



## Nowe możliwości badawcze Centrum Badań Materiałów i Technologii Spiekania SINTERCER

Centre for Materials Research  
and Sintering Technology SINTERCER – new research possibilities

PIOTR PUTYRA  
LUCYNA JAWORSKA  
GRZEGORZ SKRABALAK  
PIOTR KLIMCZYK  
JOLANTA CYBOROŃ  
SŁAWOMIR CYGAN \*

DOI: 10.17814/mechanik.2016.5-6.52.89

Prezentowane założenia realizowanego przez Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania międzynarodowego projektu pt.: „Rozwój centrum procesów spiekania i wymiana wiedzy dotyczącej metod spiekania specjalnych materiałów kompozytowych o osnowie ceramicznej w warunkach braku równowagi termodynamicznej” – REGPOT-CT-2013-316232-SINTERCER. Scharakteryzowano zakres prac obejmujących modernizację aparatury do spiekania wysokociśnieniowego materiałów supertwardych oraz przedstawiono cel i możliwości aparatury badawczej zakupionej w ramach projektu.

**SŁOWA KLUCZOWE:** spiekanie HP-HT, spiekanie SPS, analiza XRD, badanie dylatometryczne

*Presented are the requirements for the international cooperation Project entitled: “Development of a SINTERing CEntRe and exchange of know-how on the methods of advanced ceramic composite materials sintering process under non-equilibrium conditions of, REGPOT-2012-2013-1 EU FP7 Research Potential” – REGPOT-CT-2013-316232-SINTERCER. The scope of modernization of equipment used for high-pressure sintering of super-hard materials is specified as well as the purpose and capacities of the research equipment procured under this project.*

**KEYWORDS:** HP-HT sintering, SPS sintering, XRD analysis, dilatometry investigation

Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania w latach 2013÷2016 koordynuje międzynarodowy projekt (w ramach 7. Programu Ramowego) pod nazwą „Rozwój centrum procesów spiekania i wymiana wiedzy dotyczącej metod spiekania specjalnych materiałów kompozytowych

o osnowie ceramicznej w warunkach braku równowagi termodynamicznej” – REGPOT-CT-2013-316232-SINTERCER. Koncepcja projektu zakłada uruchomienie, wspieranie i rozwijanie potencjału badawczego centrum SINTERCER (Centrum Inżynierii Materiałowej i Techniki Spiekania – Centre for Materials Research and Sintering Technology), które stanowi integralną część instytutu. Koncepcja projektu obejmuje intensyfikację współpracy z europejskimi ośrodkami badawczymi, wymianę wiedzy i *know-how* oraz aplikację proponowanych rozwiązań, a także inspirowanie rozwoju naukowego (organizację międzynarodowych konferencji, seminariów, warsztatów, udział w konferencjach, wymianę doświadczonej naukowców).

Ideą projektu SINTERCER jest zwiększenie potencjału centrum w zakresie rozwoju procesów: spiekania materiałów pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze, przekraczającej 2000 °C (metoda HP-HT – *high pressure high temperature*), spiekania metodą SPS (*spark plasma sintering*), spiekania mikrofalowego i selektywnego spiekania laserowego SLS (*selective laser sintering*). Zastosowanie tych metod spiekania umożliwiło uzyskanie zaawansowanych materiałów, w tym materiałów termoelektrycznych o wysokiej sprawności, nanomateriałów, materiałów zawierających fazy metastabilne, materiałów wysokotopliwych oraz o niskim współczynniku tarcia. Nowoczesne techniki pozwalają na wytwarzanie materiałów, których spiekanie tradycyjnymi metodami jest niemożliwe.

### SINTERCER – aparatura

Projekt SINTERCER zakłada modernizację specjalistycznej aparatury badawczej centrum SINTERCER. W oparciu o istniejące wysokociśnieniowe urządzenie do spiekania metodą HP-HT zaprojektowano i wykonano innowacyjną aparaturę umożliwiającą prowadzenie procesów spiekania w warunkach ultrawysokiego ciśnienia, z systemem nagrzewania prądem zmiennym lub impulsowym (podobnie jak w metodzie SPS). W celu realizacji

\* Dr inż. Piotr Putyra (piotr.putyra@ios.krakow.pl), prof. dr hab. inż. Lucyna Jaworska (lucyna.jaworska@ios.krakow.pl), dr inż. Piotr Klimczyk (piotr.klimczyk@ios.krakow.pl), mgr inż. Jolanta Cyboron (jolanta.cyboron@ios.krakow.pl), mgr inż. Sławomir Cygan (slawomir.cygan@ios.krakow.pl) – Centrum Inżynierii Materiałowej i Techniki Spiekania, Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania; dr inż. Grzegorz Skrabalak (grzegorz.skrabalak@ios.krakow.pl) – Zakład Techniki Erozyjnej i Ściernej, Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania

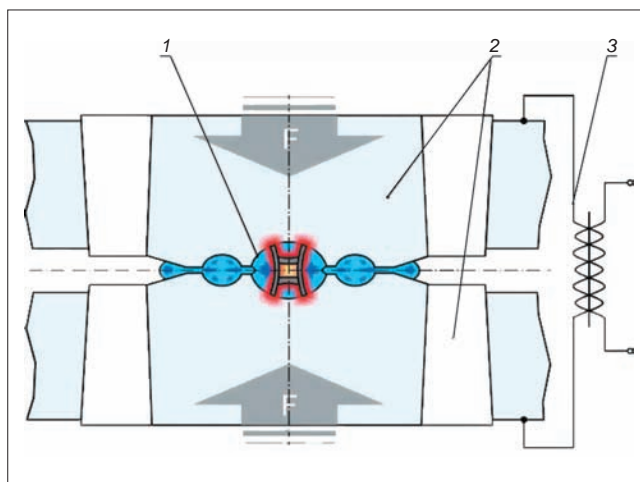
zadań badawczych – obejmujących charakterystykę materiałów wytworzonych m.in. w ramach współpracy jednostek naukowych będących partnerami SINTERCER – laboratoria wyposażono w nowoczesny sprzęt. Zakupiono komorę rękawicową do przechowywania materiałów oraz do przygotowywania mieszanek w atmosferze ochronnej. Zestaw urządzeń do przeprowadzenia procesów mieszania powiększono o homogenizer, umożliwiający ujednorodnianie mieszanek z faz stałych, past i zawiesin. Do określania spiekalności nowo opracowywanych materiałów wysokotopliwych zakupiono dylatometr mogący pracować w temperaturze do 2800 °C. W tym samym celu zaopatrzono dyfraktometr XRD w wysokotemperaturową kamerę, umożliwiającą przeprowadzanie analiz zmian składu fazowego materiałów w trakcie nagrzewania do temperatury 2000 °C. Dyfraktometr został także wyposażony w 5-osiowy stół do analizy naprężeń wewnętrznych materiałów, determinujących ich właściwości wytrzymałościowe. Z myślą o pełnej charakterystyce materiałów wysokotopliwych zmontowano stanowisko badawcze „Oxyacetylene Torch Test Rig” przeznaczone do wyznaczania odporności materiałów na działanie wysokiej temperatury. Charakterystykę urządzeń oraz stanowisk badawczych zakupionych i wykonanych w trakcie realizacji projektu przedstawiono dalej.

### Modernizacja aparatury do spiekania wysokociśnieniowego

Celem modernizacji aparatury HP-HT było połączenie zalet spiekania materiałów metodą wysokociśnieniową oraz techniką SPS. Zaprojektowano i wykonano innowacyjne urządzenie HP-HT-SPS do spiekania w warunkach



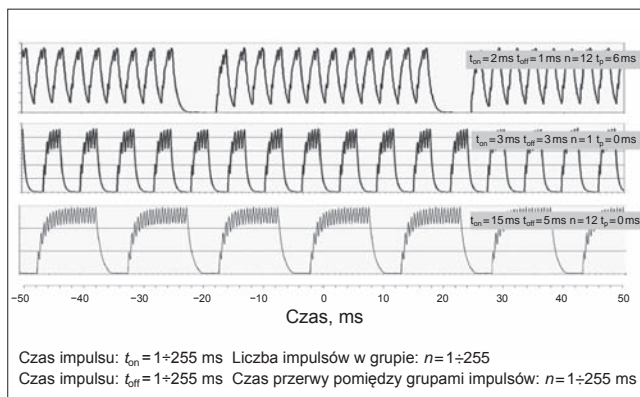
Rys. 1. Prasa hydrauliczna wyposażona w: a) toroidalną komorę Bridgmana, b) komputerowy system sterowania (urządzenie przed modernizacją)



Rys. 2. Komora Bridgmana oraz mechanizm nagrzewania wsadu. Próbka w kapsule poddana działaniu siły  $F$  – złożenie: 1 – wsad ceramiczny, elementy grafitowe, kapsuła z proszkiem, 2 – kowadła węglowe w pierścieniach stalowych; 3 – układ nagrzewania

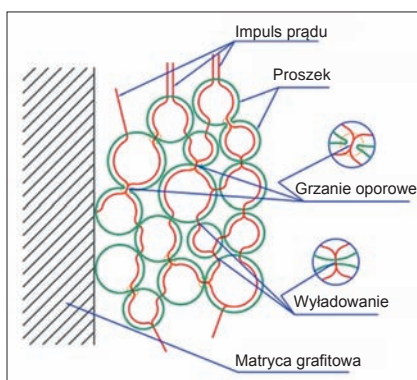
ultrawysokiego ciśnienia, z zastosowaniem nagrzewania zarówno konwencjonalnego prądem przemiennym 50 Hz, jak i prądem impulsowym o wysokiej częstotliwości. Urządzenie do spiekania metodą HP-HT (rys. 1) składa się z prasy hydraulicznej o dużym nacisku (umożliwiającej uzyskanie ciśnienia do ok. 8 GPa), wyposażonej w toroidalną komorę Bridgmana (rys. 2), systemu oporowego nagrzewania wsadu oraz komputerowego systemu sterowania. W aparaturze tej, w wyniku odkształcania plastycznego specjalnej kapsuły (*gasket*), uzyskuje się stan naprężeń bliski izostatycznemu ściskaniu materiału. Spiekanie materiałów prowadzi się pod wysokim ciśnieniem (do 8 GPa) i w wysokiej temperaturze (do 2400 °C) przez krótki czas – zazwyczaj kilkadziesiąt sekund. W przypadku metody HP-HT nagrzewanie wsadu następuje w wyniku przepływu prądu przemiennego 50 Hz i nagrzewania elementów grafitowych (rys. 2). Materiały otrzymane metodą HP-HT charakteryzują się wysokim stopniem zagęszczenia (do ok. 99,9%), izotropią właściwości oraz niekiedy zupełnie innym składem fazowym, niż gdyby ten sam materiał był spiekany konwencjonalnie.

Różnica pomiędzy spiekaniem konwencjonalnym a SPS polega na tym, że o ile w innych technikach wykorzystuje się prąd przemienny, to w metodzie SPS stosuje się periodycznie powtarzane impulsy prądu stałego, trwające od kilku do kilkuset milisekund, o natężeniu dochodzącym do kilku tysięcy amperów (rys. 3). Główną korzyścią spiekania impulsami prądu stałego (dzięki znacznie większej energii niż w innych metodach) jest bardzo krótki czas procesu. Przepływ prądu impulsowego powoduje



Rys. 3. Nagrzewanie impulsowe w metodzie SPS

wyładowania elektryczne pomiędzy cząstkami proszku, wzrost temperatury w mikroobszarach, nadtopienie materiału i powstawanie szyjek. Na dalszym etapie proces spiekania realizowany jest w wyniku nagrzewania oporowego (przepływu prądu przez przewodnik o niewielkim przekroju). W miejscu tworzenia się szyjek występuje znacznie wyższa temperatura niż we wnętrzu cząstek. Wyładowania elektryczne wpływają na oczyszczenie powierzchni spiekanych cząstek, często poprzez zjawisko odparowania w wysokich temperaturach, powstających w punktach styku cząstek. SPS to bardzo przydatna technika, nie tylko do zagęszczania materiałów ceramicznych, lecz także do syntezy wielu rodzajów materiałów. Mechanizm nagrzewania w wyniku przepływu prądu impulsowego przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Mechanizm spiekania metodą SPS

Zjawiska zachodzące w trakcie procesu HP-HT-SPS różnią się od zjawisk zachodzących podczas klasycznego procesu HP-HT, co może prowadzić do powstawania nowych rodzajów faz. Badania z wykorzystaniem nowego procesu spiekania rozpoczynają nowy rozdział w dziedzinie inżynierii materiałowej.

Parametry aparatury wysokociśnieniowej HP-HT-SPS wyposażonej w system nagrzewania prądem impulsowym:

- maksymalny nacisk prasy:  $2,5 \times 10^7$  N,
- zakres ciśnienia:  $\sim 4\text{--}8$  GPa,
- zakres temperatury spiekania:  $20\text{--}2400$  °C,
- metoda nagrzewania: prąd zmienny 50 Hz, prąd impulsowy,
- możliwość nastaw długości trwania prądu impulsowego oraz przerw pomiędzy poszczególnymi impulsami w zakresie  $1\text{--}500$  ms,
- maksymalna prędkość nagrzewania:  $\sim 100$  °C/s,



Rys. 5. Urządzenie HP-HT-SPS (a) wraz z systemem nagrzewania prądem zmiennym lub impulsowym oraz układem regulacji ciśnienia prasowania (b)

- wymiary próbki (po spiekaniu):  $\sim \varnothing 14$  mm  $\times$  4 mm,
- długość typowego procesu:  $30\text{--}120$  s.

Potencjalne zastosowania aparatury wysokociśnieniowej HP-HT-SPS:

- spiekanie materiałów supertwardych na bazie polikrystalicznego diamentu (PCD),
- spiekanie materiałów na bazie polikrystalicznego regularnego azotku boru (PcBN),
- spiekanie nanoproszków, kompozytów ceramicznych, materiałów wysokotopliwych,
- synteza nowych materiałów, faz metastabilnych itp.

### Doposażenie dyfraktometru Empyrean

Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania zakupił – w ramach dotacji inwestycyjnej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – dyfraktometr rentgenowski Empyrean firmy PANalytical. Aparatura umożliwia identyfikację fazową materiałów (w oparciu o corocznie aktualizowaną bazę PDF-4+), ilościową analizę fazową metodą Rietvelda (w tym oznaczanie udziału składnika amorficznego) oraz precyzyjny pomiar stałej sieciowej. Dyfraktometr jest wyposażony m.in. w komplet lamp rentgenowskich (Co, Cu, Cr, Fe), dwa detektory (wysoko wydajny detektor półprzewodnikowy Pixel i detektor proporcjonalny) oraz urządzenie do analizy składu fazowego w temperaturze  $20\text{--}1600$  °C w atmosferze ochronnej ( $N_2$ , Ar), w atmosferze utleniającej oraz próżni o wartości  $5 \times 10^{-5}$  mbar. Dyfraktometr nadaje się do badania zmian fazowych materiałów metalicznych lub ceramicznych o osnowie z  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  oraz materiałów, których temperatura spiekania jest niższa od  $1600$  °C. Do badania zmian fazowych materiałów o osnowie z azotków (np.  $Si_3N_4$ ), węglików lub borków potrzebna jest aparatura o maksymalnej temperaturze pracy wynoszącej  $2000$  °C.

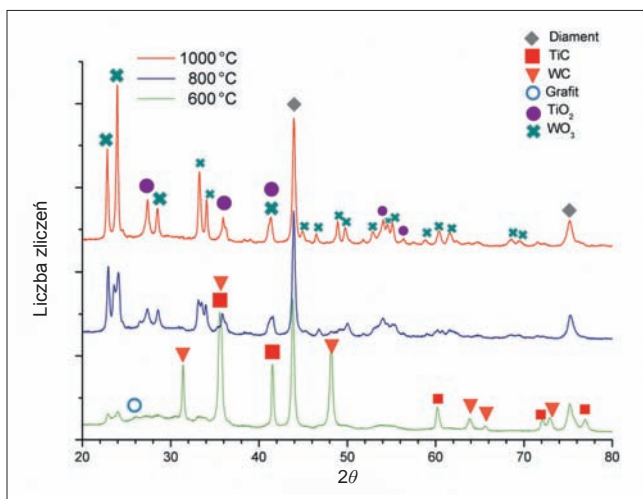
■ **Kamera HTK 2000N do badań dyfrakcyjnych.** Kamera HTK 2000N służy do badań dyfrakcyjnych w zakresie wysokiej temperatury. Posiada element grzejny wykonany z wolframu i umożliwia prowadzenie badań w warunkach próżni, w temperaturze do  $2000$  °C. Konstrukcja kamery zapewnia minimalny gradient temperatury oraz stabilność położenia próbki. Pomiar temperatury realizowany jest przez termoelement zespolony punktowo z paskiem grzejnym. Próbkę nakłada się bezpośrednio na taśmę grzejną, a specjalny układ zapewnia kompensację taśmy w trakcie nagrzewania. Kamera pozwala na identyfikację faz w zależności od temperatury, a także



Rys. 6. Kamera HTK 2000N do analizy dyfrakcyjnej materiałów podczas nagrzewania i wygrzewania w wysokiej temperaturze (maks.  $2000$  °C)

na analizę procesu rekrytalizacji i wzrostu krystalitów, określenie parametrów krystalograficznych materiałów podczas ekspozycji w wysokiej temperaturze i wyznaczenie współczynników rozszerzalności cieplnej materiałów. Na rys. 6 przedstawiono kamerę HTK 2000N zainstalowaną na dyfraktometrze Empyrean.

Wykorzystanie kamery HTK 2000N zaprezentowano na przykładzie materiału zawierającego diament oraz fazę węglkową TiC. Mieszanekę przygotowano z zastosowaniem wysoko energetycznego młynka Pulversitte 6 w naczyniu oraz młynków wykonanych z węgla wolframu. Materiał po suszeniu zaformowano w specjalnych kapsułach i spiekano w wysoko ciśnieniowej prasie HP-HT (temperatura spiekania 2000 °C, ciśnienie prasowania 8 GPa). Materiał ten przeznaczony jest na ostrza narzędzi skrawających, dlatego duże znaczenie ma określenie temperatury, przy której może wystąpić proces grafityzacji i obniżenie twardości. W warunkach niskiego ciśnienia (np. atmosferycznego) diament jest fazą metastabilną, a podwyższenie temperatury powoduje przemianę fazową diament–grafit. Na rys. 7 przedstawiono wyniki analizy fazowej materiału zawierającego diament oraz fazę węglkową, przeprowadzonej w temperaturze 600, 800 i 1000 °C.



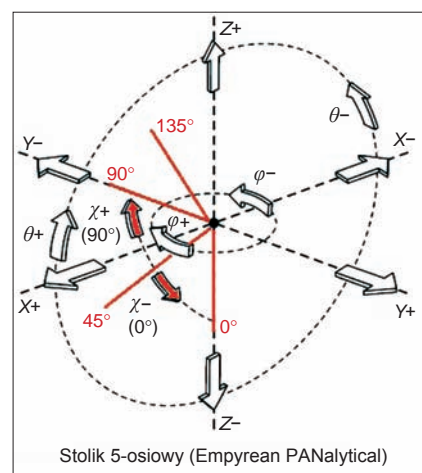
Rys. 7. Analiza składu fazowego materiału o osnowie z diamentu z dodatkiem fazy węglkowej TiC w temperaturze 600, 800 i 1000 °C

■ **Stolik 5-osiowy (Phi-Chi-X,Y,Z).** Stolik 5-osiowy (rys. 8) przeznaczony jest do badań naprężeń wewnętrznych w materiale z zastosowaniem dyfrakcji promieni rentgenowskich. Ruch stolika realizowany jest w pięciu kierunkach (rys. 9):  $\varphi$ ,  $\chi$ , X, Y, Z. Dostępne zakresy po-



Rys. 8. Stolik 5-osiowy (Phi-Chi-X,Y,Z) do badań naprężeń wewnętrznych materiałów

miarowe i minimalny krok to odpowiednio:  $\varphi = (2 \times 360^\circ)$ ,  $0,01^\circ$ ;  $\chi = (-3^\circ \text{ do } 93^\circ)$ ,  $0,01^\circ$ ;  $z = 54 \text{ mm}$ ,  $0,1 \text{ mm}$ ;  $y = 54 \text{ mm}$ ,  $0,1 \text{ mm}$ ;  $z = 12 \text{ mm}$ ,  $1 \text{ mm}$ . Konstrukcja stolika pozwala na pomiary standardowe, o wysokiej rozdzielczości, reflektometryczne, w geometrii Bragga-Brentano, GIXD (*Grazing Incident X-ray Diffraction* – stały kąt padania SKP). Stolik służy do pomiarów naprężeń własnych, tekstury cienkich warstw oraz próbek proszkowych i litych – zarówno płaskich, jak i o nieregularnych kształtach. Badane próbki mogą mieć maksymalne rozmiary: średnicę  $\varnothing 80 \text{ mm}$ , wysokość 16 mm i masę 500 g.



Rys. 9. Stolik 5-osiowy (Phi-Chi-X,Y,Z), możliwe kierunki przesunięcia oraz osie obrotu

Podstawową zasadą metod dyfrakcyjnych jest pomiar sprężystych odkształceń sieci krystalicznej na podstawie precyzyjnie zmierzonych odległości między wybranymi płaszczyznami krystalograficznymi  $\{hkl\}$ . To odkształcenie mierzone jest w kierunkach określonych orientacją wektorów dyfrakcji za pomocą kątów  $\varphi$  i  $\psi$ . Płaski stan naprężeń jest opisywany następującym równaniem:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_\varphi \sin^2 \psi + S_1 (\sigma_1 + \sigma_2) = (d_\psi - d_0) / d_0, \quad (1)$$

gdzie:  $d_\psi$ ,  $d_0$  – odległości płaszczyzn krystalograficznych  $\{hkl\}$ ;  $\varepsilon_{\varphi,\psi}$  – odkształcenie w kierunku osi w płaszczyźnie kąta  $\psi$ ;  $S_1$ ,  $S_2$  – dyfrakcyjne stałe sprężystości;  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  – naprężenie w kierunkach głównych.

Metoda stałego kąta padania jest przydatna do badania materiałów o dużym gradiencie naprężeń własnych. Za jej pomocą można dokonać nieniszczącej analizy naprężeń w różnych częściach (warstwach) próbki. Jest to możliwe, ponieważ głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego jest prawie stała w szerokim zakresie kąta  $2\theta$ . Naprężenia te mogą być wyznaczane na bardzo małych głębokościach – rzędu kilku mikrometrów. Analizę naprężeń własnych na przykładzie stali AISI 9310 przedstawiono w dalszej części artykułu.

Pomiary dyfrakcyjne przeprowadzono dyfraktometrem rentgenowskim PANalytical Empyrean z wykorzystaniem lampy o anodzie miedzianej ( $\text{Cu}\lambda \text{ K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Analizę fazową przeprowadzono na podstawie krystalograficznej bazy danych ICDD PDF-4+ 2015. Pomiary naprężeń własnych przeprowadzono dyfraktometrem rentgenowskim PANalytical Empyrean z wykorzystaniem lampy o anodzie miedzianej ( $\text{Cu}\lambda \text{ K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) i stolika 5-osiowego. Pomiar wykonano w czterech kierunkach  $\chi$ :  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $135^\circ$ . Naprężenia własne w materiale określono na podstawie pomiarów uzyskanych dla odbicia  $(211)$  fazy  $\alpha\text{-Fe}$ :  $2\theta = 82,17^\circ$ ,  $d_{hkl} = 1,1721$ .

Do pomiaru i analizy naprężeń własnych wykorzystano metodę  $\sin^2\psi$ , w której naprężenia definiowane są przez równania:

$$\begin{aligned}\sigma &= E \varepsilon \\ \varepsilon_1 &= 1/E (\sigma_1 - \sigma_2 \nu) \\ \varepsilon_2 &= 1/E (\sigma_2 - \sigma_1 \nu)\end{aligned}\quad (2)$$

gdzie:  $\sigma$  – naprężenia własne,  $\varepsilon$  – zniekształcenia sieciowe,  $E$  – moduł Younga,  $\nu$  – liczba Poissona.

Do obliczeń użyto wartości modułu Younga i liczby Poissona dla głównej fazy – Fe, dla odbicia (211). Przyjęto dla tej stali wartość modułu Younga wynoszącą 211 GPa oraz liczbę Poissona 0,2882.

Dyfrakcja w geometrii stałego kąta padania (SKP) charakteryzuje się odpowiednimi nachyleniami wektorów dyfrakcji wobec powierzchni (o kąty  $\psi$  i  $\varphi$ ), zgodnie ze wzorem:

$$\psi = \theta - \alpha \quad (3)$$

gdzie:  $\alpha$  – stały kąt padania,  $\theta$  – kąt dyfrakcji.

W tablicy przedstawiono wyniki analizy naprężeń własnych w materiale z zastosowaniem trzech stałych kątów padania: 3°, 15°, 30°.

**TABLICA. Wyniki pomiarów makroskopowych naprężeń własnych w stali AISI 9310**

Stały kąt padania $\alpha$	Głębokość wnikaania $\mu\text{m}$	Naprężenie $\sigma$ MPa
3	0,5	-793
15	2,4	-555
30	3,9	-197

### Dylatometr DIL 402E

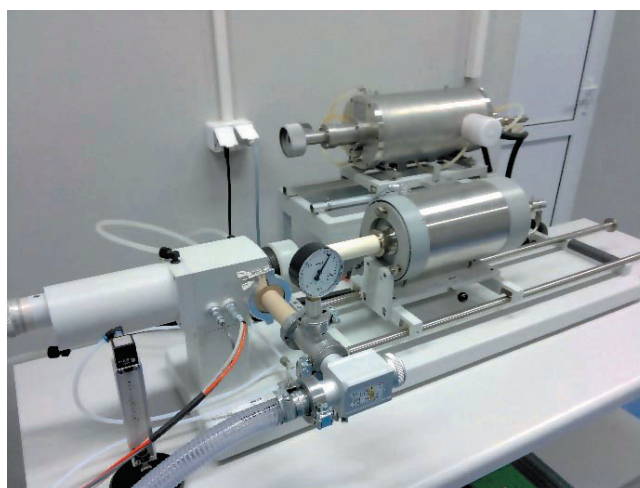
Zakupiony w ramach projektu dylatometr umożliwia badanie szerokiej gamy materiałów niezależnie od ich postaci, tj. materiałów litych, spieczonych, proszkowych, a także folii, past oraz materiałów w fazie ciekłej. Badania dylatometryczne polegają na pomiarze zmian wymiarów próbki w funkcji temperatury lub czasu. Aparatura jest wyposażona w głowicę do pomiaru wydłużenia oraz system do stabilizacji jej temperatury, co jest bardzo ważne w tego typu badaniach. Głowica umożliwia także precyzyjną regulację siły nacisku stempla pomiarowego na badaną próbkę.

Dylatometr ma dwa piece, różniące się zakresem temperatury oraz możliwością zastosowania atmosfery ochronnej. Pierwszy pozwala na prowadzenie badań w temperaturze do 1600 °C, w atmosferze azotu lub argonu, w warunkach próżni lub w atmosferze utleniającej. Pomiar temperatury realizowany jest za pomocą termoelementu. Drugi umożliwia nagrzewanie materiałów do temperatury 2800 °C, jednak w przypadku tego pieca wymagane jest zastosowanie atmosfery ochronnej helu, a pomiar temperatury realizowany jest termoelementem lub pirometrem.

Należy zaznaczyć, że proces nagrzewania i wygrzewania badanych materiałów może być kontrolowany zarówno z termoelementu zlokalizowanego w sąsiedztwie próbki, jak i z komory pieca grzewczego. Etap nagrzewania może być realizowany z prędkością nagrzewania w zakresie 0,01÷50 °C/min. Konstrukcja komory pomiarowej dylatomtru jest odpowiednia do prowadzenia badań na



Rys. 10. Dylatometr DIL 402E, system nagrzewania, pomiarowy oraz do stabilizacji temperatury

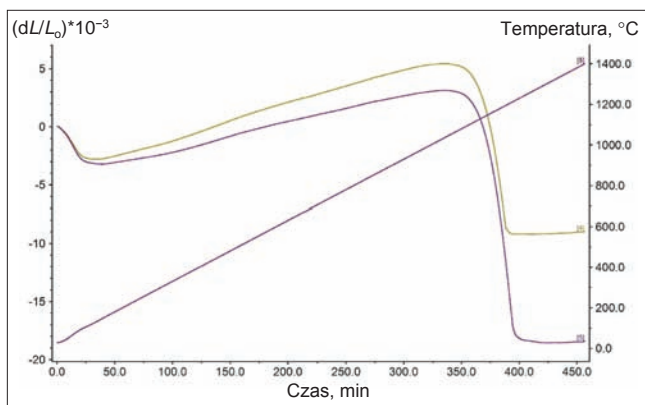


Rys. 11. Dylatometr DIL 402E, głowica pomiarowa, przyłącze gazów ochronnych i pompy próżniowej, piec do temperatury 1600 °C oraz piec do temperatury 2800 °C

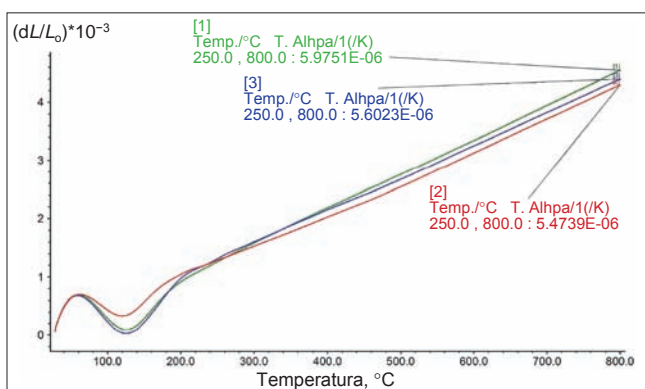
próbkach o maksymalnej średnicy  $\varnothing 12$  mm i długości do 50 mm. Zarejestrowane krzywe wydłużenia w funkcji temperatury pozwalają na optymalizację procesu konsolidacji materiałów proszkowych i określenie: temperatury spiekania szerokiej gamy materiałów, temperatury mięknięcia szkielek oraz współczynników rozszerzalności liniowej. Dodatkowo termoelementy zainstalowane w komorze pomiarowej pieca dostarczają ponadto informacji o zachodzących w próbce procesach endo- i egzotermicznych oraz umożliwiają wykreślenie krzywych c-DTA.

Na rys. 10 przedstawiono dylatometr DIL 402E wraz z aparaturą kontrolno-pomiarową do stabilizacji temperatury głowicy i pompą próżniową. Piece do przeprowadzenia prób w temperaturze 1600 °C lub 2800 °C przedstawiono na rys. 11.

Na przykładzie materiałów ceramicznych o osnowie z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z dodatkiem wysokotopliwej fazy metalicznej przedstawiono krzywe rozszerzalności liniowej w zależności od zmiany temperatury. Badano materiał proszkowy po prasowaniu jednoosiowym oraz dogęszczaniu izostaticznym. Materiał nagrzewano do temperatury 1400 °C z prędkością 3 °C/min. Z analizy krzywych wynika (rys. 12), że początek procesu spiekania następuje w temperaturze 1000 °C. Za temperaturę końca procesu zagęszczania próbek proszkowych o osnowie z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z dodatkiem fazy metalicznej można przyjąć 1200 °C. Kąty nachylenia krzywych do temperatury 1000 °C wskazują na różne



Rys. 12. Zmiany wydłużenia ( $dL/L_0$ ) próbek proszkowych o osnowie z  $Al_2O_3$  z dodatkiem wysokotopliwej fazy metalicznej w zależności od temperatury



Rys. 13. Wyznaczanie współczynnika rozszerzalności liniowej materiału o osnowie z fazy azotkowej AlN z dodatkiem węgliku krzemu SiC

współczynniki rozszerzalności liniowej badanych materiałów, co jest wynikiem zawartości w nich fazy metalicznej.

Na rys. 13 pokazano krzywe zmiany wydłużenia w funkcji temperatury oraz wartości współczynników rozszerzalności liniowej materiałów o osnowie z fazy azotkowej AlN z dodatkiem fazy węglkowej SiC.

### Komora rękawicowa do przechowywania materiałów w atmosferze ochronnej

Komora rękawicowa GS MEGA 2 E-Line została zakupiona w celu przechowywania materiałów w atmosferze ochronnej. W komorze trzymane są proszki metali wysokotopliwych, prekursorzy spiekania reakcyjnego oraz materiały ceramiczne, m.in. węgliki, azotki i borki. Ograniczenie adsorpcji tlenu i powstawania tlenków na powierzchni proszku ma istotne znaczenie i korzystnie wpływa na dalszy proces konsolidacji materiałów, w tym spiekania reakcyjnego.

Aparatura GS MEGA 2 E-Line jest wyposażona w system oczyszczania gazów, który umożliwia wytworzenie i utrzymywanie atmosfery ochronnej o stężeniu wody i tlenu poniżej 1 ppm. Komora ma dwie śluzy. Pierwsza – o średnicy  $\varnothing 400$  mm i długości 600 mm – posiada moduł do kontrolowanego nagrzewania do temperatury  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , w warunkach próżni lub w atmosferze ochronnej. Druga śluza służy do załadunku mniejszych partii materiału lub pojemników o małej objętości; jej średnica wynosi  $\varnothing 150$  mm, a długość – 200 mm. Komora jest wyposażona w dwa porty rękawicowe o średnicy  $\varnothing 220$  mm, dwustopniową pompę próżniową o wydajności  $18\text{ m}^3/\text{h}$  oraz system dozowania i utrzymywania



Rys. 14. Komora rękawicowa GS MEGA 2 E-Line do przechowywania materiałów i przygotowywania mieszanek proszkowych w atmosferze ochronnej



Rys. 15. Śluza załadunkowa oraz płyta grzewcza komory GS MEGA 2 E-Line

ciśnienia, cyrkulacji gazu w komorze i śluzie, a także regenerowania atmosfery. System zapewnia możliwość pomiaru pozostałości tlenu w zakresie  $0\div 1000$  ppm oraz pomiaru wilgoci w zakresie  $0,01\div 13\,000$  ppm. Szczelność komory jest zgodna z normami DIN 25412 i ISO 10648-2, i mieści się w klasie 1. Komorę z systemem sterowania i port rękawicowy przedstawiono na rys. 14, a śluza załadunkowa oraz platformę z płytą grzewczą – na rys. 15.

### Homogenizer do ujednorodniania mieszanek z faz stałych, past oraz zawiesin

W ramach doposażenia laboratoriów realizujących projekt SINTERCER przygotowano stanowisko do sporządzania mieszanek i zakupiono homogenizer Speed-Mixer DAC 400.1 FVZ do ujednorodniania mieszanek z faz stałych, past i zawiesin. Urządzenie umożliwia ujednorodnianie mieszanki o wadze do 300 g w jednym pojemniku, z prędkością obrotową w zakresie  $800\div 2750$  obr/min. Czas trwania procesu homogenizacji z zastosowaniem tego typu aparatury mieści się w zakresie od 5 s

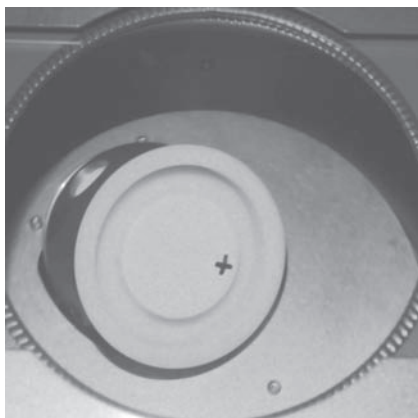
do 10 min i nie jest wymagane stosowanie dodatkowych elementów mieszających. Ma to szczególne znaczenie w przypadku przygotowywania mieszanek z dodatkiem materiałów supertwardych, w tym diamentu i regularnego azotku boru. Dotychczas mieszanki te wykazywały obecność zanieczyszczeń w postaci materiałów pochodzących z naczynia mielącego i młyników. Dużą zaletą jest także możliwość przygotowywania mieszanek bez konieczności sporządzania zawiesin proszkowych, dzięki czemu można wyeliminować kolejne etapy, takie jak suszenie czy granulowanie.

Ujednorodnianie mieszanek w homogenizerze SpeedMixer DAC 400.1 FVZ (rys. 16) odbywa się w wyniku ruchu obrotowego rotora i dodatkowego ruchu obrotowego pojemnika z mieszanką w uchwycie na rotorze. Rotor oraz uchwyt wraz z redukcją i pojemnikiem przedstawiono na rys. 17.

Specjalne adaptory, dostarczane wraz z urządzeniem, umożliwiają ujednorodnianie mieszanek o różnej masie. Jest to przydatne zwłaszcza w przypadku badań nad nowymi materiałami. Ograniczenie liczby operacji i elementów stosowanych w procesie mieszania ma duże znaczenie podczas przygotowywania mieszanek do celów badawczych i jest uzasadnione ekonomicznie. Zaletą urządzenia jest także to, że homogenizacja odbywa się w jednorazowych naczyniach, bez elementów mieszających, dzięki czemu mieszanki nie są zanieczyszczone w tym procesie. Należy dodać, że koszty naczynek do ujednorodniania są wielokrotnie niższe w porównaniu z naczyniami ceramicznymi stosowanymi w procesach homogenizacji i mielenia.

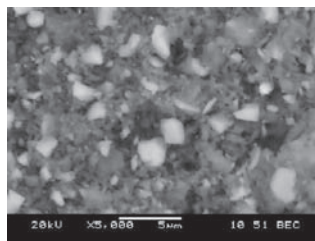


Rys. 16. Homogenizer SpeedMixer DAC 400.1 FVZ do ujednorodniania mieszanek z faz stałych, past oraz zawiesin

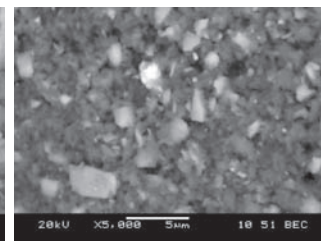


Rys. 17. Komora homogenizera, widoczne: rotor, redukcja oraz naczynie z materiałem

a) Pulversitte 6

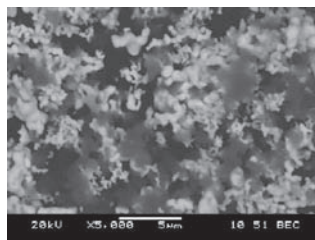


b) SpeedMixer DAC 400.1 FVZ

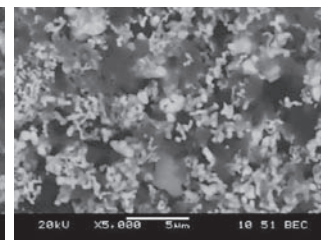


Rys. 18. Zdjęcia mieszanek o osnowie z  $Al_2O_3$  z dodatkiem fazy węgliko-azotkowej  $Ti(C,N)$  po mieleniu i ujednorodnieniu z zastosowaniem: a) młynka Pulversitte 6, b) homogenizera SpeedMixer DAC 400.1 FVZ

a) Pulversitte 6



b) SpeedMixer DAC 400.1 FVZ



Rys. 19. Zdjęcia mieszanek prekursorów spiekania reakcyjnego (Ta+B) po mieleniu i ujednorodnieniu z zastosowaniem a) młynka Pulversitte 6, b) homogenizera SpeedMixer DAC 400.1 FVZ

Na rys. 18 zestawiono wyniki mielenia i ujednorodniania materiałów proszkowych o osnowie z  $Al_2O_3$  z dodatkiem fazy węgliko-azotkowej  $Ti(C,N)$  z zastosowaniem młynka Pulversitte 6 oraz homogenizera SpeedMixer DAC 400.1 FVZ. W młynku wysokoenergetycznym mieszanki mielono i ujednorodniano w naczyniu wykonanym z  $Al_2O_3$ , młynnikami z tego samego materiału. Proces przeprowadzono po wcześniejszym przygotowaniu zawiesiny proszków  $Al_2O_3$ ,  $TiC$  i  $TiN$  w izopropanolu. Zastosowano prędkość obrotową 200 obr/min, a efektywny czas mielenia wyniósł 2 h. Proces ujednorodniania w urządzeniu DAC 400.1 FVZ przeprowadzono na proszkach suchych, bez izopropanolu oraz bez dodatkowych młynników. Przyjęto prędkość obrotową w zakresie 800÷1500 obr/min, a efektywny czas trwania procesu wyniósł 90 s.

Na rys. 19 zestawiono wyniki mielenia i ujednorodniania prekursorów Ta i B, przeznaczonych do spiekania reakcyjnego w aparaturze SPS. Materiały do spiekania przygotowywano w młynku Pulversitte 6 oraz homogenizerze SpeedMixer DAC 400.1 FVZ. Parametry procesów były zbliżone do tych, które zastosowano w przypadku mieszanek  $Al_2O_3+Ti(C,N)$ . Do mielenia i ujednorodniania mieszanki Ta+B użyto naczyń i młynników z azotku krzemu  $Si_3N_4$ . Materiały po procesach ujednorodniania w młynku Pulversitte 6 i homogenizerze SpeedMixer DAC 400.1 FVZ poddano badaniom mikroskopowym. Obserwacje przeprowadzono na skaningowym mikroskopie elektronowym JEOL JSM LV.

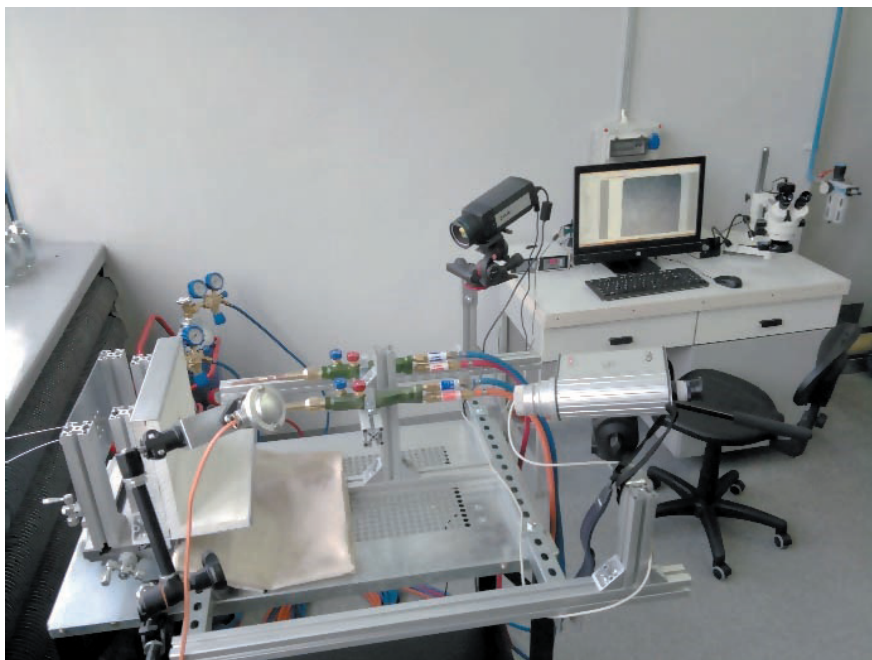
### Stanowisko badawcze „Oxyacetylene Torch Test Rig” do wyznaczania odporności materiałów na działanie wysokiej temperatury

Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania od kilku lat w ramach działalności statutowej prowadzi badania nad materiałami UHTC (*ultra-high temperature composite*). Do kompozytów UHTC zalicza się materiały o osnowie z wysokotopliwych borków, węglików i azotków wytwarzanych w procesach spiekania

swobodnego, SPS, HP-HT lub spiekania reakcyjnego. Początkowo prace prowadzone w instytucie koncentrowały się na konsolidacji tych materiałów i wyznaczaniu ich podstawowych właściwości, takich jak gęstość, twardość Vickersa, moduł Younga, odporność na pękanie, oraz analizie ich składu chemicznego i fazowego. W celu pełnej charakterystyki tych materiałów w wysokiej temperaturze (powyżej 2000 °C) konieczne było wykonanie stanowiska badawczego wyposażonego w odpowiednie palniki oraz tor pomiarowy.

Stanowisko powstało w ramach projektu SINTERCER, a w jego skład wchodzi: zestaw acetylenowo-tlenowy, zestaw propan-tlenowy (butle, reduktory, przewody gazowe) oraz komplety palników umożliwiających dostosowanie wielkości płomienia do wielkości próbki. Maksymalna temperatura możliwa do osiągnięcia w trakcie testów przy tego typu palnikach wynosi 3000 °C. Próbka jest mocowana w specjalnym uchwycie umieszczonym na stole krzyżowym, umożliwiającym przesuw w płaszczyźnie XY. Temperaturę mierzono pirometrem o zakresie pomiarowym 600÷2500 °C oraz termoelementami K, N i R, których dopuszczalna temperatura pracy wynosi odpowiednio 1100, 1250 i 1600 °C. Z myślą o określeniu gradientu temperatury na powierzchni próbki w trakcie procesu nagrzewania i wygrzewania stanowisko można dodatkowo wyposażać w kamerę termowizyjną o zakresie pomiarowym 20÷2000 °C.

Stanowisko badawcze z kamerą termowizyjną, pirometrem oraz zestawem termoelementów przedstawiono na rys. 20.



Rys. 20. Stanowisko badawcze do określania odporności materiałów UHTC na działanie wysokiej temperatury

## PODZIĘKOWANIA

Aparatura badawcza została zakupiona w ramach projektu SINTERCER – project no. 316232, “Development of a SINTERing CEntRe and know-how exchange for non-equilibrium sintering methods of advanced ceramic composite materials, REGPOT-2012-2013-1 EU FP7 Research Potential”.