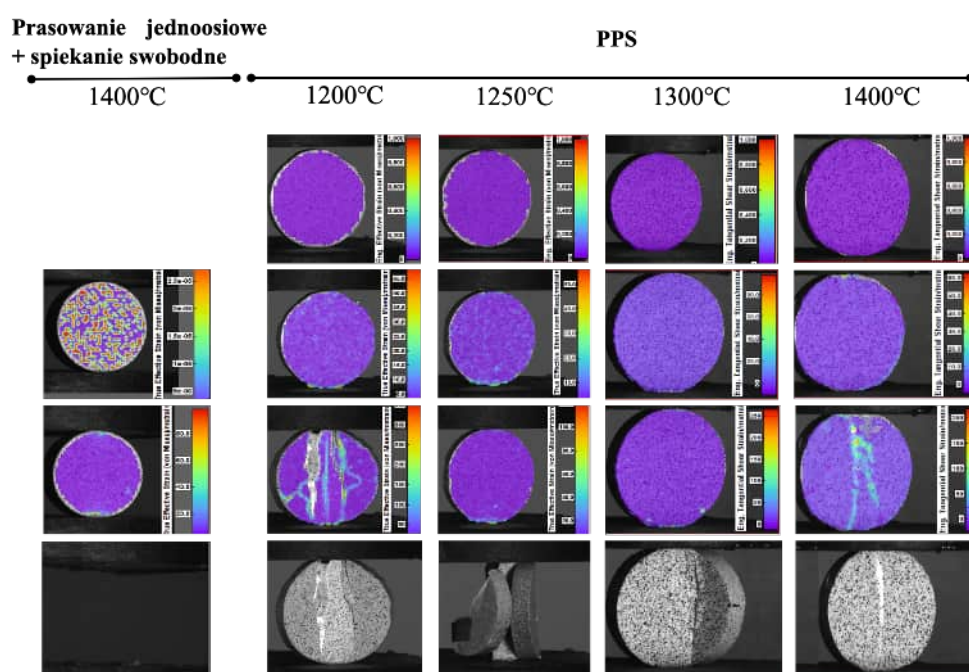


Rys. 90. Rozkład odkształceń w czasie obciążania próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C oraz metodą PPS w temperaturach: 1200°C, 1250°C, 1300°C i 1400°C

Rys. 91. prezentuje przebieg procesu obciążania w próbkach z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodami konwencjonalnymi (prasowanie jednoosiowe ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C) oraz metodą PPS.

W próbce z tego układu wytworzonej przy pomocy konwencjonalnego spiekania zaobserwowano pojawienie się podczas działania na nią monotonicznego obciążenia miejscowych odkształceń w miejscach styku próbki z płytami mocującymi, podobnie jak to miało miejsce w wytworzonej analogicznie próbce z miedzią. Pęknięcie miało charakter dynamiczny, co świadczy o dużej twardości, ale również kruchości badanego materiału.

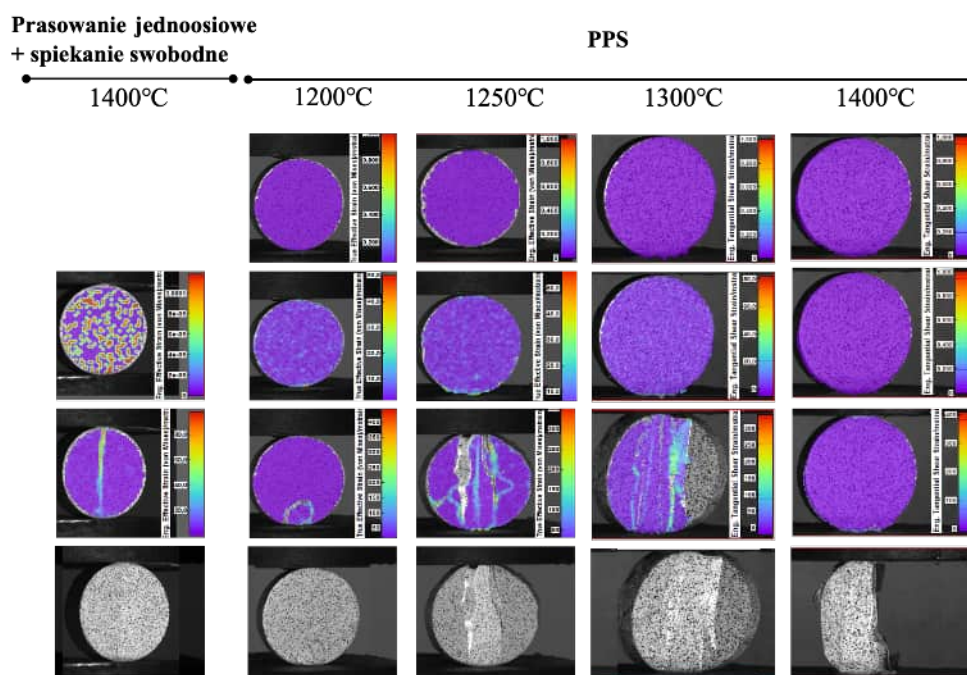
Natomiast w próbkach wykonanych metodą PPS kształtka spieczona w temperaturze 1200°C charakteryzowała się dużą kruchością. Pęknięcie miało w jej przypadku charakter wielomiejscowy z licznymi spękaniami lokalizującymi się wzdłuż osi pionowej próbki. W materiale pozostawał rdzeń, który nie ulegał zniszczeniu. Próbkę wykonaną metodą PPS w 1250°C charakteryzowała nieco większa plastyczność niż miało to miejsce w przypadku niższej temperatury procesu. Mimo to uległa ona jednak licznym spękanom wzdłuż osi pionowej próbki. Pęknięcia te charakteryzował brak jednorodnego przebiegu. Spiek formowany w 1300°C nie wykazywał oznak zniszczenia w trakcie obciążania po czym pękał dynamicznie. Pęknięcia propagowały wzdłuż pionowej osi próbki. Z kolei kształtka spieczona w 1400°C, choć także nie wykazała obecności zauważalnych defektów podczas obciążania, pękała stopniowo, zgodnie z przebiegiem linii widocznych na rozkładzie odkształceń jako jaśniejsze obszary.



Rys. 91. Rozkład odkształceń w czasie obciążania próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C oraz metodą PPS w temperaturach: 1200°C, 1250°C, 1300°C i 1400°C

Wyniki obserwacji przebiegu obciążenia próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej zestawiono na Rys. 92. W przypadku próbki spieczonej swobodnie w temperaturze 1400°C obserwacje wykazały, że próbkę charakteryzowała duża kruchość i jednocześnie mała spoistość materiału. Pęknięcie nastąpiło wzdłuż osi pionowej, przenoszącej największe jednostkowe obciążenia, bez wcześniejszych oznak uszkodzeń.

Analizując przebieg obciążania dla próbek wykonanych metodą PPS zaobserwowano, że w przypadku kształtki wykonanej w temperaturze 1200°C źródło pęknięcia pojawiało się w dolnej części spieku, w okolicy punktu styku z płytą przenoszącą obciążenie. Widoczne pole odkształceń o kolistym kształcie świadczy o zwiększonej plastyczności materiału w tym obszarze. Dzięki temu obszar próbki sąsiadujący z punktem styku może przejąć część działających na próbkę w tym miejscu nacisków jednostkowych bez degradacji całej kształtki. Spiek formowany w temperaturze 1250°C charakteryzował się równomierną strukturą. Nie wykazywał obecności defektów podczas obciążania mogących wpływać na proces pęknięcia. Pęknięcie nastąpiło w próbce po obu stronach osi pionowej, zgodnie z kierunkiem obciążania. Między płytami mocującymi pozostawał rdzeń, który nie uległ zniszczeniu podczas badania. Kształtka spieczona w 1300°C również nie wykazywała obecności defektów w trakcie procesu monotonicznego obciążania. Pęknięcie nastąpiło w jej przypadku wielomiejscowo. Pęknięcia lokalizowały się wzdłuż osi pionowej próbki. Z kolei kształtka wykonana w 1400°C pękała dynamicznie w wyniku działania monotonicznego obciążenia. Między stemplami po pęknięciu pozostał rdzeń, który dalej przenosił obciążenia na poziomie 5kN.



Rys. 92. Rozkład odkształceń w czasie obciążania próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C oraz metodą PPS w temperaturach: 1200°C , 1250°C , 1300°C i 1400°C

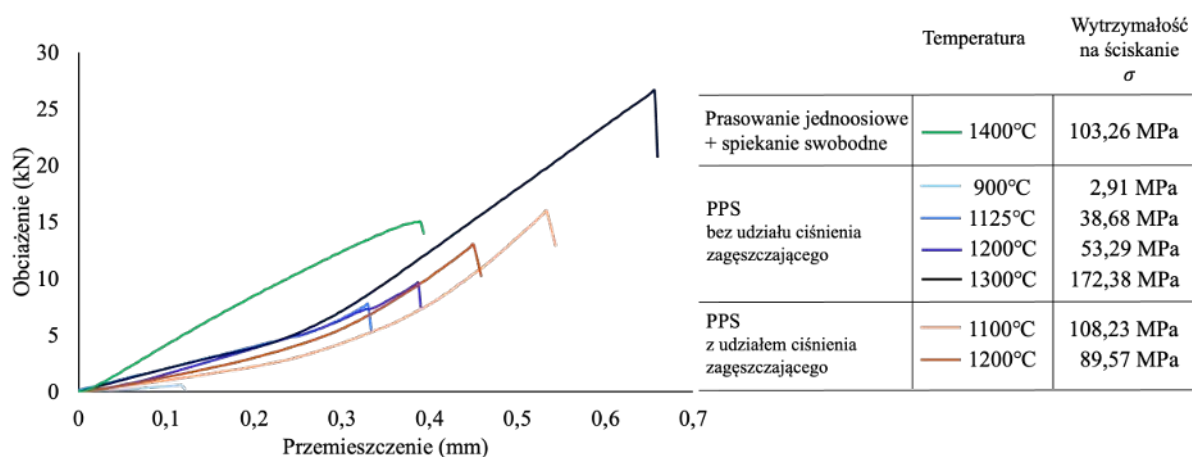
Na Rys. 93. przedstawiono wyniki analizy wytrzymałości na ściskanie dla próbek referencyjnych z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej. Próbki wytworzone były metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C oraz metodą PPS bez udziału dodatkowego ciśnienia zagęszczającego oraz z jego obecnością w czasie procesu formowania.

Analizując wyniki wytrzymałości próbek z miedzią na działanie monotonicznego obciążenia stwierdzono, że uzyskiwane wartości są powiązane zarówno z wyborem metody formowania, jak i parametrami procesu. W przypadku próbki prasowanej i spieczonej swobodnie odporność na ściskanie wyniosła 103,36 MPa. Była to wartość wyższa niż w przypadku analogicznej próbki referencyjnej o mniejszej zawartości fazy metalicznej.

W próbkach wytworzonych metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego w trakcie procesu zaobserwowano korelację między temperaturą spiekania, a wytrzymałością na ściskanie uzyskiwaną przez badane kształtki. Próbka formowana w temperaturze 900°C odznaczała się najniższą wytrzymałością. Wynika to z faktu, iż temperatura, zastosowana w procesie jej formowania nie umożliwiła zagęszczenia kompozytu. Wytrzymałość dla tej próbki wyniosła zaledwie 2,91 MPa. Następnie wraz ze wzrostem temperatury procesu obserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie dla każdej z wytworzonych próbek. Wartości uzyskane dla kształtek wytworzonych w temperaturach 1125°C i 1200°C były równe

odpowiednio 38,68 MPa i 53,29 MPa. Najwyższą wytrzymałością na ściskanie charakteryzowała się próbka spieczona w temperaturze 1300°C dla której wartość parametru wyniosła 172,38 MPa.

Zastosowanie ciśnienia zagęszczającego w trakcie procesu PPS widocznie poprawiało odporność materiału na ściskanie. Wyznaczone wartości wytrzymałości zarówno dla próbki spieczonej w temperaturze 1100°C, jak i tej wytworzonej w temperaturze 1200°C były wyższe niż w przypadku kształtek formowanych tylko w obecności ciśnienia wstępnego (bez udziału ciśnienia zagęszczającego) w podobnych temperaturach. W tym wypadku zaobserwowano jednak odwrotną zależność między wytrzymałością na ściskanie, a temperaturą spiekania. Wraz ze wzrostem temperatury procesu malała wytrzymałość kompozytu. Dla próbki wytworzonej w temperaturze 1100°C była równa 108,23 MPa, natomiast w przypadku kształtki spieczonej w temperaturze 1200°C zmniejszyła się do 89,57 MPa. Obserwowana zależność prawdopodobnie związana jest z wypływaniem miedzi poza obręb próbki w efekcie działania na nią ciśnienia i wyższej temperatury w czasie formowania.

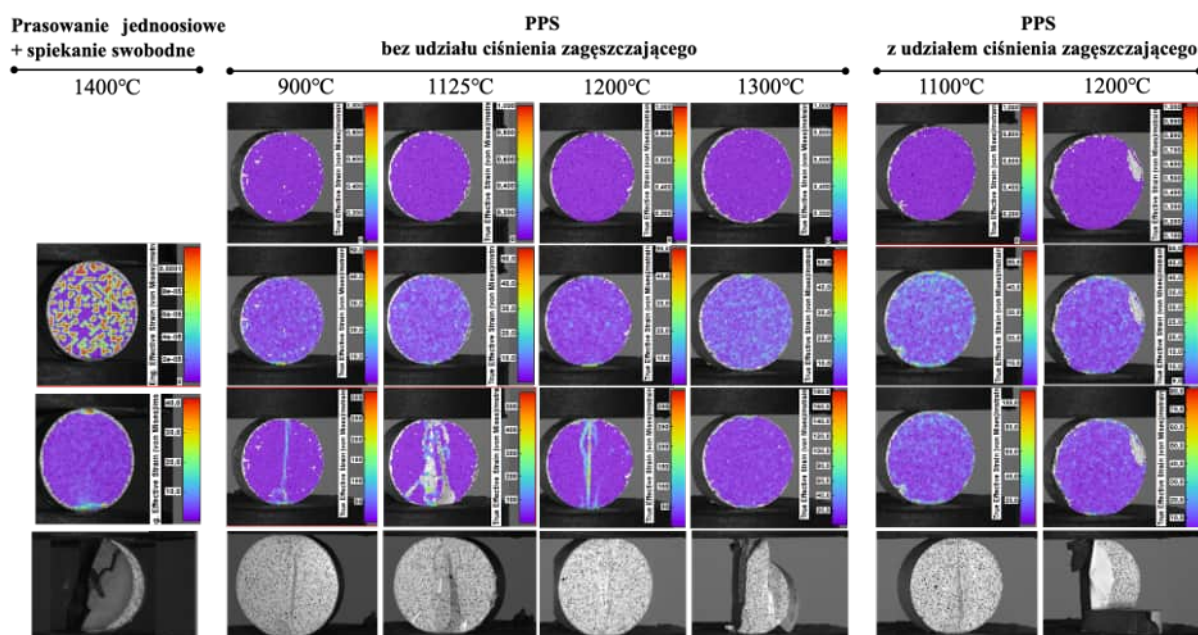


Rys. 93. Wykres obciążenia w funkcji przemieszczenia stempla oraz odporność na ściskanie próbek kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz metodą PPS

Analiza widocznych na Rys. 94. rozkładów odkształcenia w trakcie procesu obciążania próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej pozwoliła stwierdzić, że w przypadku próbki formowanej metodą prasowania jednoosiowego i spieczonej swobodnie w temperaturze 1400°C odkształcenie, powstające w wyniku działania na materiał monotonicznego obciążenia, lokalizowało się w miejscach styku kształtki z płytami mocującymi. Próbka pękała dynamicznie wzdłuż osi pionowej wyznaczającej kierunek działania obciążenia.

Z kolei próbki wytworzone metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego w temperaturach 900°C i 1125°C charakteryzowały się strukturą, która nie wykazywała zdolności do przenoszenia obciążenia. Kształtka spieczona w temperaturze 900°C była bardzo krucha. Jej pęknięcie rozpoczęło się od odkształcenia w dolnej strefie w miejscu styku próbki z płytą mocującą. Powstałe w wyniku działania monotonicznego obciążenia źródło pęknięcia w formie zaokrąglenia propagowało następnie wzdłuż osi pionowej próbki. Z kolei w kształtce formowanej w temperaturze 1125°C podczas obciążania zaobserwowano powstanie licznych pęknięć usytuowanych wzdłuż jej osi pionowej. Świadczy to o niskiej spoistości badanego kompozytu. W kompozycie spieczonym w temperaturze 1200°C obserwacje przebiegu obciążenia ujawniły pojawienie się pęknięć w kilku miejscach wzdłuż pionowej osi symetrii. Może to wskazywać na brak silnych wiązań między cząstkami w spieczonym materiale. Analiza wyników uzyskanych dla kształtki spieczonej w temperaturze 1300°C wykazała jednorodny charakter odkształceń w materiale podczas obciążania. Pęknięcia lokalizowały się wzdłuż osi pionowej, podobnie jak w próbkach formowanych w niższych temperaturach. Mimo obecności pęknięć w próbce zachował się rdzeń, który nie uległ całkowitemu zniszczeniu. Struktura materiału charakteryzowała się dużą spoistością i równomiernie przenosiła obciążenia, co wpływało na jej wysoką wytrzymałość.

Kształtki wytworzone metodą PPS z udziałem ciśnienia zagęszczającego w temperaturach 1100°C i 1200°C charakteryzowały się zbliżonym przebiegiem procesu obciążania. W obu próbkach pęknięcie lokalizowało się na środku próbki, wzdłuż jej osi pionowej, zgodnie z kierunkiem działania obciążenia. Jednak mimo powstałych pęknięć próbki nie uległy defragmentacji. Świadczy to o ich zwiększonej w stosunku do kompozytów wytwarzanych bez udziału ciśnienia zagęszczającego, plastyczności. Prawdopodobnie ma to związek z zaobserwowanymi w ich mikrostrukturze licznymi obszarami rozproszonej fazy metalicznej Cu, która wypełniając przestrzeń między cząstkami ceramicznej osnowy w czasie spiekania poprawiała również lokalnie plastyczność kompozytu.



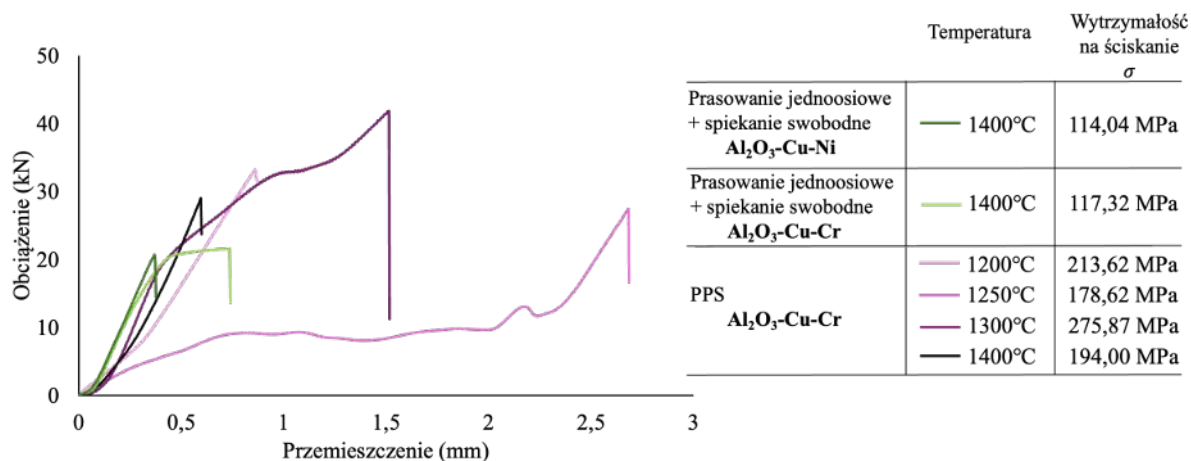
Rys. 94. Rozkład odkształceń w czasie obciążania próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C oraz metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego i z udziałem ciśnienia zagęszczającego

Rys. 95. przedstawia krzywe obciążenia oraz wyznaczone wartości wytrzymałości na ściskanie dla wszystkich wytworzonych próbek z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej. Wyniki dla próbki z niklem dotyczą tylko próbki prasowanej jednoosiowo i spieczonej swobodnie w temperaturze 1400°C , natomiast w przypadku próbek z chromem zarówno próbki prasowanej, jak i próbek wytworzonych metodą PPS.

Analizując wyniki dla próbek prasowanych i spieczonych swobodnie można zauważyć, że dodatek drugiego komponentu metalicznego do fazy metalicznej miał pozytywny wpływ na wytrzymałość kompozytu na działanie monotonicznego obciążenia. Próbki zarówno z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$, jak i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wykazywały większą wytrzymałość na ściskanie niż miało to miejsce w przypadku próbki referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonej tą samą metodą. Wartość wytrzymałości dla kompozytu z niklem była równa 114,04 MPa, natomiast dla kompozytu z chromem wyniosła 117,32 MPa.

W próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą spiekania impulsowo - plazmowego nie zaobserwowano wyraźnej zależności między obserwowaną wytrzymałością na ściskanie, a temperaturą procesu spiekania. Wytrzymałość dla kształtki formowanej w temperaturze 1200°C wyniosła 213,62 MPa. Najniższą odporność na ściskanie wykazywała próbka wytworzona w temperaturze 1250°C , dla której wartość wytrzymałości wyniosła 178,62 MPa. Najwyższą odpornością na ściskanie charakteryzowała

się natomiast próbka spieczona w temperaturze 1300°C z wartością równą 275,87 MPa. Wytrzymałość na ściskanie dla próbki formowanej w temperaturze 1400°C była równa 194,00 MPa. Warto zauważyć, że w przypadku próbek charakteryzujących się skrajną wytrzymałością na ściskanie (minimalną i maksymalną) przebieg krzywych obciążenia w funkcji przemieszczenia stempla miał nieregularny charakter. Najprawdopodobniej jest to spowodowane nierównomiernym rozmieszczeniem fazy metalicznej w ceramicznej osnowie oraz obecnością w obserwowanych próbkach obszarów o dużej koncentracji fazy metalicznej, zarówno w postaci litych cząstek chromu, jak i otaczającej je miedzi w formie rozproszonych obszarów. Obecność tego typu skupisk fazy metalicznej może prowadzić do lokalnych zmian właściwości mechanicznych materiału. Te z kolei mogą przyczyniać się zarówno do obserwowanych nieregularności w przebiegu obciążenia, jak i obniżenia wytrzymałości materiału na ściskanie.

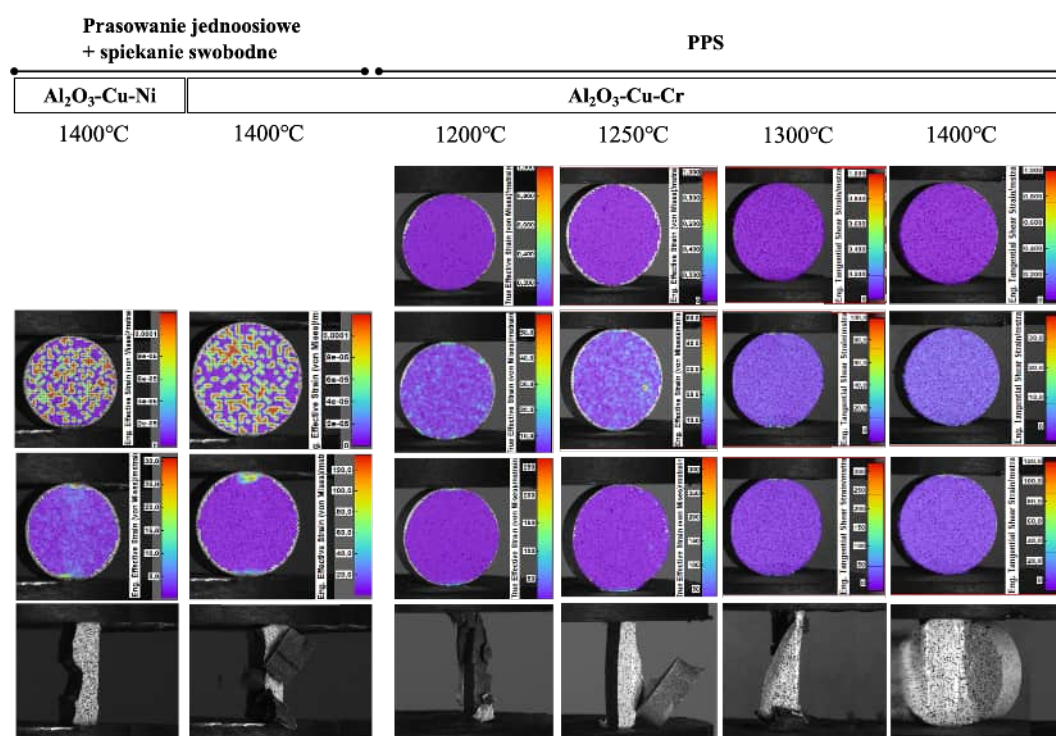


Rys. 95. Wykres obciążenia w funkcji przemieszczenia stempla oraz odporność na ściskanie próbek kompozytowych o 10% obj. zawartości fazy metalicznej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym i PPS

Na Rys. 96. przedstawiono przebieg obciążenia próbek z układów trójskładnikowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie w 1400°C oraz próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą PPS. Obserwacje przeprowadzone dla kształtek spieczonych swobodnie pozwoliły zauważyć, że zarówno w spieku z niklem, jak i z chromem odkształcenia lokalizowały się w miejscu kontaktu próbki z płytami mocującymi przenoszącymi monotoniczne obciążenie, wzdłuż osi pionowej. Był to obszar, w którym na próbkę działały największe obciążenia jednostkowe. Zaobserwowane w obu próbkach pola odkształceń świadczą o zdolności materiału do

przenoszenia odkształceń na większą powierzchnię. W obu kształtkach po pęknięciu pozostał rdzeń, który nie uległ zniszczeniu.

Analizując wyniki otrzymane dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą PPS można zauważyć, że kształtka spieczona w temperaturze 1200°C charakteryzowała się dużą spoistością i trwałością. Mimo pęknięcia pozostał w niej rdzeń zdolny do dalszego przenoszenia obciążeń. Spiek wykonany w temperaturze 1250°C charakteryzował się dużą podatnością na odkształcenie. Dotyczyło ono jednak tylko obszarów blisko krawędzi próbki. Próbka charakteryzowała się wysoką spoistością, co pozwoliła na przeniesienie przez spiek dużych obciążeń. Podobnie jak w kształtce spieczonej w niższej temperaturze po pęknięciu nadal pozostawał w materiale rdzeń, zdolny do dalszego przenoszenia odpowiednio mniejszych obciążeń. W kształtkach spieczonych w wyższych temperaturach (1300°C , 1400°C) nie wykryto obecności defektów podczas obciążania, ulegały równomiernemu odkształceniu podczas obciążania. Pęknięcie w obu próbkach miało dynamiczny charakter.



Rys. 96. Rozkład odkształceń w czasie obciążania próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C oraz próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS w temperaturach: 1200°C , 1250°C , 1300°C i 1400°C

Analiza wyników uzyskanych dla kształtek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie w temperaturze 1400°C wykazała wpływ dodatku drugiego

komponentu metalicznego na wytrzymałość kompozytu na ściskanie. W przypadku zastosowania niklu jako drugiego komponentu metalicznego kompozyt wykazywał wyższą wytrzymałość niż próbka $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Z kolei dodatek chromu wpływał niekorzystnie na wartość tego parametru uzyskiwaną przez kompozyt podczas pomiarów. Wytrzymałość na ściskanie dla próbki z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ była znacząco niższa niż w przypadku analogicznych kształtek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$. Biorąc pod uwagę, że próbki ze wszystkich analizowanych układów charakteryzowały się zbliżoną gęstością względną oraz twardością, tak duża rozbieżność w uzyskiwanych wartościach najprawdopodobniej była efektem różnic w mikrostrukturze tych próbek. Kształtka z $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$, w przeciwieństwie do próbek z pozostałych analizowanych układów, charakteryzowała się obecnością licznych ubytków w mikrostrukturze. Świadczy to o słabej adhezji między ceramiczną osnową Al_2O_3 i cząstkami metalicznymi. Ponadto cząstki metaliczne w jej osnowie miały charakter izolowany i były rozlokowane w sposób nieregularny.

Pozytywny wpływ dodatku drugiego komponentu w fazie metalicznej na wytrzymałość kompozytu na ściskanie zaobserwowano dla próbek o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS. Zarówno próbki trójskładnikowe z niklem, jak i z chromem charakteryzowały się wyższymi wartościami wytrzymałości na ściskanie niż miało to miejsce w przypadku próbki referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Wpływ na uzyskiwane wartości miała również zastosowana metoda formowania. Wytrzymałość na ściskanie była wyższa w przypadku próbek wytwarzanych metodą PPS zarówno w temperaturze 1400°C , identycznej jak w przypadku próbek spiekanych swobodnie, jak i dla próbek formowanych w temperaturze 1300°C .

W przypadku próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytrzymałość na ściskanie była związana z zagęszczeniem wytworzonych kształtek. Najwyższa wytrzymałość dotyczyła w tym wypadku próbek, charakteryzujących się jednocześnie najwyższą gęstością względną. Dobre zagęszczenie wiązało się z eliminacją porowatości i innych defektów obecnych w spieku, które mogłyby negatywnie wpłynąć na właściwości mechaniczne kompozytu podczas obciążania. Zastosowanie metody PPS do wytworzenia próbek wiązało się z uzyskaniem przez nie porównywalnej wytrzymałości na ściskanie, jak w przypadku próbek prasowanych i spieczonych swobodnie w temperaturze 1400°C , jednakże w niższych temperaturach. Dla spiekania PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego w temperaturze 1300°C , a dla procesu PPS z udziałem ciśnienia zagęszczającego w temperaturze 1100°C , przy porównywalnych wartościach zagęszczenia.

Analiza wyników uzyskanych dla układów trójskładnikowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej pozwoliła zauważyć, że zwiększenie zawartości fazy metalicznej wiązało się z większą odpornością materiału na działanie monotonicznego obciążenia. Wartość wytrzymałości na ściskanie w próbkach prasowanych jednoosiowo i spieczonych swobodnie dla obu układów była wyższa w przypadku wyższej zawartości fazy metalicznej w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla analogicznych próbek o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej. Podobna zależność charakteryzowała również próbki z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzone metodą PPS. Ponadto wytrzymałość na ściskanie próbek z układów trójskładnikowych wytworzonych konwencjonalnie była wyższa od obserwowanej dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ formowanej w identycznych warunkach. Analiza wyników uzyskanych dla kształtek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ formowanych metodą PPS w zbliżonych temperaturach, również potwierdziła pozytywny wpływ dodatku drugiego komponentu metalicznego na wytrzymałość kompozytu na ściskanie.

3.3.4.10. Obserwacje fraktograficzne z analizą obrazu

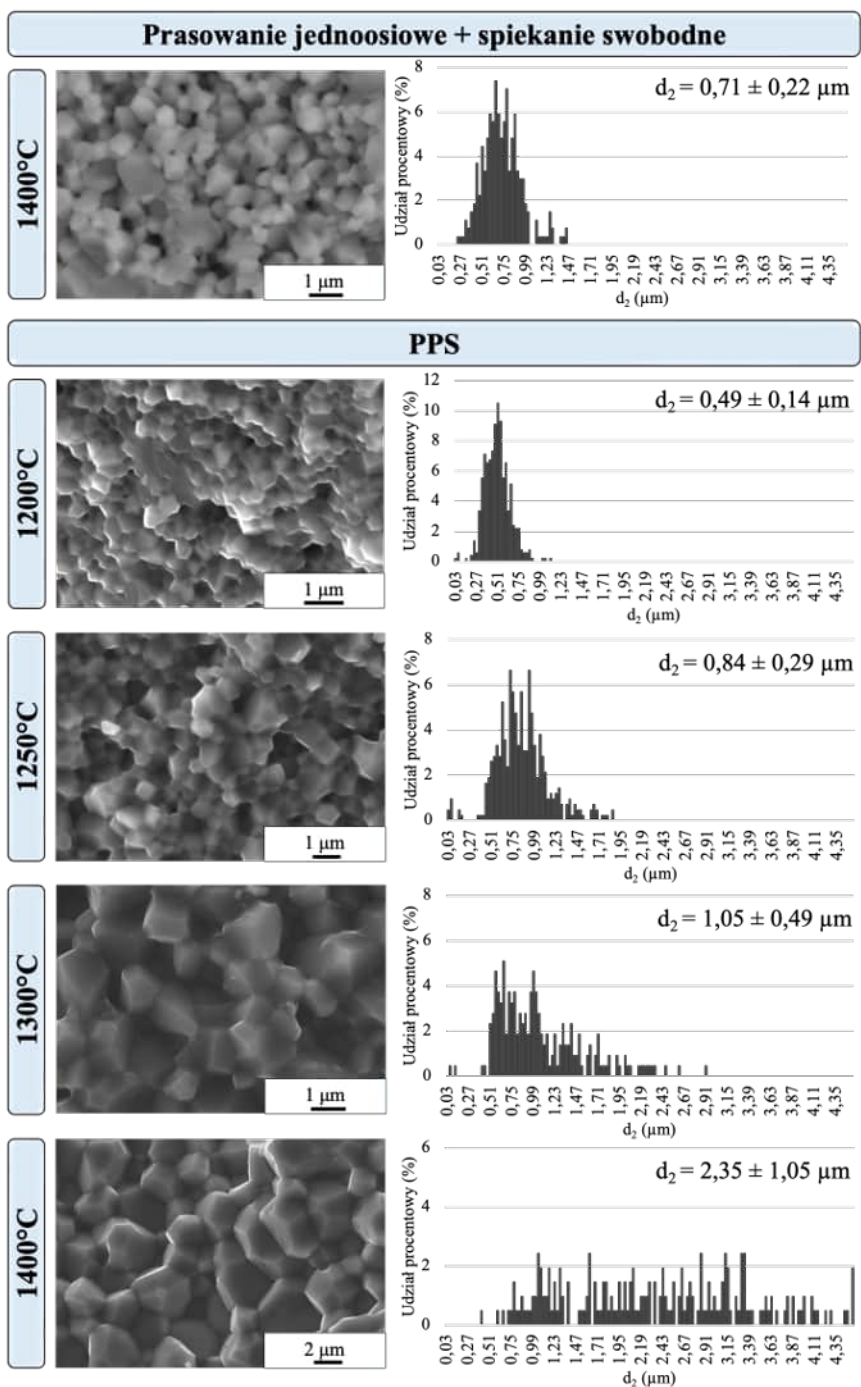
W rozdziale przedstawiono wyniki obserwacji przełomów próbek kompozytowych powstałych po badaniu wytrzymałości na ściskanie wraz z procentowymi rozkładami wielkości cząstek Al_2O_3 . Wielkość cząstek osnowy określona została przy pomocy analizy obrazu wykonanej na zdjęciach SEM przełomów. Niska temperatura topnienia Cu uniemożliwiła przeprowadzenia trawienia termicznego bez ingerencji w mikrostrukturę kompozytu. Z tego względu dokonano manualnej detekcji ziaren Al_2O_3 dla każdej z badanych próbek. Analiza obrazu posłużyła do wyznaczenia wartości średniej średnicy ekwiwalentnej d_2 dla spieków pochodzących z trzech układów: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$. Średnia średnica ekwiwalentna d_2 określa wartość średnicy koła o polu powierzchni odpowiadającym polu powierzchni analizowanej cząstki [113].

Na Rys. 97 – Rys. 99. zestawiono wyniki otrzymane dla kształtek z układów: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1400°C oraz metodą PPS w temperaturach: 1200°C , 1250°C , 1300°C i 1400°C .

Analiza wyników uzyskanych dla próbek referencyjnych z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ (Rys. 97.) wykazała, że wartość średniej średnicy ekwiwalentnej cząstek Al_2O_3 dla kształtki wytworzonej przy pomocy konwencjonalnego spiekania wyniosła $0,71 \pm 0,22 \mu\text{m}$. Obserwacje fraktograficzne ujawniły w tej próbce obecność licznych, dużych porów zlokalizowanych między cząstkami osnowy. Charakter przełomu wskazuje, że próbka pękała intergranularnie z pęknięciem propagującym po granicach ziaren.

W próbkach z tego samego układu wytworzonych metodą PPS przeprowadzona analiza ujawniła zależność między temperaturą spiekania, a wartością średniej średnicy ekwiwalentnej. Wartość d_2 w analizowanych spiekach rosła wraz ze wzrostem temperatury procesu. Najmniejszy rozrost ziarna zaobserwowano w przypadku kształtki wytworzonej w temperaturze 1200°C , dla której wartość d_2 wyniosła $0,49 \pm 0,14 \mu\text{m}$. Dla spieków formowanych w temperaturze 1250°C wartość d_2 była równa $0,84 \pm 0,25 \mu\text{m}$, co stanowiło wartość najbardziej zbliżoną do wyniku uzyskanego w przypadku próbki wytworzonej konwencjonalnie z tego samego układu. Wraz ze wzrostem temperatury procesu cząstki Al_2O_3 ulegały dalszemu rozrostowi. Wartość d_2 dla próbki spieczonej w temperaturze 1300°C była równa $1,05 \pm 0,49 \mu\text{m}$, natomiast w przypadku kształtki spieczonej w temperaturze 1400°C osiągnęła wartość $2,35 \pm 1,05 \mu\text{m}$. Analizując rezultaty uzyskane dla tego układu można zauważyć, że próbka o maksymalnej wartości d_2 charakteryzowała się prawie pięciokrotnie

większym rozmiarem cząstek osnowy Al_2O_3 w porównaniu z kształtką o najmniejszej średniej wartości d_2 . Ponadto wraz ze wzrostem temperatury, oprócz wspomnianego rozrostu ziarna osnowy, w wytworzonych kompozytach obserwowano także rosnące zróżnicowanie cząstek ceramicznych pod względem wielkości. Obserwacje przełamów przeprowadzone dla tych próbek ujawniły w nich obecność znacznie mniejszych porów na granicach ziaren, niż miało to miejsce w kształtce wytworzonej konwencjonalnie. Ilość porów zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury i postępującym rozrostem ziarna osnowy. Podobnie jak w próbce spiekanej swobodnie propagujące pęknięcia miały charakter intergranularny.

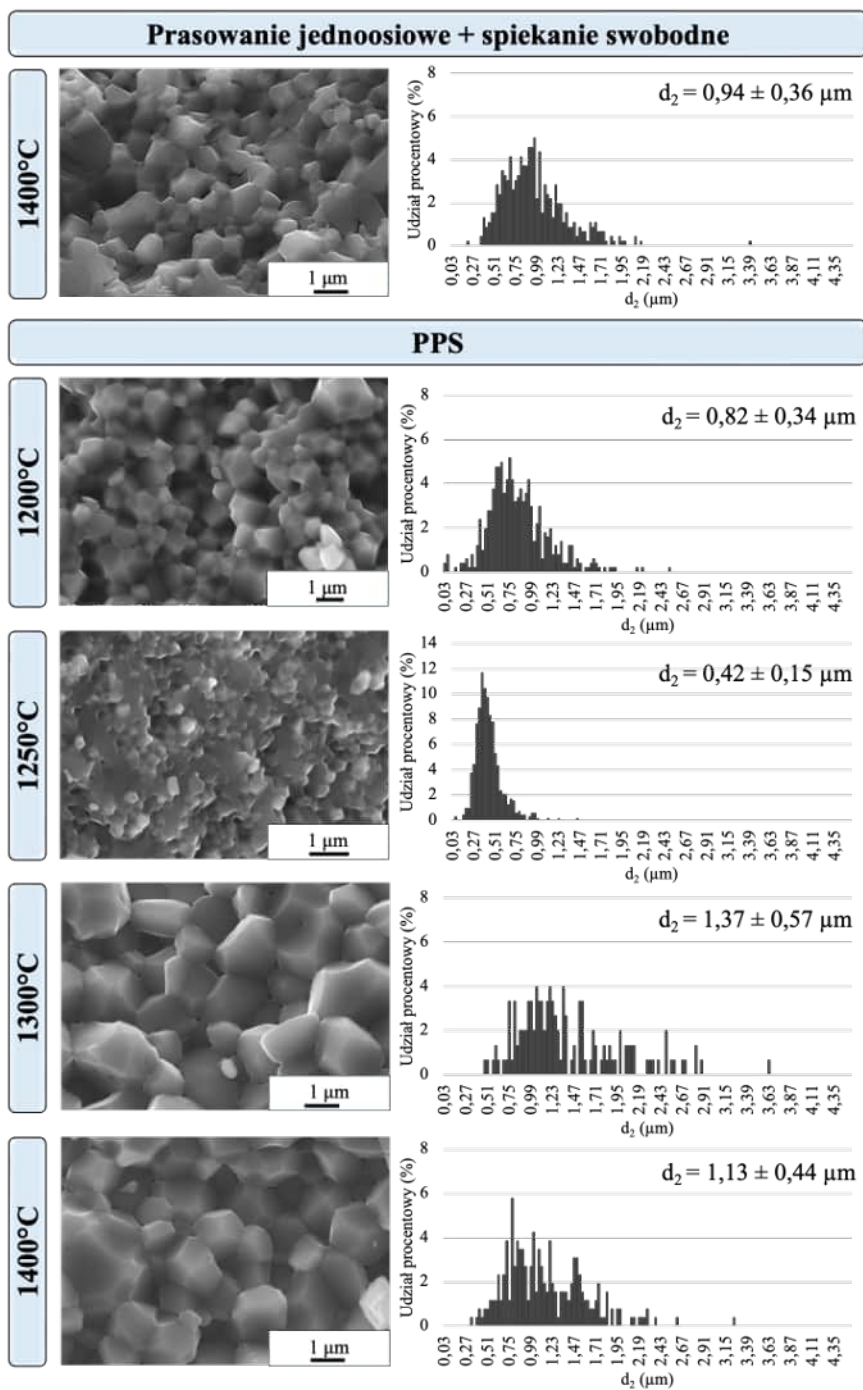


Rys. 97. Obserwacje przełomów oraz rozkład wielkości cząstek Al_2O_3 w próbkach z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej

Dodatek niklu w fazie metalicznej (Rys. 98.) w przypadku próbki wytworzonej konwencjonalnie przy pomocy prasowania jednoosiowego i spiekania swobodnego przyczyniał się do nieznacznie większego rozrostu osnowy, niż miało to miejsce w analogicznej próbce referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Wartość średniej średnicy ekwiwalentnej dla tego kompozytu była równa $0,94 \pm 0,36 \mu\text{m}$. Przeprowadzone dla tej kształtki obserwacje przełomu wykazały,

podobnie jak w próbce z miedzią wytworzonej tą samą metodą, obecność porów zlokalizowanych na granicach ziaren, było ich jednak znacznie mniej.

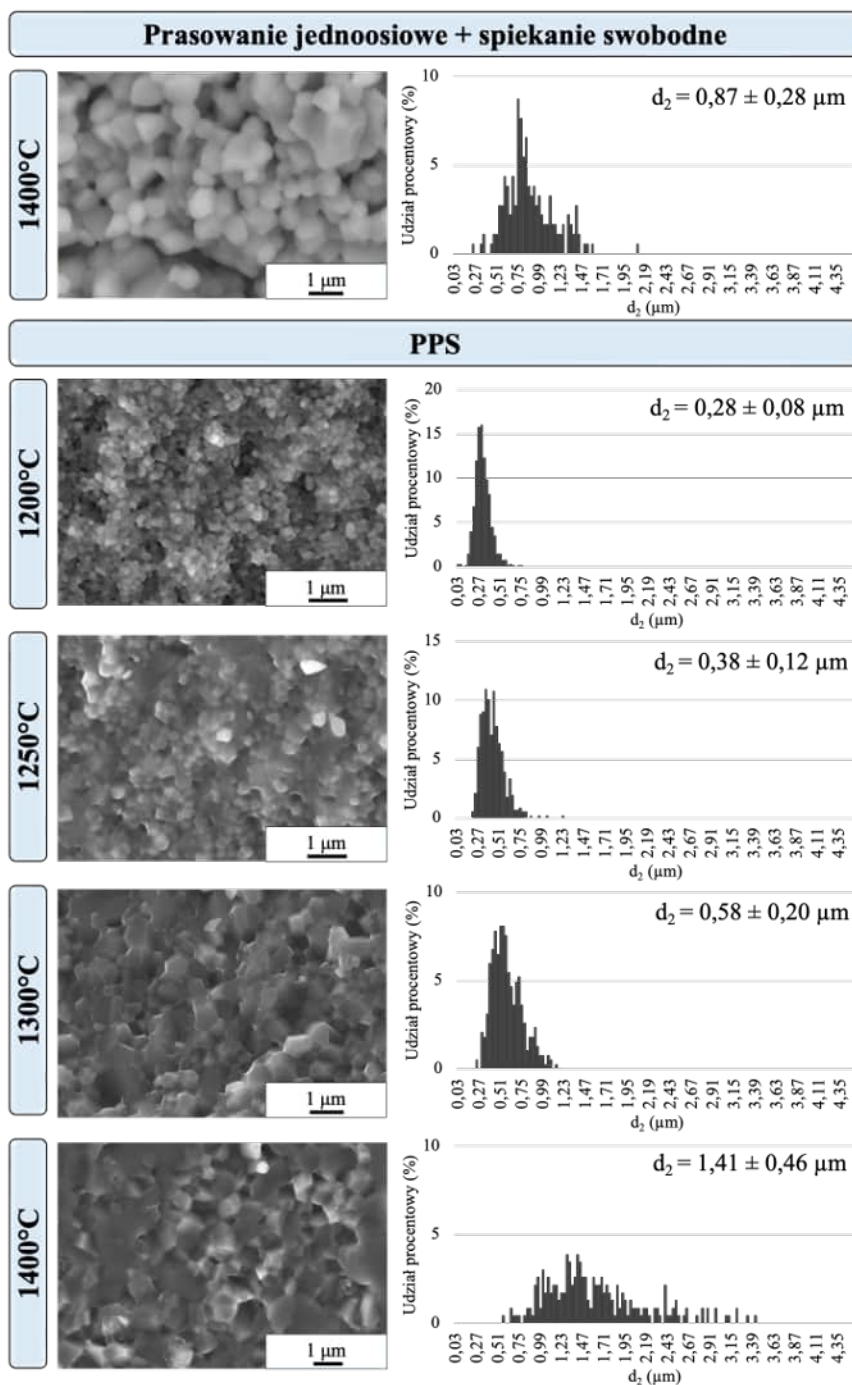
W próbkach z tego układu wytworzonych metodą PPS nie zaobserwowano zależności między wartością średniej średnicy ekwiwalentnej, a temperaturą procesu. Wartość d_2 uzyskana dla kształtki formowanej w temperaturze 1200°C była równa $0,82 \pm 0,34 \mu\text{m}$. Następnie wraz ze wzrostem temperatury spiekania do 1250°C zaobserwowano spadek wartości tego parametru, d_2 dla tej kształtki osiągnęło wartość $0,42 \pm 0,15 \mu\text{m}$. Dalszy wzrost temperatury procesu prowadził do rozrostu cząstek Al_2O_3 w osnowie kompozytu. Dla próbki formowanej w temperaturze 1300°C średnia wartość d_2 wyniosła $1,37 \pm 0,57 \mu\text{m}$, podczas gdy dla spieku wytworzonego w temperaturze 1400°C była równa $1,13 \pm 0,44 \mu\text{m}$. Próbki z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ wytworzone metodą PPS charakteryzowały się mniejszą dysproporcją między największą, a najmniejszą wartością d_2 . Średnia średnica ekwiwalentna wyznaczona dla próbki o największym rozroście ziarna była tylko trzykrotnie większa niż ta uzyskana przez próbkę o najmniejszej wielkości cząstek w osnowie. W obserwacjach przełomów widoczna była zmniejszająca się wraz z temperaturą obecność porów na granicach ziaren. W kształtkach dominował intergranularny mechanizm pękania. Jedynie w próbce spieczonej w 1250°C zaobserwowano obecność zarówno intergranularnego, jak i transgranularnego mechanizmu propagacji pęknięć.



Rys. 98. Obserwacje przełomów oraz rozkład wielkości cząstek Al_2O_3 w próbkach z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej

Analiza próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ (Rys. 99.), w przypadku kształtki wytworzonej przy pomocy prasowania jednoosiowego i swobodnego spiekania w temperaturze 1400°C , wykazała obecność w materiale cząstek Al_2O_3 charakteryzujących się średnią wartością d_2 równą $0,87 \pm 0,28 \mu\text{m}$. Była to wartość zbliżona do tej uzyskanej dla spieków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ wytworzonych tą samą metodą i jednocześnie większa od wartości uzyskanej dla analogicznej próbki referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Obecność chromu w fazie metalicznej, podobnie jak w przypadku próbek z niklem, nie wpływała na ograniczenie rozrostu ziaren osnowy względem próbki z miedzią. Obserwacje przełomu ujawniły w tej kształtce obecność licznych porów lokalizujących się między cząstkami osnowy. Propagacja pęknięcia odbywała się po granicy ziaren.

W próbkach wytworzonych metodą PPS analiza ujawniła korelację między temperaturą procesu, a uzyskiwaną przez kompozyt wartością średniej średnicy ekwiwalentnej. Podobnie jak w kształtkach referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wzrost temperatury spiekania prowadził w próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ do rozrostu osnowy Al_2O_3 . Kształtka wytworzona w temperaturze 1200°C charakteryzowała się wartością średniej średnicy ekwiwalentnej wynoszącą $0,28 \pm 0,08 \mu\text{m}$. Dla próbki spieczonej w temperaturze 1250°C wartość tego parametru wyniosła $0,38 \pm 0,12 \mu\text{m}$, natomiast w przypadku spieku formowanego w temperaturze 1300°C d_2 było równe $0,58 \pm 0,20 \mu\text{m}$. Największy rozrost osnowy stwierdzono w przypadku próbki, której proces wytwarzania przeprowadzono w temperaturze 1400°C . Uzyskana przez nią wartość d_2 była równa $1,41 \pm 0,46 \mu\text{m}$. Histogram dla tego spieku ujawnił znaczący wzrost udziału cząstek osnowy o większych wartościach d_2 . W przypadku tej serii próbek wartość średniej średnicy ekwiwalentnej kształtki o największym rozroście ziarna była pięciokrotnie większa niż ta sama wartość uzyskana dla spieku, którego wielkość ziarna była najmniejsza. Analizując przełomy próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą PPS zaobserwowano obecność silnie połączonych ze sobą cząstek w osnowie ceramicznej. Na granicach ziaren, nawet w kształtkach spieczonych w niższych temperaturach, obserwowano znacznie mniej porów, niż miało to miejsce w próbce prasowanej i spieczonej swobodnie. Pękanie próbek zachodziło zarówno po granicach ziaren, jak i transgranularnie, również w niższych temperaturach procesu, co także potwierdza obecność silnego połączenia między cząstkami osnowy w kompozycie.



Rys. 99. Obserwacje przełomów oraz rozkład wielkości cząstek Al_2O_3 w próbkach z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej

Rys. 100. przedstawia wyniki obserwacji fraktograficznych i analizy obrazu dla próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy stałej. Próbki wytworzone zostały przy pomocy konwencjonalnego prasowania jednoosiowego i spiekania swobodnego w temperaturze 1400°C , jak również przy pomocy metody PPS zarówno bez, jak i z udziałem ciśnienia zagęszczającego.

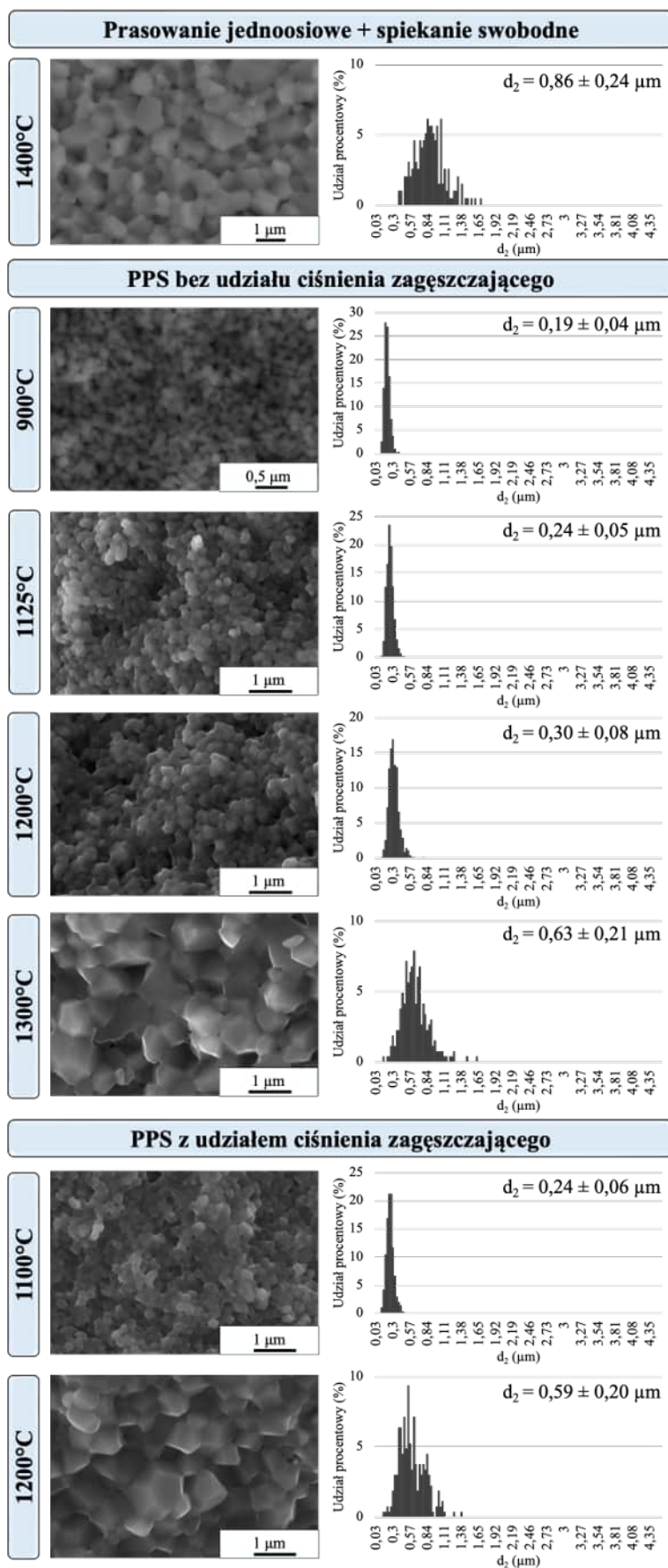
Analiza wyników uzyskanych dla próbki spieczonej swobodnie pozwoliła określić średnią średnicę ekwiwalentną ziarna Al_2O_3 jako równą $0,86 \pm 0,24 \mu\text{m}$. Była to wartość nieco wyższa niż w analogicznej próbce $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o mniejszej zawartości fazy metalicznej wytworzonej tą samą metodą. Obserwacje przełomów w przypadku tej kształtki ujawniły obecność licznych porów zlokalizowanych na granicach styku ziaren. Pęknięcie w materiale propagowało po granicach ziaren.

W próbkach wytworzonych metodą spiekania impulsowo-plazmowego bez udziału ciśnienia zagęszczającego zaobserwowano wzrost wartości d_2 wyznaczonej dla ziaren osnowy wraz ze wzrostem zastosowanej temperatury spiekania.

Kształtki, których proces prowadzono w temperaturach 900°C i 1125°C charakteryzowały się bardzo słabym zagęszczeniem. Było to również widoczne podczas prowadzonych obserwacji przełomów. Próbka wykonana w temperaturze 900°C charakteryzowała się wartością d_2 równą $0,19 \pm 0,04 \mu\text{m}$. Zwiększenie temperatury procesu do 1125°C prowadziło do niewielkiego wzrostu wartości średniej średnicy ekwiwalentnej. Wartość d_2 dla tej kształtki wyniosła $0,24 \pm 0,05 \mu\text{m}$. Wraz ze wzrostem temperatury spiekania obserwowany był postępujący rozrost ziaren osnowy. Wartość d_2 wyznaczona dla próbki spieczonej w temperaturze 1200°C była równa $0,30 \pm 0,08 \mu\text{m}$. Podobnie, jak miało to miejsce w niższych temperaturach, rozkład procentowego udziału frakcji d_2 dla tej kształtki skupiał się w obszarze cząstek o małych wartościach średnicy ekwiwalentnej. Próbki te nie były również znacząco zróżnicowane pod względem rozmiaru cząstek osnowy. Proces spiekania prowadzony w temperaturze 1300°C z kolei, oprócz dalszego rozrostu ziarna Al_2O_3 ($d_2 = 0,63 \pm 0,20 \mu\text{m}$) charakteryzował się również wzrostem zróżnicowania cząstek osnowy pod względem wielkości. Obserwacje fraktograficzne próbek wytworzonych w temperaturach 900°C , 1125°C i 1200°C wykazały obecność licznych, dużych porów na granicach styku cząstek ceramicznych. W próbce spieczonej w temperaturze 1300°C ich obecność była znacznie ograniczona. Kształtka formowana w najwyższej temperaturze charakteryzowała się obecnością pęknięć zarówno transgranularnych, jak i przebiegających po granicach ziaren. W spiekach wykonanych

w niższych temperaturach, dominował mechanizm intergranularny ze względu na niski poziom spieczenia osnowy.

Analizując wyniki uzyskane dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ spiekanych metodą PPS z udziałem ciśnienia zagęszczającego również zaobserwowano korelację między temperaturą procesu, a rozrostem ziarna osnowy Al_2O_3 . Kształtka wytworzona w temperaturze 1100°C tą metodą charakteryzowała się wartością średniej średnicy ekwiwalentnej równą $0,24 \pm 0,06 \mu\text{m}$. Była to wartość identyczna, jak w przypadku kompozytu z tego samego układu spiekane metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego w temperaturze 1125°C . Kształtka wytworzona z udziałem dodatkowego ciśnienia charakteryzowała się jednak zauważalnie mniejszą ilością porów obecnych w obserwacjach fraktograficznych przełomów. Najprawdopodobniej był to efekt zastosowanego w niej ciśnienia zagęszczającego podczas spiekania. Próbkę pękała zarówno transgranularnie, jak i po granicach ziaren. Zwiększenie temperatury spiekania skutkowało rozrostem cząstek osnowy oraz ich zdywersyfikowaniem pod względem wielkości. Wartość d_2 dla próbki spieczonej w temperaturze 1200°C wyniosła $0,59 \pm 0,20 \mu\text{m}$. Była więc wyższa niż w przypadku kształtki otrzymanej w analogicznym procesie, na którą nie działało w czasie spiekania ciśnienie zagęszczające. Potwierdza to więc wpływ ciśnienia zagęszczającego podczas spiekania na intensyfikację procesów dyfuzyjnych zachodzących w materiale w trakcie procesu. Obserwacje przełomu w przypadku tego spieku wskazywały na dominujący charakter pękania po granicach ziaren jako mechanizmu propagacji pęknięcia w próbce.



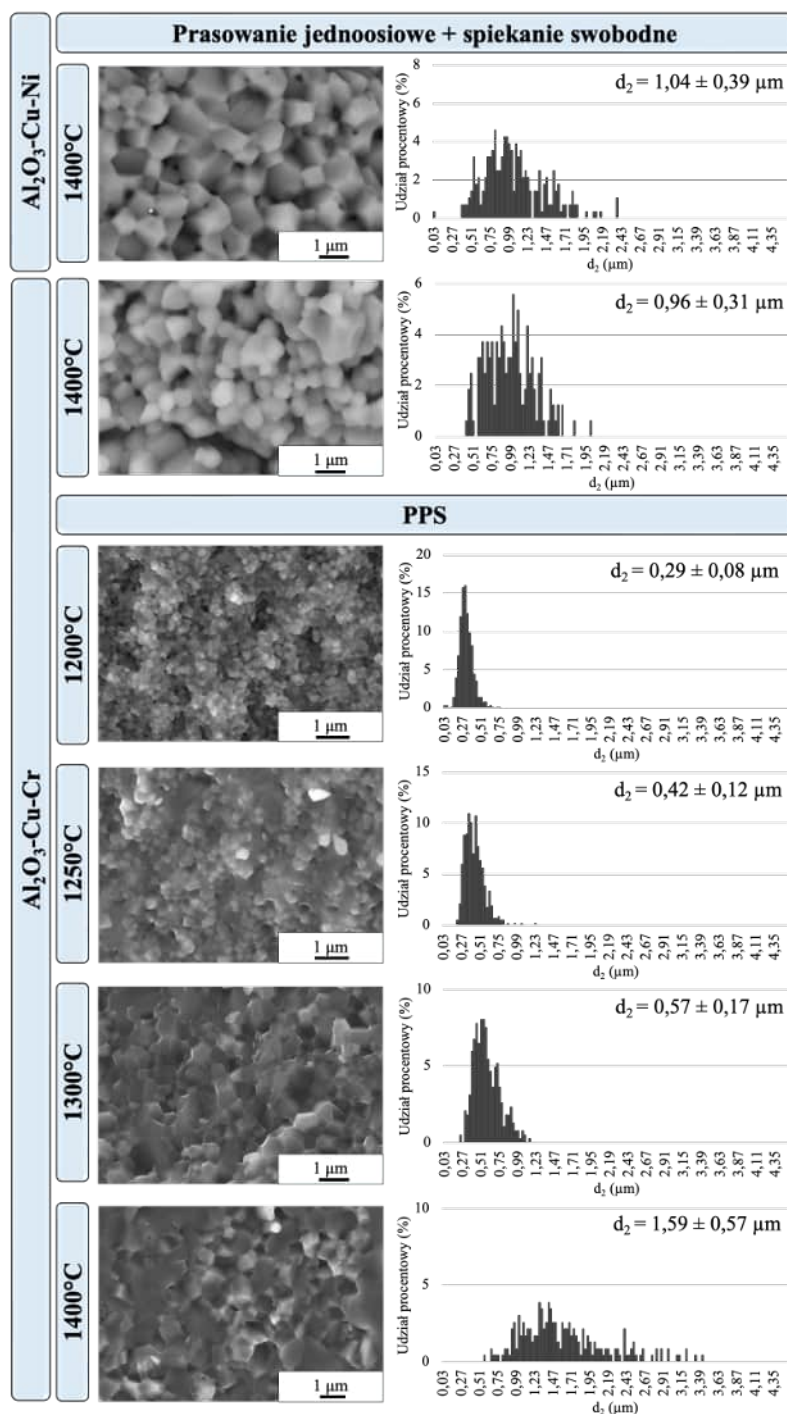
Rys. 100. Obserwacje przełomów oraz rozkład wielkości cząstek Al_2O_3 w próbkach z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej

Rys. 101. prezentuje obserwacje fraktograficzne wraz z wynikami analizy obrazu dla próbek z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie w temperaturze 1400°C oraz próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą PPS w temperaturach: 1200°C , 1250°C , 1300°C i 1400°C . Wszystkie wymienione próbki charakteryzowały się 10% obj. zawartością fazy metalicznej.

Analiza wyników uzyskanych dla próbek wytworzonych metodą konwencjonalną ujawniła, że były one do siebie zbliżone dla obu układów. Wartość d_2 dla próbki z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ była równa $1,04 \pm 0,39 \mu\text{m}$, podczas gdy dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ osiągnęła wartość nieco mniejszą, równą $0,96 \pm 0,31 \mu\text{m}$. Uzyskane wartości średniej średnicy ekwiwalentnej w obu kształtkach były nieznacznie większe od tych wyznaczonych dla analogicznych próbek o mniejszej zawartości fazy metalicznej. Stąd też wniosek, że niezależnie od układu zwiększona zawartości fazy metalicznej nie miała w tych kompozytach znaczącego wpływu na wielkość ziarna Al_2O_3 . Obserwacje przełomów w próbkach z obu układów ujawniły w nich obecność porów zlokalizowanych na granicach ziaren. W przypadku kształtki z chromem ilość wolnych przestrzeni w próbce była jednak większa. Próbka z niklem pękała zarówno transgranularnie, jak i po granicach ziaren, podczas gdy w próbce z chromem dominował intergranularny mechanizm pękania.

Próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzone metodą PPS charakteryzowała ta sama zależność, którą zaobserwowano wcześniej w próbkach o mniejszej zawartości fazy metalicznej z tego układu. Wartość średniej średnicy ekwiwalentnej dla tych kształtek była skorelowana z temperaturą procesu, zwiększając się wraz z jej wzrostem. Kształtki wytworzone w temperaturze 1200°C charakteryzowały się wartością d_2 równą $0,29 \pm 0,08 \mu\text{m}$. W przypadku próbek spieczonych w temperaturze 1250°C d_2 wynosiło natomiast $0,42 \pm 0,12 \mu\text{m}$. Wartość średniej średnicy ekwiwalentnej uzyskana dla próbki, której proces formowania przeprowadzono w temperaturze 1300°C była równa $0,57 \pm 0,17 \mu\text{m}$. Najwyższą wartością średniej średnicy ekwiwalentnej charakteryzowała się próbka spieczona w 1400°C , z d_2 równym $1,59 \pm 0,57 \mu\text{m}$. Uzyskana wartość w przypadku tej próbki była ponad pięciokrotnie wyższa od najmniejszej wartości d_2 wyznaczonej w tej serii. Porównując wyniki uzyskane w przypadku kształtek spieczonych w poszczególnych temperaturach z rezultatami otrzymanymi dla odpowiadających im próbek o mniejszej zawartości fazy metalicznej widoczne jest, że wielkość cząstek Al_2O_3 nie ulegała znaczącym zmianom pod wpływem zwiększenia zawartości fazy metalicznej w kompozycie. Wyniki pomiarów d_2 dla obu serii

próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ były do siebie zbliżone lub identyczne w ramach tej samej temperatury procesu. W obserwacjach uzyskanych przełamów widoczne było zmniejszanie się udziału porów wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Ponadto w próbkach zaobserwowano zmianę charakteru pęknięcia materiału, z przebiegającego wyłącznie po granicach ziaren w najniższej z zastosowanych temperatur, na połączenie zarówno mechanizmu propagacji pęknięcia po granicach ziaren, jak i poprzez nie w próbkach spiekanych w pozostałych temperaturach.



Rys. 101. Obserwacje przełamów oraz rozkład wielkości cząstek Al_2O_3 w próbkach z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej

Przeprowadzone badania umożliwiły przeanalizowanie wpływu takich czynników jak zastosowana metoda wytwarzania, przyjęte parametry procesu, czy też kompozycja fazy metalicznej, na wielkość cząstek osnowy Al_2O_3 wytworzonych kompozytów ceramika-metal. Wielkość ziarna osnowy zarówno w materiałach ceramicznych, jak i w kompozytach ceramika-metal ma wpływ na szereg właściwości uzyskiwanych materiałów, takich jak chociażby odporność na działanie wysokich temperatur, twardość czy odporność na ściskanie.

Analizując wyniki pomiarów średniej średnicy ekwiwalentnej uzyskane dla próbek z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą konwencjonalną (prasowanie jednoosiowe i spiekanie swobodne w temperaturze 1400°C) zaobserwowano, że obecność drugiego komponentu metalicznego nie przyczyniała się do ograniczenia rozrostu ziarna osnowy. Wartość d_2 zarówno dla próbek z niklem, jak i z chromem była wyższa, niż ta uzyskana dla próbki referencyjnej, w której faza metaliczna zawierała tylko miedź. Choć wartości średniej średnicy ekwiwalentnej dla kształtek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ były zbliżone, chrom jako drugi komponent fazy metalicznej przyczyniał się do mniejszego rozrostu osnowy. Porównując uzyskane wyniki do rezultatów otrzymanych w opublikowanych przez zespół pod kierownictwem prof. Konopki badaniach dla czystego proszku Al_2O_3 TM-DAR [119], można stwierdzić, że we wszystkich otrzymanych próbkach miał miejsce rozrost ziarna osnowy. We wspomnianym badaniu wielkość cząstek wyjściowego proszku określono z wykorzystaniem identycznej metody, jak w niniejszej pracy. W przypadku próbki referencyjnej $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ stwierdzono pięciokrotny wzrost wielkości cząstek Al_2O_3 w osnowie, dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ uzyskana wielkość wielkości ziarna była prawie siedmiokrotnie wyższa, natomiast w przypadku $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ końcowa wartość d_2 spieczonych cząstek osnowy była sześciokrotnie wyższa od d_2 proszku wyjściowego. W innych badaniach przeprowadzonych w ramach zespołu porównano, jak zmienia się wielkość średniej średnicy ekwiwalentnej Al_2O_3 TM-DAR od stanu wyjściowego do rozmiaru cząstek w spieczonej próbce ceramicznej. Kształtki wytworzono metodą odlewania z gęstwy, przez co próbka nie była poddana działaniu ciśnienia na żadnym z etapów procesu wytwarzania. Spiekanie swobodne prowadzono w temperaturze 1450°C z czasem przetrzymania wynoszącym 2 godziny. Kształtka z czystego Al_2O_3 wykonana w ten sposób zanotowała ośmiokrotny wzrost wartości d_2 cząstek osnowy po spieczeniu w stosunku do wyjściowego rozmiaru proszku ceramicznego [141].

Wyniki otrzymane dla analogicznych próbek charakteryzujących się 10% obj. zawartością fazy metalicznej wskazują na brak znaczącego wpływu zwiększonej zawartości fazy metalicznej na średnią średnicę ekwiwalentną osnowy. Choć dla wszystkich układów

wyznaczone wartości d_2 były nieco większe niż miało to miejsce w odpowiadających im próbkach o mniejszej zawartości fazy metalicznej, różnice te nie były znaczące dla żadnego z nich. W próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej zaobserwowano sześciokrotny wzrost wartości średniej średnicy ekwiwalentnej w porównaniu z d_2 proszku wyjściowego. W próbkach trójskładnikowych z niklem stwierdzono natomiast ponad siedmiokrotny wzrost d_2 , podobnie jak w próbkach z chromem, gdzie uzyskana wartość d_2 była siedmiokrotnie większa od średniej średnicy ekwiwalentnej proszku wyjściowego.

Zwiększanie się rozmiaru cząstek osnowy jest naturalnym procesem w trakcie spiekania materiałów ceramicznych i kompozytów ceramika-metal. Zjawisko ma bezpośredni związek z zachodzącym w czasie spiekania procesem zagęszczania próbek. Istnieje szereg czynników mających na ten proces wpływ, zaczynając chociażby od wybranej metody formowania i jej parametrów, takich jak temperatura spiekania, prędkość grzania, czas przetrzymania, czy też obecność ciśnienia w trakcie procesu lub jego brak [142].

Obserwacje spieków wykonanych metodą PPS ujawniły w nich różnice otrzymywanych zależności w porównaniu z próbkami wytworzonymi metodami konwencjonalnymi. W próbkach o 2,5% obj. fazy metalicznej pochodzących z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wykonanych metodą PPS zaobserwowano, że dodatek drugiego komponentu metalicznego w fazie metalicznej, zarówno niklu, jak i chromu, hamował rozrost ziarna osnowy. Wartości d_2 uzyskane dla próbek trójskładnikowych były niższe niż te otrzymywane dla próbek z miedzią. Dodatkowo w próbkach referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ zaobserwowano korelację między uzyskiwanymi wartościami średniej średnicy ekwiwalentnej, a temperaturą procesu PPS. W przypadkach próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ zależność ta nie była zachowana. Możliwe, że było to związane z powstawaniem w tych próbkach roztworu stałego CuNi , którego obecność mogła wpływać lokalnie na intensywność przebiegu procesu zagęszczania. Warto jednak zauważyć, że różnice w wyznaczonej wartościach średniej średnicy ekwiwalentnej dla tej serii próbek były najmniejsze. Wartość maksymalna d_2 była tylko trzykrotnie większa od wartości minimalnej. W serii próbek z miedzią d_2 maksymalne było prawie pięciokrotnie wyższe do minimalnego, podobnie jak w spiekach z chromem. Uzyskane wyniki średniej średnicy ekwiwalentnej porównano z wynikami przedstawionymi we wspomnianych już badaniach opublikowanych przez zespół pod kierownictwem prof. Konopki [119]. W artykule oprócz określenia wartości średniej średnicy ekwiwalentnej dla czystego proszku wyjściowego Al_2O_3 TM-DAR, wyznaczono wartość d_2 dla wykonanych z niego metoda PPS próbek ceramicznych. Parametry procesu PPS były zbliżone do tych zastosowanych w niniejszej pracy, a sam proces przeprowadzono dla próbek Al_2O_3

w temperaturach: 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C i 1500°C. Uzyskane w publikacji rezultaty ujawniły postępujący rozrost ziarna Al_2O_3 wraz ze wzrostem temperatury procesu [119].

Tabela 13. prezentuje wyniki pomiarów średniej średnicy równoważnej d_2 dla kompozytów o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej.

Analizując wyniki dla próbek z miedzią o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej widoczne jest, że uzyskiwana przez nie wielkość średniej średnicy ekwiwalentnej w temperaturach 1200°C, 1250°C i 1300°C była zbliżona lub nawet niższa (1300°C) od tej obserwowanej dla czystego Al_2O_3 . Pozwala to wnioskować, że miedź nie miała w tym zakresie temperaturowym wpływu na rozrost ziarna osnowy, a nawet przyczyniała się do nieznacznego ograniczenia tego zjawiska. Jednak wraz ze wzrostem temperatury procesu ta korelacja ulegała odwróceniu. Wartość d_2 uzyskana dla spieków wykonanych w temperaturze 1400°C była dla próbek z tego układu większa niż w przypadku wyników uzyskanych dla próbki Al_2O_3 spieczonej w tej samej temperaturze. W próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ wartość średniej średnicy ekwiwalentnej uzyskana dla kształtek wykonanych w temperaturach 1200°C i 1300°C była większa niż wytworzonych analogicznie próbek ceramicznych. Z kolei w przypadku kształtek, które spieczono w temperaturach 1250°C i 1400°C uzyskane wyniki były mniejsze od tych charakteryzujących próbki ceramiczne. Brak tutaj regularnej zależności pomiędzy zastosowaną temperaturą, a uzyskiwanymi wartościami d_2 . Zastosowany w próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ chrom, jako drugi komponent metaliczny, przyczyniał się natomiast do hamowania procesu rozrostu ziarna osnowy w wytworzonych kompozytach. Porównanie wyników średniej średnicy ekwiwalentnej uzyskanych dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ z wartościami uzyskanymi w tych samych temperaturach dla próbek ceramicznych Al_2O_3 wykazało, że wartość d_2 w próbkach kompozytowych była niższa w każdej z analizowanych temperatur.

Tabela 13. Wartości średniej średnicy równoważnej d_2 dla kompozytów: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą konwencjonalną oraz metodą PPS

Metoda wytwarzania	Układ	d_2 (μm)			
		1200°C	1250°C	1300°C	1400°C
Prasowanie jednoosiowe + spiekane swobodne	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$	-	-	-	$0,71 \pm 0,22$
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$	-	-	-	$0,94 \pm 0,36$
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$	-	-	-	$0,87 \pm 0,28$
PPS	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$	$0,49 \pm 0,14$	$0,84 \pm 0,29$	$1,05 \pm 0,49$	$2,35 \pm 1,05$
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$	$0,82 \pm 0,34$	$0,42 \pm 0,15$	$1,37 \pm 0,57$	$1,13 \pm 0,44$
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$	$0,28 \pm 0,08$	$0,38 \pm 0,12$	$0,58 \pm 0,20$	$1,41 \pm 0,46$

Tabela 14. prezentuje wyniki pomiarów średniej średnicy równoważnej d_2 dla kompozytów o 10% obj. zawartości fazy metalicznej.

W przypadku próbek kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą PPS analizując otrzymane wyniki stwierdzono duży wpływ obecności ciśnienia zagęszczającego na rozrost ceramicznej osnowy, szczególnie w wyższych temperaturach spiekania. Kształtki z miedzią, formowane w temperaturach 900°C, 1125°C i 1200°C bez udziału ciśnienia zagęszczającego w trakcie procesu, charakteryzowały się nieznacznie większymi wartościami średniej średnicy ekwiwalentnej niż miało to miejsce w przypadku próbek ceramicznych spieczonych metodą PPS, w których ciśnienie zagęszczające było obecne podczas spiekania. Wraz ze wzrostem temperatury osnowa próbek z miedzią rozrastała się wolniej niż w przypadku czystego Al_2O_3 . Wartość d_2 uzyskana dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ spieczonej w 1300°C była dwukrotnie mniejsza od tej wyznaczonej dla analogicznej próbki ceramicznej wytworzonej w procesie PPS z udziałem ciśnienia zagęszczającego. Z kolei wyniki uzyskane dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, w których zastosowano ciśnienie zagęszczające wskazują na rosnący wraz ze wzrostem temperatury wpływ ciśnienia. Wartość d_2 uzyskana dla próbki wykonanej w temperaturze 1100°C była identyczna, jak w przypadku próbki z miedzią spieczonej bez udziału ciśnienia w temperaturze 1125°C. Natomiast przy procesie spiekania prowadzonym w temperaturze 1200°C wartość d_2 uzyskana dla kształtki spieczonej z udziałem ciśnienia zagęszczającego była prawie dwukrotnie większa niż w przypadku próbki, której proces w tej samej temperaturze przebiegał bez udziału ciśnienia zagęszczającego. Zastosowanie ciśnienia, w połączeniu ze wzrostem temperatury, prowadziło do intensyfikacji procesów dyfuzyjnych zachodzących w materiale, stąd obserwowany dla

wyższych temperatur wzrost d_2 osnowy. Obserwacje potwierdziły również, że zastosowanie ciśnienia umożliwia obniżenie temperatury spiekania. Wartość średniej średnicy ekwiwalentnej uzyskana dla próbki wytworzonej w temperaturze 1200°C w procesie z udziałem ciśnienia była zbliżona do rezultatów uzyskanych dla próbki, której proces bez udziału ciśnienia zagęszczającego prowadzony był w temperaturze 1300°C. Próbki te charakteryzowało przy tym zbliżone zagęszczenie. Porównując wartości d_2 uzyskane dla próbek z miedzią wytworzonych z udziałem ciśnienia zagęszczającego widoczne jest, że zwiększenie zawartości miedzi w fazie metalicznej miało negatywny wpływ na rozrost ziarna osnowy. Wartość d_2 uzyskana dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonych w temperaturach 1100°C i 1200°C była wyższa niż ta obserwowana dla próbek ceramicznych spieczonych w analogicznych temperaturach. Natomiast zwiększenie udziału fazy metalicznej w próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ nie prowadziło do znaczących zmian w obserwowanych wartościach średniej średnicy ekwiwalentnej osnowy, niezależnie od zastosowanej temperatury spiekania. Podobnie jak w przypadku mniejszej zawartości fazy metalicznej, obecność chromu ograniczała rozrost osnowy. Wartości d_2 obserwowane w tej serii były niższe niż te charakteryzujące próbki ceramiczne spieczone w tych samych temperaturach.

Tabela 14. Wartości średniej średnicy równoważnej d_2 dla kompozytów: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych metodą konwencjonalną i/lub metodą PPS

Metoda wytwarzania	Układ	$d_2 [\mu\text{m}]$						
		900°C	1100°C	1125°C	1200°C	1250°C	1300°C	1400°C
Prasowanie jednoosiowe + spiekanie swobodne	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$	-	-	-	-	-	-	$0,86 \pm 0,24$
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$	-	-	-	-	-	-	$1,04 \pm 0,39$
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$	-	-	-	-	-	-	$0,96 \pm 0,31$
PPS (bez udziału ciśnienia zagęszczającego)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$	$0,19 \pm 0,04$	-	$0,24 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,08$	$0,63 \pm 0,21$	-	-
PPS	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$	-	$0,24 \pm 0,06$	-	$0,59 \pm 0,20$	-	-	-
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$	-	-	-	$0,30 \pm 0,09$	$0,42 \pm 0,13$	$0,57 \pm 0,17$	$1,59 \pm 0,57$

Obserwacje fraktograficzne uzyskanych przełomów próbek ujawniły w nich obecność dwóch mechanizmów propagacji pęknięcia – intergranularnego przebiegającego po granicach ziaren oraz transgranularnego, czyli poprzez ziarna. Jest to zjawisko często obserwowane w przypadku materiałów ceramicznych oraz kompozytów ceramika metal. W obu grupach

materiałów duży wpływ na charakter pękania materiału ma wielkość ziaren osnowy. W materiałach drobnoziarnistych, których osnowa zawiera dużą ilość cząstek o stosunkowo małych rozmiarach, pęknięcie będzie propagowało po granicach ziaren, podczas gdy w materiałach, w których cząstek jest mało i są stosunkowo duże będzie dominował mechanizm propagacji poprzez ziarna. Dzieje się tak, gdyż wraz ze zmianą rozmiaru cząstek w osnowie zmienia się ilość granic ziaren obecnych w materiale, a co za tym idzie również ich udział w powierzchni kształtki. Granice ziaren stanowią obszar charakteryzujący się wyższą energią niż ziarna. Wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek zmniejsza się jednak powierzchnia zajmowana przez granice ziaren w materiale i następuje zmiana charakteru propagacji pęknięcia [142]. W kompozytach ceramika-metal duży wpływ na sposób propagacji pęknięcia ma również charakter połączenia na granicy styku między komponentami. Jeżeli komponenty wchodzące w skład kompozytu są słabo ze sobą połączone, np. ze względu na brak zwilżalności między metalem, a ceramiczną osnową, miejsce ich styku będzie stanowić obszar wybierany przez pęknięcia podczas propagacji [102,143]. Ponadto obserwowane w wytworzonych próbkach pory zlokalizowane na granicach ziaren, które pojawiają się w czasie procesu spiekania, mogą również przyczyniać się do osłabienia połączeń między cząstkami osnowy, co będzie sprzyjało propagowaniu pęknięcia po granicach ziaren, na których są one obecne. Pęknięcie w próbkach o podobnym zagęszczeniu będzie propagowało wybierając powierzchnie, które są osłabione, charakteryzują się słabą adhezją względem siebie lub poddane działaniu naprężeń [142].

4. Podsumowanie

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości formowania trójskładnikowych kompozytów ceramika metal z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ oraz określenie w jaki sposób drugi komponent metaliczny oddziałuje na strukturę i wybrane właściwości tych kompozytów. Zastosowanie drugiego komponentu metalicznego związane było z problemem technologicznym towarzyszącym wytwarzaniu materiałów na osnowie ceramicznej z dodatkiem miedzi. Miedź przez swoją niską temperaturę topnienia (1083°C [43]) podczas spiekania ceramicznej osnowy pozostaje w stanie ciekłym. Ze względu na brak zwilżalności między ceramiczną osnową, a ciekłą miedzią migruje ona swobodnie w materiale, co sprzyja zarówno tworzeniu przez nią dużych skupisk fazy metalicznej, jak i jej wypływowi poza objętość próbki. Oba te zjawiska wpływają negatywnie na właściwości spieczonego materiału, prowadząc do niejednorodnego rozmieszczenia fazy metalicznej oraz powstawania w materiale ubytków. Obecność drugiego komponentu metalicznego miała za zadanie ograniczenie zjawiska swobodnej migracji miedzi zarówno wewnątrz próbki, jak i poza nią. Jako drugi komponent fazy metalicznej wytypowano dwa metale – nikiel, który reaguje z miedzią tworząc w wyniku kontaktu roztwór stały CuNi oraz chrom, który nie reaguje z miedzią w zastosowanych w pracy warunkach spiekania. Dane literaturowe wykazały, że zarówno chrom, jak i nikiel są dobrze zwilżane przez ciekłą miedź [45,133]. Wytworzone w pracy kompozyty z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ umożliwiły uzyskanie kształtek o lepszych właściwościach w stosunku do próbek zawierających wyłącznie Cu w fazie metalicznej.

W pracy wytworzono kompozyty z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ (seria referencyjna), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 2,5% obj. i 10% obj. zawartości fazy metalicznej. Zastosowano dwie metody wytwarzania – metodę konwencjonalną stanowiącą połączenie prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym oraz metodę PPS. Materiałem wyjściowym dla obu procesów były komercyjnie dostępne proszki, ceramiczny Al_2O_3 oraz metaliczne Cu, Ni i Cr. Oba procesy przeprowadzono w czterech temperaturach: 1200°C , 1250°C , 1300°C i 1400°C .

Proces wytwarzania podzielono na trzy główne etapy: proszków wyjściowych, mieszanin proszków oraz gotowych spieków. Charakterystyka materiału na każdym z tych etapów stanowiła cenne źródło informacji dotyczących wytwarzanych kompozytów i zależności obecnych między ich komponentami.

Charakterystyka proszków wyjściowych obejmowała określenie podstawowych właściwości fizycznych oraz morfologii. Proszki metaliczne były zróżnicowane pod względem obu wymienionych parametrów. Przeprowadzone pomiary średniej wielkości cząstek oraz ich

powierzchni właściwej ujawniły, że proszek miedzi charakteryzował się największą wielkością cząstek spośród proszków metalicznych ($102,17 \pm 56,16 \mu\text{m}$) oraz najmniejszą powierzchnią właściwą ($0,09 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$). Proszek niklu posiadał cząstki o najmniejszym rozmiarze ($16,17 \pm 15,85 \mu\text{m}$), jego powierzchnia właściwa była równa $0,32 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$. Największą powierzchnią właściwą charakteryzował się proszek chromu ($0,67 \pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$), dla którego zmierzona średnia wielkość cząstek wyniosła $43,38 \pm 24,71 \mu\text{m}$. W proszkach nie stwierdzono zanieczyszczeń, które mogłyby niekorzystnie wpłynąć na dalsze etapy procesu wytwarzania. Proszek ceramiczny (Al_2O_3) charakteryzował się submikronową wielkością cząstek ($0,26 \pm 0,06 \mu\text{m}$) oraz powierzchnią właściwą równą $10,85 \pm 0,07 \text{ m}^2/\text{g}$. Obserwacje potwierdziły obecność licznych aglomeratów w proszku ceramicznym oraz metalicznych proszkach miedzi i niklu.

Przed procesem formowania przygotowano mieszaniny z proszków wyjściowych. Miało to na celu przygotowanie proszków do procesu formowania poprzez ich ujednoludnienie w wyniku mieszania i rozbicie obserwowanych w nich wcześniej aglomeratów. Analiza składu fazowego mieszanin wykazała, że w czasie procesu mieszania komponenty nie reagują ze sobą, a cząstki metaliczne nie ulegają utlenieniu. Mieszaniny proszków poddano wstępnemu spiekaniu w temperaturze 1400°C w celu określenia czy i jak poszczególne komponenty, w tym ciekła miedź, reagują ze sobą w analizowanych układach pod wpływem temperatury. Obserwacje materiału po procesie potwierdziły zachodzenie reakcji między spiekanymi proszkami, a nisko reaktywnym materiałem tygla, o czym świadczyły zmiany zabarwienia. Badanie ujawniło również, że z mieszanin proszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ w czasie spiekania uwalniały do komory pieca substancje lotne, co uniemożliwiło przeprowadzenie na tym układzie badań termogravimetrycznych. Wyniki uzyskane dla mieszanin proszków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ pomogły ustalić charakter procesów zachodzących podczas spiekania mieszanin proszkowych wraz z przybliżonym zakresem temperaturowym. W próbkach z niklem jako drugim komponentem metalicznym odnotowano sygnał mogący sugerować powstawanie w układzie nowej fazy – roztworu stałego CuNi .

W celu zrozumienia wpływu obecności drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) w fazie metalicznej na spiekane kompozyty ceramika metal zbadano jak obecność drugiego metalu oddziałuje na kąt zwilżania między ceramiczną osnową, a fazą metaliczną bogatą w miedź. Badania przeprowadzone zostały metodą kropli leżącej dla stopu Cu-Ni w temperaturze 1220°C oraz metodą wyciskanej kropli dla stopu Cu-Cr w temperaturze 1260°C . Pomiary prowadzone były na podłożu Al_2O_3 wytworzonym z tego samego proszku,

który został użyty w pracy. Uzyskane wyniki wykazały, że obecność drugiego komponentu metalicznego nie poprawiała zwilżalności między osnową, a fazą metaliczną bogatą w Cu.

Przeprowadzone obserwacje makroskopowe wytworzonych spieków potwierdziły możliwość wytworzenia kompozytów ceramika-metal na osnowie Al_2O_3 o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej zarówno z miedzią, jak i z miedzią oraz drugim komponentem metalicznym (Ni lub Cr) obiema zastosowanymi metodami. Próbkę nie wykazywały obecności na powierzchni defektów, czy też śladów wskazujących na masywny wyciek miedzi poza objętość próbki. Zwiększenie zawartości fazy metalicznej w kompozytach do 10% obj. umożliwiło wytworzenie kompozytów ze wszystkich układów przy pomocy prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym. Podobnie, jak w przypadku mniejszej zawartości fazy metalicznej, nie obserwowano na nich defektów oraz masywnych wycieków miedzi. Podjęto także próby wytworzenia próbek metodą PPS. Zwiększenie zawartości fazy metalicznej, w tym udziału w niej ciekłej miedzi w czasie spiekania, w połączeniu z działającym na materiał ciśnieniem w trakcie trwania procesu, wiązało się z migracją znacznych ilości miedzi poza objętość próbki. Stwarzało to ryzyko uszkodzenia matrycy oraz urządzenia. Z tego względu zmieniono w tym przypadku metodykę przeprowadzając najpierw próby w niższych temperaturach (900°C, 1125°C, 1200°C i 1300°C), tylko w obecności ciśnienia wstępnego, bez udziału ciśnienia zagęszczającego. Następnie zaś z jego obecnością w czasie procesu, ale nadal w niższych temperaturach niż podczas wytwarzania kompozytów o mniejszej zawartości fazy metalicznej (1100°C, 1200°C). Dla procesu prowadzonego bez udziału ciśnienia zagęszczającego najwyższą temperaturą, w której udało się wytworzyć próbkę z miedzią było 1300°C. Z kolei przy zastosowaniu ciśnienia zagęszczającego proces przerwano po wytworzeniu próbki w temperaturze 1200°C. W obu przypadkach obserwowano w kształtkach wycieki miedzi poza objętość próbki, nasilające się wraz ze wzrostem temperatury procesu. Zastosowanie drugiego komponentu metalicznego w postaci chromu umożliwiło wytworzenie próbek kompozytowych w pełnym zakresie temperatur stosowanym w pracy. Nie zaobserwowano na nich śladów po wyciekającej miedzi obecnych w próbkach referencyjnych mimo obecności ciśnienia zagęszczającego w trakcie procesu. Wskazuje to na pozytywny wpływ obecności drugiego komponentu metalicznego na ograniczenie migracji miedzi poza objętość próbki w procesach spiekania z udziałem ciśnienia.

Analizując skład fazowy wytworzonych próbek kompozytowych nie odnotowano wpływu metody wytwarzania oraz temperatury spiekania na uzyskiwane wyniki. W próbkach z układów Al_2O_3 -Cu oraz Al_2O_3 -Cu-Cr nie stwierdzono obecności nowych faz. Natomiast

w spiekach z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ badanie potwierdziło powstawanie w materiale nowej fazy w postaci roztworu stałego CuNi . Był on obecny w kształtkach wraz z niklem i miedzią, co pokazuje, że reakcja między komponentami nie zachodziła w całej objętości próbki, a raczej miała charakter lokalny. Komponenty reagowały ze sobą w wyniku kontaktu ciekłej migrującej miedzi z napotkanymi stałymi cząstkami niklu w osnowie.

Pomiary gęstości metodą Archimiedesa w próbkach wytworzonych konwencjonalnie, niezależnie od układu i zawartości fazy metalicznej, były uzależnione od temperatury spiekania. Zagęszczenie rosło w nich wraz ze wzrostem temperatury procesu, a wartość maksymalną osiągało za każdym razem w temperaturze 1400°C . W próbkach o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej gęstość względna kompozytów z układów trójskładnikowych była wyższa niż próbek referencyjnych wykonanych w analogiczny sposób, niezależnie od temperatury spiekania. W przypadku próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wartość maksymalna zagęszczenia wyniosła 96,99%, dla kształtek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ było to odpowiednio 97,21% i 97,99%. Zwiększenie zawartości fazy metalicznej w próbkach referencyjnych wiązało się ze wzrostem zagęszczenia – gęstość względna uzyskana dla próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej (97,32%) była wyższa niż dla kształtek z tego samego układu o 2,5% obj. zawartości miedzi (96,99%). Najprawdopodobniej było to związane z wypełnianiem przez ciekłą miedź wolnych przestrzeni w próbce, co wpływało na zmniejszenie w niej udziału porów i pustych przestrzeni, mimo że część miedzi wypłynęła poza kształtkę. Jednocześnie w układach trójskładnikowych większa zawartość fazy metalicznej przyczyniała się do pogorszenia zagęszczenia próbek w porównaniu z odpowiadającymi im seriami o mniejszej zawartości fazy metalicznej. Gęstość względna spieków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ była większa niż $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ niezależnie od temperatury spiekania. Wartość maksymalna zagęszczenia dla obu kompozytów uzyskana w temperaturze 1400°C była równa 97,09% dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz 96,58% dla kształtki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$. Zastosowanie metody PPS w procesie wytwarzania prowadziło do uzyskania lepszego zagęszczenia niż miało to miejsce w kształtkach wykonanych konwencjonalnie. Było to związane z obecnością ciśnienia działającego na próbki w czasie spiekania. Przyczyniało się ono zarówno do zmniejszenia udziału wolnych przestrzeni w objętości spieków, jak i do intensyfikacji procesów dyfuzyjnych zachodzących w materiale podczas spiekania. Jednocześnie działające na materiał ciśnienie stanowiło czynnik wspomagający migrację ciekłej miedzi wewnątrz próbki oraz poza nią. W próbkach o mniejszej zawartości fazy metalicznej migrująca miedź pod wpływem ciśnienia wypełniała wolne przestrzenie w spiekany materiał, dzięki czemu zagęszczenie próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ było bardzo wysokie niezależnie od temperatury ($>99\%$) i to mimo

ubytku miedzi. Nikiel oraz chrom w fazie metalicznej stanowiły przeszkodę w swobodnej migracji Cu, ale przy małej zawartości fazy metalicznej nie przekładało się to na gorsze zagęszczenie próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ ($d_w = 99,23\%$ w 1400°C) oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ ($d_w = 99,55\%$ w 1400°C) o $2,5\%$ obj. zawartości fazy metalicznej. Różnice widoczne były głównie w niższych temperaturach. Spieki wytworzone w temperaturze 1200°C charakteryzowała gęstość względna równa $99,27\%$ dla próbki referencyjnej oraz kolejno dla próbek z niklem i chromem $98,69\%$ oraz $92,94\%$. W przypadku próbek o 10% obj. zawartości fazy metalicznej obecne podczas procesu spiekania ciśnienie, choć wspomagało zagęszczanie próbek, przyczyniało się także do zwiększonego wypływu miedzi poza ich objętość. Potwierdziły to obserwacje wykonane po przeprowadzonych próbach spiekania próbek referencyjnych. Jednocześnie spiekanie prowadzone metodą PPS nawet w wypadku pominięcia ciśnienia zagęszczającego prowadziło do uzyskania spieków o lepszym zagęszczeniu niż miało to miejsce dla kształtek formowanych konwencjonalnie w zbliżonych temperaturach. próbka z miedzią spieczona swobodnie w temperaturze 1300°C charakteryzowała się gęstością względną równą $92,27\%$, podczas gdy gęstość względna jej odpowiednika wytworzonego metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego była równa $98,44\%$. Wyniki uzyskane dla próbek z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ potwierdziły wcześniejsze obserwacje o negatywnym wpływie większej ilości fazy metalicznej na zagęszczenie. Wartość gęstości względnej dla tych kształtek była niższa niż w przypadku ich odpowiedników o mniejszej zawartości fazy metalicznej ($98,07\%$ dla próbki spieczonej w 1400°C). Jednocześnie obecność chromu stanowiła skuteczną przeszkodę w migracji ciekłej miedzi. Mimo obecności ciśnienia zagęszczającego sprzyjającego wypływowi miedzi poza próbkę, gęstość względna spieków z chromem wytworzonych metodą PPS była wyższa niż tych wykonanych konwencjonalnie. Minimalna gęstość próbek z tego układu wykonanych metodą PPS w temperaturze 1200°C była wyższa ($96,86\%$) niż maksymalna wartość zagęszczenia uzyskana przy konwencjonalnym spiekaniu ($96,58\%$). Na podstawie wyników zagęszczenia oraz dostępnego w literaturze zakresu temperatur stosowanego w metodach konwencjonalnych do prawidłowego spiekania Al_2O_3 zdecydowano o wykluczeniu z dalszej analizy kompozytów wszystkich serii wytworzonych metodą prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie w temperaturach 1200°C , 1250°C i 1300°C . Uzyskane przez nie zagęszczenie było niższe niż 95% gęstości teoretycznej, co sprawiało, że gęstość względna byłaby jednym z głównych determinantów obserwowanych właściwości. Utrudniłoby to określenie relacji między obecnością drugiego komponentu metalicznego w fazie metalicznej, a właściwościami. Jednocześnie dalszej analizie poddano

wszystkie spieki wytworzone metodą PPS, aby zweryfikować możliwość obniżenia temperatury procesu bez utraty właściwości kompozytu przy pomocy tej metody.

Obserwacje mikroskopowe przeprowadzone z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego ujawniły w próbkach z serii referencyjnej prasowanych i spieczonych swobodnie obecność licznych ubytków zlokalizowanych w środkowej części próbki. Najprawdopodobniej był to efekt wypływania miedzi z warstw przypowierzchniowych podczas spiekania. Ciekła miedź nie napotykała w trakcie migracji na swojej drodze przeszkód, co sprawiło, że mogła się swobodnie przemieszczać przed rozpoczęciem procesu spiekania osnowy i łączyć w większe klastry w wyniku kontaktu. Wiązało się to z niejednorodnym rozmieszczeniem fazy metalicznej w osnowie oraz obecnością w niej aglomeratów, zarówno przy mniejszej, jak i większej zawartości fazy metalicznej. Długi czas trwania procesu spiekania swobodnego sprzyjał zarówno wypływowi miedzi poza próbkę, jak i powstawaniu w niej obszarów niejednorodnie rozmieszczonych aglomeratów fazy metalicznej. W próbkach z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ również obserwowano obecność licznych ubytków na całej powierzchni próbki. Faza metaliczna była zróżnicowana pod względem wielkości i niejednorodnie rozmieszczona. Obecność dużych cząstek metalicznych dotyczyła jednak tylko obszarów krawędziowych próbki, nie zaś całej jej powierzchni, jak miało to miejsce w próbce referencyjnej. W przypadku próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$, mimo obecności ubytków na powierzchni, nie zaobserwowano cząstek fazy metalicznej zróżnicowanych pod względem wielkości, czy też dysproporcji w ich rozmieszczeniu w osnowie. We wszystkich próbkach wytworzonych przy pomocy prasowania jednoosiowego i spieczonych swobodnie obserwacje wskazywały na słabe połączenie fazy metalicznej i osnowy, obserwowano ubytki powstałe w wyniku wrywania cząstek podczas preparatyki metalograficznej niezbędnej do przeprowadzenia obserwacji. Długi czas spiekania sprzyjał migracji miedzi i jej wypływowi poza objętość próbki, co skutkowało obecnością w próbkach ubytków. Obserwacje potwierdziły pozytywny wpływ obecności drugiego metalu w fazie metalicznej na ich ograniczenie. W próbkach wytworzonych metodą PPS charakter powierzchni uzależniony był od temperatury procesu. W kompozytach z miedzią o mniejszej zawartości fazy metalicznej obserwowano zmniejszającą się wraz z temperaturą ilość ubytków po cząstkach metalicznych. Wraz ze wzrostem temperatury rosła intensywność procesu spiekania, a miedź szybciej była zamykana pomiędzy łączącymi się cząstkami Al_2O_3 . Stąd wraz z temperaturą rosła równomierność rozmieszczenia fazy metalicznej i jednocześnie zmniejszała się ilość dużych aglomeratów. Zależność charakteru powierzchni próbek od temperatury procesu dotyczyła również spieków układów trójskładnikowych. Ilość defektów powierzchniowych malała wraz ze wzrostem temperatury procesu w przypadku obu układów.

Dodatkowo w kształtkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ stwierdzono wysoką koncentrację fazy metalicznej w obszarze krawędziowym próbek. Większy udział fazy metalicznej w strukturze kompozytu w próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wiązał się z intensywniejszym procesem migracji miedzi i jej wypływania poza próbkę. Powierzchnia próbek wytworzonych przy pomocy PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego była zbliżona do tej obserwowanej dla kształtek prasowanych. Charakteryzowała ją tendencja do tworzenia przez fazę metaliczną aglomeratów. Skupiska fazy metalicznej były jednak w tym przypadku mniejsze ze względu na znacznie krótszy czas trwania procesu. Jednocześnie wraz ze wzrostem temperatury spiekania obserwowano w tych próbkach wzrost ilości ubytków na powierzchni. W kompozytach z tego samego układu, w których na materiał podczas spiekania działało ciśnienie zagęszczające nie stwierdzono obecności aglomeratów. Ciśnienie intensyfikowało i przyspieszało w ich przypadku proces spiekania osnowy. Jednocześnie w materiale obserwowano dużą ilość defektów powstałych w konsekwencji wypływu ciekłej miedzi poza objętość próbek. W spiekach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o większej zawartości fazy metalicznej również widoczny był wpływ temperatury procesu na charakter powierzchni. Próbkę charakteryzowała słaba adhezja między fazą metaliczną, a ceramiczną osnową, ilość ubytków powstałych w wyniku wyrwania cząstek metalicznych i wypływu miedzi z obszarów powierzchniowych, zmniejszała się wraz z temperaturą.

Przeprowadzone przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego obserwacje mikrostruktury potwierdziły tendencję do łączenia się ciekłej miedzi w większe skupiska w próbkach referencyjnych wytworzonych metodą konwencjonalną. Skupiska te charakteryzowały się nieregularnym kształtem, charakter ich występowania w spiekach był niejednorodny. To sprawiało, że obecne w mikrostrukturze były zarówno obszary o wysokiej koncentracji fazy metalicznej, jak i te zupełnie jej pozbawione. Obserwowane dysproporcje ulegały nasileniu wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej. Zastosowanie drugiego komponentu metalicznego wpływało na ograniczenie tych niejednorodności. W próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ również obserwowano występowanie aglomeratów fazy metalicznej i będące tego efektem zróżnicowanie cząstek pod kątem wymiarów. Skupiska fazy metalicznej były jednak mniejsze, a cząstki metalu rozmieszczone w osnowie w bardziej regularny sposób. W spiekach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ nie stwierdzono występowania aglomeratów fazy metalicznej, cząstki miały charakter wyizolowany i nie były znacząco zróżnicowane pod względem wielkości. Obserwowano dużą ilość pustek powstałych po wyrwanych cząstkach, co wskazuje na słabą adhezję między cząstkami metalicznymi, a ceramiczną osnową. Obecność ciśnienia zagęszczającego podczas procesu spiekania sprzyjała migracji ciekłej miedzi. Przyspieszała jednocześnie zjawiska towarzyszące spiekaniu, dzięki czemu łączenie się cząstek osnowy

w lity materiał przebiegało z większą intensywnością. W konsekwencji migrująca miedź była zamykana między łączącymi się cząstkami Al_2O_3 , co prowadziło do powstawania w próbkach wytworzonych metodą PPS obszarów rozproszonej fazy metalicznej. Ich obecność powiązano bezpośrednio z działaniem ciśnienia zagęszczającego w trakcie procesu, gdyż wspomniane obszary nie występowały w próbkach wytworzonych metodą PPS bez jego udziału. Miedź migrowała wypełniając wolne przestrzenie między cząstkami osnowy. Ze względu na brak zwilżalności między Cu, a Al_2O_3 przemieszczanie się metalu hamował dopiero rozrost cząstek osnowy, które łącząc się ze sobą ją unieruchamiały. Szybkość zachodzenia tego zjawiska rosła wraz z temperaturą, stąd widocznie mniejszy udział rozproszonej fazy metalicznej w wyższych temperaturach procesu. Cząstki metaliczne w układach trójskładnikowych stanowiły dla miedzi dodatkową barierę w swobodnej migracji. Ze względu na dobrą zwilżalność zarówno między Cu i Ni, jak i Cu i Cr, miedź napotykając stałe cząstki tych metali w osnowie przyłączała się do nich tworząc obszary metaliczne będące połączeniem obu metali i otoczone rozproszoną fazą metaliczną bogatą w miedź. Jako że połączenie między cząstkami metalicznymi odbywało się w efekcie kontaktu, w próbkach obserwowano występowanie fazy metalicznej w postaci obszarów o zróżnicowanych wymiarach.

Mikroanaliza rentgenowska, podobnie jak analiza składu fazowego, nie wykazała zachodzenia reakcji chemicznych między osnową, a cząstkami metalicznymi. W próbkach z układów trójskładnikowych, niezależnie od zastosowanej metody wytwarzania oraz parametrów procesu, obserwacje potwierdziły łączenie się ciekłej miedzi z cząstkami niklu oraz chromu w osnowie. W przypadku próbek z niklem miedź obecna była w całym obszarze cząstki niklu, co potwierdza powstawanie roztworu stałego CuNi. Natomiast połączenie z chromem było związane jedynie z dobrą zwilżalnością między komponentami na granicy ich styku. W analizie nie stwierdzono obecności miedzi we wnętrzu cząstek chromu, czy też występowania w obszarze styku strefy bogatej w oba metale. Dodatkowo w cząstkach chromu stwierdzono obecność sygnału pochodzącego od tlenu, choć w przeprowadzonej wcześniej analizie XRD nie zaobserwowano w spiekach Al_2O_3 -Cu-Cr występowania pików charakterystycznych dla tlenków.

Analiza wyników twardości wykazała, że metoda PPS umożliwiała uzyskanie próbek charakteryzujących się wyższą twardością niż miało to miejsce w przypadku konwencjonalnego spiekania swobodnego. Ciśnienie zagęszczające działające na materiał w czasie procesu spiekania przyczyniało się do poprawy zagęszczenia oraz zmniejszenia ilości obserwowanych w materiale defektów, co przekładało się na jego wyższą twardość. W przypadku mniejszej zawartości fazy metalicznej (2,5% obj.) próbki wytworzone

konwencjonalnie pochodzące z układów trójskładnikowych charakteryzowały się nieznacznie wyższą twardością (14,5 GPa dla $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz 13,8 GPa dla $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$), w porównaniu do wyników uzyskanych dla próbek referencyjnych z miedzią (13,6 GPa). W kształtkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ wytworzonych metodą PPS twardość zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Możliwe, że było to związane z wpływem ciekłej miedzi poza próbkę lub też rozrostem ziarna osnowy. Najniższa twardość charakteryzowała próbki wytworzone w temperaturze 1400°C i była równa $12,2 \pm 1,6$ GPa, a najwyższa kształtki spieczone w temperaturze 1200°C z wartością wynoszącą $19,5 \pm 1,5$ GPa. Dodatek drugiego komponentu metalicznego wpływał na zmniejszenie dysproporcji między twardością kompozytów wytworzonych w poszczególnych temperaturach. W próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ różnica między najwyższą (1200°C, $20,2 \pm 1,1$ GPa), a najniższą (1300°C, $14,6 \pm 1,1$ GPa) wartością twardości wynosiła 5,6 GPa. W próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$, w których najwyższa twardość charakteryzowała próbkę spieczoną w temperaturze 1300°C ($19,0 \pm 1,6$ GPa), a najniższa w temperaturze 1200°C ($15,7 \pm 1,0$ GPa), różnica ta wyniosła zaledwie 3,3 GPa. Dla próbek referencyjnych było to 7,3 GPa. Twardość spieków z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą PPS była w najmniejszym stopniu uzależniona od temperatury spiekania spośród analizowanych kompozytów. Zwiększenie zawartości fazy metalicznej dla każdego z analizowanych układów wiązało się z pogorszeniem twardości. W próbkach prasowanych o 10% obj. zawartości fazy metalicznej nieco wyższą twardość obserwowano dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ ($11,7 \pm 0,9$ GPa), podczas gdy dla kształtek z niklem oraz z chromem uzyskiwane wartości były do siebie zbliżone – odpowiednio $10,8 \pm 0,8$ GPa dla $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ i $10,4 \pm 1,9$ GPa dla $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$. Twardość próbek z miedzią wytworzonych metodą PPS, zarówno bez udziału ciśnienia zagęszczającego, jak i z jego obecnością w czasie procesu, była uzależniona zarówno od temperatury spiekania, jak poziomu zagęszczenia uzyskiwanych kształtek. W próbkach, w których pominięto ciśnienie zagęszczające twardość rosła wraz ze wzrostem temperatury spiekania, zgodnie ze zwiększającym się zagęszczeniem próbek. Najwyższą twardością charakteryzowała się kształtka spieczona w 1300°C z wartością twardości równą $11,9 \pm 1,4$ GPa. Był to wynik zbliżony do tego uzyskanego dla próbki z miedzią wytworzonej konwencjonalnie. Zastosowanie ciśnienia zagęszczającego w czasie procesu spiekania wpływało na znaczącą poprawę twardości w niższej z zastosowanych temperatur (1100°C), w porównaniu do próbki spiekanej bez udziału ciśnienia w zbliżonej temperaturze. Twardość dla spieku wytworzonego bez udziału ciśnienia zagęszczającego w temperaturze 1125°C była równa $5,5 \pm 1,0$ GPa, podczas gdy twardość kształtki spieczonej

w temperaturze 1100°C, ale w obecności ciśnienia zagęszczającego wyniosła $11,1 \pm 1,4$ GPa. Obecność ciśnienia dawała możliwość uzyskania przez kompozyty z miedzią wyższej twardości przy znacznie obniżonej temperaturze procesu. Jednocześnie jednak ciśnienie zagęszczające działając na próbkę sprzyjało migracji miedzi poza jej objętość. To przekładało się na rosnący udział defektów w spiekach i w konsekwencji spadek twardości wraz ze wzrostem temperatury, mimo rosnącego zagęszczenia. W spiekach z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzonych metodą PPS różnice w twardości związane z zastosowaną temperaturą spiekania były niewielkie. Wartość maksymalną twardości obserwowaną dla próbki spieczonej w temperaturze 1200°C ($14,4 \pm 1,2$ GPa) od wartości minimalnej otrzymanej dla spieku w temperaturze 1300°C ($12,6 \pm 0,9$ GPa) różniło 1,8 GPa.

Odporność na kruche pękanie wytworzonych kompozytów w przypadku próbek prasowanych i spieczonych swobodnie była skorelowana z wyznaczoną dla nich twardością. Kompozyt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzony poprzez prasowanie jednoosiowe i spiekanie swobodne w temperaturze 1400°C charakteryzował się najniższą twardością. Był jednocześnie najmniej podatny na kruche pękanie z wartością K_{IC} równą $4,94 \pm 0,85 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Podobna zależność dotyczyła próbek z tego samego układu wytworzonych metodą PPS. Najwyższą odpornością na kruche pękanie z wartością K_{IC} równą $5,42 \pm 0,65 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ charakteryzował się spiek o najniższej twardości. W przypadku formowania kompozytów z układów trójskładnikowych metodą PPS obserwowano odwrotną korelację, największa odporność na kruche pękanie charakteryzowała próbki o jednocześnie wysokiej twardości. W przypadku kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ były to serie spieczone w temperaturze 1200°C i 1250°C z wartościami K_{IC} wynoszącymi odpowiednio $5,66 \pm 0,44 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ i $5,64 \pm 0,90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Natomiast w spiekach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ były to kształtki wykonane w temperaturze 1250°C ($K_{IC} = 6,12 \pm 0,51 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$) i 1300°C ($K_{IC} = 6,06 \pm 0,81 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$). Zwiększenie zawartości fazy metalicznej (10% obj.) prowadziło w kompozytach do niewielkiej poprawy ich odporności na kruche pękanie. W próbkach z miedzią uzyskiwane wartości były wyższe dla próbek spieczonych swobodnie ($5,90 \pm 1,80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$) oraz tych, w których podczas spiekania PPS było obecne tylko ciśnienie wstępne (bez ciśnienia zagęszczającego). Wśród próbek z układów trójskładnikowych wytworzonych metodą konwencjonalną wyższa odporność na kruche pękanie charakteryzowała próbki z chromem, dla których K_{IC} wyniosło $6,26 \pm 0,80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Dla próbki z niklem K_{IC} było natomiast równe $5,16 \pm 0,74 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. W próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ najwyższą odpornością na kruche pękanie, podobnie jak przy mniejszej zawartości fazy

metalicznej, charakteryzowała się próbka o najwyższej twardości spieczona w temperaturze 1200°C z K_{IC} równym $7,10 \pm 0,42 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Jednakże podobnie, jak w przypadku twardości, różnice w wartościach odporności na kruche pękanie kompozytów z tego układu były niewielkie. Wartością maksymalną i minimalną współczynnika K_{IC} różniło 1,1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$.

Analiza wytrzymałości na ściskanie oraz przebiegu obciążania wytworzonych kompozytów wykazała, że dodatek drugiego komponentu metalicznego wpływał pozytywnie na wytrzymałość na ściskanie. W próbkach o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzonych konwencjonalnie kompozyt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ charakteryzował się wytrzymałością wynoszącą 90,6 MPa, podczas gdy wartość tego samego parametru dla próbki referencyjnej była równa 63,4 MPa. Uzyskiwane rezultaty uzależnione były od zagęszczenia, jak również ilości defektów obecnych w próbce. Stąd też wytrzymałość na ściskanie kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$, który charakteryzował się obecnością licznych ubytków, była równa zaledwie 29,8 MPa. Wyższą wytrzymałością charakteryzowały się próbki spieczone metodą PPS. Maksymalna wytrzymałość na ściskanie osiągnęła w ich przypadku wartość 326,4 MPa dla próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ spieczonej w temperaturze 1400°C. Wartości maksymalne wytrzymałości dla kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ wyniosły odpowiednio 141,6 MPa i 161,8 MPa. Zwiększenie zawartości fazy metalicznej (10% obj.) prowadziło do poprawy wytrzymałości na ściskanie w przypadku próbek wytworzonych konwencjonalnie ze wszystkich analizowanych układów. Wytrzymałość na ściskanie w przypadku spieków referencyjnych wyniosła 103,3 MPa, natomiast dla próbek z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ była równa odpowiednio 114,0 MPa i 117,3 MPa. Obserwacje przebiegu obciążania próbek wykazały, że najlepiej z przenoszeniem obciążeń radziły sobie próbki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ spieczone metodą PPS. Najwyższą wartość wytrzymałości na ściskanie uzyskano w ich przypadku dla próbki spieczonej w temperaturze 1300°C i była ona równa 275,9 MPa. Proces PPS prowadzony w niższych temperaturach w próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ prowadził do uzyskania niezadowalającej zdolności kompozytów z tego układu do przenoszenia obciążenia. Wytrzymałość na ściskanie próbek referencyjnych wytworzonych metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego w temperaturach niższych niż 1300°C nie przekroczyła 55 MPa. Spiek wykonany w temperaturze 1300°C charakteryzowała wytrzymałość na ściskanie równa 172,4 MPa. Analiza wyników uzyskanych dla próbek o większej zawartości fazy metalicznej wykazała pozytywny wpływ ciśnienia zagęszczającego na zdolność próbek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ do przenoszenia obciążeń. Wytrzymałość na ściskanie kompozytów z miedzią spieczonych z udziałem ciśnienia zagęszczającego w temperaturze 1100°C i 1200°C była równa odpowiednio 108,2 MPa

i 89,6 MPa. Uzyskane wartości były znacznie wyższe niż w przypadku analogicznych kompozytów spiekanych metodą PPS bez ciśnienia zagęszczającego. Próbkę z chromem o większej zawartości fazy metalicznej wykazywały dużą spójność umożliwiającą dobre przenoszenie obciążeń niezależnie od temperatury spiekania.

Przeprowadzone obserwacje przełomów wraz z analizą obrazu umożliwiły określenie jak zmieniał się rozmiar cząstek osnowy w zależności od zastosowanej metody wytwarzania oraz parametrów procesu. Wyznaczono wartość średniej średnicy ekwiwalentnej d_2 osnowy, dla wszystkich analizowanych serii próbek. W próbkach prasowanych i spieczonych swobodnie o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej obecność drugiego komponentu metalicznego prowadziła do rozrostu cząstek Al_2O_3 w porównaniu z próbką referencyjną Al_2O_3 -Cu. W przypadku spieków Al_2O_3 -Cu-Ni wyznaczona dla cząstek osnowy wartość d_2 była o 32% większa niż w próbce referencyjnej. Dla spieku Al_2O_3 -Cu-Cr różnica ta była nieco mniejsza i wynosiła 23%. Wzrost zawartości fazy metalicznej wiązał się ze zmniejszeniem tych różnic. Dla 10% obj. zawartości fazy metalicznej wartość d_2 w przypadku kompozytu Al_2O_3 -Cu-Ni była o 21% większa od d_2 charakteryzującego próbkę referencyjną wytworzoną tą samą metodą. Wartość średniej średnicy ekwiwalentnej wyznaczona dla kompozytu Al_2O_3 -Cu-Cr była natomiast o 12% wyższa niż w przypadku Al_2O_3 -Cu. Proces PPS przeprowadzony dla kształtek Al_2O_3 -Cu prowadził do znacznego rozrostu ziarna osnowy, postępującego wraz ze wzrostem temperatury procesu. Maksymalna wartość średniej średnicy ekwiwalentnej wyznaczona dla próbki referencyjnej o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej w temperaturze 1400°C była aż o 79% większa od wartości minimalnej tego parametru uzyskanej w przypadku próbki spieczonej w temperaturze 1200°C. Obecność drugiego komponentu metalicznego hamowała ten proces. Wartości średniej średnicy ekwiwalentnej dla próbek Al_2O_3 -Cu-Ni i Al_2O_3 -Cu-Cr były, dla odpowiadających sobie temperatur, niższe niż w przypadku próbki referencyjnej. W próbkach z układu Al_2O_3 -Cu-Ni maksymalna wartość d_2 uzyskana dla spieku w temperaturze 1300°C była o 69% większa od wartości minimalnej wyznaczonej dla próbki spieczonej w temperaturze 1200°C. W kształtkach Al_2O_3 -Cu-Cr maksymalną wartość d_2 obserwowano dla spieku wykonanego w temperaturze 1400°C, natomiast minimalną, tak jak w pozostałych seriach, dla próbki spieczonej w temperaturze 1200°C. Średnia średnica ekwiwalentna wyznaczona dla wartości maksymalnej była o 80% większa od tej wyznaczonej dla wartości minimalnej. Mimo że średnie wartości średnicy ekwiwalentnej dla wszystkich temperatur spiekania próbek z chromem były mniejsze w porównaniu z analogicznymi wynikami dla próbek referencyjnych z miedzią, rozrost ziarna Al_2O_3 wraz z temperaturą był

w przypadku tego układu praktycznie taki sam, jak w próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Wyniki uzyskane dla kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej były zbliżone do tych uzyskanych w przypadku spieków z tego układu o mniejszej zawartości fazy metalicznej. Różnica między wartością maksymalną, a minimalną d_2 dla tego układu wynosiła 81%. Nie stwierdzono znaczącego wpływu zawartości fazy metalicznej na proces rozrostu cząstek osnowy. Analizując wyniki uzyskane dla kształtek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości wytworzonych metodą PPS zaobserwowano wpływ ciśnienia na rozrost ziarna osnowy. Porównując wartości d_2 uzyskane w zbliżonych temperaturach (1125°C i 1200°C dla procesu bez ciśnienia zagęszczającego oraz 1100°C i 1200°C dla procesu z udziałem ciśnienia zagęszczającego) zauważono, że w niższej temperaturze obecność dodatkowego ciśnienia nie powodowała zmian w rozmiarze cząstek osnowy, uzyskane wartości d_2 były takie same. Natomiast w próbkach spieczonych w temperaturze 1200°C wartość średniej średnicy ekwiwalentnej uzyskana dla spieku, którego proces prowadzony był z udziałem ciśnienia zagęszczającego, była już o 49% większa niż w analogicznej próbce spiekanej bez jego obecności.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zastosowane w pracy procesy technologiczne (prasowanie jednoosiowe ze spiekaniem swobodnym oraz spiekanie impulsowo-plazmowe) umożliwiły wytworzenie kompozytów trójskładnikowych z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ charakteryzujących się wysokim zagęszczeniem (maksymalna wartość gęstości względnej bliska 100%). Większa zawartość fazy metalicznej oraz wyższe temperatury procesu spiekania stanowiły czynniki sprzyjające wzmożonemu wypływowi miedzi poza objętość spieku w kompozytach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Obecność drugiego komponentu metalicznego w fazie metalicznej tego kompozytu umożliwiła skuteczne ograniczenie migracji miedzi, w tym jej wypływanie poza objętość próbki, w trakcie procesu spiekania. Metoda PPS pozwoliła na uzyskanie lepszego zagęszczenia oraz bardziej jednorodnego rozmieszczenia fazy metalicznej w wytworzonych spiekach. Kompozyty trójskładnikowe charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi oraz wyższą odpornością na kruche pękanie. Analiza wyników przeprowadzonych badań potwierdziła, że zastosowanie drugiego komponentu metalicznego w fazie metalicznej kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ może być uznane za skuteczne rozwiązanie problemu wypływania ciekłej miedzi poza objętość próbki w trakcie spiekania.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy uzyskanych w ich drodze wyników sformułowano następujące wnioski:

- Metoda prasowania jednoosiowego w połączeniu ze spiekaniem swobodnym umożliwiła wytworzenia kompozytów ceramika-metal o zagęszczeniu powyżej 90% gęstości teoretycznej z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$, gdzie $\text{Me} = \text{Ni}$ lub Cr , o 2,5% obj. i 10% obj. zawartości fazy metalicznej.
- Metoda PPS umożliwiła wytworzenie kompozytów ceramika-metal o zagęszczeniu powyżej 95% gęstości teoretycznej z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$, gdzie $\text{Me} = \text{Ni}$ lub Cr , o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej. Obecność ciśnienia zagęszczającego w trakcie procesu spiekania umożliwiała uzyskanie wyższego zagęszczenia niezależnie od temperatury spiekania w porównaniu do metody konwencjonalnej.
- Metoda PPS nie umożliwiła wytworzenia próbek kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej w procesie spiekania bez udziału ciśnienia zagęszczającego w temperaturach wyższych niż 1300°C , natomiast w procesie z udziałem ciśnienia zagęszczającego w temperaturach wyższych niż 1200°C . Większa zawartość fazy metalicznej w połączeniu z obecnością ciśnienia zagęszczającego powodowała wzmożoną migrację miedzi poza próbkę.
- Próbkki $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej wytworzone metodą PPS bez udziału ciśnienia zagęszczającego charakteryzowały się wyższym zagęszczeniem niż spieki wytworzone konwencjonalnie w tych samych temperaturach. Ciśnienie wstępne, obecne w czasie procesu spiekania PPS oprócz nadania geometrii spiekany kształtkom miało pozytywny wpływ na ich zagęszczenia.
- Zastosowanie drugiego komponentu metalicznego w postaci chromu umożliwiło wytworzenie próbek kompozytowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej metodą PPS w pełnym zakresie temperatur przyjętych w pracy. Chrom skutecznie hamował migrację miedzi poza objętość próbki.
- Miedź pozostająca w trakcie spiekania w stanie ciekłym reagowała z niklem tworząc w kompozytach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Ni}$ roztwór stały CuNi . Reakcja zachodziła w wyniku kontaktu migrującej miedzi ze stałymi cząstkami niklu rozmieszczonymi w osnowie. Połączenie między miedzią, a obecnymi w osnowie kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$

cząstkami chromu było konsekwencją dobrej zwilżalności pomiędzy metalami, nie reagowały one ze sobą.

- Zastosowanie metody PPS jako metody wytwarzania prowadziło do uzyskania kształtek o wyższym zagęszczeniu niż w przypadku metody konwencjonalnej złożonej z prasowania jednoosiowego i spiekania swobodnego. Ciśnienie obecne w metodzie PPS intensyfikowało zjawiska dyfuzyjne zachodzące w trakcie spiekania w materiale. Dzięki temu cząstki osnowy szybciej łączyły się ze sobą zamykając pomiędzy ciekłą miedź, co uniemożliwiało jej dalszą migrację.
- Głównym czynnikiem determinującym zagęszczenie w procesie spiekania swobodnego była temperatura procesu spiekania. Zagęszczenie próbek kompozytowych rosło wraz ze wzrostem tego parametru niezależnie od układu i zawartości fazy metalicznej. Obecność drugiego komponentu metalicznego nie miała znaczącego wpływu na zagęszczenie. W metodzie PPS oprócz temperatury wpływ na zagęszczenie miał również skład kompozytu. Przy małych zawartościach fazy metalicznej kompozyty trójskładnikowe wykazywały gorsze zagęszczenie niż próbki referencyjne.
- Metoda PPS przyspieszała proces spiekania, co ograniczało migrację miedzi wewnątrz materiału i łączenie się jej w większe skupiska. Czas potrzebny do spieczenia osnowy malał wraz ze wzrostem temperatury procesu, co ograniczało swobodną migrację miedzi i zapewniało jej bardziej jednorodne rozmieszczenie w osnowie w porównaniu do próbek referencyjnych wytworzonych konwencjonalnie.
- W próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ jedynym mechanizmem hamowania migracji miedzi było jej zamykanie pomiędzy łączącymi się podczas spiekania cząstkami osnowy. W kompozytach trójskładnikowych obecność drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) stanowiła dodatkową barierę dla swobodnej migracji miedzi. Miedź napotykając cząstki drugiego metalu łączyła się z nimi, co ograniczało jej dalsze przemieszczanie się. Połączenie miedzi z niklem miało charakter reaktywny, prowadziło do powstania roztworu stałego CuNi. Połączenie miedzi z chromem było niereaktywne, wynikało tylko z dobrej zwilżalności między metalami.
- Metoda spiekania PPS umożliwiała wytworzenie próbek kompozytowych ceramika-metal o wyższej twardości w stosunku do konwencjonalnej metody prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w każdym z analizowanych układów.

Większa zawartość fazy metalicznej pogarszała twardość próbek we wszystkich analizowanych układach.

- Odporność na kruche pękanie próbek wytworzonych konwencjonalnie, niezależnie od układu, była niższa niż analogicznych kształtek wytworzonych metodą PPS. Zwiększenie zawartości fazy metalicznej prowadziło do poprawy odporności wytworzonych kompozytów na kruche pękanie, niezależnie od układu i zastosowanej metody wytwarzania. Najwyższą odpornością charakteryzowały się próbki z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ o 10% obj. zawartości fazy metalicznej.
- Wytrzymałość na ściskanie próbek wytworzonych metodą PPS była wyższa niż spieków otrzymanych konwencjonalną metodą wytwarzania. Zarówno obecność drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr), jak i wzrost zawartości fazy metalicznej, przyczyniały się do poprawy wytrzymałości na ściskanie. Największa zdolność do przenoszenia obciążeń charakteryzowała kompozyty z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Cr}$ wytworzone metodą PPS.
- Obszary rozproszonej fazy metalicznej bogatej w miedź obecne w kompozytach wytworzonych metodą PPS z udziałem ciśnienia zagęszczającego zmieniały lokalnie zdolność materiału do odkształcenia. Dzięki temu kompozyt był w stanie przenosić obciążenia na dalsze obszary próbki bez jej zniszczenia, co poprawiało jego wytrzymałość na ściskanie.
- Czynniki mającymi największy wpływ na wielkość cząstek osnowy Al_2O_3 były: rodzaj procesu wytwarzania, temperatura spiekania oraz skład kompozytu, w tym fazy metalicznej. Obecność drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) w próbkach wykonanych metodą konwencjonalną wiązała się z rozrostem cząstek Al_2O_3 , natomiast w metodzie PPS hamowała ten proces, szczególnie w wyższych temperaturach spiekania. Nie stwierdzono znaczącego wpływu zawartości fazy metalicznej na to zjawisko. Obecność chromu w fazie metalicznej pozwalała skuteczniej hamować rozrost osnowy niż nikiel.

Bibliografia

1. Web of Science Core Collection [Internet]. [cytowane 29 kwiecień 2024]. Dostępne na: <https://www.webofscience.com>
2. Chawla KK. Composite Materials. New York, NY: Springer; 2012.
3. Meyers MA, Chawla KK. Mechanical Behavior of Materials. Cambridge University Press; 2008. 1455 s.
4. Travitzky N. Processing of ceramic–metal composites. *Advances in Applied Ceramics*. 2012;111(5–6):286–300.
5. Tinklepaugh JR, Crandall WB. Cermets. New York: Reinhold Pub. Corp; 1960. 239 s.
6. Low IM, redaktor. *Advances in Ceramic Matrix Composites*. Woodhead Publishing; 2014.
7. Kolnes M, Kübarsepp J, Sergejev F, Kolnes M, Tarraste M, Viljus M. Performance of Ceramic-Metal Composites as Potential Tool Materials for Friction Stir Welding of Aluminium, Copper and Stainless Steel. *Materials*. 2020;13(8):1994.
8. Elgazzar A, Zhou SJ, Ouyang JH, Liu ZG, Wang YJ, Wang YM. A Critical Review of High-Temperature Tribology and Cutting Performance of Cermet and Ceramic Tool Materials. *Lubricants*. 2023;11(3):122.
9. Sarjana SS, Bencheikh I, Nouari M, Ginting A. Study on cutting performance of cermet tool in turning of hardened alloy steel. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020;91:105255.
10. Shen Y, Wang Y, Du S, Yang Z, Cheng H, Wang F. Effects of the adhesive layer on the multi-hit ballistic performance of ceramic/metal composite armors. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;13:1496–508.
11. Übeyli M, Deniz H, Demir T, Ögel B, Gürel B, Keleş Ö. Ballistic impact performance of an armor material consisting of alumina and dual phase steel layers. *Materials & Design*. 2011;32(3):1565–70.
12. Hong S, Wu Y, Wu J, Zhang Y, Zheng Y, Li J, i in. Microstructure and cavitation erosion behavior of HVOF sprayed ceramic-metal composite coatings for application in hydro-turbines. *Renewable Energy*. 2021;164:1089–99.
13. Wang Q, Li Y, Luo M, Sang S, Zhu T, Zhao L. Strengthening mechanism of graphene oxide nanosheets for Al₂O₃–C refractories. *Ceramics International*. 2014;40(1, Part A):163–72.
14. Carter CB, Norton MG. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. New York, NY: Springer; 2013.
15. Konopka K, Maj M, Kurzydłowski KJ. Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites. *Materials Characterization*. 2003;51(5):335–40.
16. Rocha-Rangel E, López-Hernández J, Calles-Arriaga CA, Pech-Rodríguez WJ, Armendáriz-Mireles EN, Castillo-Robles JA, i in. Effect of additions of metal submicron particles on properties of alumina matrix composites. *Journal of Materials Research*. 2019;34(17):2983–9.
17. Chen RZ, Tuan WH. Pressureless Sintering of Al₂O₃/Ni Nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999;19(4):463–8.
18. Isobe T, Daimon K, Ito K, Matsubara T, Hikichi Y, Ota T. Preparation and properties of Al₂O₃/Ni composite from NiAl₂O₄ spinel by in situ reaction sintering method. *Ceramics International*. 2007;33(7):1211–5.
19. Zuo KH, Jiang DL, Lin QL, Zeng Y ping. Improving the mechanical properties of Al₂O₃/Ni laminated composites by adding Ni particles in Al₂O₃ layers. *Materials Science and Engineering: A*. 2007;443(1):296–300.

20. Zygmuntowicz J, Miazga A, Wicinska 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*. 2018;141:158–63.
21. Bahraminasab M, Ghaffari S, Eslami-Shahed H. Al₂O₃-Ti functionally graded material prepared by spark plasma sintering for orthopaedic applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2017;72:82–9.
22. Shi S, Cho S, Goto T, Sekino T. The effects of sintering temperature on mechanical and electrical properties of Al₂O₃/Ti composites. *Materials Today Communications*. 2020;25:101522.
23. Klimov AS, Bakeev IY, Oks EM, Zenin AA. Pressureless electron beam sintering of Al₂O₃-Ti composite in the forevacuum pressure range. *Ceramics International*. 2023;49(2):2044–50.
24. Konopka K, Oziębło A. Microstructure and the fracture toughness of the Al₂O₃-Fe composites. *Materials Characterization*. 2001;46(2):125–9.
25. Guichard JL, Tillement O, Mocellin A. Alumina-chromium cermets by hot-pressing of nanocomposite powders. *Journal of the European Ceramic Society*. 1998;18(12):1743–52.
26. Chmielewski M, Pietrzak K, Włosiński W. Properties of sintered Al₂O₃-Cr composites depending on the method of preparation of the powder mixture. *Science of Sintering*. 2006;38(3):231–8.
27. Chmielewski M, Pietrzak K. Processing, microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-Cr nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007;27(2):1273–9.
28. Zhang D, Chu C, Ma S, Wang Y, Duan C, Guo J, i in. A novel method to avoid the sintering shrinkage of Al₂O₃-Cr cermets formed by direct ink writing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;931:167632.
29. Sbaizero O, Pezzotti G. Influence of the metal particle size on toughness of Al₂O₃/Mo composite. *Acta Materialia*. 2000;48(4):985–92.
30. de Portu G, Guicciardi S, Melandri C, Monteverde F. Wear behaviour of Al₂O₃-Mo and Al₂O₃-Nb composites. *Wear*. 2007;262(11):1346–52.
31. Broniszewski K, Wozniak J, Czechowski K, Jaworska L, Olszyna A. Al₂O₃-Mo cutting tools for machining hardened stainless steel. *Wear*. 2013;303(1):87–91.
32. Broniszewski K, Wozniak J, Kostecki M, Czechowski K, Jaworska L, Olszyna A. Al₂O₃-V cutting tools for machining hardened stainless steel. *Ceramics International*. 2015;41(10, Part B):14190–6.
33. Kafkaslioğlu YB, Yilmaz H, Tür YK. Processing and mechanical characterization of Al₂O₃/Ni and Al₂O₃/Co composites by pressureless sintering of nanocomposite powders. *Processing and Application of Ceramics*. 2018;12(2):123–8.
34. Lee BT, Kim KH, Rahman AHME, Song HY. Microstructures and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered Al₂O₃-Co Composites Using Electroless Deposited Al₂O₃-Co Powders. *Materials Transactions*. 2008;49(6):1451–5.
35. Pfeiffer S, Lorenz H, Fu Z, Fey T, Greil P, Travitzky N. Al₂O₃/Cu-O composites fabricated by pressureless infiltration of paper-derived Al₂O₃ porous preforms. *Ceramics International*. 2018;44(17):20835–40.
36. SeJinKo, KyungHoMin, In-HyungMoon. A study on the fabrication of Al₂O₃/Cu nanocomposite and its mechanical properties. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2002;3(3):192–4.
37. Shi Y, Chen W, Dong L, Li H, Fu Y. Enhancing copper infiltration into alumina using spark plasma sintering to achieve high performance Al₂O₃/Cu composites. *Ceramics International*. 2018;44(1):57–64.

38. Miranda-Hernández J, Moreno-Guerrero S, Soto-Guzmán AB, Rocha-Rangel E. Production and characterization of Al₂O₃-Cu composite materials. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2006;7:311–4.
39. Oh ST, Lee JS, Sekino T, Niihara K. Fabrication of Cu dispersed Al₂O₃ nanocomposites using Al₂O₃/CuO and Al₂O₃/Cu-nitrate mixtures. *Scripta Materialia*. 2001;44(8):2117–20.
40. Oh ST, Kang KM. Effect of Sintering Atmosphere on the Microstructure of Hot-Pressed Al₂O₃/Cu Nanocomposites. *Materials Science Forum*. 2004;449–452:1217–20.
41. Rocha-Rangel E, Miranda-Hernández JG. Alumina-Copper Composites with High Fracture Toughness and Low Electrical Resistance. *MSF*. 2010;644:43–6.
42. Yeomans JA. Ductile particle ceramic matrix composites—Scientific curiosities or engineering materials? *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28(7):1543–50.
43. Shackelford JF, Han YH, Kim S, Kwon SH. *CRC Materials Science and Engineering Handbook*. CRC Press; 2016. 486 s.
44. Matsumoto H, Locatelli MR, Nakashima K, Glaeser AM, Mori K. Wettability of Al₂O₃ by Liquid Cu as Influenced by Additives and Partial Transient Liquid-Phase Bonding of Al₂O₃. *Materials Transactions, JIM*. 1995;36(4):555–64.
45. Eustathopoulos N, Nicholas MG, Drevet B. *Wettability at High Temperatures*. Elsevier; 1999. 439 s.
46. Ownby PD, Liu J. Surface energy of liquid copper and single-crystal sapphire and the wetting behavior of copper on sapphire. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1988;2(1):255–69.
47. Schmitz J, Brillo J, Egry I. Surface tension of liquid Cu and anisotropy of its wetting of sapphire. *Journal of Materials Science*. 2010;45(8):2144–9.
48. De Oro Calderon R, Gierl-Mayer C, Danninger H. *Fundamentals of Sintering: Liquid Phase Sintering*. W: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2021.
49. Stratigaki M, Pabst W, Nečina V, Hajiček M, Gotsis AD. Microstructure and mechanical properties study of slip-cast copper–alumina composites. *SN Applied Sciences*. 2018;1(1):40.
50. Travitzky NA. Microstructure and mechanical properties of alumina/copper composites fabricated by different infiltration techniques. *Materials Letters*. 1998;36(1):114–7.
51. Oh ST, Sekino T, Niihara K. Fabrication and mechanical properties of 5 vol% copper dispersed alumina nanocomposite. *Journal of the European Ceramic Society*. 1998;18(1):31–7.
52. Li F, Wang W, Dang W, Zhao K, Tang Y. Wetting mechanism and bending property of Cu/Al₂O₃ laminated composites with pretreated CuO interlayer. *Ceramics International*. 2020;46(11, Part A):17392–9.
53. Gallois B, Lupis CHP. Effect of oxygen on the surface tension of liquid copper. *Metall Trans B*. 1981;12(3):549–57.
54. Ali M, Sadoun AM, Abouelmagd G, Mazen AA, Elmahdy M. Microstructure and mechanical characterization of Cu–Ni/Al₂O₃ nanocomposites fabricated using a novel in situ reactive synthesis. *Ceramics International*. 2022;48(5):6414–22.
55. Ali M, Sadoun AM, Elmahdy M, Abouelmagd G, Mazen AA. Development and performance analysis of novel in situ Cu–Ni/Al₂O₃ nanocomposites. *Ceramics International*. 2022;48(16):22672–80.
56. Hu N, Yang C, He L, Guan Q, Miao R. Ni–Cu/Al₂O₃ catalysts for the selective hydrogenation of acetylene: a study on catalytic performance and reaction mechanism. *New J Chem*. 2019;43(46):18120–5.
57. El-khatib S, Elsayed AH, Shash AY, El-Habak A. Effect of Dispersions of Al₂O₃ on

- the Physical and Mechanical Properties of Pure Copper and Copper-Nickel Alloy. *Future Engineering Journal*. 2021;3(1).
58. Hwang SJ, Lee J hyung. Mechanochemical synthesis of Cu–Al₂O₃ nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 2005;405(1):140–6.
 59. Rajkovic V, Bozic D, Jovanovic MT. Effects of copper and Al₂O₃ particles on characteristics of Cu–Al₂O₃ composites. *Materials & Design*. 2010;31(4):1962–70.
 60. Guo X, Xu G, Li S, Song K, Liu S, Wang X, i in. Enhanced plastic deformation ability of copper matrix composites through synergistic strengthening of nano-Al₂O₃ and Cr particles. *Materials Science and Engineering: A*. 2024;910:146886.
 61. Xu G, Guo X, Li S, Song K, Song H, Su H. Enhanced hot deformation property of Al₂O₃/Cu–Cr composite fabricated by internal oxidation. *Materials Science and Engineering: A*. 2024;899:146463.
 62. Piotrkiewicz P, Zygmuntowicz J, Wachowski M, Cymerman K, Kaszuwara W, Więclaw Midor A. Al₂O₃-Cu-Ni Composites Manufactured via Uniaxial Pressing: Microstructure, Magnetic, and Mechanical Properties. *Materials*. 2022;15(5):1848.
 63. Zygmuntowicz J, Bulski B, Szymańska J, Piotrkiewicz P, Kaszuwara W. Characterization of the alumina oxide, copper and nickel powders and their processing intended for fabrication of the novel hybrid composite: A comparative study. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2021;52(4):379–91.
 64. Zygmuntowicz J, Falkowski P, Wachowski M, Cymerman K, Piotrkiewicz P, Kaszuwara W. Effect of the sintering temperature on microstructure and properties of Al₂O₃–Cu–Ni hybrid composites obtained by PPS. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2020;17(4):1731–41.
 65. Zygmuntowicz J, Falkowski P, Wachowski M, Miazga A, Piotrkiewicz P, Kaszuwara W. Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-Cu-Ni hybrid composites fabricated by slip casting. *Processing and Application of Ceramics*. 2020;14(1):1–8.
 66. Zygmuntowicz J, Dwojak A, Piotrkiewicz P, Wachowski M, Kaszuwara W. The Influence of Formation Speed in Centrifugal Slip-Casting Method on the Microstructure of Al₂O₃-Cu-Cr Gradient Composites. *Materials*. 2023;16(19):6501.
 67. Zygmuntowicz J, Maciągowska M, Piotrkiewicz P, Wachowski M, Kaszuwara W. Study of the impact of metallic components Cu, Ni, Cr, and Mo on the microstructure of Al₂O₃–Cu–Me composites. *Int J Adv Manuf Technol*. 2024;133(11):5127–46.
 68. Lis J, Pampuch R. *Spiekanie*. Kraków: AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne; 2000. 131 s.
 69. Konstanty J. *Teoretyczne podstawy procesów prasowania i spiekania proszków*. Kraków: Wydawnictwa AGH; 2023. 109 s.
 70. Zygmuntowicz J, Winkler H, Wachowski M, Piotrkiewicz P, Kaszuwara W. Novel Functionally Gradient Composites Al₂O₃-Cu-Mo Obtained via Centrifugal Slip Casting. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2021;52.
 71. Bazhin PM, Konstantinov AS, Chizhikov AP, Pazniak AI, Kostitsyna EV, Prokopets AD, i in. Laminated cermet composite materials: The main production methods, structural features and properties. *Ceramics International*. 2021;47(2):1513–25.
 72. ZHAO Yuhong JJ. Current Research Status of Interface of Ceramic-Metal Laminated Composite Material for Armor Protection. *Acta Metall Sin*. 2021;57(9):1107–25.
 73. Chawake N, Pinto LD, Srivastav AK, Akkiraju K, Murty BS, Kottada RS. On Joule heating during spark plasma sintering of metal powders. *Scripta Materialia*. 2014;93:52–5.
 74. Olevsky EA, Dudina DV. *Field-Assisted Sintering: Science and Applications*. Cham: Springer International Publishing; 2018.
 75. Kang SJL. *Sintering*. W: *Ceramics Science and Technology*. John Wiley & Sons, Ltd;

2011. s. 141–69.
76. Bordia RK, Kang SJL, Olevsky EA. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017;100(6):2314–52.
 77. Castro RHR. Overview of Conventional Sintering. W: Castro R, van Benthem K, redaktorzy. *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes*. Berlin, Heidelberg: Springer; 2013. s. 1–16.
 78. Nygren M, Shen Z. Hot Pressing and Spark Plasma Sintering. W: *Ceramics Science and Technology*. John Wiley & Sons, Ltd; 2011. s. 189–214.
 79. Laszkiewicz-Łukasik J, Putyra P, Klimczyk P, Podsiadło M, Bednarczyk K. Spark Plasma Sintering/Field Assisted Sintering Technique as a Universal Method for the Synthesis, Densification and Bonding Processes for Metal, Ceramic and Composite Materials. *Journal of Applied Materials Engineering*. 2020;Vol. 60, iss. 2–3.
 80. Hu ZY, Zhang ZH, Cheng XW, Wang FC, Zhang YF, Li SL. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications. *Materials & Design*. 2020;191:108662.
 81. Carney CM, Mah TI. Current Isolation in Spark Plasma Sintering of Conductive and Nonconductive Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(10):3448–50.
 82. Cavaliere P, Sadeghi B, Shabani A. Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals. W: Cavaliere P, redaktor. *Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications*. Cham: Springer International Publishing; 2019. s. 3–20.
 83. Kruszewski MJ, Zybała R, Ciupiński Ł, Chmielewski M, Adamczyk-Cieślak B, Michalski A, i in. Microstructure and Thermoelectric Properties of Bulk Cobalt Antimonide (CoSb₃) Skutterudites Obtained by Pulse Plasma Sintering. *J Electron Mater*. 2016;45(3):1369–76.
 84. Mouzon J, Glowacki E, Odén M. Comparison between slip-casting and uniaxial pressing for the fabrication of translucent yttria ceramics. *J Mater Sci*. 1 kwiecień 2008;43(8):2849–56.
 85. Tokita M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization. *Ceramics*. czerwiec 2021;4(2):160–98.
 86. Laser Diffraction Particle Size Analyzer LA-950 - HORIBA [Internet]. [cytowane 11 maj 2023]. Dostępne na: <https://www.horiba.com/details/la-950-laser-particle-size-analyzer-108/>
 87. Naderi M. Chapter Fourteen - Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). W: Tarleton S, redaktor. *Progress in Filtration and Separation*. Oxford: Academic Press; 2015. s. 585–608.
 88. Viana M, Jouannin P, Pontier C, Chulia D. About pycnometric density measurements. *Talanta*. 2002;57(3):583–93.
 89. Anderson Materials Evaluation, Inc.: Thermogravimetry Analysis (TGA) [Internet]. 2012 [cytowane 26 marzec 2023]. Dostępne na: <https://web.archive.org/web/20120121115538/http://www.andersonmaterials.com/tga.html>
 90. Szumera M. Charakterystyka wybranych metod termicznych. Cz. 1. LAB Laboratoria, Aparatura, Badania. 2012;17:28–34.
 91. Zygmuntowicz J, Wiecińska P, Wachowski M, Kurek M, Kaszuwara W. Thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry of ceramic–metal ternary composites Al₂O₃-Cu-Mo. *Measurement*. 2023;217:113049.
 92. PN-EN ISO 18754:2022-10: Ceramika wysokiej jakości (ceramika zaawansowana, techniczna ceramika zaawansowana) -- Oznaczanie gęstości i porowatości otwartej.

93. Ermrich M, Oppen D. XRD for the Analyst: Getting Acquainted with the Principles. PANalytical; 2013.
94. Elliott AD. Confocal Microscopy: Principles and Modern Practices. Current Protocols in Cytometry. 2020;92(1):e68.
95. Teng X, Li F, Lu C. Visualization of materials using the confocal laser scanning microscopy technique. Chemical Society Reviews. 2020;49(8):2408–25.
96. Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer; 2017. 554 s.
97. Akhtar K, Khan SA, Khan SB, Asiri AM. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. W: Sharma SK, redaktor. Handbook of Materials Characterization. Cham: Springer International Publishing; 2018. s. 113–45.
98. Hodoroaba VD. Chapter 4.4 - Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). W: Hodoroaba VD, Unger WES, Shard AG, redaktorzy. Characterization of Nanoparticles. Elsevier; 2020. s. 397–417. (Micro and Nano Technologies).
99. PN-EN ISO 6507-1:2018-05 - Metale -- Pomiar twardości sposobem Vickersa -- Część 1: Metoda badania.
100. Pędzich Z, Piekarczyk J, Stobierski L, Szutkowska M, Walat E. Twardość Vickersa i odporność na pękanie wybranych kompozytów ceramicznych. Kompozyty. 2003;3(7).
101. ASTM C1327-15(2019) - Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics.
102. Wachtman JB, Cannon WR, Matthewson MJ. Mechanical Properties of Ceramics. John Wiley & Sons; 2009. 498 s.
103. Low IM, redaktor. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. W: Advances in Ceramic Matrix Composites. Woodhead Publishing; 2014. s. xxi–xxiii.
104. Ćorić D, Majić Renjo M, Žmak I. Critical evaluation of indentation fracture toughness measurements with Vickers indenter on yttria-stabilized zirconia dental ceramics. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2017;48(8):767–72.
105. Shukla PP, Lawrence J, Wu H. Fracture Toughness of a Zirconia Engineering Ceramic and the Effects Thereon of Surface Processing with Fibre Laser Radiation. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture. 2010;224(10):1555–69.
106. Lankford J. Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method. J Mater Sci Lett. 1982;1(11):493–5.
107. Zhou Z, Zhou Y, Cao Y, Ding W, Mao H. The evaluation of Young's modulus and residual stress of Cu films by NiFe/Cu bilayer film microbridge tests. Journal of Micromechanics and Microengineering. 2007;18:015027.
108. Jr WDC, Rethwisch DG. Materials Science and Engineering: An Introduction. John Wiley & Sons; 2020. 994 s.
109. Kumar A, Tang Y, Li DY, Chen DL, Li W, Li QY. Influence of solution-hardening on the mechanical properties and wear resistance of copper alloys. Wear. 2023;523:204869.
110. D3967-95a Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens.
111. Chinn RE. Etching. Metallogr Microstruct Anal. 2015;4(3):240–57.
112. Wejrzanowski T, Spychalski WL, Różniatowski K, Kurzydłowski KJ. Image based analysis of complex microstructures of engineering materials. International Journal of Applied Mathematics and Computer Science. 2008;18(1):33–9.
113. Ryś J. Stereologia materiałów. Kraków: Fotobit - Design; 1995.

114. Chakrabarti DJ, Laughlin DE. The Cr-Cu (Chromium-Copper) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1984;5(1):59–68.
115. Demuynck M, Erauw JP, Van der Biest O, Delannay F, Cambier F. Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012;32(9):1957–64.
116. Li J, Ye Y. Densification and Grain Growth of Al₂O₃ Nanoceramics During Pressureless Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89(1):139–43.
117. Zygmuntowicz J, Falkowski P, Miazga A, Konopka K. Fabrication and characterization of ZrO₂/Ni composites. *J Aust Ceram Soc*. 2018;54(4):655–62.
118. Gizowska M, Miazga A, Konopka K, Szafran M. The influence of sintering temperature on properties of Al₂O₃-Ni composites. *Composites Theory and Practice*. 2012;12(1):33–8.
119. Konopka K, Zygmuntowicz J, Krasnowski M, Cymerman K, Wachowski M, Piotrkiewicz P. Pulse Plasma Sintering of NiAl-Al₂O₃ Composite Powder Produced by Mechanical Alloying with Contribution of Nanometric Al₂O₃ Powder. *Materials*. 2022;15(2):407.
120. Pawlowski L, Blanchart P. *Industrial Chemistry of Oxides for Emerging Applications*. John Wiley & Sons; 2018. 412 s.
121. Zygmuntowicz J, Piotrkiewicz P, Żurowski R, Więclaw-Midor A, Falkowski P, Wachowski M, i in. The influence of the metallic phase on the microstructure and properties of Al₂O₃/Ti/Ni composites, taking into account environmental influences related to their production. *Ceramics International*. 2023;49(23, Part B):39147–62.
122. Zygmuntowicz J, Wachowski M, Piotrkiewicz P, Kaszuwara W. Effect of the Powder Consolidation Method Type on the Microstructure and Selected Properties of Al₂O₃-Cu-Ni Composites. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2020;967–74.
123. Boldin MS, Popov AA, Murashov AA, Sakharov NV, Shotin SV, Nokhrin AV, i in. Spark Plasma Sintering of Al₂O₃-SiC Ceramics. Study of the Microstructure and Properties. *Tech Phys*. 2022;67(6):456–67.
124. Klimczyk P, Wyżga P, Cyboron J, Laszkiewicz-Łukasik J, Podsiadło M, Cygan S, i in. Phase stability and mechanical properties of Al₂O₃-cBN composites prepared via spark plasma sintering. *Diamond and Related Materials*. 2020;104:107762.
125. Grabowy M, Dzidek W, Wilk A, Wojteczko K, Wojteczko A, Łuszcz M, i in. Analiza stereologiczna gęstych spieków kompozytowych w układzie ATZ. *Materiały Ceramiczne /Ceramic Materials/*. 2021;73(2):82–91.
126. Michálek M, Micháľková M, Blugan G, Kuebler J. Strength of pure alumina ceramics above 1 GPa. *Ceramics International*. 2018;44(3):3255–60.
127. Seo Y, Shi S, Goto T, Cho S, Sekino T. Structure-property correlation of alumina/nickel composites for their mechanical and electrical properties. *Discov Mater*. 2023;3(1):13.
128. Dutt MB, Sen SK, Barua AK. The diffusion of nickel into copper and copper—nickel alloys. *physica status solidi (a)*. 1979;56(1):149–55.
129. Brillo J, Egry I. Surface tension of nickel, copper, iron and their binary alloys. *Journal of Materials Science*. 2005;40(9):2213–6.
130. Klassert A, Tikana L. 3 - Copper and copper–nickel alloys – an overview. W: Féron D, redaktor. *Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater*. Woodhead Publishing; 2007. s. 47–61. (European Federation of Corrosion (EFC) Series; t. 50).
131. Aksenov DA, Asfandiyarov RN, Raab GI, Fakhretdinova EI, Shishkunova MA. Influence of the Chromium Content in Low-Alloyed Cu–Cr Alloys on the Structural Changes, Phase Transformations and Properties in Equal-Channel Angular Pressing. *Metals*. 2021;11(11):1795.

132. Shirinyan A, Wautelet M, Belogorodsky Y. Solubility diagram of the Cu–Ni nanosystem. *J Phys: Condens Matter*. 2006;18(8):2537.
133. Kritsalis P, Li JG, Coudurier L, Eustathopoulos N. Role of clusters on the wettability and work of adhesion of the Cu–Cr/Al₂O₃ system. *J Mater Sci Lett*. 1 listopad 1990;9(11):1332–5.
134. Gao L, Hong JS, Miyamoto H, Torre SDDL. Bending strength and microstructure of Al₂O₃ ceramics densified by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000;20(12):2149–52.
135. Santanach JG, Weibel A, Estournès C, Yang Q, Laurent Ch, Peigney A. Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. *Acta Materialia*. 2011;59(4):1400–8.
136. Chan C, Chang C, Farrell CE, Schrott AG. Adhesion studies of Cu–Cr alloys on Al₂O₃. *Applied Physics Letters*. 1993;62(6):654–6.
137. Huang S, Vanmeensel K, Van der Biest O, Vleugels J. Pulsed electric current sintering and characterization of ultrafine Al₂O₃–WC composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2010;527(3):584–9.
138. Gross TM, Liu H, Zhai Y, Huang L, Wu J. The impact of densification on indentation fracture toughness measurements. *J Am Ceram Soc*. 2020;103(7):3920–9.
139. Feng Y, Zhang T. Determination of fracture toughness of brittle materials by indentation. *Acta Mechanica Solida Sinica*. 2015;28(3):221–34.
140. Solomah AG. *Indentation Techniques in Ceramic Materials Characterization: Theory and Practice*. John Wiley & Sons; 2012. 175 s.
141. Zygmuntowicz J, Konopka K, Krasnowski M, Piotrkiewicz P, Bolek J, Wachowski M, i in. Characterization of Al₂O₃ Matrix Composites Fabricated via the Slip Casting Method Using NiAl–Al₂O₃ Composite Powder. *Materials*. 2022;15(8):2920.
142. Kambale K r., Mahajan A, Buttee S p. Effect of grain size on the properties of ceramics. *Metal Powder Report*. 2019;74(3):130–6.
143. Chawla KK. *Ceramic Matrix Composites*. W: Chawla KK, redaktor. *Composite Materials: Science and Engineering*. New York, NY: Springer; 2012. s. 249–92.