



POLITECHNIKA KRAKOWSKA

im. Tadeusza Kościuszki

WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

ROZPRAWA DOKTORSKA

**MECHANOCHEMICZNE WYTWARZANIE PROSZKÓW
CERAMICZNYCH I CERAMICZNO-METALICZNYCH
DLA WYBRANYCH KOMPOZYTOWYCH MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH**

mgr inż. Teodora Sikora

Promotor: Prof. dr hab. Krystyna Wieczorek-Ciurowa

Kraków 2015



**Pani Promotor
Profesor Krystynie Wieczorek-Ciurowej
składam serdeczne podziękowanie
za wprowadzenie mnie w świat
badań naukowych, cenne uwagi
i wszechstronną pomoc**

Dziękuję

Rodzicom i Kubie

za wsparcie i nieustającą wiarę
w moje możliwości

Doktorowi Piotrowi Dulianowi

za koleżeńską i naukową współpracę oraz
nieocenioną pomoc w trakcie badań
zamieszczonych w mojej dysertacji

jak również Panom

Profesorowi Januszowi Konstantemu

i Doktorowi Andrzejowi Romańskiemu

z Katedry Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków
AGH

Profesorowi Czesławowi Kajtochowi

i Doktorowi Wojciechowi Bąkowi

z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Pedagogicznego
w Krakowie

Doktorowi Ryszardowi Moszumańskiemu

z Wydziału Mechanicznego PK

za współpracę naukową

SPIS TREŚCI

Wykaz rysunków	8
Wykaz tabel	12
Wstęp	13
Cel i zakres pracy	15

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Mechanochemia w inżynierii materiałowej	16
1.1. Niektóre aspekty teoretyczne procesu wysokoenergetycznego mielenia	16
1.2. Aparatura stosowana do aktywacji mechanochemicznej	20
1.3. Znaczenie doboru parametrów obróbki mechanochemicznej	23
Stosunek mas mielników do masy materiału mielonego (BPR)	25
Prędkość obrotowa a energetyczność mielenia	25
Wpływ czasu mielenia	26
Atmosfera i środowisko mielenia	27
Wpływ rodzaju substratów	28
1.4. Przykładowe zastosowania metod mechanochemicznych w inżynierii materiałowej	29
2. Technologie wytwarzania osnowy metalicznej dla narzędzi metaliczno-diaamentowych	31
2.1. Aktualny stan techniki	31
2.2. Rola i dobór osnowy narzędzi metaliczno-diaamentowych	33
2.3. Uzasadnienie poszukiwania nowych metod wytwarzania prekursorów osnowy metalicznej	35
3. Ogólna charakterystyka kompozytów ceramiczno-metalicznych z osnową polimerową do zastosowań w elektronice i tribologii	37
3.1. Znaczenie doboru materiału osnowy i napelnacza na właściwości kompozytu	37

3.2. Projektowanie materiałów o określonych właściwościach dielektrycznych	42
3.3. Projektowanie materiałów spełniających określone warunki tribologiczne	49

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

I. Zastosowane metody pomiarów analitycznych i właściwości fizykochemicznych	57
1. Proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD)	57
2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-BSE/EDS)	57
3. Pomiar wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej	58
II. Zastosowane metody badań właściwości użytkowych wytworzonych materiałów	58
1. Kontrola jakości wytwarzanych materiałów inżynierskich (SERIA A)	59
2. Spektroskopia dielektryczna – metoda charakteryzująca właściwości elektryczne (SERIA B).....	59
3. Wyznaczenie charakterystyk tribologicznych w ruchu posuwisto-zwrotnym (SERIA C)	60

WYNIKI I DYSKUSJA

SERIA A

Prekursory łatwospiekalnych proszków stopowych na bazie żelaza dla narzędzi metaliczno-diamantowych	62
A.1. Syntezy prekursorów proszków stopowych	62
A.1.1. Układ bazowy tlenków Fe-Cu	62
A.1.2. Modyfikacje układu tlenkowego Fe-Cu innymi dodatkami stopowymi	66
A.1.3. Układy samolutujące Fe-Cu-P-Sn	74
A.2. Właściwości technologiczne – narzędzia metaliczno-diamantowe	77

A.3.	Możliwości aplikacyjne otrzymywanych mechanochemicznie prekursorów proszków stopowych	82
------	---	----

SERIA B

Kompozyty o specyficznych właściwościach elektrycznych napełniane ceramiką perowskitową	84
--	-----------

B.1.	Syntezy proszków ceramicznych typu perowskitu	84
B.1.1.	Tytanian baru, BaTiO ₃ (BT)	84
B.1.2.	Modyfikowany miedzią tytanian wapnia, CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (CCTO)	86
B.2.	Właściwości dielektryczne	88
B.2.1.	Materiały kompozytowe wybrane do badań	88
B.2.2.	Interpretacja pomiarów właściwości elektrycznych	88
B.3.	Możliwości aplikacyjne kompozytów polimerowych napełnianych ceramiką perowskitową	95

SERIA C

Materiały kompozytowe na elementy współpracujące tarciovo, napełniane proszkami ceramicznymi lub ceramiczno-metalicznymi	96
---	-----------

C.1.	Syntezy mechanochemiczne napełniaczy ceramiczno-metalicznych	96
C.1.1.	Układ NiO-Fe ₃ Si	97
C.1.2.	Układ CuO-Fe ₃ Si	105
C.1.3.	Układ TiO ₂ -SiC	107
C.2.	Właściwości tribologiczne kompozytów napełnianych proszkami ceramiczno-metalicznymi	115
C.3.	Ocena możliwości zastosowania proszków ceramiczno-metalicznych do kompozytów polimerowych	119

PODSUMOWANIE I WNIOSKI PRZYSZŁOŚCIOWE	121
--	------------

DODATEK

D.1. Substraty i warunki syntez	123
Ad SERIA A. Prekursory metalicznej osnowy narzędzi metaliczno-diaamentowych	124
A.1. Substraty i warunki prowadzenia obróbki mechanochemicznej	124
Ad SERIA B. Materiały o właściwościach dielektrycznych	126
B.1. Substraty i warunki prowadzenia obróbki mechanochemicznej	126
B.2. Dobór substratów oraz metodyki wytwarzania kompozytów o chemoutwardzalnej osnowie polimerowej	126
Ad SERIA C. Kompozyty polimerowe dla tribologii	130
C.1. Substraty i warunki prowadzenia obróbki mechanochemicznej	130
C.2. Dobór substratów oraz metodyki wytwarzania kompozytów o termoutwardzalnej osnowie polimerowej	131
D.2. Młyny używane do syntez i aparatura pomocnicza	135
Literatura cytowana	137
Streszczenie	148
Wykaz dorobku naukowego	149

Wykaz rysunków

1.	Mechaniczne oddziaływania na ciało stałe w trakcie obróbki mechanochemicznej w młynie kulowym [5]	17
2.	Przykładowe defekty strukturalne wywołane mechanochemiczną aktywacją ciała stałego: a) defekty punktowe, b) dyslokacje, c) połączenia na granicach ziarn, d) obszary amorficzne, e) obszary dwufazowe [13]	19
3.	Model magma-plasma: E – egzoelektrony, N – niezdeformowana część ziarna, D – zdeformowana powierzchnia, P – plazma [4]	20
4.	Schematy konstrukcyjne i zasady działania różnych typów młynów wysokoenergetycznych: a) typu attritor, b) planetarny, c) wibracyjny [22]	21
5.	Schemat ruchu mielników w młynie planetarnym	22
6.	Czynniki wpływające na formację obszaru naprężeń razem z głównymi drogami jego relaksacji. Lewa część schematu opisuje proces rozdrabniania. Procesy zebrane w prawej części diagramu są klasyfikowane jako mechaniczna aktywacja [19]	24
7.	Klasyfikacja parametrów procesu mechanicznej syntezy	24
8.	Narzędzia metaliczno-diaamentowe dla przemysłu kamieniarskiego: a) fragment piły linowej (liny diaamentowej) oraz segmenty (koraliki) metaliczno-diaamentowe; b) piła tarczowa, wiertło rurowe i segmenty metaliczno-diaamentowe [54]	32
9.	Zmiany średnich rynkowych cen kobaltu w latach 1995-2014 (wyrażone w US \$/lb) [57]	32
10.	Struktura chemiczna żywicy epoksydowej (diglicydyłowego eteru bisfenolu A) oraz żywicy nowolakowej [69]	39
11.	Ścieżki połączeń przestrzennych dwufazowych kompozytów polimerowo-ceramicznych [88]	44
12.	Uproszczony model układu tribologicznego [72]	50
13.	Schemat próby aparatu T-17 typu trzpień-tarcza	60
14.	Dyfraktogramy rentgenowskie obrazują wpływ mechanicznej aktywacji na formowanie się złożonego proszku kompozytowego z układu tlenków Fe-Cu (75:25)	63
15.	Mikrofotografie SEM (BSE) mikrostruktury aktywowanego mechanicznie przez 2h proszku tlenkowego Fe ₂ O ₃ -CuO (75:25) wykonane przy powiększeniach: a) x300; b) x1000; c) x3000; d) x15 000	64
16.	Równowagi układu Fe-Cu-O wyznaczone eksperymentalnie dla temp. 1273K, ciśn. 1 atm: a) przekrój izotermiczny [143]; b) diagram równowagi fazowej w funkcji cząstkowej prężności tlenu [144]	64
17.	Proszkowe dyfraktogramy rentgenowskie obrazujące wpływ parametru BPR na przebieg mechanicznej aktywacji układu tlenków Fe-Cu (65:35). Widoczne piki od nowopowstałej fazy (CuFeO ₂) i zdecydowany wzrost tła (zwiększenie amorficzności materiału)	65
18.	Proszkowy dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu-Al ₂ O ₃ (75:20:5) wytworzonego drogą mechanicznej aktywacji układu Fe ₂ O ₃ -CuO-Al	67
19.	Rentgenowski dyfraktogram proszkowy zmian w strukturze materiału wynikających z wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji układu Fe-Cu-Al ₂ O ₃ (75:20:5). Przerwaną linią zaznaczono wartości kąta 2Theta charakterystyczne dla Al ₂ O ₃ (PDF 86-1410)	67
20.	Mikrofotografie SEM (BSE) układu tlenkowego Fe ₂ O ₃ -CuO-Al ₂ O ₃ przed (a, b) i po (c, d) mechanicznej aktywacji	69
21.	Proszkowe dyfraktogramy rentgenowskie przedstawiające zmiany mikrostruktury	70

	proszku tlenkowego typu Fe-Cu-Co (50:35:15) pod wpływem mechanicznej obróbki	
22.	Diagram fazowy Fe-Mo [146]	70
23.	Dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu-Mo (61:35:4) uzyskanego po 2 godz. wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji. Linią przerywaną oznaczono wartości 2θ charakterystyczne dla MoO_3 (PDF 76-1003)	71
24.	Analiza granulometryczna mechanochemicznie wytworzonego proszku tlenkowego typu Fe-Cu-Mo (61:35:4)	72
25.	Diagram fazowy Fe-P [147]	73
26.	Dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu-P (65:34:1) uzyskanego po 2 godz. wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji	73
27.	Analiza granulometryczna mechanochemicznie wytworzonego proszku tlenkowego typu Fe-Cu-P (65:34:1)	74
28.	Dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu-P-Sn (35% dodatków stopowych) uzyskanego po 2 godz. wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji	75
29.	Dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu-P-Sn (20% dodatków stopowych) uzyskanego po 2 godz. wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji	75
30.	Dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu-P-Sn (10% dodatków stopowych) uzyskanego po 2 godz. wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji	76
31.	Proszek stopowy Fe-Cu-Sn-P (90% mas. Fe, 10% mas. dodatków stopowych) po redukcji wodorem; a) mikrofotografia metalicznej "gąbki" otrzymanej po procesie; b) dyfraktogram rentgenowski materiału	78
32.	Mikrofotografie SEM spieków metalicznych wytworzonych z a) proszku aktywowanego mechanochemicznie, b) komercyjnego proszku Next400	78
33.	Diagram równowagi fazowej Fe-Cu [149]	79
34.	Mikrostruktura spieku, złącza oraz stalowej podkładki wykonana przy użyciu mikroskopu świetlnego	80
35.	Dyfraktogram rentgenowski postępu reakcji tworzenia tytanianu baru podczas wysokoenergetycznej mechanochemicznej obróbki	85
36.	Mikrofotografia SEM BaTiO_3 otrzymanego z układu BaO-TiO ₂ po 1,5 godz. procesu mielenia	85
37.	Proszkowy dyfraktogram rentgenowski tytanianu wapnia modyfikowanego jonami miedzi ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) wytworzonego po mechanochemicznej obróbce układu CaO-CuO-TiO ₂	86
38.	Mikrofotografia SEM tytanianu wapnia modyfikowanego jonami miedzi ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) wytworzonego mechanochemicznie	87
39.	Wykres zależności przewodnictwa przemiennoprądowego (σ'_{ac}) w układzie Arrheniusa dla żywicy Arladite napełnionej w 80%mas. mechanochemicznie syntezowanym CCTO	89
40.	Zależność rzeczywistej składowej przenikalności dielektrycznej (ϵ') od temperatury przy zmiennej częstotliwości pola pomiarowego dla żywicy Arladite napełnionej w 65% mas. (A-CCTO-65) i 80%mas. (A-CCTO-80) mechanochemicznie syntezowanym CCTO	90
41.	Zależność rzeczywistej składowej przenikalności dielektrycznej (ϵ') od temperatury przy zmiennej częstotliwości pola pomiarowego dla wybranych do badań żywic epoksydowych	91
42.	Zależność rzeczywistej składowej przenikalności dielektrycznej (ϵ') od temperatury przy częstotliwości pola pomiarowego 1 MHz dla czystych żywic oraz kompozytów napełnionych w 80%mas. proszkowym BaTiO_3 oraz $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	92
43.	Zależność $\tan\delta$ od temperatury przy częstotliwości pola pomiarowego 1MHz dla	93

	czystych żywic oraz kompozytów napełnionych w 80%mas. proszkowym BaTiO ₃ oraz CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	
44.	Rentgenowski dyfraktogram proszkowy efektów mielenia stechiometrycznych ilości NiO i Fe ₃ Si w trakcie procesu syntezy proszku kompozytowego	98
45.	Wpływ warunków mechanochemicznej obróbki na efektywność procesu mechanochemicznej obróbki. Dyfraktogram przedstawia produkt wysokoenergetycznego mielenia układu NiO-Fe ₃ Si	99
46.	Wpływ nadmiaru reduktora i obróbki termicznej na dynamikę tworzenia faz międzymetalicznych w układzie Ni-Fe-Si-O	100
47.	Rozkład granulometryczny ziarn proszku kompozytowego o składzie Ni ₃ Fe-NiO-SiO ₂	101
48.	Obrazy SEM (BSE) wytworzonego mechanochemicznie proszku kompozytowego o składzie Ni ₃ Fe-NiO-SiO ₂ wykonane przy powiększeniach x300 i x3000	102
49.	Obrazy SEM (BSE) wytworzonego mechanochemicznie proszku kompozytowego o składzie Ni ₃ Fe-NiO-SiO ₂	103
50.	Mikrofotografie proszku kompozytowego Ni ₃ Fe-NiO-SiO ₂ w sekwencji wzrastających powiększeń obrazu	104
51.	Dyfraktogram rentgenowski produktu mechanochemicznej syntezy proszku kompozytowego o składzie Cu ⁰ -Fe _x O _y -SiO ₂ , wytworzonego po 10h wysokoenergetycznej obróbki, BPR=15:1, rpm = 550	105
52.	Mikrofotografia proszku kompozytowego o składzie Cu ⁰ -Fe _x O _y -SiO ₂ . Zdjęcie po lewej wykonano przy zastosowaniu techniki SEM-SE, zdjęcie po prawej techniką elektronów wstecznie odbitych (SEM-BSE). Po prawej widoczne białe punkty – rozproszona w materiale ceramicznym metaliczna miedź	106
53.	Rozkład wielkości cząstek wytworzonego mechanochemicznie proszku kompozytowego o składzie Cu ⁰ -Fe _x O _y -SiO ₂	107
54.	Schemat procesu mechanochemicznego wytwarzania ceramicznego proszku kompozytowego – nanoszenia TiO ₂ na ziarna SiC	107
55.	Dyfraktogram XRD przedstawiający wpływ czasu mielenia na formowanie proszku kompozytowego typu TiO ₂ -SiC (15:85)	108
56.	Mikrofotografie SEM prezentujące zmiany morfologii układu TiO ₂ -SiC współmielonego w atmosferze powietrza. Dla mieszaniny fizycznej zaznaczono punkty, w których przeprowadzono analizę SEM-EDS (wyniki w Tabeli 10)	110
57.	Mikrofotografie SEM morfologii proszku kompozytowego TiO ₂ -SiC (1:6) wraz z zaznaczonymi punktami, dla których zmierzono skład jakościowy i ilościowy metodą SEM-EDS	111
58.	Dyfraktogram rentgenowski proszku kompozytowego TiO ₂ -SiC (25:75) otrzymanego po 2 i 5 godz. wysokoenergetycznego mielenia	111
59.	Dyfraktogramy XRD ilustrujące wpływ ilości TiO ₂ na krystaliczność fazy SiC [141]	112
60.	Mikrofotografie SEM morfologii proszku kompozytowego TiO ₂ -SiC (1:3) wraz z zaznaczonymi punktami, dla których zmierzono skład jakościowy i ilościowy metodą SEM-EDS	113
61.	Mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę SiC mielonego przez 5h: a) bez dodatku TiO ₂ ; b) z 15%mas. TiO ₂ ; c) z 25%mas. TiO ₂	114
62.	Przykładowe przebiegi zużycia w trakcie próby na aparacie T-17, wykonane dla dwóch materiałów różniących się stosunkiem masowym TiO ₂ :SiC	116
63.	Porównanie wpływu różnych napełniaczy na właściwości tribologiczne kompozytów polimerowych	118
64.	Dyfraktogram rentgenowski stosowanego żelazofosforu	125

65.	Powierzchnia kompozytu napełnianego BaTiO ₃ . Zdjęcie wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego	129
66.	Dyfraktogram rentgenowski stosowanego SiC	131
67.	Dyfraktogram rentgenowski stosowanego Fe ₃ Si	131
68.	Forma do wyznaczania charakterystyk zużycia małych próbek w ruchu posuwisto-zwrotnym	133
69.	Wpływ zagęszczania ciśnieniowego na skurcz żywicy termoutwardzalnej. Po lewej: materiał bez konsolidacji; po prawej: materiał po prasowaniu ciśnieniem 50 barów	133

Wykaz tabel

1.	Przykłady kompozytów do potencjalnych zastosowań jako dielektryki kondensatorowe w przemyśle elektronicznym [76]	46
2.	Typowe składniki ciernych materiałów hamulcowych [127]	53
3.	Wybrane parametry pomiaru aparatem T-17 i ich wartości zadane do wyznaczenia charakterystyk tribologicznych	61
4.	Współczynniki ANF wyznaczone dla układu tlenkowego $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO-Al}_2\text{O}_3$	68
5.	Twardość i gęstość wytworzonych spieków metalicznych	79
6.	Uzyskane parametry jakościowe spieku wytworzonego metodą chronioną zastrzeżeniem patentowym nr P36494PL	80
7.	Parametry dwu prób mechanochemicznej obróbki układu $\text{NiO-Fe}_3\text{Si}$	98
8.	Współczynniki ANF wyznaczone dla związków mogących występować po mechanicznej aktywacji proszku kompozytowego $\text{Ni}_3\text{Fe-NiO-SiO}_2$	101
9.	Skład pierwiastkowy proszku kompozytowego $\text{Ni}_3\text{Fe-NiO-SiO}_2$ w wybranych punktach/obszarach wyznaczony metodą SEM-EDS oraz wartości otrzymane z obliczeń składu stechiometrycznego produktu	103
10.	Porównanie wartości obliczonych teoretycznie oraz wyników analizy EDS przeprowadzonych dla materiałów przedstawionych na Rys. 54-55	109
11.	Porównanie wartości obliczonych teoretycznie oraz wyników analizy EDS przeprowadzonych dla materiałów przedstawionych na Rys. 58	114
12.	Wyniki pomiarów intensywności zużywania (z) i wyznaczone współczynniki tarcia (μ) dla kompozytów napełnianych proszkami kompozytowymi	115
13.	Substraty do wytwarzania prekursorów osnowy metalicznej narzędzi	124
14.	Zestawienie substratów do syntez tytanianów baru i miedzi	126
15.	Charakterystyka żywic wybranych do badań	127
16.	Charakterystyka wybranych odczynników sieciujących stosowanych w badaniach rozpoznawczych	128
17.	Zestawienie substratów do syntez proszków kompozytowych	130
18.	Charakterystyka żywicy Nowolak MD 2/4	132
19.	Zestawienie warunków mechanochemicznego wytwarzania proszków ceramicznych i ceramiczno-metalicznych	134
20.	Charakterystyka młynów laboratoryjnych stosowanych w badaniach	135

Wstęp

Intensywny rozwój inżynierii materiałowej będący odpowiedzią na gwałtowny postęp techniczny na początku XX w. spowodował wzrastające zainteresowanie nowymi materiałami o sprecyzowanych właściwościach użytkowych, możliwych do określenia na etapie projektowania ich składu. Trudno dziś wyobrazić sobie jakikolwiek przemysł nie korzystający ze złożonych materiałów funkcjonalnych, a prognozy na najbliższe dekady są jednoznaczne – zapotrzebowanie na materiały kompozytowe będzie stale wzrastało.

Równocześnie z pracami nad zwiększaniem funkcjonalności materiałów inżynierskich prowadzone są poszukiwania nowych, alternatywnych metod ich wytwarzania. Dotychczas stosowane technologie wytwarzania materiałów proszkowych charakteryzują się wysoką energochłonnością i ograniczeniami w zakresie doboru substratów (np. tylko dobrze rozpuszczalne sole). Metodą eliminującą te ograniczenia jest obróbka mechanochemiczna, oparta m.in. na wykorzystaniu sił tarcia do generowania zmian fizykochemicznych w materiałach.

W trakcie procesu mielenia, do materiału dostarczane są bardzo duże porcje energii mechanicznej, która jest akumulowana w postaci naprężeń sieci krystalicznej i/lub zostaje przekształcona na energię chemiczną. W efekcie pojawiają się zmiany strukturalne materiału (defekty, dyslokacje, fazy amorficzne) oraz/lub zachodzą reakcje chemiczne. Efektem nieodłącznie związanym z mechaniczną obróbką materiału jest jego rozdrobnienie i zwiększenie aktywności fizykochemicznej.

Mechanochemiczna obróbka, niewymagająca stosowania rozpuszczalników i możliwa do prowadzenia w warunkach otoczenia, w pełni realizuje postulaty *zielonej chemii* i tym samym zaliczana jest do metod ekologicznych. Co więcej, specyfika nierównowagowych procesów zachodzących pod działaniem energii mechanicznej, generowanej w trakcie mielenia, pozwala na wytwarzanie materiałów trudnych bądź niemożliwych do wytworzenia innymi metodami, np. przesyconych roztworów stałych, wysokociśnieniowych odmian związków chemicznych. Wytwarzane metodami mechanochemicznymi materiały charakteryzują się specyficzną drobnoziarnistą

nano- lub mikrostrukturą, odgrywającą szczególną rolę w procesach konsolidacji.

Badania przeprowadzone w ramach przedstawionej pracy doktorskiej poszerzają wiedzę o możliwościach zastosowania obróbki mechanochemicznej do wytwarzania złożonych materiałów inżynierskich – prekursorów metalicznej osnowy narzędzi diamentowych oraz wypełniaczy kompozytów polimerowych. Wyniki badań przedstawiono w recenzowanych publikacjach w formie artykułów i prezentacji na konferencjach międzynarodowych i krajowych z obszaru chemii technologii nieorganicznej oraz inżynierii materiałowej. Ponadto wyniki o szczególnym potencjale aplikacyjnym objęto ochroną przez zgłoszenie współautorskiego zastrzeżenia patentowego.

Cel i zakres pracy

Głównym celem pracy było wykazanie przydatności metody mechanochemicznej do wytwarzania złożonych materiałów inżynierskich, a mianowicie prekursorów proszków metalicznej osnowy narzędzi diamentowych oraz modyfikatorów właściwości elektrycznych i wytrzymałościowych dla kompozytów polimerowych.

Do realizacji podstawowego celu pracy niezbędna była znajomość zagadnień dotyczących:

- mechanochemii jako jednego z działów chemii ciała stałego;
- metod wytwarzania nieorganicznych i polimerowych materiałów funkcjonalnych;
- fizykochemii ciała stałego oraz metod badań właściwości fizykochemicznych i wytrzymałościowych materiałów;
- parametrów pracy materiałów inżynierskich i związanych z tym zasad ich projektowania w zakresie składu jakościowego i ilościowego.

Zaplanowano prace, obejmujące mechanochemiczne wytworzenie materiałów, w trzech niezależnych seriach:

- SERIA A. Prekursory łatwospiekalnych proszków stopowych na bazie żelaza dla metalicznej osnowy narzędzi diamentowych
- SERIA B. Kompozyty polimerowe o specyficznych właściwościach elektrycznych, napełniane ceramiką perowskitową
- SERIA C. Materiały kompozytowe na elementy współpracujące tarciovo, napełniane proszkami ceramicznymi lub ceramiczno-metalicznymi

Celem wykazania funkcjonalności wytworzonych produktów należało wykonać pomiary właściwości użytkowych specyficznych dla każdego z produktów.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Mechanochemia w inżynierii materiałowej

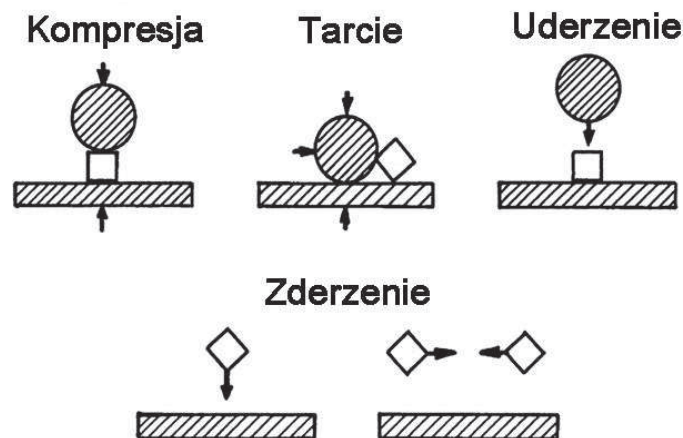
Naturalne dążenie do zmniejszenia kosztów wytwarzania materiałów poprzez uproszczenie procesów technologicznych i zastąpienie „tradycyjnych” substratów zmodyfikowanymi substytutami o podwyższonej funkcjonalności w ostatnich latach nabrało szczególnej wagi. Wzrastające ograniczenia w zakresie emisji odpadów poprocesowych (w tym odpadów ciekłych – rozpuszczalników) i wysokie kary finansowe za przekroczenie norm środowiskowych znacząco wpłynęły na zwiększenie kosztów wytwarzania szeroko pojętych materiałów funkcjonalnych [1]. Dlatego w zakresie inżynierii materiałowej tak ważnym stało się opracowanie nowych strategii syntezy dotychczas wytwarzanych materiałów oraz/lub modyfikacja już istniejących produktów, tak aby ich podwyższone właściwości technologiczne równoważyły zwiększony koszt wytwarzania [2]. Metodą doskonale wpisującą się w założenia obniżania kosztów procesów technologicznych jest obróbka mechanochemiczna [3]. Znana w przemyśle materiałów inżynierskich od lat 60. dwudziestego wieku metoda jest oparta na wykorzystaniu energii mechanicznej do indukowania fizykochemicznych i chemicznych zmian w materiale, które prowadzą do wytworzenia wysokorozdrobnionego produktu o zmodyfikowanej strukturze krystalicznej i/lub nowym składzie fazowym.

1.1. Niektóre aspekty teoretyczne procesu wysokoenergetycznego mielenia

Istota procesu wysokoenergetycznego mielenia zawiera się w jednej z pierwszych definicji mechanochemii, podanej na początku XX wieku przez Wilhelma Ostwalda. Opisuje ona mechanochemię jako dział chemii skoncentrowany na badaniach wpływu energii mechanicznej na chemiczne i fizykochemiczne przemiany substancji we wszystkich stanach skupienia [4]. Innymi słowy, przemiany chemiczne i fizyczne materiału mogą być wywołane m. in. siłami tarcia i nacisku. Koncentrując nasze rozważania jedynie na substancjach w stałym stanie skupienia opisujemy wysokoenergetyczne mielenie jako metodę zwiększenia aktywności fizykochemicznej materiału. Ta

zwiększona aktywność materiału jest bezpośrednią konsekwencją zmian zachodzących w strukturze krystalicznej ciała stałego w wyniku oddziaływania na niego energii kinetycznej w trakcie mielenia. Wspomniana energia pochodzi od mielników biorących w sposób aktywny udział w procesie wysokoenergetycznej obróbki. Najczęściej takie procesy prowadzone są w młynach kulowych, których konstrukcja i cechy użytkowe jest przedstawiona w rozdziale 1.2.

Podczas procesu mielenia energia dostarczana do materiału w postaci uderzeń typu mielnik-ziarno, ziarno-ziarno i ziarno-ściana reaktora jest zbyt duża, aby być przez niego zakumulowaną (Rys. 1). Zostaje zaabsorbowana przez ziarno i natychmiast zamieniona w energię sprężystości. Powoduje to powstanie w mielonym materiale naprężeń prowadzących do deformacji plastycznej i zaburzenia jego struktury krystalicznej – powstają dyslokacje i punktowe defekty. W efekcie następuje pękanie ziarn, tworzenie nowych powierzchni kontaktu międzyfazowego oraz może być inicjowane zachodzenie reakcji chemicznych. Przebieg tych procesów oraz ich intensywność zależy od rodzaju mielonego materiału, jego właściwości fizykochemicznych (m.in. twardości) oraz dobranych parametrów procesu.



Rys. 1. Mechaniczne oddziaływania na ciało stałe w trakcie obróbki mechanochemicznej w młynie kulowym [5]

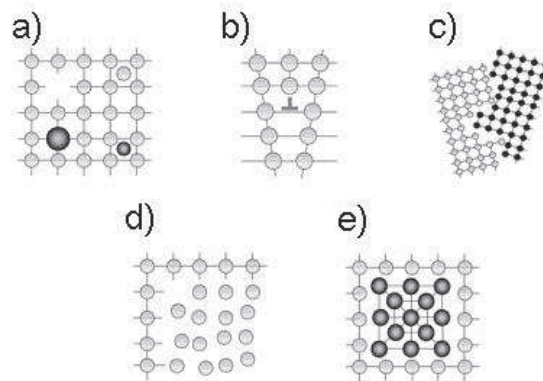
Mechanochemiczna aktywacja zaczyna się w momencie zderzenia cząstek materiału ze sobą i/lub z medium mielącym (mielnikami). Granice ziarn ulegają zdeformowaniu, a w punktach, gdzie materiał osiągnął bardzo wysokie energie drgań dochodzi do zerwania wiązań pomiędzy cząstkami. W czasie

zachodzenia tych procesów, przez około 10^{-7} s równowaga termiczna pozostaje nieustalona [6]. Punktowe przegrzania prowadzą do zgrzewania się cząstek ze sobą, a kolejne zderzenia z mielnikami powodują plastyczne deformacje i rozpad utworzonych wcześniej aglomeratów. W skrócie, mechanochemiczną aktywację można określić jako złożony, nierównowagowy proces obejmujący cztery najważniejsze etapy, którymi są:

- 1) akumulacja defektów,
- 2) amorfizacja,
- 3) formacja metastabilnych polimorficznych faz,
- 4) reakcje chemiczne [7-10].

Dokładny przebieg tych etapów zależy od rodzaju mielonego materiału – inaczej zachodzi współmielenie materiałów o zbliżonej twardości a inaczej materiału kruchego z plastycznym. W pierwszym przypadku istnieją dwie możliwości: współmielone są materiały plastyczne lub o wysokiej twardości. Dla materiałów o niskiej twardości proces mechanochemicznej aktywacji przebiega z utworzeniem się struktur warstwowych, a wielkość ziaren wzrasta w wyniku aglomerowania i „zlepiania się” cząstek pod wpływem absorbowanej energii. Po osiągnięciu granicznej wielkości aglomeraty rozpadają się tworząc umocniony materiał o większym rozdrobnieniu. Procesy aglomeracji i rozdrabniania następują naprzemiennie, aż do osiągnięcia przez materiał maksymalnego stopnia rozdrobnienia i umocnienia, a cząstki stają się równoosiowe. Materiały twarde w trakcie mielenia ulegają głównie dużemu rozdrobnieniu i amorfizacji. Przebiega to do momentu kiedy cząstki stają się plastyczne, określanego jako granica rozdrobnienia (ang. *limit of comminution*) [11]. Jeżeli materiały różnią się nieznacznie twardościami, wówczas obserwuje się osadzanie (napawanie) jednych cząstek na drugie. W przypadku współmielenia materiałów o dużej różnicy twardości początkowo obserwuje się zjawiska opisane powyżej, charakterystyczne dla każdego z materiałów, które następnie przechodzą w proces formowania materiału kompozytowego – cząstki kruchego materiału są wyłapywane i osadzane w materiale bardziej plastycznym. Dalsza obróbka mechaniczna prowadzi do utworzenia kompozytu o równomiernym rozdyspergowaniu twardych cząstek w plastycznej osnowie.

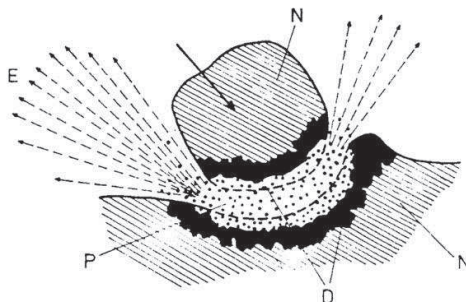
Pierwszym efektem wysokoenergetycznej obróbki ciał stałych jest znaczne zwiększenie powierzchni właściwej będące naturalną konsekwencją wzrastającego rozdrobnienia materiału. Energia kinetyczna pochodząca od młyników jest magazynowana w postaci tzw. atomowego nieuporządkowania. W efekcie obserwuje się postępującą destabilizację struktury krystalicznej aż do momentu całkowitego zniszczenia. Pojawiają się liczne zmiany strukturalne takie jak: defekty punktowe, dyslokacje, regiony amorficzne, połączenia na granicach ziarn, obszary dwufazowe i metastabilne, wtrącenia (Rys. 2). Lokalne punktowe przegrzania dodatkowo zwiększają ruchliwość atomów sieci krystalicznej, co bezpośrednio przekłada się na aktywność fizykochemiczną materiału – inicjowane są reakcje chemiczne i przemiany struktury krystalicznej (m.in. tworzenie nowych faz). Stałe odnawianie się powierzchni kontaktu międzyfazowego dodatkowo ułatwia zachodzenie reakcji, ponieważ substraty nie muszą dyfundować przez warstwę produktu.



Rys. 2. Przykładowe defekty strukturalne wywołane mechanochemiczną aktywacją ciała stałego: a) defekty punktowe, b) dyslokacje, c) połączenia na granicach ziarn, d) obszary amorficzne, e) obszary dwufazowe [13]

Mikroskopowy opis zjawisk zachodzących w trakcie mielenia jest przedmiotem badań od początku lat 50. XX wieku i został szeroko opisany w licznych publikacjach [4, 14-20]. Dwie najpopularniejsze teorie tłumaczące podstawy mechanochemicznej aktywacji ciał stałych to *Hot-Spot Theory* i *Magma-Plasma Model*. W pierwszej, przyczyny wysokiej aktywności materiału mielonego upatruje się w punktowych skokach temperatury, powyżej wartości 1000K, wywołanych tarcieniem dwóch powierzchni. Pomimo, że czas tego lokalnego przegrzania jest bardzo krótki (od 10^{-4} do 10^{-2} s) wystarcza do

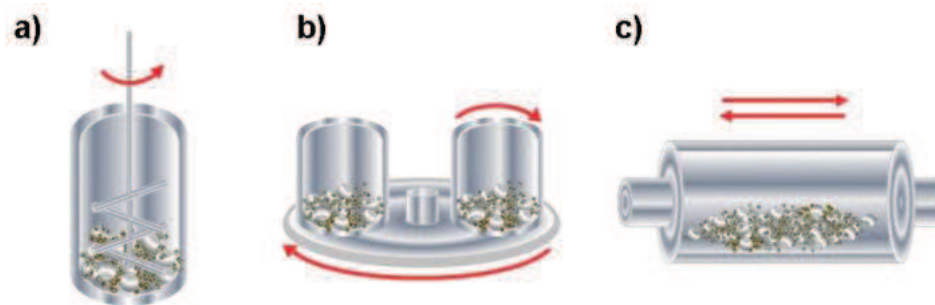
aktywacji materiału i zainicjowania przemian chemicznych. Druga z teorii również dowodzi istnienia obszarów ekstremalnie wysokiej temperatury (powyżej 10 000K), ale ich pochodzenie tłumaczy dużymi ilościami energii wyzwalanymi w momencie zderzenia ciał stałych (a nie jak w przypadku teorii *hot-spot* – tarcie ciał względem siebie) (Rys. 3). W wyniku tego zderzenia w otoczeniu punktu styku tworzy się stan plazmy oraz zachodzi emisja egzoelektronów inicjujących reakcje chemiczne.



Rys. 3. Model *magma-plasma*: E – egzoelektrony, N – niezdeformowana część ziarna, D – zdeformowana powierzchnia, P – plazma [4]

1.2. Aparatura stosowana do aktywacji mechanochemicznej

Na rynku dostępny jest bardzo szeroki wybór urządzeń do laboratoryjnej wysokoenergetycznej obróbki materiałów, różniących się zastosowanymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi, energetycznością i możliwościami aplikacyjnymi [21]. Do najbardziej znanych i najczęściej wybieranych urządzeń należą młyny typu attritor (np. Shegvari, UnionProcess USA), shaker (Spex, CertiPrep USA), wibracyjne (Super Misuni NEV, NisshinGiken) oraz planetarne (Pulverisette, prod. Fritsch GmbH). Te ostatnie ze względu na zastosowanie do badań w Laboratorium Mechanochemii WliTCh Politechniki Krakowskiej, gdzie m.in. zrealizowano niniejszą pracę, zostaną najszerzej opisane. Wszystkie wymienione aparaty to młyny kulowe. Podstawową różnicą w ich działaniu jest sposób nadawania energii mielnikom, prowadzącym w bezpośredni sposób mechaniczną aktywację substratu (materiałów proszkowych) (Rys. 4).



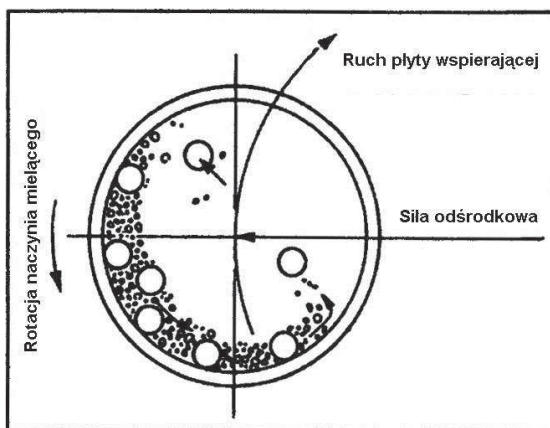
Rys. 4. Schematy konstrukcyjne i zasady działania różnych typów młynów wysokoenergetycznych: a) typu attritor, b) planetarny, c) wibracyjny [22]

Elementem ruchomym młyna typu *attritor* jest wirnik z poprzecznymi ramionami poruszającymi się równolegle względem siebie wewnątrz, zazwyczaj wertykalnie osadzonego, bębna (Rys. 4a). Energia sieciowa jest zużywana jedynie do napędzania wirnika, a nie jak w przypadku innych typów młynów – do poruszania ciężkim i bezwładnym bębniem. W tym przypadku bęben młyna pozostaje nieruchomy, a pobierana energia jest zużywana bezpośrednio do wprowadzenia w ruch mielników. Głównymi siłami działającymi na materiał w trakcie mielenia jest tarcie, a materiał wytworzony w takim urządzeniu cechuje się kulistym kształtem i niskim rozrzutem wielkości ziaren. W młynach typu *attritor* stosuje się wyższe stopnie napełniania niż w przypadku innych typów urządzeń, dlatego prędkości w nim osiągnięte nie należą do najwyższych. Z drugiej strony, konstrukcja i zasada działania umożliwiają jednorazowe zmielenie większej ilości substratu niż w innych młynach laboratoryjnych (od stu gramów do kilku kilogramów), a skalowanie takiego urządzenia do warunków przemysłowych jest łatwiejsze.

Młyny *wibracyjne* wyróżniają się wyjątkowo „przestrzennym” sposobem mielenia – ruch wykonywany jest w trzech kierunkach opisywanych czterema zmiennymi: prędkością wibracji, amplitudą drgań w poziomie, amplitudą drgań w pionie oraz kątami przesunięcia fazowego (Rys. 4c). Urządzenia laboratoryjne charakteryzują się wysokimi częstotliwościami (powyżej 25 Hz) i niskimi amplitudami drgań (2-4 mm). Młyny wibracyjne cechują się stosunkowo niską wydajnością, ale umożliwiają wytworzenie silnie rozdrobnionego produktu, dlatego stosowane są do mechanicznej aktywacji nanomateriałów. Urządzeniami o zbliżonej do młynów wibracyjnych konstrukcji są młyny typu

shaker – poziomo ustawiony reaktor wypełniony mielnikami jest wprawiany w ruch, który z kolei jest przekazywany do medium mielącego i rozprowadzany w postaci energii w materiale mielonym. Zdecydowanie różny od wibracyjnych jest jednak charakter ruchu wykonywanego przez naczynie mielące. Przestrzennie można to opisać jako kreślenie „ósemek” po określonej trajektorii. Młyny tego typu są stosowane do aktywacji małych ilości materiału (0,2 -10 g).

Młyn *planetarny* cechuje się złożeniem dwóch ruchów obrotowych – w przeciwnych kierunkach poruszają się reaktor i tarcza go podtrzymująca. Siły odśrodkowe powstające w wyniku tych rotacji nadają mielnikom prędkości liniowe znacznie przekraczające te osiągnięte w młynach wibracyjnych. Wewnątrz naczynia mielącego materiał mielony wykonuje dwa względne ruchy – jednocześnie rotuje wokół osi reaktora oraz całego młyna (Rys. 5). W wyniku tego możliwa jest wysoka mechaniczna aktywacja w relatywnie krótkim czasie. Przyspieszenie odśrodkowe w trakcie pracy młyna planetarnego może osiągnąć wartość nawet 100G (przyspieszenia grawitacyjnego). Stąd bierze się bardzo wysoka energetyczność tych urządzeń, setki razy przewyższająca inne, opisane wcześniej typy aparatów. Młyny te charakteryzują się dużymi prędkościami obrotowymi pracy, co przekłada się na krótki czas wystarczający do odpowiedniej aktywacji materiału.



Rys. 5. Schemat ruchu mielników w młynie planetarnym

Dobór odpowiedniego typu urządzenia powinien uwzględniać dwie główne kwestie: rodzaj wytwarzanego produktu oraz jego ilościowe „zapotrzebowanie”.

Nie mniej ważne jak konstrukcja młyna jest materiał z jakiego wykonane są ściany naczynia mielącego. Najczęściej stosowanymi materiałami

konstrukcyjnym młynów jest stal narzędziowa i stal hartowana. Duża energia kinetyczna osiągnięta przez mielniki oraz wysoka częstotliwość uderzeń w ściany naczynia prowadzi do ścierania materiału wewnętrznego reaktora. Powoduje to pojawianie się zanieczyszczeń w materiale mielonym, możliwe jest wbudowanie się ich w strukturę krystaliczną mielonego materiału i możliwa zmiana jego właściwości fizykochemicznych [26]. Zewnętrzna część reaktora najczęściej jest ze stali narzędziowej, natomiast do wykonania wkładki wewnętrznej, która ma bezpośredni kontakt z mielonym materiałem i młynkami, stosuje się bardzo twarde i odporne na zużycie materiały takie jak m.in. tlenek cyrkonu, węgiel wolframu, korund. Pomimo tego, należy tak dobierać materiał wkładki wewnętrznej, aby potencjalne zanieczyszczenia miały jak najmniejszy negatywny wpływ na właściwości wytwarzanego produktu.

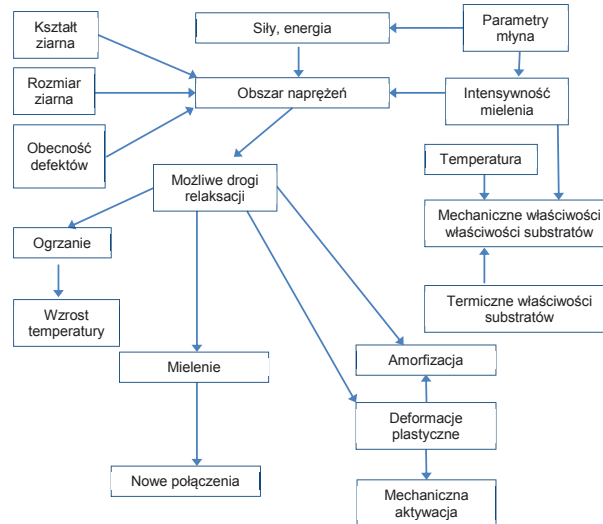
1.3. Znaczenie doboru parametrów obróbki mechanochemicznej

Efekt mechanicznej obróbki zależy od szeregu czynników (opisywanych parametrami pracy), wśród których największe znaczenie mają:

- energia zderzeń pomiędzy młynkami a mielonym materiałem, bezpośrednio związana z procesem rozdrabniania,
- częstotliwość zderzeń – pozwalająca na określenie optymalnej długości trwania procesu,
- tarcie związane z energią oraz częstotliwością zderzeń młynki-młynki oraz młynki-ściana reaktora.

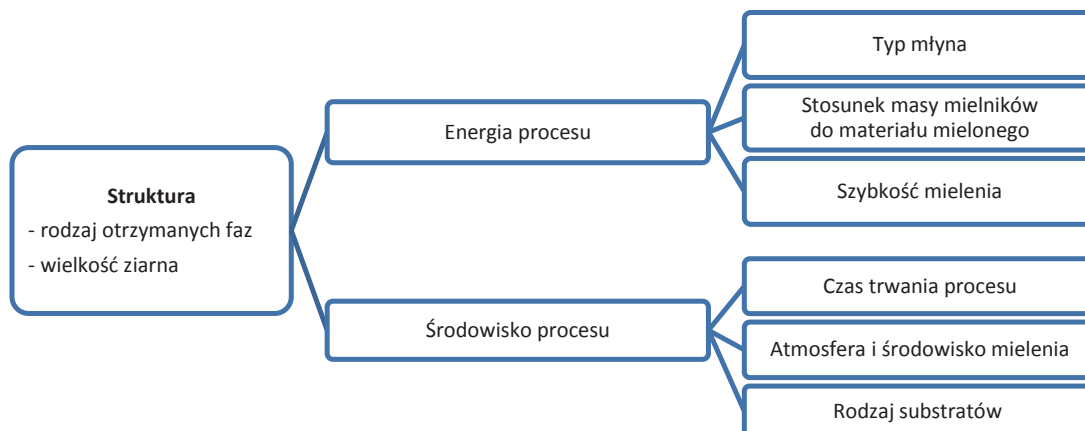
Ze względu na dużą złożoność i konieczność uwzględnienia wzajemnego wpływu na siebie szeregu parametrów wraz z całym spektrum ich zmienności (Rys. 6), bardzo trudne jest wyłącznie eksperymentalne zbadanie wpływu poszczególnych czynników na przebieg mielenia. Dlatego coraz popularniejsze staje się komputerowe modelowanie wpływu konkretnych parametrów w zależności od rodzaju mielonego materiału. Najczęściej stosowana w tym celu jest metoda elementów dyskretnych (ang. *Discreet Element Method*, DEM) [23-25]. Pozwala ona na prognozowanie kierunku zachodzenia procesu w zależności od zadanych wartości parametrów (np. opisanie korelacji pomiędzy energią zderzeń, energią kinetyczną, częstotliwością zderzeń oraz

energią rozpraszaną) oraz umożliwia modelowanie zjawisk zachodzących wewnątrz reaktora w trakcie mechanochemicznej obróbki. Zastosowanie tej metody ma jednak swoje ograniczenia – występują trudności w uwzględnianiu wpływu właściwości mielonego materiału na efekt procesu.



Rys. 6. Czynniki wpływające na formację obszaru naprężeń razem z głównymi drogami jego relaksacji. Lewa część schematu opisuje proces rozdrabniania. Procesy zebrane w prawej części diagramu są klasyfikowane jako mechaniczna aktywacja [19]

Parametry dobierane w procesie mielenia ze względu na charakter są dwójakiego rodzaju – dotyczące energetyczności procesu oraz środowiska jego prowadzenia. Schematyczną klasyfikację tę można przedstawić jak na Rys. 7.



Rys. 7. Klasyfikacja parametrów procesu mechanicznej syntezy

Stosunek mas mielników do masy materiału mielonego (BPR)

Stosunek mas mielników do masy ciała mielonego określane skrótem BPR (ang. *Ball to Powder Ratio*) bezpośrednio wpływa na energetyczność i kinetykę procesu mechanochemicznej obróbki [28, 42]. W literaturze spotykane są bardzo zróżnicowane wartości tego parametru, od 1:1 do 1000:1 [29], w zależności od średnicy stosowanych mielników i rodzaju wytwarzanego materiału. Dowiedziono, że „łagodniejsze” warunki prowadzenia procesu, tzn. niskie wartości BPR i prędkości obrotowej sprzyjają powstawaniu faz metastabilnych, natomiast otrzymanie równowagowych faz krystalicznych wymaga „ostrzejszych” warunków procesu, tzn. wysokiego BPR oraz dużej prędkości [30]. Jednakże właściwy dobór BPR wymaga uwzględnienia nieliniowej zależności intensywności mielenia od stopnia wypełnienia reaktora. Po przekroczeniu krytycznej wartości, efektywność procesu spada. Zbyt duża ilość kul w reaktorze sprawia, że ruch wewnątrz reaktora jest utrudniony, a zbyt częste zderzenia mielników ze sobą powodują, że wytracają one energię i z mniejszą siłą działają na mielony materiał, powodując spadek energetyczności procesu [24, 25]. Wzrost ilości kul w reaktorze skutkuje również podwyższeniem temperatury ze względu na intensywniejsze tarcie. W zależności od rodzaju mielonego materiału i oczekiwanych efektów, może to wpłynąć dodatnio – zwiększając intensywność dyfuzji w ciałach stałych lub wręcz przeciwnie – niekorzystnie przyspieszając procesy rozkładu faz metastabilnych [29].

Nie bez znaczenia jest również gęstość materiału, z którego wykonane są mielniki. Jeśli jest zbliżona do gęstości materiału wyłożenia reaktora ich ścieranie się będzie mniej intensywne – mielony proszek nie zostanie nadmiernie zanieczyszczony. Efekt kontaminacji produktu można dodatkowo ograniczyć poprzez dobór naczynia mielącego i mielników wykonanych z materiału o niskim powinowactwie chemicznym do mielonego substratu.

Prędkość obrotowa a energetyczność mielenia

Prędkość obrotowa lub udarowa (dla młynów wibracyjnych) to jeden z głównych parametrów decydujących o kinetyce procesu obróbki mechanochemicznej. Bezpośrednio wpływa na częstotliwość kontaktu cząstek

mielonych z mielnikami oraz trajektorię ruchu całego wsadu młyna. Dobór prędkości jest uzależniony przede wszystkim od rodzaju materiału poddawanego obróbce oraz spodziewanych efektów aktywacji mechanochemicznej. Parametr ten w znacznym stopniu decyduje o energetyczności procesu – intensywności i rodzaju zachodzących w trakcie mielenia zmian fizykochemicznych. Zastosowanie takiej samej prędkości do mielenia różnego typu materiałów może wywołać w nich diametralnie inne skutki. Równocześnie, poddanie dwóch jednakowych substratów mieleniu przy różnych prędkościach może prowadzić do uzyskania zupełnie innych produktów [31].

Dodatkowym czynnikiem limitującym dobór prędkości obrotowej jest jej wartość krytyczna. Po jej osiągnięciu trajektorie ruchu materiału wewnątrz reaktora ulegają zmianie – duża siła odśrodkowa unieruchamia mielniki przy ścianach naczyń, uniemożliwiając tym samym ich oddziaływanie z mielonym substratem. Proces mielenia staje się nieefektywny [32, 33].

Efektom towarzyszącym zwiększeniu prędkości mielenia jest wzrost temperatury na skutek intensyfikacji tarcia pomiędzy mielnikami i materiałem. Może to dodatkowo wpływać na wzrost aktywności substratu i indukować szybsze zachodzenie procesów w mielonym materiale. Dlatego zazwyczaj wraz ze zwiększeniem prędkości obrotowej maleje czas potrzebny do uzyskania oczekiwanych produktów.

Wpływ czasu mielenia

Czas w jakim do materiału wyjściowego jest dostarczana energia bezpośrednio wpływa na stopień zaktywowania produktu. Jego dobór zależy od rodzaju stosowanego urządzenia mielącego i wartości pozostałych zadanych parametrów decydujących o energetyczności procesu (BPR, rpm). W przypadku reaktywnego mielenia (kiedy zachodzi reakcja chemiczna) czas procesu jest łatwiejszy do określenia – oznacza pełne przereagowanie substratów. Bardziej skomplikowane jest wyznaczenie czasu niezbędnego do mechanicznej aktywacji materiału, bądź osiągnięcia pożądanego stopnia rozdrobnienia. W takich przypadkach czas trwania mielenia musi być ustalony z uwzględnieniem właściwości fizykochemicznych (m.in. twardości) substratów [34].

Atmosfera i środowisko mielenia

Atmosfera w jakiej prowadzony jest proces mielenia znacząco wpływa na kierunek i kinetykę zachodzących reakcji. Zaktywowany mechanochemicznie materiał jest podatny na absorpcję gazu, który może reagować nie tylko z powierzchniową warstwą substratu, ale również dyfundować do całej objętości mielonego ciała stałego. W wyniku tego może dochodzić do zanieczyszczenia całego materiału produktami reakcji substancji mielonej np. tlenem z powietrza. Dlatego zazwyczaj mielenie prowadzi się w atmosferze ochronnej, np. w argonie. Dobór atmosfery (azot) może być istotny dla syntezy np. azotków.

Stosuje się środowisko mielenia suche lub mokre, np. w etanol, wodę lub aceton. Zastosowanie ciekłego medium korzystnie wpływa na zachodzenie przemian fazowych, np. typu hematyt-magnetyt [35] oraz intensyfikuje procesy amorfizacji materiału. Produkty mielenia „na mokro” (ang. *wet grinding*) charakteryzują się większym rozdrobnieniem i mniejszym stopniem aglomeracji niż te same materiały po mieleniu „na sucho” (ang. *dry grinding*).

W trakcie mechanochemicznej aktywacji proces ciągłego odnawiania się powierzchni kontaktu międzyfazowego jest możliwy na skutek następującego naprzemiennie ciągłego stapiania się na zimno i pęknięcia mielonych cząstek. Równowaga pomiędzy zachodzeniem tych zjawisk stanowi podstawę istnienia procesu mechanochemicznej syntezy. W przypadku mielenia materiału plastycznego o niskiej twardości następuje nadmierne stapianie się cząstek, które, tworząc całe aglomeraty, oblepiają wnętrze reaktora i powierzchnię medium mielącego hamując tym samym proces mechanochemiczny. Aby temu zapobiec stosuje się najczęściej dodatek obojętnego reagenta – PCA (ang. *Process Control Agent*). Najczęściej stosuje się organiczne związki powierzchniowo czynne, które adsorbując się na powierzchni mielonego ziarna utrudniają jego stapianie i ograniczają aglomerację. Konkurencyjną metodą ograniczającą aglomerację materiału jest mielenie w niskich temperaturach, np. w środowisku ciekłego azotu [36].

Wpływ rodzaju substratów

Poddawane obróbce mechanochemicznej mogą być w zasadzie wszystkie substancje proszkowe dostępne komercyjnie o odpowiednio drobnym uziarnieniu, nie przekraczającym średnicy stosowanych młynków. Dobór substratów uzależniony jest od oczekiwanego przebiegu reakcji. Przy zastosowaniu mechanochemicznej obróbki możliwe jest zarówno syntezywanie nowego produktu (np. mechanochemiczna synteza, mechaniczne stopowanie) jaki i wyłącznie rozdrobnienie i aktywacja materiału (mechanochemiczna aktywacja). Kierunek procesu przebiegającego w trakcie wysokoenergetycznej obróbki jest uzależniony nie tylko od doboru parametrów i środowiska mielenia, ale przede wszystkim od zastosowanych substratów. W trakcie procesu mielenia energia mechaniczna zostaje zamieniona na chemiczną, będącą siłą napędową reakcji w ciele stałym [16, 37-39].

Zaletą procesu mechanochemicznej obróbki jest możliwość swobodnego „regulowania” intensywności zachodzenia reakcji chemicznych w trakcie mielenia przez zastosowanie odpowiedniej formy chemicznej substratu. W niektórych przypadkach korzystniejsze jest stosowanie soli ulegających podczas wysokoenergetycznego mielenia rozkładowi (np. stopniowo tworząc tlenek jako substrat w następczej reakcji metalotermicznej). Syntezy mechanochemiczne są wówczas wynikiem następczych i równoległych reakcji chemicznych zachodzących podczas mielenia (ang. *soft mechanochemical synthesis*) [40,41].

Możliwe jest również takie dobranie substratów, aby poza główną reakcją pomiędzy mielonymi proszkami zachodziły reakcje z produktami ścierających się w trakcie mielenia młynków i ścian reaktora. Takie pokierowanie procesem mielenia umożliwia wytworzenie specyficznie zmodyfikowanych materiałów, m.in. ceramiki perowskitowe. Otrzymane w taki sposób produkty cechują się odstępstwem od składu stechiometrycznego, a w konsekwencji wykazują np. specyficzne właściwości elektryczne [42,43]

1.4. Przykładowe zastosowania metod mechanochemicznych w inżynierii materiałowej

Historycznie, pierwszymi materiałami wytwarzanymi mechanochemicznie na skalę przemysłową były stopy tlenkowe umacniane dyspersyjnie - ODS (ang. *Oxide Dispersion Strengthened Alloys*). Od tamtej pory zakres zastosowania mechanochemicznej syntezy materiałów wielokrotnie się rozszerzył, ale nadal jednym z wiodących obszarów zastosowania wysokoenergetycznego mielenia jest mechanochemiczne stopowanie (ang. *Mechanical Alloying*, MA). Metoda ta umożliwia wytworzenie faz międzymetalicznych i metastabilnych (np. z układu Al-Mg, Al-Ti, Fe-Ni), proszków amorficznych (np. Pd-Si, Cu-W, Fe-Si), stopów na podstawie różnorodnych metali, takich jak m.in. żelazo, miedź, nikiel, glin. Metody mechanochemiczne z powodzeniem znajdują zastosowanie w syntezach układów typu metal-niemetal (węgliki, borki, azotki) oraz materiałów kompozytowych, w tym nanokompozytów [44-46].

Metody mechanochemiczne z powodzeniem są stosowane w technologii materiałów zaawansowanych charakteryzujących się specyficzną mikrostrukturą i właściwościami technologicznymi, np. do wytwarzania złożonych stopów na podstawie ziem rzadkich. Do tej grupy należą również materiały dla przemysłu elektronicznego – o specyficznych właściwościach elektrycznych lub magnetycznych – komponenty drukowanych układów scalonych, pamięci przenośnych, sensorów [22]. Metoda mechanochemiczna jest zdecydowanie konkurencyjna w stosunku do klasycznych technik wytwarzania elektroceramiki tj. hydrotermalnej, wysokotemperaturowej i współstrącania [27]. Ostatnie badania wskazują również na możliwość zastosowania mechanochemicznej obróbki jako jednoetapowego sposobu wytwarzania piezoceramiki o specyficznych właściwościach dielektrycznych [12, 47]. Przykładem takich materiałów mogą być modyfikowane tytaniany wapnia (CaTiO_3), w których atomy podsieci kationowej – tytanu lub wapnia są podstawiane substytucyjnie innymi metalami, np. Mn, La, Sr, Fe, Nb, Zr. W efekcie otrzymywana jest ceramika o zwiększonej wartości przenikalności elektrycznej (ϵ') i niższym współczynniku strat dielektrycznych [12].

Szerokim polem zastosowania metod mechanochemicznych do wytwarzania materiałów o podwyższonej funkcjonalności jest kataliza

heterogeniczna. Klasyczne metody syntezy katalizatorów opierają się na reakcjach strącania, a wytworzone prekursory katalityczne wymagają obróbki termicznej. Wysokoenergetyczne mielenie prowadzi do bezpośredniego wytworzenia materiału o właściwościach katalitycznych. Następstwem obróbki mechanochemicznej jest wysokie zdefektowanie oraz duża powierzchnia właściwa, które korzystnie wpływają na powierzchnię kontaktu międzyfazowego intensyfikując zachodzenie reakcji [48]. Dodatkowo, możliwe jest wytworzenie układów typu katalizator-nośnik („dwa w jednym”), gdzie o aktywności katalitycznej decyduje wysokie zdefektowanie struktury, będące pochodną obróbki mechanicznej [49].

Metody mechanochemicznej obróbki dotyczą głównie materiałów nieorganicznych, ale technologia nieorganiczna nie jest ich jedynym odbiorcą. Mechanochemia znajduje zastosowanie w innych technologiach zarówno w sposób pośredni – jako jedno z ogniw procesu technologicznego, jak i bezpośredni – jako całościowy etap technologii. Produkty wysokoenergetycznego mielenia mogą być stosowane jako katalizatory procesów technologicznych czy komponenty materiałów funkcjonalnych (np. kompozytów polimerowych). Wówczas syntezy mechanochemiczne stanowią jedynie narzędzie do wytwarzania innych materiałów. Z drugiej strony, mechanochemia jest coraz szerzej stosowana jako alternatywna technologia wobec klasycznych syntez w przemyśle farmaceutycznym, materiałów polimerowych, związków organicznych [4, 7, 50].

Głównym wyzwaniem stojącym przed technologią mechanochemicznej obróbki jest zwiększenie skali wytwarzania materiałów, tak aby nie ucierpiało na tym efektywność procesu [51, 52]. Przede wszystkim chodzi tu o utrzymanie jego wysokiej energetyczności, tzn. możliwości wytworzenia materiału o specyficznej mikrostrukturze w stosunkowo krótkim czasie i przy relatywnie niskim nakładzie energii. Ze względu na trudności ze zwiększaniem skali wytwarzania produktów w sposób bezpośredni – poprzez zwiększenie rozmiarów młyna, w produkcji na skalę przemysłową najczęściej stosowane są „baterie” urządzeń mielących.

2. Technologie wytwarzania osnowy metalicznej dla narzędzi metaliczno-diaamentowych

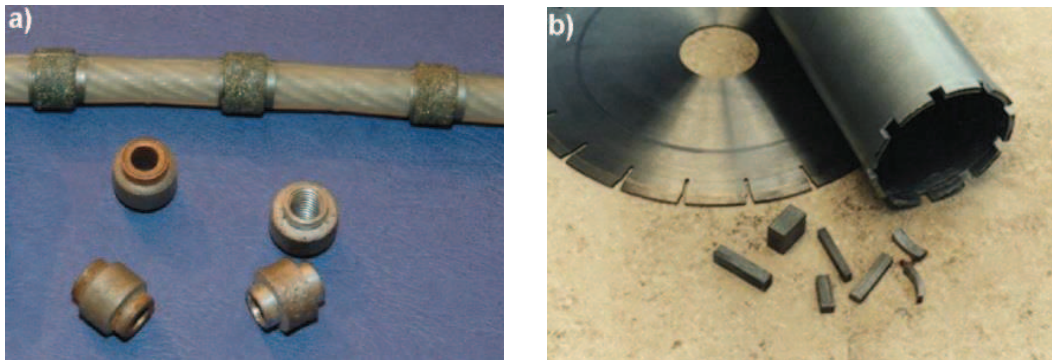
Diaament ze względu na specyficzne właściwości fizykochemiczne jest bezkonkurencyjnym materiałem narzędziowym. Stosowany od czasów starożytnych (IV w. p. n. e.) do celów grawerskich i obróbki kamieni naturalnych obecnie stanowi niezastąpiony surowiec w technologii nowoczesnych narzędzi skrawających cechujących się wydajnością i trwałością eksploatacyjną. Od momentu wprowadzenia, w latach 50. XX wieku, pierwszej technologii wytwarzania syntetycznego diaamentu na skalę przemysłową obserwowany jest ciągły wzrost produkcji narzędzi zawierających jego cząstki. Największym odbiorcą takich narzędzi jest przemysł kamieniarski oraz przemysł maszynowy (w zakresie obróbki skrawaniem). Łączne zapotrzebowanie obu tych odbiorców stanowi około 74% całkowitego zapotrzebowania na diaamentowe materiały narzędziowe. W obliczu tak dużych potrzeb naturalne jest dążenie do poprawy właściwości użytkowych takich narzędzi przy jednoczesnym ograniczaniu kosztów wytwarzania i zachowaniu niezawodności oraz wysokiej jakości wyrobu [53].

2.1. Aktualny stan techniki

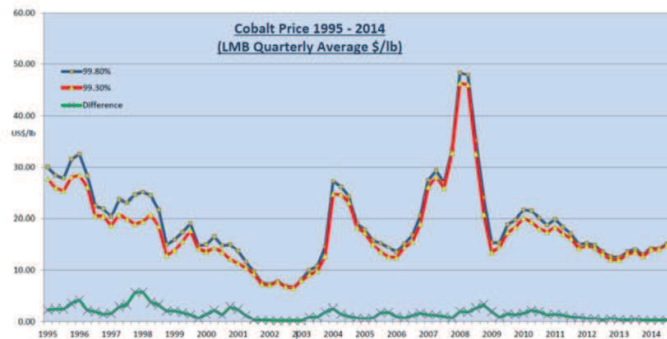
Narzędzia metaliczno-diaamentowe do cięcia i obróbki kamienia, betonu i asfaltu – piły linowe, tarczowe i narzędzia szlifierskie (Rys. 8) stanowią ponad połowę rynku wszystkich narzędzi diaamentowych. Segmenty robocze takich narzędzi wytwarzane są głównie metodami metalurgii proszków, przez prasowanie na gorąco lub prasowanie na zimno i spiekanie mieszanki proszków diaamentu i osnowy.

Historycznie pierwszym materiałem osnowy metalicznej był kobalt, ze względu na bardzo dobre właściwości retencyjne w stosunku do kryształów diaamentu oraz możliwość otrzymania odpornych na zużycie ściernie spieków o dużej gęstości [54]. Jednakże w związku z wysoką i bardzo niestabilną ceną (Rys. 9) od początku lat 90. XX wieku prowadzone są prace nad zastąpieniem go stopowymi proszkami metali. Poza racjami ekonomicznymi, istotna była również kwestia bezpieczeństwa pracy – kobalt jest metalem toksycznym, a pył

powstający w trakcie pracy narzędzia może powodować poważne schorzenia układu oddechowego (m.in. pylicę kobaltową) oraz reakcje alergiczne [55, 56].



Rys. 8. Narzędzia metaliczno-diaamentowe dla przemysłu kamieniarskiego: a) fragment piły linowej (liny diaamentowej) oraz segmenty (koraliki) metaliczno-diaamentowe; b) piła tarczowa, wiertło rurowe i segmenty metaliczno-diaamentowe [54]



Rys. 9. Zmiany średnich rynkowych cen kobaltu w latach 1995-2014 (wyrażone w US \$/lb) [57]

Po koniec lat 90. ubiegłego wieku na rynek zostały wprowadzone proszki stopowe Cu-Fe-Co o handlowych nazwach *Cobalite* (Umicore, Belgia) *Next* i *Keen* (Eurotungstene, Francja). Były to zamienniki proszków kobaltowych – złożone stopowe proszki na bazie żelaza i miedzi, wytwarzane w wieloetapowych procesach opartych na reakcjach współstrącania wodorotlenków lub szczawianów metali. Technologie ich produkcji zostały opatentowane i na chwilę obecną są jedynymi stosowanymi na skalę przemysłową [58-61]. Złożoność tych technologii wpływa na bardzo wysoki koszt wytwarzania substytutów kobaltu, co przekłada się na koszt całego procesu produkcyjnego materiałów metaliczno-diaamentowych. Doprowadziło to do sytuacji, kiedy koszt osnowy stał się głównym surowcowym czynnikiem decydującym o cenie gotowych segmentów narzędzi. Znacząco przewyższa on

koszt wytworzenia syntetycznego diamentu. Stąd tak duże w ostatnich latach zainteresowanie nowymi metodami wytwarzania proszków metalicznej osnowy. Prace te są połączone z badaniami nad ograniczeniem udziału w osnowie składników najdroższych, tj. dodatków stopowych nadających jej specyficzne właściwości wytrzymałościowe.

2.2. Rola i dobór osnowy narzędzi metaliczno-diaamentowych

Znaczenie materiału osnowy w spiekanych materiałach metaliczno-diaamentowych najlepiej podkreślają dwie główne funkcje osnowy:

- utrzymywanie ziaren diamentu tzn. zapobieganie ich przemieszczaniu się (wypadanie, wciskanie, obrót) w trakcie pracy narzędzia (dobre właściwości retencyjne),
- zużywanie się z odpowiednią intensywnością, tak by umożliwić samoostrzenie się narzędzia.

Realizacja obu tych wymagań w gotowym produkcie możliwa jest przez odpowiedni dobór metali osnowy i dodatków stopowych oraz warunki wytwarzania elementów metaliczno-diaamentowych.

Oczywiście konkretne wymagania wobec osnowy zależą od środowiska pracy narzędzia, jednakże wspólne dla wszystkich są ogólne wymagania stawiane gotowym, skonsolidowanym materiałom osnowy. Należą do nich:

- wysoka twardość – podstawowy parametr kontroli jakości wytworzonego segmentu metaliczno-diaamentowego;
- wysoka granica plastyczności, udarność oraz wytrzymałość zmęczeniowa – mają bezpośredni wpływ na właściwości retencyjne osnowy. Wysoka odporność mechaniczna osnowy jest konieczna ze względu na duże siły działające na segmenty w trakcie pracy – ograniczanie pęknięcia osnowy wokół ziaren diamentu;
- rozszerzalność cieplna – większa w stosunku do rozszerzalności diamentu umożliwia mechaniczne zakleszczenie jego ziaren w metalicznej osnowie;
- dobre przewodnictwo cieplne – pozwalające na szybkie odprowadzenie ciepła z obszaru styku tarcowego;
- minimalna, a najlepiej zerowa rozpuszczalność węgla – ograniczanie grafityzacji diamentu.

Jako substraty alternatywnych (nisko- i bezkobaltowych) proszków osnowy stosowane są głównie żelazo i miedź oraz ich stopy. Kluczowa, na etapie doboru substratów, jest zagęszczalność wybranych proszków metali, ponieważ wymagane jest uzyskanie niemal bezporowatej struktury po konsolidacji w temperaturze poniżej 1100⁰C (ze względu na odporność termiczną diamentu). Otrzymanie spieku o gęstości powyżej 97% gęstości teoretycznej uzależnione jest od wielu czynników, wśród których duże znaczenie odgrywa rozmiar i morfologia ziaren oraz skład fazowy proszku metalicznego. W celu poprawienia jakości spieków stosuje się dodatki stopowe takie jak: WC, Ni, P, Al, Y, brązy cynowe. Wpływają one na przebieg i warunki procesu spiekania prowadząc do poprawy zagęszczalności spieków, a w konsekwencji do otrzymania lepiej skonsolidowanych elementów. Zwiększenie zagęszczalności proszków jest możliwe przez podwyższenie temperatury konsolidacji lub dodatek składników (dodatki stopowych) zapewniających pojawienie się fazy ciekłej. Najczęściej jako dodatek stopowy powodujący roztworowe umocnienie spieku stosuje się brązy cynowe (o zawartości 15-20% Sn). Rola dodatków stopowych nie ogranicza się jednak jedynie do zapewnienia obecności fazy ciekłej podczas konsolidacji. Odpowiednio dobrane składniki stabilizują skład fazowy zapobiegając tym samym nadmiernemu rozrostowi ziarna, wpływającemu negatywnie na właściwości mechaniczne spieku (mniejsza zgęszczalność materiału powoduje większą porowatość po konsolidacji).

Podstawowym składnikiem komercyjnych bezkobaltowych proszków osnowy jest żelazo ze względu na dużą dostępność, niską cenę i możliwość modyfikacji dodatkami stopowymi. W przypadku proszków stopowych na bazie żelaza, ważne jest utrzymanie fazy (α -Fe) – drobnokrystalicznej fazy *bcc* (sześcienniej przestrzenie centrowanej) [53]. Do pierwiastków stabilizujących tę fazę należą P, Mo, W. Według danych literaturowych faza (α -Fe) jest stabilna do 910⁰C z zastrzeżeniem, że po przekroczeniu temperatury Curie (769⁰C) traci właściwości ferromagnetyczne stając się paramagnetykiem, ale zachowując przestrzenie centrowaną strukturę krystaliczną (ważną w aspekcie wytwarzania spieków narzędziowych). Powyżej temperatury Curie obserwuje się zmianę struktury krystalicznej na ściennie centrowaną – formuje się faza

(γ -Fe) o niższej gęstości, niekorzystna z punktu widzenia wytwarzania spieków o bardzo niskiej porowatości. Utrzymywanie fazy (α -Fe) jest uzasadnione również ze względu na dwukrotnie wyższy współczynnik dyfuzji w stosunku do (γ -Fe), co bezpośrednio przekłada się na szybkość migrowania wakacji do granic ziarn i zanikanie porowatości.

2.3 Uzasadnienie poszukiwania nowych metod wytwarzania prekursorów osnowy metalicznej

Dotychczas główną tendencją technologii wytwarzania proszków stopowych było obniżanie zawartości pierwiastków stopowych, zwłaszcza kobaltu, przy zachowaniu wymaganych właściwości technologicznych i użytkowych. Miało to na celu przede wszystkim obniżenie kosztów surowcowych gotowego wyrobu oraz zmniejszenie szkodliwego wpływu drobnoziarnistych proszków Co i Ni. Jednakże całkowita eliminacja kobaltu okazała się bardzo trudna. W dostępnych obecnie proszkach, np. *Next400* i *Cobalite CNF*, łączna zawartość pierwiastków stopowych wynosi odpowiednio 50% mas. i 31,6% mas. Jest to związane głównie z ograniczeniami pochodzącymi od technologii wytwarzania prekursorów proszków stopowych, gdzie czynnikiem limitującym jest dostępność rozpuszczalnych soli odpowiednich metali. Próby zastąpienia proszków na bazie kobaltu tańszymi proszkami m.in. żelaza karbonylkowego i żelaza redukowanego również okazały się nieskuteczne. Wytworzone spieki cechowały się gruboziarnistą i niejednorodną strukturą, co wpłynęło na pogorszenie ich właściwości wytrzymałościowych.

Odpowiedzią na te wyzwania mogą być łatwospiekalne proszki na bazie żelaza wytwarzane metodami eliminującymi użycie rozpuszczalników oraz pozwalającymi na swobodny dobór substratów. Do metod spełniających te kryteria zaliczana jest mechanochemiczna aktywacja.

Zapewnienie specyficznej struktury i składu jakościowego skonsolidowanej osnowy jest kwestią decydującą przy projektowaniu składu nowych, łatwospiekalnych proszków – prekursorów osnowy. Jako czynniki nadające proszkom łatwospiekalny charakter wymienia się:

- drobnokrystaliczną strukturę cząstek proszku, w której polikrystaliczne cząstki proszku złożone są z ziaren o przeciętnej wielkości około 2 μm lub mniejszej,
- dwu- lub wielofazową strukturę w temperaturze spiekania, która powstrzymując rozrost ziarna zapewnia drobnokrystaliczną strukturę materiału podczas spiekania,
- obecność fazy ciekłej podczas spiekania.

Zmiana dotychczas stosowanych metod syntezy prekursorów proszków stopowych wydaje się być najbardziej korzystnym sposobem modyfikacji technologii narzędzi diamentowych. W przypadku zastosowania mechanochemicznej obróbki do przygotowania prekursorów proszków stopowych wraz ze zmianą technologii wytwarzania osnowy możliwe jest opracowanie nowych proszków osnowy, których wytworzenie metodami „tradycyjnymi” jest niemożliwe ze względu na specyficzny skład jakościowy.

3. Ogólna charakterystyka kompozytów ceramiczno-metalicznych z osnową polimerową do zastosowań w elektronice i tribologii

Kompozyty definiuje się jako materiały złożone z co najmniej dwóch, różnych składników – osnowy i napełniacza, których określone właściwości są lepsze niż każdego z komponentów osobno, oraz lepsze niż właściwości wynikające z prostego ich sumowania. Kompozyty polimerowe napełniane cząstkami (ang. *Polymer Matrix Composites*, PMC) stanowią ważną grupę materiałów szeroko opisanych w literaturze zarówno w aspekcie metod syntezy jak i wpływu komponentów na możliwości aplikacyjne produktu. Prostota (w stosunku do technologii materiałów ceramicznych czy z osnową metaliczną) i wielość metod formowania polimerowych materiałów kompozytowych wpływa na ich ogromną popularność - stały się komponentami niezbędnymi dla przemysłu maszynowego, lotniczego, elektronicznego, samochodowego [62-65].

3.1. Znaczenie doboru materiału osnowy i napełniacza na właściwości kompozytu

Właściwości aplikacyjne materiałów kompozytowych są pochodną charakterystyk fizykochemicznych tworzących je komponentów – osnowy i napełniacza. Ze względu na synergiczny efekt właściwości pochodzących od każdego z nich bardzo trudne jest precyzyjne określenie wpływu konkretnego składnika na finalny materiał. Nie istnieje uniwersalny materiał polimerowy osnowy ani najlepszy napełniacz. Dobór tych komponentów każdorazowo uzależniony jest od potencjalnego zastosowania kompozytu, tj. obciążeń jakim będzie poddawany, środowiska pracy, czasu eksploatacji elementu, itp.

3.1.1. Materiał osnowy

Osnowa stanowi fazę ciągłą kompozytu spajającą cząstki napełniacza w formę kształtki, a jej główną rolą jest przenoszenie obciążeń do materiału umocnienia czyli napełniacza. Zastosowanie osnowy polimerowej w kompozytach wpływa znacząco na łatwość ich formowania oraz obniża cenę wytworzonych elementów, ponieważ procesy wytwarzania mogą być prowadzone w dużo niższych temperaturach niż te wymagane, gdy osnowę

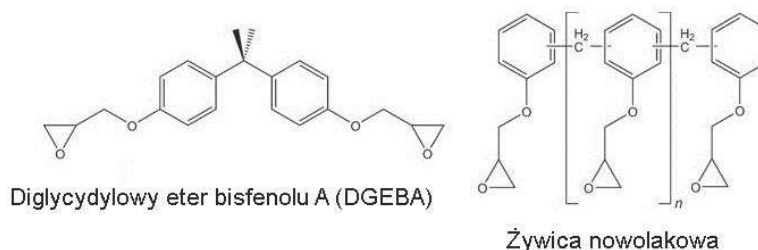
stanowi metal bądź ceramika. Najbardziej powszechną grupę polimerów stosowanych na osnowy stanowią, według kryterium reologicznego, plastomery i zaliczane do nich duroplasty.

Duroplasty, czyli termo- i chemoutwardzalne polimery w wyniku poprzecznego sieciowania stają się twarde, kruche i nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Są stosunkowo odporne na temperaturę – po podgrzaniu nie mięknią i nie topią się. Dopiero po przekroczeniu temperatur krytycznych $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ulegają degradacji [66, 67]. Szeroko stosowanymi w przemyśle maszynowym i elektronicznym są żywice epoksydowe i fenolowo-formaldehidowe cechujące się dobrą korelacją właściwości użytkowych z ceną i łatwością przetwarzania.

Żywice epoksydowe

Żywice epoksydowe, wprowadzone jako produkt przemysłowy na przełomie lat 50. i 60. XX w., od razu zyskały ogromną popularność w wielu dziedzinach techniki, m.in. w elektronice i elektrotechnice. Połączenie specyficznych właściwości fizykochemicznych i stosunkowo prostych metod przetwórstwa sprawiło, że są obecnie szeroko stosowane jako główny składnik kompozycji z różnorodnymi napełniaczami [68]. Proces utwardzania żywic epoksydowych oparty jest na reakcjach poliaddycji lub polimeryzacji jonowej zachodzących pod wpływem utwardzaczy. Dzięki wysokiej reaktywności grupy epoksydowej sieciowanie może być indukowane związkami zawierającymi różnorodne grupy funkcyjne, takie jak m.in. aminowe, karboksylowe, bezwodnikowe, wodorotlenowe (fenolowe), merkaptanowe. Obecnie, ponad 90% światowej produkcji żywic epoksydowych stanowią te oparte na diglicydylowym eterze bisfenolu A (DGEBA) (Rys. 10) [69].

Ze względu na swój polarny charakter, wykazują bardzo dobrą przyczepność do różnorodnych materiałów: szkła, stopów metali, polarnych tworzyw sztucznych i, co ważne w kontekście przedstawionych w pracy badań – ceramiki. Po utwardzeniu charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami dielektrycznymi: dużym oporem właściwym i małym współczynnikiem stratności dielektrycznej, co kwalifikuje je do zastosowań jako dielektryki kondensatorowe.



Rys. 10. Struktura chemiczna żywicy epoksydowej (diglicydyłowego eteru bisfenolu A) oraz żywicy nowolakowej [69]

Żywice fenolowo-formaldehydowe

Żywice fenolowo-formaldehydowe to najstarsze materiały polimerowe produkowane na skalę przemysłową, stanowią ważny surowiec dla przemysłu motoryzacyjnego, maszynowego, elektronicznego i elektrotechnicznego. Otrzymywane w wyniku polikondensacji, w obecności kwasowych lub zasadowych katalizatorów, fenoli z aldehydami (głównie z formaldehydem) cechują się dobrymi właściwościami użytkowymi i niską ceną. W zależności od warunków prowadzenia procesu stopniowej polimeryzacji produktem może być liniowy, topliwy i rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych *rezol* lub termoplastyczny, nierozpuszczalny w węglowodorach aromatycznych *nowolak* (Rys. 10). Zdecydowaną zaletą nowolaków jest prostota technologii ich otrzymywania. Jednakże ze względu na zdecydowanie gorszą odporność cieplną i chemiczną nowolaków w stosunku do rezoli, duże znaczenie praktyczne ma przekształcanie żywic nowolakowych w rezolowe. W tym celu jako czynnik sieciujący stosuje się urotropinę (heksametylenotetraaminę). Nowolaki modyfikowane urotropiną w podwyższonej temperaturze tworzą nietopliwy i nierozpuszczalny produkt – *rezit* [66, 67, 70].

Modyfikowane żywice nowolakowe cechują się dużą adhezją, dlatego z powodzeniem stosowane są jako osnowy kompozytów polimerowych, np. jako lepiszcze przy produkcji okładzin ciernych, czyli klocków i szczęk hamulcowych, okładzin sprzęgłowych itp. Utwardzone nowolaki charakteryzują się wysoką odpornością na temperaturę, stabilnością wymiaru, odpornością na pęcznienie i ściskanie. Wyroby otrzymane na bazie nowolaków – materiały kompozytowe, wyróżniają się dużą wytrzymałością mechaniczną, odpornością cieplną, odpornością na wodę i kwasy oraz korzystnymi właściwościami

elektroizolacyjnymi [70-72]. Zarówno żywice nowolakowe jak i epoksydowe charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi i szerokim spektrum zastosowań, jednakże dla materiałów do pracy w wysokiej temperaturze dedykowane są głównie żywice nowolakowe. Wynika to z podwyższonej (o około 50⁰), w stosunku do epoksydów, temperaturze zeszklenia.

3.1.2. Materiał napelnicza

Podstawową metodą modyfikowania właściwości materiałów polimerowych jest zastosowanie napelnicza. W zależności od rodzaju modyfikowanych właściwości stosuje się napelnicze w formie proszku, włókien bądź kombinację tych materiałów. Napelnicze włókniste stosuje się głównie do nadania właściwości wytrzymałościowych, natomiast materiały proszkowe wszędzie tam, gdzie poza zmianą struktury potrzebna jest modyfikacja właściwości użytkowych – np. przewodnictwa cieplnego i elektrycznego, twardości, właściwości optycznych i magnetycznych [72-78].

Podstawowe wymagania stawiane materiałom przeznaczonym na napelnicze – umocnienie kompozytów polimerowych to chemiczna obojętność względem materiału osnowy (pH obojętne lub słabozasadowe) oraz niska zawartość wilgoci. Ten drugi parametr jest szczególnie ważny dla napelniczy kompozytów o zastosowaniach dielektrycznych – warstwa wody na ziarnach powoduje polaryzację międzywarstwową i wzrost współczynnika strat.

Poprawa właściwości użytkowych nie jest pochodną jedynie rodzaju napelnicza, dużą rolę odgrywa również stopień jego rozdrobnienia oraz kształt ziaren. Pomimo, że napelnicze proszkowe nie pełnią wiodącej roli jako faza umacniająca (w porównaniu do zastosowania napelniczy włóknistych, np. włókna szklanego czy włókien aramidowych), ich dodatek znacząco wpływa na zwiększenie sztywności i twardości polimeru. Zjawisko to jest wyraźniejsze dla proszków o mniejszych średnicach, co zostało potwierdzone w szeregu prac [79-81]. Jednocześnie, wraz ze wzrostem rozdrobnienia ziarna maleje jego ilość niezbędna do otrzymania kompozytu o zadanej sztywności. Stąd tak korzystne jest zastosowanie napelniczy o wielkościach submikronowych. W przypadku materiałów o właściwościach dielektrycznych najbardziej korzystne jest

zbliżenie się do wartości progu perkolacji. W tym zakresie napełnień materiały charakteryzują się najwyższymi wartościami przenikalności dielektrycznej.

Ilość „optymalnej” ilości napełniacza jest uzależniona głównie od oczekiwanych finalnie właściwości, ale uwzględnić również należy tendencję nanoproszków do aglomeracji. W wyniku tego zjawiska nanowymiarowe cząstki łączą się w skupiska o dużej porowatości wewnętrznej. Utrudnione jest wówczas dobre rozdypergowanie napełniacza w osnowie, a to skutkuje zdecydowaną, niekorzystną zmianą właściwości materiału ze względu na wpływ uwięzionego/zamkniętego w porach powietrza. Metodą zapobiegającą formacji aglomeratów jest dodatek substancji powierzchniowo czynnych (np. kwasu stearynowego lub wielofunkcyjnych alkoholi), które zmniejszając napięcie powierzchniowe polimeru i napełniacza zapobiegają aglomeracji cząstek. Faworyzują formowanie się jednorodnej struktury kompozytu, w której, w warunkach modelowych, każde ziarno jest pokryte szczelną monowarstwą materiału osnowy [82, 83].

Cząstki o nieregularnej strukturze cechuje wysoko rozwinięta powierzchnia właściwa, umożliwiającą zwiększony kontakt międzyfazowy na granicy napełniacz-polimer. Poza powierzchnią kontaktu, kluczowe są właściwości adhezyjne ziaren, bezpośrednio wpływające na tworzenie wiązań polimer-napełniacz, a w konsekwencji na późniejsze właściwości mechaniczne i fizyczne kompozytu [84]. Te oddziaływania o charakterze fizycznym bądź chemicznym prowadzą do utworzenia nowych niejednorodnych układów na granicach kontaktu molekularnego między fazami skondensowanymi (w tym przypadku faza stała – napełniacz i faza ciekła – polimer). Jakość tego połączenia adhezyjnego zależy głównie od warunków adsorpcji polimeru na ziarnach napełniacza oraz ich zwilżalności. W przypadku zbyt niskiej zwilżalności napełniacza stosuje się modyfikacje jego powierzchni poprzez nanoszenie tzw. promotorów adhezji (ang. *coupling agents*) umożliwiających tworzenie mostków między powierzchnią a polimerem i wytworzenie wiązań chemicznych. Rolę promotorów adhezji pełnią najczęściej związki silanolowe lub tytanoorganiczne [85, 86].

3.2. Projektowanie materiałów o określonych właściwościach dielektrycznych

Dielektryki to szeroka grupa materiałów zdolnych do gromadzenia ładunku elektrycznego przy równoczesnym zachowaniu wysokiej rezystywności. Ze względu na bardzo niskie wartości przewodnictwa elektrycznego ($\gamma < 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) dielektryki potocznie nazywa się izolatorami. Po umieszczeniu dielektryka w polu elektrycznym następuje indukowanie dipoli elektrycznych lub porządkowanie już istniejących równoległe do linii pola elektrycznego, co skutkuje zmianami w rozkładzie ładunku elektrycznego w jego atomach lub cząsteczkach. Zjawisko to określane jest jako polaryzacja, a jego bezpośrednim efektem jest m.in. zmniejszenie pola elektrycznego wewnątrz dielektryka [74].

3.2.1. Wprowadzenie

Podstawowym parametrem służącym ocenie potencjału aplikacyjnego materiałów dielektrycznych jest przenikalność elektryczna (ϵ) i przewodnictwo elektryczne/konduktywność. Przenikalność jest związana ze zjawiskiem polaryzacji i wyraża zdolność materiału do gromadzenia ładunku w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. Wyróżnia się polaryzację elektronową, dipolową, jonową i orientacyjną (makroskopową). Opóźnienie polaryzacji ze zmianami pola elektrycznego opisuje się czasem relaksacji (τ). W zależności od tego, czy polaryzacje nadążają, czy nie nadążają za zmianami pola elektrycznego wyróżnia się polaryzacje rezonansowe i relaksacyjne. Polaryzacje relaksacyjne pochłaniają energię pola elektrycznego i stanowią źródło strat dielektrycznych [75].

Przenikalność elektryczna, opisana wzorem (3.1) określa relację między wektorami indukcji elektrycznej D i natężeniem pola elektrycznego E , w którym umieszczono dielektryk.

$$\epsilon = \frac{D}{E} \quad (3.1)$$

Przenikalność elektryczna stanowi iloczyn przenikalności elektrycznej względnej (ε_w) materiału i przenikalności elektrycznej próżni ($\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$). Po umieszczeniu materiału dielektrycznego między okładkami kondensatora jego pojemność wzrasta w porównaniu do pojemności kondensatora próżniowego/powietrznego (C_0). Przenikalność względna materiału opisuje stopień tego wzrostu i zależy wprost proporcjonalnie od pojemności użytego materiału dielektrycznego (C). Zależność tę opisuje równanie (3.2)

$$\varepsilon_w = \frac{C}{C_0} \quad (3.2)$$

Wszystkie dielektryki wykazują straty energii wynikające z zachodzenia procesu polaryzacji w przemiennym polu elektrycznym – przenikalność jest zależna od częstotliwości zmian pola elektrycznego i przedstawiana jest jako wielkość zespolona (3.3)

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3.3)$$

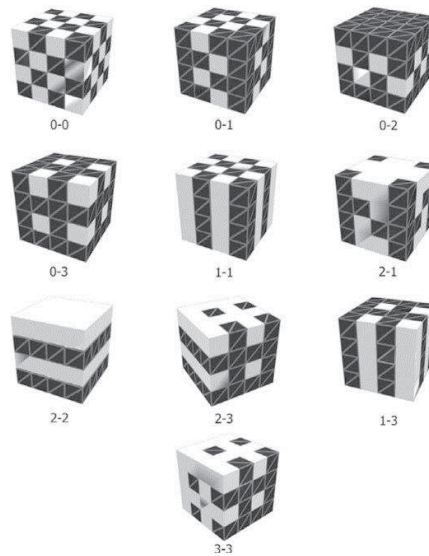
gdzie: ε' – składowa rzeczywista względnej przenikalności elektrycznej,
 $-j\varepsilon''$ – składowa urojona względnej przenikalności elektrycznej (czynnik strat dielektrycznych).

Opóźnienie zmian polaryzacji dielektryka w stosunku do zmian pola elektrycznego jest wyznaczone przez tangens kąta strat dielektrycznych ($\text{tg} \delta$) zdefiniowany następującym równaniem (3.4):

$$\text{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.4)$$

W przypadku złożonych materiałów typu kompozytów, składających się z fazy rozpraszającej i rozpraszanej wartość przenikalności elektrycznej nie wynika z prostego sumowania przenikalności napełniacza i osnowy. Poza oczywistym wpływem rodzaju użytych materiałów, zależy w dużym stopniu od stopnia napełnienia oraz przestrzennego ułożenia cząstek napełniacza w osnowie. Ten drugi parametr jest określany angielskim terminem *connectivity* i definiuje wymiarowość połączenia faz, tzn. sposób w jaki połączone są ze

sobą cząstki tej samej fazy. Rodzaj połączenia opisywany jest przez kombinację dwóch zmiennych $m-n$, gdzie m reprezentuje fazę aktywną (napelniacz), a n fazę ciągłą – osnowę polimerową. Dla układów dwuskładnikowych istnieje 10 różnych rodzajów połączeń, ponieważ każda z faz może łączyć się w 3 wzajemnie prostopadłych kierunkach lub połączenie to może zupełnie nie występować (Rys. 11). Ze względów praktycznych, najszerzej zbadane i cieszące się największym zainteresowaniem w aspekcie możliwości aplikacyjnych są kompozyty typu 3-3, 1-3 oraz 0-3 [76,89-92].



Rys. 11. Ścieżki połączeń przestrzennych dwufazowych kompozytów polimerowo-ceramicznych [88]

Złożoność układów kompozytowych skutkuje trudnościami w ocenie ich potencjalnych właściwości fizycznych na etapie projektowania składu i rodzaju wytwarzanego materiału o cechach dielektryka. Metody przewidywania przenikalności elektrycznej kompozytów uwzględniające oba komponenty i synergiczne ich oddziaływanie na właściwości elektryczne materiału są przedmiotem prac z zakresu modelowania matematycznego procesów [91-93]. Zależność przenikalności dielektrycznej od rodzaju fazy aktywnej i osnowy może być opisana równaniem (3.5) [76]

$$\varepsilon = \varepsilon_p \left[1 + \frac{nq(\varepsilon_c - \varepsilon_p)}{n\varepsilon_p + (\varepsilon_c - \varepsilon_p)(1 + \alpha)} \right] \quad (3.5)$$

gdzie: ϵ_p , ϵ_c – przenikalności elektryczne odpowiednio polimeru (osnowy) i ceramiki (napelniacza),

α – objętościowy stopień napełnienia,

n – parametr zależny od geometrii cząstek ceramiki.

Jednakże wszystkie rozważania teoretyczne mają zastosowanie głównie do kompozytów o niskim stopniu napełnienia i kulistym kształcie ziaren. Im większy udział fazy aktywnej, tym oddziaływania osnowa-napełniacz są coraz trudniejsze do opisu, a wyniki uzyskiwane doświadczalnie znacznie odbiegają od rezultatów rozważań teoretycznych.

3.2.2. Praktyczny aspekt doboru materiałów

Dielektryki główne zastosowanie znajdują w przemyśle elektronicznym jako kondensatory, ale coraz częściej wykorzystywane są w systemach m.in. obrazowania biomedycznego, nawigacji, monitoringu, aktywnego tłumienia drgań. Wzrastająca liczba nowych potencjalnych zastosowań wymusza modyfikacje dotychczas stosowanych materiałów, tak aby spełniały konkretne wymagania – łączyły specyficzne właściwości elektryczne z wysoką wytrzymałością i łatwością formowania.

Jedną ze strategii modyfikowania właściwości fizycznych dielektryków jest stosowanie napełniaczy do wytworzenia polimerowych kompozytów o wysokiej przenikalności elektrycznej. Jako materiał napełniacza stosuje się metale [95-99], ceramikę [100-106], materiały węglowe (nanorurki, włóka) [96, 107-109], napełniacze organiczne (półprzewodzące oligomery, przewodzące polimery) [111, 112]. Materiał osnowy mogą stanowić zarówno termoplasty, duroplasty jak i elastomery, wszystko uzależnione jest od późniejszego zastosowania takiego kompozytu i oczekiwanych właściwości fizykochemicznych. Tworzywami najczęściej stosowanymi jako osnowy są polietylen sieciowany, żywice epoksydowe (EP), poliestry (PE), poliimidy (PI), polifluorek winylidenu (PVDF) i jego kopolimery [113]. Wymagania stawiane przed gotowym produktem są następujące:

- niska stratność elektryczna ($\text{tg } \delta$),
- wysoka względna przenikalność elektryczna (ϵ_w),
- niewielka zależność przenikalności elektrycznej od temperatury,

- odporność na wchłanianie wilgoci,
- niska rozszerzalność cieplna,
- stabilność wymiaru i sztywność [87].

Cechami zdecydowanie wyróżniającymi układy typu ceramika-polimer są łatwe do przewidzenia właściwości dielektryczne, relatywnie niska stratność dielektryczna oraz łatwość wytwarzania. Takie przykładowe materiały kompozytowe o wysokim potencjale aplikacyjnym przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Przykłady kompozytów do potencjalnych zastosowań jako dielektryki kondensatorowe w przemyśle elektronicznym [76]

Material	Przenikalność elektryczna	Wielkość ziaren	Stopień napełnienia [% vol.]	[Lit.]
BaTiO ₃ /EP	40 (kHz)	100-200 nm	60	[114]
PZT/PVDF	50	20µm	50	[115]
PMN-PT/P(VDF-TrFE)	200 (10 kHz)	0,5µm	50	[93]
Bimodalny BaTiO ₃ /EP	90 (100 kHz)	916 nm + 60 nm	75	[116]
PMN-PT + BaTiO ₃ /EP	150 (10 kHz)	900nm/50nm	85	[107]
BaTiO ₃ / P(VDF-HFP)	37 (1 kHz)	30-50 nm	50	[117]
CCTO/P(VDF-TrFE)	243 (1 kHz)	brak danych	50	[100]
CCTO/PI	49,1 (1 kHz)	1-4 µm	40	[118]
LTNO/PVDF	90 (1 kHz)	brak danych	40	[119]

Dostępne na rynku kompozyty przeznaczone do budowy kondensatorów charakteryzują się wartością przenikalności względnej nie wyższą niż 40 [94]. Wartość ta jest zaledwie zadowalająca, a w perspektywie urządzeń drugiej generacji zdecydowanie nie wystarczająca, dlatego tak szeroko podejmowana jest tematyka nowych, ceramiczno-polimerowych materiałów dla elektroniki. Materiałami ceramicznymi najszerzej stosowanymi jako faza aktywna kompozytowych dielektryków kondensatorowych są perowskity, czyli złożone tlenki o strukturze typu ABX₃. Perowskity, to szeroki krąg materiałów o zróżnicowanym przewodnictwie elektrycznym, zależnym od stopnia uporządkowania sieci krystalicznej [120]. Cechujące je izomorfizm (tzn. zdolność atomów, jonów i ich grup, podobnych pod względem chemicznym i geometrycznym do wzajemnego zastępowania się w strukturach kryształu), odchylenia od stechiometrycznego składu chemicznego oraz łatwość

naruszania symetrii translacyjnej umożliwiają modyfikowanie ich właściwości fizykochemicznych przez dobór warunków wytwarzania lub domieszkowanie. Znane są materiały typu perowskitu o właściwościach piezo-, piro-, para-, ferro- i antyferroelektrycznych oraz ferro- lub paramagnetycznych.

Tak jak w przypadku wszystkich kompozytów polimerowych napełnianych cząstkami, wpływ na właściwości fizyczne ma nie tylko rodzaj użytego napełniacza, ale również jego ilość, sposób i jakość zdyspergowania w osnowie, kształt cząstek. Generalnie, wraz ze wzrostem ilości napełniacza wzrasta względna przenikalność oraz stratność dielektryczna kompozytu. Jest to związane z pojawianiem się większej ilości granic fazowych ziarno-osnowa na których zachodzi polaryzacja ładunku przestrzennego. Polaryzacja tego rodzaju ma zasadniczy wpływ na zwiększenie wartości przenikalności elektrycznej. Niekorzystnie maleją jednak jego właściwości mechaniczne – traci elastyczność i odporność na zginanie. Co więcej, ze względu na tworzenie się aglomeratów cząstek ceramicznych utrudnione jest ich równomierne zdyspergowanie w objętości oraz konsolidacja kompozytu – zdecydowanie obniża się jego adhezja. Skutkuje to otrzymaniem porowatego materiału o niejednorodnym składzie i różniących się punktowo właściwościami fizycznymi i mechanicznymi [76,121]. Na podstawie wyników prac badawczych i modelowania procesów określono, że limit napełnienia kompozytów ceramika/polimer wynosi 60% objętościowych napełniacza w stosunku do osnowy. Po przekroczeniu tej granicy przenikalność dielektryczna kompozytu jest niższa, niż wyznaczona teoretycznie.

Zmniejszenie rozmiaru ziaren materiałów ceramicznych stosowanych jako napełniacz znacząco wpływa na właściwości elektryczne całego kompozytu. Szczególnie w przypadku ziaren mniejszych niż 100nm właściwości fizyczne ulegają zdecydowanej zmianie w porównaniu do materiału mikrometrycznego. Poniżej tej granicy obserwowane jest stopniowa zmiana oddziaływań, od charakterystycznych dla rozdrobnionych cząstek (*bulk*) aż do oddziaływań molekularnych gdy rozdrobnienie osiąga ~1nm. Dla takich układów wzrasta wpływ oddziaływań molekularnych pomiędzy cząsteczkami napełniacza na właściwości fizyczne całego kompozytu. Kiedy wzrasta rozdrobnienie jednocześnie gwałtownie rośnie powierzchnia właściwa ceramiki, co

bezpośrednio przekłada się na ilość granic fazowych ziarno-polimer. W efekcie obserwowany jest wzrost ilości oddziaływań na granicach faz. Im większa powierzchnia właściwa, tym na ziarnach ceramiki może gromadzić się większy ładunek elektryczny. Konsekwencją tego jest zwiększenie przenikalności elektrycznej całego kompozytu. Nie można jednak zapominać, że na właściwości fizyczne kompozytu wpływ ma bardzo wiele czynników i zasada „im większe rozdrobnienie tym większa przenikalność” nie jest prawdziwa dla każdego dielektrycznego materiału kompozytowego. W niektórych przypadkach wraz ze wzrostem rozdrobnienia ceramiki obserwowany jest efekt odwrotny do zakładanego, czyli spadek przenikalności elektrycznej materiału kompozytowego. W głównej mierze jest to powodowane specyficzną zmianą wzajemnych oddziaływań między ziarnami materiału ceramicznego.

Bezsprzecznie, oddziaływanie ceramika-polimer ma kluczowe znaczenie dla właściwości gotowego materiału kompozytowego. Dlatego najlepszą drogą modyfikowania właściwości użytkowych kompozytów wydaje się być kontrola rozkładu wielkości ziaren napełniacza, stopnia jego dyspersji w osnowie i oddziaływań na granicach faz. Osiągnięcie tego celu możliwe jest dwutorowo przez:

- wprowadzanie nowych i optymalizację już istniejących metod wytwarzania kompozytów, tak aby otrzymany materiał cechował się możliwie najniższą porowatością [122, 123];
- poszukiwanie nowych napełniaczy ceramicznych o wysokiej, stabilnej przenikalności elektrycznej, m.in. przez modyfikacje już istniejących związków metodami dopowania i funkcjonalizacji powierzchni [98, 121, 124-125].

3.3. Projektowanie materiałów spełniających określone warunki tribologiczne

Tribologia to szeroki dział nauki zajmujący się m.in. zjawiskami zachodzącymi w makro- i mikroobszarach styku ciał stałych oraz związanymi z tym zagadnieniami praktycznymi dotyczącymi czynników mających wpływ na zużywanie się powierzchni współpracujących. Jednym z jej elementów jest tribotechnologia (technotribologia) obejmująca szeroką gamę technologii kształtowania elementów systemu tribologicznego mających na celu optymalizację (minimalizację lub maksymalizację) współczynnika tarcia w rozpatrywanym węźle oraz technologie poprawiania odporności na różnego typu zużycie w węźle tarcia [87].

3.3.1. Wprowadzenie

Tarcie to proces rozpraszania energii, makroskopowo postrzegany jako suma zjawisk zachodzących w pojedynczych obszarach styku dwóch przemieszczających się ciał, w wyniku których powstają opory ruchu. Wypadkowe parametry mierzone w procesie tarcia m.in. współczynnik tarcia zależą od sumy procesów zachodzących we wszystkich mikroobszarach fizycznego styku trących ciał. Jako główne przyczyny występowania zjawiska tarcia uznaje się występowanie adhezji i odkształceń ciał stałych styku tarciowego. Według kryterium rodzaju ruchu występuje tarcie statyczne (spoczynkowe) i kinetyczne (dynamiczne). Statyczne – pojawia się przy przejściu ze stanu spoczynku w ruch oraz w momencie zatrzymania ruchu, natomiast kinetyczne – występuje wyłącznie podczas ruchu. Liczbowo tarcie jest wyrażane przez współczynnik tarcia (μ) na podstawie wzoru Amontosa-Coulomba (3.6) opisującego siłę tarcia (T) w zależności od obciążenia - siły nacisku ciała na podłoże (F_N).

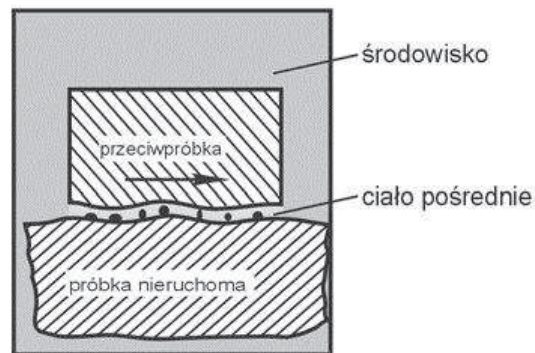
$$T = \mu \cdot F_N \quad (3.6)$$

Dla tarcia kinetycznego obciążenie działa podczas ruchu, natomiast dla statycznego jest równe co do wartości maksymalnej sile w kierunku możliwego

ruchu, która nie wprawia jeszcze ciał w ruch. Na podstawie tych rozważań tarcie ślizgowe można opisać trzema prawami:

- 1) Siła tarcia jest niezależna od powierzchni styku;
- 2) Siła tarcia jest proporcjonalna do siły nacisku i jest większa dla tarcia statycznego niż dla tarcia kinetycznego;
- 3) Siła tarcia jest niezależna od prędkości.

Układ trący zazwyczaj stanowią trzy elementy: ciało stałe (próbka), przeciwciało (przeciwpróbka) i składnik występujący pomiędzy nimi (ciało pośrednie) (Rys. 12). W układach technicznych ciałem pośrednim są środki smarowe zawierające rozpuszczone składniki otoczenia pary trącej (azot, tlen, wodę, pyły) oraz warstwy zaadsorbowane. Rolę trzeciego ciała pełnią również produkty zużycia powierzchni współpracujących tarciowo.



Rys. 12. Uproszczony model układu tribologicznego [72]

W wyniku występowania procesu tarcia zachodzi zniszczenie prowadzące do usuwania materiału z powierzchni trących, zmiany masy i/lub wymiarów, kształtów oraz struktury i właściwości fizykochemicznych elementów współpracujących. W zależności od wiodącego procesu, wyróżnia się zużycie ściernie, adhezyjne, tribochemiczne, zmęczeniowe, ścierno-korozyjne i wodorowe. Intensywność zużycia (z) jest podstawowym parametrem charakterystyki tribologicznej materiału, a jego matematyczny zapis określa norma DIN 50321 (3.7). Odwrotność intensywności zużywania jest określana jako odporność na zużycie [79].

$$z = \frac{\Delta V}{F_N \cdot L} \left[\frac{mm^3}{N \cdot m} \right] \quad (3.7)$$

gdzie: ΔV – strata objętości,

F_N – siła nacisku,

L – droga.

Najczęściej spotykane jest zużycie ścierne. Dotyczy ono ok. 80-90% wszystkich rodzajów zużycia tribologicznego. Jego mechanizm opiera się na oddzielaniu, pod wpływem nierówności powierzchni oraz obecnych w materiale produktów zużycia, małych cząstek materiału warstwy wierzchniej. Cząstki te poruszając się razem z elementami współpracującymi (i/lub środkiem smarowym) powodują zużycie erozyjne.

3.3.2. Praktyczny aspekt doboru materiałów

Wzrastające zapotrzebowanie na wysokowytrzymałe materiały konstrukcyjne i ograniczony zakres stosowania tradycyjnych materiałów, takich jak metale i ich stopy, polimery czy materiały ceramiczne, wymusza poszukiwania nowych produktów dla przemysłu lotniczego, samochodowego czy stoczniowego. Takie materiały, o niskiej masie właściwej, zdolne do przenoszenia dużych obciążeń i pracy w ekstremalnych warunkach są przedmiotem bardzo szerokich badań prowadzonych w ostatnich dziesięcioleciach. Szczególną grupę wśród materiałów konstrukcyjnych stanowią te przystosowane do pracy w warunkach tarcia. Materiały o specyficznych właściwościach tribologicznych są stosowane m.in. jako komponenty układów hamulcowych, łożysk i sprzęgieł. Użycie materiału polimerowego jako osnowy umożliwia obniżenie masy wytworzonych z niego elementów oraz zwiększenie odporności na korozję, zdolności tłumienia drgań, łatwości kształtowania. Jednakże zastosowanie polimerów jako osnowy poza szeregiem zalet wiąże się również z wieloma zjawiskami mogącymi w znacznym stopniu wpłynąć na właściwości kompozytu. Do takich cech należy zaliczyć m.in. wysoką rozszerzalność termiczną, podatność na pęcznienie pod wpływem ciekłych środków smarowych, niskie przewodnictwo cieplne w porównaniu z metalami. Dlatego tak ważne jest modyfikowanie właściwości polimerów i kompensowanie ich wad poprzez zastosowanie napełniaczy w formie proszków i/lub włókien.

Projektowanie materiałów na skojarzenia ślizgowe i cierne musi uwzględniać warunki ich współpracy, tzn. konieczne jest rozpatrywanie całego współpracującego układu – elementów węzła kinematycznego tworzącego parę trącą pracującą w określonym otoczeniu [72, 82]. Wielopłaszczyznowe powiązania pomiędzy elementami tribosystemu są bardzo złożone i stanowią przedmiot szeregu prac teoretycznych. Z praktycznego punktu widzenia najistotniejsze są straty energetyczne i materiałowe opisywane odpowiednio współczynnikiem tarcia (μ) i intensywnością zużycia (z). Oznacza to, że właściwości powierzchniowe elementu – charakterystyki tarcia i zużycia, nie są właściwościami materiału, a całego systemu tribologicznego. Synergia właściwości pochodzących od wszystkich komponentów oraz wpływ warunków współpracy sprawiają, że porównanie dwóch różnych materiałów jest obarczone dużym błędem, a modelowania teoretyczne bardzo utrudnione, ze względu na ogromną ilość zmiennych w procesie. Dlatego w pracach badawczych często analizowane są układy zdecydowanie mniej złożone, niż te rzeczywiście eksploatowane, które umożliwiają dokładniejsze określenie wpływu konkretnego składnika na właściwości tribologiczne całego materiału [72, 127, 128].

Niezależnie od warunków współpracy materiały na elementy współpracujące w styku tarciovym powinny charakteryzować się:

- odpowiednim, stabilnym współczynnikiem tarcia, odpornym na zmiany m.in. prędkości poślizgu, nacisków jednostkowych, czasu pracy;
- dużą odpornością na zużycie;
- stabilnością właściwości w wysokich temperaturach i odpornością na szok cieplny;
- dobrym przewodnictwem cieplnym;
- wysoką wytrzymałością mechaniczną;
- niską higroskopijnością i zwilżalnością.

Osiągnięcie odpowiedniej korelacji tych właściwości jest możliwe przy zastosowaniu wieloskładnikowych materiałów. Przykładowo, dostępne komercyjnie elementy cierne układu hamulcowego zawierają ponad dziesięć różnych komponentów, pełniących konkretne funkcje – umacniających, spajających, modyfikujących właściwości fizykochemiczne. Zestawienie

podstawowych materiałów stosowanych w produkcji ciernych materiałów hamulcowych dla przemysłu samochodowego przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Typowe składniki ciernych materiałów hamulcowych [127]

Składnik	Rodzaj	Materiał
Spoiwo (osnowa)	Niemodyfikowane	Żywica fenolowa, poliimidy, rezole
	Modyfikowane	Si, P, B, akryl, arakryl, żywice epoksydowe, guma
Umocnienie	Włókniste	Włókno aramidowe, wełna stalowa, włókna: brązu, mosiądzu, miedzi, wełna mineralna, włókno szklane, włókna ceramiczne, tytanian potasu (whiskery), celuloza, włókno węglowe, akryl
	Niewłókniste	Mika, wermikulit, tytanian potasu (płatki), krzemiany
Modyfikatory właściwości	Ścierniwa	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, ZrSiO ₄ , ZrO ₂ , zeolity, Fe ₃ O ₄ , SiC, ZnO, chromit
	Środki smarowe	Grafit, MoS ₂ , CaF ₂ , ZnS, Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ O ₅ , WS ₂ , CuS,
	Wypełniacze	BaSO ₄ , glinika, ziemia krzemkowa, CaCO ₃
	Inne dodatki uszlachetniające	Ca(OH) ₂ , sadza, pył: gumowy, Al, Cu, brązu, Zn, Sn

Dla hamulcowych materiałów ciernych rekomendowane wartości współczynnika tarcia wynoszą około 0,3 ÷ 0,4, ale w praktyce wahają się w granicach 0,35 ÷ 0,55 [129, 130]. Jednakże w warunkach rzeczywistej eksploatacji większa uwaga jest przykładana zazwyczaj do odporności na zużycie elementów wężła tarcia. Jest to bezpośrednio związane z bezpieczeństwem funkcjonowania systemu. W przypadku zbyt wysokich oporów tarcia, niekorzystne jest „jedynie” zwiększenie ilości energii koniecznej do dostarczenia do układu, aby umożliwić jego poprawne funkcjonowanie. Natomiast konsekwencją nadmiernego, niekontrolowanego zużycia wężła maszyny może być wyłączenie jej z eksploatacji lub awaria o poważnych skutkach. Co więcej zmiany oporów ruchu są zdecydowanie mniej znaczące w porównaniu do intensywności zużywania [128].

Jako modyfikatory odporności na zużycie kompozytów polimerowych najczęściej stosuje się różnego typu *nano* i *mikro*-uziarnione materiały nieorganiczne, takie jak m.in., Al₂O₃, Ag₂S, CaCO₃, SiC, Si₃N₄, SiO₂, TiO₂, ZnO, ZrO₂, związki miedzi (CuO, CuS, CuF₂). Jednakże ich wpływ na charakterystyki tribologiczne jest uzależniony od całego układu w którym funkcjonują, a natura

tych zależności wciąż nie została dostatecznie poznana. Wyjaśnienie mechanizmów modyfikacji intensywności zużycia poprzez dobór napelniaczy najczęściej opierane jest na rozważaniach aspektów mechanicznych (przejmowania obciążenia przez odporne napelniacze) i fizycznych (tworzenia eksploatacyjnej warstwy wierzchniej) [82, 128, 131-133]. Bezpośredni wpływ na procesy zużyciowe w strefie styku tarcowego ma morfologia materiału napelniacza i jego właściwości fizykochemiczne – stabilność termiczna (temperatura topnienia/rozkładu) i twardość. Punktowe przegrzania pojawiające się w miejscu styku z powodu ogromnych lokalnych obciążeń mogą prowadzić do termicznej dekompozycji cząstek napelniacza. To pozornie niekorzystne zjawisko jest podstawą do rozważania nad przyczyną pozytywnego oddziaływania pewnych napelniaczy na właściwości przeciwzużyciowe materiału. Temat ten został szeroko omówiony w licznych pracach badawczych, których wspólną konkluzję stanowi stwierdzenie, że zjawiskiem niezbędnym do ograniczenia zużycia jest zajście reakcji tribochemicznych pomiędzy cząstkami napelniacza a współpracującą przeciwpróbką, prowadzące do wytworzenia eksploatacyjnej warstwy wierzchniej [134-136].

Wpływ morfologii i składu chemicznego proszku na jego funkcjonalność (jako dodatku poprawiającego właściwości użytkowe) uzasadnia stosowanie złożonych układów – proszków kompozytowych jako alternatywnych napelniaczy osnowy polimerowej. Zastąpienie tradycyjnych materiałów (m.in. wymienionych w Tabeli 2) proszkami kompozytowymi może korzystnie wpłynąć na właściwości gotowych produktów. Takie materiały, np. na bazie faz międzymetalicznych, cechują się specyficzną mikrostrukturą, co przekłada się na ich właściwości fizykochemiczne i użytkowe, m.in. podwyższoną odporność na temperaturę. Co więcej, możliwe jest projektowanie składu takich napelniaczy. Przykładowo, możliwe jest wytworzenie złożonego proszku, który jednocześnie jest odporny na wysoką temperaturę, przewodzi prąd elektryczny oraz ma właściwości cierne i podwyższa odporność mechaniczną kompozytu. W przypadku tradycyjnych napelniaczy, do osiągnięcia tego efektu, konieczne byłoby zastosowanie kilku materiałów, często różniących się zwilżalnością i warunkami obróbki, co komplikuje proces wytwarzania gotowych kompozycji.

Złożone materiały proszkowe (na bazie proszków kompozytowych) mogą znaleźć zastosowanie głównie w układach, w których kluczowe jest jak największe ograniczenie ilości stosowanego wypełniacza-umocnienia osnowy. Przewiduje się, że stosując złożone proszki kompozytowe możliwe jest osiągnięcie takich samych lub lepszych efektów przy znacząco niższym stosunku ilościowym wypełniacz-polimer niż uzyskiwane dla tradycyjnych układów umacnianych mieszaniną kilku materiałów konwencjonalnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Opisane badania i ich wyniki dotyczą sposobu wytwarzania na drodze mechanochemicznej proszków ceramicznych i ceramiczno-metalicznych dla materiałów kompozytowych należących do trzech obszarów praktycznych zastosowań.

Ze względu na duże zróżnicowanie wytwarzanych materiałów, a tym samym różnorodność użytych substratów oraz warunków procesów formowania kompozytów, opisy w części doświadczalnej pracy odniesiono do serii A, B i C, jak poniżej.

- SERIA A Prekursory łatwospiekalnych proszków stopowych na bazie żelaza dla narzędzi metaliczno-diaamentowych,
- SERIA B Kompozyty o specyficznych właściwościach elektrycznych, napełnianych ceramiką perowskitową,
- SERIA C Materiały kompozytowe na elementy współpracujące tarcioowo, napełniane proszkami ceramicznymi lub ceramiczno-metalicznymi.

Uszczegółowienie opisu parametrów prowadzenia syntez i stosowanych substratów wraz z opisem użytej aparatury zawarto w DODATKU rozprawy. W rozdz. I i II *Części doświadczanej* podano krótką charakterystykę metod oceny jakościowej otrzymanych produktów oraz opisy oceny cech użytkowych wytwarzanych materiałów.

I. Zastosowane metody pomiarów analitycznych i właściwości fizykochemicznych

1. Proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Analiza fazowa uzyskanych mechanochemicznie proszków została przeprowadzona metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej XRD (ang. *X-Ray diffraction*). Stosowanym aparatem był dyfraktometr Philips X'Pert z wykorzystaniem promieniowania $\text{CuK}\alpha$ (długość fali 1,54178 Å). Pomiary prowadzone były w temperaturze pokojowej w zakresie kątów 2θ równym $10-90^\circ$ i krokiem pomiaru $0,05^\circ$. Identyfikacje faz opierano na danych tablicowych ICDD (ang. *International Centre for Diffraction Data*).

2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-BSE/EDS)

Metodą skaningowej mikroskopii elektronowej – SEM (ang. *Scanning Electron Microscopy*) prowadzono badania morfologii i mikrostruktury zarówno proszków wytwarzanych mechanochemicznie jak i produktów ich dalszej obróbki w procesie wytwarzania materiałów inżynierskich. W zależności od celu prowadzonych analiz zastosowano różnego typu detektory. Ocena morfologii próbki bazowała na pomiarach z zastosowaniem detektora elektronów wtórnych – SE (ang. *Secondary Electrons*).

Informacje o jakościowym składzie próbki oraz rozmieszczeniu poszczególnych pierwiastków/faz/związków zostały uzyskane przez zastosowanie detektora wstecznego rozproszenia elektronów odbitych – BSE (ang. *Back Scattered Electrons*). Informacje o związkach występujących w badanych próbkach odczytuje się interpretując poziomy szarości zależne od średniej liczby atomowej ANF (ang. *atomic number factor*) pierwiastków tworzących dany związek. Obliczone według wzoru (I.1) i (I.2) wartości średnich liczb atomowych faz występujących w produktach aktywacji badanego układu dają różnicę kontrastu wystarczającą do wizualnego rozróżnienia związku. Podstawą fizyczną tej techniki jest zdolność atomów do sprężystego rozpraszania padającej wiązki elektronów. Zdolność ta jest wprost zależna od średniej liczby atomowej Z bombardowanych elektronami pierwiastków tworzących dany związek. Im cięższy pierwiastek, wyższa jego liczba atomowa,

tym emitowany sygnał pochodzący od elektronów odbitych jest silniejszy, co na obrazie widoczne jest jako obszar jaśniejszy.

$$x_{pi} = \frac{M_{pi}}{\sum_{j=1}^n M_{zj}} \cdot Z \quad (1.1)$$

$$ANF = \sum x_p \quad (1.2)$$

gdzie: M_{pi} – masa molowa pierwiastka,
 M_{zj} – masa molowa związku, w którym pierwiastek ten występuje,
 Z – liczba atomowa

Uzupełnieniem wymienionych technik było zastosowanie rentgenowskiej mikroanalizy pierwiastkowej (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Umożliwiło to uzyskanie punktowej jakościowej i ilościowej informacji o składzie chemicznym próbki. Podstawę fizyczną metody stanowi proporcjonalna zależność pomiędzy stężeniem masowym pierwiastka a natężeniem jego charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, które generowane jest przez elektrony wtórne (mierzone jest natężenie linii spektralnych). Skład chemiczny mógł zostać ustalony przez analizę stosunku występowania poszczególnych pierwiastków w zadanych obszarach.

Badania przeprowadzono przy użyciu mikroskopu elektronowego *Hitachi S-470 Instrument* z emisją polową, przy napięciu 20 eV, czasie analizy 50s, natężeniu 20 mA, detektorze YAG. Do pomiarów metodą EDS został wykorzystany system mikroanalizy Noran VANTAGE. Wszystkie badane próbki zostały napyłone węglem, a stosowane powiększenia obejmowały zakres od 300 do 15 000 razy. Pomiarów wykonano w Laboratorium Mikroskopii Skaningowej z Emisją Polową i Mikroanalizy w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

Poza badaniami mikrostruktury materiałów proszkowych, metodę SEM użyto również do oceny jakości uzyskanych spieków narzędziowych. Pomiarów te zostały przeprowadzone na aparacie Hitachi S-3500N EDS Noran.

3. Pomiar wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej

Wielkości cząstek proszków wytworzonych mechanochemicznie mierzone były metodą dyfrakcji laserowej. Zastosowano aparat *Analysette 22*

MicroTecplus, Fritsch GmbH sprzężony z jednostką dyspergującą na mokro. Ze względu na dobrą zwilżalność proszków jako ciecz dyspergująca została zastosowana woda.

II. Zastosowane metody badań właściwości użytkowych wytworzonych materiałów

Z powodu zróżnicowanego przeznaczenia wytworzonych materiałów inżynierskich każda z grup wymagała innej procedury badawczej.

I tak, badania rozpoznawcze kompozytów polimerowych na elementy cierne polegały na wyznaczeniu charakterystyk tribologicznych. Na ich podstawie określono potencjalną przydatność materiałów modyfikowanych proszkami wytwarzanymi mechanochemicznie.

Kompozyty dla elektroniki poddano specjalnym pomiarom metodą spektroskopii dielektrycznej.

Natomiast spieki metaliczne oceniono w aspekcie jakości gotowego produktu komercyjnego, metodami mikroskopowymi oraz mierząc wybrane właściwości technologiczne (twardość, porowatość, stopień konsolidacji i in.). Szczegółowy opis podano poniżej.

1. Kontrola jakości wytwarzanych materiałów inżynierskich (SERIA A)

Ocena jakości wytworzonych spieków narzędziowych możliwa była przez połączenie informacji uzyskanych z analizy mikroskopowej spieków oraz pomiarów mikrotwardości oraz gęstości.

Gęstość została wyznaczona metodą ważenia w wodzie i powietrzu. Oznaczenia twardości przeprowadzono na aparacie ZWICK 3212002 korzystając głównie z metody Vickersa. Dla części materiałów skorzystano również z metody Knuppa.

Pomiary wykonano w Katedrze Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków na Wydziale Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej AGH w Krakowie.

2. Spektroskopia dielektryczna – metoda charakteryzująca właściwości elektryczne (SERIA B)

Właściwości elektryczne wytworzonych kompozytów napełnionych ceramiką perowskitową oceniono na podstawie badań dielektrycznych i impedancyjnych. Wielkościami mierzonymi w funkcji częstotliwości i temperatury były:

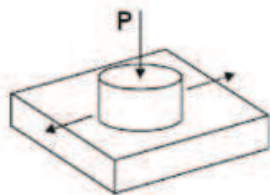
- Przewodnictwo elektryczne (σ)
- Przenikalność elektryczna (ϵ'),
- Tangens kąta strat dielektrycznych ($\tan\delta$).

Pomiary w zakresie spektroskopii dielektrycznej wykonano w domenie częstotliwości 20Hz ÷ 1MHz, przy pomocy miernika LCR Agilent 4284A oraz układu regulacji temperatury QUATRO KRIO 4.0 wraz z oprogramowaniem WINData 5.62 firmy Novocontrol. Medium grzejne dla wszystkich próbek w tym układzie pomiarowym stanowił azot. Pomiary elektryczne przeprowadzono dla zakresu temperatur 473-173 K, skok zmian wynosił 5 K. do próbek przykładano napięcie skuteczne o amplitudzie równej 1 V. Na powierzchnię próbek kompozytów наносzono pastę srebrową w celu zapewnienia kontaktu elektrycznego.

Pomiary spektroskopii dielektrycznej wykonano w Zakładzie Fizyki Dielektryków i Biofizyki w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie.

3. Wyznaczenie charakterystyk tribologicznych w ruchu posuwisto-zwrotnym (SERIA C)

Charakterystyki tribologiczne – pomiar współczynnika tarcia i intensywności zużycia zmierzono zgodnie z normą ASTM F 732 stosując aparat T-17. Aparat ten jest dedykowany do badania skojarzeń materiałowych współpracujących ślizgowo w ruchu posuwisto-zwrotnym. Układ badawczy tworzy nieruchomy trzpień, który dociskany jest z zadaną siłą P do płytki wykonującej ruch posuwisto-zwrotny (z zadaną częstotliwością i amplitudą). Schemat takiego skojarzenia badawczego przedstawiono na Rys. 13.



Rys. 13. Schemat próby aparatu T-17 typu trzpień-tarcza

Ze względu na małe ilości wytwarzanych kompozytów do prowadzenia pomiarów tribologicznych zostały przygotowane specjalne formy stalowe w których była umieszczana badana próbka

kompozytu. Wygląd takiej matrycy przedstawiono w Dodatku na Rys. 68. Szczegółowa charakterystyka stosowanego

aparatu została przedstawiona w Tabeli 3.

Przed biegiem badawczym zadano częstotliwość i amplitudę ruchu posuwisto-zwrotnego. W trakcie badania mierzone były następujące wielkości:

- siła tarcia,
- sumaryczne zużycie liniowe elementów węzła tarcia,
- temperatura otoczenia węzła tarcia,
- czas i liczba cykli (droga tarcia).

Tabela 3. Wybrane parametry pomiaru aparatem T-17 i ich wartości zadane do wyznaczenia charakterystyk tribologicznych

Parametr	Zadana wartość
Rodzaj ruchu	ślizgowy, posuwisto- zwrotny
Geometria styku	rozłożony
Nominalna średnica trzpienia	9 mm
Nominalny rozmiar płytki	Ø 36 mm (tarcza)
Amplituda	10mm*
Częstotliwość ruchu	1,5Hz*
Obciążenie	20 N
Liczba cykli	12 000

* Pomiary dla czterech pierwszych mierzonych próbek zostały przeprowadzone przy parametrach: 25 mm, 1 Hz, następnie skorygowane do wartości zawartych w tabeli 3

WYNIKI I DYSKUSJA

SERIA A

Prekursory łatwospiekalnych proszków stopowych na bazie żelaza dla narzędzi metaliczno-diaamentowych

A.1. Syntezy prekursorów proszków stopowych

Głównym celem przeprowadzenia mechanicznej obróbki proszków tlenkowych była ich aktywacja, aby stały się bardziej podatne na redukcje wodorem i kolejne etapy przygotowania złożonych proszków metalicznych. Innymi słowy, etap obróbki mechanochemicznej prowadził do wytworzenia „optymalnych” prekursorów proszków metalicznej osnowy narzędzi metaliczno-diaamentowych.

Właściwy dobór parametrów procesu mielenia zapobiegał zachodzeniu niepożądanych reakcji chemicznych i formowaniu się np. faz międzymetalicznych (zob. Dodatek D.1. Ad SERIA A).

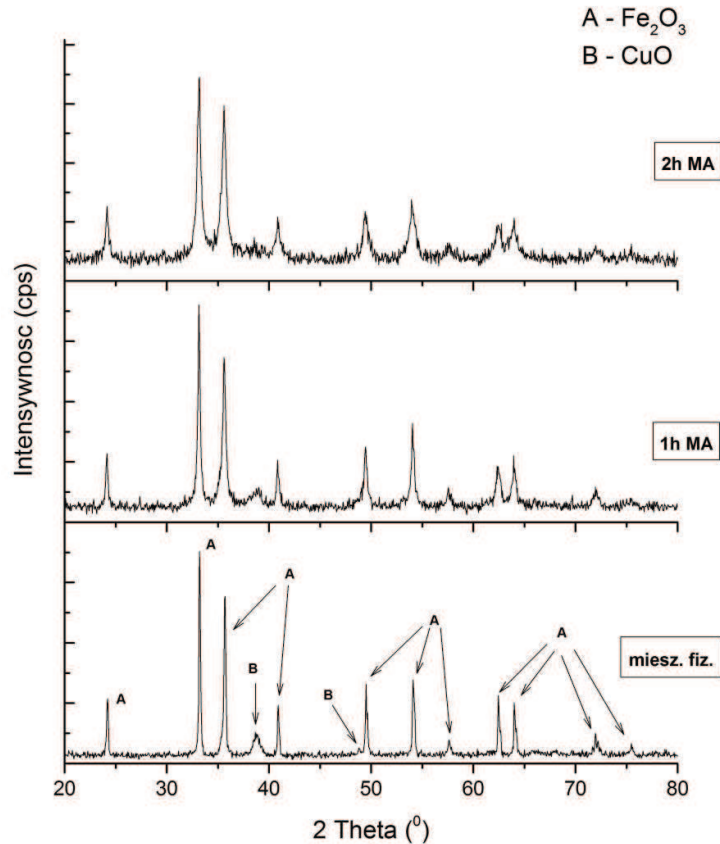
Ze względu na wieloskładnikowość mielonych układów, dla większej przejrzystości kolejne próby opisane są w odniesieniu do finalnego materiału, zarówno w zakresie ilościowym jak i jakościowym. Przeliczenia ilości współmielonych tlenków były wykonane z założeniem ich całkowitej redukcji po mieleniu, tzn. tak, aby w materiale mielonym, po przeliczeniu tlenków na czyste metale ich stosunki masowe były takie jak w „gotowym” proszku metalicznym. Wszystkie stosunki masowe są podawane w odniesieniu do czystych metali uzyskanych w wyniku redukcji proszku tlenkowego.

Zestawienie użytych substratów, ich charakterystykę oraz parametry mechanochemicznej obróbki opisano szczegółowo w Dodatku, rozdz. D1. Ad SERIA A.

A.1.1. Układ bazowy tlenków Fe-Cu

Ze względu na konieczny, a zarazem najmniej skomplikowany skład jako pierwotny, tj. bazowy został wybrany układ tlenków, dla którego przeprowadzono dobór warunków mechanochemicznej aktywacji. Skład fazowy oraz efekt wysokoenergetycznego mielenia przedstawiają na

dyfraktogramy proszkowe (Rys. 14). Widoczne jest znaczne podwyższenie tła związane z intensyfikacją procesu amorfizacji proszku wraz ze wzrostem czasu mielenia. Brak nowych faz wskazuje, że skutkowało dużym rozdrobnieniem tlenków.

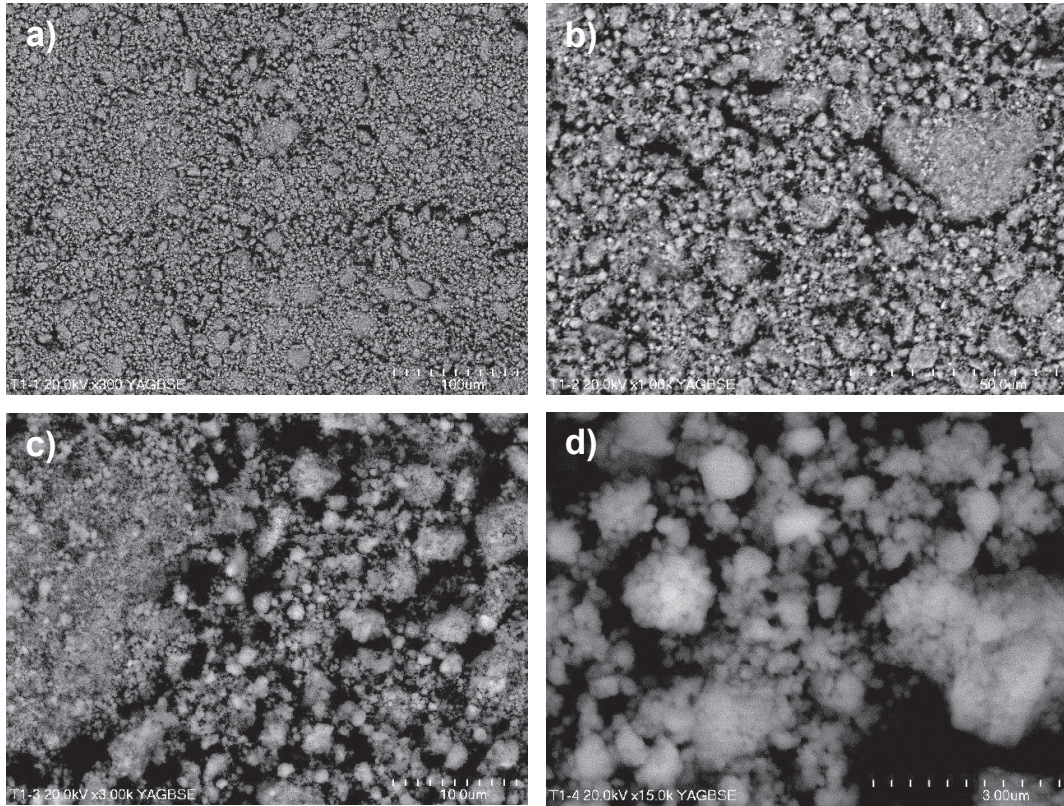


Rys. 14. Dyfraktogramy rentgenowskie obrazują wpływ mechanicznej aktywacji na formowanie się złożonego proszku kompozytowego z układu tlenków Fe-Cu (75:25)

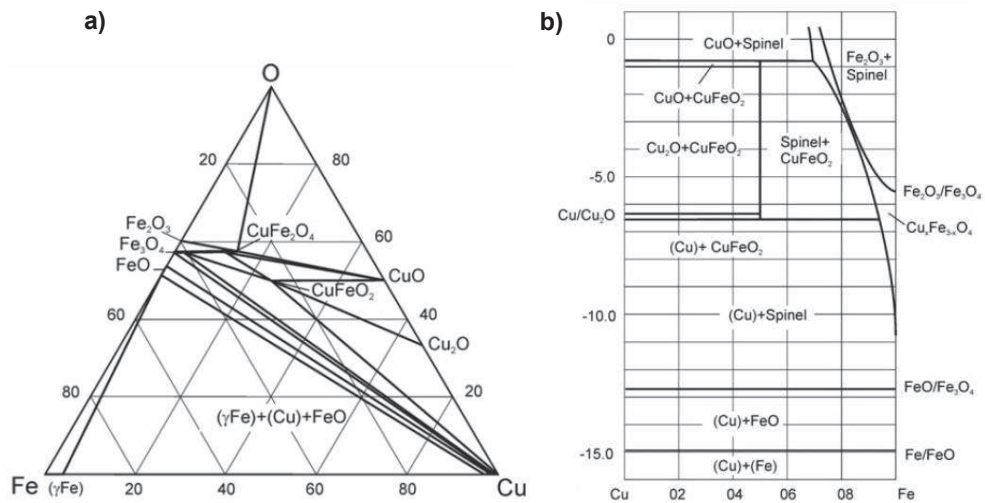
Wzrost rozdrobnienia i homogenizacja materiału na skutek mielenia widoczne są również na mikrofotografiach SEM (Rys. 15). Ziarna mają dość regularne, kuliste kształty i są równomiernie rozłożone na całym badanym obszarze – nie zachodzi nadmierna aglomeracja cząstek.

Z diagramów fazowych układu Fe-Cu-O (Rys. 16) widać, że istnieje możliwość powstawania nowych faz, np. w trakcie mielenia proszków tlenkowych. Aby uniknąć zachodzenia reakcji mechanochemicznych i powstawania nowych produktów wszystkie procesy mechanicznej aktywacji prowadzono w powietrzu. Ograniczenie skutków obróbki mechanicznej mieszaniny tlenków tylko do ich mechanicznego aktywowania było ważne ze względu na dalsze procesy, którym miały być poddawane. Zbyt duża

intensywność mielenia mogła skutkować wytworzeniem faz, które w dalszej obróbce stanowiłyby materiał trudnoredukowalny i/lub trudnosiekalny.

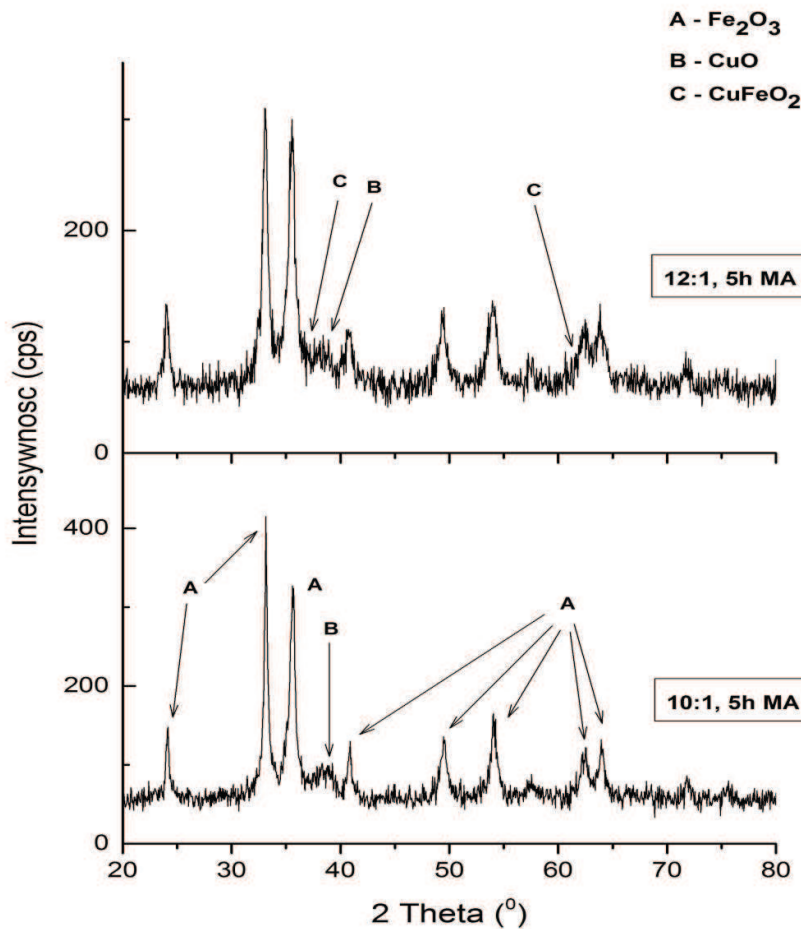


Rys. 15. Mikrofotografie SEM (BSE) mikrostruktury aktywowanego mechanicznie przez 2h proszku tlenkowego $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ (75:25) wykonane przy powiększeniach: a) x300; b) x1000; c) x3000; d) x15 000



Rys. 16. Równowagi układu Fe-Cu-O wyznaczone eksperymentalnie dla temp. 1273K, ciśn. 1 atm: a) przekrój izotermiczny [143]; b) diagram równowagi fazowej w funkcji cząstkowej prężności tlenu [144]

Wpływ energetyczności procesu na przebieg mielenia określono przez zmianę wartości BPR z 10:1 na 12:1. Efektem tego było wytworzenie się fazy CuFeO_2 – złożonego tlenku typu ABO_2 . Zmiana w składzie materiału była widoczna od razu po wyjęciu próbek z reaktora – proszek mielony w warunkach zwiększonej wartości BPR miał barwę czarną, natomiast mielony standardowo – rdzawobrazową (pochodzącą od Fe_2O_3). Na dyfraktogramie rentgenowskim widać różnice w składzie fazowym proszków zaktywowanych w różnych warunkach (Rys. 17).



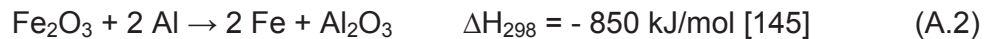
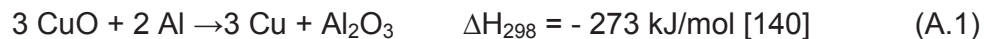
Rys. 17. Proszkowe dyfraktogramy rentgenowskie obrazujące wpływ parametru BPR na przebieg mechanicznej aktywacji układu tlenków Fe-Cu (65:35). Widoczne piki od nowopowstałej fazy (CuFeO_2) i zdecydowany wzrost tła (zwiększenie amorficzności materiału)

A.1.2. Modyfikacje układu tlenkowego Fe-Cu innymi dodatkami stopowymi

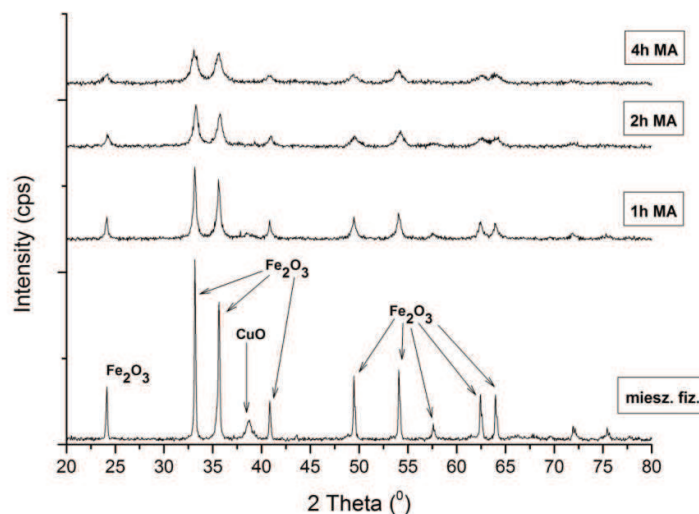
a) Układ tlenkowy Fe-Cu-Al

Syntezy układów modyfikowanych glinem w formie metalicznej i tlenkowej były badaniami rozpoznawczymi możliwości wytwarzania proszków do prasowania na gorąco. Jednym z celów zastosowania mechanicznej aktywacji było ograniczenie zawartości Cu jako najdroższego surowca, przy jednoczesnym zachowaniu drobnoziarnistej struktury skonsolidowanego materiału. Dodatkowe umocnienie materiału miała stanowić dyspersyjna faza tlenkowa (Al_2O_3). Planowano zbadanie wpływu postaci stosowanego glinu (Al^0 lub Al_2O_3) na formowanie umacniającej fazy tlenkowej.

Zastosowanie metalicznego glinu jako substratu zakładało zajście w trakcie mielenia redukcji zgodnie z reakcjami (A.1 i A.2):

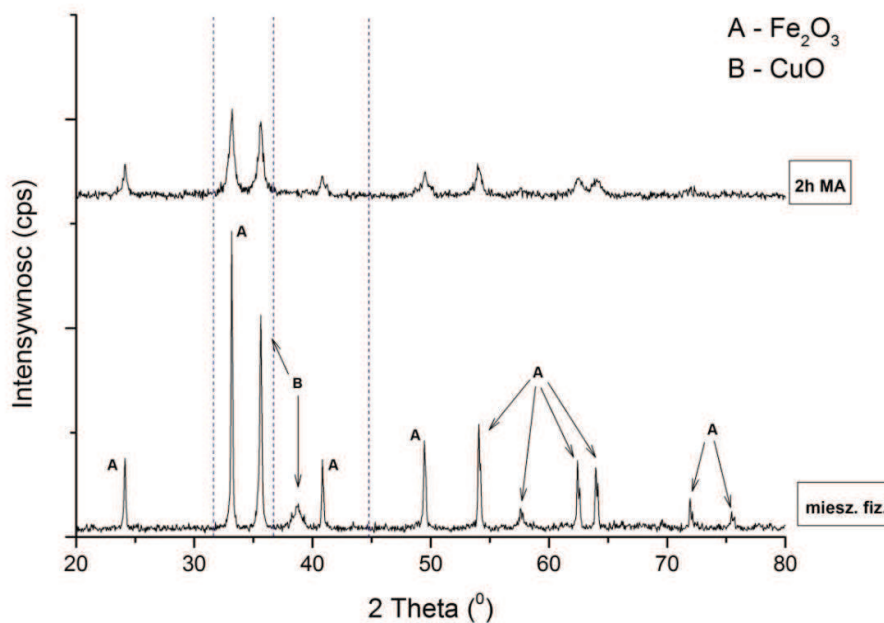


Wytwarzana w trakcie mielenia faza tlenku glinu jest produktem reakcji metalotermicznej, towarzyszącej mechanicznej aktywacji. Ze względu na bardzo niewielki udział masowy glinu w całej mieszaninie oraz jego duże rozdrobnienie piki pochodzące od utworzonego Al_2O_3 są niewidoczne na dyfraktogramie (Rys. 18).



Rys. 18. Proszkowy dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu- Al_2O_3 (75:20:5) wytworzonego drogą mechanicznej aktywacji układu Fe_2O_3 -CuO-Al

Drugim wariantem wytworzenia proszku tlenkowego umacnianego dyspersyjną fazą tlenku glinu było wprost zastosowanie Al_2O_3 i przeprowadzenie współmielenia z Fe_2O_3 i CuO . Ze względu na bardzo wysoką temperaturę redukcji Al_2O_3 nie istniało zagrożenie, że glin ulegnie przemianom w formę metaliczną w trakcie dalszej obróbki proszków – prekursorów osnowy metalicznej. Dyfraktogram rentgenowski wykonany dla tego układu po mieleniu również nie wykazał występowania fazy Al_2O_3 , ze względu na jej niewielki udział masowy i dużą amorfizację (Rys. 19). Dopiero wykonanie analizy techniką SEM ujawniło obecność dyspersyjnej fazy tlenkowej w całej objętości próbki (Rys. 20). Mechaniczna aktywacja spowodowała formowanie jednorodnego materiału, w którym twarde cząstki Al_2O_3 utworzyły homogeniczny proszek kompozytowy z tlenkiem miedzi i żelaza.



Rys. 19. Rentgenowski dyfraktogram proszkowy zmian w strukturze materiału wynikających z wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji układu Fe-Cu- Al_2O_3 (75:20:5). Przerywana linia zaznaczono wartości kąta 2Theta charakterystyczne dla Al_2O_3 (PDF 86-1410)

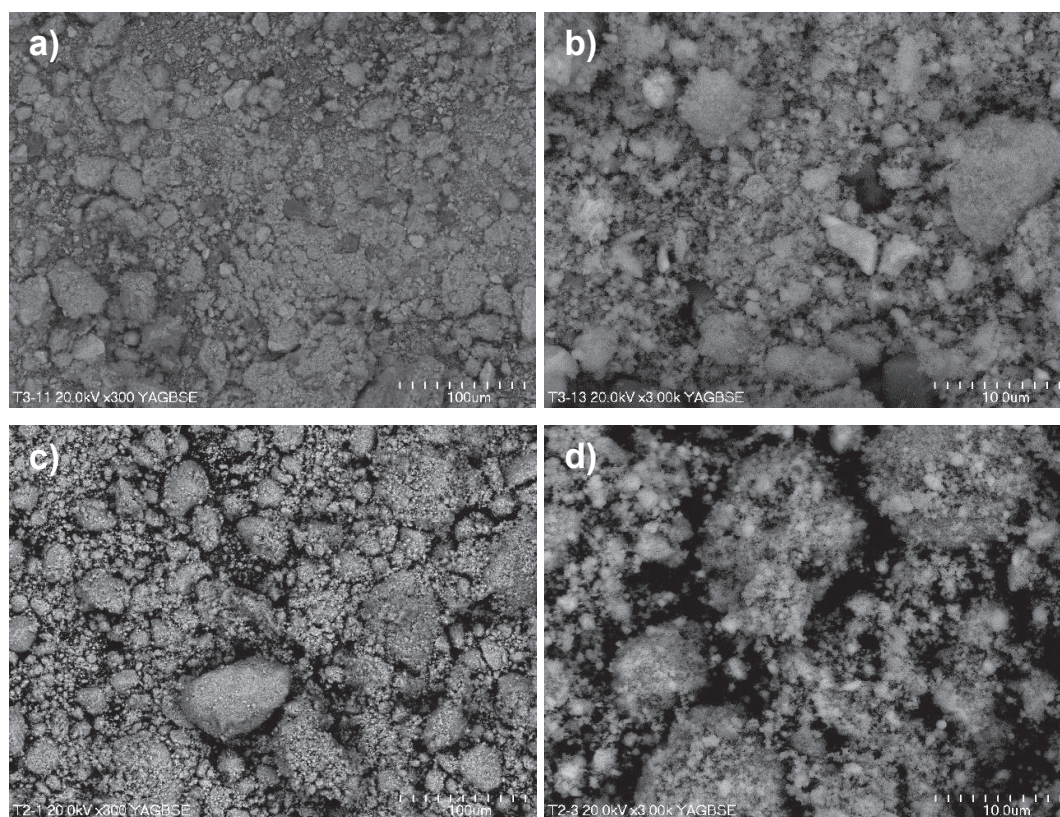
Widoczne na mikrofotografiach na Rys. 20 odcienie szarości mogą być dzięki zastosowaniu detektora BSE i wyników pomiarów EDS interpretowane jako obszary występowania konkretnej fazy o określonej liczbie atomowej. Wyznaczone współczynniki ANF przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Współczynniki ANF wyznaczone dla układu tlenkowego Fe₂O₃-CuO-Al₂O₃

Związek	stężenie pierwiastków, % (m/m)				ANF	Poziom szarości
	Al	Cu	Fe	O		
Al ₂ O ₃	52,9	0	0	47,1	10,6	ciemnoszary
Fe ₂ O ₃	0	0	70,0	30,0	20,6	pośredni szary
CuO	0	79,9	0	20,1	24,8	jasnoszary/biały

Na Rys. 20a i b widoczne jest duże zróżnicowanie odcieni szarości. Bardzo ciemne obszary (Al₂O₃) sąsiadują z nieregularnymi ziarnami w kolorze pośrednim (średnio-szarym). Całość powierzchni jest nierównomiernie pokryta bardzo jasnymi punktami – ziarnami o małej średnicy i dużym rozproszeniu zidentyfikowanymi jako CuO. Skład pierwiastkowy proszku zmierzony z danej powierzchni techniką EDS jest zgodny z ilościami substratów zadanymi do mielenia. Szczegółowe wartości proporcji składników nie mogły tu zostać ujawnione ze względu na złożone zastrzeżenie patentowe „Łatwospiekalny stopowy proszek na bazie żelaza, sposób jego wytwarzania i zastosowanie oraz wyrób spiekany” [150].

Po wysokoenergetycznej aktywacji obserwowana jest duża zmiana morfologii próbki (Rys. 20b). Materiał jest homogeniczny, a wcześniej obserwowane ziarna najmocniej odbijające wiązkę (CuO) są równomiernie rozproszone na całej powierzchni. Drobnokrystaliczna struktura materiału jest wyraźnie widoczna na mikrofotografii wykonanej w powiększeniu 3000x (Rys. 20d). Z niejednorodnej mieszaniny różnokształtnych ziaren został wytworzony złożony tlenkowy proszek, w którym związek o niższej twardości tworzy plastyczną osnowę dla kulistych ziaren twardej ceramiki.

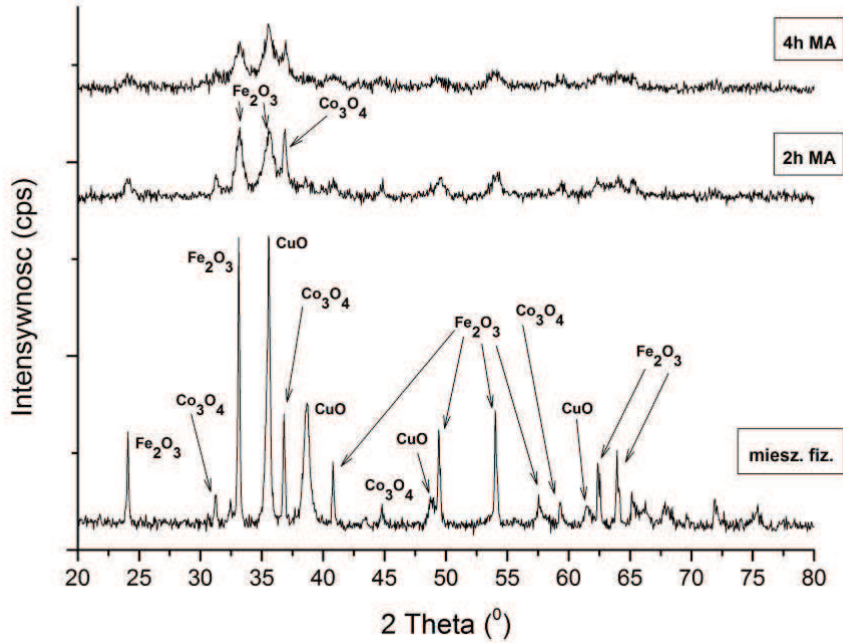


Rys. 20. Mikrofotografie SEM (BSE) układu tlenkowego $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO-Al}_2\text{O}_3$ przed (a, b) i po (c, d) mechanicznej aktywacji

b) Układ tlenków Fe-Cu-Co

Układ Fe-Cu-Co o proporcjach masowych 50:35:15 to analog komercyjnie dostępnego proszku *Next 400* (Eurotungstene™). Obecność kobaltu stabilizuje ferryt aż do temp. 965°C . Celem mechanicznej obróbki była taka aktywacja materiału, aby wytworzyć materiał o drobnoziarnistej strukturze (mikrokryształicznej), która zapewni duży skurcz materiału w trakcie spiekania i spowoduje jego maksymalne zagęszczenie. Widoczne na dyfraktogramie (Rys. 21) skutki mechanochemicznej obróbki wskazują na uformowanie proszku o zaprojektowanym składzie i morfologii. Widoczna jest silna amorfizacja oraz stopniowy, w miarę postępu mielenia, zanik krystalicznej fazy CuO. Równocześnie, piki pochodzące od najtwardszego z całego układu – tlenku kobaltu (~5 w skali Mohsa) bardzo długo pozostają wyraźne i nawet po 4h mechanicznej aktywacji są widoczne. Stopniowy zanik sygnałów pochodzących

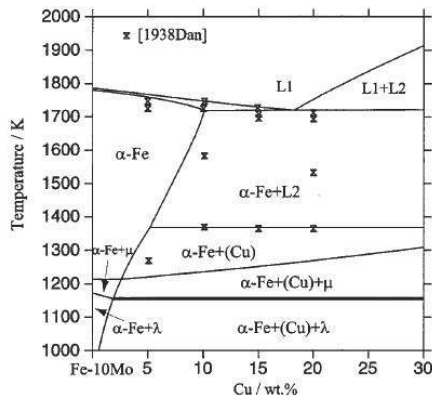
od tlenku miedzi jest tłumaczony tworzeniem cienkiej warstwy na twardszych ziarnach Fe_2O_3 i Co_3O_4 .



Rys. 21. Proszkowe dyfraktogramy rentgenowskie przedstawiające zmiany mikrostruktury proszku tlenkowego typu Fe-Cu-Co (50:35:15) pod wpływem mechanicznej obróbki

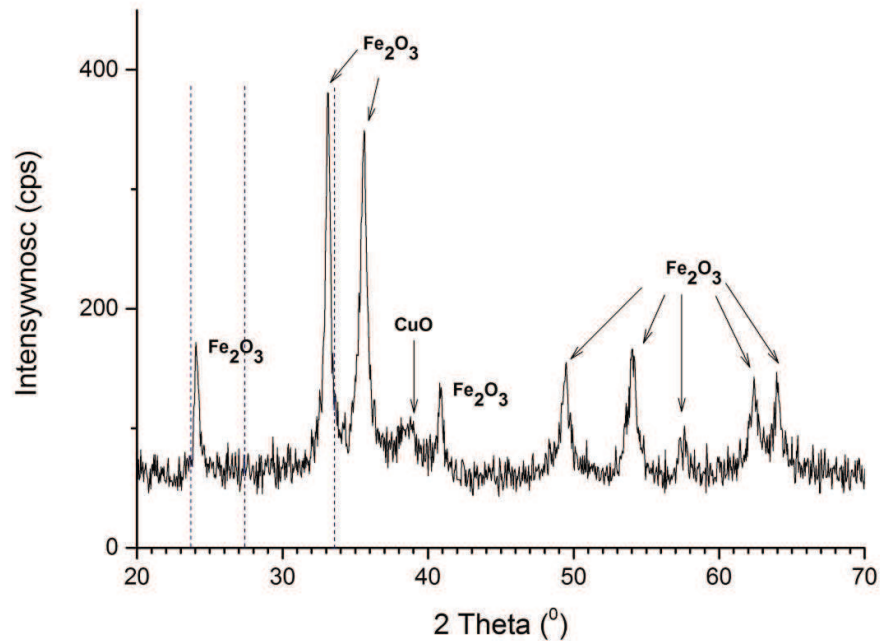
c) Układ tlenków Fe-Cu-Mo

Dodatek molibdenu stabilizującego ferryt (Rys. 22) w postaci tlenku miał poprawić roztworowe umocnienie proszku po konsolidacji oraz zapewnić odpowiednio drobną mikrostrukturę, bez nadmiernego rozrostu ziarna.



Rys. 22. Diagram fazowy Fe-Mo [146]

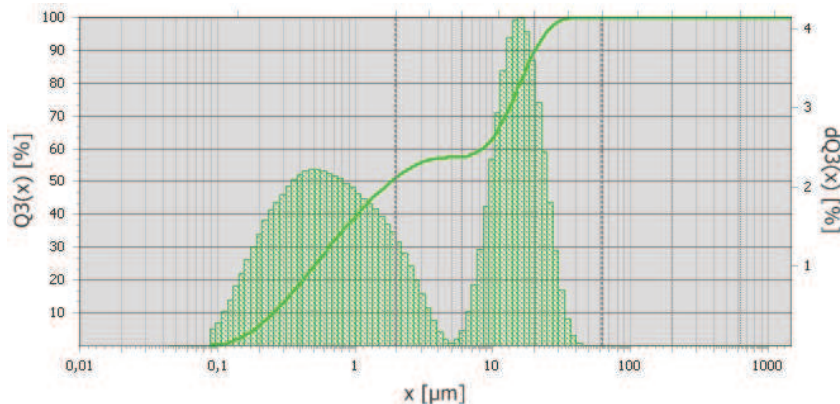
Tak jak dla poprzednich układów, mechaniczna aktywacja spowodowała duże rozdrobnienie materiału i amorfizację objawiającą się wysokim tłem na dyfraktogramie (Rys. 23). Ze względu na bardzo niewielką ilość dodawanego MoO_3 (4% mas. w przeliczeniu na Mo) refleksy od niego pochodzące są niewidoczne (zbyt niska czułość dyfraktometru).



Rys. 23. Dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu-Mo (61:35:4) uzyskanego po 2 godz. wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji. Liniją przerywaną oznaczono wartości 2Theta charakterystyczne dla MoO_3 (PDF 76-1003)

Ocenę wytworzonego materiału oparto dodatkowo na analizie granulometrycznej proszku po mieleniu (Rys. 24). Otrzymany wynik ukazuje bimodalny rozkład wielkości ziaren z bardzo wyraźną granicą dla średnic równych $5\mu\text{m}$. Wyraźne różnice w wielkości ziaren występują już przed mieleniem i zostają spotęgowane mechaniczną aktywacją. Drobnodziarnisty proszek tlenku miedzi ulega jeszcze większemu roztarciu pod działaniem twardszych ziarn Fe_2O_3 i mielników, przechodząc niemal w całości do fazy amorficznej (bardzo duże podwyższenie tła na dyfraktogramie). Natomiast tlenek żelaza od początku występujących w postaci dość gruboziarnistej ulega zhomogenizowaniu w trakcie mielenia, ale nie zostaje utracona dysproporcja

wielkości ziaren między składnikami. Niewielka ilość dodawanego MoO_3 nie wpływa na wynik pomiaru.

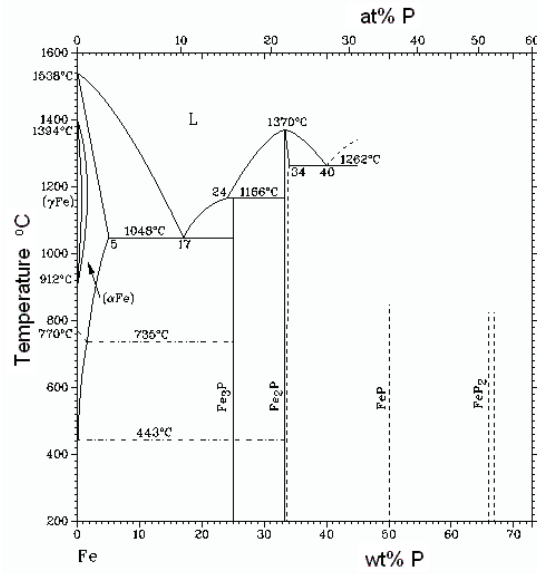


Rys. 24. Analiza granulometryczna mechanochemicznie wytworzonego proszku tlenkowego typu Fe-Cu-Mo (61:35:4)

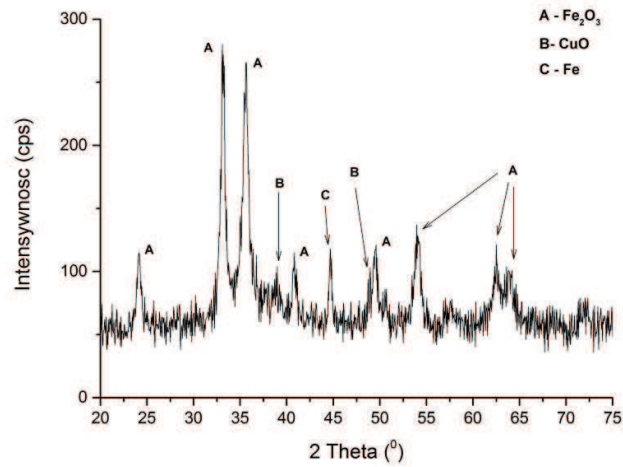
Przewidywano, że materiał o takiej charakterystyce ziarnowej utworzy spiek o dużej gęstości. Drobne ziarna o średnicy $<5 \mu\text{m}$ zapełnią luki pomiędzy dużymi ziarnami zwiększając tym samym powierzchnię kontaktu na granicach faz i ułatwiając dyfuzję. W trakcie spiekania utworzona faza ciekła (Cu) równomiernie zwilży ziarna żelaza, a dodatek Mo ustabilizuje drobnoziarnistą fazę $\alpha\text{-Fe}$.

d) Układ Fe-Cu-P

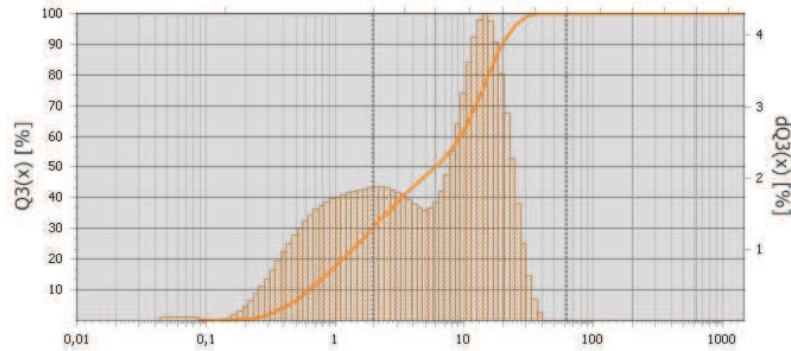
Podobnie jak molibden, dodatek fosforu działa stabilizująco na ferryt (Rys. 25). Dodawany w postaci Fe-P nie stwarza zagrożenia wybuchem materiału w trakcie mechanicznej aktywacji. Na dyfraktogramie proszku po mieleniu (Rys. 26) dodatek żelazofosforu jest widoczny jako piki pochodzące od czystego Fe^0 . Materiał po mieleniu uległ znacznej amorfizacji, ale został zachowany bimodalny rozkład wielkości ziaren, występujący już na etapie mieszanki fizycznej. Granica pomiędzy dwiema wielkościami uziarnienia jest znacznie mniej wyraźna niż w przypadku układu modyfikowanego molibdenem, ale nie pozostawia wątpliwości co do znacznej różnicy w średnicach cząstek (Rys. 27). Taki rozkład jest bardzo korzystny w aspekcie dalszej obróbki, ponieważ zapewnia równomierne zagęszczanie materiału i minimalizację występowania porowatości wewnętrznej.



Rys. 25. Diagram fazowy Fe-P [147]



Rys. 26. Dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu-P (65:34:1) uzyskanego po 2 godz. wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji



Rys. 27. Analiza granulometryczna mechanicznie wytwarzanego proszku tlenkowego typu Fe-Cu-P (65:34:1)

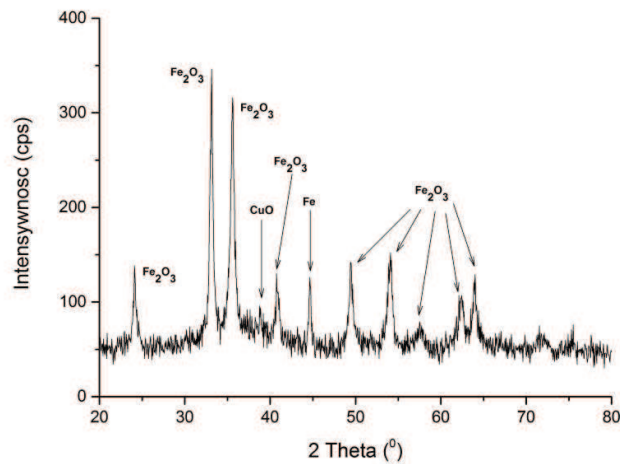
A.1.3. Układy samolutujące Fe-Cu-P-Sn

Modyfikacja układu przez dodatek brązu cynowego miała na celu obniżenie temperatury konsolidacji proszku oraz zwiększenie możliwości zastosowania materiału. To zwiększenie byłoby możliwe przez zdolność materiału do połączenia się ze stalą narzędziową bez dodawania metali lutujących. W obecnie wdrożonych technologiach wytwarzania narzędzi diamentowych, przylutowanie materiału osnowy do stalowej tulejki wymaga dodatkowego etapu – nałożenia pierścienia ze stopu eutektoidalnego 28%Cu-72%Ag, który w trakcie wygrzewania w piecu topi się i zapewnia trwałe fizyczne połączenie osnowa-tuleja. Nowe proszki nie wymagałyby tego etapu, ponieważ ich skład pozwalałby na analogiczne połączenie bez udziału dodatkowych substratów.

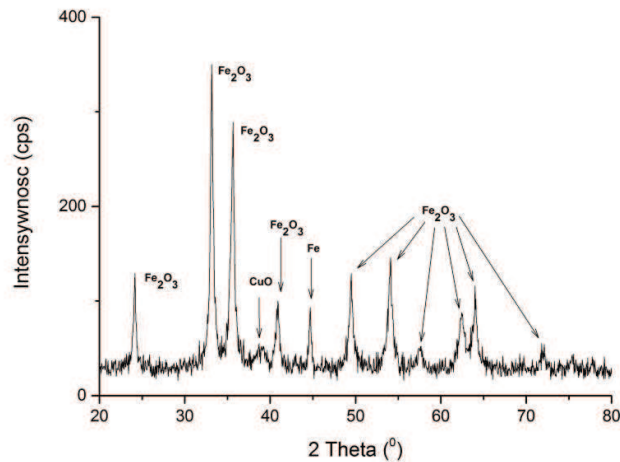
Wytworzono mechanochemicznie trzy materiały różniące się ilościowym udziałem substratów. W toku prac zakładano wyznaczenie najmniejszej możliwej ilości dodatków stopowych, która zapewniałaby zadane właściwości. Otrzymano materiały o 35%, 20% i 10% ilości dodatków stopowych (Cu, Sn, P).

Wyniki mechanochemicznego wytwarzania proszków tlenkowych przedstawiono na dyfraktogramach (Rys. 28-Rys. 30). Najbardziej znaczące zmniejszenie krystaliczności materiału zaobserwowano dla proszku z 35% dodatków stopowych. Amorficzność proszku z 20% dodatków jest pośrednia, natomiast materiał domieszkowany w 10% jest najmniej zamorfizowany. Widoczne na dyfraktogramie niskie tło i wąskie piki (bez poszerzeń u nasady)

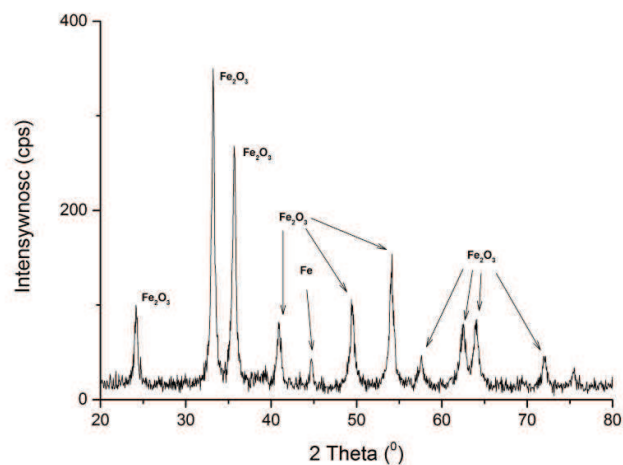
(Rys. 30) potwierdzają wysoką krystaliczność materiału. Zupełny brak pików pochodzących od Cu oraz pozostałych dodatków nie dziwi ze względu na ich bardzo niski udział masowy (poniżej granicy oznaczalności aparatu). Wytworzone proszki cechują się specyficzną mikrostrukturą.



Rys. 28. Dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu-P-Sn (35% dodatków stopowych) uzyskanego po 2 godz. wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji



Rys. 29. Dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu-P-Sn (20% dodatków stopowych) uzyskanego po 2 godz. wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji



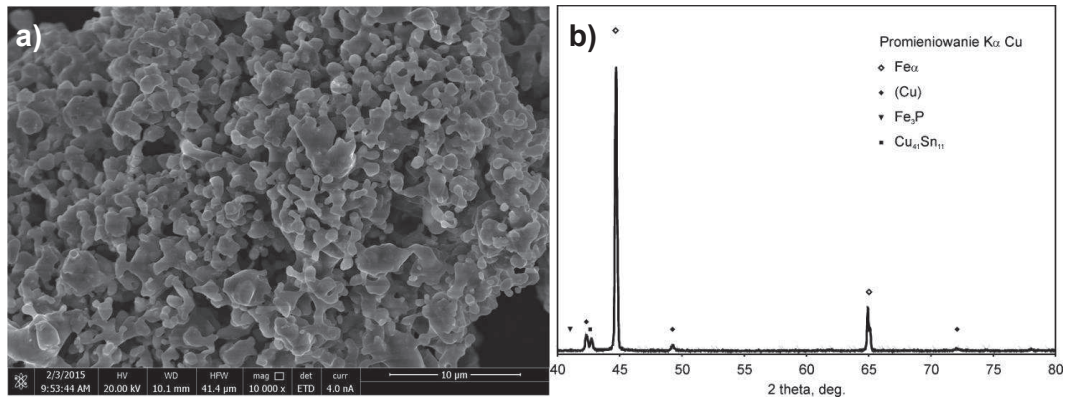
Rys. 30. Dyfraktogram rentgenowski proszku tlenkowego typu Fe-Cu-P-Sn (10% dodatków stopowych) uzyskanego po 2 godz. wysokoenergetycznej mechanicznej aktywacji

A.2. Właściwości technologiczne – narzędzia metaliczno-diaamentowe

Wytworzone mechanochemicznie proszki tlenkowe poddano dalszym etapom obróbki. Jej celem było otrzymanie spieków metalicznych o wysokiej gęstości (porowatość <3%) i specyficznej drobnoziarnistej mikrostrukturze. Założono, że skład fazowy spieków jest ograniczony do drobnoziarnistego ferrytu stabilizowany dodatkami stopowymi, takimi jak P, W, Mo, Co oraz austenitu stabilizowanego przez m.in. Cu, Ni.

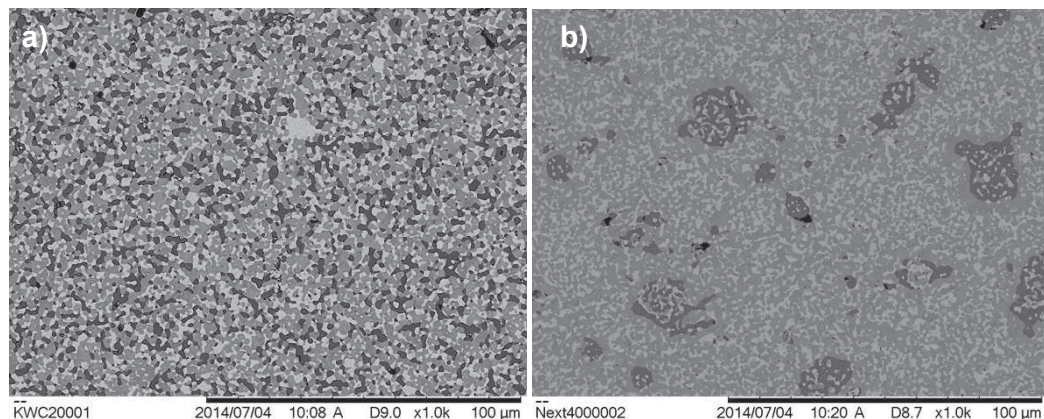
Pierwszym etapem obróbki proszków tlenkowych była ich redukcja wodorem w odpowiednio dobranej temperaturze. Proces redukcji był prowadzony w laboratoryjnym piecu rurowym. Produkt redukcji stanowiła metaliczna *gąbka*, która następnie była mechanicznie rozdrabniana na proszek. Tak rozdrobniony materiał był poddawany prasowaniu, a następnie spiekaniu. Warunki procesów konsolidacji zostały ustalone w toku prac badawczych i uzupełnione o modelowanie przy użyciu programu *Thermo-Calc*.

Podstawowym kryterium doboru warunków redukcji był całkowity przebieg procesu, tak aby uzyskany produkt stanowił 100% proszek metaliczny (bez wtrąceń innych faz), o składzie zaprogramowanym na etapie doboru substratów do mielenia. Okazało się, że materiały wytworzone drogą mechanochemicznej aktywacji po redukcji wykazują nieduży ubytek masy (tzw. stratę wodorową), co stanowi znaczący atut w aspekcie potencjalnego zwiększania skali wytwarzania. Przykładowy produkt otrzymany po redukcji proszku tlenkowego przedstawiono na Rys. 31a. Proszek poddano wyżarzaniu redukującemu. Strata wodorowa wyniosła 0,6% mas., a zmierzona średnica zastępcza Fishera dla ziarn po rozdrobnieniu - 8 μ m. Stopowy charakter otrzymanego materiału potwierdziła analiza XRD (Rys. 31b). Na dyfraktogramie widoczne są piki pochodzące od fazy brązu cynowego, fosforu związanego w formie Fe₃P oraz metalicznej miedzi i żelaza.



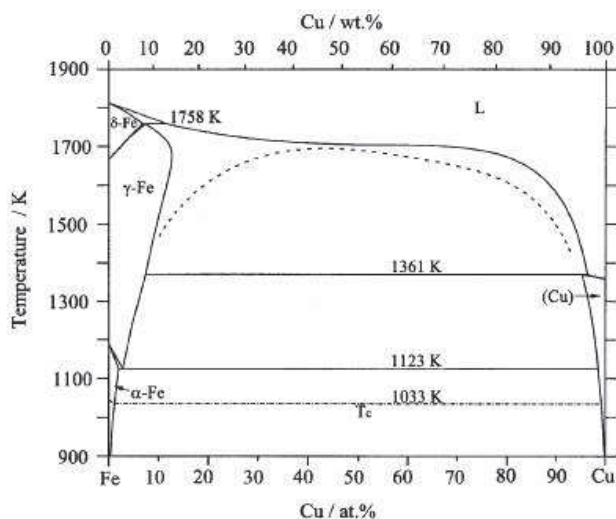
Rys. 31. Proszek stopowy Fe-Cu-Sn-P (90% mas. Fe, 10% mas. dodatków stopowych) po redukcji wodorem; a) mikrofotografia metalicznej "gąbki" otrzymanej po procesie; b) dyfraktogram rentgenowski materiału

Na etapie badań rozpoznawczych, niewłaściwy dobór warunków redukcji skutkował niecałkowitą przemianą tlenków do postaci metalicznej. W efekcie otrzymywano materiał powierzchniowo zredukowany, który w objętości był mieszaniną tlenków i czystych metali. Przykład takiego produktu redukcji przedstawiono na Rys. 32. Mikrofotografię spieku metalicznego wytworzonego z proszków aktywowanych mechanochemicznie zestawiono z analogicznym materiałem na bazie proszku komercyjnego o takim samym składzie (*Next400*). Widoczne na Rys. 32a ciemnoszare obszary pochodzą od niezredukowanych w całej objętości tlenków. Najjaśniejsze obszary wskazują na metaliczną miedź, natomiast pośredni kolor szarości pochodzi od roztworu Co w Fe. Materiał z proszku *Next400* wykazuje satysfakcjonujący poziom zredukowania, ale jego mikrostruktura jest bardzo zbliżona do materiału aktywowanego mechanochemicznie.



Rys. 32. Mikrofotografie SEM spieków metalicznych wytworzonych z a) proszku aktywowanego mechanochemicznie, b) komercyjnego proszku *Next400*

Dobór warunków spiekania przewidywał prowadzenie procesu w obecności fazy ciekłej pochodzącej od Cu i Sn, w temperaturowym „oknie spiekania” limitującym powstawanie fazy (γ Fe) i nadmierny rozrost ziaren (Rys. 33). W toku badań udowodniono, że w wyniku wysokiego zdefektowania materiału po aktywacji mechanochemicznej, możliwe jest rozszerzenie zakresu spiekania w obszarze dwufazowym. Takie warunki, przez dążenie układu do utrzymania stanu równowagi, prowadzą do otrzymania spieków zawierających głównie drobnoziarnistą fazę (α Fe).



Rys. 33. Diagram równowagi fazowej Fe-Cu [149]

Efekty uzyskane w wyniku prac rozpoznawczych (układy opisane w podrozdziałach A.1.1 i A.1.2) potwierdziły korzystny efekt mechanicznej aktywacji na mikrostrukturę proszków, co znalazło odbicie w jakości wytwarzanych spieków. Fragment wyników porównawczych uzyskanych dla proszków o zmiennych ilościowo i jakościowo dodatkach stopowych przedstawiono w Tabeli 5. Widoczny jest znaczny wpływ dodatków stopowych na jakość uzyskiwanych spieków (wyrażany twardością i porowatością).

Tabela 5. Twardość i gęstość wytworzonych spieków metalicznych

Układ	Stopień konsolidacji* [%]	Twardość
Fe-Cu	86	86 HK
Next400	90	183 HK
Fe-Cu-P	97	203 HV
Fe-Cu-Co	91	-

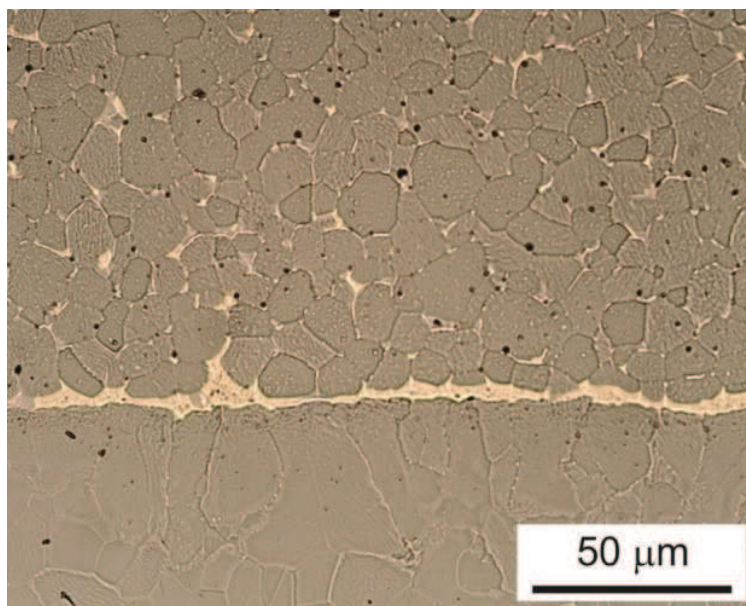
* Mierzony jako % gęstości teoretycznej

Dalsze prace zostały ukierunkowane na ograniczanie ilości dodatków stopowych i badania możliwości zwiększenia skali wytwarzanych produktów. W efekcie opracowano receptury złożonych proszków stopowych na bazie żelaza, wytwarzanych metodą mechanochemicznej aktywacji układów tlenkowych. Uzyskane spieki charakteryzowały się bardzo wysokim stopniem konsolidacji (poniżej 5% obj.), dwufazową mikrostrukturą złożoną z ferrytu i austenitu, oraz wysoką twardością spieku (powyżej 200 HV) wynikającą z silnego umocnienia roztworowego stopu. Parametry jakościowe przykładowego spieku metalicznego przedstawiono w Tabeli 6. W celu dokonania jakościowej oceny połączenia spieku ze stalową podkładką (weryfikacji właściwości „samolutujących” spieku) wykonano zglądy metalograficzne, przy użyciu mikroskopu świetlnego. Strukturę skonsolidowanej osnowy o właściwościach „samolutujących” przedstawiono na Rys. 34.

Tabela 6. Uzyskane parametry jakościowe spieku wytworzonego metodą chronioną zastrzeżeniem patentowym nr P36494PL

Gęstość wyprasek [g/cm ³]	Gęstość spieków [g/cm ³]	HV1*
4,57	7,94	230 ± 8

*Obciążenie 1 kG, przedziały ufności oszacowano dla poziomu ufności 1- α =0,9



Rys. 34. Mikrostruktura spieku, złącza oraz stalowej podkładki wykonana przy użyciu mikroskopu świetlnego

Szczegóły technologii zostały zawarte w zastrzeżeniu patentowym nr P36494PL pt. „Łatwospiekalny stopowy proszek na bazie żelaza, sposób jego wytwarzania i zastosowanie oraz wyrób spiekany”, które jest obecnie procedowane [150]. Z tego względu nie mogą być przedmiotem szczegółowego opisu w ramach niniejszej pracy, a zostały scharakteryzowane jedynie w ograniczony sposób.

A.3. Możliwości aplikacyjne otrzymywanych mechanochemicznie prekursorów proszków stopowych

W toku badań zostały dobrane parametry zarówno syntezy mechanochemicznych jak i dalszej obróbki proszków. Uzyskane wyniki złożyły się na opracowanie pełnej technologii wytwarzania łatwospiekalnych proszków na bazie żelaza, która została zgłoszona do ochrony (zastrzeżenie patentowe nr P36494PL) [150]. Sukcesem zakończyły się próby zwiększenia skali wytwarzania proszków. Pomimo, że ten etap badań został przeprowadzony przez zespół z Katedry Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków AGH i nie wchodzi w zakres niniejszej pracy, to jednak jego wyniki rzutują na ocenę potencjału aplikacyjnego prezentowanej metody.

Zastosowanie mechanicznej aktywacji proszkowych tlenków metali sprawdziło się jako metoda wytwarzania wysoko podatnych na redukcję i spiekanie prekursorów proszków stopowych. Specyficzna mikrostruktura proszków po mieleniu znacząco wpłynęła na właściwości fizykochemiczne materiału i procedurę jego dalszej obróbki. Skutkiem tego są następujące udogodnienia:

- możliwość ograniczenia ilości operacji w procesie przygotowania materiału osnowy metalicznej;
- zwiększenie swobody doboru dodatków stopowych – brak konieczności stosowania jedynie rozpuszczalnych soli metali (chlorków lub szczawianów);
- obniżenie temperatury i czasu prowadzenia procesów redukcji i konsolidacji proszków.

W skali całej technologii dalszymi korzyściami stosowania metody mechanochemicznej obróbki do wytwarzania prekursorów proszków stopowych są kwestie ekologiczne i ekonomiczne. Zmniejszenie ilości operacji, obniżenie czasu i temperatury etapów konsolidacji oraz ograniczenie ilości koniecznych do neutralizacji ścieków (w porównaniu do klasycznych „mokrych” metod) wpływa na ekonomiczny wymiar procesu. Natomiast eliminacja kobaltu, stosowania dużych ilości rozpuszczalników oraz zmniejszenie energochłonności procesu bezpośrednio skutkuje poprawą ekologiczności szeroko pojętej technologii narzędzi diamentowych.

Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że mechaniczna aktywacja może stanowić ciekawą, korzystną pod wieloma względami alternatywę do stosowanych aktualnie technologii wytwarzania prekursorów proszków stopowych.

SERIA B

Kompozyty o specyficznych właściwościach elektrycznych napełniane ceramiką perowskitową

B.1. Syntezy proszków ceramicznych typu perowskitu

Szczegółowa charakterystyka tytanianu baru oraz modyfikowanego tytanianu wapnia otrzymywanych mechanochemicznie i ich właściwości elektrycznych była przedmiotem pracy doktorskiej realizowanej w Zespole Mechanochemii WliTCh [12] (nie stanowi więc elementu nowości w prezentowanej rozprawie).

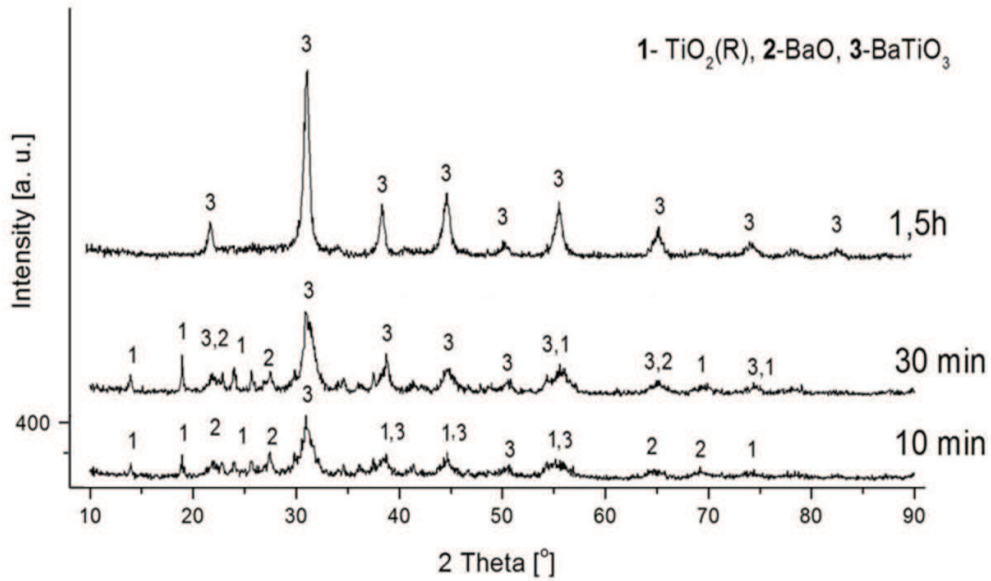
Zestawienie użytych substratów, ich charakterystykę, parametry mechanochemicznej obróbki oraz procedurę przygotowania materiałów kompozytowych podano w Dodatku D1, Ad SERIA B.

B.1.1. Tytanian baru, BaTiO₃ (BT)

Synteza tytanianu baru na drodze mechanochemicznej zachodzi zgodnie z reakcją (B.1):

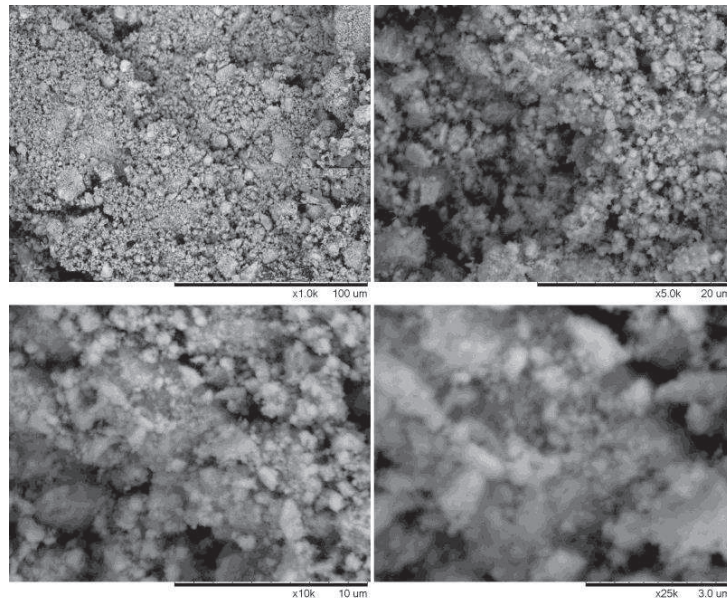


Do pełnego przereagowania substratów konieczna jest 1.5 godzinna wysokoenergetyczna obróbka (pierwsze kryształity produktu widoczne są obserwowane już po 15min procesu mielenia) (Rys. 35). Widoczne stosunkowo niskie intensywności refleksów dyfrakcyjnych oraz ich większe szerokości połówkowe wskazują, że kryształity są małych rozmiarów, a struktura jest wysoko zdefektowana.



Rys. 35. Dyfraktogram rentgenowski postępu reakcji tworzenia tytanianu baru podczas wysokoenergetycznej mechanochemicznej obróbki

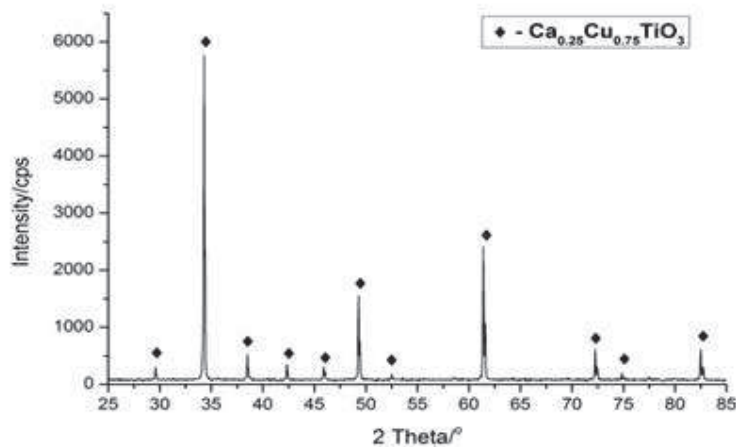
Widoczna na mikrofotografiach SEM (Rys. 36) struktura tytanianu baru wskazuje na tworzenie się aglomeratów cząstek, co jest zjawiskiem często obserwowanym dla wysokorozdrobnionych materiałów mielonych w środowisku suchym.



Rys. 36. Mikrofotografia SEM BaTiO_3 otrzymanego z układu BaO-TiO_2 po 1,5 godz. procesu mielenia

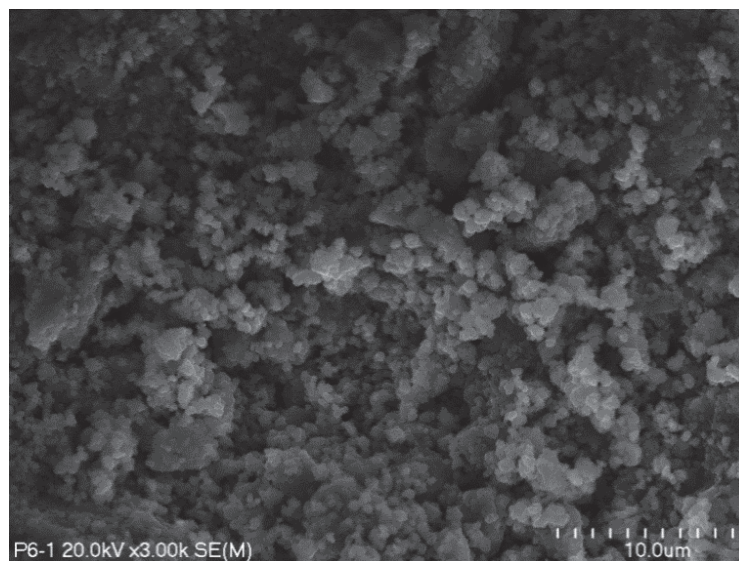
B.1.2. Modyfikowany miedzią tytanian wapnia, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)

Mechanochemiczna synteza ceramiki $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ była prowadzona przez substytucyjne podstawienie jonów miedzi w podsieć wapniową CaTiO_3 . Podstawienie do struktury tytanianu wapnia domieszki kationu o innej walencyjności i promieniu jonowym powoduje powstawanie strukturalnych naprężeń mechanicznych oraz defektów, co znajduje odzwierciedlenie we właściwościach fizykochemicznych materiału, m.in. wartości przenikalności dielektrycznej. Dyfraktogram rentgenowski materiału uzyskanego po 3 godzinach mechanochemicznej obróbki przedstawiono na Rys. 37.



Rys. 37. Proszkowy dyfraktogram rentgenowski tytanianu wapnia modyfikowanego jonami miedzi ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) wytworzonego po mechanochemicznej obróbce układu CaO-CuO-TiO_2

Mechanochemicznie wytworzona ceramika charakteryzuje się dużą homogenicznością w rozkładzie wielkości krystalitów oraz rozmiarami ziaren w przedziale 100 - 500 nm. Ze względu na brak stosowania wysokich temperatur podczas syntezy mechanochemicznej, w materiale nie występują spieki (Rys. 38).



Rys. 38. Mikrofotografia SEM tytanianu wapnia modyfikowanego jonami miedzi ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) wytworzonego mechanochemicznie

B.2. Właściwości dielektryczne

B.2.1. Materiały kompozytowe wybrane do badań

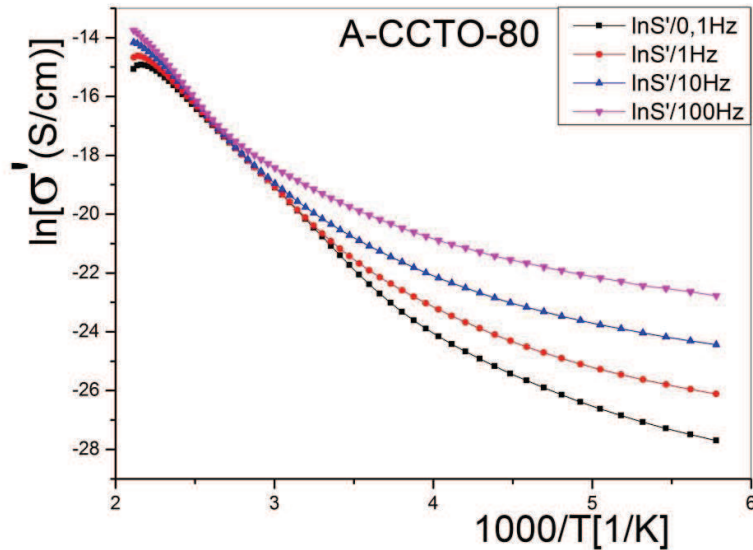
Do badań właściwości elektrycznych wybrane zostały kompozyty na podstawie dwóch typów żywicy chemoutwardzalnej – *Epidian 601* oraz *Araldite PY 3483*. Badaniom poddano czyste, utwardzone żywice oraz kompozyty o wzrastającej ilości napelnacza, odpowiednio 20%mas., 65%mas. i 80%mas. ceramiki (BT lub CCTO). Opisu zmian właściwości fizycznych materiałów dokonano na podstawie wyników pomiarów:

- przewodnictwa elektrycznego (σ)
- przenikalności dielektrycznej (ϵ')
- tangensa kąta strat dielektrycznych ($\tan\delta$).

B.2.2. Interpretacja pomiarów właściwości elektrycznych

Właściwości elektryczne materiałów kompozytowych scharakteryzowano w oparciu o wyniki pomiarów przedstawione w postaci zależności przewodnictwa przemiennoprądowego (σ'_{ac}), rzeczywistych składowych przenikalności dielektrycznej (ϵ') oraz tangensa kąta strat dielektrycznych ($\tan\delta$) w funkcji temperatury (T) i częstotliwości (ν). Trzeba podkreślić, że temperaturowe i częstotliwościowe charakterystyki ϵ' i $\tan\delta$ odnoszą się zarówno do zjawisk przyelektrodowych jak i procesów zachodzących w całej objętości kompozytu. W tym drugim przypadku zjawiska obejmują zarówno procesy zachodzące w fazie ziaren, w fazie „czystego” polimeru oraz, co najważniejsze, na granicy faz ceramika-polimer, gdzie charakter oddziaływań jest najbardziej znaczący w kontekście całych obserwacji.

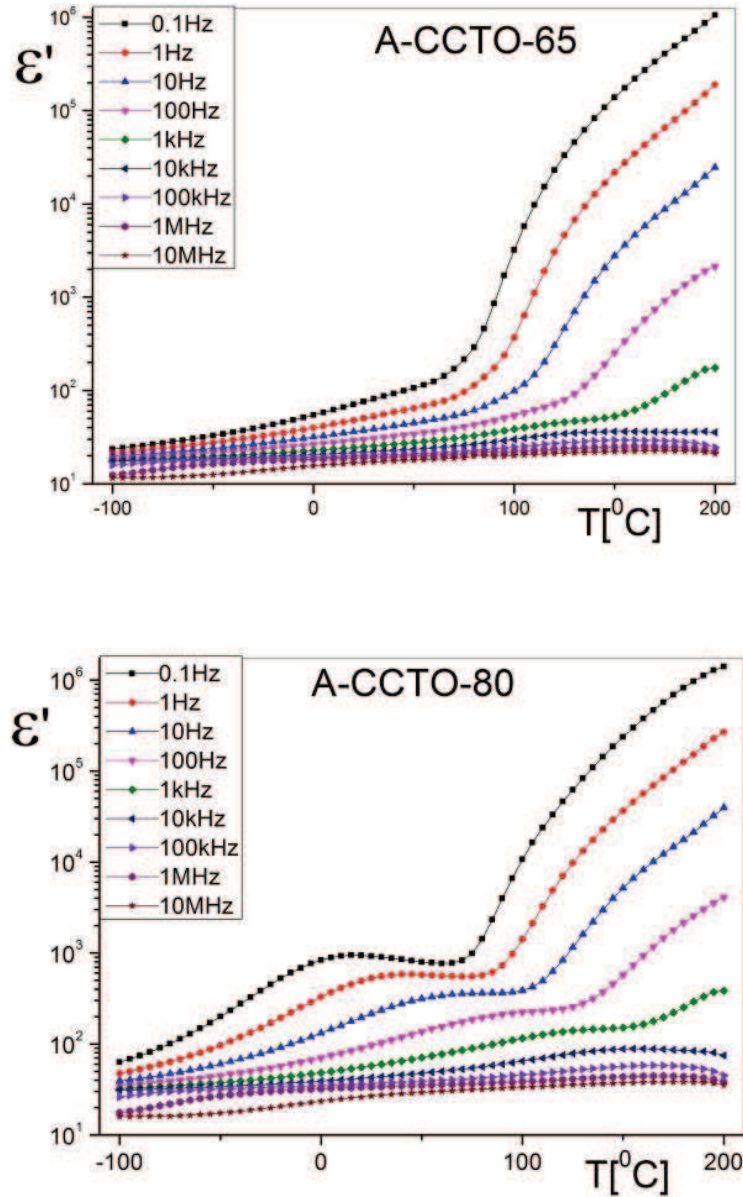
Przedstawiona na Rys. 39 zależność przewodnictwa przemiennoprądowego w układzie Arrheniusa wskazuje na izolacyjny charakter wytworzonego kompozytu. Jest to znaczące w kontekście opisywanych dalej wartości strat dielektrycznych. Potwierdza, że przyczyną pojawiających się w podwyższonej temperaturze strat dielektrycznych jest występowanie zjawisk relaksacyjnych w materiale, a nie jego przewodnictwo elektryczne.



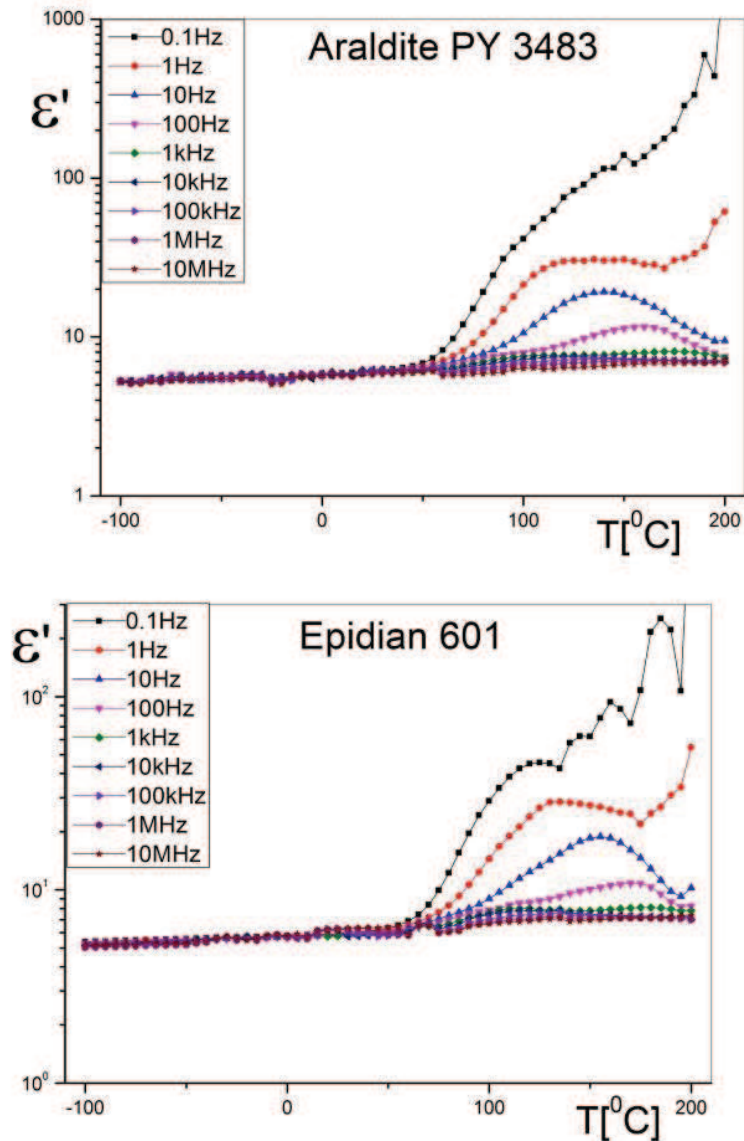
Rys. 39. Wykres zależności przewodnictwa prądu przemiennopiętrowego (σ'_{ac}) w układzie Arrheniusa dla żywicy *Arladite* napełnionej w 80%mas. mechanochemicznie syntezowanym CCTO

Zaobserwowano wzrastającą przenikalność dielektryczną (ϵ') wraz ze wzrostem stopnia napełnienia, zarówno dla kompozytów napełnianych tytanianem baru jak i $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). Wzrost wartości przenikalności jest związany ze zwiększoną polaryzowalnością materiału wynikającą z dodatku napełniacza typu perowskitu [105]. Dla przykładu, na Rys. 40 przedstawiono wartości przenikalności dielektrycznej zmierzone dla kompozytów różniących się stopniem napełnienia [150, 152]. Najbardziej interesujące wyniki uzyskano dla kompozytów o najwyższym stopniu napełnienia (80%mas.) i dlatego te materiały wybrano w pracy do szczegółowego opisu.

Zastosowane żywice nie różnią się znacząco właściwościami elektrycznymi – cechuje je przenikalność elektryczna (ϵ') na poziomie 5, stabilna do temperatury około 50°C , niezależnie od zastosowanej częstotliwości pomiarowej (Rys. 41). Powyżej tej temperatury dla różnych częstotliwości pomiarowych widoczne są znaczne różnice w wartości ϵ' . Różnice te spowodowane są zachodzącymi w materiale procesami relaksacyjnymi.



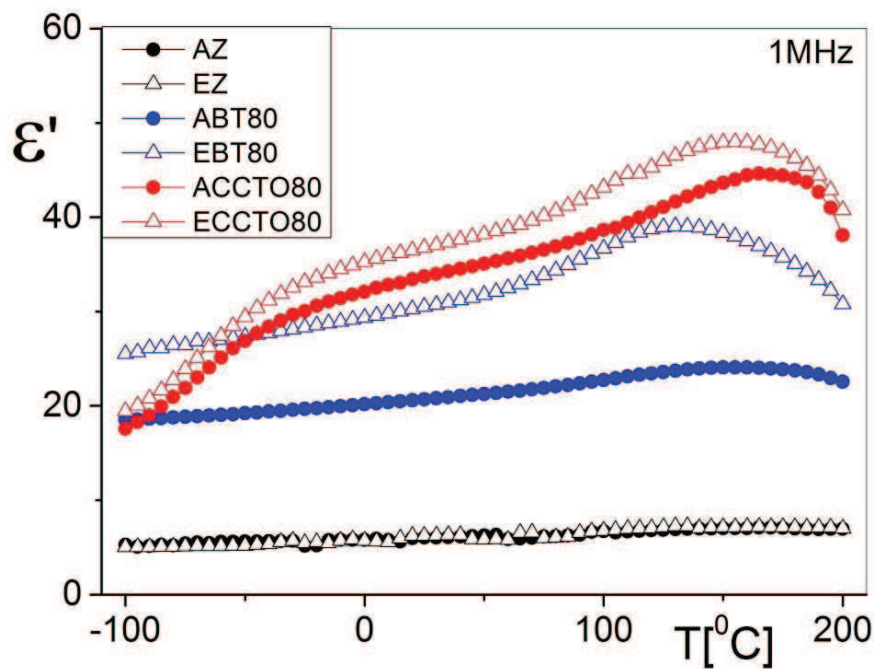
Rys. 40. Zależność rzeczywistej składowej przenikalności dielektrycznej (ϵ') od temperatury przy zmiennej częstotliwości pola pomiarowego dla żywicy *Arladite* napełnionej w 65% mas. (A-CCTO-65) i 80%mas. (A-CCTO-80) mechanochemicznie syntezowanym CCTO



Rys. 41. Zależność rzeczywistej składowej przenikalności dielektrycznej (ϵ') od temperatury przy zmiennej częstotliwości pola pomiarowego dla wybranych do badań żywic epoksydowych

Na Rys. 42 przedstawiono zależność rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej ϵ' od temperatury dla próbek z 80% mas. dodatkiem odpowiednio BaTiO_3 i $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ przy częstotliwości pola pomiarowego 1 MHz. Wartości ϵ' dla kompozytów napełnianych CCTO są zbliżone – wpływ zastosowanej żywicy na charakterystyki $\epsilon'(T)$ jest niewielki. W przypadku kompozytów napełnianych tytanianem baru wpływ zastosowanych żywic na zmiany przenikalności elektrycznej jest bardziej wyraźny. Kompozyt o osnowie żywicy *Araldite* charakteryzuje się praktycznie niezmienną wartością

przenikalności dielektrycznej w całym zakresie temperatury, nawet powyżej 100°C wartość ϵ' wynosi około 20 i jest zdecydowanie niższa w porównaniu z pozostałymi kompozytami. Największe wartości przenikalności dielektrycznej zaobserwowano dla materiałów, gdzie wypełniacz stanowiła faza $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Duża wartość tego parametru spowodowana jest większą ilością ładunku swobodnego w tej ceramice. Obecność tego rodzaju ładunku w objętości materiału z jednej strony powoduje wzrost wartości przenikalności dielektrycznej, co jest zjawiskiem korzystnym, ale z drugiej strony zwiększa również straty dielektryczne. Zaobserwowano zdecydowanie korzystny wpływ dodatku ceramiki na znaczny wzrost przenikalności obserwowany dla żywic powyżej 100°C.



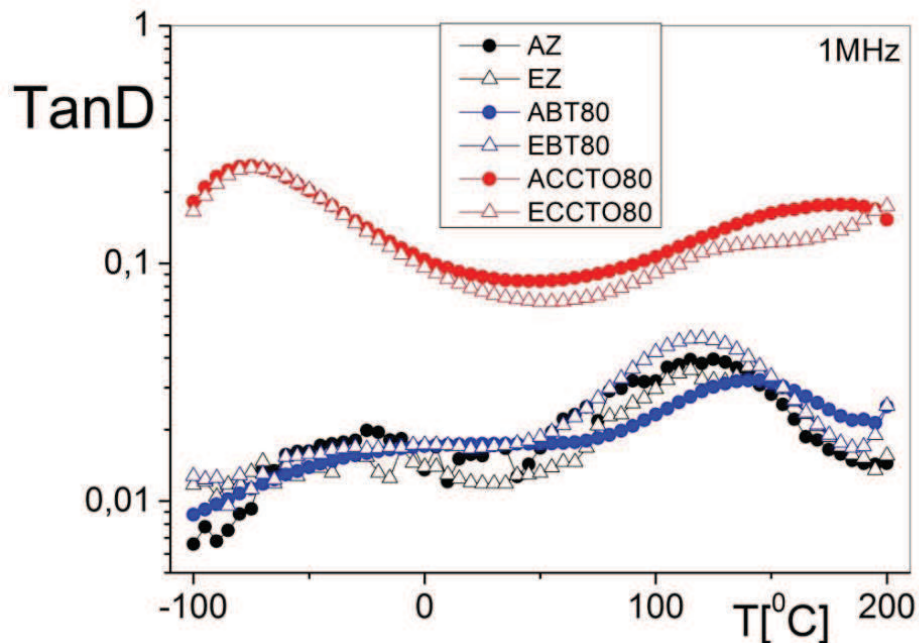
Rys. 42. Zależność rzeczywistej składowej przenikalności dielektrycznej (ϵ') od temperatury przy częstotliwości pola pomiarowego 1 MHz dla czystych żywic oraz kompozytów napełnionych w 80%mas. proszkowym BaTiO_3 oraz $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Przyczyną obserwowanych różnic w zależnościach $\epsilon'(T)$ może być synergiczny wpływ właściwości pochodzących od ceramiki i polimeru. Znaczną rolę odgrywają również granice fazowe ceramika-żywica na których możliwe jest gromadzenie się nanopęcherzyków gazu (powietrza) lub zaadsorbowanej wilgoci. Wpływają one znacząco na właściwości izolacyjne materiału i jednocześnie zwiększają jego stratność. Kompozyty napełniane ceramiką

o ziarnach w zakresie wielkości *nano* cechują się zdecydowanie wyższymi, w porównaniu do materiałów napełnianych *mikro* cząstkami, wartościami przenikalności elektrycznej, ale jest to połączone ze znacznie zwiększoną stratnością ($\tan\delta$). Wpływ na wartość $\tan\delta$ ma m.in. właśnie zwiększona ilość granic fazowych i możliwych defektów w objętości kompozytu [153].

W przypadku stosowania wypełniacza w postaci BaTiO_3 , który jest ferroelektrykiem, na wykresie $\epsilon'(T)$ nie zaobserwowano charakterystycznego dla przemian fazowych ferroelektryk – paraelektryk maksimum tej funkcji. Należy to tłumaczyć brakiem oddziaływań dalekiego zasięgu pomiędzy ziarnami ceramiki, które są rozdyspergowane w całej objętości kompozytu i „oddzielone” fazą osnowy.

Zmiany tangensa kąta strat dielektrycznych dla wszystkich wybranych kompozytów przedstawiono na Rys. 43. Najwyższą stratnością charakteryzowały się kompozyty, gdzie jako wypełniacza użyto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Nie zaobserwowano tutaj istotnego wpływu rodzaju stosowanej osnowy polimerowej na wartość $\tan\delta$. Duża stratność dielektryczna w tym przypadku może być spowodowana obecnością w strukturze krystalicznej ceramiki znacznej ilości swobodnych nośników ładunku elektrycznego.



Rys. 43. Zależność $\tan\delta$ od temperatury przy częstotliwości pola pomiarowego 1MHz dla czystych żywic oraz kompozytów napełnianych w 80%mas. proszkowym BaTiO_3 oraz $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

W przypadku pozostałych materiałów (kompozytów napełnionych BT oraz czystych żywic) stratność jest zdecydowanie niższa. Wyraźne maksimum $\tan\delta(T)$ widoczne jest w temperaturze 110-120⁰C. W okolicach tej temperatury ma miejsce strukturalna przemiana fazowa typu „para-ferro” w tytanianie baru. Brak charakterystycznej dla tego typu przemiany piku funkcji $\epsilon'(T)$ (Rys. 42) oraz występowania maksimum $\tan\delta(T)$ dla czystej żywicy wyklucza powiązanie tego efektu z przemianą ferroelektryczną w tym kompozycie. Powodowane jest ono prawdopodobnie występującymi tu procesami relaksacyjnymi. Dalsze pomiary tego parametru w wyższych temperaturach prawdopodobnie wskazałyby na wzrost stratności materiału związany z przekroczeniem temperatury zeszklenia żywicy [90].

Podsumowanie

Wyniki pomiarów elektrycznych wytworzonych kompozytów są bardzo obiecujące. Przenikalność elektryczna ulega zdecydowanemu zwiększeniu po dodaniu ceramicznego napełniacza i rośnie wraz z jego ilością. Jednocześnie stratność materiału nie ulega znaczącemu zwiększeniu. Najlepsze rezultaty pomiarów otrzymano dla kompozytów napełnionych w 80%mas.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że żywica pełniąca rolę osnowy została właściwie dobrana. Zastosowanie hydrofilowej żywicy epoksydowej zapewniło dobrą homogenizację materiału i ograniczyło intensywność powstawania warstwy cieczy na powierzchni ziaren ceramiki.

B.3. Możliwości aplikacyjne kompozytów polimerowych napełnianych ceramiką perowskitową

Analiza pomiarów właściwości elektrycznych wykazała bardzo korzystny wpływ dodatku ceramicznego napełniacza na właściwości dielektryczne żywic epoksydowych. Ponadto, dodatek napełniacza nie wpłynął znacząco na zwiększenie stratności dielektrycznej materiału, co było szczególnie wyraźne dla kompozytów napełnianych BT.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że rekomenduje się zastosowanie hydrofilowych żywic epoksydowych jako osnowy dla materiałów kompozytowych napełnianych proszkami ceramicznymi. Takie proszki cechują się silnymi właściwościami higroskopijnymi. Po zmieszaniu z materiałem osnowy wilgość zgromadzona na ziarnach powoduje znaczną stratność materiału kompozytowego [154]. Żywice epoksydowe ze względu na swój hydrofilowy charakter są zdolne do absorbowania wilgoci. Zastosowanie ich jako materiału osnowy upraszcza proces przygotowania kompozytu.

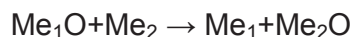
Zmierzone wartości $\tan\delta$ oraz przenikalności dielektrycznej (ϵ') wskazują na to, że wytworzone materiały kompozytowe są obiecującym produktem na elementy układów półprzewodnikowych dla urządzeń elektrycznych takich jak przetworniki czy obwody drukowane. Osnowa polimerowa zapewnia łatwość formowania, odporność chemiczną, cieplną i na wilgoć. Ta ostatnia zaleta klasyfikuje kompozyty jako potencjalne komponenty urządzeń hydrolokacyjnych oraz medycznych systemów diagnostycznych – przetworników sygnałów ultradźwiękowych.

SERIA C

Materiały kompozytowe na elementy współpracujące tarciowo, napełniane proszkami ceramicznymi lub ceramiczno-metalicznymi

C.1. Syntezy mechanochemiczne napełniaczy ceramiczno-metalicznych

Metodyka syntez mechanochemicznych układów międzymetalicznych została oparta na przesłankach wynikających z termodynamiki zachodzenia reakcji w fazie stałej. Jako reakcję determinującą kierunek przebiegu mechanochemicznej syntezy wybrano redukcję tlenków metali, szczególnie przypadek reakcji redox. Ogólny przebieg tej reakcji można opisać równaniem:



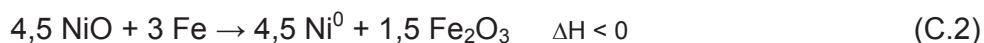
Rolę reduktora (Me_2) mogą pełnić takie pierwiastki jak Al, C, Ti, B, Cr, Si, Mg, Zr, Ca, Zn, Ni, Mn, a w redukowalnej formie tlenkowej (Me_1) najczęściej występują Fe, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ti, Sn, Pb, Cu, Zn, Nb, Mo, W, Si [153].

Wpływ tworzącego się produktu na całkowity efekt energetyczny reakcji o określonej entalpii (ΔH) w dużym stopniu zależy od takich czynników jak jego struktura krystaliczna, rodzaj występujących wiązań oraz energia sieci krystalicznej. W odniesieniu do reakcji mechanochemicznych ze względu na silne zdefektowanie struktury i amorfizację materiału w efekcie mielenia, siła napędowa procesu redukcji może być znaczenie wyższa niż wynika to z rozważań teoretycznych. Dlatego, odnosząc się również do pojawiających się w literaturze przykładów zastąpienia tlenków innymi związkami metalu aktywnego zdecydowano się na dobór materiału ceramicznego (Fe_3Si) jako reduktora. Oczekiwano utworzenia złożonego proszku kompozytowego, w którym faza metalicznej miedzi bądź niklu będzie równomiernie wbudowana w ziarna tlenku żelaza (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), a w materiale dodatkowo rozdypergowana będzie amorficzna krzemionka.

Zestawienie użytych substratów, ich charakterystykę, parametry mechanochemicznej obróbki oraz metodę przygotowania materiałów kompozytowych opisano w Dodatku D1. Ad SERIA C.

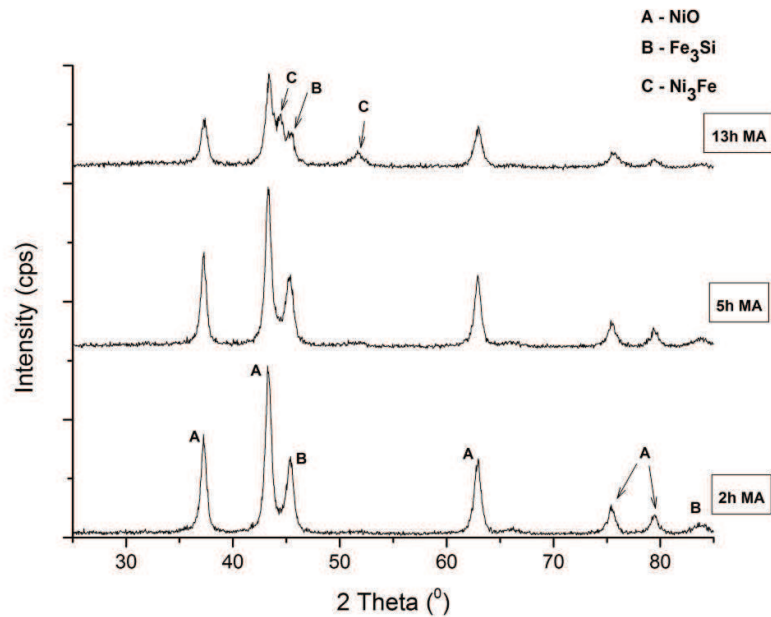
C.1.1. Układ NiO-Fe₃Si

Pierwsze próby syntezy proszku kompozytowego z układu Ni-Fe-Si przeprowadzono zakładając przebieg procesu zgodny ze stechiometrią reakcji:



W takim układzie, przy odpowiednim doborze warunków procesu Fe₃Si pełni rolę reduktora, a proces jest egzoenergetyczny, ale nie wybuchowy. W trakcie wysokoenergetycznego mielenia krzemek żelaza ulega rozkładowi, a tworzące go żelazo i krzem działają na tlenek metalu jak reduktor [141].

Mielenie przeprowadzone w warunkach stechiometrycznych nie przyniosło oczekiwanych rezultatów. Również wstępnie dobrane warunki procesu (BPR = 10:1, młyn: *Activator 2S*) okazały się niewystarczające. Przebieg procesu monitorowano korzystając z metody proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Próbki do analizy zostały pobrane po 2 i 5 godz. mielenia. Na dyfraktogramach uzyskanych dla tych proszków (Rys. 44) nie zauważono zmian w strukturze krystalicznej materiału, które mogłyby wskazywać na zachodzenie procesu redukcji. Ze względu na podejrzenie nieszczelności naczyń mielących i możliwość zaniknięcia atmosfery gazu ochronnego zmieniono urządzenie mielące. Dalsze badania prowadzono w młynie *Pulverisette 6*. Mielenie prowadzono przez 8 godzin, aż do uzyskania zmian w strukturze znamionujących pojawienie się nowej fazy – Ni₃Fe.

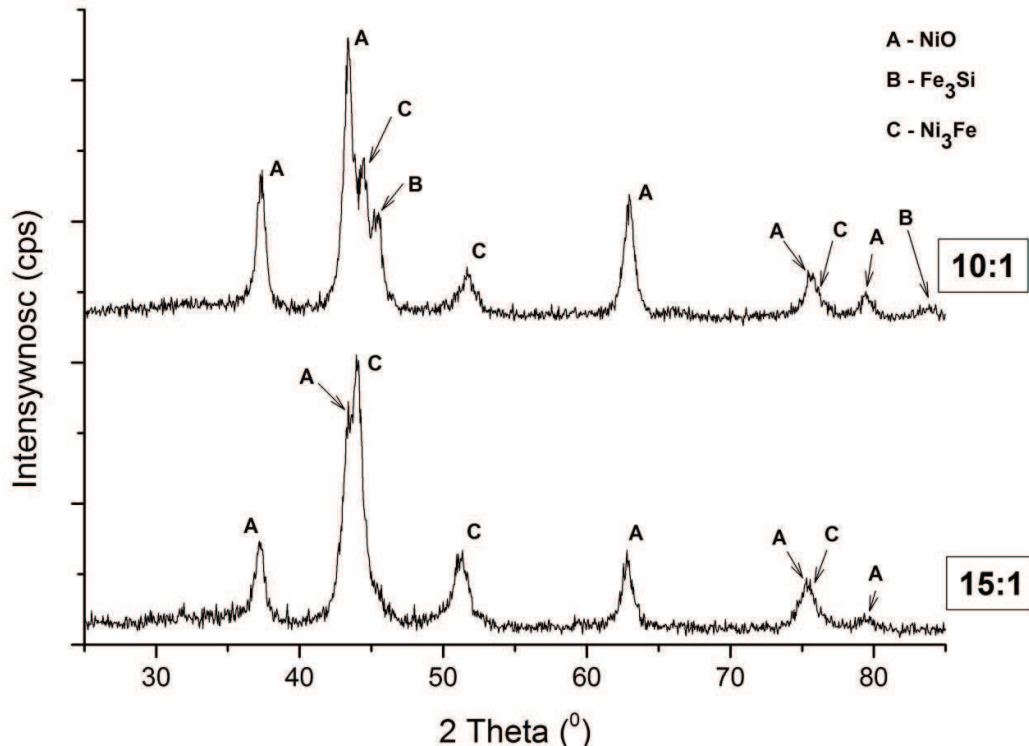


Rys. 44. Dyfraktogram proszkowy efektów mielenia stechiometrycznych ilości NiO i Fe₃Si w trakcie procesu syntezy proszku kompozytowego

Pomimo zmiany młyna dobrane warunki okazały się niezadowolające, ze względu na długi czas mielenia połączony z niepożądanym kierunkiem przebiegu procesu. Modyfikacja procesu przez zwiększenie wartości BPR do 15:1 oraz dobór młyna o większej szczelności reaktora poprawiły efektywność procesu – obniżyły czas formowania nowej fazy (Ni₃Fe). Na Rys. 45 przedstawiono wpływ dobranych warunków na dynamikę zachodzenia procesu. Szczegółowe informacje o warunkach mielenia zawarto w Tabeli 7.

Tabela 7. Parametry dwu prób mechanochemicznej obróbki układu NiO-Fe₃Si

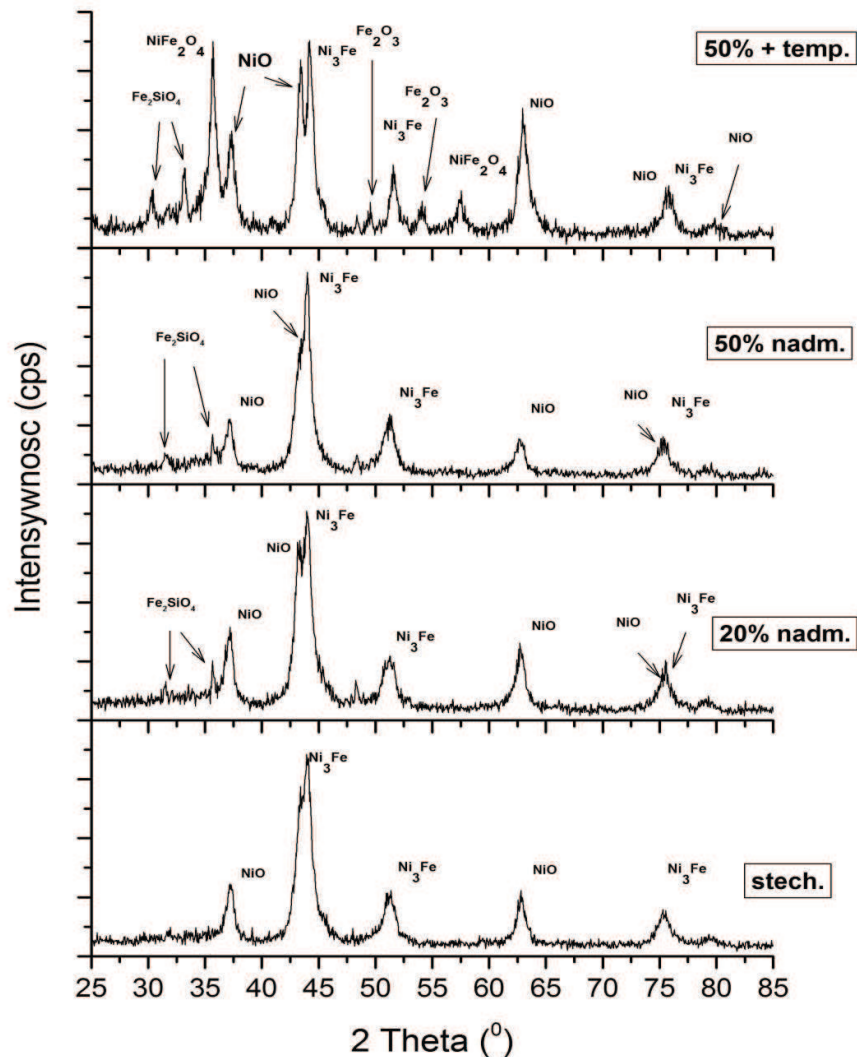
Parametr	Próba 1	Próba 2
Urządzenie mielące	Activator 2S	Pulverisette 6
Czas mielenia [godz]	13	10
Wartość BPR	10:1	15:1
Ilość obrotów na minutę	1100	550
Atmosfera mielenia	Ar	Ar
Uzyskany produkt	NiO-Fe ₃ Si-Ni ₃ Fe-SiO ₂	NiO-Ni ₃ Fe-SiO ₂



Rys. 45. Wpływ warunków mechanochemicznej obróbki na efektywność procesu mechanochemicznej obróbki. Dyfraktogram przedstawia produkt wysokoenergetycznego mielenia układu NiO-Fe₃Si

Pomimo korekty parametrów procesu nie udało się przeprowadzić reakcji redukcji tlenku niklu do czystego metalu – w produktach wykryto wyłącznie fazę międzymetaliczną Ni₃Fe, amorficzną krzemionkę oraz niezredukowany NiO. Na podstawie przeprowadzonych prac oraz przesłanek literaturowych [29, 141] zdecydowano o zastosowaniu nadmiaru reduktora, bez zmiany warunków prowadzenia procesu. Przeprowadzono mielenia stosując 20% i 50% nadmiar Fe₃Si w stosunku do NiO. Zaobserwowano wzrost dynamiki tworzenia fazy międzymetalicznej (Ni₃Fe), ale nie osiągnięto redukcji NiO do formy Ni⁰. Materiał wytworzony przy 50% nadmiarze Fe₃Si poddano następnie wygrzewaniu w piecu laboratoryjnym, przez 2h w temp. 500⁰C (czas narastania temperatury: 30 min). Wprowadzenie obróbki termicznej również nie przyniosło spodziewanych rezultatów – nie zaszła redukcja NiO i zostały wytworzone dodatkowe fazy typu NiO·Fe₂O₃ oraz (Fe₂SiO₄) (Rys. 46). Obserwowany spadek intensywności pików jest konsekwencją zmniejszenia krystaliczności materiału. Wysokie tło dowodzi obecności amorficznej SiO₂ – fazy ceramicznej

powstałego proszku kompozytowego. Brak istotnych różnic w składzie fazowym w stosunku do materiałów wytwarzanych z nadmiarem reduktora, był powodem wybrania do dalszych badań proszku wytworzonego z układu składników o proporcjach stechiometrycznych (Próba 2 w Tabeli 7).



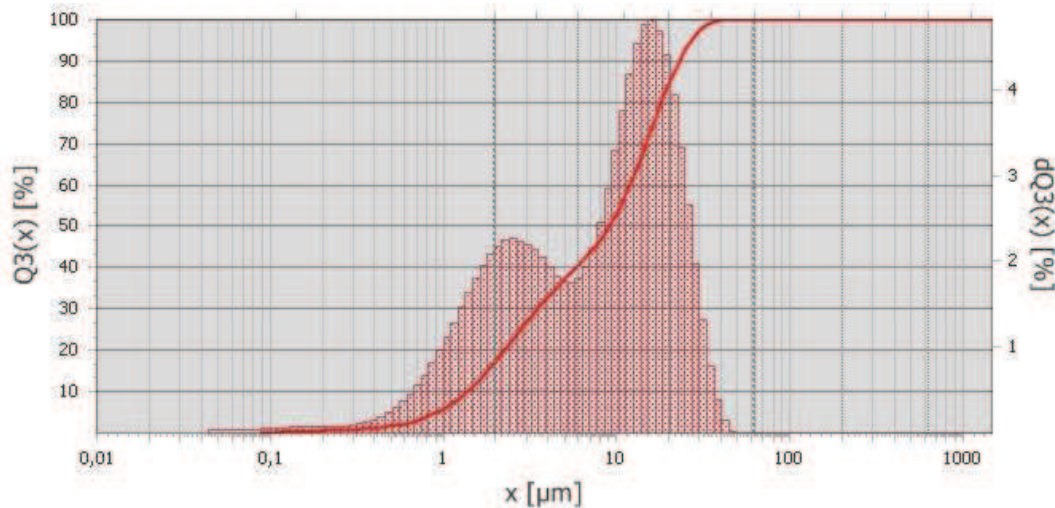
Rys. 46. Wpływ nadmiaru reduktora i obróbki termicznej na dynamikę tworzenia faz międzymetalicznych w układzie Ni-Fe-Si-O

Szczegółowa analiza mikrostruktury materiału proszkowego (Rys. 48) wykazała wytworzenie materiału ceramicznego stanowiącego mieszaninę międzymetalicznej fazy Ni_3Fe , niezredukowanego NiO oraz amorficznej krzemionki. Podstawy do interpretacji składu fazowego obserwowanego na mikrofotografiach SEM przedstawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Współczynniki ANF wyznaczone dla związków mogących występować po mechanicznej aktywacji proszku kompozytowego $\text{Ni}_3\text{Fe-NiO-SiO}_2$

Związek	stężenie pierwiastków, % (m/m)				ANF	Poziom szarości
	Fe	Ni	Si	O		
SiO_2	0	0	46,7	53,3	10,8	ciemnoszary
NiO	0	78,6	0	21,4	23,7	pośredni ciemnoszary
Fe_3Si	85,7	0	0	14,3	24,7	pośredni jasnoszary
Ni_3Fe	24,1	75,9	0	0	27,5	jasnoszary/biały

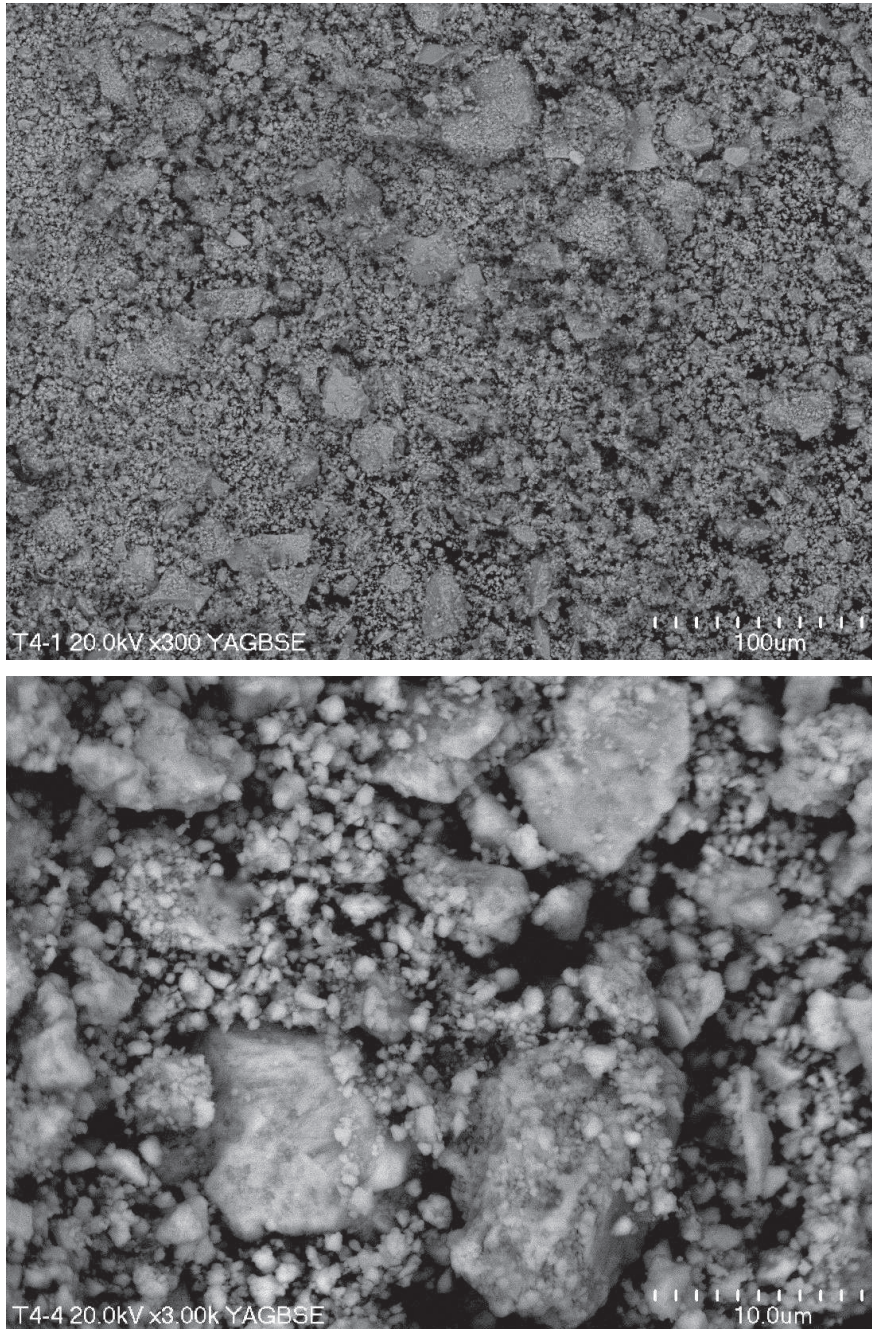
Widoczne na obrazach SEM różnice w wielkości ziaren wskazują na ich bimodalny rozkład. Ta obserwacja została również potwierdzona analizą granulometryczną (Rys. 47). Średnia wielkość cząstek wyniosła $10,6 \mu\text{m}$, ale widoczne są dwa zakresy ich średnic, dla których wartością graniczną jest około $5,5 \mu\text{m}$.



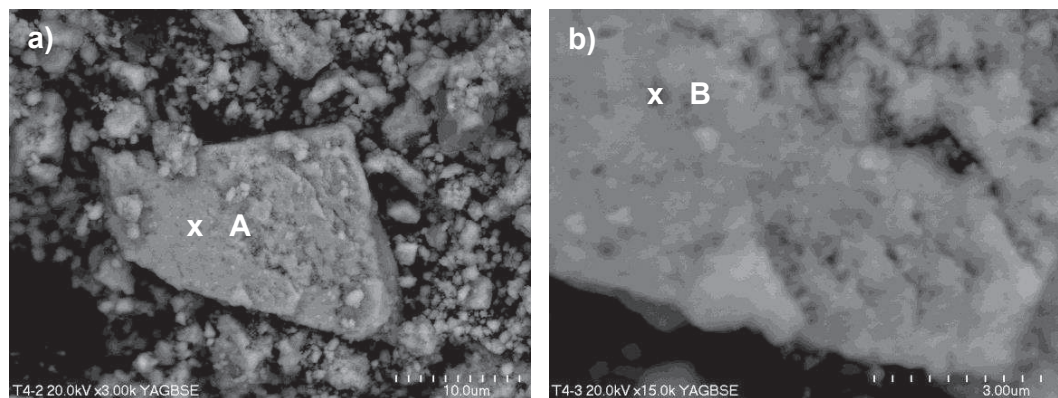
Rys. 47. Rozkład granulometryczny ziarn proszku kompozytowego o składzie $\text{Ni}_3\text{Fe-NiO-SiO}_2$

Analiza mikrofotografii proszku kompozytowego wraz z badaniem metodą EDS dostarcza informacji na temat rozkładu przestrzennego faz na powierzchni ziaren i ich składu chemicznego (Rys. 49). Na Rys. 50 widoczne są kolejne powiększenia powierzchni materiału kompozytowego wykonane techniką SEM-BSE, zgodnie z którą odcienie szarości obrazu informują o rozkładzie faz różniących się wartością średniej liczby atomowej - ANF (Tabela 8). Najjaśniejsze punkty, to miejsca, gdzie w objętości próbki rozdyspergowane są ziarna fazy międzymetalicznej Ni_3Fe , stanowiącej największy udział w masie produktu, co zostało potwierdzone wynikami analizy EDS (Tabela 9). Szczegółowa analiza tych obszarów potwierdza tak jakościowy

jak i ilościowy skład chemiczny (Tabela 9), który jest komplementarny ze składem fazowym wykazany w analizach XRD. Ze względu na zbliżone wartości ANF dla Ni_3Fe oraz NiO fazy te są słabo rozróżnialne na mikrofotografiach SEM.



Rys. 48. Obrazy SEM (BSE) wytworzonego mechanochemicznie proszku kompozytowego o składzie $Ni_3Fe-NiO-SiO_2$ wykonane przy powiększeniach, x300 i x3000



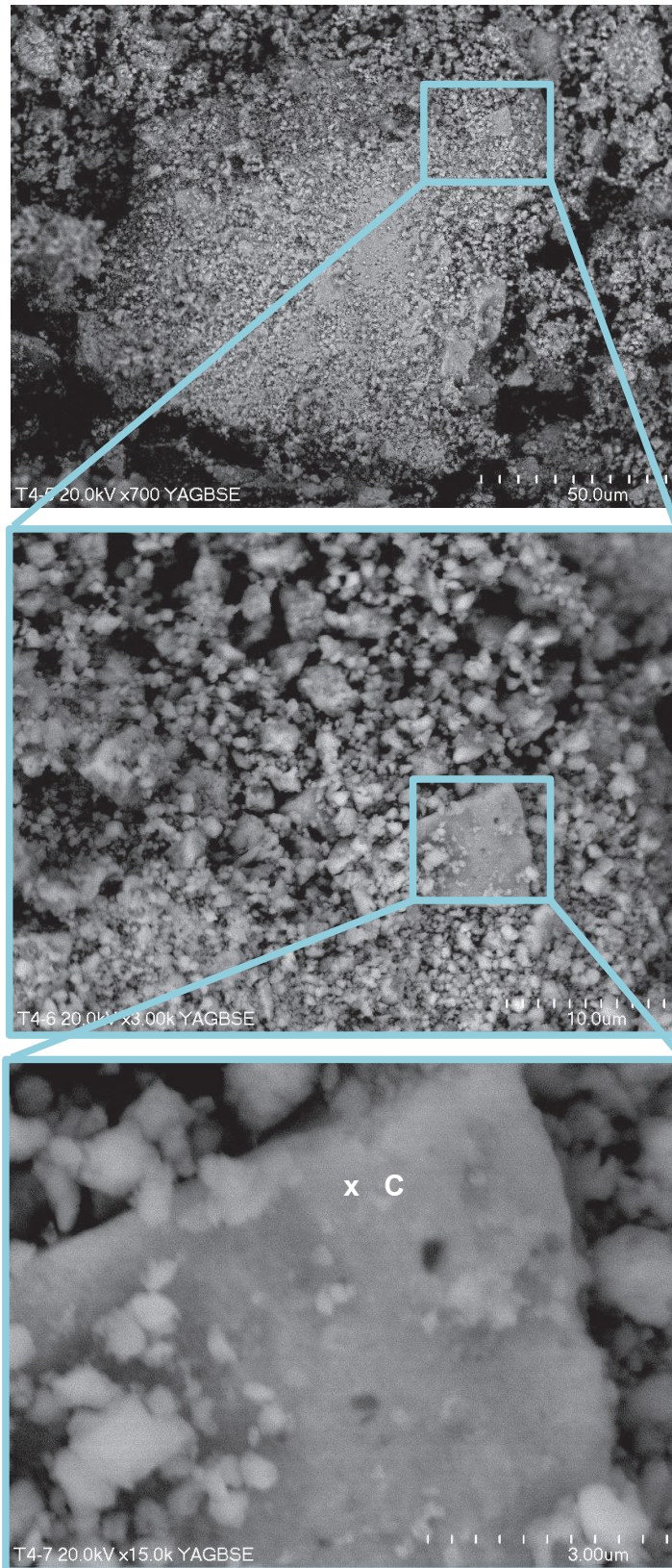
Rys. 49. Obrazy SEM (BSE) wytworzonego mechanochemicznie proszku kompozytowego o składzie $\text{Ni}_3\text{Fe-NiO-SiO}_2$

Tabela 9. Skład pierwiastkowy proszku kompozytowego $\text{Ni}_3\text{Fe-NiO-SiO}_2$ w wybranych punktach/obszarach wyznaczony metodą SEM-EDS oraz wartości otrzymane z obliczeń stechiometrycznego składu produktu

Pierwiastek	Masa [%]			
	obliczona w substratach	wyznaczona metodą EDS		
		Rys. 49a, pkt A	Rys. 49b, pkt B	Rys. 50, pkt C
O	15,3	6,68 ± 0,32	6,40 ± 0,18	6,94 ± 0,21
Si	4,1	5,66 ± 0,11	4,20 ± 0,10	4,72 ± 0,11
Fe	24,6	35,56 ± 0,41	36,98 ± 0,30	34,74 ± 0,40
Ni	56,0	52,09 ± 0,47	52,43 ± 0,47	53,61 ± 0,64

Podsumowanie

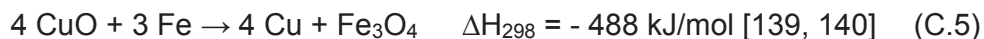
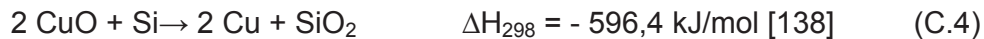
Ze względu na nieosiągnięcie redukcji NiO do Ni^0 niezależnie od prób zwiększenia ilości stosowanego reduktora, zdecydowano o pozostaniu przy pierwotnie ustalonych parametrach procesu (takich jak dla *Próby 2*). Materiał wytworzony – proszek metaliczno-ceramiczny o składzie $\text{Ni}_3\text{Fe-NiO-SiO}_2$ uznano za produkt finalny mechanochemicznej obróbki układu $\text{NiO-Fe}_3\text{Si}$ i skierowany do dalszych badań. Cechuje się on bimodalnym rozkładem ziaren, co klasyfikuje go jako potencjalny materiał napełniacza/modyfikatora właściwości ciernych kompozytów polimerowych.



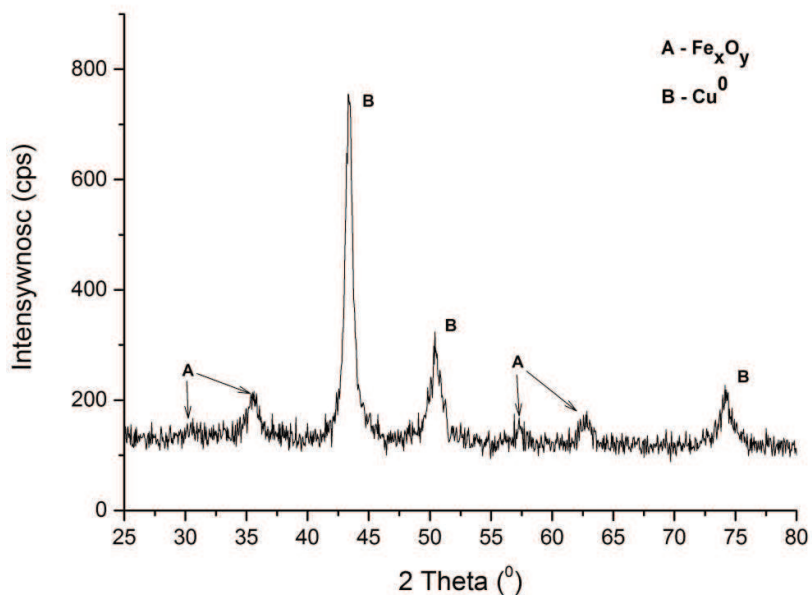
Rys. 50. Mikrofotografie SEM (BSE) proszku kompozytowego $\text{Ni}_3\text{Fe-NiO-SiO}_2$ w sekwencji wzrastających powiększeń obrazu

C.1.2. Układ CuO-Fe₃Si

Parametry procesu mielenia ustalono na podstawie doświadczeń z mechanochemiczną obróbką układu NiO-Fe₃Si. Proporcje ilościowe substratów zostały dobrane stechiometrycznie, zgodnie z reakcjami:



Mechanizm zachodzenia reakcji jest analogiczny jak w przypadku układu z NiO – tlenek metalu jest redukowany żelazem i krzemem. Ze względu na stosunkowo wysokie entalpie zachodzenia reakcji, proces, pomimo iż egzoenergetyczny, przebiegał stopniowo. Podczas stałej kontroli procesu (mielenie z zastosowaniem systemu GTM) nie zaobserwowano gwałtownego wzrostu ciśnienia/temperatury. Na podstawie analizy fazowej metodą XRD określono postęp reakcji.

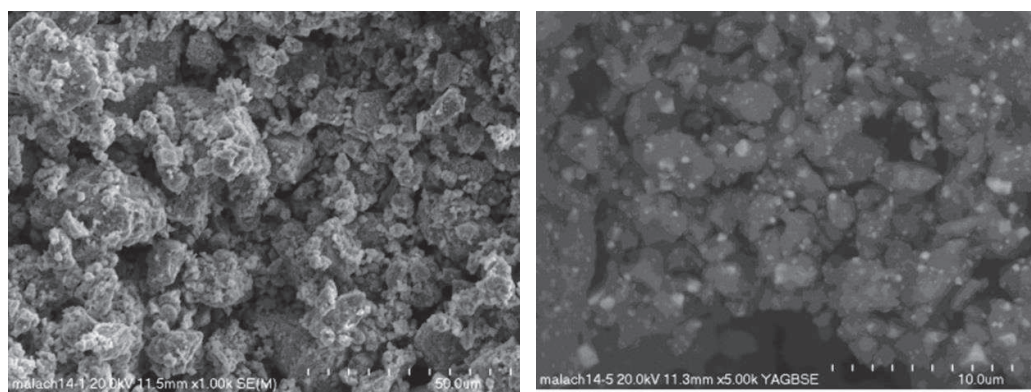


Rys. 51. Dyfraktogram rentgenowski produktu mechanochemicznej syntezy proszku kompozytowego o składzie Cu⁰-Fe_xO_y-SiO₂, wytworzonego po 10h wysokoenergetycznej obróbki, BPR=15:1, rpm = 550

Piki zidentyfikowane na dyfraktogramie (Rys. 51) potwierdzają przebieg reakcji w kierunku tworzenia fazy metalicznej miedzi rozproszonej w materiale ceramicznym o składzie FeO-Fe₂O₃-SiO₂. Obecność krzemionki jest widoczna

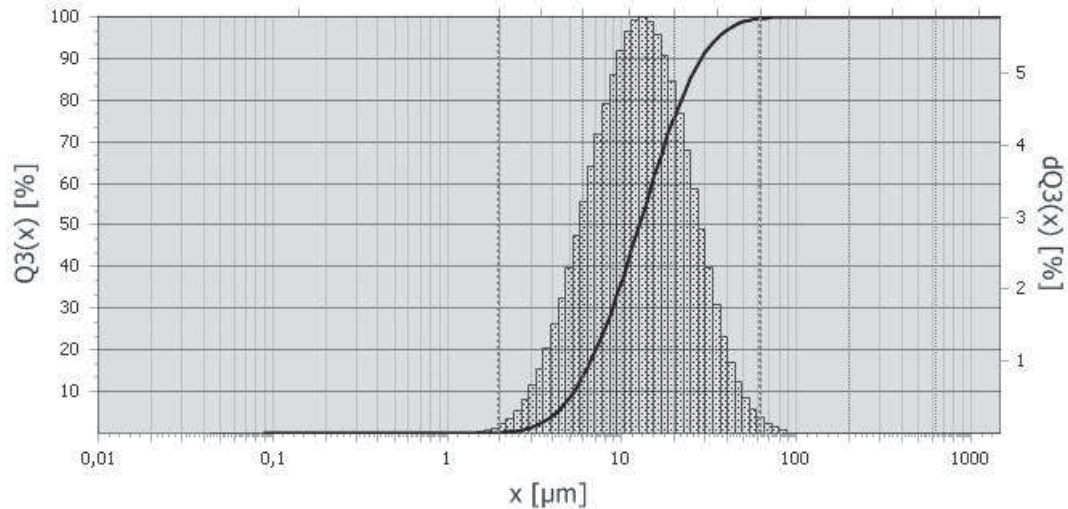
jako wysokie tło na dyfraktogramie. Wysokie rozdrobnienie i amorfizacja SiO_2 uniemożliwiają uzyskanie wyraźnych refleksów tej fazy.

Dwufazowość materiału została również potwierdzona badaniami metodą mikroskopii elektronowej. Na Rys. 52 widoczne jest dokładne wymieszanie fazy ceramicznej i metalicznej. Homogeniczny materiał charakteryzuje się wielościennymi ziarnami ceramiki, połączonymi w aglomeraty. W trybie pomiarowym elektronów wstecznie odbitych (BSE) wyraźnie zaznaczają się pojedyncze jasne punkty – metaliczna miedź powstała w wyniku redukcji jej tlenku.



Rys. 52. Mikrofotografia proszku kompozytowego o składzie $\text{Cu}^0\text{-Fe}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$. Zdjęcie po lewej wykonano przy zastosowaniu techniki SEM-SE, zdjęcie po prawej techniką elektronów wstecznie odbitych (SEM-BSE). Po prawej widoczne białe punkty – rozproszona w materiale ceramicznym metaliczna miedź

Jednorodność materiału ceramicznego potwierdza analiza rozkładu cząstek (Rys. 53). Niewielka ilość metalicznej miedzi nie wpływa na rozkład granulometryczny ziarn. Główny udział w materiale stanowią frakcje o średnicy cząstek poniżej $20\mu\text{m}$.



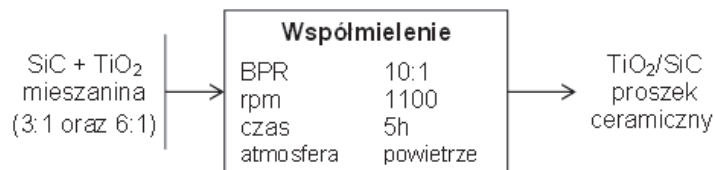
Rys. 53. Rozkład wielkości cząstek wytworzonego mechanochemicznie proszku kompozytowego o składzie $\text{Cu}^0\text{-Fe}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$

Podsumowanie

Dobre parametry procesu okazały się odpowiednie – redukcja CuO przebiegła w całej objętości próbki, a otrzymany materiał jest jednorodnym proszkiem kompozytowym metaliczno-ceramicznym.

C.1.3. Układ $\text{TiO}_2\text{-SiC}$

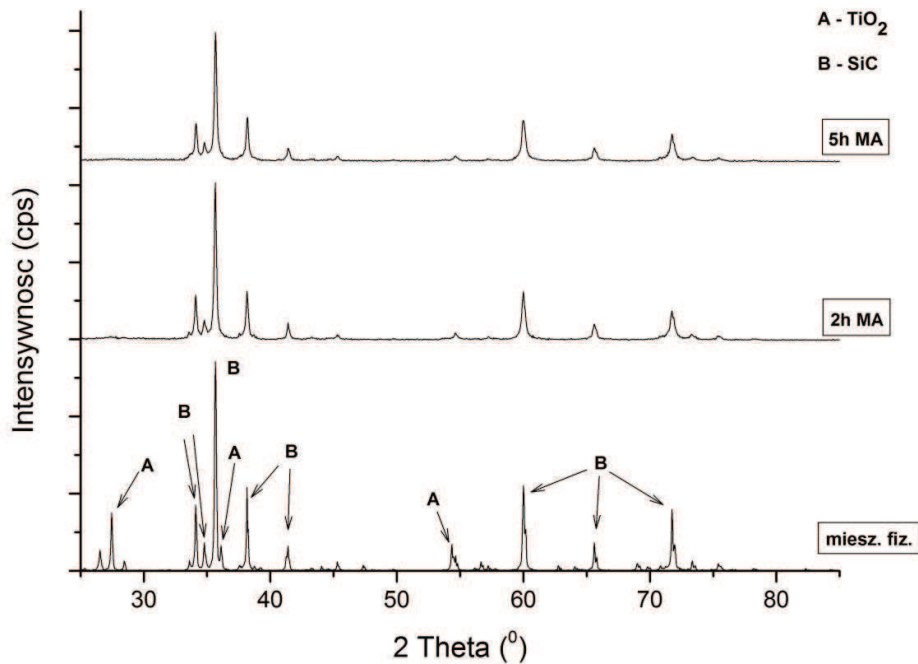
Dobór proporcji substratów do mechanicznej obróbki oparto na efekcie makroskopowym, jaki zamierzano uzyskać. Dążono do wytworzenia proszku ceramicznego, w którym na ziarnach odpornej na wysokie temperatury ceramiki (SiC) osadzona będzie warstwa plastycznego TiO_2 . Wytworzenie takiego materiału wymagało wyłącznie wysokoenergetycznego współmielenia substratów, bez konieczności zachodzenia reakcji chemicznej w trakcie tego procesu. Schematycznie proces przedstawiono na Rys. 54.



Rys. 54. Schemat procesu mechanochemicznego wytwarzania ceramicznego proszku kompozytowego – nanoszenia TiO_2 na ziarna SiC

a) 15% mas. TiO_2

Analizę postępów wysokoenergetycznego mielenia substratów o proporcjach masowych 15% mas. TiO_2 i 85% mas. SiC przedstawiono na dyfraktogramie (Rys. 55). Materiał cechuje wysoka krystaliczność, która jest widoczna nawet po 5 godzinach mechanicznej obróbki – piki pochodzące od SiC są wyraźne i wąskie, a tło mało intensywne. Najbardziej widocznym skutkiem mielenia jest zanik refleksów pochodzących od TiO_2 . Obserwowany jest mechanizm mielenia typu plastyczne-kruche (ang. *ductile-brittle*), charakterystyczny dla materiałów różniących się znacznie twardościami. Oznacza to, że na twardych ziarnach węgla krzemu równomiernie „rozarty” jest tlenek tytanu. Obserwacje te zostały potwierdzone przez analizę mikroskopową powierzchni techniką SEM (Rys. 56)



Rys. 55. Dyfraktogram XRD przedstawiający wpływ czasu mielenia na formowanie proszku kompozytowego typu TiO_2 -SiC (15:85)

Widoczne na mikrofotografiach SEM (Rys. 56) efekty wysokoenergetycznego współmielenia węgla krzemu i tlenku tytanu potwierdziły założony mechanizm mechanicznej aktywacji. Widoczne dla mieszaniny fizycznej luźno, nierównomiernie rozproszone cząstki TiO_2 zanikają

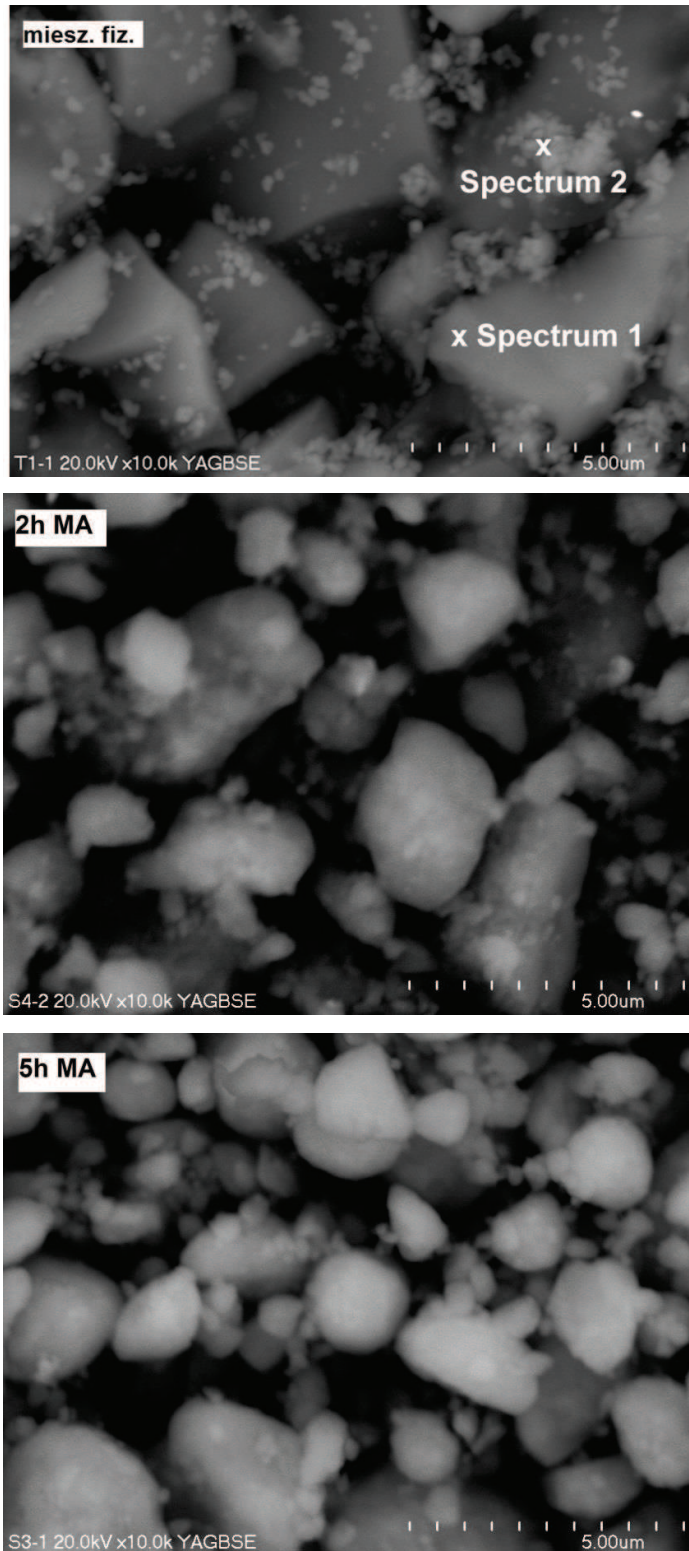
już po 2. godzinnym mieleniu. Układ po tym czasie cechują ziarna SiC o bardziej zaokrąglonych (w porównaniu do mieszaniny fizycznej) krawędziach, a cząstki TiO₂ (widoczne jako jaśniejsze punkty ze względu na użyty detektor BSE) znajdują się tylko w otoczeniu ziaren ceramiki. Po kolejnych 3h materiał widoczny na trzeciej mikrofotografii jest jednorodny, o ziarnach zbliżonych kształtem i rozmiarem. Kuliste cząstki SiC są powleczone warstwą plastycznego TiO₂, który uległ „rozwalcowaniu” na ich powierzchni. Wyniki z mikroskopu elektronowego zostały uzupełnione analizami EDS, które potwierdziły jednorodność warstwy tlenku tytanu na ziarnach węgla krzemu (Tabela 10).

Przedstawione w Tabeli 10 wartości wyznaczone dla materiału przed i po mechanicznej obróbce uzasadniają stwierdzenie o jednorodności wytworzonego proszku kompozytowego. Dla mieszaniny fizycznej, zgodnie z oczekiwaniami, wartości udziału masowego Si oraz Ti są zależne od punktu w którym są mierzone – wyraźnie dostrzegalne są różnice w składzie powierzchniowym proszku. W przypadku materiałów aktywowanych mechanochemicznie proporcje Ti:Si stają się zbliżone do wyznaczonych teoretycznie, a jednorodność materiału, widoczna jako odcienie szarości, jest zdecydowanie wyższa niż dla próbki przed mieleniem.

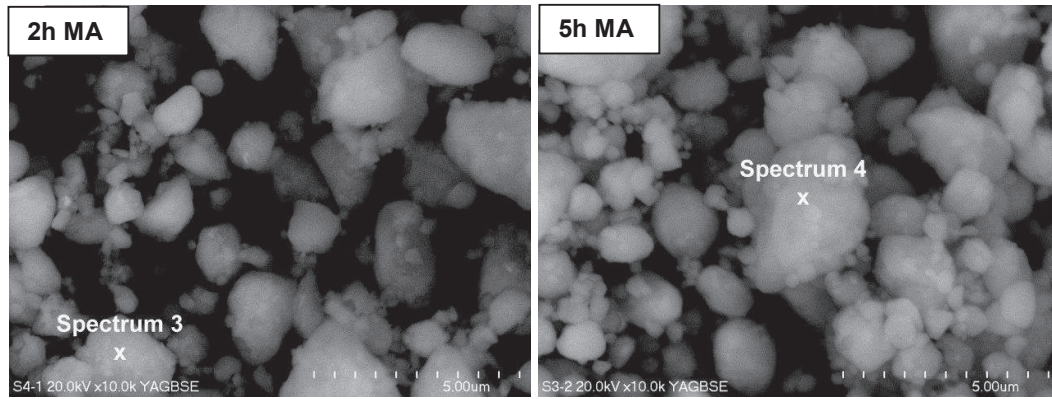
Tabela 10. Porównanie wartości obliczonych teoretycznie oraz wyników analizy EDS przeprowadzonych dla materiałów przedstawionych na Rys. 56/Rys. 57

Obszar	Masa Si [%]	Masa Ti [%]
Układ teoretyczny*	86,88	13,12
Punkt 1	72,57 ± 0,10	27,43 ± 0,09
Punkt 2	91,89 ± 0,11	8,11 ± 0,06
Punkt 3	86,17 ± 0,47	13,83 ± 0,39
Punkt 4	90,22 ± 0,57	9,78 ± 0,42

* 15%mas. TiO₂, 85% mas. SiC



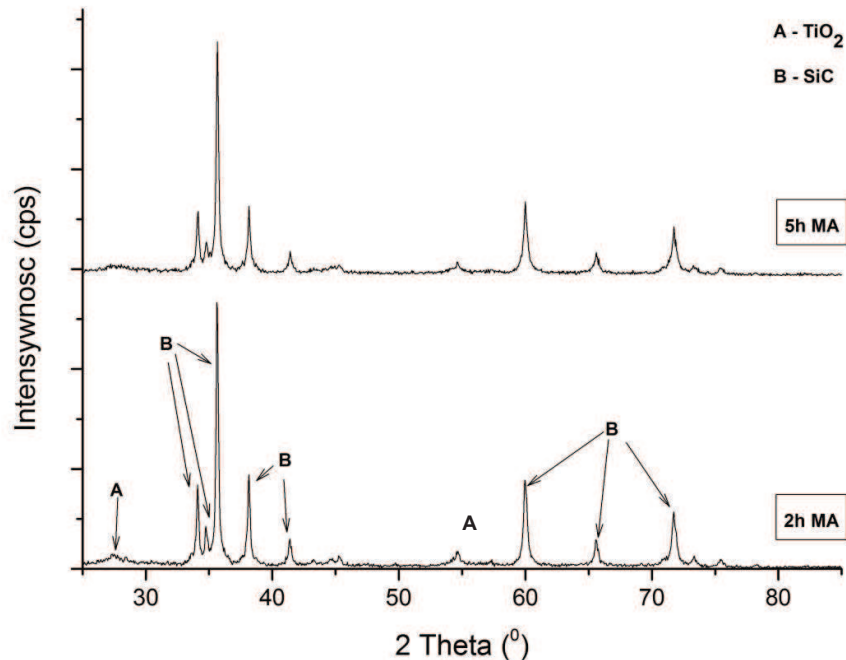
Rys. 56. Mikrofotografie SEM prezentujące zmiany morfologii układu $\text{TiO}_2\text{-SiC}$ współmielonego w atmosferze powietrza. Dla mieszaniny fizycznej zaznaczono punkty, w których przeprowadzono analizę SEM-EDS (wyniki w Tabeli 10)



Rys. 57. Mikrofotografie SEM morfologii proszku kompozytowego TiO_2 -SiC (1:6) wraz z zaznaczonymi punktami, dla których zmierzono skład jakościowy i ilościowy metodą SEM-EDS

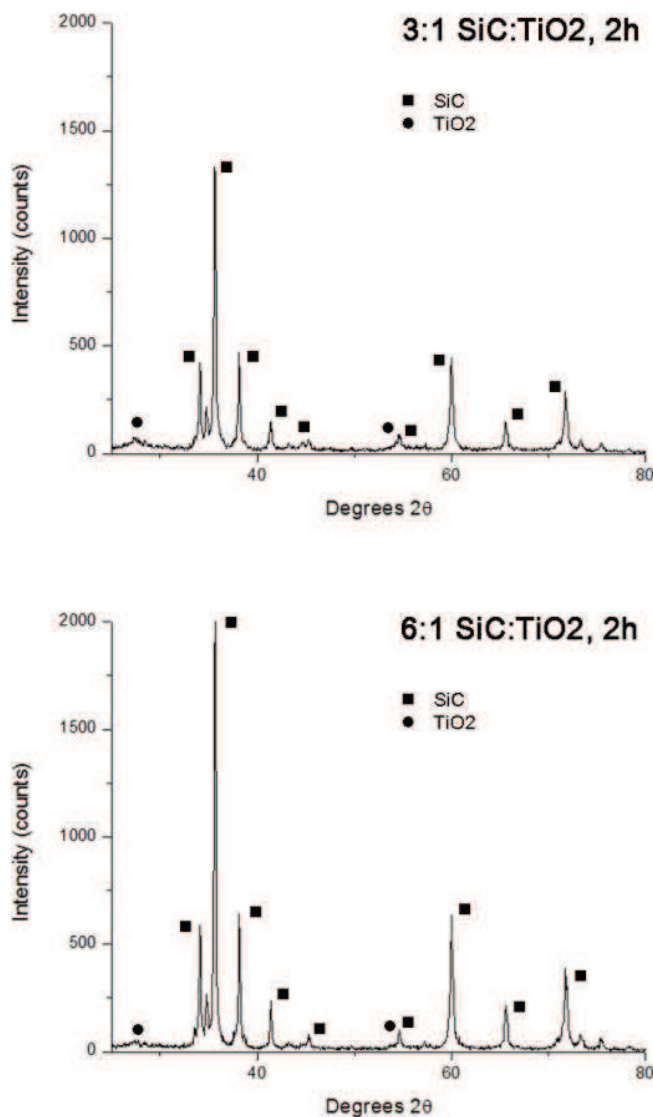
b) 25% mas. TiO_2

Wpływ ilości TiO_2 na mikrostrukturę materiału kompozytowego zbadano przez zmniejszenie dysproporcji pomiędzy tlenkiem tytanu a węglikiem krzemu. Wysokoenergetycznemu współmieleniu poddano mieszaninę tych dwu związków w stosunku masowym 1:3. Charakterystykę fazową uzyskanego proszku kompozytowego przedstawiono na dyfraktogramie – Rys. 58.



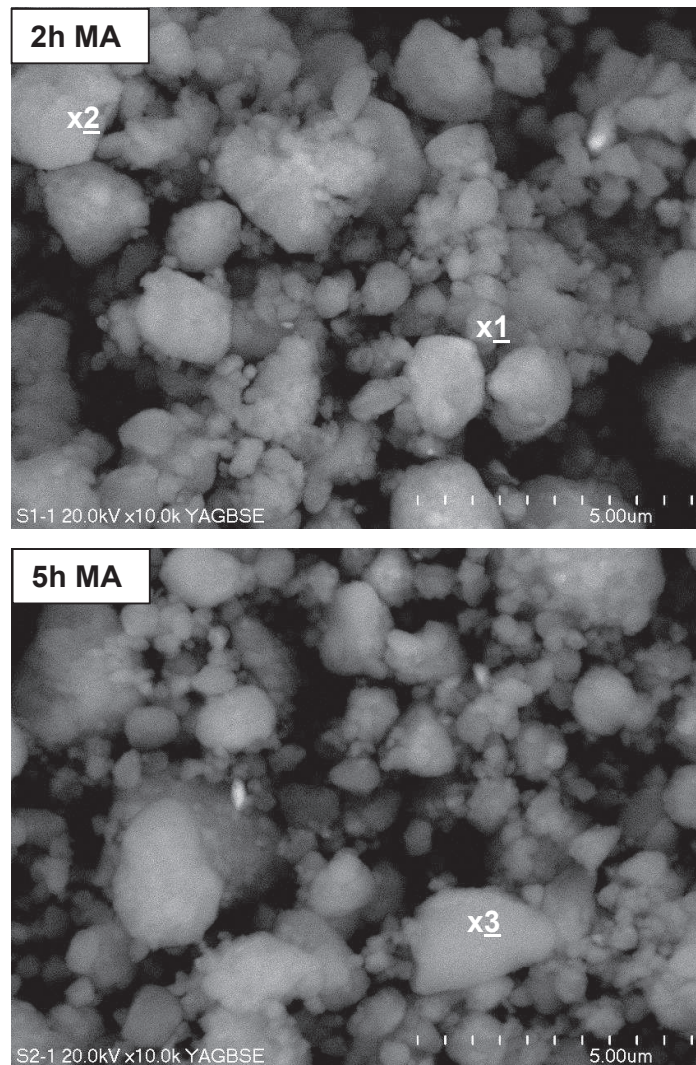
Rys. 58. Dyfraktogram rentgenowski proszku kompozytowego TiO_2 -SiC (1:3) otrzymanego po 2 i 5 godz. wysokoenergetycznego mielenia

Tak jak w przypadku układu o proporcji składników 1:6, w trakcie mielenia obserwuje się zanikanie pików pochodzących od TiO_2 . Związane jest to z jego amorfizacją i nakładaniem się cząstek na powierzchnie ziaren SiC . Porównanie dyfraktogramów proszku z 15% i 25% zawartością TiO_2 sugeruje, że jego ilość wpływa na krystaliczność fazy ceramicznej (SiC). Przy stosunku masowym 1:3, czyli 25% mas. TiO_2 intensywność pików pochodzących od SiC jest niższa, ale jednocześnie tło nie ulega widocznemu podwyższeniu (Rys. 59). Może być to spowodowane tworzeniem się nietrwałych, niskokrystalicznych aglomeratów cząstek „posklejanych” plastyczną fazą TiO_2 .



Rys. 59. Dyfraktogramy XRD ilustrujące wpływ ilości TiO_2 na krystaliczność fazy SiC [141]

Materiał zawierający zwiększoną (25%mas.) zawartość TiO_2 cechuje się równie homogeniczną strukturą, co materiał o 15%mas. zawartości tego składnika (Rys. 60). Na ziarnach o pokroju kulistym widoczne są jasne obszary. Na podstawie analizy EDS zostały one zinterpretowane jako warstwy miękkiego TiO_2 naniesione na bardzo twardą i kruchą fazę SiC. W porównaniu do proszku kompozytowego o niższej procentowej zawartości mas. TiO_2 materiał jest silniej zaglomerowany. Widoczne są duże skupiska drobnych ziaren połączonych ze sobą, na których powierzchni wyróżnia się jasna warstwa TiO_2 . Przyczyną tego jest zlepianie się ziaren SiC powleczonych warstwą plastycznego TiO_2 . Im większa ilość TiO_2 tym cały materiał staje się bardziej plastyczny i podatny na aglomerację.



Rys. 60. Mikrofotografie SEM morfologii proszku kompozytowego TiO_2 -SiC (1:3) wraz z zaznaczonymi punktami, dla których zmierzono skład jakościowy i ilościowy metodą SEM-EDS

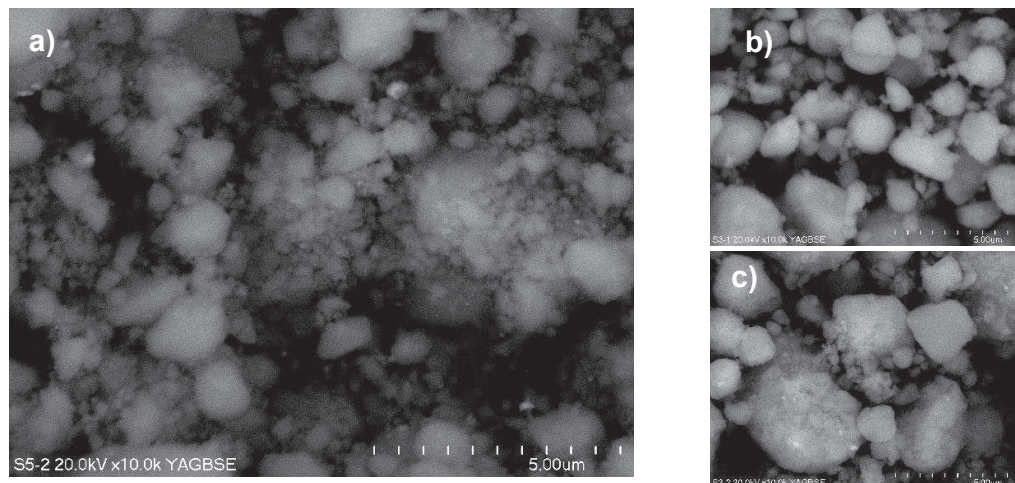
Dane zamieszczone w Tabeli 11 potwierdzają homogeniczny rozkład tlenu tytanu w całej objętości proszku kompozytowego w postaci warstw na powierzchni ziaren twardej ceramiki – SiC.

Tabela 11. Porównanie wartości obliczonych teoretycznie oraz wyników analizy EDS przeprowadzonych dla materiałów przedstawionych na Rys. 60

Obszar	Masa Si [%]	Masa Ti [%]
Układ teoretyczny*	77,81	22,19
Punkt 1	78,03 ± 0,49	21,97 ± 0,53
Punkt 2	81,24 ± 0,54	18,76 ± 0,52
Punkt 3	78,96 ± 0,52	21,04 ± 0,52

* 25%mas. TiO₂, 75% mas. SiC (1:3)

Wpływ dodatku tlenku tytanu na mikrostrukturę SiC oceniono zestawiając zdjęcia SEM wykonane dla materiału mielonego przez 5h bez TiO₂ oraz z jego 15% i 25% dodatkiem. Bardzo widoczny jest wpływ nawet małej (15% mas.) ilości tlenku tytanu na zmniejszenie tarcia objawiające się mniejszym rozdrobnieniem materiału oraz formowaniem ziaren o bardziej regularnym kształcie (Rys. 61).



Rys. 61. Mikrofotografie SEM przedstawiające mikrostrukturę SiC mielonego przez 5h: a) bez dodatku TiO₂; b) z 15%mas. TiO₂; c) z 25%mas. TiO₂

Podsumowanie

Drogą wysokoenergetycznego współmielenia wytworzono dwa proszki kompozytowe typu TiO₂-SiC w zależności od proporcji składników różniące się stopniem aglomeracji ziaren, co może mieć wpływ na właściwości użytkowe tych materiałów.

C.2. Właściwości tribologiczne kompozytów napełnianych proszkami ceramiczno-metalicznymi

Podstawowymi parametrami służącymi ocenie właściwości ciernych i przeciwzużyciowych materiałów są współczynnik tarcia i intensywność zużycia nazywane charakterystykami tribologicznymi. Nie stanowią one stałych materiałowych, ale są parametrami określanymi dla konkretnych warunków współpracy pary trącej i tylko jako takie mogą być porównywane i analizowane.

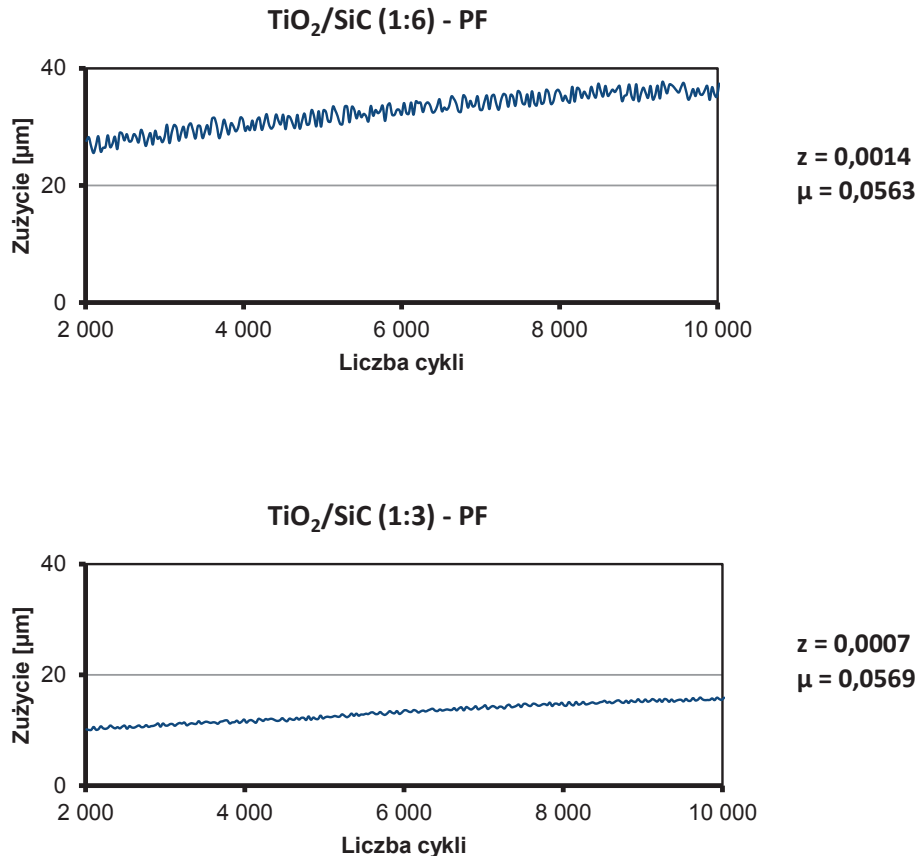
Do badań zostały wytworzone cztery układy typu proszek kompozytowy-polimer oraz jeden układ odniesienia, którym była czysta żywica fenolowo-formaldehydowa (*Nowolak MD 2/4*). Wszystkie badane kompozyty cechowały się takim samym stosunkiem wagowym napełniacza do osnowy wynoszącym 40:60. Dla każdego układu zbadano trzy identyczne próbki w celu uzyskania uśrednionych wyników. Warunki pomiarów przedstawiono w podrozdziale II.3. *Części doświadczalnej* (Tabela 3).

Zestawienie uzyskanych wyników współpracy w ruchu posuwisto-zwrotnym wskazuje na zdecydowane różnice we właściwościach przeciwzużyciowych i ciernych zastosowanych proszkowych napełniaczy (Tabela 12). Bezdyskusyjne jest też modyfikowanie żywicy przez dodatek napełniaczy – wyniki otrzymane dla czystego Nowolaku są bardzo zmienne, a samo wykonanie pomiarów było bardzo utrudnione ze względu na szybką degradację próbki pod naciskiem przeciwpróbki.

Tabela 12. Wyniki pomiarów intensywności zużycia (z) i wyznaczone współczynniki tarcia (μ) dla kompozytów napełnianych proszkami kompozytowymi

Próbka	μ średnie	μ odch.stand.	Zśrednie	Zodch.stand.
[TiO ₂ /SiC(1:3)]-żywica	0,0569	0,0138	0,0007	0,0001
[TiO ₂ /SiC(1:6)]-żywica	0,0563	0,0102	0,0014	0,0006
[Ni ₃ Fe-NiO-SiO ₂]-żywica	0,1076	0,0075	0,0007	0,0002
[Cu ⁰ -Fe _x O _y -SiO ₂]-żywica	0,1155	0,0003	0,0015	0,0004
100% Nowolak	0,1639	0,1581	0,0382	0,0352

Współczynniki tarcia, które wyznaczono dla układów z proszkiem $\text{TiO}_2\text{-SiC}$ są bardzo zbliżone i nie wskazują na wpływ ilość miękkiej fazy TiO_2 na działanie cierne kompozytu. Natomiast bardzo wyraźnie poprawie uległa intensywność zużycia w przypadku zastosowania większej ilości tlenku tytanu. Zaobserwowano dwukrotne zwiększenie odporności na tarcie widoczne jako zmniejszenie zużycia liniowego próbki w trakcie pomiaru (Rys. 62).



Rys. 62. Przykładowe przebiegi zużycia w tracie próby na aparacie T-17, wykonane dla dwóch materiałów różniących się stosunkiem masowym $\text{TiO}_2\text{:SiC}$

Jako wytłumaczenie proponuje się mechanizm trzech ciał trących (*3-body abrasion*) [148]. Produkty tarcia, czyli ziarna SiC wyrwane z osnowy przemieszczają się swobodnie w trakcie trwania ruchu, przenosząc obciążenie. Generowane przez nie zużycie powierzchni jest zmniejszone, ponieważ obecna na ziarnach warstwa plastycznego TiO_2 odciąża i zmniejsza tarcie międzyziarnowe, wpływające na mierzoną makroskopowo wartość zużycia. Modyfikacja twardych, odpornych na wysokie temperatury i chemicznie obojętnych ziarn węgla krzemu plastyczną warstwą tlenkową może okazać się

skutecznym sposobem ograniczania zużycia materiału, nie tylko w kontekście kompozytów polimerowych.

Analogiczna sytuacja – zbliżone współczynniki tarcia i zróżnicowana odporność na zużycie została stwierdzona dla pary kompozytów napełnianych proszkami metaliczno-ceramicznymi. Porównanie kompozytów napełnianych proszkami o składzie jakościowym $\text{Ni}_3\text{Fe-NiO-SiO}_2$ i $\text{Cu}^0\text{-Fe}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$ wskazuje na zdecydowane zmniejszenie (o około 50%) intensywności zużycia układu z niklem niż kompozytu napełnianego proszkiem na bazie Cu. Oba materiały wyróżniają się zdecydowanie wyższym współczynnikiem tarcia niż kompozyty napełniane proszkiem $\text{TiO}_2\text{-SiC}$. Sugeruje to większą przydatność materiałów zawierających duży udział twardej fazy amorficznej (SiO_2). Materiały umacniane bardzo twardym i kruchym SiC wykazują dużo niższy współczynnik tarcia, ale w tych układach dużą rolę przypisuje się TiO_2 , jako komponentowi ograniczającemu tarcie. Lepsze właściwości przeciwzużyciowe układu na bazie NiO mogą być tłumaczone większą odpornością na tarcie pochodzącą od fazy Ni_3Fe tworzącej swoiste „umocnienie” proszku kompozytowego.

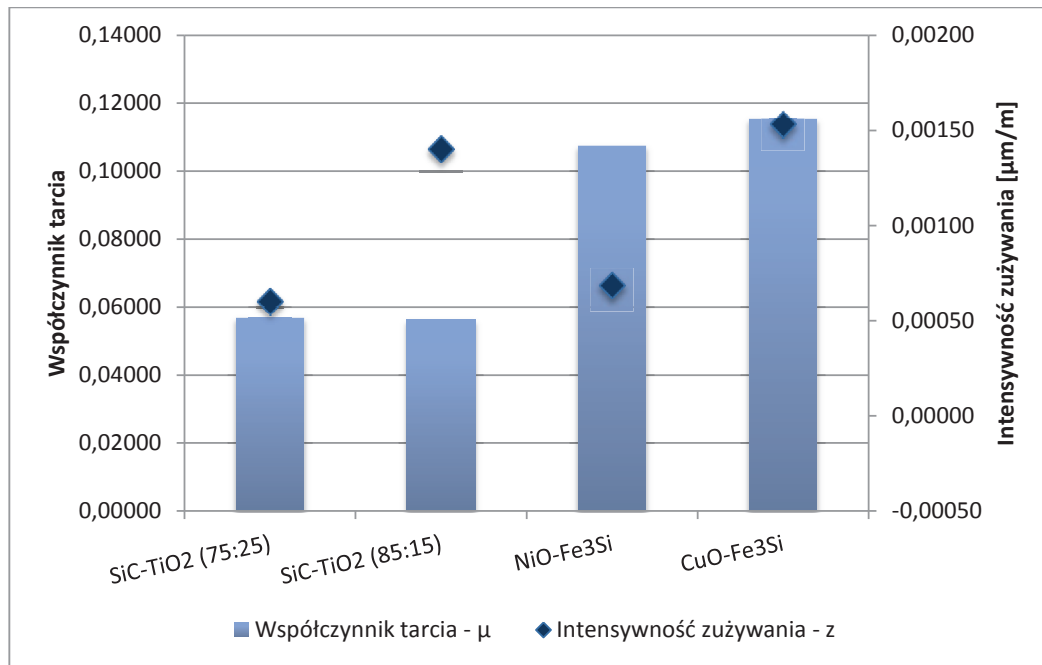
Podsumowanie

Spośród badanych kompozytów najlepszą korelacją właściwości ciernych i odporności na zużycie wykazał się układ napełniony proszkiem o składzie $\text{Ni}_3\text{Fe-NiO-SiO}_2$ (Rys. 63). Charakteryzuje się wysokim współczynnikiem tarcia i jednocześnie niewielką, w porównaniu do innych badanych materiałów, intensywnością zużycia.

Układem o pośrednich właściwościach i umiarkowanym potencjale aplikacyjnym jest węgiel krzemu w połączeniu z 25%mas. TiO_2 . Taki materiał może znaleźć zastosowanie jako układ poprawiający odporność na zużycie przy jednoczesnym utrzymywaniu niskiego współczynnika tarcia.

Materiałem o ciekawych właściwościach, ale wymagającym modyfikacji jest kompozyt napełniany proszkiem na bazie CuO. Wykazał najwyższy współczynnik tarcia, ale jednocześnie jest najbardziej podatny na zużycie – zmierzona intensywność zużycia była najwyższa spośród wszystkich, wytypowanych do badań, kompozytów.

Najmniej obiecującym pod względem potencjalnych możliwości użytkowych okazał się SiC modyfikowany w 15% mas. tlenkiem tytanu. Układ ten cechuje najwyższe zużycie w połączeniu z bardzo niewielkim współczynnikiem tarcia, co nie pozwala na stosowanie go jako modyfikatora zarówno właściwości ciernych jak i odporności na tarcie kompozytów.



Rys. 63. Porównanie wpływu różnych napełniaczy na właściwości tribologiczne kompozytów polimerowych

C.3. Ocena możliwości zastosowania proszków ceramiczno-metalicznych do kompozytów polimerowych

Mechanochemicznie syntezowane proszki kompozytowe wyróżniają się specyficzną mikrostrukturą, która odgrywa ważną rolę na etapie wytwarzania kompozytu z osnową polimerową. W wytworzonych materiałach zdecydowanie dostrzegalne były zmiany odporności na zużycie w zależności od zastosowanego wypełniacza. Bardzo ciekawym jest układ $\text{TiO}_2\text{-SiC}$, który łączył w sobie prostotę wytwarzania (jedynie mechaniczna aktywacja i „nakładanie” plastycznych cząstek na ziarna SiC) z widoczną poprawą odporności na tarcie materiału kompozytowego. Ponieważ zwiększanie skali procesów mechanicznej aktywacji jest stosunkowo łatwe, układy tego typu mogą być ciekawe w aspekcie dalszych prac.

Główny problem w aspekcie możliwości aplikacyjnych stanowi zapotrzebowanie przemysłu motoryzacyjnego na modyfikatory właściwości ciernych. Zwiększenie skali wytwarzania proszków drogą mechanochemicznej syntezy jest możliwe w układzie szeregowo połączonych młynów wysokoenergetycznych lub przez znaczne wydłużenie czasu mechanochemicznej obróbki. Jednakże istnieje, uzasadniona wynikami przeprowadzonych prac, obawa, że właściwości wytwarzanych mechanochemicznie złożonych proszków nie będą aż tak istotnie lepsze niż tradycyjnych wypełniaczy, żeby opłacalnym było znaczne zwiększenie kosztów procesu technologicznego. Wytworzone materiały, ze względu na swoje właściwości, mogą znaleźć zastosowanie w innych dziedzinach przemysłu, np. jako składniki mikroukładów współpracujących tarciowo.

Pomimo wąskich możliwości aplikacyjnych, prace opisane w SERII C stanowiły przyczynek do dalszych badań nad możliwością mechanochemicznego wytwarzania proszków – komponentów materiałów kompozytowych.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI PRZYSZŁOŚCIOWE

W pracy przedstawiono mechanochemiczną syntezę jako alternatywną, ekologiczną metodę wytwarzania funkcjonalnych materiałów, takich jak prekursorzy metalicznej osnowy narzędzi diamentowych (SERIA A), ceramiczno-metaliczne i ceramiczne wypełniacze – modyfikatory właściwości użytkowych kompozytów z osnową polimerową (SERIA B i C).

- Dla każdego z wytwarzanych materiałów przeprowadzono indywidualny dobór:
 - parametrów mechanochemicznej obróbki,
 - rodzaju substratów,
 - warunków procesów formowania produktów końcowych – kompozytów polimerowych oraz spieków metalicznych.

- Określono dynamikę zachodzenia procesów mechanochemicznych w zależności od dobranych substratów i parametrów mielenia. Na tej podstawie rozszerzono pojęcie znaczenia wpływu parametrów procesów syntez mechanochemicznych materiałów ceramicznych i ceramiczno-metalicznych.

SERIA A

- Opracowano podstawy i założenia, wcześniej nieopisanej, alternatywnej technologii wytwarzania łatwospiekalnych proszków metalicznej osnowy na bazie żelaza. W proponowanej metodzie główny element innowacyjny stanowi zastosowanie mechanicznej aktywacji proszków nieorganicznych (głównie tlenków metali) jako sposobu wytwarzania podatnych na redukcję i konsolidację prekursorów proszków stopowych.
- Opracowano receptury bezkobaltowych proszków stopowych oraz warunki ich wytwarzania, a w efekcie otrzymano materiały o właściwościach lepszych w stosunku do dostępnych na rynku produktów komercyjnych. Prace z tego zakresu zostały skierowane do ochrony zgłoszeniem patentowym nr P.413283 (*Łatwospiekalny stopowy proszek na bazie żelaza, sposób jego wytwarzania i zastosowanie oraz wyrób spiekany*) [150].
- Uzasadniono celowość stosowania metody mechanochemicznej jako etapu wytwarzania proszków stopowych o podwyższonej spiekalności. Poza

argumentami poprawy jakości materiałów spiekanych, etap obróbki mechanochemicznej jest korzystny ze względów ekonomicznych i ekologicznych.

SERIA B

- Wytworzono kompozyty o osnowie polimerowej napełniane ceramiką perowskitową i oceniono wpływ zawartości napełniacza na ich właściwości elektryczne. Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że wraz ze wzrostem stopnia napełnienia rośnie wartość przenikalności elektrycznej materiału. Zmierzone wartości tangensa kąta strat dielektrycznych wskazują na wysoki potencjał aplikacyjny kompozytów napełnianych wytworzonym mechanochemicznie BaTiO_3 oraz $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ jako komponentów układów półprzewodnikowych.
- Stwierdzono, że zastosowanie mechanochemicznej syntezy jest korzystną metodą wytwarzania ceramiki perowskitowej jako napełniaczy osnowy polimerowej. Taki materiał ceramiczny charakteryzuje się wysokorozwiniętą powierzchnią właściwą i jednocześnie jest dobrze zwilżalny przez żywice epoksydowe dając kompozyt o wysokim stopniu homogenizacji i dobrych właściwościach elektrycznych.

SERIA C

- Opisano korzystny wpływ proszku kompozytowego użytego jako napełniacza na charakterystyki tribologiczne polimerowych materiałów kompozytowych. Na tej podstawie wybrano proszki o najkorzystniejszych właściwościach – obniżających zużycie polimeru w warunkach tarcia suchego. Do tych napełniaczy zaliczono układ $\text{NiO-Ni}_3\text{Fe-SiO}_2$ oraz TiO_2/SiC .
- Oceniono zasadność mechanochemicznego wytwarzania modyfikatorów właściwości wytrzymałościowych i ciernych dla kompozytów polimerowych. Stwierdzono, że złożone proszki ceramiczne i metaliczno-ceramiczne mogą stanowić ciekawy materiał dla mikroukładów współpracujących w warunkach tarcia.

Jako podsumowanie przeprowadzonych prac, w oparciu o zdobyte doświadczenie, analizę literatury i wyniki wcześniejszych prac Zespołu Mechanochemii sformułowano następujące twierdzenie:

Ponieważ mechanochemiczna obróbka wpływa w sposób istotny na strukturę krystaliczną ciała stałego czyniąc je bardziej aktywnym fizycznie i chemicznie, korzystne jest stosowanie wysokoenergetycznego mielenia ciał stałych jako, alternatywnej do dotychczas stosowanych, metody otrzymywania składników kompozytowych materiałów inżynierskich.

DODATEK

D.1. Substraty i warunki syntezy

Każdy z rodzajów materiałów wytwarzanych w ramach pracy, tj. kompozytowe proszki ceramiczno-metaliczne, złożone proszki tlenkowe i ceramika perowskitowa wymagał odrębnego doboru substratów oraz zastosowania parametrów procesu mechanochemicznej obróbki. Pomimo tej różnorodności, wspólny „mianownik” dla zastosowanych substratów stanowią związki metali grup przejściowych. Wybór metali grup przejściowych wynika z ich specyficznych właściwości związanych z budową elektronową – niecałkowicie wypełnionej podpowłoki d lub f. Metale te mogą przybierać różne stopnie utlenienia (od +1 do +6), co przekłada się na ich zdolność do tworzenia związków wykazujących w stanie stałym odstępstwa od składu ściśle stechiometrycznego. Ponadto, charakteryzują się one wysoką temperaturą topnienia i wrzenia, dobrym przewodnictwem elektrycznym i cieplnym, wytrzymałością mechaniczną i kowalnością. Z innymi metalami przejściowymi lub pierwiastkami grup głównych tworzą liczne stopy oraz związki międzywęzłowe (wodorki, węgliki, azotki, borki). Z tego względu stanowią ważną grupę substratów stosowanych we wszystkich gałęziach inżynierii materiałowej.

Dobór polimeru jako osnowy wytwarzanych kompozytów został przeprowadzony w oparciu o doświadczenia Zespołu zdobyte podczas realizacji projektu badawczego nr 1489/B/H03/2009/36 (*Mechanochemiczne syntezy nanoproszków ceramiczno-ceramicznych i metaliczno-ceramicznych dla nanokompozytów polimerowo-ceramicznych jako sensorów węzłów elektrotribologicznych*)¹. Uzupelnienie tych wiadomości stanowił przegląd literatury dotyczącej kompozytów napełnianych proszkami do zastosowań w przemyśle samochodowym oraz materiałów dla elektroniki.

Otrzymywane mechanochemicznie, proszki kompozytowe w ilości 10-20g stanowiły duże wyzwanie w kontekście wytworzenia kompozycji

¹Autorka pracy nie uczestniczyła w realizacji ww. projektu, gdyż został zakończony przed jej dołączeniem do Zespołu Mechanochemii

o homogenicznej dyspersji fazy rozproszonej w osnowie, kiedy podstawowy parametr stanowiła zwilżalność proszków napelnacza względem ciekłej żywicy.

Ad SERIA A. Prekursory metalicznej osnowy narzędzi metaliczno-diaamentowych

A.1. Substraty i warunki prowadzenia obróbki mechanochemicznej

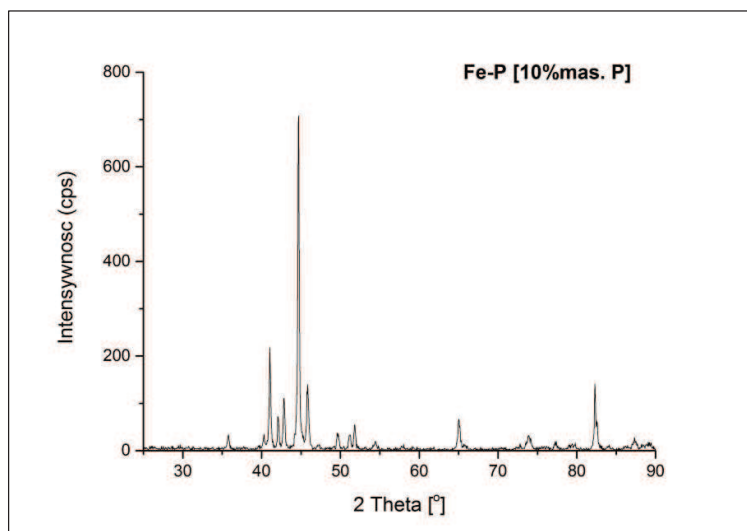
Prekursory materiału osnowy narzędzi diaamentowych wytwarzano przez wysokoenergetyczną obróbkę proszków nieorganicznych, których skróconą charakterystykę przedstawiono w Tabeli 13.

W przypadku substratów dla których brakuje danych dotyczących pochodzenia i/lub nie posiadających karty charakterystyki przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie (Rys. 64).

Warunki mechanochemicznej obróbki zestawiono w Tabeli 19

Tabela 13. Substraty do wytwarzania prekursorów osnowy metalicznej narzędzi

Związek	Producent/pochodzenie	Masa molowa [g/mol]	Twardość [skala Mohsa]
Fe ₂ O ₃	POCH S.A tech. (90,0%)	159,70	4
CuO	Sigma Aldrich cz.d.a 99%	79,54	3-4
MoO ₃	Sigma Aldrich cz.d.a 99,5%	143,94	5,5
Fe-P (10% mas. P)	Rys. 64	198,52	b.d.
Co ₃ O ₄	Sigma Aldrich cz.d.a	240,70	5
Sn ⁰	ECKA Granules Germany GmbH	118,71	1,5-2
Al ₂ O ₃	Sigma Aldrich cz.d.a	101,96	9
Al ⁰	Sigma Aldrich	26,98	2-3,5



Rys. 64. Dyfraktogram rentgenowski stosowanego żelazofosforu

Ad SERIA B. Materiały o właściwościach dielektrycznych

B.1. Substraty i warunki prowadzenia obróbki mechanochemicznej

Wytwarzanie ceramiki typu perowskitu zostało przeprowadzone zgodnie z metodyką przedstawioną w rozprawie doktorskiej *Mechanochemiczne wytwarzanie materiałów ceramicznych o specyficznych właściwościach elektrycznych i katalitycznych*, we współpracy z jej autorem – dr. Piotrem Dulianem (Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej WliTCh) [12]. Substraty do wytworzenia proszkowych tytanianów baru i miedzi zestawiono w Tabeli 14, a warunki syntez zebrano w Tabeli 19.

Tabela 14. Zestawienie substratów do syntez tytanianów baru i miedzi

Związek	Producent/pochodzenie	Masa molowa [g/mol]	Twardość [skala Mohsa]	Temperatura topnienia/rozkładu [°C]
BaO	Sigma Aldrich tech. (90,0%)	153,33	1-2	1973
TiO ₂ (P25)	EVONIK Degussa cz.d.a. (98,0%)	79,87	5,75	1855
CuO	Sigma Aldrich cz.d.a 99%	79,54	3,5	1336
CaO	POCH S.A., cz.d.a. (98,0%)	56,08	3,5	2614

B.2. Dobór substratów oraz metodyki wytwarzania kompozytów o chemoutwardzalnej osnowie polimerowej

Spośród szerokiej grupy chemoutwardzalnych żywic epoksydowych do badań zostały wybrane dwie żywice - *Epidian 601* dostarczona przez Zakłady Chemiczne „Organika Sarzyna”, oraz *Araldite PY 3483* (Huntsman© Advanced Materials). Zestawienie podstawowych właściwości wybranych żywic przedstawiono w Tabeli 15.

Tabela 15. Charakterystyka żywic wybranych do badań

Nazwa handlowa/ Nazwa chemiczna	Lepkość 25°C [mPa·s]	Gęstość 25°C [g/cm ³]	Liczba epoksydowa	Postać
Araldite PY 3483 <i>bisphenol A/F with monofunctional active diluent</i>	1000-1600	bd	0,48-0,51	jasnożółta ciecz
Epidian 601 <i>bisphenol a diglycidyl ether resin, o-cresylglycidyl ether</i>	700-1100	1,13 - 1,14	0,50-0,55	jasnożółta ciecz

Wybór odczynnika sieciującego został poprzedzony badaniami rozpoznawczymi – zastosowano różne odczynniki sieciujące, których podstawowe parametry zawiera Tabela 16. Równocześnie przeprowadzono dobór warunków utwardzania – wytworzono kompozyty o różnym stopniu napełnienia (20 i 40% mas. proszku w osnowie), które utwardzano w temperaturze pokojowej i/lub podwyższonej (15 min w suszarce laboratoryjnej w temp. 40⁰C). Przeprowadzono również próby odgazowania kompozycji napełniacz-polimer w suszarce próżniowej. Celem było zwiększenie homogeniczności kompozytu i zmniejszenie porowatości wewnętrznej, która mogłaby w zdecydowany sposób wpłynąć na jego właściwości użytkowe. Przeprowadzono ocenę jakości otrzymanych kompozytów określając następujące cechy:

- łatwość i stopień homogenizacji komponentów,
- jednorodność wytworzonej kompozycji przed sieciowaniem,
- stopień sedymentacji ziaren napełniacza w trakcie sieciowania,
- skurcz kompozycji w trakcie sieciowania,
- porowatość po utwardzeniu wynikającą z wprowadzenia powietrza do kompozycji w trakcie mieszania komponentów.

Na podstawie prac wstępnych, do dalszych badań wybrano utwardzacz *Aradur 46* oraz opcjonalnie dla porównania, utwardzacz *Z-1*. Zdecydowano o prowadzeniu sieciowania w temperaturze pokojowej bez etapu odgazowania w suszarce próżniowej. Do formowania kompozytów stosowano matryce teflonowe w kształcie pierścienia (d=10mm, h=3mm), do których wlewano ciekłą (przed rozpoczęciem żelowania) mieszaninę żywicy z utwardzaczem i proszkiem napełniacza w zadanych proporcjach.

Tabela 16. Charakterystyka wybranych odczynników sieciujących stosowanych w badaniach rozpoznawczych

Utwardzacz	Lepkość 25°C [mPa·s]	Gęstość 25°C [g/cm ³]	H ⁺ ekwiwalent ^{*(1)} [g/Eq]
Aradur 76 <i>polieteropoliamina</i>	1100-1900	0,97	250
Aradur H4 3484 <i>adduktpoliaminy</i>	300-550	1,06	95
Aradur 46 <i>izoforonodiamina</i>	130-230	1,03	95
Ancamina 155 <i>adduktcykloalifatycznej aminy</i>	300-400	1,05	95
Utwardzacz Z-1 <i>trietylenotetraamina</i>	b.d.	0,98	b.d.
Bezwodnik heksahydroftalowy + przyspieszacz ^{*(2)}	-	-	-

*⁽¹⁾H⁺ ekwiwalent – równoważnik wodorowy – określa liczbę gramów utwardzacza zawierającego 1 mol atomów czynnego wodoru, który jest równoważny 1 grupie epoksydowej

*⁽²⁾Bezwodnik wraz z przyspieszaczem był stosowany według proporcji: 70 cz. wag. bezwodnika + 1,60 cz. wag. przyspieszacza na 100 cz. wag. żywicy

Przygotowanie kompozytu obejmowało kolejne etapy:

1. Odważenie odpowiedniej ilości proszku napelnacza, żywicy oraz czynnika sieciującego dla zróżnicowanych stosunków masowych żywica:napelniaz (masa próbki: 2g);
2. Mechaniczną (ręczną) homogenizację proszku napelnacza i kompozycji żywicy z utwardzaczem oraz przeniesienie mieszaniny do matryc teflonowych;
3. Utwardzanie gotowej kompozycji w temperaturze otoczenia (ok. 25°C) i ciśnieniu atmosferycznym przez 48h;
4. Usunięcie form teflonowych i zeszlifowanie próbek papierem ściernym o różnym stopniu grubości;.
5. Oczyszczenie powierzchni próbek acetonem.

Etap szlifowania kompozytu był niezbędny do usunięcia menisku wklęsłego wytworzonego w trakcie sieciowania w formie teflonowej. Jednorodność powierzchni i brak wklęsłości były konieczne do poprawnego przeprowadzenia pomiaru właściwości elektrycznych. Dodatkowym celem było usunięcie porowatości pojawiającej się na zewnętrznej górnej powierzchni próbki, a będącej skutkiem wydostawania się na zewnątrz gazów wtłoczonych do

objętości nieutwardzonego kompozytu w trakcie mieszania. Po operacji szlifowania próbki zmniejszyły swoją wysokość do około 1-2mm. Rys. 65 przedstawia powierzchnię zewnętrzną próbki po oszlifowaniu.



Rys. 65. Powierzchnia kompozytu napełnianego BaTiO₃. Zdjęcie wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego

Ad SERIA C. Kompozyty polimerowe dla tribologii

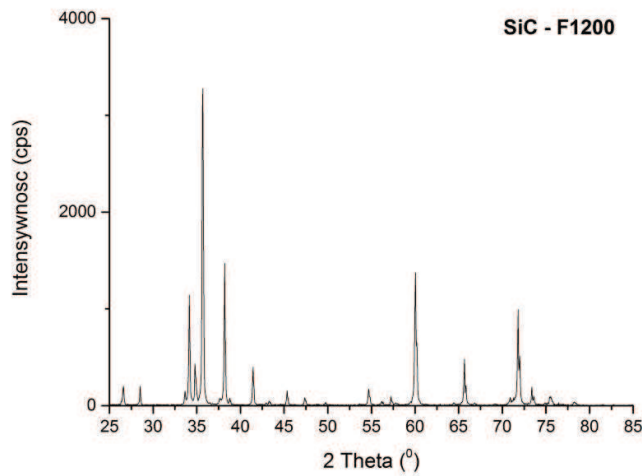
C.1. Substraty i warunki prowadzenia obróbki mechanochemicznej

Materiał napełniacza kompozytów polimerowych o potencjalnych zastosowaniach w tribologii stanowiły nieorganiczne złożone proszki kompozytowe wytworzone na drodze mechanicznej syntezy i/lub mechanochemicznej aktywacji proszkowych substratów na bazie związków metali grup przejściowych. Odczynniki wybrane do syntez proszków kompozytowych typu ceramika-ceramika lub metal-ceramika wraz z ich podstawowymi właściwościami zestawiono w Tabeli 17. W przypadku substratów nie posiadających karty charakterystyki przedstawiono dyfraktogramy wskazujące na skład fazowy (Rys. 66-66).

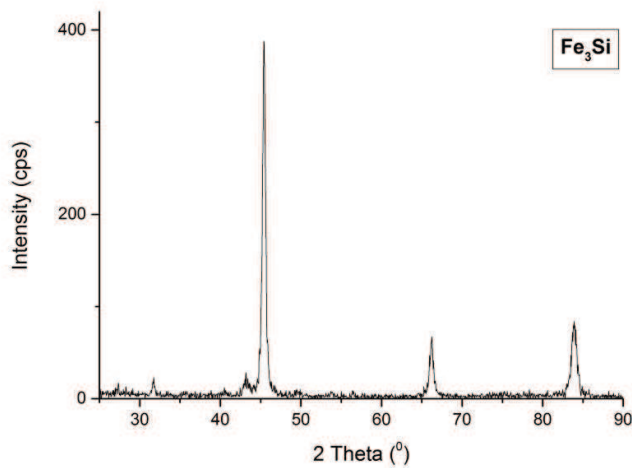
W Tabeli 19 przedstawiono warunki mechanochemicznego wytwarzania złożonych proszków typu metal-ceramika i ceramika-ceramika, z uwzględnieniem dominującego procesu mechanochemicznego zachodzącego w trakcie mielenia.

Tabela 17. Zestawienie substratów do syntez proszków kompozytowych

Związek	Producent/ pochodzenie	Masa molowa [g/mol]	Twardość [skala Mohsa]
CuO	Fluka Analytical cz.d.a. (98,0%)	79,54	3,5
NiO	Sigma Aldrich cz.d.a. (99,8%)	74,64	5,5
TiO ₂ (rutyl)	POCH S.A., cz.d.a. (99,0%)	79,87	6,25
SiC	P.P.U.H. Kos F1200 (Rys. 66)	40,10	9,25
Fe ₃ Si	NKK Japan (Rys. 67)	195,50	5,0



Rys. 66. Dyfraktogram rentgenowski stosowanego SiC



Rys. 67. Dyfraktogram rentgenowski stosowanego Fe₃Si

C.2. Dobór substratów oraz metodyki wytwarzania kompozytów o termoutwardzalnej osnowie polimerowej

Z grupy żywic termoutwardzalnych do wytworzenia kompozytu została wybrana żywica nowolakowa fenolowo-formaldehdowa *NowolakMD 2/4*, dostarczona przez firmę LERG S.A. Charakterystykę tego polimeru, na podstawie wydanego świadectwa jakości, przedstawiono w Tabeli 18.

Przeprowadzono również próby z żywicą Nowolak MM/FR01 (Zakłady Chemiczne „Organika-Sarzyna”) stosowaną jako lepiszcze w kompozycjach do hamulcowych produkowanych w Zakładach Mechanicznych Marek Steinhof. Jednakże ze względu na duże problemy z odpowiednim zagęszczeniem materiału kompozytowego oraz niesatysfakcjonujące właściwości utwardzonego kompozytu (łuszczenie i rozwarstwianie utwardzonego materiału pod niewielkim obciążeniem), zdecydowano się na zastosowanie tylko żywicy Nowolak MD 2/4.

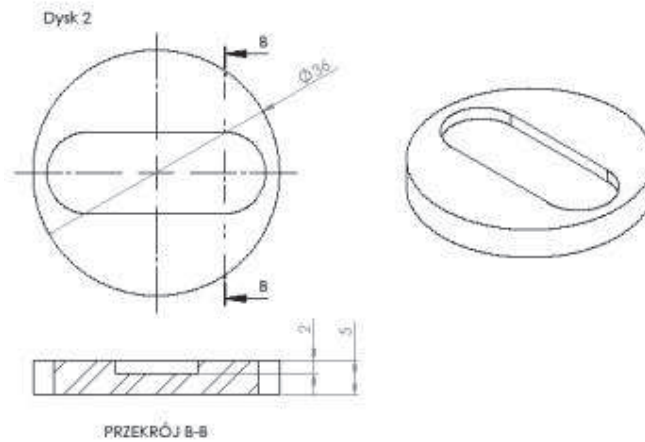
Tabela 18. Charakterystyka żywicy Nowolak MD 2/4

Cecha/badanie	Wynik
Droga płynięcia	45 mm
Zawartość wolnego fenolu	0,02%
Zawartość urotropiny	9,00%
Analiza sitowa - Pozostałość na sicie 45µm	10,28%
Czas utwardzania	58sek.
Postać	żółty proszek

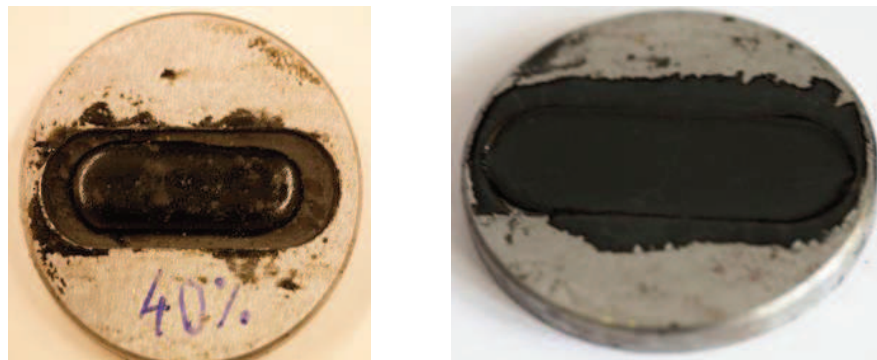
Etapy przygotowania kompozycji:

1. Odważenie odpowiedniej ilości proszku napełniacza oraz żywicy; stosunek masowy żywica-napełniacz = 3:2 (masa próbki: 2g);
2. Mechaniczna homogenizacja proszku napełniacza i polimeru oraz przeniesienie mieszaniny do matryc dedykowanych dla pomiarów tribologicznych małych próbek (Rys. 68);
3. Zagęszczenie mieszaniny przy użyciu prasy hydraulicznej ciśnieniem 50 barów;
4. Wygrzewanie w suszarce laboratoryjnej; czas: 20min, temp. 120°C.

Etap zagęszczania materiału był niezbędny ze względu na bardzo duży skurcz materiału obserwowany w trakcie sieciowania żywicy. Na Rys. 69 przedstawiono materiał sieciowany bez prasowania oraz analogiczny układ po zagęszczeniu.



Rys. 68. Forma do wyznaczania charakterystyk zużycia małych próbek w ruchu posuwisto-zwrotnym



Rys. 69. Wpływ zagęszczania ciśnieniowego na skurcz żywicy termoutwardzalnej. Po lewej: materiał bez konsolidacji; po prawej: materiał po prasowaniu pod ciśnieniem 50 barów

Tabela 19. Zestawienie warunków mechanochemicznego wytwarzania proszków ceramicznych i ceramiczno-metalicznych

Układ mielony	Proces*	Urządzenie mielące	Materiał reaktora /kul**	Czas mielenia [godz.]	Wartość BPR	Ilość obrotów na minutę	Środowisko/atmosfera mielenia
PROSZKI KOMPOZYTOWE DLA TRIBOLOGII							
NiO-Fe ₃ Si	MS	Pulverisette 6	stal, stal	10	15:1	550	suche/Ar
CuO-Fe ₃ Si	MS	Pulverisette 6	stal, stal	10	15:1	550	suche/Ar
TiO ₂ -SiC	MA	Activator 2S	stal, stal	2-5	10:1	1100	suche/powietrze
CERAMIKA PEROWSKITOWA							
BaTiO ₃	MS	Pulverisette 6	ZrO ₂ , ZrO ₂	3	20:1	500	suche/powietrze
CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	MS	Pulverisette 6	ZrO ₂ , ZrO ₂	3	20:1	500	suche/powietrze
PROSZKI TLENKOWE – PREKURSORY METALICZNEJ OSNOWY							
Fe-Cu	MA	Activator 2S	stal, stal	2	10:1	700	suche/powietrze
Fe-Cu-Al	MA	Activator 2S	stal, stal	2	10:1	700	suche/powietrze
Fe-Cu-Co	MA	Activator 2S	stal, stal	2	10:1	700	suche/powietrze
Fe-Cu-Mo	MA	Activator 2S	stal, stal	2	10:1	700	suche/powietrze
Fe-Cu-P	MA	Activator 2S	stal, stal	2	10:1	700	suche/powietrze
Fe-Cu-P-Sn	MA	Activator 2S	stal, stal	2	10:1	700	suche/powietrze

* Stosowane skróty: MS – mechanochemiczna synteza, MA – mechaniczna aktywacja

** Stal – stal nierdzewna (12,5-4,5% Cr+1%Ni), gęstość 7,8 g/cm³, średnica kul Ø = 10mm

D.2. Młyny używane do syntez i aparatura pomocnicza

Laboratoryjne młyny kulowe – *Pulverisette 6, Activator-2S*

Głównymi urządzeniami stosowanymi w pracy były wysokoenergetyczne laboratoryjne planetarne młyny kulowe – niemiecki *Pulverisette 6* (Fritsch GmbH) oraz rosyjski *Activator-2S* (Activator Corp. Novosibirsk). Różniące się energetycznością i szczegółami konstrukcyjnymi urządzenia, pozwoliły na dodatkową weryfikację wpływu stosowanej aparatury na wytwarzany produkt. Na podstawie prac wstępnych, do prowadzenia syntez mechanochemicznych wybrano młyn *Pulverisette 6*, natomiast wszystkie operacje wymagające jedynie niereaktywnego współmielenia substratów zostały przeprowadzone w młynie *Activator*. Szczegółowa charakterystyka obu urządzeń została przedstawiona w Tabeli 20.

Tabela 20. Charakterystyka młynów laboratoryjnych stosowanych w badaniach

Typ młyna (Producent)	Maksymalna prędkość obrotowa (rpm)	System chłodzenia	Prowadzenie mielenia w różnych atmosferach	Pomiar parametrów wewnątrz reaktora (p, T)	Zasilanie/ maksymalny pobór mocy
<i>Pulverisette 6</i> (Fritsch GmbH)	600	powietrze	tak	tak	prąd jednofazowy 240V/1,1 kW
<i>Activator-2S</i> (Activator Corp.)	1500	woda	nie	nie	prąd trójfazowy 400V/1,7 kW

Młyn *Pulverisette 6* ze względu na możliwość prowadzenia procesów w atmosferze gazu inertnego został, w opisywanych w niniejszej pracy badaniach, zastosowany do mechanicznej syntezy materiałów. Dodatkowo osprzęt dostępny dla tego typu młyna – pokrywa z systemem GTM umożliwił obserwację *on-line* procesów zachodzących w trakcie mielenia. Otrzymywany zapis zmian temperatury i ciśnienia wewnątrz reaktora był bezpośrednią konsekwencją zachodzących w trakcie mielenia reakcji chemicznych i procesów fizycznych.

Młyn konstrukcji rosyjskiej (*Activator-2S*) pomimo pozornych ograniczeń (brak systemu monitoringu zachodzących procesów i możliwości pracy w atmosferze ochronnej) z powodzeniem został zastosowany do mechanicznej aktywacji materiału oraz do procesów nanoszenia. Dodatkową zaletę stanowiła dwureaktorowa konstrukcja tego młyna – możliwe było jednoczesne wytworzenie podwójnej porcji materiału.

Suszarka laboratoryjna (*SLN STD 53/115/240, POL-EKO-APARATURA*)

Suszarka laboratoryjna wyposażona w programator i system aktywnej wentylacji była wykorzystywana głównie w procesie wytwarzania kompozytów polimerowych z termoutwardzalną żywicą fenolowo-formaldehydową.

Waga laboratoryjna (*RAD-WAG WXD 200/2000*)

Waga służyła do odważania substratów stosowanych w procesach mechanochemicznej obróbki oraz składników materiałów kompozytowych (żywicy i utwardzaczy).

Parametry techniczne wagi:

- Obciążenie maksymalne: 2000 g
- Obciążenie minimalne: 0,02 g
- Dokładność odczytu: 0,001/0,01 g (w zależności od trybu pracy)
- Temperatura stosowania: od +15⁰C do +30⁰C
- Zasilanie: 230 V
- Szalka: 128 x 128 mm

Laboratoryjna ręczna prasa hydrauliczna

Stosowana była do wstępnej konsolidacji mieszaniny kompozytowej przed termicznym utwardzaniem oraz do formowania pastylek z proszków przed spiekaniem. W przypadku formowania pastylek dodatkowo używana była matryca o średnicy 10 mm. W zależności od przeznaczenia konsolidowanego materiału wykorzystywano ciśnienie użytkowe wynoszące od 50 do 200 barów.

Literatura cytowana

- [1] Poliakoff M., Fitzpatrick J. M., Farren T. R., Anastas P. T., Green Chemistry: Science and Politics of Change, *Science*, 297, 2002, 807-810
- [2] Dahl J. A., Maddux B. L. S., Hutchison J. E., Toward Greener Nanosynthesis, *Chemical Reviews*, 107, 2007, 2228-2269
- [3] James S. L., Adams C. J., *et al.*, Mechanochemistry: Opportunities for New and Cleaner Synthesis, *Chemical Society Reviews*, 41, 2012, 413-447
- [4] Baláž P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer-Verlag, Berlin 2008.
- [5] Heinicke G., *Tribochemistry*, Akademie-Verlag, Berlin 1984.
- [6] Fernandez-Bertran J. F., Mechanochemistry: An Overview, *Pure Applied Chemistry*, 71 (4), 1999, 581-586.
- [7] Suryanarayana C., *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, New York 2004.
- [8] Boldyrev V.V., Tkacova K., Mechanochemistry of Solids: Past, Present and Prospects, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 8, 2000, 121–132
- [9] Gutman E., *Mechanochemistry of Materials*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 1998
- [10] Delogu F., Deidda C., Mulas G., Schiffini L., Cocco G., A Quantitative Approach to Mechanochemical Processes, *Journal of Materials Science*, 39, 2004, 5121-5124
- [11] Harris C. C., On the Limit of Comminution, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, 238, 1967, 17-30
- [12] Dulian P., Mechanochemiczne wytwarzanie materiałów ceramicznych o specyficznych właściwościach elektrycznych i katalitycznych, Praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 2013
- [13] Hoffmann U., Horst Ch., Kunz U., [in] *Integrated Chemical Processes*, Sundmacher K., Kienle A., Seidel-Morgenstern A. (Eds.), Wiley, Weinheim 2005, 407–436
- [14] Bowden F. P., Yoffe A., *Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids*, Cambridge University Press, Cambridge 1952
- [15] Le Brun P., Froyen L., Delaey L., The Modelling of the Mechanical Alloying Process in a Planetary Ball Mill: Comparison Between Theory and In-Situ Observations, *Materials Science and Engineering: A*, 161(1), 1993, 75-82
- [16] Butyagin P., Mechanochemical Synthesis: Mechanical and Chemical Factors, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8(3/4), 2000, 205-211
- [17] Butyagin P., Diffusion and Deformation Models of Mechanochemical Synthesis, *Colloid Journal*, 65(5), 2003, 648-651

- [18] Ward T. S., Chen W., Schoenitz M., Dave R. N., Dreizin E. L., A Study of Mechanical Alloying Processes Using Reactive Milling and Discrete Element Modeling, *Acta Materialia*, 53, 2005, 2909-2918
- [19] Boldyrev V. V., Mechanochemistry and Mechanical Activation of Solids, *Russian Chemical Reviews*, 75(3), 2006, 177-189
- [20] Delogu F., Cocco G., Weakness of the "Hot Spots" Approach to the Kinetics of Mechanically Induced Phase Transformations, *Journal of Alloys and Compounds*, 465, 2008, 540-546
- [21] Takacs L., Šepelák V., Quantitative Comparison of the Efficiency of Mechanochemical Reactors, *Journal of Materials Science*, 39, 2004, 5487-5489
- [22] Baláž P., Achimovicova M., Baláž M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J. M., Delogu F., Dutkova E., Gaffet E., Gotor F. J., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wiczorek-Ciurowa K., Hallmarks of Mechanochemistry: From Nanoparticles to Technology, *Chemical Society Reviews*, 42, 2013, 7571-7637
- [23] Chattopadhyay P.P., Mannaa I., Talapatra S., Pabi S.K., A Mathematical Analysis of Milling Mechanics in a Planetary Ball Mill, *Materials Chemistry and Physics*, 68, 2001, 85-94
- [24] Ashrafizadeh H., Ashrafizaadeh M., Influence of Processing Parameters on Grinding Mechanism in Planetary Mill by Employing Discrete Element Method, *Advanced Powder Technology*, 23, 2012, 708-716
- [25] Rosenkranz S., Breitung-Faes S., Kwade A., Experimental Investigations and Modelling of the Ball Motion in Planetary Ball Mill, *Powder Technology*, 212, 2011, 224-230
- [26] Dulian P., Bał W., Wiczorek-Ciurowa K., Kajtoch Cz., Comparative Studies of Dielectric Properties of $\text{Ca}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{TiO}_3$ Ceramics Produced by Mechanochemical Synthesis and in the Way of High-temperature Treatment, *Key Engineering Materials*, 543, 2013, 326-329.
- [27] Bał W., Dulian P., Garbarz-Glos B., Kajtoch Cz., Wiczorek-Ciurowa K., Dielectric Behaviour of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ Ceramics Obtained by Conventional and Mechanochemical Synthesis, *Ferroelectrics*, 2015
- [28] Schaffer G. B., Forrester J. S., The Influence of Collision Energy and Strain Accumulation on the Kinetics of Mechanical Alloying, *Journal Of Materials Science*, 32, 1997, 3157-3162
- [29] Suryanarayana C., Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials Science* 46, 2001, 1-184
- [30] Gerasimov K. B., Gusev A. A., Ivanov E. Y., Boldyrev V. V., Tribochemical Equilibrium in Mechanical Alloying of Metals, *Journal of Materials Science*, 26, 1991, 2495-2500

- [31] Rogachev A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushev A. A., Sviridova T.A., Vadchenko S.G., Rogachev S.A., Mukasyanc A.S., Experimental Investigation of Milling Regimes in Planetary Ball Mill and Their Influence on Structure and Reactivity of Gasless Powder Exothermic Mixtures, *Powder Technology*, 274, 2015, 44-52
- [32] Mio H., Kano J., Saito F., Kaneko K., Effects of Rotational Direction and Rotation-to-Revolution Speed Ratio in Planetary Ball Milling, *Materials Science and Engineering*, A332, 2002, 75-80
- [33] Mio M. H., Kano J., Saito F., Kaneko K., Optimum Revolution and Rotational Directions and their Speeds in Planetary Ball Milling, *International Journal of Mineral Processing*, 74S, 2004, S85-S92
- [34] Knieke C., Sommer M., Peukert W., Identifying the Apparent and True Grinding Limit, *Powder Technology* 195, 2009, 25-30
- [35] Kaczmarek W., Ninham B., Application of Mechanochemistry in Ferrite Materials Technology, *Journal de Physique IV*, 7(C1), 1997, 47-48.
- [36] Nouri A., Wen C., Surfactants in Mechanical Alloying/Milling: A Catch-22 Situation, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39, 2014, 81-108
- [37] Billik P., Čaplovičová M., Mechanochemical Synthesis of Oxide Nanopowders [w] *Advances in Nanotechnology*, Vol. 8, [Eds.] Bartul Z., Trenor J., Nova Science Publishers Inc., New York 2012
- [38] Fecht H. J., Nanostructure Formation and Properties of Metals and Composites Processed Mechanically in the Solid State, *Scripta Materialia*, 44, 2001, 1719-1723
- [39] Suryanarayana C., Ivanov E., Boldyrev V.V., The Science and Technology of Mechanical Alloying, *Materials Science and Engineering*, A304-306, 2001, 151-158,
- [40] Wieczorek-Ciurowa K., Gamrat K., Fela K., Chemical Reactions During High-energy Ball-milling of the $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System, *Solid State Ionics*, 164(1), 2003, 193-198
- [41] Wieczorek-Ciurowa K., Gamrat K., Shirokov G., Mechanism of Mechanochemical Reactions in Malachite-Active Metal Systems, *Thermochimica Acta*, 400(3), 2003, 221-225
- [42] Dulian P., Wieczorek-Ciurowa K., Bąk W., Kajtoch Cz., Influence of Fe and ZrO_2 Presence in Mechanochemically Synthesized Perovskite Ceramics on its Dielectric Properties, 13th Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, 12.2014, Belgrad, Serbia
- [43] Dulian P., Bąk W., Wieczorek-Ciurowa K., Kajtoch Cz., Controlled Mechanochemical Synthesis and Properties of a Selected Perovskite-type Electroceramics, *Materials Science Poland*, 31(3), 2013, 462-470
- [44] Suryanarayana C., Al-Aqeeli N., Mechanically Alloyed Nanocomposites, *Progress in Materials Science* 58, 2013, 383–502

- [45] Zhang D.L., Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling, *Progress in Materials Science*, 49, 2004, 537-560
- [46] Murty B.S., Venugopal T., Nanostructured Materials by High-Energy Ball Milling [w] *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Volume X, (Ed.) Nalwa H. S., American Scientific Publishers, Los Angeles 2009, 1-41
- [47] Zhang Q., Saito F., A Review on Mechanochemical Syntheses of Functional Materials, *Advanced Powder Technology*, 23, 2012, 523-531
- [48] Zazhigalov V.A., Wiczorek-Ciurowa K., Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wanadowych, Politechnika Krakowska, Kraków 2014
- [49] Wiczorek-Ciurowa K., Rakoczy J., Błońska-Tabero A., Filipek E., Nizioł J., Dulian P., Mechanochemical Synthesis of Double Vanadate in Cu-Fe-V-O System and its Physicochemical and Catalytic Properties, *Catalysis Today*, 176, 2011, 314-317
- [50] Dushkin A. V., Potential of Mechanochemical Technology in Organic Synthesis and Synthesis of New Materials, *Chemistry for Sustainable Development*, 12, 2004, 251-273
- [51] Mio H., Kano J., Saito F., Scale-up Method of Planetary Ball Mill, *Chemical Engineering Science* 59, 2004, 5909-5916
- [52] Santhanam P. R., Dreizin E. L., Predicting Conditions for Scaled-up Manufacturing of Materials Prepared by Ball Milling, *Powder Technology*, 221, 2012, 403-411
- [53] Romański A., Rozwój materiałów osnowy w narzędziowych spiekach metaliczno-diaamentowych, *Rozprawy i monografie nr 303*, Wydawnictwa AGH, Kraków 2015
- [54] Konstany J., Production Parameters and Materials Selection of Powder Metallurgy Diamond Tools, *Powder Metallurgy*, 49(4), 2006, 299-306
- [55] Lison D., Lauwerys R., Demedts M., Nemery B., Experimental Research Into the Pathogenesis of Cobalt/Hard Metal Lung Disease, *European Respiratory Journal*, 9, 1996, 1024-1028
- [56] Takada T., Moriyama H., Hard Metal Lung Disease [in] *A Clinical Guide to Occupational and Environmental Lung Diseases*, Huang Y-C.T. et al. (Eds.), Springer Science+Business Media, New York 2012
- [57] The Cobalt Development Institute, 2014 Production Statistics, *Cobalt News*, 15/2, 04.2015, 3-5
- [58] Bonneau M., Chabord S., Prost G., Micronic Pre-alloyed Metal Powder Based on Three-Dimensional Transition Metal, US Patent 6, 613, 122 B1, September 2, 2003.
- [59] Standaert R., Pre-alloyed, Copper Containing Powder, and Its Use in the Manufacture of Diamond Tools, US Patent 6,312,497 B1, November 6, 2001
- [60] Mende B., Gille G., Gries B., Aulich P., Miinchow J., Pre-alloyed Powder, US Patent 6,554,885 B1, April 29, 2003

- [61] Kamphuis B-J., Peersman J., Pre-alloyed Bond Powders, US Patent 7,077,883 B2, July 18, 2006
- [62] Balasubramanian M., Composite Materials and Processing, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton 2014
- [63] Schlabach S., Ochs R., Hanemann T., VingaSzabó D., Nanoparticles in Polymer-Matrix Composites, *Microsystem Technologies*, 2011, 17, 183-193
- [64] Nicolais L., Meo M., Milella E., (Eds.), Composite Materials. A Vision for the Future, Springer-Verlag London Ltd., 2011
- [65] Ghassemieh E., Chapter 20: Materials in Automotive Application, State of the Art and Prospects [in] *New Trends and Developments in Automotive Industry*, Chiaberge M. (Ed.), InTech Open Access, 2011, DOI: 10.5772/1821
- [66] Pilato L. (Ed.), Phenolic Resins: A Century of Progress, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2010
- [67] Ratna D., Handbook of Thermoset Resins, iSmithers, Shropshire 2009
- [68] Z. Bończa-Tomaszewski, Budowa i właściwości związków i żywic epoksydowych [in] *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, Czuba P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J. (Eds.), Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002
- [69] Friedrich K., Schlarb A.K., Tribology of Polymeric Nanocomposites, Tribology And Interface Engineering Series, Vol. 55, Briscoe B.J. (Ed.), Elsevier Ltd., Oxford 2008
- [70] Korszak W.W. (Ed.), Technologia tworzyw sztucznych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1981
- [71] Chan D., Stachowiak G.W., Review of Automotive Brake Friction Materials, *Journal of Automobile Engineering*, 218(9), 2004, 953-966
- [72] Płaza S., Margielewski L., Celichowski G., Wstęp do tribologii i tribochemia, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź
- [73] Hanemann T., Szabó D.V., Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications, *Materials*, 3, 2010, 3468-3517
- [74] Moulson A.J., Herbert J.M., Electroceramics. Materials-Properties-Applications, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England, 2003
- [75] Florkowska B., Furgał J., Szczerbiński M., Włodek R., Zydróż P., Materiały elektrotechniczne. Podstawy teoretyczne i zastosowania, Wydawnictwa AGH, Kraków 2010
- [76] Dang Z-M., Yuan J-K., Zha J-W., Zhou T., Li S-T., Hu G-H., Fundamentals, Processes and Applications of High-Permittivity Polymer-Matrix Composites, *Progress in Materials Science*, 57(4), 2012, 660-723
- [77] Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z., Polymer Composites: From Nano-to-Macro-Scale, Springer Science+Business Media, Inc., New York 2005

- [78] Nguyen T-P., Polymer-Based Nanocomposites for Organic Optoelectronic Devices. A review, *Surface & Coatings Technology*, 206, 2011, 742–752
- [79] Friedrich K., Zhang Z., Schlarb A. K., Effects of Various Fillers on the Sliding Wear of Polymer Composites, *Composites Science and Technology*, 65, 2005, 2329-2343
- [80] Cho J., Joshi M.S., Sun C.T., Effect of Inclusion Size on Mechanical Properties of Polymeric Composites with Micro and Nano Particles, *Composites Science and Technology* 66, 2006, 1941-1952
- [81] Jordan J., Jacob K. I., Tannenbaum R., Sharaf M. A., Jasiuk I., Experimental Trends in Polymer Nanocomposites – A Review, *Materials Science and Engineering A*, 393, 2005, 1-11
- [82] Friedrich K., Chang L., Hauptert F., Current and Future Applications of Polymer Composites in the Field of Tribology [in] *Composite Materials. A Vision for the Future*, Nicolais L., Meo M., Milella E., (Eds.), Springer-Verlag London Ltd., 2011
- [83] Czub P., Napelniacze [in] *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J. [Eds.], Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002
- [84] Drzal L.T., Interfaces and Interphases, *ASM Handbook*, Vol. 21: Composites, D.B. Miracle, S.L. Donaldson (Eds.), 2001, 169-179
- [85] Jakubowska P., Kloziński A., Optymalizacja parametrów modyfikacji CaCO₃ stosowanego jako napelniacz polimerów termoplastycznych, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 49(5), 2010, 45-46
- [86] Zhang M.Q., Ronga M.Z., Yu S.L., Wetzel B., Friedrich K., Effect of Particle Surface Treatment on the Tribological Performance of Epoxy Based Nanocomposites, *Wear*, 253, 2002, 1086-1093
- [87] Newnham R.E., Bowen L.J., Klicker K.A., Cross L.E. Composite Piezoelectric Transducers, *Materials & Design*, 2(2), 1980, 93-106
- [88] Akdogan E.K., Allahverdi M., Safari A., Piezoelectric Composites for Sensor and Actuator Applications, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 52(5), 2005, 746-775
- [89] Choi Y.J., Yoo M-J., Kang H-W., Lee H-G., Han S.H., Nahm S., Dielectric and Piezoelectric Properties of Ceramic-Polymer Composites with 0–3 Connectivity Type, *Journal of Electroceramics*, 30(1-2), 2013, 30-35
- [90] Li L., Zhang S., Xu Z., Wen F., Geng X., Lee H.J., Shrout T.R., 1–3 Piezoelectric Composites for High-Temperature Transducer Applications, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46, 2013, 165306
- [91] Yamada T., Ueda T., Kitayama T. Piezoelectricity of a High-Content Lead Zirconate Titanate/Polymer Composite, *Journal of Applied Physics*, 53(6), 1982, 4328-4332
- [92] Furukawa T., Ishida K., Fukada E., Piezoelectric Properties in the Composite Systems of Polymers and PZT Ceramics, *J. Appl. Phys.*, 50(7), 1979, 4904-4912

- [93] Bai Y., Cheng Z.-Y., Bharti V., Xu H. S., Zhang Q. M., High-Dielectric-Constant Ceramic-Powder Polymer Composites, *Applied Physics Letters*, 76, 2000, 3804-3806
- [94] Sebastian M.T., Jantunen H., Polymer–Ceramic Composites of 0–3 Connectivity for Circuits in Electronics: A Review, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7(4), 2010, 415-434
- [95] Qi L., Lee B.I., Chen S., Samuels W.D., Exarhos G.J., High-Dielectric-Constant Silver–Epoxy Composites as Embedded Dielectrics, *Advanced Materials*, 17, 2005, 1777-1782
- [96] Dang Z-M., Zhang Y-H., Tjong S-C., Dependence of Dielectric Behavior on the Physical Property of Fillers in the Polymer-Matrix Composites, *Synthetic Metals*, 146, 2004, 79-84
- [97] Xu J., Wong C.P., Characterization and Properties of an Organic–Inorganic Dielectric Nanocomposite for Embedded Decoupling Capacitor Applications, *Composites: Part A*, 38, 2007, 13-19
- [98] Zhang Y., Wang Y., Deng Y., Li M., Bai J., Enhanced Dielectric Properties of Ferroelectric Polymer Composites Induced by Metal-Semiconductor Zn-ZnO Core–Shell Structure, *Applied Material Interfaces*, 4, 2012, 65-68
- [99] Paul S., Sindhu T. K., Development of Epoxy-aluminum Nanocomposite Dielectric Material with Low Filler Concentration for Embedded Capacitor Applications, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 21(2), 2014, 460-466
- [100] Arbatti M., Shan X., Cheng Z., Ceramic–Polymer Composites with High Dielectric Constant, *Advanced Materials*, 19, 2007, 1369-1372
- [101] Lee H.J., Zhang S., Design of Low-Loss 1–3 Piezoelectric Composites for High-Power Transducer Applications, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 59(9), 2012, 1969-1975
- [102] Popielarz R., Chiang C.K., Nozaki R., Obrzut J., Dielectric Properties of Polymer/Ferroelectric Ceramic Composites from 100 Hz to 10 GHz, *Macromolecules* 34, 2001, 5910-5915
- [103] The P.L., Mariatti M., Akil H.M., Yeoh C.K., Seetharamu K.N., Wagiman A.N.R., Beh K.S., The Properties of Epoxy Resin Coated Silica Fillers Composites, *Materials Letters*, 61, 2007, 2156-2158
- [104] Kuo D-H., Chang C-C., Su T-Y., Wang W-K., Lin B-Y., Dielectric Properties of Three Ceramic/Epoxy Composites, *Materials Chemistry and Physics*, 85, 2004, 201-206
- [105] Poh C.L., Mariatti M., Ahmad Fauzi M.N., Ng C.H., Chee C.K., Chuah T.P., Tensile, Dielectric, and Thermal Properties of Epoxy Composites Filled with Silica, Mica, and Calcium Carbonate, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25, 2014, 2111-2119

- [106] Wang W., Or S.W., Yu Q., Zhang Y., Jiao J., Ren B., Lin D., Leung C.M., Zhao X., Luo H., Cylindrically Shaped Ultrasonic Linear Array Fabricated Using PIMNT/Epoxy 1-3, Piezoelectric Composite, Sensors and Actuators A, 192, 2013, 69-75
- [107] Xu J., Wong M., Wong C.P., Super High Dielectric Constant Carbon Black-Filled Polymer Composites as Integral Capacitor Dielectric, Proc. of 54th Electronic Components and Technology Conference, vol. 2, Las Vegas 2004, 536-541
- [108] Yang C., Lin Y., Nan C.W., Modified Carbon Nanotube Composites with High Dielectric Constant, Low Dielectric Loss and Large Energy Density, Carbon, 47, 2009, 1096-1101
- [109] Chang J., Liang G., Gu A., Cai S., Yuan L., The Production of Carbon Nanotube/Epoxy Composites with a Very High Dielectric Constant and Low Dielectric Loss by Microwave Curing, Carbon, 50, 2012, 689-698
- [110] Lu J., Moon K-S., Kim B-K., Wong C.P., High Dielectric Constant Polyaniline/Epoxy Composites via In Situ Polymerization for Embedded Capacitor Applications, Polymer, 48, 2007, 1510-1516
- [111] Huang C., Zhang Q. M., de Botton G., Bhattacharya K., All-Organic Dielectric-Percolative Three-Component Composite Materials with High Electromechanical Response, Applied Physics Letters, 84(22), 2004, 4391-4393
- [112] Huang C., Zhang Q.M., Li J.Y., Rabeony M., Colossal Dielectric and Electromechanical Responses in Self-Assembled Polymeric Nanocomposites, Applied Physics Letters, 87(18), 2005, 182901-03
- [113] Wang Y., Zhou X., Chen Q., Chu B., Zhang Q., Recent Development of High Energy Density Polymers for Dielectric Capacitors, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 17(4), 2010, 1036-1042
- [114] Choi H., Heo Y., Lee J., Kim J., Lee H., Park E., Chung Y-K., Effects of Particle Size on Dielectric Properties of PMMA-Ni-BaTiO₃ Composites, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 87(1), 2007, 85-90.
- [115] Das-Gupta D.K., Doughty K., Polymer-Ceramic Composite Materials with High Dielectric Constants, Thin Solid Films, 158, 1988, 93-105
- [116] Bobnar V., Vodopivec B., Levstik A., Kosec M., Hilczer B., Zhang Q.M., Dielectric Properties of Relaxor-Like Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene-Based Electroactive Polymers, Macromolecules, 36, 2003, 4436-4442
- [117] Lu J., Moon K., Wong C-P., Development of Novel Silver Nanoparticles/Polymer Composites as High- k Polymer Matrix by In Situ Photochemical Method, Proceedings of 56th Electronic Components and Technology Conference, San Diego 2006, 1841-1846.
- [118] Dang Z-M., Zhou T., Yao S-H., Yuan J-K., Zha J-W., Song H-T, LiJ-Y., Chen Q., Yang W-T., Bai J., Advanced Calcium Copper Titanate/Polyimide Hybrid Films with High Dielectric Permittivity. Advanced Materials, 21, 2009, 2077-2082.

- [119] Dang Z-M., Wu J-B., Fan L-Z., Nan C-W., Dielectric Behavior of Li and TiCo-Doped NiO/PVDF Composites, *Chemical Physics Letters*, 376, 2003, 389-393
- [120] Cross L.E., *Ferroelectric Materials for Electromechanical Transducer Applications*, *Materials Chemistry and Physics*, 43, 1996, 108-115
- [121] Kuo D-H., Chang C-C., Su T-Y., Wang W-K., Lin B-Y., Dielectric Behaviours of Multi-doped BaTiO₃/Epoxy Composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 21(9), 2001, 1171-1177
- [122] Li G., Yu S., Sun R., Lu D., Clean and In-Situ Synthesis of Copper-Epoxy Nanocomposite as a Matrix for Dielectric Composites with Improved Dielectric Performance, *Composites Science and Technology*, 110, 2015, 95-102
- [123] Dang Z-M., Lin Y-Q., Xu H-P., Shi C-Y., Li S-T., Bai J., Fabrication and Dielectric Characterization of Advanced BaTiO₃/Polyimide Nanocomposite Films with High Thermal Stability, *Advanced Functional Materials*, 18, 2008, 1509-1517
- [124] Joy L.K., Sooraj V., Sajeev U.S., Nair S.S., Narayanan T.N., Sethulakshmi N., Ajayan P.M., Anantharaman M.R., Large Enhanced Dielectric Permittivity in Polyaniline Passivated Core-Shell Nano Magnetic Iron Oxide by Plasma Polymerization, *Applied Physics Letters*, 104, 2014, 121603
- [125] Srivastava A., Maiti P., Kumar D., Parkash O., Mechanical and Dielectric Properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ and La Doped CaCu₃Ti₄O₁₂ Poly(Vinylidene Fluoride) Composites, *Composites Science and Technology*, 2014, 93, 83-89
- [126] Łunarski J., *Tribotechnologia i jej relacje z tribologią*, *Tribologia*, 2, 2009, 71-80
- [127] Jang H., Kim S.J., *Brake Friction Materials* [in] *Polymer Tribology*, Sinha S.K, Briscoe B.J. (Eds.), Imperial College Press, London 2009
- [128] Szczerek M., *Metodologiczne problem systematyzacji eksperymentalnych badań tribologicznych*, Instytut Technologii Eksploatacji, Radom 1997
- [129] Wojciechowski A., Pietrzak K., Sobczak J., Bojar Z., Ocena właściwości tribologicznych kompozytowych tarcz hamulcowych, *Kompozyty*, 2, 2002, 223-228
- [130] Kołodziej E., Skrzyniowski A., Wpływ obróbki mechanicznej tarczy hamulcowej na właściwości tribologiczne przy współpracy z nakładką cierną, *Czasopismo Techniczne, seria Mechanika*, 8-M, 2008, 97-108
- [131] Bahadur S., Schwartz C., *Mechanical and Tribological Behaviour of Polymers Filled with Inorganic Particulate Fillers* [in] *Polymer Tribology*, Sinha S.K, Briscoe B.J. (Eds.), Imperial College Press, London 2009
- [132] Zhang Z., Friedrich K., *Tribological Characteristics of Micro- and Nanoparticle Filled Polymer Composites* [in] *Polymer Composites: From Nano- to Macro-Scale*, Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z. (Eds.), Springer Science+Business Media, Inc., New York 2005
- [133] Cho M.H., Kim S.J., Kim D., Jang H., Effects of Ingredients on Tribological Characteristics of a Brake Lining: an Experimental Case Study, *Wear*, 258, 2005, 1682-1687

- [134] Zhao Q., Bahadur S., The Mechanism of Filler Action and the Criterion of Filler Selection for Reducing Wear, *Wear*, 225–229, 1999, 660-668
- [135] Zhao Q., Bahadur S., A Study of the Modification of the Friction And Wear Behavior of Polyphenylene Sulfide by Particulate Ag₂S and PbTe Fillers, *Wear*, 217, 1998, 62-72
- [136] Schwartz C.J., Bahadur S., The Role of Filler Deformability, Filler–Polymer Bonding, and Counterface Material on the Tribological Behavior of Polyphenylene Sulfide (PPS), *Wear*, 251, 2001, 1532-1540
- [137] Cardarelli F., *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*, 2nd Edition, Springer-Verlag Ltd., London 2008
- [138] Shengqi X., Jingen Z., Xiaotian W., Dongwen Z., The Reduction of CuO by Si During Ball Milling, *Journal of Material Science Letters*, 15, 1996, 634-635.
- [139] McCormick P. G., Application of Mechanical Alloying to Chemical Refining (Overview), *Materials Transactions JIM*, 36, 1995, 161-169.
- [140] Schaffer G. B., McCormick P. G., Displacement Reactions During Mechanical Alloying, *Metallurgical Transactions A*, 21A, 1990, 2789-2794.
- [141] Sikora T., Kozłowski M. T., Dulian P., Moszumański R., Wieczorek-Ciurowa K., Green Synthesis of Ceramic Powders for Tribological Applications Using High-Energy Ball Milling, *Chemical Engineering Transactions*, 32, 2013, 2095-2100
- [142] Corrias A., Paschina G., Sirigu P., Zedda D., Ni-SiO₂ Nanocomposite Powders by High Energy Ball Milling, *Materials Science Forum*, 235-238, 1996, 199-204.
- [143] Yund R.A., Kullerud G., Stable Mineral Assemblages of Anhydrous Copper and Iron Oxides, *American Mineralogist*, 49, 1964, 689-696
- [144] Jacob K.T., Fitzner K., Alcock C.B., Activities in the Spinel Solid Solution, Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Ternary Phases in the System Cu-Fe-O, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 8 (3), 1977, 451-460
- [145] Matteazzi P., Le Caër G., Synthesis of Nanocrystalline Alumina–Metal Composites by Room-Temperature Ball-Milling of Metal Oxides and Aluminum, *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (10), 1992, 2749-2755
- [146] Fernandez Guillermet A., The Fe-Mo (Iron-Molybdenum) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 3 (3), 1982, 359-367.
- [147] Okamoto H., The Fe-P (Iron-Phosphorus) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 11(4), 1990, 404-412
- [148] Chang L., Zhang Z., Tribological Properties of Epoxy Nanocomposites Part II. A Combinative Effect of Short Carbon Fibre with Nano-TiO₂, *Wear*, 260, 2006, 869–878
- [149] Okamoto H., *Phase Diagram of Binary Iron Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1993, 131-137

- [150] Konstanty J., Romański A., Wieczorek-Ciurowa K., Sikora T., Łatwospiekalny stopowy proszek na bazie żelaza, sposób jego wytwarzania i zastosowanie oraz wyrób spiekany, Zgłoszenie nr P.413283 z dn. 27.07.2015
- [151] Sikora T., Dulian P., Bąk W., Kajtoch Cz., Wieczorek-Ciurowa K., Dielectric Properties of Polymer Matrix Composites with Mechanochemically Synthesized Barium Titanate, 11th Conference on Solid State Chemistry, 07.2014, Trencianske Teplice, Słowacja
- [152] Dulian P., Sikora T., Bąk W., Kajtoch Cz., Wieczorek-Ciurowa K., Dielectric Study of Epoxy Resin-CaCu₃Ti₄O₁₂ Composites, 11th Conference on Solid State Chemistry, 07.2014, Trencianske Teplice, Słowacja
- [153] Yang W., Yu S., Sun R., Du R., Nano- and Microsize Effect of CCTO Fillers on the Dielectric Behavior of CCTO/PVDF Composites, Acta Materialia, 59, 2011, 5593-5602.
- [154] Popielarz R., Chiang C.K., Polymer Composites with the Dielectric Constant Comparable to that of Barium Titanate Ceramics, Materials Science and Engineering B, 139, 2007, 48-54

Streszczenie

Przedstawiono mechanochemiczną syntezę jako metodę wytwarzania funkcjonalnych materiałów, takich jak prekursorzy metalicznej osnowy narzędzi diamentowych, ceramiczno-metaliczne i ceramiczne napełniacze – modyfikatory właściwości użytkowych kompozytów z osnową polimerową.

Opracowano podstawy i założenia technologii wytwarzania łatwospiekalnych, bezkobaltowych proszków metalicznej osnowy na bazie żelaza. Wskazano wpływ warunków mechanochemicznego wytwarzania oraz doboru dodatków stopowych na redukcję i konsolidację prekursorów proszków stopowych.

Opisano wpływ napełniaczy perowskitowych na właściwości dielektryczne kompozytów z chemoutwardzalną osnową polimerową.

Przedstawiono znaczenie proszków ceramicznych i ceramiczno-metalicznych jako modyfikatorów zużycia w warunkach tarcia suchego.

Summary

Mechanochemical synthesis is a method for manufacturing functional materials such as precursors of metallic matrix for sintered diamond tools, ceramic and ceramic-metallic powders. These products are applied as modifiers of functional properties of materials.

The assumption and basis of the new technology for easy-sintered, zero-cobaltous ferroic precursors of metal matrix powders is presented. It is confirmed that conditions of mechanochemical synthesis and proper selection of substrates are crucial for process of reduction and consolidation of manufactured powders.

The influence of perovskite-type powders on dielectric properties of composites with chemo-setting resin matrix is described.

The predictions for using ceramic and metallic-ceramic fillers as modifiers of tribo-characteristics of thermosetting polymer composites is confirmed

Wykaz dorobku naukowego

I. Monografia

Mikroskopia bliskich oddziaływań

K. Wieczorek-Ciurowa, J. Barbasz, T. Sikora

Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2014, ISBN 978-83-7242-827-1

II. Zgłoszenia patentowe

1. *Łatwospiekalny stopowy proszek na bazie żelaza, sposób jego wytwarzania i zastosowanie oraz wyrób spiekany*

J. Konstanty, A. Romański, K. Wieczorek-Ciurowa, T. Sikora

Zgłoszenie nr P.413283 z dnia 27.07.2015

2. *System zabezpieczeń ultraenergetycznego młyna pulsacyjno-rotacyjnego*

J. Kryza, W. Mitianiec, R. Moszumański, S. Knapik, T. Sikora

Zgłoszenie nr P.406541 z dnia 16.12.2013

3. *System identyfikacji parametrów procesu mielenia w ultraenergetycznym młynie pulsacyjno-rotacyjnym*

J. Kryza, R. Moszumański, S. Knapik, T. Sikora

Zgłoszenie nr P.406539 z dnia 16.12.2013

III. Artykuły recenzowane

1. *Prospects of using mechanochemical synthesis in fabrication of composite powders for tribotechnology*

T. Sikora, K. Wieczorek-Ciurowa

Czasopismo Techniczne, 18,111, 2014, 101-107

2. *Green synthesis of ceramic powders for tribological applications using high-energy ball milling*

T. Sikora, M. T. Kozłowski, P. Dulian, R. Moszumański, K. Wieczorek-Ciurowa

Chemical Engineering Transactions, 32, 2013, 2095-2100

3. *Aspekty tribologiczne nowych kompozytów polimerowych z nanomikronapełniaczami metaliczno-ceramicznymi wytworzonymi mechanochemicznie*

T. Sikora, K. Wieczorek-Ciurowa, R. Moszumański, W. Piekoszewski

Czasopismo Techniczne, 16, 109, 2012, 157-165

IV. Materiały konferencyjne

- Mechanochemical treatment – a new way in powder metallurgy diamonds tools technology*
T. Sikora, J. Konstanty, A. Romański, K. Wieczorek-Ciurowa
13th Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering,
10-12.12.2014, Belgrad, Serbia
- New highly sinterable powders for the fabrication of diamond wire saw beads*
J. Konstanty, K. Wieczorek-Ciurowa, T. Sikora, A. Romański
International Conference Innovative Manufacturing Technology, IMT 2014,
3-5.12.2014, Zakopane
- Dielectric properties of polymer matrix composites with mechanochemically synthesized barium titanate*
T. Sikora, P. Dulian, W. Bąk, Cz. Kajtoch, K. Wieczorek-Ciurowa
11th Conference on Solid State Chemistry, 6-11.07.2014, Trencianske Teplice, Słowacja
- Dielectric study of epoxy resin-CaCu₃Ti₄O₁₂ composites*
P. Dulian, T. Sikora, W. Bąk, Cz. Kajtoch, K. Wieczorek-Ciurowa
11th Conference on Solid State Chemistry, 6-11.07.2014, Trencianske Teplice, Słowacja
- Mechanochemical manufacturing of diamond tools with metallic matrix composite materials*
T. Sikora, J. Konstanty, A. Romański, K. Wieczorek-Ciurowa
VIII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying,
22-26.06.2014, Kraków
- High energy co-milling – method of polymer-based composite fillers synthesis*
T. Sikora, K. Wieczorek-Ciurowa
12th Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering,
11-13.12.2013, Belgrad, Serbia
- Mechanochemiczne syntezy tlenkowych proszków kompozytowych dla przemysłu narzędziowego – badania rozpoznawcze*
T. Sikora, K. Wieczorek-Ciurowa
56. Zjazd PTChem i SITPchem, 16-20.09.2013, Siedlce
- Mechanochemically synthesized nanomicropowders as polymer matrix composite fillers - preliminary study*
T. Sikora, K. Wieczorek-Ciurowa, M.T. Kozłowski, R. Moszumański, P. Dulian
14. European Conference on Solid State Chemistry, 7-10.07.2013, Bordeaux, Francja
- Electrical consequences of mechanochemical modification of CaTiO₃ microstructure*
P. Dulian, W. Bąk, K. Wieczorek-Ciurowa, Cz. Kajtoch., T. Sikora
Solid State Chemistry, 7-10.07.2013, Bordeaux, Francja

10. *Syntezy mechanochemiczne proszków kompozytowych jako nowe rozwiązania dla tribotechnologii*
K. Wieczorek-Ciurowa, T. Sikora
55. Zjazd PTChem i SITPchem, 16-20.09.2012, Białystok
11. *Kompleksowe unieszkodliwianie odpadów przemysłu garbarskiego metodami termicznymi*
S. Famielec, K. Wieczorek-Ciurowa, Z. Woźny, K. Fela, P. Dulian, T. Sikora, Z. Kowalski, S. Kirsek
7. Kongres Technologii Chemicznej – Techem 7, 8-12.07.2012, Kraków
12. *Badania właściwości fizykochemicznych i tribologicznych wybranych kompozytów polimerowych z wypełniaczami metaliczno-ceramicznymi wytworzonymi na drodze syntezy mechanochemicznej*
K. Wieczorek-Ciurowa, R. Moszumański, W. Piekoszewski, T. Sikora
7. Kongres Technologii Chemicznej – Techem 7, 8-12.07.2012, Kraków
13. *Calcium titanate –based ceramics produces by high-energy ball milling. I. Electrical properties*
P. Dulian, K. Wieczorek-Ciurowa, W. Bąk, C. Kajtoch, T. Sikora
10. International Conference Solid State Chemistry, 2012, Pardubice, Czechy
14. *Calcium titanate –based ceramics produces by high-energy ball milling. II. Peculiarities of mechanochemical synthesis conditions*
P. Dulian, K. Wieczorek-Ciurowa, W. Bąk, C. Kajtoch, T. Sikora
10. International Conference Solid State Chemistry, 2012, Pardubice, Czechy
15. *AFM as a method of identification and evaluation commercial colloidal solutions of nanosilver*
K. Wieczorek-Ciurowa, T. Sikora, S. Famielec
3. International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, 27.05-1.06.2012, Kraków
16. *AFM studies of the deposition of protective layers on metal and glass surfaces*
T. Sikora, M. Tomic, A. Kowal
3. International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, 27.05-1.06.2012, Kraków
17. *Formation of photocatalytic TiO_2 -SiC system by impregnation and co-milling methods*
K. Wieczorek-Ciurowa, T. Sikora
XLIV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 14-16.03. 2012, Kraków

18. *Wytwarzanie układu katalitycznego tlenek metalu-nośnik metodą impregnacji i współmielenia*

T. Sikora, K. Wieczorek-Ciurowa

Uczelniana Sesja Kół Naukowych PK, 2011, Kraków

V. **Udział w projektach badawczych i szkoleniach**

07.2013 – 12.2014 POIG nr UDA-POIG-01.03.02-12-055/12-01

Ochrona patentowa i komercjalizacja unikatowych technologii syntez mechanochemicznych realizowanych za pomocą ultraenergetycznych młynów rotacyjnych

kierownik: prof. dr hab. Krystyna Wieczorek-Ciurowa

6-8.11.2013 Szkolenie *Réacteurs et procédés catalytique* przeprowadzone w Unité de Catalyse et de Chimie du Solide UMR CNRS 8181 (Université Lille 1)

06. 2013 – 07.2014 DS-M, nr C-1/313/DS-M/2013-2014;

Synteza proszków kompozytowych o założonych właściwościach, przeznaczonych do konsolidacji

01 – 06. 2013 Stypendium w ramach programu POKL – Projekt *Politechnika XXI wieku.*

Program rozwojowy Politechniki Krakowskiej – najwyższej jakości dydaktyka dla przyszłych polskich inżynierów, WIITCh