

65 LAT
INSTYTUTU METALURGII
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
im. ALEKSANDRA KRUPKOWSKIEGO
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

1952 – 2017





Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk. Strona wschodnia i południowa

30-059 KRAKÓW, ul. Reymonta 25, tel. +48 122952801, fax +48 122952804,
e-mail: office@imim.pl, http://www.imim.pl

65 LAT
INSTYTUTU METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
im. ALEKSANDRA KRUPKOWSKIEGO
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
1952 -2017

Opracowanie i redakcja
Władysław Gąsior

Autorzy artykułów

Ewa Bełtowska-Lehman, Magdalena Bieda, Piotr Czaja Tomasz Czeppe, Adam Dębski, Kazimierz Drabczyk, Jan Dutkiewicz, Marek Faryna, Władysław Gąsior, Grzegorz Garzeł, Anna Góral, Jan Guspiel, Anna Jarzębska, Jakub Kawalko, Honorata Kazimierczak, Paweł Koprowski, Marek Kopyto, Aanna Korneva, Marcin Kot, Izabela Kwiecień, Grażyna Kulesza-Matlak, Juergen Markus Lackner, Marek Lipiński, Lidia Lityńska–Dobrzyńska, Łukasz Maj, Bogusław Major, Łukasz Major, Roman Major, Magdalena Miszczyk, Jerzy Morgiel, Adam Morawiec, Piotr Ozga, Wacław Pachla, Piotr Panek, Henryk Paul, Małgorzata Pomorska, Jagoda Poplewska, Łukasz Rogal, Marek Sanak, Katarzyna Stan-Głowińska, Zbigniew Starowicz, Anna Sypień, Maciej Szlezynger, Krzysztof Sztwiertnia, Sylwia Terlicka, Anna Wierzbicka-Miernik, Piotr Wilczek, Joanna Wojewoda-Budka, Daniel Wojtas, Paweł Zięba.

Współuczestniczyły w przygotowaniu materiałów części I

Aldona Wrona oraz Joanna Filipek

Współpracującym osobom składamy serdeczne podziękowania

Copyright by Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej
im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, Kraków 2017

ISBN: 978-83-60768-41-9

Opracowanie wydawnicze:
K&K reklama poligrafia Kraków

Druk i oprawa
K&K reklama poligrafia
30-418 Kraków, ul. Miierzeja Wiślana 6

SPIS TREŚCI

CZĘŚĆ I,

W KTÓREJ PREZENTOWANY JEST INSTYTUT W LATACH 2013-2017, Z KRÓTKĄ NOTĄ HISTORYCZNO-INFORMACYJNĄ.

W nawiązaniu do poprzedniej rocznicy 9

Krótkie wspomnienie historyczne 10

Tematyka badawcza 12

Projekty badawcze i aktywność naukowa 23

Współpraca z przemysłem, patenty 29

Współpraca międzynarodowa 33

Akredytowany zespół laboratoriów badawczych (zlb) 47

Studium doktoranckie 59

Rada Naukowa IMIM PAN w kadencji 2015-2018 64

Pracownicy IMIM PAN w 2017 r 67

Odeszli od nas 69

CZĘŚĆ II,

CZYLI ARTYKUŁY PREZENTUJĄCE BADANIA PROWADZONE PRZEZ PRACOWNIKÓW INSTYTUTU.

Elektrochemiczne powłoki nanokompozytowe Ni-W/ZrO_2 o podwyższonych właściwościach funkcjonalnych, ***Ewa Bełtowska*** 77

Badania mikrostrukturalne materiałów heksagonalnych przeznaczonych do zastosowań biomedycznych, ***K. Sztwiertnia, M. Bieda, A. Jarzębska, J. Kawałko, P. Koprowski,J. Guspiel, D. Wojtas, W. Pachla*** 93

Bazy danych właściwości fizykochemicznych i termodynamicznych, ***A. Dębski, W. Gąsior*** 105

Modyfikacje podłoża miedzianego i jego metalizacji niklem jako odpowiedź na przejście na elektronikę bezołowiową, ***Joanna Wojewoda-Budka, Anna Wierzbicka-Miernik, Honorata Kazimierczak, Izabella Kwiecień, Paweł Zięba*** 121

Mechanizm formowania się ziaren o orientacji {100}<001> w procesie rekrystalizacji aluminium i jego stopów, ***Henryk Paul, Magdalena M. Miszczyk, Jagoda Poplewska*** 137

Elektrolityczne otrzymywanie warstw lutowniczych na bazie stopów Sn-Zn. Kąpiele elektrolityczne do otrzymywania warstw lutowniczych Sn-Zn-Bi, ***Piotr Ozga*** 155

Rozwój spektroskopowych i dyfrakcyjnych metod analitycznych w skaningowej mikroskopii elektronowej, ***Marek Faryna*** 171

Mikrostrukturalna analiza ex-situ oraz in-situ biomimetycznych, wielowarstwowych powłok biotribologicznych, przy wykorzystaniu technik SEM / TEM. Przegląd dotychczasowych badań własnych, ***Ł. Major, J.M. Lackner, M. Kot, B. Major*** 189

Rozwój metod inżynierii materiałowej dedykowanych dla kardiochirurgii regeneracyjnej, ***R Major, J M Lackner, M Sanak, P. Wilczek, B Major*** 209

Przemiany fazowe w stopach na bazie miedzi wymuszone przez intensywne odkształcenie plastyczne, ***A. Korneva, P. Zięba*** 233

Materiały i technologie dla fotowoltaiki, ***M. Lipiński, G. Kulesza-Matlak, K. Drabczyk, P. Panek, Z. Starowicz, K. Gawlińska, P. Zięba*** 247

Wpływ dodatków stopowych i szybkości chłodzenia na tworzenie się fazy kwazikrystalicznej w stopach Al-Mn, ***K. Stan-Głowińska, Ł. Rogal, L. Lityńska-Dobrzyńska*** 269

Obserwacje *in-situ* ewolucji mikrostruktury i przemian fazowych w czasie grzania próbek w TEM, ***J. Morgiel, Ł. Maj, P. Czaja, Ł. Rogal, M. Pomorska, M. Szlezynger.*** 281

Wieloskalowa charakterystyka stref połączenia w układach warstwowych wytwarzanych metodą zgrzewania wybuchowego, ***W. Skuza, D. Fronczek, M. Miszczyk, R. Chulist, J. Wojewoda-Budka, H. Paul*** 295

Magnetyczne stopy heuslera jako materiały inteligentne dla zaawansowanych zastosowań, ***P. Czaja, R. Chulist, and W. Maziarz*** 307

Równowagi fazowe i mikrostruktura w wielofazowych stopach z układu Ni-Sn-V, wytworzonych metodami lewitacji cclm i szybkiej krystalizacji melt suction casting, ***T. Czeppe, A. Sypień, L. Lityńska –Dobrzyńska, A. Wierzbicka-Miernik, G. Garzeł, A. Góral, M. Kopyto***. 315

Badania termodynamiczne stopów z litem jako materiałów do magazynowania energii, ***A. Dębski, S. Terlicka, W. Gąsior*** 335

CZĘŚĆ I,

W KTÓREJ PREZENTOWANY JEST INSTYTUT W LATACH 2013-2017, Z KRÓTKĄ NOTĄ HISTORYCZNO-INFORMACYJNĄ.

W NAWIĄZANIU DO POPRZEDNIEJ ROCZNICY

Czas szybko mija i nie wiedzieć kiedy przeleciało już pięć lat od uroczystych obchodów 60-tej rocznicy Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk (IMIM PAN), kiedy to mogli się spotkać emerytowani i aktualni pracownicy z przyjaciółmi z wielu instytutów i uczelni w Polsce oraz współpracujących z Instytutem firm, tych które wierzą w korzyści z badań naukowych i tych, które dostarczają nowoczesną aparaturę badawczą.

Wydana w roku 2012 monografia z okazji 60-lecia Instytutu prezentuje w zasadzie większość informacji na temat działalności Instytutu z bogatą stroną historyczną tego okresu pokazując również poza zawodowe zainteresowania kadry naukowej i technicznej z bogatą ilustracją fotograficzną wielu wydarzeń naukowych i innych.

Prezentując Instytutu w ostatnich pięciu latach trudno nie nawiązać do wcześniejszej monografii, która jest rodzajem pierwszej Księgi Jubileuszowej (wcześniej podobnych monografii nie było) i odciąć się od przyjętego w niej schematu prezentacji działalności Instytutu w latach 2013-2017. Równocześnie, nie należy powtarzać tego co wcześniej zostało napisane a jeśli już, to w niewielkim niezbędnym wymiarze.

Przechodząc do meritum, można powiedzieć, że jak w każdym kilkuletnim okresie czasu, pewne zmiany nastąpiły w Instytucie. Kilku młodych wypromowanych w Instytucie doktorów zostało zatrudnionych, przybył Instytutowi nowy członek Polskiej Akademii Nauk ale również, co należy stwierdzić z przykrością, niektórzy nasi koledzy pracujący i emerytowani, odeszli. Dobra kondycja finansowa Instytutu pozwalała na prowadzenie wielu prac modernizacyjnych w tym takich jak: odnowienie elewacji budynków - pierwszy raz od kilkudziesięciu lat, zmodernizowanie i remonty laboratoriów badawczych i gabinetów pracowników, przebudowanie warsztatu mechanicznego i stworzenie nowych pomieszczeń laboratoryjnych.

Zgodnie z aktualnymi trendami światowymi modyfikowana jest sieć komputerowa dla zapewnienia szybkiego kontaktu ze światem oraz optymalnego wykorzystania niezbędnych do pracy naukowej specjalistycznych programów.

Po tym krótkim wprowadzeniu przejdźmy, zatem, do przedstawienia działalności naukowej Instytutu w latach 2013-2017 oraz innych informacji z nią związanych.

KRÓTKIE WSPOMNIENIE HISTORYCZNE

Powołanie do życia Instytutu miało miejsce w 1952 roku, jako Zakładu Metali z siedzibą w Krakowie, działającego w ramach Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Inicjatorem tego przedsięwzięcia był prof. Aleksander Krupkowski powszechnie uznawany za ojca polskiej metalurgii. Po siedemnastu latach systematycznego rozwoju, czyli w roku 1969, Zakład Metali został przekształcony w Zakład Podstaw Metalurgii. aby w roku 1977 uzyskać status Instytutu Podstaw Metalurgii. Rozwój tematyki badawczej oraz wysoka ocena prowadzonych badań przez organa nadrzędne stanowiły podstawę utworzenia w roku 1994 Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk z siedzibą w Krakowie.

Od początku działalności Instytutu, prowadzone w nim badania były skoncentrowane na charakteryzowaniu nowych materiałów metalowych pod kątem właściwości mechanicznych, strukturalnych, termodynamicznych i fizycznych. Badania statutowe o fundamentalnym znaczeniu dla rozwoju własnej kadry naukowej, współpracy z przemysłem oraz instytutami badawczymi takimi jak: Instytut Metali Nieżelaznych czy Instytut Metalurgii Żelaza, były jednym z priorytetów działalności Instytutu, podobnie jak rozwijana systematycznie współpraca zagraniczna, w ramach której corocznie przybywa z ciekawymi wykładami kilku doświadczonych naukowców z zagranicy.

W ostatnich latach tematyka badawcza prowadzona w Instytucie skupiona jest w obszarze następujących czterech podstawowych priorytetów:

1. Technologii i materiałów przyjaznych dla środowiska,
2. Materiałów amorficznych, nano- i mikrokrystalicznych,
3. Materiałów funkcjonalnych,
4. Opracowaniu narzędzi badawczych i technik diagnozowania.

Prowadzenie badań eksperymentalnych, na poziomie światowym, wymaga stosowania nowoczesnej specjalistycznej aparatury badawczej o najwyższym standardzie światowym. Stąd, nieustanne dążenie pracowników naukowych Instytutu o pozyskiwanie środków na okresowe modernizacje oraz zakupy nowoczesnej aparatury pozwalającej na prowadzenie działalności naukowej zgodnej z ogólnoświatowymi trendami, wysoką dokładnością i wiarygodnością uzyskiwanych wyników. Należy podkreślić, że wielka modernizacja infrastruktury badawczej Instytutu nastąpiła po przystąpieniu Polski do Unii Europejskiej i wykorzystaniu środków finansowych przeznaczonych na realizacje różnych programów badawczych oraz rozwój i modernizację infrastruktury. Dzięki tym środkom podniesiony został poziom badań eksperymentalnych a także poszerzono zakres badań prowadzonych w Instytucie.

Promocja Instytutu na arenie międzynarodowej, od początku jego założenia, związana jest z jednej strony z publikowaniem artykułów w czasopismach o zasięgu światowym z obszaru szeroko pojętej metalurgii a z drugiej, z prowadzeniem współpracy z instytucjami naukowymi, naukowcami z krajów europejskich i pozaeuropejskich, prezentacją badań na międzynarodowych konferencjach a w ostatnich kilkunastu latach to również otwarcie nowego rozdziału współpracy międzynarodowej czyli uczestnictwo w projektach międzynarodowych finansowanych lub współfinansowanych przez Unię Europejską i Polskę oraz niektóre kraje europejskie (Norwegia, Szwajcaria). Ponadto, Instytut działa w wielu międzynarodowych i krajowych organizacji naukowych.

Działalność dydaktyczna prowadzona przez Instytut to przede wszystkim studia doktorskie, które pozwalają na angażowanie do pracy najlepszych absolwentów przez co następuje płynna zmiana pokoleniowa kadry naukowej osobami o najlepszych predyspozycjach do pracy badawczej. W różnym okresie ostatnich kilkudziesięciu lat studia doktorskie kontynuowane są we współpracy z wyższymi uczelniami Krakowa oraz samodzielnie.

W ostatnim pięcioleciu działały w Instytucie:

- Studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z językiem angielskim jako językiem wykładowym finansowane z funduszy strukturalnych prowadzone przez Instytut
- Studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej prowadzone przez Instytut i Uniwersytet Jagielloński
- Studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej i metalurgii prowadzone wyłącznie przez Instytut.
- Międzynarodowe Studia Doktoranckie z Zakresu Nauki o Materiałach z wykładowym językiem angielskim – od 2017 roku finansowane z Funduszy Strukturalnych.

W czasie trwania studiów doktoranci mają możliwość zapoznania się z badaniami prowadzonymi w Instytucie, stwarza się możliwości starania o projekty dedykowane młodym naukowcom a także w miarę możliwości angażowani są w realizację projektów swoich promotorów.

Z bogatego doświadczenia naukowców Instytutu coraz częściej korzystają studenci krakowskich uczelni, którzy w coraz większej liczbie odbywają praktyki, w trakcie których poznają tajniki prowadzenia eksperymentów, wykonując również badania do swoich prac inżynierskich i magisterskich.

Przed pięciu laty, w 2012 roku, Instytut obchodził uroczyście 60. rocznicę powołania do życia, która odbywała się pod honorowym patronatem Prezesa Polskiej Akademii Nauk. Wzięło w niej udział ponad 250 osób, w tym pracownicy i emeryci Instytutu, zaproszeni goście urzędów państwowych, Instytutów Polskiej Akademii Nauk oraz Instytutów badawczych. Z okazji tej rocznicy Prezydent Rzeczpospolitej nadał odznaczenia państwowe dwudziestu sześciu pracownikom.

W swojej długoletniej historii zarówno Instytut jak i jego pracownicy byli wielokrotnie honorowani za osiągnięcia naukowe, patenty i wynalazki dyplomami oraz medalami przyznawanymi przez komisje konkursowe.

TEMATYKA BADAWCZA

Prowadzone przez Instytut badania w ramach działalności statutowej należą do czterech głównych szerokich priorytetowych zagadnień obejmujących obszar od materiałów ekologicznych, poprzez biomateriały i nowoczesne materiały konstrukcyjne i funkcjonalne do opracowywania unikalnych nowoczesnych metod diagnostycznych. Tematyka realizowana w latach 2012-2014 została omówiona w poprzedniej monografii rocznicowej a ta aktualna przewidziana jest na okres od 2015 do 2019 roku czyli na czas kadencji dyrektora i przez niego została zaproponowana. Aktualny plan badawczy realizowany w Instytucie przedstawiony jest w dalszej części tego rozdziału.

PRIORYTET I

Materiały i technologie przyjazne dla środowiska

Otrzymywanie i własności mikro- oraz nanozłącz lutowniczych na osnowie bezołowiowych lutowi formowanych metodą elektrolityczną z ekologicznych kąpieli kompleksowych.

Cel badań: Opracowanie podstaw teoretycznych formowania w skali mikro i nano pól lutowniczych oraz lutowi za pomocą metody elektrolitycznej. Analiza zjawisk fizykochemicznych, mikrostrukturalnych oraz teksturowych towarzyszących zmniejszaniu wymiarów pól lutowniczych, jak również formowaniu nanolutowi (nanodrutów lutowniczych). Wyjaśnienie zjawisk towarzyszących osadzaniu elektrolitycznemu warstw w skali mikro oraz nano. Zaprojektowanie kąpieli elektrolitycznych do osadzania lutowi o odpowiednich własnościach dla formowania mikro- oraz nanozłącz. Określenie właściwości wybranych warstw barierowych na formowanie związków międzymetalicznych na granicy lutowie/podłoże. Określenie odporności korozyjnej uzyskanych złącz. Przeprowadzone badania skoncentrowane będą na lutowiach cynowych oraz lutowiach na osnowie stopów Sn-Zn osadzanych elektrolitycznie z kąpieli na bazie ekologicznych składników kompleksujących.

Metody badawcze: Elektrochemiczna mikroskopia ze skanującą sondą (EC-SPM) umożliwiająca wykorzystanie technik AFM oraz STM (badanie elektroosadzania w mikro i nanoobszarach, badania topografii powierzchni, sił elektrycznych (EFM), kontaktowej różnicy potencjałów (KPFM)). Elektrochemiczne techniki potencjostatyczne, galwanostatyczne, potencjodynamiczne oraz impedancyjne/EIS/ z wykorzystaniem wirującej elektrody dyskowej (badania kinetyki i mechanizmu elektrolitycznego osadzania). Mikroskopowe techniki SEM oraz TEM (badania mikrostrukturalne i fazowe) wraz z analizą chemiczną (EDS) i teksturową (EBSD). Mikroskopia ramanowska (μ-RS) wraz z techniką TERS (badania formowania tlenków, jak również badania fazowe, zdefektowania oraz wielkości nanokrystalitów w mikro- i nanoobszarach lutowi, charakteryzacja zmian własności struktur grafenowych, mapowanie ramanowskie). Dyfrakcja rentgenowska (skład fazowy, wielkość ziarna). Pomiar rezystancji metodą czteropunktową oraz impedancji metodą spektroskopii impedancyjnej. Spektroskopia UV-VIS (wielkość nanocząstek, starzenie kąpieli elektrolitycznych). Analizy chemiczne osadów (spektrometr fluorescencji rentgenowskiej). Badania lutowności (metodą rozpływu).

Oczekiwane efekty badań: Wyjaśnienie zjawisk fizykochemicznych, mikrostrukturalnych oraz teksturowych towarzyszących zmniejszaniu pól lutowniczych, jak również zjawisk podczas elektrolitycznego osadzania warstw oraz nanoelementów lutowniczych. Stworzenie podstaw technologii formowania mikro- i nanozłącz za pomocą metody elektrolitycznej bazującej na ekologicznych składnikach kompleksujących (cytrynianach, EDTA itp.).

Wykorzystanie wyników badań: W nowoczesnych technologiach wytwarzania lutowniczych złącz elektronicznych na bazie lutowi bezołowiowych (technologie μ-BGA, zestawy upakowanych układów elektronicznych z wykorzystaniem trzeciego wymiaru /3D packaging technologies/ itp.). W technologiach wytwarzania nanolutowi (1D nanosolders - nanodruty na bazie stopów lutowniczych itp.). W technologiach grafenowych (łączenie struktur na osnowie grafenu, wytwarzanie kontaktów itp). W ramach Akcji COST MP1407 (e-MINDS).

Nanoskalowa funkcjonalizacja powierzchni biomateriałów dla biomedycznych systemów krążenia oraz charakterystyka mikrostruktury i właściwości nanostrukturalnych powłok kompozytowych biomateriałów do kontaktu z krwią.

Cel badań: Modyfikacja powierzchni prowadząca do obniżenia trombogenności materiałów przewidzianych do kontaktu z krwią. Wykorzystanie kanalików migracyjnych wytworzonych metodą ablacji laserowej do analizy odtworzenia włókien mięśniowych gładkich komórkami macierzystymi. Określenie wpływu zróżnicowanej morfologii powierzchni wytworzonej po modyfikacji laserowej na narastanie komórkowe, roli sterylizacji plazmowej i gazowej oraz wielkości ziarna po modyfikacji a także analiza możliwości sterowania procesem narastania komórkowego za pomocą generowanego ładunku i potencjału elektrycznego na modyfikowanej powierzchni.

Oczekiwane efekty badań: Poznanie wpływu podłożna na migrację komórek w kanalikach w celu analizy odtworzenia włókien mięśniowych gładkich komórkami macierzystymi. Poznanie możliwości sterowania procesem narastania komórkowego za pomocą generowanego ładunku i potencjału elektrycznego na modyfikowanej powierzchni.

Wykorzystanie wyników badań: Projektowanie implantów układu krążenia, przygotowanie wniosków na projekty badawcze krajowe i zagraniczne we współpracy z partnerem z Austrii i Francji oraz publikacje wyników w wiodących czasopismach naukowych.

Rozwój nowych materiałów i technologii dla struktur fotowoltaicznych

Cel badań: Poprawa parametrów elektrycznych i obniżenie kosztów wytwarzania ogniw opartych na krzemie krystalicznym oraz opracowanie technologii nowego typu ogniw fotowoltaicznych wytwarzanych w procesach niskotemperaturowych z wykorzystaniem materiałów o strukturze perowskitów oraz nanocząstek metalicznych i półprzewodnikowych.

Metody badawcze: Do charakteryzacji materiałów i struktur będą zastosowane następujące metody: mikroskopia elektronowa SEM i TEM, dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia światła UV-VIS, diagnostyka kontaktów, FTIR, elipsometria, pomiary charakterystyk I-V, pomiary sprawności kwantowych. Do prac technologicznych będą wykorzystane urządzenia technologiczne w Laboratorium Fotowoltaicznym: piece taśmowe, sitodrukarki, piec dyfuzyjny, komora rękawicowa i dygestorium.

Oczekiwane efekty badań: Efektem badań będzie poprawa sprawności ogniw krzemowych oraz opracowanie tanich technologii ich wytwarzania. Zostaną zoptymalizowane procesy wytwarzania złącz z wykorzystaniem źródeł ciekłych oraz kontakty metaliczne. Prace nad złączem będą kontynuacją obecnych prac w ramach projektu norweskiego „In-line". Przewiduje się poprawę właściwości źródeł ciekłych do wytwarzania złącz, szczególnie źródła z domieszką borową, co umożliwi uzyskanie znacznie wyższych sprawności niż z metody wykorzystującej źródła z POCl3 stąd, prognozuje się obniżenie kosztów wytwarzania ogniw. Drugim ważnym efektem będzie poprawa kontaktów metalicznych oraz obniżenie kosztów ich wytwarzania poprzez zastosowanie miedzi jako dodatku do stosowanych past srebrowych.

Wykorzystanie wyników badań: Poprawa sprawności ogniw fotowoltaicznych oraz publikacja wyników w czasopismach o tematyce związanej z odnawialnymi źródłami energii.

PRIORYTET II

Materiały amorficzne, nano- i mikrokrystaliczne

Nanokrystaliczne powłoki metaliczne i kompozytowe wytwarzane metodą elektrochemiczną

Cel badań: Zaprojektowanie kąpieli galwanicznych oraz opracowanie warunków prowadzenia procesu elektroosadzania (na podłożu stalowym) nanokrystalicznych powłok metalicznych oraz kompozytowych na osnowie stopów niklu zawierających dodatek trudnotopliwego metalu (Mo i W) zbrojonych fazą ceramiczną, o podwyższonych parametrach użytkowych zbliżonych do pokryć chromowych. Zakres prac badawczych będzie obejmował określenie wpływu wybranych parametrów elektroosadzania m.in. składu chemicznego oraz pH kąpieli galwanicznej, temperatury prowadzenia procesu, działania zewnętrznego pola ultradźwięków oraz warunków hydrodynamicznych na kinetykę osadzania, mikrostrukturę oraz własności fizykochemiczne powłok.

Metody badawcze: Do wytwarzania powłok zostanie zastosowany układ z wirującą elektrodą dyskową zasilaną potencjostatem/galwanostatem. Kinetyka elektroosadzania będzie określona metodą parcjalnych krzywych polaryzacyjnych wyznaczonych w zmiennych warunkach hydrodynamicznych, uzupełnioną pomiarami potencjału elektrokinetycznego a mikrostruktura otrzymanych powłok będzie badana technikami XRD, SEM oraz TEM. Charakterystyki korozyjne zostaną określone metodą elekrochemiczną, a właściwości mikromechaniczne i tribologiczne testami indentacyjnymi oraz metodą kula-tarcza.

Oczekiwane efekty badań: Wyniki planowanych badań pozwolą na lepsze zrozumienie procesów zachodzących na katodzie podczas współosadzania (z wodnych roztworów elektrolitów) ceramicznych cząstek fazy zbrojącej i osnowy metalicznej. Uzyskane rezultaty pozwolą na opracowanie podstaw teoretycznych wytwarzania metodą elektrochemiczną nanokrystalicznych powłok o podwyższonych właściwościach mechanicznych i antykorozyjnych, mogących stanowić substytut powłok chromowych nakładanych z toksycznych elektrolitów zawierających Cr(VI).

Wykorzystanie wyników badań: Uzyskane wyniki badań będą przedmiotem szeregu publikacji w wiodących międzynarodowych czasopismach naukowych. Pozwolą również na opracowanie *wniosku o finansowanie* badań w ramach projektu badawczego NCN.

Otrzymywanie i charakterystyka wysokowytrzymałych stopów magnezu oraz kompozytów na ich osnowie

Cel badań: Opracowanie technologii otrzymywania stopów magnezu oraz kompozytów na ich osnowie w celu poprawy ich wytrzymałości.

Metody badawcze: Stopy będą otrzymywane metodami wykorzystującymi szybką krystalizację, tj. odlewania pod ciśnieniem do kokili miedzianej lub odlewania cienkich taśm na wirujący walec miedziany. Metody te prowadzą do rozdrobnienia mikrostruktury i uzyskiwania faz metastabilnych, co prowadzi do poprawy ich własności mechanicznych. Planuje się również wykorzystać intensywne odkształcenie plastyczne (ECAP oraz Groove Pressing) prowadzące do uzyskania struktury drobnoziarnistej. Kompozyty na osnowie stopów magnezu z dodatkiem nanocząstek ceramicznych będą przygotowywane metodą intensywnego mieszania w fazie ciekłej.

Badania mikrostrukturalne będą prowadzone przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Ponadto, planuje się przeprowadzenie badań mikrokalorymetrycznych w celu określenia stabilności faz tworzących się podczas szybkiej krystalizacji. Własności mechaniczne stopów będą określane na podstawie badań twardości lub mikrotwardości oraz badań wytrzymałości na rozciąganie lub ściskanie.

Oczekiwane efekty badań: Głównym celem prowadzonych badań będzie określenie wpływu zastosowanych metod otrzymywania stopów oraz kompozytów na własności mechaniczne i mikrostrukturę w porównaniu do stopu wyjściowego otrzymanego metodą konwencjonalną. W szczególności zwróci się uwagę na identyfikację faz tworzących się podczas szybkiej krystalizacji oraz rozdrobnienie struktury. W przypadku kompozytów określi się sposób rozmieszczenia wprowadzanych nanocząstek oraz strukturę granic cząstka/osnowa.

Wykorzystanie wyników badań: Uzyskane wyniki badań będą prezentowane podczas konferencji krajowych i zagranicznych oraz będą publikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Otrzymane wyniki będą mogły stanowić podstawę do przygotowania wniosków o projekty badawcze w NCN lub NCBiR.

Wpływ zmiany drogi odkształcenia na formowanie się niestabilności plastycznego płynięcia oraz początkowe stadia rekrystalizacji w silnie rozdrobnionych strukturach metali o sieci rsc.

Cel badań: Głównym celem prowadzonych prac badawczych będzie określenie zależności krystalograficznych pomiędzy silnie zdeformowaną osnową o strukturze ultra drobnych ziaren a obszarami zlokalizowanego odkształcenia, w postaci (mikro- i makro-) pasm ścinania. Analizy prowadzone będą na poli- i mono- krystalicznych metalach o sieci rsc i o zróżnicowanej energii błędu ułożenia. Zmierzać one będą do wyjaśnienia mechanizmów prowadzących do pojawienia się tej formy niestabilnego płynięcia a następnie opisu zmian morfologicznych i krystalograficznych jakie towarzyszą pojawieniu się nowych ziaren w procesie rekrystalizacji.

Metody badawcze: W prowadzonych badaniach wykorzystane zostaną techniki skręcania pod wysokim naciskiem (HPT) oraz wyciskania w kanale równo-kątowym (ECAP) do przetworzenia metali natomiast do charakteryzacji otrzymanych struktur, tj. analizy zmian morfologii

oraz orientacji, wykorzystane zostaną techniki oparte o transmisyjną i skaningową mikroskopię elektronową, a zwłaszcza technika pomiaru orientacji lokalnych - SEM/EBSD oraz pomiary mikrokalorymetryczne efektów cieplnych.

Oczekiwane efekty badań: W wyniku prowadzonych prac oczekuje się dokonania opisu zmian, jakie towarzyszą formowaniu się pasm ścinania w silnie rozdrobnionych strukturach metali o sieci rsc oraz wyjaśnienia ich krystalograficznej natury, opisu sposobu w jaki tekstura globalna stanu zdeformowanego ulega modyfikacji pod wpływem formujących się pasm ścinania, a także opisu mechanizmu transformacji tekstury w początkowych stadiach rekrystalizacji, a zwłaszcza opisu krystalograficznych uwarunkowań pojawienia się zarodków nowych ziaren.

Wykorzystanie wyników badań: Transformacja tekstury w procesie rekrystalizacji jest jednym z ostatnich, ciągle nierozwiązanych ‘wielkich problemów metalurgicznych’. Zatem prowadzone prace mają charakter podstawowy. Niemniej jednak przejrzysty opis mechanizmu formowania się pasm ścinania oraz opis natury związku przyczynowo - skutkowego związanego z pojawieniem się nowych ziaren w procesie wyżarzania ma kluczowe znaczenie dla praktyki przemysłowej, np. w ‘świadomym’ sterowaniu procesami wytwarzania blach cienkich.

Heksagonalne materiały metaliczne o mikrostrukturze modyfikowanej w złożonym schemacie odkształcenia w zastosowaniu na biomateriały

Cel badań: Celem badań będzie optymalizacja mikrostruktury i tekstury materiału służącego do wytwarzania implantów lub ich części oraz opracowanie podstaw teoretycznych prawidłowej analizy mikrostruktury i tekstury materiału o silnie rozdrobnionym ziarnie. Przewiduje się zatem, badania nad materiałami heksagonalnymi takimi jak tytan, cynk i magnez (stopy magnezu) mającymi zastosowanie w implantologii.

Metody badawcze: Wyciskanie w kanale kątowym ECAP, wyciskanie hydrostatyczne HE oraz osiowosymetryczne przy nałożeniu cyklicznego skręcania wywoływanego matrycą KoBo. Na wszystkich etapach badań przewidziany jest szeroki zakres mechanicznych prób wytrzymałościowych (w tym badania anizotropii), pomiarów mikrostrukturalnych z wykorzystaniem najnowocześniejszych technik mikroskopii orientacji w skaningowych i transmisyjnych mikroskopach elektronowych (SEM i TEM) oraz podstawowe testy biokompatybilności i osseointegracji.

Oczekiwane efekty badań: Uzupełnienie wiedzy dotyczącej zalet oraz stabilności właściwości materiałów heksagonalnych o silnie zmodyfikowanej mikrostrukturze. Wyjaśnienie wpływu silnej tekstury krystalograficznej, która pojawia się w materiałach wyciskanych metodami ECAP, HE i KoBo, na anizotropię właściwości mechanicznych i biologicznych. Wyjaśnienie problemów technologicznych, np. w metodach ECAP i KoBo, które ograniczają ich zastosowanie do wytwarzania odpowiedniej jakości materiału (zwłaszcza tytanu).

Wykorzystanie wyników badań: Zastąpienia Ti grade 5 (czyli stopu Ti-6Al-4V) i Ti grade 4 tytanem grade 2 o dużej czystości i o mikrostrukturze tak zmodyfikowanej, że jego właściwości mechaniczne i biologiczne będą równe lub lepsze od właściwości tych pierwszych gatunków, powszechnie używanych w implantologii. Wytwarzanie półproduktów (prętów) do wytwarzania nowej generacji implantów stomatologicznych.

Ewolucja mikrostruktury, stabilności termicznej składu fazowego i własności termo-mechanicznych wybranych wieloskładnikowych stopów amorficznych i mikro-krystalicznych z udziałem nanokryształów dziedziczonych z fazy ciekłej

Cel badań: określenie wzajemnej relacji pomiędzy kontrolowanymi termicznie przemianami fazowymi, ewolucją mikrostruktury a wynikającymi z tego własnościami termofizycznymi i termomechanicznymi w przypadku stopów wieloskładnikowych o wyjściowej strukturze amorficznej, częściowo krystalicznej zawierającej nanokryształy zamrożone lub mikrokrystalicznej. W pierwszym rzędzie planuje się zbadanie stopów na osnowie Ni i Cu typu Ni-Zr-X, Ni-Al-X i Cu-Zr-X, które w warunkach równowagi krystalizują z udziałem faz międzymetalicznych a następnie wykonanie badań fazy amorficznej o właściwościach mechanicznych poprawionych poprzez udział zamrożonych cząstek fazy krystalicznej oraz struktury i przemian fazowych w stopach o strukturze mikrokrystalicznej z udziałem kilku faz dziedziczonych z fazy ciekłej. Wykorzystane zostanie również, modelowanie termodynamiczne (strategia Calphad) do wyznaczenia zakresu stabilności faz na odpowiednich przekrojach przez diagramy równowagi. Konkretne dodatki do układów metalicznych zostaną zaplanowane w rocznych planach zadaniowych.

Metody badawcze: Stopy będą wykonane metodą lewitacji i szybkiego chłodzenia na wirującym dysku lub zasysania do wlewnicy miedzianej. Mikrostruktura i skład fazowy będą określane metodami XRD, SEM, TEM, HREM. Właściwości termofizyczne (Cp, moduły sprężystości, współczynniki rozszerzalności cieplnej, stabilność termiczna struktury, entalpia i kinetyka przemian fazowych oraz gęstość) będą mierzone metodą analizy termicznej i termomechanicznej a możliwości typowania najbardziej prawdopodobnych faz krystalicznych przeprowadzone zostaną na drodze modelowania diagramów fazowych przy użyciu programów Thermocalc i Dictra. Struktura taka otrzymana zostanie metodami stosowanymi w przypadku szkieł metalicznych tj. poprzez szybkie chłodzenie z fazy ciekłej. Szybkie zestalenie często wprowadza do struktury nanokryształy zamrożone z fazy ciekłej.

Oczekiwane wyniki badań: Charakterystyka właściwości mikrostrukturalnych, termofizycznych i termomechanicznych użytecznych w ocenie aplikacyjności stopów, charakteryzacja nanokrystalizacji z fazy ciekłej i jej wpływu na właściwości stopów. Ocena przydatności uzyskanych mikrostruktur w katalizie lub do zwiększenia odkształcalności fazy amorficznej.

Wykorzystanie wyników badań: Publikacje i prezentacje naukowe, możliwość wystąpienia o projekt badawczy.

PRIORYTET III

Materiały funkcjonalne

Materiały metaliczne do magazynowania energii i wodoru Własności termodynamiczne trójskładnikowych stopów Li-Sb-Pb oraz Li-Ag-Sb

Cel badań: Pomiary aktywność litu oraz entalpii mieszania trójskładnikowych ciekłych stopów Li-Sb-X, gdzie X to Ag lub Pb, opracowanie właściwości fazy ciekłej oraz obliczenia wykresów fazowych.

Metody badawcze: Planowane jest zastosowanie dwóch metod doświadczalnych do pomiaru danych termodynamicznych. Planuje się badania entalpii mieszania cieczy metodą kalorymetrii typu rozpuszczania (dla każdego z badanych układów trójskładnikowych wykonane zostaną pomiary dla kilku przekrojów). Badania aktywności litu wykonane zostaną metodą pomiaru sił elektromotorycznych ogniw stężeniowych dla stopów o stałym stosunku Sb/Pb oraz Sb/Ag (2-3 dla każdego układu). Zarówno pomiary kalorymetryczne jaki i sił elektromotorycznych, prowadzone w szerokim zakresie stężeń i temperatur dostarczą informacji o położeniu likwidusu w układach Li-Sb-X.

Oczekiwane efekty badań: Głównym efektem badań będzie zgromadzenie danych termodynamicznych dla badanych układów, dla których ani diagramy fazowe, ani ich właściwości termodynamiczne nie zostały dotąd zbadane.

Wykorzystanie wyników badań: Planowana jest prezentacja wyników na najważniejszych konferencjach krajowych i zagranicznych poświęconych termodynamice stopów, jak i publikacje w wiodących czasopismach indeksowanych przez Journal Citation Reports. W szczególności zebrane dane mogą zostać wykorzystane do opracowania termodynamicznego badanych układów i obliczenia ich diagramów fazowych. Proponowana tematyka ma charakter badań podstawowych, stąd uzyskane wyniki mogą być podstawą dla przyszłych wniosków o projekty badawcze wnioskowane do Narodowego Centrum Nauki jak i European Research Council. Zebrane dane mogą zostać wykorzystane również do wyjaśnienia zjawisk zachodzących podczas ładowania i rozładowania ogniw, w których jedna z elektrod wykonana jest ze stopu będącego przedmiotem proponowanych badań.

Badania sorpcyjne wodoru w magnezie, azotku magnezu, węglu drzewnym i nanorurkach węglowych oraz badania fizykochemiczne dla stopów Pb-Sb oraz Pb-Sb-Li

Cel badań: Określenie napięcia powierzchniowego, gęstości i lepkości ciekłych roztworów dwuskładnikowych Pb-Sb oraz Li-Pb-Sb w warunkach argonu wysokiej czystości metodą wypływu oraz przeprowadzenie badań sorpcji wodoru dla magnezu, azotku magnezu, węgla drzewnego oraz nanorurek grafenowych.

Metody badawcze: Badania właściwości fizykochemiczne będą prowadzone na aparaturze zbudowanej w Instytucie a badania sorpcyjne na profesjonalnej aparaturze firmy ISOCHEMIA do badań sorpcji w ciałach stałych i cieczach.

Oczekiwane efekty badań: Określenie zależności temperaturowych napięcia powierzchniowego, lepkości i gęstości oraz skonfrontowania ich z wartościami uzyskanymi z modelowanie a także wyznaczenie optymalnych warunków (temperatura, ciśnienie wodoru) absorpcji i desorpcji dla cytowanych materiałów.

Wykorzystanie wyników badań: Wyniki badań zostaną opublikowane w czasopismach cytowanych przez JCR a także będą prezentowane na konferencjach międzynarodowych i krajowych. Ponadto, zmierzone dane właściwości fizykochemicznych będą wprowadzone do ogólnodostępnej bazy SURDAT sukcesywnie modyfikowanej w Instytucie.

Strukturalne aspekty przemiany martenzytycznej w materiałach funkcjonalnych na osnowie stopów Heuslera.

Cel badań: Optymalizacja właściwości funkcjonalnych (chłodzenie magnetyczne, magnetyczna pamięć kształtu) stopów Heuslera poprzez modyfikację składu chemicznego, struktury krystalicznej i mikrostruktury.

Metody badawcze: Planuje się zastosowanie szeregu metod badawczych pozwalających na charakterystykę strukturalną i mikrostrukturalną stopów Heuslera wytwarzanych odmiennymi technologiami charakteryzującymi się właściwościami funkcjonalnymi (efekt magnetokaloryczny, magnetyczna pamięć kształtu) w pobliży temperatury pokojowej. Planuje się badania stopów polikrystalicznych otrzymanych drogą konwencjonalnej metalurgii, metalurgii proszków oraz metodą szybkiej krystalizacji, jak również monokryształów hodowanych metodą Bridgmana. Zakres temperaturowy występowania przemiany martenzytycznej i odwrotnej zostanie określony metodą kalorymetryczną (DSC). Struktura krystaliczna, stopień uporządkowania fazy macierzystej (austenitu) oraz zależności krystalograficzne pomiędzy wariantami martenzytów i różnymi typami granic określane będą z wykorzystaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (RTG) oraz dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD). Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) zostanie wykorzystana dla określenia typu i rozmiaru ziaren, mikrosegregacji składu chemicznego, procesów wydzielania oraz struktury krystalicznej w mikro i nano obszarach.

Oczekiwane efekty badań: Głównym efektem badań będzie wyjaśnienie zależności pomiędzy strukturą a właściwościami funkcjonalnymi materiałów na osnowie stopów Heuslera. W szczególności oczekuje się uzyskania odpowiedzi na temat wpływu procesu uporządkowania na przemianę martenzytyczną i wielkość efektu magnetokalorycznego w stopach polikrystalicznych. W przypadku monokryształów planuje się określenie roli procesu „trenowania" stopów metamagnetycznych w uzyskaniu jednowariantowej struktury martenzytycznej oraz możliwości ich zastosowania jako zamienniki dla stopów z układu Ni-Mn-Ga.

Wykorzystanie wyników badań: Wyniki planuje się prezentować na najważniejszych konferencjach krajowych i zagranicznych związanych z niniejszą tematyka, jak również będą publikowane w liczących się czasopismach. Ponieważ proponowana tematyka posiada charakter badań podstawowych jak i aplikacyjnych, uzyskane wyniki mogą posłużyć jako baza dla przyszłych wniosków o projekty badawcze zarówno w Narodowym Centrum Nauki jak i Narodowym Centrum Badań i Rozwoju.

Otrzymanie i właściwości powłok Ni-P oraz Ni-Re-P osadzanych bezprądowo oraz ich reaktywność z lutowiami bezołowiowymi

Cel badań: Optymalizacja składu chemicznego powłok Ni-P oraz Ni-Re-P osadzanych bezprądowo na miedzi poprzez charakterystykę mikrostrukturalną, składu chemicznego i właściwości mechanicznych połączeń uzyskanych powłok z lutowiami bezołowiowymi.

Metody badawcze: Opracowana zostanie technologia otrzymywania powłok Ni-P oraz Ni-Re -P o różnej zawartości fosforu i dodatku renu na miedzi. Powłoki te będą uzyskiwane bezprądowo w ramach już trwającej współpracy z Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN. Charakterystyka mikrostruktury powłok oraz połączeń powłoka/lutowie zostanie dokona-

na metodami skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Badania składu chemicznego i fazowego zostaną przeprowadzone przy użyciu technik spektroskopii dyspersji energii prom. X, dyfrakcji rentgenowskiej oraz elektronowej, które pozwolą określić charakter uzyskanej powłoki (amorficzna/nanokrystaliczna) oraz skład chemiczny/fazowy utworzonej strefy reakcji. W celu wyznaczenia stabilności termicznej, w tym temperatury krystalizacji dla powłok amorficznych, przeprowadzony zostanie eksperyment z zastosowaniem skaningowej różnicowej kalorymetrii. Jakość uzyskanych połączeń zostanie zweryfikowana poprzez poddanie ich serii cyklów termicznych zgodnie z normami obowiązującymi w przemyśle elektronicznym. Poddane szokom termicznym połączenia zostaną przebadane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej oraz, jeśli to okaże się koniecznym, transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Ponadto, dla wybranych składów przeprowadzone zostaną badania mikrotwardości oraz testy na ścinanie wzbogacające w sposób istotny wiedzę na temat możliwych miejsc propagacji pęknięć i pozwalających na wskazanie optymalnego składu powłoki.

Oczekiwane efekty badań: Obecnie w montażu powierzchniowym w przemyśle elektronicznym szerokie zastosowanie znajdują powłoki Ni-P/Au (**E**lectroless **N**ickel **I**mmersion **G**old - ENIG), nanoszone bezprądowo, które pomimo licznych zalet posiadają również szereg wad (porowate złoto, kruche złoto oraz tzw. czarne pola). Rozwiązania istniejących problemów należy szukać w modyfikacji składu powłok. Dotychczasowe badania dotyczące reaktywności powłok Ni-P z lutowiami wskazują na znaczący wpływ zawartości fosforu na ilość i rodzaj tworzących się niepożądanych faz typu Ni_xP_y. Doniesienia literaturowe sugerują, że ren obniża zawartość fosforu w powłoce, co powinno korzystnie wpływać na jakość lutownych połączeń. Niemniej jednak do tej pory nie prowadzono badań nad reaktywnością lutowi z powłokami Ni-P z dodatkiem renu, dlatego proponowane badania mają charakter nowatorski.

Wykorzystanie wyników badań: Wyniki planuje się prezentować na najważniejszych konferencjach krajowych i zagranicznych związanych z niniejszą tematyka, jak również będą publikowane w liczących się czasopismach. Proponowana tematyka posiada charakter badań podstawowych jak i aplikacyjnych, uzyskane wyniki mogą posłużyć jako baza dla przyszłych wniosków o projekty badawcze zarówno w Narodowym Centrum Nauki jak i Narodowym Centrum Badań i Rozwoju.

Poprawa odkształcalności lekkich stopów konstrukcyjnych na bazie Mg w oparciu o projektowaną mikrostrukturę oraz modyfikację składu chemicznego. Badanie struktury naturalnych biomateriałów kompozytowych.

Cel badań: Poszerzenie zasobu wiedzy o uwarunkowaniach technologicznych zwiększających podatność plastyczną stopów na bazie Mg. Zakłada się, że założony cel uda się osiągnąć poprzez projektowaną mikrostrukturę (zidentyfikowaną w dotychczasowych badaniach), dobór parametrów obróbki cieplno-mechanicznej oraz cierno-magnetycznej, a także – niezależnie od w/w zabiegów – poprzez modyfikację składu chemicznego stopu (dodatek metali ziem rzadkich). Równolegle prowadzone badania ultrastruktury lekkich biomateriałów kompozytowych (muszle morskie, drewno) mają na celu poznanie prawidłowości rozwiązań materiałowych, które ukształtowała Natura. Niezależnie od wyżej określonego celu, w zespole DN-5 rozwijane są własne metody komputerowego przetwarzania danych, które stanowią użyteczne narzędzie badawcze.

Metody badawcze: Przy realizacji tematu w głównej mierze wykorzystane będą techniki dyfrakcji i fluorescencji rentgenowskiej, skaningowa mikroskopia elektronowa (technika EBSD),

testy mechaniczne (wytrzymałościowe i twardość) komputerowe przetwarzanie danych oparte na własnych rozwiązaniach software'owych (TARSIuS, ODYS), które będą rozwijane.

Oczekiwane efekty badań: Uzyskanie lekkiego stopu konstrukcyjnego, podatnego na odkształcenie plastyczne, wg. zadanego schematu (np. zginanie). Materiał o takich właściwościach rozszerza znacząco zakres jego aplikacji, szczególnie w takich obszarach, jak transport, sprzęt wojskowy, ratownictwo górskie, rehabilitacja. Komputerowe przetwarzanie danych pozwoli uzyskać dokładniejsze charakterystyki mikrostruktury (naprężenia własne, tekstura, relacje dezorientacji) w porównaniu ze standardowo stosowanymi metodami, za pomocą oprogramowania komercyjnego. Ponadto, zgromadzona wiedza o ultrastrukturze naturalnych biomateriałów ułatwi poszukiwania biomimetycznych rozwiązań w obszarze lekkich, funkcjonalnych materiałów gradientowych

PRIORYTET IV

Rozwijanie narzędzi i technik badawczych

Rozwój spektroskopowych i dyfrakcyjnych metod analitycznych oraz badań in-situ w SEM

Cel badań: Celem zadania jest poszerzenie możliwości badawczych zaawansowanych metod analitycznych w wysokorozdzielczym skaningowym mikroskopie elektronowym.

Metody badawcze: wysokorozdzielcza skaningowa mikroskopia elektronowa.

Oczekiwane efekty badań: Poprawa efektywności procesu pomiarowego zarówno w spektrometrii dyspersji energii jaki i dyspersji długości fali promieniowania rentgenowskiego. Poszerzenie granic fizycznej i efektywnej zdolności rozdzielczej dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych poprzez analizy elektronów rozpraszanych do przodu (FSD). Rozwój techniki in-situ

Wykorzystanie wyników badań: Uzyskane wyniki badań będą prezentowane podczas konferencji krajowych i zagranicznych oraz zostaną opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Otrzymane wyniki badań będą mogły stanowić podstawę do przygotowania wniosków o projekty badawcze finansowane przez NCN.

Obserwacje przemian fazowych in-situ w czasie grzania próbek w TEM

Cel badań: Opis mechanizmu przemian fazowych w wybranych materiałach w celu optymalizacji ich własności użytkowych.

Metody badawcze: Badania będą skoncentrowane na kompleksowej charakterystyce mikrostruktury materiałów z wykorzystaniem zaawansowanych technik mikroskopii transmisyjnej takich jak mikroskopia analityczna (oparta na mikroanalizie z wykorzystaniem przystawki EDS) oraz wysokorozdzielcza (HREM). Eksperymenty te będą prowadzone z wykorzystaniem nowo zakupionego uchwytu do grzania próbek w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Uchwyt ten wyposażony jest w własny system chłodzenia wodą co zapewnia wysoki poziom stabilizacji obrazu w czasie prowadzonych obserwacji. Badania *in-situ* zostaną w wybranych przypadkach uzupełnione obserwacjami *ex-situ*.

Oczekiwane efekty badań: Głównym celem prowadzonych badań będzie opis mechanizmu przemian fazowych wraz ze wskazaniem wpływu poszczególnych składników mikrostruktury oraz gradientów składu chemicznego na ich przebieg. Przeprowadzone obserwacje powinny pozwolić na optymalizację końcowych własności badanych materiałów. W szczególności podjęta zostanie kwestia mechanizmu wydzielania faz z przesyconych roztworów stałych (a w tym w stopach magnezu oraz nowo opracowywanych stalach), jak też elementów warunkujących rożnych faz martenzytycznych w stopach Hausera oraz przemian fazowych w nanomaterialach.

Wykorzystanie wyników badań: Prowadzone eksperymenty powinny uzupełnić i powiązać prace badawcze prowadzone w pracowni DN-3, a ich wyniki badań będą prezentowane podczas konferencji krajowych i zagranicznych oraz będą publikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Zebrane doświadczenia będą stanowić podstawę do przygotowania wniosków o projekty badawcze finansowane poprzez NCN.

PROJEKTY BADAWCZE I AKTYWNOŚĆ NAUKOWA

Ważnym czynnikiem rozwoju i wspomagania finansowego nauki są projekty badawcze finansowane z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Narodowego Centrum Nauki, Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, Funduszy Strukturalnych i innych programów. Pozwalają one na planowanie i rozwój nowych kierunków badań, testowanie nowych metod badawczych, opracowywanie i wdrażanie nowych technologii, badanie nowych materiałów, szkolenie młodych pracowników oraz rozwój współpracy międzynarodowej i krajowej. Dodatkowym pozytywnym czynnikiem prowadzenia badań w ramach projektów jest pokaźna pomoc finansowa dla Instytutu, dzięki której jego budżet pozwala na wykonywanie szeregu innych, poza naukowych prac, dzięki którym możliwe jest utrzymanie wysokiej estetyki wnętrz oraz wykonywanie badań z wykorzystaniem drogiej aparatury praktycznie bez przestojów spowodowanych awariami. Jednak bezcenną jest możliwość szybkiego rozwoju młodych naukowców poprzez samodzielność w planowaniu i prowadzeniu badań oraz opracowaniu i publikowaniu wyników. Jak można zauważyć z poniższych tabel struktura projektów jest znacznie przesunięta na projekty z badań podstawowych finansowane z Narodowego Centrum Nauki, których jest 43. W następnej kolejności to projekty badawczo-rozwojowe lub badawczo-wdrożeniowe wspierane finansowo przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, w liczbie jedenastu, oraz przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, których aktualnie realizowanych jest 8 a także dwa projekty międzynarodowe: ERASMUS i POWER w ramach programu ERASMUS. Na pewno poważnym wyzwanie dla Instytutu jest skierowanie zainteresowania pracowników na większe zaangażowanie w starania o projekty finansowane przez Unię Europejską w ramach programu HORYZONT 2020, które skierowane są głównie na opracowywanie i wdrażanie nowych technologii. Dla instytutów, które od lat zajmują się badaniami podstawowymi zmiana kierunków badawczych wymaga czasu dla znalezienia partnerów chętnych do współpracy i wdrożenia wyników badań.

Aktywność naukowa pracowników Instytutu to też rozwój kadry, publikacje artykułów i monografii, nadawanie stopni naukowych i prowadzenie nominacji na tytuł naukowy oraz inne, które wyszczególnione są poniżej w tabeli, dobrze oddają całokształt działalności Instytutu.

AKTYWNOŚĆ NAUKOWA PRACOWNIKÓW IMIM PAN

Rok	Publikacje w czasopismach	Monografie i rozdziały w monografiach	Stopnie i tytuły naukowe			Patenty
			Dr	Hab.	Prof.	
2013	99 (68#)	2	7+3*	0	1	1
2014	119 (102#)	5	5+4*	2+1*	2	2
2015	128 (68#)	11	5+8*	2	1	1+2**
2016	151 (84#)	3	1+2*	0	0	5**

*# Lista Filadelfijska, * Osoby nie będące pracownikami IMIM PAN, ** - zgłoszenia patentowe*

PROJEKTY BADAWCZE NCN

Lp.	Tytuł	Kierownik
1	Właściwości fizykochemiczne stopów Sn-Zn + X (X = Ga, Na).	Dr inż. T. Gancarz
2	Charakterystyka mikrostrukturalna i kinetyczna zjawisk na granicy rozdziału faz (lutowie/podkładka) zachodzących podczas lutowania stopów na bazie Ti-6Al-4V amorficznymi taśmami TiZrCuPd.	Dr inż. A. Sypień
3	Dobór i szczegółowa analiza warunków kierunkowej teksturyzacji powierzchni fotowoltaicznego krzemu w celu poprawy własności optoelektronicznych.	Dr inż. G. Kulesza-Matlak
4	Termodynamiczna charakterystyka układu Ga-Li.	Dr inż. Adam Dębski
5	Zaawansowane badania wpływu rzeczywistej struktury na efekt kaloryczny wykorzystujący zjawisko pseudosprężystości w stopach z pamięcią kształtu na bazie Fe.	Dr inż. R. Chulist
6	Krystalograficzne i mechaniczne uwarunkowania formowania się niestabilności plastycznego płynięcia w metalach o sieci rsc po zmianie drogi deformacji oraz w procesie monotonicznego odkształcenia.	Prof. dr hab. inż. H. Paul
7	Analiza czynników prowadzących do uzyskania stanu stacjonarnego w stopach miedzi poddanych skręcaniu pod wysokim ciśnieniem.	Prof. dr hab. inż. P. Zięba
8	Inspirowane biologicznie materiały cienkowarstwowe o kontrolowanym udziale naprężeń własnych w aspekcie odtworzenia mikrośrodowiska dla komórek macierzystych.	Dr hab. inż. R. Major
9	Wpływ parametrów procesu fotochemicznego osadzania nanocząstek metali na podłożu dwutlenku tytanu na właściwości plazmoniczne otrzymanych nanostruktur.	Mgr inż. Z. Starowicz
10	Optymalizacja efektu rozdrobnienia ziaren do zakresu nano w stopach Mg-Li o zmiennej strukturze krystalicznej metodą intensywnej deformacji.	Prof. dr hab. inż. J. Dutkiewicz
11	Opracowanie nowych wieloskładnikowych układów metalicznych o wysokiej entropii konfiguracyjnej i przeważającym udziale heksagonalnych roztworów stałych	Dr inż. Ł. Rogal
12	Tworzenie warstwowej struktury periodycznej w wyniku reakcji w stanie stałym w układach Mg/SiO2, Zn/CO2Si oraz Zn/Ni3Si.	Dr hab. J.Wojewoda-Budka
13	Wieloskalowa modyfikacja materiałów polimerowych przy użyciu nowoczesnych metod inżynierii powierzchni w celu poznania mechanizmów chemo-mechano-aktywacji sercowych komórek progenitorowych.	Dr A. Mzyk
14	Opracowanie biomimetycznych, samo- naprawialnych struktur wielowarstwowych na termoplastyczne materiały polimerowe.	Dr hab. inż. Ł. Major
15	Opracowanie oraz wieloskalowa charakterystyka nano-kompozytowych powłok biologiczno – tribologicznych o osnowie amorficznego węgla, wzmacnianych metalicznymi nanocząsteczkami.	Mgr inż. M. Janusz

16	Dyfrakcyjny rentgenowski pomiar naprężeń w uogólnionych siatkach pomiarowych – nowe możliwości badawcze dla materiałów o silnej teksturze krystalograficznej, heterogeniocznych mikrostrukturalnie lub gruboziarnistych.	Inż. B. Kania
17	Trójwymiarowa charakterystyka granic międzyziarnowych w metalach o strukturze regularnej ściennie centrowanej po odkształceniu plastycznym i rekrystalizacji.	Dr inż. P. Bobrowski
18	Wpływ wybranych dodatków stopowych (Cr, Mn, Co, Si) na tworzenie się i stabilizację fazy kwazikrystalicznej w proszku Al-Cu-Fe otrzymywanym metodą mechanicznej syntezy.	Mgr inż. M. Mitka
19	Właściwości termodynamiczne i struktura ciekłych stopów Ag-Li-Sb.	Dr hab. inż. P. Fima
20	Biozgodne, anty-zużyciowe, dekoracyjne powłoki do oddziaływania z biologicznymi, korozyjnymi płynami ustrojowymi- opracowanie oraz ich wieloskalowa diagnostyka.	Dr hab. inż. R. Major
21	Mechanizm reakcji wydzielania nieciągłego w ujęciu metod symulacji atomistycznych.	Dr M. Trybuła
22	Mechanizmy zarodkowania i wzrostu nowych ziaren w procesie rekrystalizacji metali o sieci rsc i o wysokiej energii błędu ułożenia.	Dr inż. M. Miszczyk
23	Projektowanie i właściwości fizykochemiczne, termofizyczne niskotemperaturowych stopów metali na bazie galu.	Dr inż. T. Gancarz
24	Mechanizm formowania się warstw dyfuzyjnych w wielowarstwowych układach platerów na bazie metali lekkich o zwiększonej odporności udarowej.	Prof. dr hab. inż. H. Paul
25	Właściwości termodynamiczne i struktura stopów z układu Ge-In-Li.	Prof. dr hab. inż. W. Gąsior
26	Kompozyty odlewane in-situ wzmacniane nanocząstkami faz ceramicznych.	Dr hab. inż. W. Maziarz
27	Funkcjonalne powłoki na bazie węgla na tytanowym podłożu, modyfikowane laserowo, umożliwiające integrację tkanki sercowej, a docelowo hamujące procesy wykrzepiania krwi.	Mgr K. Trembecka-Wójciga
28	Wieloskalowa analiza procesów fizykochemicznych podczas szybkiego prototypowania z wykorzystaniem skoncentrowanych źródeł energii w aspekcie kształtowania mikrostruktury i własności mechanicznych tworzyw metalicznych	Prof. dr hab. inż. J. M. Dutkiewicz
29	Zaawansowane badania doświadczalno-teoretyczne powstawania pasm ścinania w warstwowych układach osnowa-bliźniak materiałów RSC	Dr inż. M. Szczerba
30	Mechanizm formowania się ziaren o orientacji {100}<001> w procesie rekrystalizacji odkształconych metali o sieci rsc o średniej i dużej energii błędu ułożenia.	Dr inż. M. Miszczyk
31	Mikrostrukturalne aspekty umocnienia trudnoodkształcalnych stopów cynku przy zastosowaniu niekonwencjonalnej metody wyciskania.	Prof. dr hab. inż. K. M. Sztwiertnia
32	Interdyscyplinarne metody tworzenia i funkcjonalizacji materiałów biomimetycznych bazujące na odtkankowej macierzy zewnątrzkomórkowej.	Dr hab. inż. Ł. Major

33	Funkcjonalne powłoki na bazie węgla na tytanowym podłożu, modyfikowane laserowo, umożliwiające integrację tkanki sercowej, a docelowo hamujące procesy wykrzepiania krwi.	Dr K. Trembecka - Wójciga
34	Mechanizm formowania się warstw dyfuzyjnych w wielowarstwowych układach platerów na bazie metali lekkich o zwiększonej odporności udarowej.	Prof. dr hab. inż. H. Paul
35	Mechanizmy zarodkowania i wzrostu nowych ziaren w procesie rekrystalizacji metali o sieci rsc i o wysokiej energii błędu ułożenia.	Dr inż. M.Miszczyk
36	Mechanizm reakcji wydzielania nieciągłego w ujęciu metod symulacji atomistycznych.	Dr M. Trybuła
37	Projektowanie i właściwości fizykochemiczne, termofizyczne niskotemperaturowych stopów metali na bazie galu.	Dr hab. inż. T. Gancarz
38	Mechanizm formowania się ziaren o orientacji {100}<001> w procesie rekrystalizacji odkształconych metali o sieci rsc o średniej i dużej energii błędu ułożenia.	Dr inż. M. Miszczyk
39	Zaawansowane badania doświadczalno-teoretyczne powstawania pasm ścinania w warstwowych układach osnowa – bliźniak materiałów RSC.	Dr inż. M. Szczerba
40	Kompozyty odlewane in-situ wzmacniane nanocząstkami faz ceramicznych.	Dr hab. inż. W. Maziarz
41	Interdyscyplinarne metody tworzenia i funkcjonalizacji materiałów biomimetycznych bazujące na odtkankowej macierzy zewnątrzkomórkowej.	Dr hab. inż. Ł. Major
42	Mikrostrukturalne aspekty umacniania trudnoodkształcalnych stopów cynku przy zastosowaniu niekonwencjonalnej metody wyciskania.	Prof. dr hab. inż. K. Sztwiertnia
43	Wieloskalowa analiza procesów fizykochemicznych podczas szybkiego prototypowania z wykorzystaniem skoncentrowanych źródeł energii w aspekcie kształtowania mikrostruktury i własności mechanicznych tworzyw metalicznych.	Prof. dr hab. inż. J. Dutkiewicz

PROJEKTY BADAWCZE NCBiR		
Lp.	**Tytuł**	**Kierownik**
1	Opracowanie technologii wytwarzania implanto – dystraktorów – innowacyjnego rozwiązania dla protetyki stomatologicznej. Badania materiałowe, modelowe i badania metod obróbki. ImpDys.	Prof. dr hab. inż. K. Sztwiertnia
2	Opracowanie metalurgicznej metody eliminacji cząstek twardych z mosiądzów w procesie odlewania ciągłego. CASTBRASS	Prof. dr hab. inż. W. Wołczyński
3	Opracowanie innowacyjnej metody koagulacji, redukcji i krystalizacji miedzi w żużlach po procesowych. AWB1	Prof. dr hab. inż. W. Wołczyński
4	Opracowanie innowacyjnej bioaktywnej protezy zastawki serca. BIO-VALVE	Dr hab. inż. R. Major

5	Opracowanie innowacyjnej technologii formowania ze stanu stało-ciekłego nowej generacji stopów magnezu oraz nano-kompozytów magnezowych.	Dr hab. inż. Ł. Rogal
6	Fotowoltaiczne nadwozie samochodowe izotermiczne i chłodnicze. WOLTER	Prof. dr hab. inż. P. Zięba
7	Innowacyjne elastyczne pokrycia fotowoltaiczne. EPF	Dr inż. K. Drabczyk
8	Nietrombogenne kompozyty metalowo – polimerowe z adoptowalną elastycznością w skali mikro i makro dla nowej generacji zastawek, dedykowanych dla systemu wspomagania serca. Bio Valve II.	Dr hab. inż. R. Major
9	Optymalizacja antybakteryjna wysoko odkształcanych stopów tytanu na implanty kręgosłupa i narzędzia chirurgiczne. SPD-BioTribo.	Dr hab. inż. Ł. Major
10	Międzynarodowe interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu nauk o materiałach z wykładowym językiem angielskim WND-POWR.03.02.00-00-1043/16	Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba
11	Bioaktywne, osobowo-zależne, przeciwbakteryjne implanty PLA-PGA/tytan przeznaczone do regeneracji dużych ubytków kości szczęki po resekcji guza –jawIMPLANT M-ERA.NET/2016/	Dr hab. inż. Roman Major

PROJEKTY BADAWCZE MNiSW

Lp.	Tytuł	Kierownik
1	Opracowanie i weryfikacja doświadczalna metodologii pomiaru naprężeń własnych opartej na rentgenowskiej tomografii dyfrakcyjnej. „Diamentowy Grant”	Inż. B. Kania
2	Elektrochemiczne osadzanie powłok stopowych Zn-Mn-Mo z wodnych kąpieli cytrynianowych	Dr inż. H. Kazimierczak
3	Efekt dodatku Li, Na oraz Si do eutektyki Al-Zn na zjawiska zachodzące podczas lutowania.	Dr inż. T. Gancarz
4	Wpływ nanocząstek Al_2O_3 i SiC na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne wysokoentropowych stopów FeNiCoCrMn i AlCoCrFeNi	Dr inż. Ł. Rogal
5	Wpływ modyfikacji strukturalnej stopów Ni-Mn-Ga na zakres temperaturowy występowania efektu magnetycznej pamięci kształtu	Dr inż. R. Chulist
6	Dziedzictwo kulturowe – poszukiwanie nowoczesnych środków i metod konserwacji drewna zabytkowego.	Prof. dr hab. inż. K. Sztwiertnia
7	Organizacja Krajowej Konferencji Nauki i Przemysłu Fotowoltaika 2020 oraz opracowanie Białej Księgi Innowacji w Fotowoltaice Polskiej.	Prof. dr hab. inż. P. Zięba
8	Program „Doktorat wdrożeniowy”	Prof. dr hab. inż. P. Zięba

PROGRAMY I PROJEKTY MIĘDZYNARODOWE		
Lp.	**Tytuł**	**Kierownik**
1	Program ERASMUS +	Prof. dr hab. inż. M. Faryna
2	POWER	Prof. dr hab. inż. P. Zięba

WSPÓŁPRACA Z PRZEMYSŁEM, PATENTY

Wykaz projektów realizowanych w IMIM PAN w latach 2013-2017 we współpracy z partnerem przemysłowym

Lp.	Tytuł projektu	Kierownik projektu	Instytucja finansująca
1	Modelowanie właściwości powłok wielo-warstwowych w aspekcie wybranych parametrów ich budowy wraz z weryfikacją technologiczną. SINPO. PBS1/A5/1/2012. Lider konsorcjum*: Politechnika Warszawska.* Partnerzy: *IMIM PAN Kraków, Instytut Technologii Eksploatacji, Radom.*	Prof. dr hab. inż. Jan Bonarski	NCBR
2	Opracowanie technologii odlewania tiksotropowego skomplikowanych elementów ze stopów żelaza. TIKSO-stal. PBS1/B5/22/2013. Lider konsorcjum: *IMIM PAN Kraków* Partnerzy: *AGH Kraków, Zakłady Automatyki Przemysłowej B.P. Spółka z o.o. Końskie*.	Prof. dr hab. inż. Jan Dutkiewicz	NCBR
3	Innowacyjna technologia wytwarzania węglików spiekanych na narzędzia dla geotechniki. GONAR INNOTECH-K2/IN2/20/181971/NCBR/13 Lider konsorcjum: *IMIM PAN Kraków* Partnerzy: *Instytut Odlewnictwa Kraków, Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania Kraków, GONAR-Bis Sp. z o.o. Katowice*	Prof. dr hab. inż. Jan Dutkiewicz	NCBR
4	Nowoczesne zawierające grafen kompozyty na bazie miedzi i srebra przeznaczone dla przemysłu energetycznego i elektronicznego. GRAMCOM. GRAF-TECH/NCBR/10/29/13 Lider konsorcjum: *Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych Warszawa* Partnerzy: *IMIM PAN Kraków, Politechnika Warszawska, Instytut Odlewnictwa Kraków, IPPT PAN Warszawa, TAURON Wytwarzanie S.A. Katowice, Siemens Sp. z o.o. Warszawa*	Prof. dr hab. inż. Jan Dutkiewicz	NCBR
5	Ceramiczne kompozyty z udziałem grafenu jako narzędzia skrawające i części maszyn o unikatowych właściwościach. CERGRAF.GRAF-TECH/ NCBR/03/05/2012 Lider konsorcjum: *Politechnika Warszawska* Partnerzy: *Akademia Górniczo-Hutnicza, Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania Kraków, IMIM PAN Kraków, Pelmet, Spółka Jawna*	Prof. dr hab. inż. Jerzy Morgiel	NCBR
6	Innowacyjne materiały o obniżonej zawartości pierwiastków krytycznych dla techniki schładzania magnetycznego. COOLMAT. PBS2/A5/36/2013 Lider konsorcjum: *Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice* Partnerzy: *Instytut Fizyki PAN, IMIM PAN Kraków, Politechnika Warszawska, Uniwersytet Śląski Katowice*	Dr hab. inż. Wojciech Maziarz	NCBR

7	Wykorzystanie innowacyjnych rozwiązań technologiczno-materiałowych w budowie pojazdów inwalidzkich. DEMONSTRATOR+. UOD-DEM-1-255/001 Lider konsorcjum: *MBL Poland Piotrków Trybunalski* Partnerzy: *IMIM PAN Kraków, Instytut Odlewnictwa Kraków, IMN Gliwice, Instytut Transportu Samochodowego Warszawa*	Prof. dr hab. inż. Jan Bonarski	NCBR
8	Innowacyjne materiały do zastosowań w energooszczędnych i proekologicznych urządzeniach elektrycznych. POIG.01.03.01-00-058/08 Lider konsorcjum: *Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice* Partnerzy: *Politechnika Śląska Gliwice, Politechnika Warszawska, Instytut Fizyki PAN, IMIM PAN*	Dr hab. inż. Wojciech Maziarz	UE MNSW
9	Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania (ZAMAT). POIG.01.01.02.-00-015/09 Lider konsorcjum: *Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice* Partnerzy: *Politechnika Krakowska, Politechnika Śląska Gliwice, Politechnika Warszawska, AGH Kraków, IMIM PAN Kraków, Instytut Odlewnictwa Kraków, ITME Warszawa*	Prof. dr hab. inż. Władysław Gąsior	UE MNSW
10	Poprawa niezawodności bezołowiowych połączeń lutowanych w pakietach elektronicznych. (Pb-Free). POIG.01.03.01-00-103/09 Lider konsorcjum: *Instytut Odlewnictwa Kraków* Partnerzy: *IMIM PAN Kraków, Fideltronic Imel Sucha Beskidzka*	Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba	UE MNSW
11	Opracowanie technologii wytwarzania implanto-dystryktorów – innowacyjnego rozwiązania dla protetyki stomatologicznej. Badania materiałowe, modelowe i badania metod obróbki. ImpDys . PBS2/A6/1/2014 Lider konsorcjum: *IMIM PAN Kraków* Partnerzy: *Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania Kraków, Kristian Koynov MEDENTA*	Prof. dr hab. inż. Krzysztof Sztwiertnia	NCBR
12	Opracowanie metalurgicznej metody eliminacji cząstek twardych z mosiądzów w procesie odlewania ciągłego. CASTBRASS. PBS3/A5/52/2015 Lider konsorcjum: *Akademia Górniczo-Hutnicza Kraków* Partnerzy: *IMIM PAN, BOLMET Spółka Akcyjna*	Prof. dr hab. inż. Waldemar Wołczyński	NCBR
13	Opracowanie innowacyjnej metody koagulacji, redukcji i krystalizacji miedzi w żużlach poprocesowych. AWB1. PBS3/A5/45/2015 Lider konsorcjum: *Akademia Górniczo-Hutnicza Kraków* Partnerzy: *IMIM PAN, BOLMET Spółka Akcyjna*	Prof. dr hab. inż. Waldemar Wołczyński	NCBR

14	Opracowanie innowacyjnej bioaktywnej protezy zastawki serca. BIO-VALVE. PBS3/A7/17/2015 Lider konsorcjum: *Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii Zabrze* Partnerzy: *IMIM PAN Kraków, Śląskie Centrum Chorób Serca Zabrze, FRK „INTRA-CORDIS" Sp. z o.o.*	Dr hab. inż. Roman Major	NCBR
15	Fotowoltaiczne nadwozie samochodowe izotermiczne i chłodnicze. GEKON2/04/266/6/2015 Lider konsorcjum: *Korporacja Budowlano-Handlowa ACORD, Kraków* Partnerzy: *Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych Warszawa, IMIM PAN Kraków, Politechnika Śląska Gliwice*	Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba	NCBR
16	Innowacyjne elastyczne pokrycia fotowoltaiczne. GEKON-EPF. GEKON2/04/268473/23/2016 Lider konsorcjum: *LUBAWA S.A. Ostrów Wielkopolski* Partnerzy: *Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej Wrocław, IMIM PAN, AK Consulting Aleksander Karkos*	Dr inż. Kazimierz Drabczyk	NCBR
17	Dziedzictwo kulturowe – poszukiwanie nowoczesnych środków i metod konserwacji drewna zabytkowego. 0037/NPRH4/H2b/83/2016 Lider konsorcjum: *Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu* Partnerzy: *Uniw. M. Kopernika Toruń, Muzeum Archeologiczne Poznań, Muzeum Narodowe Rolnictwa i Przemysłu Rolno – Spożywczego Szreniawa, Poznański Park Naukowo – Technologiczny, Uniw. A. Mickiewicza Poznań, Instytut Fizyki Molekularnej PAN, IMIM PAN Kraków*	Prof. dr hab. inż. Krzysztof Sztwiertnia	MNSW

Wykaz patentów, wzorów użytkowych uzyskanych i zgłoszonych przez IMIM PAN w latach 2009-2017

Autor	Nazwa wynalazku wzoru użytkowego	Numer patentu Data decyzji	Numer zgłoszenia data
2013			
Zbigniew Moser Władysław Gąsior Janusz Pstruś Krystyna Kujawa-Bukat Janusz Sitek Marek Kościelski	Bezołowiowy, modyfikowany lut cynowo – cynkowy do lutowania miękkiego. (zgłoszenie wspólne z ITR Warszawa)	P-216987 **03.09.2013** ogłoszenie 30.06.2014 Patent	**P-387208** 05.02.2009

2014			
Jan Dutkiewicz Łukasz Rogal Jan Głownia Grzegorz Tęcza	Wysokomanganowe staliwo o strukturze globularnej	zgłoszenie	**P-407913** 15.04.2014
Piotr Panek Robert Socha Kazimierz Drabczyk	Komponent pasty przewodzącej i pasta przewodząca zwłaszcza do wytwarzania elektrod ogniw słonecznych.	zgłoszenie	**P-409794** 14.10.2014
2015			
Jan Bonarski Krzysztof Gajda	Urządzenie do ochrony głowicy pomiarowej w urządzeniu skanującym zwłaszcza w mikroskopie akustycznym.	**Pat.221106** **12.03.2015** Ogłoszenie 29.02.2016 patent	**P-397737** 05.01.2012
Jan Dutkiewicz	Kompozyt na osnowie srebra i sposób wytwarzania kompozytu na osnowie srebra.	zgłoszenie	**P-412061** 20.04.2015
Łukasz Rogal Jan Głownia Jan Dutkiewicz Grzegorz Tęcza	Zestaw narzędzia skrawającego i sposób wykonania zestawu narzędzia skrawającego.	zgłoszenie	**P.414300** 06.10.2015
2016			
Dutkiewicz Jan Łukasz Rogal	Staliwo stopowe do wykonywania odlewów oraz sposób wykonywania odlewów ze staliwa stopowego	zgłoszenie	**P.418149** 29.07.2016
Łukasz Rogal	Narzędzie skrawające i sposób wykonania narzędzia skrawającego.	zgłoszenie	**P. 416226** 22.02.2016
Łukasz Rogal	Wieloskładnikowy stop o strukturze heksagonalnej i sposób wytwarzania wieloskładnikowego stopu o strukturze heksagonalnej.	zgłoszenie	**P.418834** 26.09.2016
Lukasz Rogal	Sposób i urządzenie do wytwarzania struktury globularnej w stanie stałociekłym i formowania stopów magnezu i aluminium	zgłoszenie	**P.419920** 21.12.2016
Łukasz Rogal	Sposób i urządzenie do reoformowania stopów metali	zgłoszenie	**P.420069** 30.12.2016
2017			
Jan Dutkiewicz Łukasz Rogal Jan Głownia Grzegorz Tęcza	Wysokomanganowe staliwo o strukturze globularnej	Decyzja 26.01.2017 patent	**P-407913** 15.04.2014
Jan Dutkiewicz	Kompozyt na osnowie srebra i sposób wytwarzania kompozytu na osnowie srebra.	Decyzja 23.05.2017 patent	**P-412061** 20.04.2015

Wg stanu 20.06.2017r

WSPÓŁPRACA MIĘDZYNARODOWA

Międzynarodowa pozycja Instytutu jest efektem działania jego pracowników w różnych obszarach. Jest ona stopniowo umacniana i bez zbędnej przesady można powiedzieć, że budowana przez lata jest wysoka. Na poparcie tej tezy przemawiają poniższe zestawienia różnej działalności pracowników Instytutu na arenie międzynarodowej w latach 2013 -2016.

CZŁONKOSTWO WE WŁADZACH ZAGRANICZNYCH LUB MIĘDZYNARODOWYCH TOWARZYSTW, ORGANIZACJI I INSTYTUCJI NAUKOWYCH

Lp.	Dane Osobowe	Nazwa	Funkcja
1	Aldona Mzyk	COST Action TD1305	Management Committee Member (2016)
2	Wojciech Maziarz	The European Virtual Institute on Knowledge-based Multi-functional Materials AISBL	Core Member (2015)
3	Ewa Bełtowska-Lehman	European Photovoltaic Technology Platform	Przedstawiciel Polski w Mirror Group (2006)
4	Wojciech Zakulski	Associated Phase Diagram and Thermodynamics Committee	Przewodniczący (2012)
5	Jan Bonarski	Forschungs - Neutronenquelle Heinz Maier - Leibnitz (FRMII)	Członek Komitetu “Applied Science II: Radiography, stress and texture measurements” (2011)
6	Marek Faryna	European Microbeam Analysis Society	Przewodniczący Polskiego Oddziału(2012)
7	Przemysław Fima	Associated Phase Diagram and Thermodynamics Committee	Sekretarz (2011)
8	Paweł Zięba	Federation of European Materials Societies	Członek Executive Committee

CZŁONKOSTWO W ZESPOŁACH EKSPERCKICH POWOŁANYCH PRZEZ INSTYTUCJE ZAGRANICZNE LUB MIĘDZYNARODOWE W LATACH 2013-2016

Lp.	Dane Osobowe	Nazwa	Funkcja
1	Wojciech Maziarz	Zespół Ekspertów Czech Science Foundation GACR	Członek Zespołu Ekspertów oceniających wnioski (2012)

2	Maciej Szczerba	Panel Nauk Fizycznych Czeska Akademia Nauk	Recenzent aktywności Naukowo-badawczej Instytutów Czeskiej Akademii Nauk

WYSTĄPIENIA O PROJEKTY Z PARTNERAMI ZAGRANICZNYMI

Lp.	Dane Osobowe	Nazwa	Funkcja
1	Gąsior Władysław	Bethoveen 2	Polska - Niemcy (2016)
2	Paweł Czaja	Bethoveen 2	Polska – Niemcy (2016)
3	Markus Laufenberg	MAREGA	Niemcy (zadanie w projekcie IMIM PAN)

CZŁONKOSTWO W KOMITETACH REDAKCYJNYCH CZASOPISM O ZASIĘGU MIĘDZYNARODOWYM

Lp.	Dane Osobowe	Nazwa	Funkcja
1	Gąsior Władysław	Journal of Phase Equilibria and Diffusion Archives of Metallurgy and Materials	Associate Editor Editorial Advisory Board
2	Paweł Zięba	Archives of Metallurgy and Materials Archives of Materials Science and Engineering	Editor in Chief Editorial Key Reviewers Commitee
3	Bogusław Major	Archives of Metallurgy and Materials Bulletin of the Polish Academy of Sciences	Editor Board of Co-editors, Guest Editor

UDZIAŁ PRACOWNIKÓW IMIM PAN W KOMITETACH NAUKOWYCH MIĘDZYNARODOWYCH KONFERENCJI

1. XIII Międzynarodowa Konferencja Naukowa *"Zapewnienie Jakości w Odlewnictwie"*, Trzebnica, 22-24 maja 2013, **Prof. W. Wołczyński - Członek Komitetu Naukowego**
2. VIIth Symposium on Vacuum based Science and Technology, Koszalin 2013, Nov. 19-21, 2013. **Prof. J. Morgiel - Członek Komitetu Naukowego.**
3. VIth Symposium on Vacuum based Science and Technology, Koszalin 2013, Nov. 20-22, 2011. **Prof. J. Morgiel - Członek Komitetu Naukowego.**
4. XX Physical Metallurgy and Materials Science Conference Advanced Materials and

Technologies AMT 20139-12 JUNE 2013 Kudowa Zdrój. **Prof. P. Zięba - Członek Komitetu Naukowego**.

5. 15th International Symposium on Metallography 24-26 April 2013, Stara Lesna, Slovak Republic. **Prof. PAN, W. Maziarz - Członek Komitetu Naukowego**.
6. International Conference - Achievements in Mechanical Materials Engineering AMME 2013 Kraków 23-26.06.2013. **Prof. B. Major - Członek Komitetu Naukowego**.
7. Advanced Materials and Technology AMT 2013, Kudowa-Zdrój 9-12.06. 2013. **Prof. B. Major - Członek Komitetu Naukowego**.
8. V Konferencja Naukowa „Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni", Spała 18-21.09.2013. **Prof. B. Major - Członek Komitetu Naukowego.**
9. 4. Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna Postęp w Technologiach Lutowania, Wrocław**,** 23-25 września 2013. **Prof. W. Gąsior - Członek Komitetu Naukowego.**
10. 15th International Symposium on Metallography, METALLOGRAPHY'013, 24th – 26th APRIL 2013, Stara Leśna, Slovak Republic. **Prof. J. Dutkiewicz - Członek Komitetu Naukowego.**
11. THERMEC'2013 International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, Processing, Fabrication, Properties, Application; 02-06. 12. 2013, Las Vegas, USA. **Prof. H. Paul - Członek Komitetu Naukowego.**
12. 17th International Conference on Textures of Materials, Dresden, Germany, August 24-29, 2014**. Dr hab. A. Morawiec – Członek Międzynarodowego Komitetu.**
13. 10 Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis; 24-26 October 2014 - Sapporo, Japan. **Prof. J. Dutkiewicz, Prof. PAN, L.Lityńska-Dobrzyńska, Prof. PAN, W. Maziarz – Członkowie Komitetu Doradczego.**
14. XX Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna KOMTECH 2014 „Advanced technologies and nanostructured materials , Wąsowo-Poznań. **Prof. B. Major – Członek Komitetu Naukowego.**
15. International Symposium on Advanced Materials and Technologies of Manufacture, March 28-29, 2014, Krakow, Poland. **Prof. W.Gąsior, dr inż. W. Zakulski, dr hab. inż. P. Fima – Członkowie Komitetu Organizacyjnego**
16. XV International Conference on Electron Microscopy15-18 September 2014, Cracow, Poland. **Prof. J. Dutkiewicz - Członek Komitetu Naukowego.**
17. 10th Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Sapporo 2014. **Prof. J. Dutkiewicz - Członek Komitetu Doradczego.** XII International Symposium on Explosive Production of New materials: Science, Technology, business and Innovation, May 25-30, 2014 Krakow, EPMN'2014, Krakow, Poland, EPMN'2014 Krakow, Poland). **Prof. H. Paul - Członek Komitetu Naukowego**
18. XII International Symposium on Explosive Production of New materials: Science, Technology, Business and Innovation, May 25-30, 2014 Krakow, EPMN'2014, Krakow, Poland, EPMN'2014 Krakow, Poland). **Prof. H. Paul - Członek Komitetu Naukowego.**
19. 2nd International Conference on Non-Ferrous Metals 2nd ICNFM, Cracow 2015. **Prof. B. Major – Członek Komitetu Naukowego.**
20. 27th European Conference on Biomaterials ESB 2015, Cracow. **Prof. B. Major – Członek Komitetu Naukowego.**

21. International Conference on Materials, Processing and Product Engineering MPPE 2015, Leoben, Austria. **Prof. B. Major – Członek Komitetu Naukowego.**
22. 16th International Symposium on Metallography, METALLOGRAPHY'016, 20th - 22nd April 2016, Stara Leśna, Slovak Republic. **Prof. J. Dutkiewicz - Członek Komitetu Naukowego.**
23. *36th Riso International Symposium on Materials Science, 7-11 September 2015, Riso, Denmark.* **Prof. H. Paul - Członek Komitetu Naukowego.**
24. Thermec'2016, International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, 29 May - 3 June 2016, Graz, (Austria) . **Prof. H. Paul - Członek Komitetu Naukowego.**
25. XIII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (EPNM-2016) held in Coimbra, Portugal, June 20–24, 2016. **Prof. H. Paul - Członek Komitetu Naukowego.**
26. 16 International Conference of 'Metal Forming'2016', 18-21-September, 2016, Krakow (Poland). . **Prof. H. Paul - Członek Komitetu Naukowego.**
27. The 5th MC meeting and combined Focus Group Meeting - COST Action TD1305, Kraków, Polska 30.11.2016 - 02.12.2016. **dr Aldona Mzyk -Organizator**.
28. 11 Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis; 11-14 September 2016, Gniew, Poland. **Prof. J. Dutkiewicz, Prof. PAN, L.Lityńska -Dobrzyńska, Prof. PAN, W. Maziarz – Członkowie Komitetu Doradczego.**
29. XXI Physical Metallurgy and Materials Science, Advanced Materials and Technology AMT 2016, Rawa Mazowiecka, Poland, June, 5-8, 2016. **Prof. B. Major – Członek Komitetu Naukowego.**
30. CALPHAD XLV, Awaji Island, Hyogo, Japan, May 29 – June 3, 2016. **Prof. W. Gąsior – Członek Komitetu Naukowego.**

KONFERENCJE MIĘDZYNARODOWE ZORGANIZOWANE PRZY WSPÓŁUDZIALE LUB PRZEZ INSTYTUT

NAZWA KONFERENCJI MIEJSCE, DATA	ORGANIZATOR, WSPÓŁORGANIZATORZY
2 nd Joint PhD Seminar, Kraków , 17-18 październik 2013	**Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN,** AGH- Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Kraków, Technische Universitat Dresden
XII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovation, EPNM-2014, 25-30 maja 2014, Kraków	Komitet Nauki o Materiałach PAN, **Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN,** Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Chernogolovka, Rosja, Zakład Technologii Wysokoenergetycznych EXPLOMED Opole

Mirror Group meeting PhotoVoltaic Technology Platform **5-6** June 2014, Kraków	**Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN**
3 nd Joint PhD Seminar, 24-28 wrzesień 2014, Dresden	**Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN,** AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Kraków, Technische Universitat Dresden
DifSoft Workshop on Software for TEM Diffraction Patterns Analysis, 25.09. – 27.09. 2015 Dosłońce k. Racławic	**Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN**
Young Scientists Workshop Warsaw 2015 (4rd International Joint PhD Seminar) 19.09.-20.09.2015 Warszawa	Politechnika Warszawska, **Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN**, AGH, Technische Universitat Dresden
International Workshop – Materials and methods for cost-effective solar cell production Inline PV Project Workshop. 16.11.2016 Kraków	Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, **Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN**
5th International PhD Seminar 30.11-2.12.2016 Dresden	Politechnika Warszawska, **Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN**, AGH, Technische Universitat Dresden

WYKAZ UMÓW WSPÓŁPRACY MIĘDZYNARODOWEJ REALIZOWANYCH W INSTYTUCIE METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ PAN

LP	TEMAT/NAZWISKO KOORDYNATORA	WSPÓŁPARTNER
1 1a	**FRANCJA** Badania struktury i własności materiałów dla przemysły nuklearnego (2010-2015). Investigations of structure and properties of materials for nuclear industry. prof. Henryk Paul	Laboratoire Physico-Chimie des Solides, Universite de Paris-Sud, Orsay dr. Thierry Baudin
1b	Zwiększenie dokładności wyznaczania lokalnych odkształceń sprężystych metodami mikrodyfrakcji Kossela oraz dyfrakcji zbieżnej elektronowej. Increasing the accuracy of Kassel micro-diffraction and CBED-based determination of local elastic strains. (2012-2015) prof. Adam Morawiec	Laboratory LEM3 UMR CNRS , Metz prof. Emmanuel Bouzy prof. Raphael Pesci
2 2a	**ROSJA** Przejścia fazowe w stopach Al wywołane intensywnym odkształceniem plastycznym. Phase transitions in Al-alloys driven by the severe plastic deformation. (2011-2013) prof. Paweł Zięba	Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences. prof. Boris Straumal

2b	Wpływ intensywnego odkształcenia plastycznego na strukturę i własności fizyczne faz międzymetalicznych o strukturze gęsto upakowanej oraz faz amorficznych. (2011-2013). The influence of the intensive deformation on the structure and physical properties of intermetallic phases of close packed structure and amorphous phases. prof. Tomasz Czeppe	Institute of Metal Superplasticity Problems Russian Academy of Science. prof. Galia Korznikowa
2c	Zastosowanie metody intensywnej deformacji do uzyskania struktury nanokrystalicznej i submikrokrystalicznej w stopach aluminium i magnezu. (2011-2013) The use of the severe plastic deformation for formation of the submicrocrystalline and nanocrystalline structure in the Al-base, and Mg-base alloys. prof. Jan Dutkiewicz	Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Science. prof. Lazar Rokhlin
2d	Umowa dotycząca rozwoju wspólnych zadań nad zastosowaniem metody intensywnego odkształcenia skręcaniem pod wysokim ciśnieniem do uzyskiwania unikalnych właściwości w stopach metali i układach złożonych, metaliczno-metalicznych i innych. (2014-2019) International agreement upon development of common investigations of the application of intensive deformation by high pressure torsion in order to acquire exceptional properties in alloys and complex metallic and other systems. prof. Tomasz Czeppe	Institute of Metal Superplasticity Problems Russian Academy of Science. prof. Radik R. Mulyukov
3 3a	**SŁOWACJA** Metody akustyczne i intensywnego odkształcania w badaniach stopów i kompozytów Mg-Li poddanych nieswobodnemu ściskania. (2013-2015) Acoustic and intensive strain methods in the investigations of Mg –Li alloys and composites subjected to channel-die compression. dr. Andrzej Piątkowski	 Institute of Materials and Machine Mechanics SAV, Bratysława dr Stanislav Kudela
3b	Badania wpływu niestabilności odkształcenia plastycznego na rodzaje pękania stopów Mg-Li-Zn z wykorzystaniem metody emisji akustycznej. (2016-2018) Investigations of the influence of plastic strain instabilities on the fracture of Mg-Li-Zn alloys with the application of acoustic emission method. prof. Henryk Paul	Institute of Materials and Machine Mechanics SAV, Bratysława. dr Stanislav Kudela

3c	Kompleksowe badania procesów łączenia materiałów. (2017-2022) Comprehensive studies on joining processes. prof. Joanna Wojewoda-Budka	Institute of Materials Research Slovak Academy of Sciences Watsonova 47, 040 01 Kosice, Słowacja dr Karel Saksl
3d	Umowa o wzajemnym zacieśnianiu współpracy, wymianie informacji naukowej, udoskonalaniu programów badawczo-edukacyjnych i wymianie osobowej kadry naukowej i doktorantów. (2013-2017) Cooperation agreemet of promoting and reinforcing the co-operation, the mutual exchange of information, the improvement of research and education programmes and exchange of professors, researchers and students.	Departament of Metals Forming, Faculty of Metallallurgy, Technical University of Kosice, Słowacja
4 4a	**UKRAINA** Rentgenowska diagnostyka strukturalna procesów korozyjnych w stopach cynku otrzymanych elektrolitycznie. (2012-2014) X-ray structural diagnostic of corrosion processes in electrodeposited zinc-based alloys. dr Zbigniew Świątek	Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NASU prof. Stepan Kiyak
4b	Mikrostruktura i właściwości fizyko-chemiczne warstw elektrolitycznych Zn-Mo. (2015-2017) Microstructure and physical/chemical properties of electrolitic Zn-Mo layers. dr Zbigniew Świątek	Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NASU prof. Stepan Kiyak
5	**WĘGRY** Zastosowanie zaawansowanych technik mikroskopii elektronowej w badaniach powłok nanokompozytowych. (2011-2013) Application of advanced elektron microscopy techniques for characterization of nano-composite coatings. prof. Jerzy Morgiel	Research Institute for Technical Physics and Materials Science HAS. prof Janos Labar
6	**HOLANDIA** Zastosowanie procesu lutowania z przejściowym udziałem fazy ciekłej (TLP) do otrzymania złączy elektronicznych przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach.(2008-2014) Lead-free interconnects for high temperature application manufactured using transient liquid chase bonding. prof. Paweł Zięba	Eindhoven University of Technology Laboratory of Materials and Interface Chemistry dr A. Kodentsov

7 7a	**HISZPANIA** Analiza orientacji krystalograficznej mikrostruktury, rentgenowska tomografia teksturowa i ocena naprężeń własnych służące poznaniu mechanizmów procesu mineralizacji zaawansowanych bio materiałów. Analysis of crystallographic orientations and microstructure, X-ray texture tomography, and stress evaluation applied for understanding the mechanisms occurring during mineralization processes of advanced bio-materials. prof. Jan Bonarski prof. Krzysztof Sztwiertnia	University of Granada, prof. A. Checa, prof. A.R. Navarro
7b	Opracowanie nowoczesnych stopów z efektem magnetycznej pamięci kształtu. Development of novel magnetic shape memory alloys. prof. Jan Dutkiewicz/prof. Wojciech Maziarz	University of Balearic Islads, Department of Physics prof. Eduard Cesari
8 8a	**KANADA** Zastosowanie nowej metody równoczesnego pomiaru napięcia powierzchniowego, gęstości i lepkości do wykorzystania w materiałach lutowniczych i nowych stopach dla przemysłu motoryzacyjnego.(2008-2013) prof. Władysław Gąsior	Department of Chemical and Materials Engineering,University of Alberta prof. Hani Henein
8b	Struktura i własności nanokryształów stosowanych w przemyśle maszynowym, lotniczym i jako biomateriały. (2009-2014). prof. Jan Dutkiewicz	University of Saskatchewan, College of Engineering. prof. Jerzy Szpunar
9 9a	**BUŁGARIA** Stopy amorficzne-relaksacja, lepkość, krystalizacja, własności mechaniczne i inne dla zastosowań.(2012-2014) Amorphous metallic alloys-relaxation, viscous flow, crystallization, mechanical and other properties for their application. prof. Tomasz Czeppe	Institute for Metal Science, Equipment and Technologies “Acad. A. Balevski” with Hydroaerodynamics Centre Bulgarian Academy of Sciences prof. Krassimir Russew
9b	Szkła metaliczne: lepkość, stabilność termiczna a własności mechaniczne. (2015-2017) Metallic glasses:viscous flow, termal stability in relation to mechanical properties. prof. Tomasz Czeppe	Institute for Metal Science, Equipment and Technologies “Acad. A. Balevski” with Hydroaerodynamics Centre Bulgarian Academy of Sciences prof. Stoyko Gyurov

9c	Wpływ nanowymiarowych dodatków na właściwości fizyczne i mechaniczne materiałów i powłok (2015-2017). Influence of nanosized additives on the physical and mechanical properties of the bulk materials and coatings. prof. Paweł Zięba	Space Research and Technology Institute of Bulgarian Academy of Sciences prof. Zdravka Karaguiozova
10 10a	**AUSTRIA** Rozwój biomimetycznych cienkich warstw dla urządzeń wspomagania serca: nowe strategie bazujące na próżniowym nanoszeniu samoorganizujących się biomateriałów (2012-2014). prof. Roman Major	Joanneum Research Forschungsges.m.b.H Laser Center Leoben dr Jurgen M. Lackner
10b	Własności termodynamiczne stopów litu dla nowych materiałów anodowych w bateriach (2014-2018). Thermodynamics of lithium alloys for novel anode materials in batteries. prof. Przemysław Fima	Department of Inorganic Chemistry/ Materials Chemistry, University of Vienna prof. Hans Flandorfer
10c	Równowagi fazowe, właściwości termodynamiczne i dyfuzja w stopach Sb-Li (2015-2017). Phase equilibria, thermodynamic properties and diffusion in Sb-Li alloys. prof. Przemysław Fima	Department of Inorganic Chemistry/ Materials Chemistry, University of Vienna prof. Hans Flandorfer
11	**WIELKA BRYTANIA** Kompozyty metaliczne otrzymywane metodami metalurgii proszków i kształtowania tiksotropowego. Metal base composites prepared using powder metallurgy and semisolid forming methods. (2012-2014) prof. Jan Dutkiewicz/dr Łukasz Rogal	University of Leicester Mechanics of Materials Reseach Group prof. Helen Atkinson
12	**TURCJA** Umowa w zakresie badań mikrostrukturalnych zaawansowanych materiałów ceramicznych, połączeń ceramicznych oraz kompozytów ceramicznych. Cooperation program in the field of microstructural investigations of advanced ceramics, joinings of ceramics and ceramic composites. (2013-2016) prof. Marek Faryna	Anadolu University, Eskisehir, Turkey prof. Servet Turan
13 13a	**JAPONIA** Umowa o wzajemnej współpracy naukowo-badawczej, wymianie osobowej pracowników naukowych i doktorantów, wspólnym organizowaniu konferencji naukowych.	Graduate School of Science and Engineering for Research, Graduate School of Science and Engineering for Edukacation, University of Toyama

13b	Opracowanie właściwości powierzchni biomateriału w celu regulacji odpowiedzi komórkowej. (2017-2019) Development of biomaterial interface for controlling cellular functions. dr Aldona Mzyk	Kansai University, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering professor Sachiro Kakinoki
14	**SZWECJA** Wpływ ultrastruktury na anizotropię pęcznienia drewna sosnowego. (2011-2014) The influence of ultrastructural organization of polymers constituent In the trasverse surfach of the cell wall tissues on the transverse anisotropic shinkage behavior of wood. prof. Jan Bonarski	1. Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, wydział Technologii Drewna. prof. Ryszard Guzenda 2.School of Engineering, Linnaeus University, Vaxjo, prof. Bo Jonson
15	**BELGIA** Analiza mechanizmów deformacji w skali mikro próbek ze stali TWIP ściskanych w płaskim stanie odkształcenia. Investigation of TWIP steel micromechanics based on channel die experiments on split samples, orientation mapping in the scanning electron microscope and crystal plasticity modeling. dr Wojciech Wajda	University of Louvain (UCL) CESAME - MEMA prof. Laurent Delannay
16 16a	**NIEMCY** Umowa o wzajemnej współpracy naukowo-badawczej, wymianie osobowej pracowników naukowych i doktorantów. (2013-2015)	1.Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung, Niemcy Fraunnhofer-Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren 2.AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki 3. Instytut Odlewnictwa, Kraków
16b	Umowa o wzajemnej współpracy naukowo-badawczej, wymianie osobowej pracowników naukowych i doktorantów. (2015-2017)	1.Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung, Niemcy Fraunnhofer-Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren 2.AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki 3. Instytut Odlewnictwa, Kraków

17	**IRAN** Mikrostruktura i własności Al, Mg, Ti oraz ich stopów przetwarzanych z wykorzystaniem technik intensywnego odkształcenia plastycznego. The microstructure and properties of Al, Mg and Ti pure metals and alloys manufactured by the SPD technique. Zmiany mikrostrukturalne i składu chemicznego w pobliżu powierzchni łączenia w spajanych wybuchowo wielowarstwowych kompozytach na bazie Al, Mg, Ti oraz ich stopów. The microstructure and chemical composition changes near the interface of explosively welded multi-layered composites based on Al(alloy), Mg(alloy) Ti(alloy). (2015-2019) prof. Henryk Paul	Shahid Rajace Teacher Training University (SRTTU)-Teheran. Iran prof. Seyed Mahmood Fatemi
18	**CZECHY** Umowa o wzajemnej współpracy naukowo-badawczej, wymianie osobowej pracowników naukowych i doktorantów. (2016-2021)	VSB-TECHNICAL University of Ostrava,Czechy

WYKŁADY WYGŁOSZONE W IMIM PAN PRZEZ NAUKOWCÓW Z INNYCH KRAJÓW

1. **Dr Chang Kyu Rhee,** “Research activities of Nuclear Materials Development in KAERI”, Korea Atomic Research Energy Institute (KAERI), Daejeon, **Korea**.
2. **Dr Monique Calvo-Dahlborg,** ”Investigation of materials from atom to ton by combination of atom probe tomography with other techniques”, Groupe de Physique des Materiaux - UMR CNRS 6634, **Francja.**
3. **Dr Ulf Dahlborg**, “Structure and microstructure of some amorphous and molten alloys”, Universytet Rouen, **Francja.**
4. **Prof. Hans Flandorfer,** ”New intermetallic anode materials for Li-Ion batteries”, Departament of Inorganic Chemistry/Materials Chemistry, **University of Vienna**
5. **Dr Gabriel A. López,**”Application of electron diffraction/precession to determine compo-und crystal structures; a case studied in shape memory alloy composites”,University of the Basque Country, **Hiszpania**.
6. **Prof. Mihai Stoica,** “Preparation of bulk metallic glasses.” IFW Dresden, **Niemcy**
7. **M.Sc. Faiz Muhaffel**, “Antibacterial Surface Modification for Dental and Orthopaedic Implants” Istanbul Technical University, **Turcja**.
8. **Prof. Laurent Delannay,** ”A Micro Shear Band Model Predicting the Rotation of Twin Bundles in FCC Polycrystals”, Université Catholique de Louvain ,FRS-FNRS, **Belgia**

9. **Prof. Makoto Shiojiri,** "Analytical Electron Microscopy Investigation of Some Nanocomposite Powders for Li002Dion Battery Anode Applications",Kyoto Institute of Technology, **Japonia.**
10. **Prof. Sachiro Kakinoki,** "Biomaterial surfaces functionable for cells", Kansai University in Osaka**, Japonia.**
11. **Dr Olena Poliarus**, "The microstructure and phase characteristics investigation of tribo-functional composite coatings based on NiAl", Frantsevych Institute for Problems of Materials Science of NASU, **Ukraina.**
12. **Prof. Lynda Amirouche,** "Phase Field Modelling in Materials Science-relevant examples", Algiers University, **Algieria.**

Projekty realizowane we współpracy z zagranicą

Lp.	Temat	Kierownik	Lata	Instytucja finansująca
1	Zastosowanie procesu lutowania z przejściowym udziałem fazy ciekłej (TLP) do otrzymania złączy elektronicznych przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach. 378/N-Eindhoven/2009/0 Partner: *Laboratory of Materials and Interface Chemistry of Eindhoven, University of Technology (Holandia)*	Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba	2009 - 2013	NCN
2	Zastosowanie nowej metody równoczesnego pomiaru napięcia powierzchniowego, gęstości i lepkości do wykorzystania w materiałach lutowniczych i nowych stopach dla przemysłu motoryzacyjnego. 630/N-KANADA/2009/0 Partner: *University of Alberta, department of Chemical and Materials Engineering, Edmonton (Kanada)*	Prof. dr hab. inż. Władysław Gąsior	2009 - 2014	NCN
3	Przemiany fazowe w osnowie i na granicach międzyfazowych wymuszone przez intensywne odkształcenie plastyczne. 2011/01/M/ST8/07822 Partner: *Institute for Solid State Physics of the RAS, Czernogolovka (Rosja)*	Prof. dr hab. inż. Paweł. Zięba	2011 - 2014	NCN
4	Masywne amorficzne stopy aluminium uzyskane drogą konsolidacji proszków po mechanicznej syntezie, rozpylaniu z cieczy lub taśm po szybkim chłodzeniu. 2011/01/M/ST8/07828 Partner: *Institut de Chimie et des Materiaux Paris Est CNRS Universite Paris Est (Francja)*	Prof. dr hab. inż. Jan Dutkiewicz	2011 - 2013	NCN

5	Przemiany fazowe oraz zmiany mikro-strukturalne w strefie połączenia dwu- i trój-warstwowych układów platerów na bazie metali reaktywnych wytwarzanych metodą zgrzewania wybuchowego. 2011/04/M/ST8/00401 Partner: *Laboratoire De Physico-Chimie De L'Etat Solide, CNRS, Paris-Sud (Francja)*	Prof. dr hab. inż. Henryk Paul	2012 - 2015	NCN
6	Relacja zmian entropii i stężenia elektronów walencyjnych e/a w ferromagnetycznych stopach z pamięcią kształtu w celu optyma-lizacji efektu magnetycznego. 2012/06/M/ST8/00451 Partner: *Department of Physics, University of Balearic Islands (Hiszpania)*	Dr hab. inż. Wojciech Maziarz	2013 - 2016	NCN
7	Opracowanie antyzużyciowych, samouszczelniających, wielowarstwowych powłok ochronnych na kompozyty węglowo – węglowe. 2012/06/M/ST8/00408 Partner: *Joanneum Research, Institute for Surface Technologies and Photonics, Leoben (Austria)*	Dr inż. Łukasz Major	2013 - 2016	NCN
8	Zwiększenie dokładności wyznaczania lokalnych odkształceń sprężystych metodami mikrodyfrakcji Kossela oraz dyfrakcji zbieżnej wiązki elektronowej. 2012/06/M/ST8/00449 Partner: *Laboratoire d'Etude de Microstructures et de Mecanique de Materiaux, Metz (Francja)*	Dr hab. Adam Morawiec	2013 - 2016	NCN
9	In-line processing of n+/p and p/p+ junction systems for cheap photovoltaic module production. Inline PV POL-NOR/199380/89/2014 Konsorcjum: Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN (lider), IMIM PAN Kraków, *Stiffelsen SINTEF, Institute Material and Chemistry, Tronthein (Norwegia*)	Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba	2014 - 2016	Norweski Mechanizm Finansowy
10	Nietrombogenne kompozyty metalowo – polimerowe z adoptowalną elastycznością w skali mikro i makro dla nowej generacji zastawek, dedykowanych dla systemu wspomagania serca. Bio Valve II M-ERA.NET/2014/01/2016 Strona polska: IMIM PAN – lider , Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii Zabrze, Fabryka Narzędzi Medycznych CHIRMED Rudniki Strona austriacka: *Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH Graz – lider, Ingenieurburo IB STEINER* *Core Tech Systems Co Taiwan*	Dr hab. inż. Roman Major	2016 - 2017	NCBR

11	Optymalizacja antybakteryjna wysoko-odkształcanych stopów tytanu na implanty kręgosłupa i narzędzia chirurgiczne – SPD-BioTribo M-ERA.NET/2015/02/2016 Strona polska: IMIM PAN – lider , Fabryka Narzędzi Medycznych CHIRMED Rudniki, Instytut Spawalnictwa Strona austriacka: *Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH Graz – lider, AIT Austrian Institute of Technology GmbH, Vienna, Hofer GmbH & CoKG Furstenfeld*	Dr hab. inż. Łukasz Major	2016 - 2018	NCBR

AKREDYTOWANY ZESPÓŁ LABORATORIÓW BADAWCZYCH (ZLB)



Ponad sześćdziesięcioletnia działalność IMIM PAN, od zarania istnienia, koncentrowała się wokół nowoczesnej problematyki naukowej w takich dyscyplinach jak metalurgia i inżynieria materiałowa. IMIM PAN w Krakowie jest jednostką naukową kategorii A (nieprzerwanie od momentu wprowadzenia kategoryzacji, tzn. od 1995 r.) i prowadzi badania o charakterze poznawczym oraz aplikacyjnym materiałów metalicznych, ceramicznych i tworzyw konstrukcyjnych. Rozwijane są również nowe techniki i metody charakterystyki materiałów. Tematyka badawcza odpowiada priorytetom wyznaczonym przez odpowiednie instytucje: Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, PAN oraz Programy Ramowe UE.

Dorobek naukowy Instytutu, wyposażenie w nowoczesną aparaturę badawczą, a także wieloletnie doświadczenie pracowników naukowych zdobywane w przodujących krajowych i zagranicznych ośrodkach naukowo-badawczych umożliwiły wprowadzenie w IMIM PAN Systemu Zarządzania zgodnego z normami ISO oraz utworzenie w tym systemie Zespołu Laboratoriów Badawczych (**ZLB**), który w roku 1997 otrzymał CERTYFIKAT AKREDYTACJI LABORATORIUM BADAWCZEGO NR AB 120 nadany przez Polskie Centrum Badań i Certyfikacji (PCBC) - Polskie Centrum Akredytacji (PCA). Od 2006 roku posiadamy umowę sublicencyjną z PCA na używanie znaku ilac-MRA.





W 2010 roku przyznano nam zakres elastyczny, zgodnie z którym dopuszcza się: wdrażanie nowych i modyfikację własnych metod badawczych, stosowanie zaktualizowanych metod znormalizowanych, zmianę zakresu pomiarowego metody badań, dodanie badanej cechy, w ramach obiektu i metody oraz dodanie obiektu w ramach badanej cechy i metody. Można także włączać do sprawozdania z badań opinie i interpretacje, formułowane na podstawie wyników badań podanych w zakresie akredytacji. Aktualna lista badań prowadzonych w ramach zakresu elastycznego jest dostępna na każde żądanie.



POLSKIE CENTRUM AKREDYTACJI
POLISH CENTRE FOR ACCREDITATION

Sygnatariusz EA MLA
EA MLA Signatory

CERTYFIKAT AKREDYTACJI
LABORATORIUM BADAWCZEGO
ACCREDITATION CERTIFICATE OF TESTING LABORATORY
Nr **AB 120**

Potwierdza się, że: / This is to confirm that:

INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
im. ALEKSANDRA KRUPKOWSKIEGO
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
ZESPÓŁ LABORATORIÓW BADAWCZYCH
ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

spełnia wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005
meets requirements of the PN-EN ISO/IEC 17025:2005 standard

Akredytowana działalność jest określona w Zakresie Akredytacji Nr AB 120
Accredited activity is defined in the Scope of Accreditation No AB 120

Akredytacja pozostaje w mocy pod warunkiem przestrzegania wymagań jednostki akredytującej określonych w kontrakcie Nr AB 120
This accreditation remains in force provided the Laboratory observes the requirements of Accreditation Body defined in the Contract No AB 120

Certyfikat akredytacji ważny do dnia 17.07.2019 r.
The certificate of accreditation is valid until 17.07.2019

Akredytacji udzielono dnia 18.07.1997 r.
Accreditation was granted on 18.07.1997

p.o. DYREKTORA
POLSKIEGO CENTRUM AKREDYTACJI
LUCYNA OLBORSKA

Warszawa, dnia 7 lipca 2015 roku



PCA — Zakres akredytacji Nr AB 120

ZAKRES AKREDYTACJI
LABORATORIUM BADAWCZEGO
Nr AB 120

wydany przez
POLSKIE CENTRUM AKREDYTACJI
01-382 Warszawa ul. Szczotkarska 42

Wydanie nr 14, Data wydania: 7 czerwca 2016 r.

Nazwa i adres
INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
im. ALEKSANDRA KRUPKOWSKIEGO
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
ZESPÓŁ LABORATORIÓW BADAWCZYCH
ul. Reymonta 25
AB 120 **30-059 Kraków**

Kod identyfikacji dziedzin i/lub przedmiotu badań	Dziedzina/przedmiot badań:
BIE	Badania biologiczne i biochemiczne – obiekty i materiały biologiczne
CW, C12	Badania chemiczno wyrobów i materiałów konstrukcyjnych – metali, stopów, materiałów ceramicznych oraz kompozytów
MB, M12	Badania mechaniczne i metalograficzne wyrobów i materiałów konstrukcyjnych – metali, stopów, materiałów ceramicznych oraz kompozytów
MB, M12, M17	Badania właściwości fizycznych wyrobów i materiałów konstrukcyjnych – metali, stopów, materiałów ceramicznych oraz kompozytów, materiałów tych
LW, L18	Badania nieniszczące - wyroby i wyposażenie elektryczne, telekomunikacyjne i elektroniczne; wyroby i materiały konstrukcyjne – w tym metale i kompozyty; materiały ite o powierzchni pasywnej; kompozyty, połączenia spawane, podzespoły elektroniczne

Wersja strony: A

ZASTĘPCA DYREKTORA
TADEUSZ MATRAS

Niniejszy dokument jest załącznikiem do Certyfikatu Akredytacji Nr AB 120 z dnia 07.07.2016 r.
Status akredytacji oraz aktualność zakresu akredytacji można potwierdzić na stronie internetowej PCA www.pca.gov.pl

Wydanie nr 14, 7 czerwca 2016 r. str. 1/11

Celem strategicznym w zakresie polityki jakości w IMIM PAN jest osiągnięcie wysokiego poziomu i rzetelności wykonywanych badań, których wyniki umożliwią prawidłową kontrolę procesów produkcyjnych, modernizację technologii, a w konsekwencji zwiększenie konkurencyjności polskiego przemysłu metalurgicznego i nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych. Potwierdzeniem powodzenia naszych działań jest pełne zaangażowanie Dyrekcji i personelu ZLB, w kontynuację i doskonalenie dotychczasowej polityki jakości, szczególnie przez:

- ustawiczne podnoszenie kwalifikacji poprzez zapewnienie udziału w warsztatach szkoleniowych i specjalistycznych wykładach,
- zapewnienie środków finansowych umożliwiających zakup nowej aparatury, dokonywanie okresowych przeglądów, remontów oraz usuwaniu awarii sprzętu,
- opracowanie pełnej dokumentacji procesu i jej archiwizacja w okresie uzgodnionym lub zgodnym z przepisami w formie zapewniającej łatwy dostęp i zabezpieczenie dokumentów,
- podejmowanie nowych celów związanych z obecnością Polski w UE obejmujących ofertę badań akredytowanych w ramach uczestnictwa w sieciach Centrów Doskonałości oraz przy realizacji badawczych projektów europejskich. Tym samym Dyrekcja Instytutu zobowiązuje

się do zachowania zgodności z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005+Ap1, oraz dokumentami PCA. Naszym celem jest ciągłe doskonalenie skuteczności systemu zarządzania zapewniającego:

ROZWÓJ I UTRZYMANIE WYSOKIEGO POZIOMU MERYTORYCZNEGO PRZEPROWADZANYCH BADAŃ, DLA ZDOBYCIA ZAUFANIA KLIENTÓW, A TYM SAMYM POTWIERDZENIE KOMPETENCJI TECHNICZNYCH LABORATORIÓW.

Obecnie Instytut posiada 9 Akredytowanych Laboratoriów Badawczych, wykonujących 21 metod, w tym 18 metod elastycznych zgodnie z obowiązującym Zakresem Akredytacji.

W skład Zespołu Laboratoriów Badawczych wchodzą następujące laboratoria specjalistyczne:

L-1 LABORATORIUM WYTRZYMAŁOŚCI MATERIAŁÓW

L-2 LABORATORIUM ANALITYCZNEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

L-3 LABORATORIUM DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ

L-4 LABORATORIUM SKANINGOWEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

L-5 LABORATORIUM KALORYMETRII

L-6 LABORATORIUM SPEKTRALNEJ ANALIZY CHEMICZNEJ

L-7 LABORATORIUM LASEROWEJ I AKUSTYCZNEJ MIKROSKOPII SKANINGOWEJ

L-8 LABORATORIUM FIZYKOCHEMICZNE

L-9 LABORATORIUM FOTOWOLTAICZNE

L-1 LABORATORIUM WYTRZYMAŁOŚCI MATERIAŁÓW

AB 120

Zakres badawczy:

Statyczna próba rozciągania (R_m; $R_{p0,2}$; R_{eL}; R_{eH}; A)

- badania prowadzone zgodnie z własną procedurą badawczą opartą na normach PN-EN ISO 6892-1, PN-EN ISO 6892-2 oraz PN-EN ISO 6892-3 lub wg ustaleń Klienta;
- zakres temperatur: od -150 °C do 1200 °C;
- głowice pomiarowe: 0-0,1 kN, 0-10 kN, 0-100 kN, 0-1200 kN (głowica 1200 kN – badania poza akredytacją PCA)

Statyczna próba ściskania (R_c; R_{plc}; $R_{c0,2}$; a)

- badania prowadzone zgodnie z własną procedurą badawczą opartą na wycofanej normie PN-57/H-04320 lub wg ustaleń Klienta;
- zakres temperatur: od -150 °C do 600 °C;
- głowice pomiarowe: 0-10 kN, 0-100 kN, 0-1200 kN

Badanie twardości (HV; HBW; HRA; HRBW; HRC)

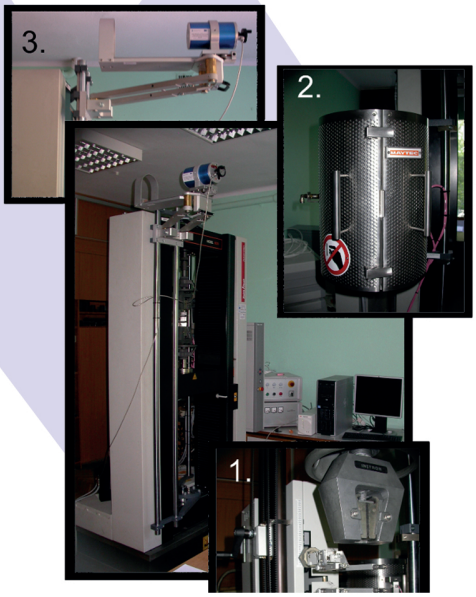
- badania prowadzone zgodnie z własną procedurą badawczą opartą na normach PN-EN ISO 6506-1, PN-EN ISO 6507-1, PN-EN ISO 6508-1 lub wg ustaleń Klienta

Badanie udarności (KV_2; KU_2)

- badania prowadzone zgodnie z własną procedurą badawczą opartą na normach PN-EN ISO 148-1 (młot nieoprzyrządowany) oraz PN-EN ISO 14556 (młot oprzyrządowany) lub wg ustaleń Klienta;
- zakres temperatur: od -40 °C do temperatury pokojowej;
- bijaki: 300 J, 450 J



Maszyna Wytrzymałościowa INSTRON Model 3382, maksymalne obciążenie 100 kN



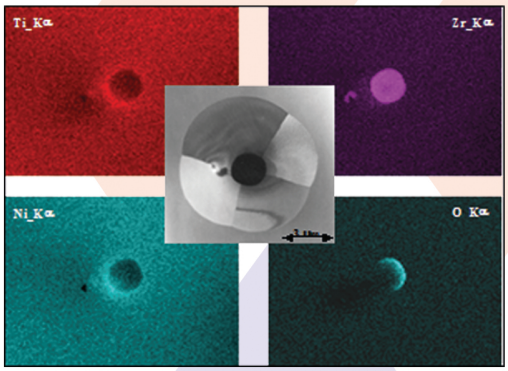
Maszyna Wytrzymałościowa INSTRON Model 6025 zmodyfikowana przez firmę ZWICK/ROELL, maksymalne obciążenie 100 kN
1. Makroekstensometr
2. Piec wysokotemperaturowy
3. Ekstensometr wysokotemperaturowy

L-2 LABORATORIUM ANALITYCZNEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

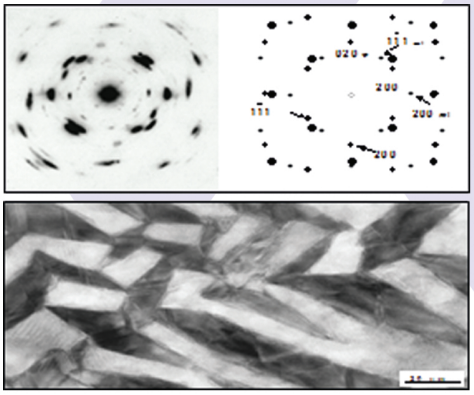
AB 120

Zakres badawczy:

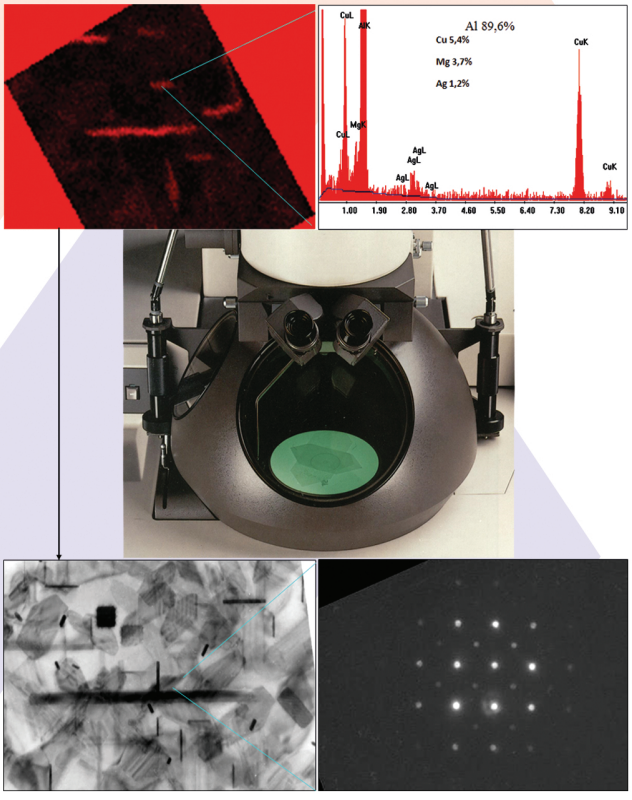
- obejmuje materiały metaliczne, ceramiczne, kompozytowe i polimery;
- analiza mikrostruktury w jasnym i ciemnym polu przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (rozmieszczenie wydzieleń i określenie ich kształtu, charakterystyka granic ziaren, wielkość wydzieleń, wielkość domen antyfazowych);
- analiza dyfrakcji elektronowej (typ domen antyfazowych, identyfikacja faz, identyfikacja orientacji krystalitów, identyfikacja zależności krystalograficznych między fazami);
- analizy składu chemicznego w mikroobszarach (technika EDS; analiza jakościowa: zawartości pierwiastków (dla Z > 5), analiza ilościowa zawartości pierwiastków (dla Z > 10, gdzie Z to liczba atomowa pierwiastka).



Mikrostruktura TEM w jasnym polu i topografia składu chemicznego taśmy NiTiZr



Mikrostruktura TEM w jasnym polu i dyfrakcja elektronowa taśmy AgCuSn



Mikrostruktura TEM i dyfrakcja elektronowa wysokowytrzymałych stopów AlCuMgAg

Posiadana aparatura badawcza:

- transmisyjny mikroskop elektronowy Tecnai G2 F20 Super TWIN (200kV z działem z emisją polową FEG) z przystawką EDAX EDS;
- FIB typ Dual Beam Quanta 3D z działem jonowym na bazie mikroskopu skaningowego.

L-3 LABORATORIUM DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ

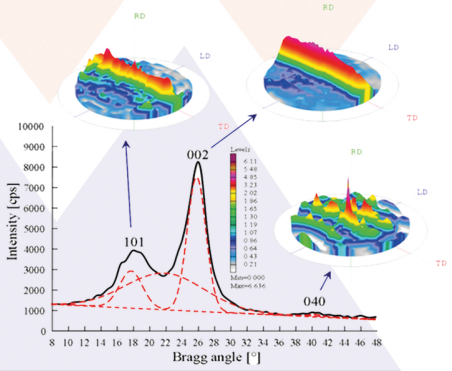
AB 120

Zakres badawczy:

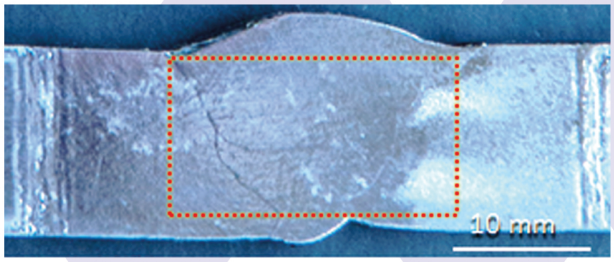
- jakościowa i ilościowa analiza dyfrakcyjna materiałów - udział masowy oraz dystrybucja faz, parametry komórek elementarnych, rozmiar krystalitów, poziom mikronaprężeń w próbce, stopień krystaliczności materiału;
- rentgenowska analiza stanu naprężeń w materiałach polikrystalicznych - nieniszczący pomiar naprężeń w warstwie przypowierzchniowej, wyznaczanie wartości i kierunków działania naprężeń głównych, mapowanie zmienności naprężeń na zadanych obszarach;
- rentgenowska analiza tekstury materiałów polikrystalicznych - pomiar i analiza figur biegunowych, wyznaczanie funkcji rozkładu orientacji.

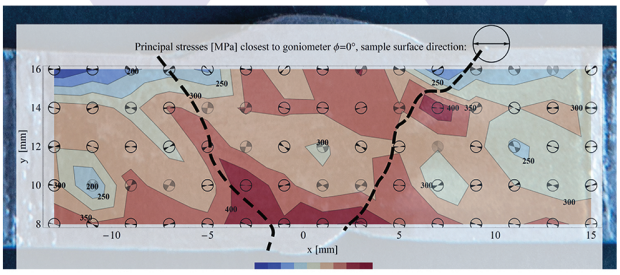
Posiadana aparatura badawcza:

- wielofunkcyjny dyfraktometr rentgenowski D8 Discover firmy Bruker; koło Eulera, stolik X-Y-Z, polikapilarna optyka wiązki pierwotnej, półprzewodnikowy detektor pozycyjnie czuły, tradycyjny detektor scyntylacyjny, konfiguracja Bragg-Brentano lub konfiguracja wiązki równoległej, autorskie oprogramowanie sterujące i analityczne;
- wielofunkcyjny dyfraktometr rentgenowski X'Pert firmy Philips; koło Eulera, konfiguracja Bragg-Brentano, tradycyjne detektory scyntylacyjne, grafitowy monochromator, autorskie oprogramowanie sterujące i analityczne.

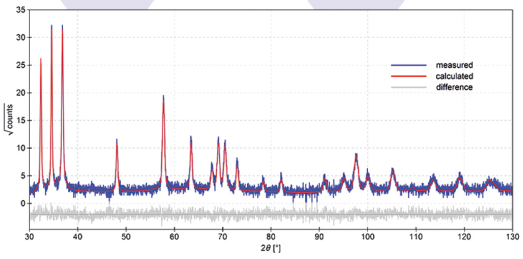


Dyfrakcyjne widmo rentgenowskie drewna sosny z kompletnymi figurami biegunowymi (pokazanymi przestrzennie)





Topografia naprężeń własnych (kierunki główne) na przekroju poprzecznym złącza spawanego blach ze stali ferrytyczno-perlitycznej P460NL1



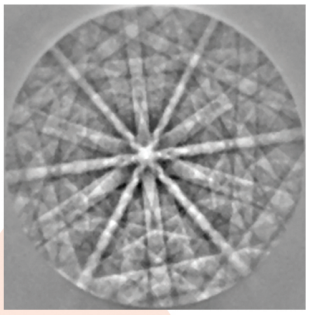
Dyfraktogram rentgenowski stopu Mg-AZ31 umożliwia identyfikację faz oraz charakterystykę mikrostruktury (wielkość krystalitów, odkształcenie sieci krystalicznej)

L-4 LABORATORIUM SKANINGOWEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

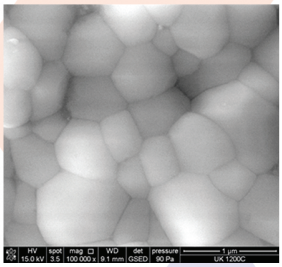
AB 120

Zakres badawczy:

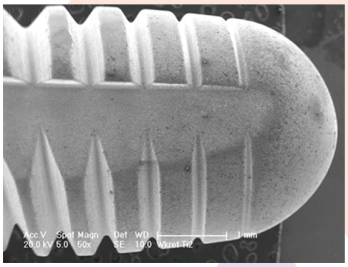
- określenie morfologii powierzchni ciał stałych techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (m.in. obserwacje kształtu i analiza wielkości wtrąceń, analiza wad, pęknięć itp.);
- analiza składu chemicznego ciał stałych w mikroobszarach techniką spektroskopii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii: jakościowa i ilościowa analiza składu chemicznego w mikroobszarach, rozkład zawartości pierwiastków wzdłuż linii przesuwu wiązki elektronowej (linescan) i z powierzchni (mapping) z wykorzystaniem spektrometru EDXS.



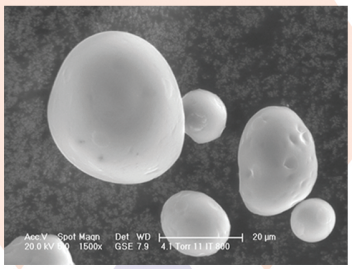
Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych z monokryształu Ni



Struktura naturalnego hydroksyapatytu, obraz GSE, pow. 100 000x



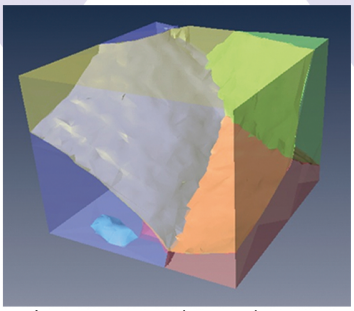
Powierzchnia wkręta tytanowego, obraz SE, pow. 50x



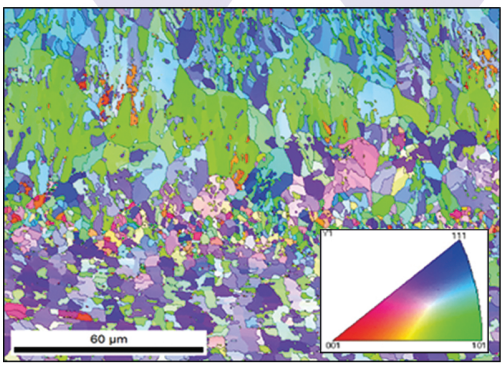
Obraz ziaren skrobi, obraz GSE, pow. 1500x, zmienna próżnia

Ponadto:

- analiza topografii orientacji oraz identyfikacja fazowa materiałów krystalicznych za pomocą techniki dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD);
- analizy punktowe, liniowe oraz powierzchniowe pierwiastków z wykorzystaniem spektroskopii promieniowania X z dyspersją długości fali (WDS);
- analiza trójwymiarowa (3D) orientacji krystalograficznych oraz składu chemicznego;
- badania przemian fazowych in-situ za pomocą stolika grzewczego Gatan Murano 525 do temperatury 950 °C.



Trójwymiarowa rekonstrukcja granic międzyziarnowych w stali niskowęglowej, obszar o wymiarach 10x8x8 µm



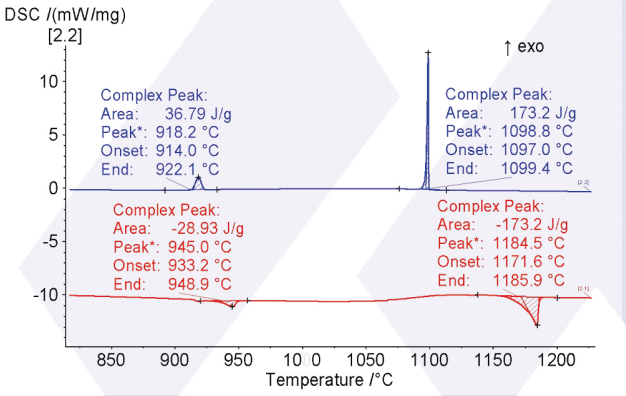
Mapa rozkładu orientacji w materiale ceramicznym

L-5 LABORATORIUM KALORYMETRII

AB 120

Zakres badawczy:

- zakres temperaturowy i kinetyka rozkładu, utleniania lub innych procesów chemicznych zachodzących ze zmianą masy, procesy spalania;
- termiczna stabilność materiału: dyfuzyjne i bezdyfuzyjne przemiany fazowe, krystalizacja, przemiana zeszklenia, rekrystalizacja, topienie;
- weryfikacja diagramów fazowych;
- pojemność cieplna;
- entalpia mieszania i tworzenia;
- zakres temperatur od -175 °C do 1650 °C;
- zmiany właściwości mechanicznych materiałów pod obciążeniem stałym lub zmiennym w funkcji programowanych zmian temperatury: sprężystość, rozszerzalność cieplna, odkształcalność, wytrzymałość, mięknięcie, przemiany fazowe;
- zakres temperatur od -150 °C do 1550 °C, siły od -3N do 3N i częstotliwości modulacji do 1 Hz.

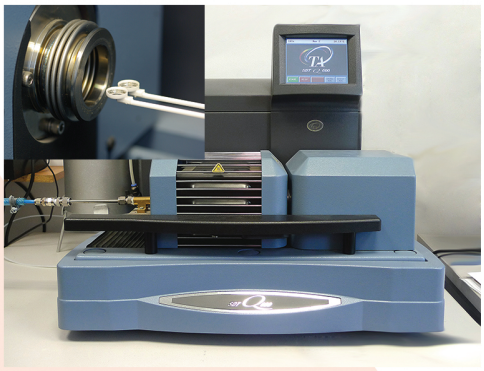


Krzywa kalorymetryczna

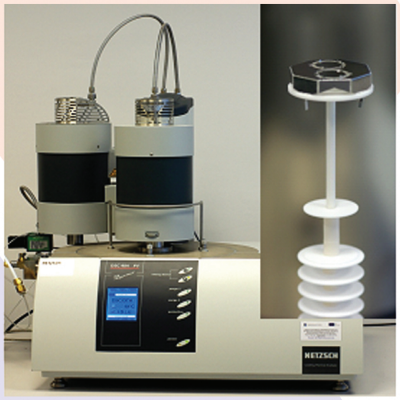
Typowe materiały:

stopy metali, fazy wysoko-temperaturowe, szkła, polimery, emulsje, mydła, ferroelektryki.

Laboratorium wykonuje zlecenia dla ośrodków naukowych, zakładów produkcyjnych i innych instytucji prowadzących działalność komercyjną, organizuje szkolenia i staże dla studentów, pracowników naukowych i laboratoriów przemysłowych.



Różnicowy kalorymetr skaningowy z termowagą SDT (DSC+TGA) Q600 firmy TA Instruments



Różnicowy kalorymetr skaningowy DSC 404 F1 firmy Netzsch



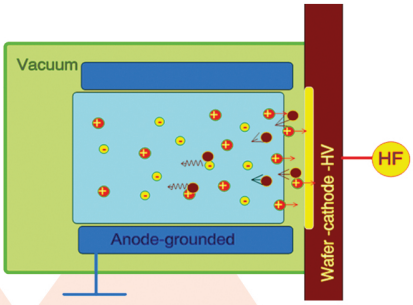
Analizator termomechaniczny TMA 402 F1 firmy Netzsch

L-6 LABORATORIUM SPEKTRALNEJ ANALIZY CHEMICZNEJ

AB 120

Zakres badawczy:

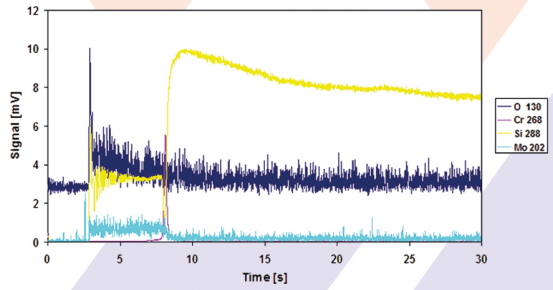
Analiza jakościowa i ilościowa składu chemicznego jednorodnych materiałów litych w obszarach o średnicy 4 lub 2 mm oraz głębokości do 150 µm z błędem względnym pomiaru poniżej 5% może być przeprowadzana dla 35 pierwiastków dostępnych obecnie w konfiguracji urządzenia. Wykrywalność pierwiastków w zależności od ich zawartości w poszczególnych materiałach jest do kilkunastu ppm.



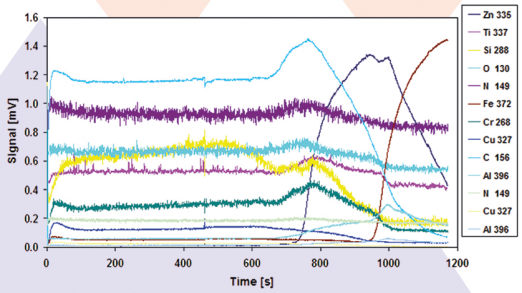
Zasada działania źródła wyładowania jarzeniowego

Analiza profilowa

Urządzenie przystosowane jest do analizy składu chemicznego w funkcji odległości od powierzchni (warstwy, pokrycia, itp.). Testy przeprowadzone na urządzeniu pokazały, że analiza profilowa (rozkład pierwiastków w funkcji odległości od powierzchni) może być wykonywana z maksymalną rozdzielczością około 2 nm dla 35 pierwiastków jednocześnie ustawionych na polichromatorach. Podobnie jak w analizie objętościowej informacja jest zbierana z obszaru o średnicy 4 mm lub 2 mm i do głębokości maksymalnie 150 µm.



Analiza profilowa układu wielowarstwowego na krzemie



Analiza profilowa warstw poliestrowych na stali

Analiza składu chemicznego może być przeprowadzona na następujących materiałach:

- stopy aluminium: Al-Cu, Al-Mg, Al-Mn, Al-Si, Al-Si-Cu, Al-Zn;
- wysokowytrzymałe stopy aluminium z grupy PA: PA1, PA2, PA6, PA7, PA9, PA11, PA43;
- znale;
- stale konstrukcyjne niestopowe (C10, C35, C60);
- stale konstrukcyjne niskostopowe o podwyższonej wytrzymałości (S355NL, S460N);
- stale konstrukcyjne do nawęglania (C15R, 16MnCrB5, 20NiCrMoS2-2);
- stale konstrukcyjne do ulepszania cieplnego (C45E, 25CrMoS4, 42CrMoS4, 34CrNiMo);
- stale narzędziowe;
- stale niestopowe do pracy na zimno (C45U, C70U, C90U, C12OU);
- stale stopowe do pracy na zimno (102Cr6, 60WCW8, X210CrW12, X135CrMoV12);
- stale stopowe do pracy na gorąco (55NiCrMnV7, 32CrMoV12-28, X40CrMoV5-1);
- stale odporne na korozję;
- stale ferrytyczne (X6Cr13, X6Cr17, X6CrMo17-1).

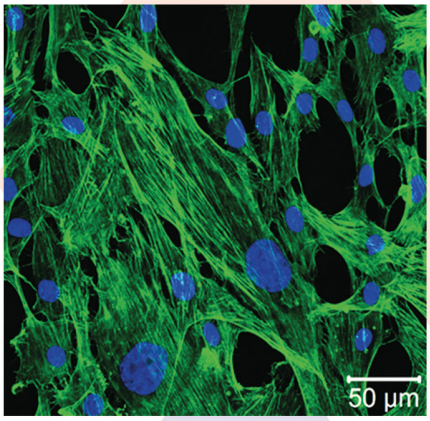
L-7 LASEROWEJ I AKUSTYCZNEJ MIKROSKOPII SKANINGOWEJ

AB 120

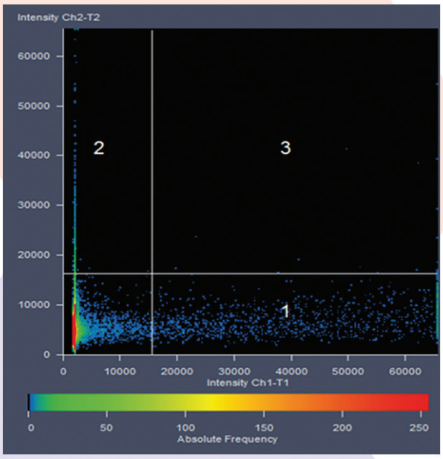
Zakres badań:

Skaningowy mikroskop konfokalny LSM Exciter 5 z komorą inkubacyjną:

- pomiar intensywności fluorescencji;
- analiza morfologii oraz liczby komórek;
- fluorescencyjna analiza morfologii powierzchni;
- obrazowanie 2D i 3D obiektów fluorescencyjnych.
- analiza fluorescencji obiektów przy wzbudzeniu sześcioma długościami światła laserowego;
- badanie procesów komórkowych *in situ* z wykorzystaniem komory inkubacyjnej i stolika grzewczego;
- opracowanie danych przy pomocy oprogramowania obliczeniowego AxioVision 4.8.



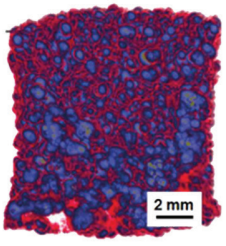
Analiza morfologii komórek śródbłonka naczyniowego na badanym podłożu; niebieskie jądra komórkowe (DAPI), zielony cytoszkielet aktynowy (faloidyna - Alexa Fluor488).



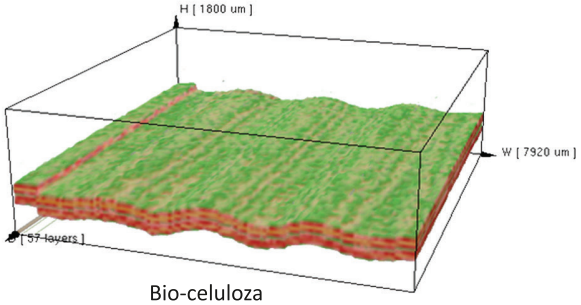
Analiza interakcji biomateriału z krwią ludzką. Analiza kolokalizacyjna intensywności fluorescencji przeciwciał anty CD45 – odpowiedź imunologiczna, anty CD62P – wykrzepianie.

Skaningowy mikroskop akustyczny:

- badania materiału w trybie czasu rzeczywistego;
- defekty powierzchniowe i topografia powierzchni;
- analizy z wykorzystaniem 4 głowic ultradźwiękowych (15 MHz, 75 MHz, 110 MHz, 180 MHz);
- niejednorodność struktury w obszarze przypowierzchniowym (rozmiar od 1 mm do kilku cm);
- delaminacja powłok;
- 2D- i 3D obrazowanie zmian strukturalnych o zasięgu większym niż 30 mm.



Hydroksyapatyt porowaty



Bio-celuloza

L-8 LABORATORIUM BADAŃ FIZYKOCHEMICZNYCH

AB 120

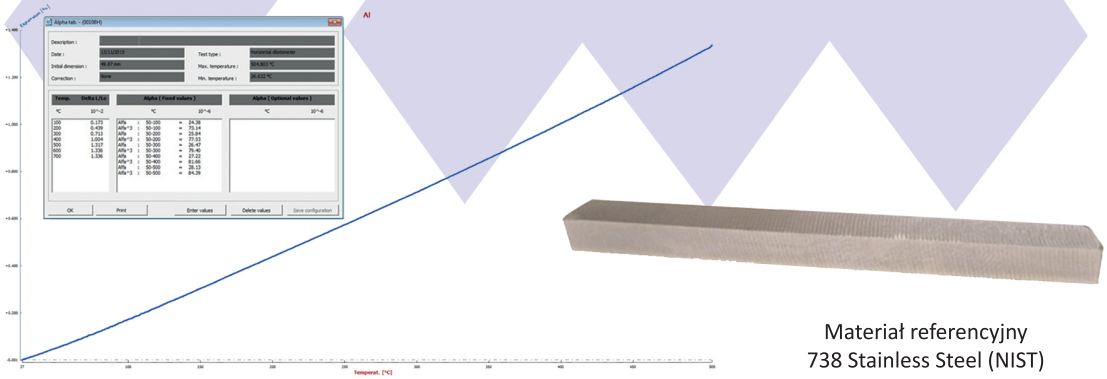
Laboratorium specjalizuje się w badaniach dylatometrycznych materiałów litych i spiekanych. Posiada specjalistyczną aparaturę pomiarową dylatometr optyczny Misura® 3 FLEX-ODLT.



Dylatometr optyczny Misura® 3 FLEX-ODLT

Zakres badawczy:

- dylatometryczna analiza kinetyki przemian fazowych;
- badanie przemian fazowych zachodzących w stanie stałym;
- pomiary zmiany długości badanej próbki pod wpływem zmiany temperatury w procesie nagrzewania i chłodzenia (zmiany liniowe temperatury w zakresie 20-507 °C);
- wyznaczanie zależności gęstości materiałów ceramicznych od temperatury;
- wyznaczanie zależności gęstości materiałów sypkich od temperatury;
- obserwowanie zmiany geometrii próbek podczas spiekania;
- przeprowadzanie bezkontaktowych pomiarów zginania materiałów;
- badanie zginania spowodowanego przez różnicę w termicznej rozszerzalności pomiędzy masą ceramiczną i szkliwem.



Rozszerzalność cieplna próbki aluminium

Materiał referencyjny
738 Stainless Steel (NIST)

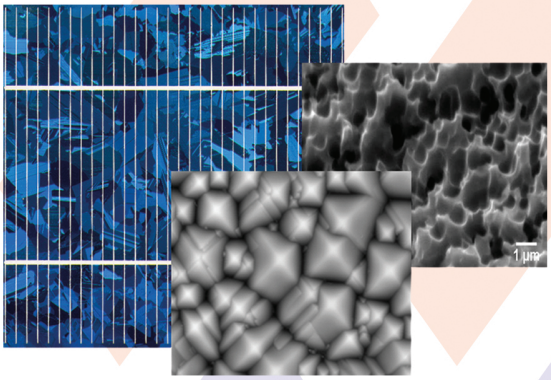
W trakcie przygotowania do akredytacji:
aparatura do badań procesów absorpcji i desorpcji gazów w cieczach i ciałach stałych IMI Hiden Isochema z analizatorem gazów wyjściowych Hiden Analytical.

L-9 LABORATORIUM FOTOWOLTAICZNE

AB 120

Zakres badawczy:

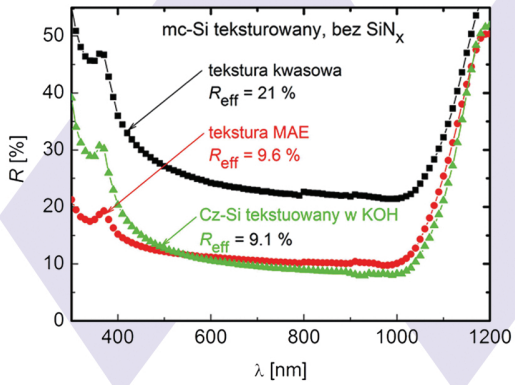
- pomiary współczynnika odbicia i transmisji, absorbancji światła w zakresie długości fali 300-2350 nm metodą spektrofotometryczną – materiały lite – (współczynnik odbicia i transmisji, absorbancja);
- pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw i modułów fotowoltaicznych z krzemu mono- i polikrystalicznego dla warunków STC (ang. Standard Test Conditions: natężenie promieniowania 1000 W/m^2, temperatura 25 °C, widmo AM 1.5G).



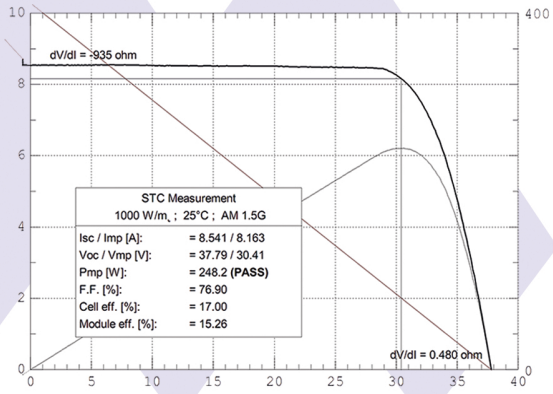
Tekstury powierzchni ogniwa słonecznego



Moduł fotowoltaiczny



Współczynnik odbicia R od różnych tekstur powierzchni ogniwa



Charakterystyka I-V modułu fotowoltaicznego

Posiadana aparatura badawcza:

- Symulator promieniowania słonecznego do pomiaru parametrów elektrycznych modułów fotowoltaicznych, Quick Sun 820A Endeas klasa AAA;
- Symulator światła słonecznego wraz z systemem pomiarowym charakterystyk I-V ogniw słonecznych SS 200AAA, Photo Emission Tech Inc. klasa AAA;
- Spektrofotometr UV-VIS-NIR wraz ze sferą całkującą 150 mm, Lambda 950S, Perkin Elmer.

STUDIUM DOKTORANCKIE

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk posiada uprawnienia do nadawania stopnia doktora w dwóch dyscyplinach: metalurgii i inżynierii materiałowej. Nadzór merytoryczny nad prowadzeniem Studiów Doktoranckich sprawuje Rada Naukowa Instytutu, która uchwala program kształcenia (po zasięgnięciu opinii organu Samorządu Doktorantów) oraz zasady przeprowadzania postępowania konkursowego w procesie rekrutacji na Studia Doktoranckie zgodne z warunkami i trybem rekrutacji. Rada Naukowa Instytutu określa maksymalną liczbę Doktorantów będących pod opieką jednego pracownika zatrudnionego w Instytucie w pełnym wymiarze czasu pracy.

Bieżące działania związane z prowadzeniem Studiów Doktoranckich koordynuje Kierownik Studium Doktoranckiego, którego powołuje i odwołuje Dyrektor Instytutu spośród osób posiadających co najmniej stopień naukowy doktora habilitowanego, będących pracownikami Instytutu zatrudnionymi w pełnym wymiarze czasu pracy. Powołanie, o którym mowa powyżej następuje po zasięgnięciu opinii Rady Naukowej Instytutu oraz Samorządu Doktorantów. Kierownikiem Studiu Doktoranckiego jest obecnie prof. dr hab. inż. Marek Faryna, która został ponowie powołany na to stanowisko w dniu 10 maja 2017 roku. Kierownik Studiów Doktoranckich organizuje realizację programu Studiów Doktoranckich, dokonuje oceny realizacji programu Studiów Doktoranckich oraz prowadzenia badań naukowych przez Doktorantów, zalicza Doktorantom kolejne lata Studiów Doktoranckich, pełni funkcję przewodniczącego Komisji Rekrutacyjnej oraz Komisji ds. stypendiów doktoranckich Przełożonym wszystkich Doktorantów jest Dyrektor Instytutu, zaś reprezentantem interesów i wyrazicielem opinii Doktorantów jest Samorząd Doktorantów.

Osoba, która ukończyła Studia Doktoranckie w Instytucie, uzyskując stopień naukowy doktora, posiada kompetencje odpowiadające trzeciemu poziomowi Ram Kwalifikacji dla Europejskiego Obszaru Szkolnictwa Wyższego oraz ósmemu poziomowi Europejskich Ram Kwalifikacji.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, iż Środowiskowe Studium Doktoranckie z zakresu «Inżynieria Materiałowa» prowadzone od 2008 roku przez Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie przy udziale Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oraz Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego **zostało wygaszone ze względu na fakt, iż Uniwersytet Jagielloński nie posiada uprawnień do nadawania stopnia naukowego doktora w tej dyscyplinie** (Dziennik Ustaw 2014.198 art 1: „Jednostki organizacyjne uczelni oraz jednostki naukowe posiadające uprawnienia do nadawania stopnia naukowego doktora habilitowanego albo **co najmniej dwa uprawnienia do nadawania stopnia naukowego doktora** mogą prowadzić studia doktoranckie w zakresie dyscyplin odpowiadających tym uprawnieniom"). Dlatego też od roku 2014 Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN prowadzi samodzielnie studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej i metalurgii.

Od roku 2012 do roku 2015 doktoraty w ramach Środowiskowego Studium Doktoranckiego IMIM PAN – UJ (Studium IMIM PAN-UJ), Studium Doktoranckiego IMIM PAN oraz Międzynarodowego Studium Doktoranckiego z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim w ramach Projektu Nr POKL.04.01.01-00-004/10 współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego (Studium POKL) uzyskały 33 osoby. Pełną listę absolwentów przedstawia poniższa tabela.

Absolwenci Studium Doktoranckiego IMIM PAN-UJ, Studium POKL i Studium IMIM PAN.

Doktorant	Promotor	Rok nad.tyt. dr.	Studium
Łukasz Rogal*	prof. dr hab. Jan Dutkiewicz	2012	IMIM PAN-UJ
Sylwia Pawlak	prof. dr hab. inż. Jan Bonarski	2013	IMIM PAN-UJ
Katarzyna Berent	prof. dr hab. inż. Marek Faryna	2013	IMIM PAN-UJ
Magdalena Miszczyk**	prof. dr hab. inż. Henryk Paul, prof. Julian Driver, dr Claire Maurice	2013	IMIM PAN-UJ
Katarzyna Maksymow	prof. dr hab. inż. Bogusław Major	2103	IMIM PAN-UJ
Michał Trembala	prof. dr hab. Andrzej Kotarba	2013	IMIM PAN-UJ
Maria Grolik	prof. dr hab. Krzysztof Szczubiałka	2014	IMIM PAN-UJ
Agnieszka Bigos*	prof. dr hab. Ewa Bełtowska- Lehman	2014	IMIM PAN-UJ
Maciej Kopeć	prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny	2014	IMIM PAN-UJ
Honorata Kazimierczak*	dr hab. Piotr Ozga	2014	Studium POKL
Marta Gajewska	prof. dr hab. inż. Jerzy Morgiel	2014	Studium POKL
Piotr Natkański	prof. dr hab. Piotr Kuśtrowski	2014	IMIM PAN-UJ
Katarzyna Stan-Głowińska**	dr hab. Lidia Lityńska-Dobrzyńska	2014	Studium POKL
Piotr Bobrowski	prof. dr hab. inż. Marek Faryna	2014	Studium POKL
Grażyna Kulesza- Matlak*	prof. dr hab. inż. Paweł Zięba	2014	Studium POKL
Agnieszka Szpak	prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny	2015	IMIM PAN-UJ
Paweł Czaja*	dr hab. inż. Wojciech Maziarz	2015	Studium POKL
Piotr Drzymała	prof. dr hab. inż. Jan Bonarski	2015	Studium POKL
Sylwia Fiejdasz	prof. dr Maria Nowakowska	2015	IMIM PAN-UJ
Krzysztof Głowiński	dr hab. Adam Morawiec	2015	Studium POKL
Jakub Kawałko	prof. dr hab. inż. Krzysztof Sztwiertnia	2015	Studium POKL
Katarzyna Kubok	dr hab. Lidia Lityńska-Dobrzyńska	2015	Studium POKL
Aldona Mzyk*	prof. dr hab. inż. Bogusław Major	2105	Studium POKL
Jagoda Poplewska	prof. dr hab. inż. Henryk Paul	2015	Studium POKL
Zbigniew Starowicz	dr hab. Marek Lipiński	2015	Studium POKL
Marcela Trybuła	prof. dr hab. inż. Władysław Gąsior	2015	Studium POKL
Agnieszka Jelonek	prof. dr hab. Maria Oleksyn	2016	IMIM PAN-UJ
Agata Kukuła-Kurzyniec	prof. dr hab. Jan Dutkiewicz	2016	IMIM PAN-UJ
Wojciech Skuza	prof. dr hab. inż. Henryk Paul	2016	IMIM PAN-UJ

Monika Słupska	dr hab Piotr Ozga	2016	IMIM PAN-UJ
Łukasz Zając	dr hab Bartosz Such	2017	IMIM PAN-UJ
Dagmara Frączek	dr hab. Joanna Wojewoda-Budka	2017	IMIM PAN
Klaudia Trembecka-Wójciga	dr hab. inż. Roman Major	2017	IMIM PAN

*wyróżnienie przez Radę Naukową IMIM PAN za najlepszą pracę doktorską

**nagroda Polskiego Towarzystwa Materiałoznawczego za najlepsza pracę doktorską z zakresu inżynierii materiałowej

Pokreślić należy również dwa istotne fakty związane z nagrodami dla absolwentów Studium Doktoranckiego, to jest przyznanie dr Honoracie Kazimierczak Nagrody Prezesa Rady Ministrów za rok 2015 za pracę doktorską „Electrodeposition of Zn-Mo layers from aqueous citrate solutions" oraz przyznanie dr Klaudii Trembeckiej-Wójcigi Stypendium Prezesa Polskiej Akademii Nauk za wybitne osiągnięcia naukowe w latach 2016/17.

Od roku 2014 wszystkie prace doktorskie absolwentów Studium doktoranckiego POKL oraz Studium IMIM PAN są wydawane w formie książkowej.



Przykłady publikacji książkowych doktoratów obronionych w IMIM PAN

Studium Doktoranckie staje się kuźnią młodych kadr naukowych Instytutu. Zatrudnienie w tej placówce znalazło 13 absolwentów Studium, w tym wszyscy absolwenci wyróżnieni przez Radę Naukową IMIM PAN za rozprawę doktorską.

Doktoranci – uczestnicy Studium Doktoranckiego uzyskiwali projekty zarówno z Narodowego Centrum Nauki (Projekty PRELUDIUM – Grażyna Kulesza-Matlak, Jakub Kawałko, Zbigniew Starowicz, Aldona Mzyk, Marta Janusz, Mikołaj Mitka, Klaudia Trembecka-Wójciga, Paweł Czaja, Katarzyna Stan-Głowińska, Marcela Trybuła; Projekty ETIUDA – Krzysztof Głowiński, Katarzyna Stan-Głowińska, Marcela Trybuła) oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Program Iuventus Plus – Honorata Kazimierczak, Łukasz Rogal).

Kolejna Tabela przedstawia aktualną listę doktorantów IMIM PAN

IV rok*.

Lp	Nazwisko i imię	Jednostka	Opiekun naukowy
1	mgr Jakub Fitas	Uniwersytet Jagielloński, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej	Dr hab. Monika Marzec
2	mgr inż. Marta Janusz	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	Dr hab. inż. Łukasz Major
3	mgr inż. Mikołaj Mitka	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	Dr hab. Lidia Lityńska-Dobrzyńska
4	mgr Anna Wieczorek	Uniwersytet Jagielloński, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej	Prof. dr hab. Paweł Moskal
5	mgr Anna Wójcik	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	Dr hab. inż. Wojciech Maziarz

*Ostatni rok studiów Środowiskowego Studium Doktoranckie z zakresu «Inżynieria Materiałowa» prowadzonego przez IMIM PAN w Krakowie przy udziale Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oraz Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

III rok

Lp	Nazwisko i imię	Jednostka	Opiekun naukowy
1	mgr inż. Agnieszka Hara	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	dr hab. Piotr Ozga
2	mgr inż. Paweł Koprowski	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	prof. dr hab. inż. Krzysztof Sztwiertnia
3	mgr inż. Łukasz Maj	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	prof. dr hab. inż. Jerzy Morgiel
4	mgr inż. Justyna Stolarska-Grzegorek	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	dr hab. inż. Wojciech Maziarz
5	mgr Sylwia Terlicka	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	prof. dr hab. inż. Władysław Gąsior

II rok

Lp	Nazwisko i imię	Jednostka	Opiekun naukowy
1	mgr inż. Kamil Badura	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	dr inż. Anna Sypień
2	mgr Katarzyna Gawlińska	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	dr hab. Marek Lipiński
3	mgr inż. Katarzyna Janik	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	dr hab. Tomasz Czeppe
4	mgr inż. Anna Jarzębska	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	Dr Magdalena Bieda-Niemiec

I rok

Lp	Nazwisko i imię	Jednostka	Opiekun naukowy
1	mgr inż. Agnieszka Brzoza	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	Dr inż. Maciej Szczerba
2	mgr Monika Bugajska	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	Dr hab. inż. Przemysław Fima
3	mgr inż. Aleksandra Kupczyk	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN	Dr hab. inż. Łuksza Major

Doktoranci realizują program Studium Doktoranckich o łącznej liczbie punktów ECTS wynoszącej 42.

Oprócz regularnych zajęć dydaktycznych doktoranci biorą udział w corocznych seminariach z udziałem doktorantów z Technische Universität oraz Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems IKTS w Dreźnie, doktorantów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH oraz doktorantów Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.



Uczestnicy wspólnego seminarium doktoranckiego w Schmochtitz grudzień 2016

W roku ubiegłym Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN złożył wniosek do narodowego Centrum Badan i Rozwoju o dofinansowanie Projektu ***Międzynarodowe interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu nauk o materiałach z wykładowym językiem angielskim.*** Wniosek ten został oceniony pozytywnie (90 na 100 możliwych do uzyskania punktów) i został umieszczony przez NCBiR na liście projektów skierowanych do dofinansowania w latach 2018-2022.

RADA NAUKOWA IMIM PAN 2015 – 2018

Po kolejnych czterech latach działalności w roku 2015 w styczniu ukonstytuowała się nowa Rada Naukowa Instytutu, której kadencja potrwa do roku 2018. W trakcie pierwszego zebrania Rady Naukowej zostały wybrane nowe władze oraz działające przy niej Komisje. Skład personalny aktualnie działającej Rady i Komisji pokazany jest poniżej.

Przewodniczący Rady Naukowej

Prof. dr hab. inż. Bogusław MAJOR

Zastępcy Przewodniczącego Rady Naukowej

Prof. dr hab. inż. Marek HETMAŃCZYK

Prof. dr hab. inż. Jan KUSIŃSKI

Sekretarz Rady Naukowej

dr hab. Joanna WOJEWODA-BUDKA, prof. PAN

Członkowie PAN

1. Prof. dr hab. inż. Tadeusz BURCZYŃSKI
2. Prof. dr hab. inż. Jerzy LIS
3. Prof. dr hab. inż. Bogusław MAJOR
4. Prof. dr hab. inż. Janusz MROCZKA
5. Prof. dr hab. inż. Henryk PETRYK
6. Prof. dr hab. inż. Władysław WŁOSIŃSKI
7. Prof. dr hab. inż. Paweł ZIĘBA

Członkowie spoza Instytutu

1. Prof. dr hab. inż. Marek BLICHARSKI - Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
2. Prof. dr hab. inż. Jan DUTKIEWICZ - emeryt IMIM PAN
3. Prof. dr hab. inż. Edward GUZIK - Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
4. Prof. dr hab. inż. Marek HETMAŃCZYK - Politechnika Śląska, Katowice
5. Prof. dr hab. inż. Lucyna JAWORSKA - Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania, Kraków
6. Prof. dr hab. Rafał KOZUBSKI - Uniwersytet Jagielloński, Kraków
7. Prof. dr hab. inż. Jan KUSIŃSKI - Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
8. Prof. dr hab. inż. Borys MIKUŁOWSKI - Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
9. Prof. dr hab. inż. Marek PRZYBYLSKI - Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
10. Prof. dr hab. inż. Jan SIENIAWSKI - Politechnika Rzeszowska, Rzeszów
11. Prof. dr hab. inż. Jerzy SIWKA - Politechnika Częstochowska

12. Prof. dr hab. inż. Jerzy SOBCZAK - Instytut Odlewnictwa, Kraków
13. Dr hab. inż. Danuta STRÓŻ, prof. U. Śl. - Uniwersytet Śląski, Katowice
14. Prof. dr hab. inż. Zbigniew ŚMIESZEK - Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice
15. Prof. dr hab. inż. Tadeusz WIERZCHOŃ - Politechnika Warszawska, W-wa

Samodzielni Pracownicy Instytutu

1. Dr hab. Ewa BEŁTOWSKA - LEHMAN, prof. PAN
2. Dr hab. Tomasz CZEPPE, prof. PAN
3. Prof. dr hab. inż. Marek FARYNA
4. Dr. hab. inż. Przemysław FIMA, prof. PAN
5. Prof. dr hab. inż. Władysław GĄSIOR
6. Dr hab. Marek LIPIŃSKI, prof. PAN
7. Dr hab. Lidia LITYŃSKA - DOBRZYŃSKA, prof. PAN
8. Prof. dr hab. inż. Bogusław MAJOR
9. Dr hab. inż. Łukasz MAJOR, prof. PAN
10. Dr hab. inż. Roman MAJOR, prof. PAN
11. Dr hab. inż. Wojciech MAZIARZ, prof. PAN
12. Dr hab. Adam MORAWIEC, prof. PAN
13. Prof. dr hab. inż. Jerzy MORGIEL
14. Dr hab. Piotr OZGA, prof. PAN
15. Prof. dr hab. inż. Henryk PAUL
16. Prof. hab. inż. Krzysztof SZTWIERTNIA
17. Dr hab. Joanna WOJEWODA - BUDKA, prof. PAN

Przedstawiciele adiunktów i asystentów

1. Dr inż. Maciej SZCZERBA
2. Dr inż. Łukasz ROGAL
3. Dr inż. Magdalena MISZCZYK

Przedstawiciel doktorantów

1. Mgr inż. Katarzyna JANIK

KOMISJE RADY NAUKOWEJ

Komisja ds. Przewodów Doktorskich z zakresu Metalurgii

1. Dr hab. Ewa Bełtowska - Lehman, prof. PAN
2. Prof. dr hab. inż. Władysław Gąsior
3. Prof. dr hab. inż. Lucyna Jaworska
4. Dr hab. Piotr Ozga, prof. PAN
5. Prof. dr hab. inż. Jerzy Siwka
6. Prof. dr hab. inż. Jerzy Sobczak
7. Prof. dr hab. inż. Zbigniew Śmieszek

Komisja ds. Przewodów Doktorskich z zakresu Inżynierii Materiałowej

1. Prof. dr hab. inż. Marek Blicharski
2. Prof. dr hab. inż. Marek Faryna
3. Prof. dr hab. inż. Edward Guzik
4. Prof. dr hab. inż. Jan Kusiński
5. Prof. dr hab. inż. Bogusław Major
6. Prof. dr hab. inż. Borys Mikułowski
7. Prof. dr hab. inż. Paweł Zięba

Komisja ds. Oceny Aktywności Naukowej pracowników naukowych

1. Prof. dr hab. inż. Władysław Gąsior
2. Prof. dr hab. Rafał Kozubski
3. Dr hab. Lidia Lityńska - Dobrzyńska, prof. PAN
4. Dr hab. inż. Łukasz Major, prof. PAN
5. Prof. dr hab. inż. Marek Przybylski

Komisja ds. Zatrudniania Pracowników Naukowych

1. Prof. dr hab. inż. Władysław Gąsior
2. Prof. dr hab. inż. Jerzy Lis
3. Prof. dr hab. inż. Bogusław Major
4. Prof. dr hab. inż. Henryk Paul
5. Dr hab. inż. Danuta Stróż, prof. U.Śl.

Komisja Dyscyplinarna orzekająca w sprawach pracowników naukowych

1. Dr hab. Ewa Bełtowska - Lehman, prof. PAN
2. Dr inż. Magdalena Miszczyk
3. Prof. dr hab. inż. Jan Sieniawski
4. Prof. dr hab. inż. Tadeusz Wierzchoń

Komisja Dyscyplinarna dla Doktorantów

1. Prof. dr hab. inż. Władysław Gąsior
2. Prof. dr hab. inż. Jerzy Morgiel
3. Dr hab. Adam Morawiec, prof. PAN
4. Mgr inż. Łukasz Maj – doktorant

Odwoławcza Komisja Dyscyplinarna dla Doktorantów

1. Dr hab. Marek Lipiński, prof. PAN
2. Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN
3. Dr hab. Joanna Wojewoda-Budka, prof. PAN
4. Mgr inż. Paweł Koprowski - doktorant
5. Mgr Sylwia Terlicka - doktorant

Pracownicy IMIM PAN w roku 2017

Dyrektor

Prof. dr hab. inż. Paweł ZIĘBA

Z-ca Dyrektora ds. Naukowych

Prof. dr hab. inż. Władysław GĄSIOR

Zastępca Dyrektora ds. Ogólnych

Dr hab. inż. Wojciech MAZIARZ

PRACOWNICY NAUKOWI		
PROFESOROWIE		
Ewa Bełtowska - Lehman	Marek Faryna	Władysław Gąsior
Bogusław Major	Jerzy Morgiel	Henryk Paul
Krzysztof Sztwiertnia	Paweł Zięba	
DOKTORZY HABILITOWANI		
Tomasz Czeppe	Robert Chulist	Adam Dębski
Przemysław Fima	Tomasz Gancarz	Marek Lipiński
Lidia Lityńska - Dobrzyńska	Łukasz Major	Roman Major
Wojciech Maziarz	Adam Morawiec	Piotr Ozga
Joanna Wojewoda - Budka		
DOKTORZY		
Magdalena Bieda -Niemiec	Agnieszka Bigos	Piotr Bobrowski
Piotr Czaja	Honorata Kazimierczak	Anna Korniewa - Surmacz
Krzysztof Kudłacz	Grażyna Kulesza - Matlak	Magdalena Miszczyk
Aldona Mzyk	Łukasz Rogal	Katarzyna Stan - Głowińska
Maciej Szczerba		
PRACOWNICY BADAWCZO – TECHNICZNI		
Kazimierz Drabczyk	Anna Góral	Piotr Panek
Janusz Pstruś	Anna Sypień	Anna Wierzbicka - Miernik
PRACOWNICY ADMINISTRACYJNI		
Marta Bittner	Jolanta Deda	Adam Federyga
Joanna Filipek	Grażyna Kożbiał	Aneta Major
Artur Michałek	Irena Migo	Nina Okwieka
Marek Pac	Krzysztof Pawlik	Celina Siudek
Monika Skowron	Henryk Stan	Małgorzata Strojek - Więcek
Daniel Szymonik	Bożena Tomasik	Aleksandra Wawszczak
Aldona Wrona		
PRACOWNICY INŻYNIERYJNO - TECHNICZNI		

Bogusław Drabczyk	Grzegorz Garzeł	Jan Guśpiel
Elżbieta Jankowska	Marta Janusz	Anna Jarzębska
Bogusz Kania	Zbigniew Kania	Marek Kopyto
Małgorzata Pomorska	Witold Przybyło	Monika Słupska
Wojciech Skuza	Zbigniew Starowicz	Maciej Szlezynger
Zbigniew Świątek	Anna Tarasek	Sylwia Terlicka
Klaudia Trembecka - Wójciga	Marcela Trybuła	
PRACOWNICY OBSŁUGI		
Krzysztof Garzeł	Aleksandra Kazior	Henryk Konik
Teresa Kozera	Zbigniew Krzyżak	Ryszard Mazanek
Teresa Nowak	Marek Sikora	Krzysztof Skoczek

ODESZLI OD NAS

Prof. dr hab. inż. Andrzej Pawłowski (1942 - 2014)



Urodził się 3 stycznia 1942 roku w Radomiu. Studia wyższe ukończył w 1963 uzyskując tytuł magistra inżyniera na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH w Krakowie. Następnie rozpoczął pracę zawodową najpierw w Walcowni Metali „Dziedzice" w Czechowicach-Dziedzicach, a następnie w Zakładach Metalurgicznych w Trzebini (1964-1967).

Z Instytutem związany był od roku 1967, kiedy na stanowisku starszego asystenta pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Wojciecha Truszkowskiego zaczął realizować badania nad przemianą nieciągłą w ramach pracy doktorskiej pt. „*Wpływ odkształcenia plastycznego na kinetykę przemian fazowych w wysokocynkowych stopach aluminium*". Stopień doktora uzyskuje 1971 roku po przeprowadzeniu postępowania w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie. Pozwala mu to na uzyskanie stanowiska adiunkta (od 1972) w pracowni kierowanej przez Prof. R. Ciacha. Swoje badania nad przemianą nieciągłą kontynuuje w latach następnych. W wyniku tego powstaje w 1979 roku rozprawa habilitacyjna „*Wpływ odkształcenia plastycznego na kinetykę przemiany nieciągłej w roztworach stałych metali o sieci regularnej płaskocentrycznej*", która pozwoliła Profesorowi na uzyskanie stopnia doktora habilitowanego (IPPT PAN) i rozpoczęcie pracy na stanowisku docenta.

Dało to początek najbardziej twórczego okresu w działalności naukowej Profesora. Efektem tego były publikacje w prestiżowych czasopismach *Scripta Metallurgica i Acta Metallurgica*. W roku 1986 Doc. dr hab. inż. A. Pawłowski odbywa staż ramach stypendium DAAD w Max Planck Institut fur Metallforschung w Stuttgarcie u Prof. Wolfganga Gusta, największego autorytetu naukowego z zakresu przemiany nieciągłej. Problematyka ta była także rozwijana we współpracy z Bułgarską Akademią Nauk i Ukraińską Akademią Nauk, zwłaszcza w latach 1981-1993. Za prace z tej dziedziny przyznana została Profesorowi wraz z zespołem Nagroda Cyryla i Metodego Instytutu Technologii Metali Bułgarskiej Akademii Nauk w Sofii (1983) oraz Nagroda Polskiej i Ukraińskiej Akademii Nauk (1987).

Jednocześnie podejmuje funkcje administracyjne i organizacyjne, będąc w latach 1983-1989 kierownikiem nowo otwartego Studium Doktoranckiego IMIM PAN. Ukoronowaniem działalności było wydanie monografii pt. *„Discontinuous Dissolution in Aged Alloys"*, pierwszego takiego opracowania w literaturze światowej oraz uzyskanie tytułu profesora nadzwyczajnego (1990). W latach1993 -1996 Profesor Pawłowski pełnił funkcję zastępcy Dyrektora ds Ogólnych w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN oraz wiceprezesa Fundacji Rozwoju Nauk Materiałowych (1993-1995). Od roku 1995 aż do emerytury pracuje na stanowisku profesora zwyczajnego.

Od 2002 jest kierownikiem Środowiskowego Studium Doktoranckiego IMIM PAN–Politechnika Krakowska i dodatkowo w latach 2004 -2008 kierownikiem Międzynarodowego

Studium Doktoranckiego IMIM PAN. Ponadto od 2000 kierował nowo powstałą Pracownią Materiałów Warstwowych IMIM PAN.

Jego głównym zainteresowaniem naukowym zawsze była problematyka przemian fazowych w stanie stałym ze szczególnym uwzględnieniem przemian fazowych kontrolowanych dyfuzją na migrujących granicach wydzieleń, zarówno w materiałach metalicznych, jak i ceramicznych. Z tego obszaru realizuje kilka projektów badawczych KBN, w tym: *Dyfuzyjna migracja granic ziaren w stopach metali o sieci A1* (1991-1993) i *Komórkowe-litowe przewodniki jonowe na bazie* ZrO_2 (1998-2000).

Prof. dr hab. inż. Andrzej Pawłowski w swoim dorobku naukowym posiada łącznie 163 opublikowanych pozycji, w tym 140 prac w recenzowanych czasopismach naukowych (44 pozycje ujęte przez Institute for Scientific Information w Filadelfii), 50 opublikowanych doniesień konferencyjnych, trzy opracowania o charakterze monograficznym i książkę, dwa patenty.

Za swoją działalność na polu naukowo-badawczym otrzymał wiele nagród państwowych polskich i zagranicznych, w tym: Srebrny Krzyż Zasługi i Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski, a w roku 2012 Złoty Medal za Długoletnią Służbę.

Kiedy na opłatku wigilijnym w 2012 roku żegnaliśmy Profesora odchodzącego na zasłużoną emeryturę, nikt z nas nie przypuszczał, że było to ostatnie spotkanie w tak szerokim gronie. Życzyliśmy Mu, aby mając więcej czasu spełniał swoje pasje i marzenia. Niestety choroba i śmierć zabrała Go bardzo szybko. Zawsze był dla nas wybitnym naukowcem. Swoją wiedzą chętnie dzielił się z młodymi adeptami nauki. Należał do nich także piszący te słowa. To Profesor Pawłowski wprowadził mnie w tajniki badań i prowadzenia eksperymentów. Był obecny na wszystkich etapach mojej kariery naukowej. Z pewnością zapamiętamy Profesora jako pogodnego, zawsze uśmiechniętego, przemierzającego szybkim krokiem korytarze Instytutu, chętnie służącego pomocą i radą, i chociaż Jego badania zostały zakończone, a ostatnia praca napisana, na zawsze pozostanie w naszej wdzięcznej pamięci.

Paweł Zięba

Prof. dr hab. inż. Jan Tadeusz Bonarski (1956 - 2016)



5 stycznia 2016 r. zmarł nasz kolega i przyjaciel Profesor Jan Bonarski. Jan urodził się w Wodzisławiu. W 1976 rozpoczął studia na Wydziale Metalurgii Akademii Górniczo- Hutniczej w Krakowie. Swoją rozprawę doktorską, poświęconą ilościowej analizie fazowej w materiałach wykazujących teksturę krystalograficzną, obronił z wyróżnieniem w 1990 roku. Dwa lata wcześniej dołączył do grupy Prof. Jana Pospiecha w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, w którym przepracował następne 28 lat, z wyjątkiem rocznego urlopu naukowego na Technicznym Uniwersytecie Clausthal (Niemcy) u Profesora H.-J. Bungego. Habilitację otrzymał w 2002, a tytuł profesora nauk technicznych w roku 2014.

Obok działalności naukowej Jan brał na siebie inne obowiązki; był reprezentantem Dyrektora do spraw Akredytowanych Laboratoriów Badawczych, kierownikiem Laboratorium Dyfraktometrii Rentgenowskiej, kierownikiem Pracowni Struktur Anizotropowych, a w ciągu ostatnich pięciu lat Zastępcą Dyrektora do Spraw Ogólnych. Mimo licznych obowiązków zawsze znajdował czas dla doktorantów i młodych pracowników nauki, którym z wielką pasją przekazywał swoją wiedzę i doświadczenie.

Jan był dobrze znanym uczestnikiem Międzynarodowych Konferencji „Tekstury Materiałów" (ICOTOM), a także francusko-niemieckich sympozjów „Tekstura i Anizotropia". Był inicjatorem badań tekstury krystalograficznej drewna, w których wykazał jej wpływ na modyfikacje ultrastrukturalne. Badania te otworzyły drogę do podobnych analiz materiałów słabo krystalicznych takich jak np. polipropylen. Jan był zaangażowany w wielu obszarach inżynierii materiałowej jak np. stale nierdzewne Duplex, kompozyty metal-azotki, badania zmian tekstury i naprężeń na głębokości, tomografia teksturowa i niejednorodności tekstury. Krótko przed śmiercią zaczął intensywne prace nad zastosowaniem analizy tekstury do naturalnych biomateriałów takich jak muszle mięczaków.

Ważnym wkładem Jana w rozwój nauki jest identyfikacja składników tekstury prowadzących do niszczenia pojedynczych krystalitów w urządzeniach fotowoltaicznych, a także rozwój technik pomiaru tekstur w cienkich warstwach. Odpowiednia korekcja figur biegunowych pozwoliła na właściwą analizę niejednorodności teksturalnej. Wykazał istnienie siły elektromotorycznej wynikającej z różnych orientacji krystalograficznych ziaren tego samego materiału. Te ostatnie osiągnięcia pozwoliły mu na uzyskanie dwóch patentów.

Jan prowadził współpracę naukową z wielu instytucjami naukowymi w Austrii, Bułgarii, Niemczech, Hiszpanii, Rosji, Słowenii i Ukrainie. Na Jego dorobek składa się około 170 publikacji naukowych oraz dwie książki. Otrzymał wiele nagród i wyróżnień, w tym Złoty Krzyż Zasługi. Jan pozostanie na zawsze w naszych wspomnieniach jako miły, zawsze pogodny kolega i przyjaciel oraz utalentowany naukowiec.

Krzysztof Sztwiertnia

Prof. dr hab. inż. Wanda Ważewska-Riesenkampf (1924 – 2016)

Pani Profesor była wybitną specjalistka z zakresu mineralogii i metalurgii, profesorem nauk technicznych, absolwentką Politechniki Wrocławskiej oraz aktywnym członkiem Polskiego Towarzystwa Mineralogicznego. Specjalizowała się w mineralogii stosowanej oraz hydrometalurgii związanej z przemysłem cynkowym, czego wynikiem była praca doktorska i habilitacyjna, liczne prace naukowe i rozwiązania problemów przemysłowych, jak również opracowania dotyczące długoterminowej strategii surowcowej polskiego przemysłu cynkowego.

W swoich badaniach, jak również w naszych wspólnych badaniach w Pracowni Hydro- i Elektrometalurgii wraz z prof. Ewą Bełtowską-Lehman, dr inż. Małgorzatą Styczyńską oraz dr inż. Janem Guśpielem koncentrowała się na pracach z zakresu hydrometalurgii cynku, które obejmowały: wyznaczanie układów równowag fazowych w odniesieniu do procesów prażenia koncentratów siarczku cynkowego i ługowania blendy prażonej, modelowe badania kinetyki rozpuszczania tlenków w wodnych roztworach kwasu siarkowego, analizę wpływu składu mineralnego rud i koncentratów krajowych na optymalny przebieg poszczególnych operacji technologicznych, jak również badania składu fazowego i struktury odpadów i półproduktów powstających w badanych procesach przemysłowych.

Modelowe badania kinetyki rozpuszczania tlenków metali z zastosowaniem nowoczesnej metodyki badawczej pozwoliły na wyjaśnienie kinetyki i mechanizmu przebiegu tych bardzo złożonych procesów fizykochemicznych stanowiąc istotny wkład do badań podstawowych procesów rozpuszczania.

Z kolei wiele prac mineralogicznych, w tym prace nad krajowymi odpadami flotacyjnymi z charakterystyką ich składowisk stanowiły podstawę do opracowania ekonomicznych metod utylizacji tych odpadów, co stanowiło istotny wkład do praktyki przemysłu cynkowego w Polsce.

Badania prowadzone przez zespół kierowany przez Panią Profesor dotyczyły również wielu innych zagadnień dotyczących praktyki hydrometalurgicznej (badania szlamów anodowych z elektrorafinacji miedzi wtórnej, zgarów z przetopu brązów, popiołów z elektrociepłowni itp.). Uzyskane wyniki były istotne dla innych dziedzin nauki i techniki, takich jak korozja, technika jądrowa, elektronika, geologia, czy gleboznawstwo.

Liczne prace Pani Profesor ukazały się w czasopismach naukowych o zasięgu krajowym, jak i międzynarodowym, w tym również prace powstałe w ramach współpracy z wieloma ośrodkami naukowymi krajowymi (AGH, P.Wr., UJ, IKiFP PAN, IMP, IMN itd.), oraz zagranicznymi (IChF BAN Sofia, ISSPS NASB Mińsk, Università La Sapienza Rzym, CSIR-CECRI Karaikudi itd.). Pani Profesor była długoletnim pracownikiem i członkiem Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej w Krakowie oraz wychowawcą i promotorem wielu młodych pracowników naukowych.

Pani Profesor zmarła 11 września 2016 roku.

Piotr Ozga

Dr inż. Wojciech Zakulski (1947 - 2017)



W tym roku, 17 maja, po długiej chorobie zmarł nasz kolega Dr inż. Wojciech Zakulski. Po ukończeniu Akademii–Górniczo Hutniczej w Krakowie, w 1971 roku, gdzie studiował na Wydziale Metali Nieżelaznych, został zatrudniony w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie (wówczas Zakładzie Podstaw Metalurgii), gdzie pracował kolejno jako asystent i starszy asystent a po obronie pracy doktorskiej, w 1986 roku, jako adiunkt.

Jego główne zainteresowania naukowe to termodynamika stopów metali, obliczenia wykresów fazowych, lutowia bezołowiowe oraz materiały do magazynowania wodoru. Jest współautorem w sumie kilkudziesięciu artykułów, rozdziałów w monografiach i jednej ekspertyzy naukowej. Jako członek zespołów badawczych Wojciech zrealizował kilka projektów w tym COST 535 oraz European Lead-Free Soldering Network ELFNET.

W latach 1990-1995 przebywał czterokrotnie na stypendium w Max-Planck Instytut w Stuttgarcie w Niemczech, gdzie w zespole dr Leo Lukasa wzbogacał wiedzę na temat opracowywania danych eksperymentalnych i liczenia wykresów fazowych. W swojej kilkudziesięcioletniej karierze naukowej kilkakrotnie został wyróżniony nagrodą Sekretarza Naukowego PAN oraz dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk. W roku 2004 roku Prezydent Rzeczpospolitej Polskiej odznaczył go Złotym Krzyżem Zasługi.

Wojciech współuczestniczył w organizacji wielu konferencji krajowych i międzynarodowych, w tym: Calculation of Phase Diagram CALPHAD XXXIII (2004), Themodynamic of Alloys TOFA (2008), Discussion Meeting on Thermodynamics Solutions (2000), METALURGIA (1998, 2002), International Workshop of Associate Phase Diagram and Thermodynamic Committee (2005) oraz ELFNET 2005.

Pełnił funkcję Przewodniczącego Polish Phase Diagram Committee oraz Associate Phase Diagram and Thermodynamic Committee a także sekretarza Narodowego Komitetu ds. Współpracy z APDIC. Był członkiem Komitetu Metalurgii Polskiej Akademii Nauk sekcji metalurgicznej i Board of Review Archives of Metallurgy and Materials.

Dr Zakulski był członkiem Niezależnego Samorządnego Związku Zawodowego „Solidarność” od jego powstania w 1981. W swojej działalności związkowej, przez kilka kadencji pełnił funkcją przewodniczącego Komisji Koła w IMIM PAN oraz przewodniczącego Komisji Międzyzakładowej PAN-PAU a od 2014 roku również vice-przewodniczącego Krajowej Sekcji Solidarności Polskiej Akademii Nauk.

Jako urodzony działacz społeczny był człowiekiem wrażliwym na problemy i nieszczęścia innych ludzi, uczciwym, o wielkim poczuciu odpowiedzialności za prawidłowe wykonanie podjętych zobowiązań, koleżeńskim, na którego pomoc zawsze można było liczyć. Takim pozostanie w naszej pamięci.

Władysław Gąsior

CZĘŚĆ II,

CZYLI ARTYKUŁY PREZENTUJĄCE BADANIA PROWADZONE PRZEZ PRACOWNIKÓW INSTYTUTU

ELEKTROCHEMICZNE POWŁOKI NANOKOMPOZYTOWE Ni-W/ZrO_2 O PODWYŻSZONYCH WŁAŚCIWOŚCIACH FUNKCJONALNYCH

Ewa Bełtowska

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Poszukiwanie nowych materiałów o ściśle określonych właściwościach fizyko-chemicznych, przeznaczonych do zastosowania w warunkach jednoczesnego działania obciążeń mechanicznych, termicznych oraz agresywnego środowiska jest jednym z kierunków badań prowadzonych w Pracowni Inżynierii Powierzchni i Biomateriałów Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN. Rozwój techniki wymusza konieczność wytwarzania nowych typów powłok o podwyższonych parametrach eksploatacyjnych. Przy stale wzrastających potrzebach przemysłu klasyczne powłoki z metali i stopów często są już niewystarczające, zatem poszukuje się materiałów zaawansowanych charakteryzujących się lepszymi parametrami wytrzymałościowymi.

Obiecującą grupę stanowią materiały kompozytowe, które znajdują szerokie zastosowanie w prawie wszystkich sektorach nowoczesnej gospodarki. Osnowa kompozytów może być niemetaliczna (np. polimerowa, ceramiczna) lub metalowa (metale, stopy). Natomiast, fazę wzmacniającą materiał kompozytowy mogą stanowić (inne niż osnowa) metale, niemetale lub związki chemiczne, które są rozproszone w osnowie w różnych postaciach (drobnych cząstek, krótkich włókien, płatków, a także włókien ciągłych). Wybór składników kompozytu zależy od projektowanych właściwości jak np. odpowiednia twardość, sztywność, przewodność, rozszerzalność cieplna, smarowność, odporność na ścieranie, podwyższoną temperaturę, korozję i inne. Elementy kompozytu mają do spełnienia określone funkcje, a faza wzmacniająca i osnowa wzajemnie się uzupełniają. Funkcją osnowy jest między innymi utrzymanie kompozytu w zwartej formie o odpowiednim kształcie oraz przenoszenie obciążeń zewnętrznych na zbrojenie, a funkcją fazy wzmacniającej jest polepszenie określonych właściwości czy przeciwdziałanie rozprzestrzenianiu pęknięć.

Współcześnie, coraz większego znaczenia nabierają powłoki kompozytowe z metalową osnową (MMC) (*ang. Metal Matrix Composite*) najczęściej umacniane dyspersyjnie cząstkami fazy ceramicznej, ze względu na stosunkowo łatwe sterowanie ich właściwościami użytkowymi. Zmiana charakterystyk osnowy zależy w głównej mierze od rodzaju i ilości wprowadzonych cząstek, ich kształtu, struktury i rozmiaru, przy czym najczęściej stosowanymi cząstkami zbrojącymi są tlenki (Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2), węgliki (SiC, WC, TiC, B_4C) i borki(TiB, BN). Warto podkreślić, że umacnianie cząstkami jest znacznie tańsze niż włóknami ciągłymi, a uzyskany materiał ma właściwości zbliżone do izotropowych. Nadal jednak znaczącym problemem w szerokim rozpowszechnianiu MMC są trudności związane z ich wytwarzaniem [1].

Metoda elektrochemiczna EMMC (*ang. Electrodeposited Metal Matrix Composite*) jest jedną z prostszych i tańszych technik wytwarzania kompozytów [2, 3]. Galwaniczne współosadzanie cząstek zbrojących i metalicznej osnowy (o strukturze krystalicznej lub amorficznej) pozwala w wielu przypadkach na wytworzenie metalowo-ceramicznych powłok kompozytowych. Istotnym jest, że w technice elektroosadzania dysponuje się znaczną ilością parametrów powalających wywierać kontrolowany wpływ na strukturę, skład chemiczny i

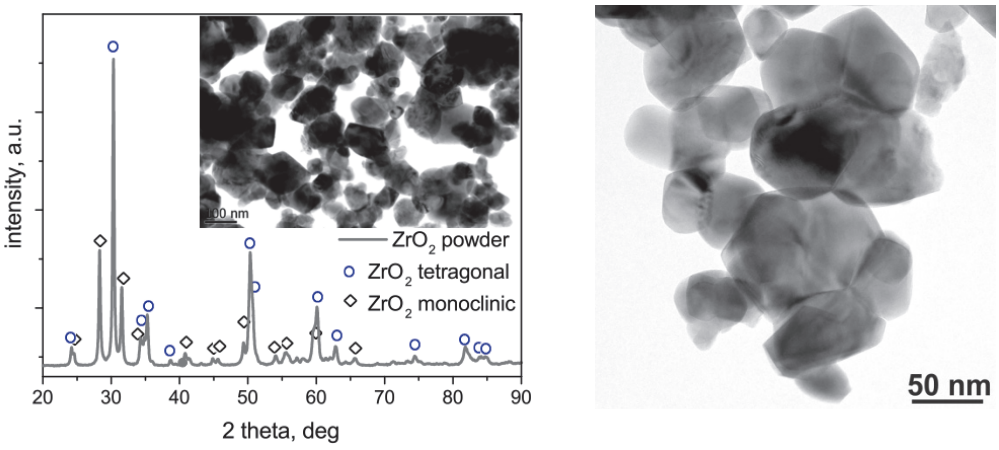
fazowy oraz właściwości materiału [4]. Podczas elektrolitycznego osadzania kompozytu cząstki ceramiczne wbudowują się w warstwę osadzanego na katodzie metalu w jednym etapie procesu. Tak otrzymane powłoki mogą być poddawane dodatkowej modyfikacji np. poprzez obróbkę cieplną, która umożliwia powstawanie faz międzymetalicznych osnowy z wbudowanymi cząstkami stałymi lub produktów ich oddziaływania z atmosferą wygrzewania, co prowadzi do otrzymywania nowych materiałów o innych właściwościach funkcjonalnych [5]. Istotnym czynnikiem decydującym o właściwościach mechanicznych kompozytów jest struktura granicy rozdziału faz, przy czym wynikiem procesu wytwarzania mogą być granice o różnym stopniu koherencji, zawierające defekty sieciowe. Stąd, miejscem podwyższonych naprężeń oraz większego umocnienia osnowy są zazwyczaj obszary bliskie granicy połączenia fazy ceramicznej i metalicznej [6].

Właściwości materiałów kompozytowych o zadanym składzie zależą przede wszystkim od wielkości krystalitów zarówno osnowy metalicznej, jak i fazy dyspersyjnej, ale również od jej jednorodnego i równomiernego rozmieszczenia w objętości materiału. Zmniejszając rozmiar krystalitów składników tworzących kompozyt można uzyskać znacznie lepsze właściwości w porównaniu z materiałem gruboziarnistym. Nanokompozytowe powłoki typu MMC stanowią obecnie jeden z ciekawszych materiałów, bowiem obecność nanocząstek ceramicznych utrudnia migrację granic ziaren oraz ruch dyslokacji, co w efekcie zapewnia podwyższoną twardość oraz stabilność cieplną.

Należy podkreślić, że będące przedmiotem niniejszego opracowania powłoki kompozytowe z nanokrystaliczną osnową stopową Ni-W umacnianą dyspersyjnie nanocząstkami ZrO_2 stanowią nowe materiały, po raz pierwszy wytworzone w Pracowni Inżynierii Powierzchni i Biomateriałów IMIM PAN, metodą elektrochemiczną poprzez elektrolizę wodnych roztworów elektrolitów z zawiesiną proszku fazy ceramicznej [7 – 9].

CHARAKTERYSTYKA CERAMICZNEJ FAZY DYSPERSYJNEJ ZrO_2 (YTZP)

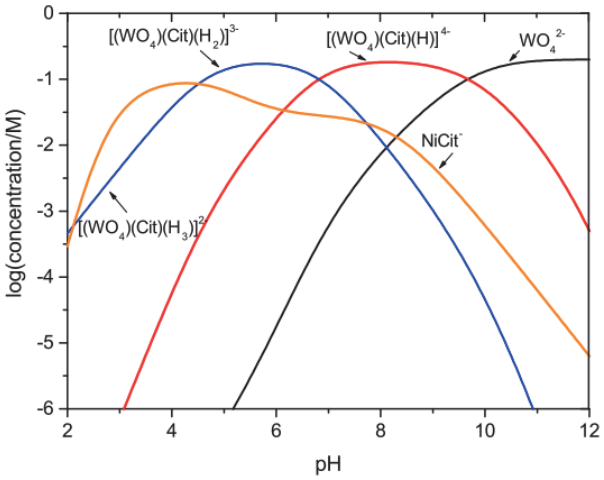
Wysokotemperaturowa odmiana tetragonalna tlenku cyrkonu stabilizowana tlenkiem itru (3Y-ZrO_2) została wybrana jako faza zbrojąca kompozytu, ze względu na bardzo dobre właściwości mechaniczne, takie jak odporność na pękanie oraz na ścieranie. Jednak, szczegółowe badania techniką rentgenowską oraz TEM proszku wykazały również obecność fazy jednoskośnej (rys. 1). Oszacowany średni rozmiar krystalitów około 50 nm był zgodny z danymi producenta (M/s Nanostructured and Amorphous Materials, Inc., USA).



Rys. 1. *Obrazy TEM oraz rentgenogram proszku 3Y-ZrO_2.*

WŁAŚCIWOŚCI PROJEKTOWANEJ KĄPIELI GALWANICZNEJ

Zaprojektowano nietoksyczną, kompleksową kąpiel galwaniczną (siarczanowo-cytrynianową) do nakładania powłok o zróżnicowanej zawartości cząstek dyspersyjnych (1.5 – 13 %wag.) oraz zawartości wolframu w stopowej osnowie kompozytu (40 – 60 %wag.). Ligand cytrynianowy (Cit = $C_6H_5O_7^{3-}$) tworzy rozpuszczalne związki kompleksowe ze współosadzającymi się w postaci stopu metalami (nikiel, wolfram), stanowiącymi osnowę kompozytu. W projektowanej kąpieli, wolframian sodu (Na_2WO_4) oraz siarczan niklu $NiSO_4$ stanowią źródła jonów Ni(II) oraz W(VI). Proste jony wolframianowe (WO_4^{-2}) nie ulegają elektroredukcji na katodzie (są elektrochemicznie nieaktywne) w przeciwieństwie do cytrynianowych form kompleksowych W(VI) typu $[(WO_4)(Cit)(H)_x]^{x-5}$ (gdzie: x = 1, 2, 3, 4) [10 – 12]. Natomiast, główną elektroaktywną formą Ni(II) jest jon cytrynianowy typu $[NiCit]^-$ [13]. Obliczony rozkład stężeń dominujących form jonowych Ni(II) oraz W(VI) w funkcji pH roztworu elektrolitu o odpowiednim składzie przedstawia rys. 2. Jak widać, najbardziej stabilną formą W(VI) w obojętnym i słabo alkalicznym roztworze są elektrochemicznie nieaktywne jony wolframianowe WO_4^{2-} oraz elektroaktywny monomer $[1,1,1]^{4-}$ tj. $[(WO_4)(Cit)(H)]^{4-}$], którego stężenie znacznie się obniża w zakresie pH powyżej 9 jednostek. Również, ze względu na stosunkowo duże stężenie elektroaktywnego kompleksu Ni(II) typu $[NiCit]^-$ przy pH 8, tę wartość pH roztworu przyjęto za optymalną. Istotnym jest, że oprócz korzystnych właściwości kompleksujących, cytryniany (znajdujące się w roztworze w nadmiarze) wykazują bardzo dobre właściwości buforujące (szczególnie w rozważanym zakresie pH), a także wybłyszczające i wyrównujące [4]. Dodatkowo, w projektowanej kąpieli występują aniony chlorkowe, siarczanowe, wolframianowe oraz dodatnio naładowane jony amonowe NH_4^+ i kationy sodu Na^+. Istotnym jest również, że w takim roztworze nie występują wolne kationy Ni^{2+} i W^{+6}, które mogłyby się adsorbować na powierzchni ujemnie naładowanych nanocząstek tlenku cyrkonu.



Rys. 2. *Symulowany rozkład stężeń elektroaktywnych kompleksowych form cytrynianowych Ni(II) oraz W(VI) w funkcji pH roztworu o składzie: 0.1M $NiSO_4$, 0.2M Na_2WO_4, 0.5M $Na_3C_6H_5O_7$ (Cit = $C_6H_5O_7^{3-}$) (HySS2009 program Protonic Software) [9].*

Wbudowanie cząstek ceramicznych do osnowy metalowej wymaga wytworzenia trwałej zawiesiny w kąpieli galwanicznej stanowiącej mieszaninę fazy dyspersyjnej i wieloskładnikowego roztworu elektrolitu. Cząstki fazy ceramicznej o silnie rozwiniętej powierzchni tworzą z roztworem niejednorodny i termodynamicznie niestabilny układ

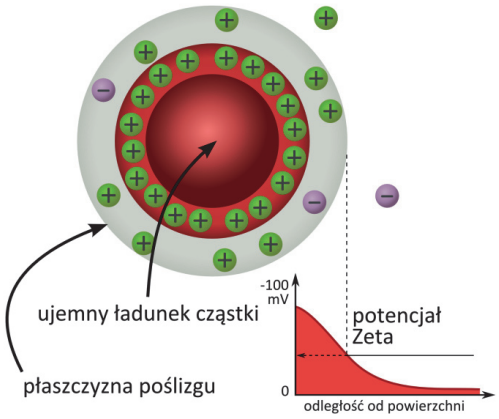
dwufazowy, którego trwałość zależy w dużym stopniu od rodzaju, rozmiaru i struktury cząstek oraz parametrów kąpieli. Zatem, warunkiem podstawowym dla elektrochemicznego wytwarzania powłok kompozytowych jest opracowanie odpowiedniej kąpieli galwanicznej ze stabilnie rozproszonymi cząstkami, co jest trudne do uzyskania zwłaszcza w przypadku stosowania faz nanodyspersyjnych. Cząstki proszków tego rodzaju często tworzą w roztworze trudne do rozseparowania skupiska (agregaty, aglomeraty). Istotnym jest, że rozkład ładunku w obszarze międzyfazowym (tlenek metalu/wodny roztwór elektrolitu) wpływa w znacznym stopniu na stabilność zdyspergowanych układów. Stabilność kąpieli do osadzania kompozytów zależy silnie od rodzaju i parametrów roztworu podstawowego (do osadzania stopu Ni-W) oraz właściwości nanocząstek tlenku cyrkonu ZrO_2.

Tlenek cyrkonu (podobnie jak większość tlenków metali) charakteryzuje się strukturą jonową, co powoduje, że w roztworach polarnych cząstki ZrO_2 posiadają ładunek powierzchniowy, który zależy głównie od rodzaju otaczającego środowiska. Ładunek powierzchniowy może powstać wskutek przeniesienia ładunku przez granicę faz, adsorpcji i orientacji molekuł rozpuszczalnika w warstwie przypowierzchniowej, w tym oddziaływania molekuł wody z powierzchnią tlenku cyrkonu (tzw. hydroksylacja powierzchni), jak również wskutek adsorpcji jonowego surfaktantu (związku powierzchniowo-czynnego) na powierzchni cząstek. Warto pamiętać, że w wodnych roztworach elektrolitu, grupy hydroksylowe zaadsorbowane na powierzchni tlenku mają charakter amfoteryczny, zatem mogą ulegać reakcjom przyłączania i oddysocjowania protonu. Ponadto, znaczna część ładunku powierzchniowego może być kompensowana przez pary jonowe elektrolitu. Tak więc, ładunek powierzchniowy cząstek tlenku cyrkonu jest wypadkową wielu reakcji. Oczywiście, ładunek powierzchniowy powoduje wzrost stężenia przeciwjonów w pobliżu powierzchni cząstek (wytwarza się podwójna warstwa elektryczna), przy czym stabilność dyspersji jest wypadkową elektrostatycznych sił przyciągania i odpychania, którym poddawane są zbliżające się do siebie cząstki. W uproszczeniu, stabilność zawiesiny zależy od interakcji pomiędzy cząstkami, jeżeli występują siły odpychania, wtedy zawiesina nie będzie agregować.

Łatwym do zmierzenia parametrem odpowiedzialnym za stabilność dyspersji jest potencjał elektrokinetyczny zeta (ζ), który opisuje zachowanie cząstek w zawiesinie. Wartość potencjału zeta, zależnego od cech chemicznych powierzchni cząstek oraz roztworu, jest kluczowym parametrem kontrolowania elektrostatycznych właściwości zawiesiny. Dla układów stabilizowanych elektrostatycznie (bez udziału wiązań chemicznych), im większy jest potencjał zeta, tym bardziej prawdopodobne jest zachowanie stabilności dyspersji. W środowisku wodnym przyjmuje się wartość ζ około ±30mV, jako wartość graniczną wyznaczającą stabilność dyspersji. Należy przy tym pamiętać, że potencjał zeta nie jest potencjałem powierzchni cząstki. Jest to potencjał elektryczny występujący w płaszczyźnie poślizgu (hydrodynamicznej płaszczyźnie ścinania) (rys. 3).

W prowadzonych badaniach stabilność i zdolność dyspergowania cząstek ZrO_2 zawieszonych w roztworze elektrolitu były kontrolowane przez pomiar potencjału zeta, rozkład wielkości cząstek (analizator Zeta Sizer Nano ZS ZEN3500) oraz próby sedymentacyjne. Celem wyeliminowania aglomeracji proszku, przed procesem elektroosadzania nanocząstki tlenku cyrkonu w kąpieli galwanicznej mieszano mechanicznie (500 obr./min) przez 24 godziny. Dodatkowo, przez 5 godzin przed rozpoczęciem procesu osadzania powłok kompozytowych mieszanie mechaniczne wspomagano polem ultradźwiękowym. Wyznaczona wartość potencjału zeta cząstek ZrO_2 (o stężeniu 10 g/L) rozproszonych w zdejonizowanej wodzie o pH 6,1 była dodatnia i wynosiła +13 mV. Natomiast, tlenek cyrkonu (o tym samym stężeniu) w roztworze elektrolitu cytrynianowo-siarczanowego Ni(II)-W(VI) o pH 8 wykazywał

znaczny ujemny potencjał zeta wynoszący około -60 mV. Zatem, wartość bezwzględna ζ była około 5 razy wyższa w porównaniu do tej określonej w czystej wodzie. Wynika to stąd, że cytryniany (2-hydroksypropano-l,2,3-trójkarboksylany), jako surfaktanty o małej masie cząsteczkowej, wytwarzają na powierzchni tlenku cyrkonu wysoki ujemny potencjał wskutek obecności trzech grup karboksylowych w cząsteczce, które dysocjują w słabo alkalicznym zakresie pH [14].



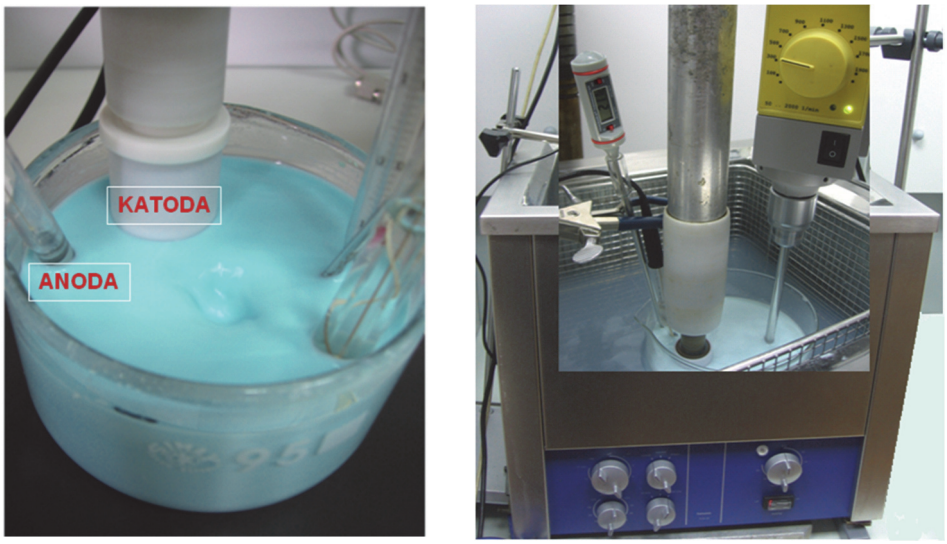
Rys. 3. *Schemat podwójnej warstwy elektrycznej tworzącej się przykładowo wokół ujemnie naładowanej cząstki ZrO_2 [4].*

W konsekwencji, obecność cytrynianu w roztworze (zwłaszcza w alkalicznych mediach dyspersyjnych) sprzyja elektrostatycznej stabilizacji zawiesiny dzięki siłom odpychającym pochodzącym z naładowanej podwójnej warstwy elektrycznej cząstek. Pomimo, że duża wartość siły jonowej (4 M) zaprojektowanej kąpieli galwanicznej do osadzania stopu Ni-W powoduje kompresję warstwy podwójnej, sprzyjając tym samym aglomeracji cząstek. Należy podkreślić, że w opracowanej kąpieli nie zastosowano dodatkowych środków powierzchniowo czynnych do stabilności dyspersji. Średni rozmiar cząstek ZrO_2 w takiej zawiesinie został oszacowany w zakresie od 100-170 nm (małe agregaty prawdopodobnie składają się z dwóch lub trzech podstawowych cząstek). Ponadto, nanocząstki ZrO_2 pozostawały praktycznie bez sedymentacji przez kilka godzin [9].

PROCES ELEKTROOSADZANIA POWŁOK KOMPOZYTOWYCH Ni-W/ZrO_2

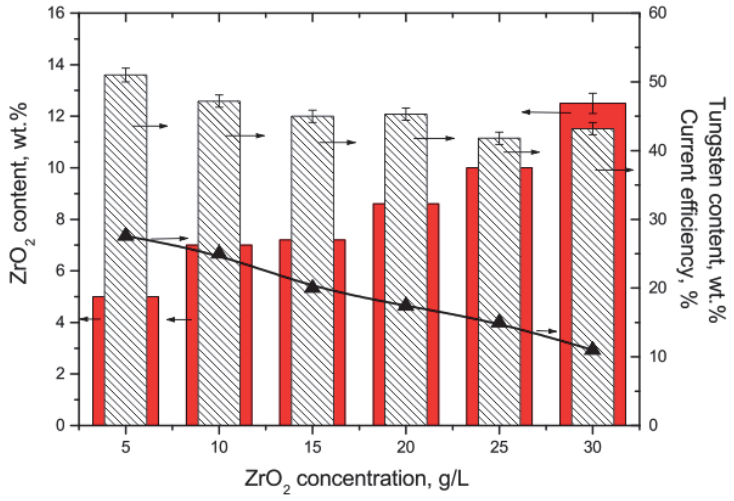
Technologia elektroosadzania, w której źródłem energii wymuszającej przebieg procesu jest energia elektryczna, wyróżnia się szeregiem zalet takich jak niski koszt i prostota stosowanej aparatury, możliwość nanoszenia powłok ze znaczną szybkością na duże powierzchnie o skomplikowanych kształtach, łatwość automatyzacji procesu i inne. W procesie elektrochemicznego otrzymywania powłok kompozytowych następuje równoczesne osadzanie metali wraz z niemetaliczną fazą dyspersyjną. W tym samym procesie elektroredukcji zdyspergowane cząstki ceramiczne z zawiesinowej kąpieli galwanicznej wbudowują się w metaliczną osnowę. Mechanizm ten jest wieloetapowy, skomplikowany i do końca niewyjaśniony, pomimo szeregu teorii prezentowanych na ten temat w literaturze [2, 4, 5]. Wynika to przede wszystkim z wielu czynników wpływających na proces wydzielania oraz ich złożonego wzajemnego powiązania.

Proces elektroosadzania kompozytów prowadzono w elektrolizerze o pojemności 1 L umieszczonym w termostatowanym generatorze ultradźwięków pracującym z częstotliwością 35 kHz oraz 130 kHz, w układzie z wirującą elektrodą dyskową (WED) zapewniającą kontrolowane warunki hydrodynamiczne (rys. 4).

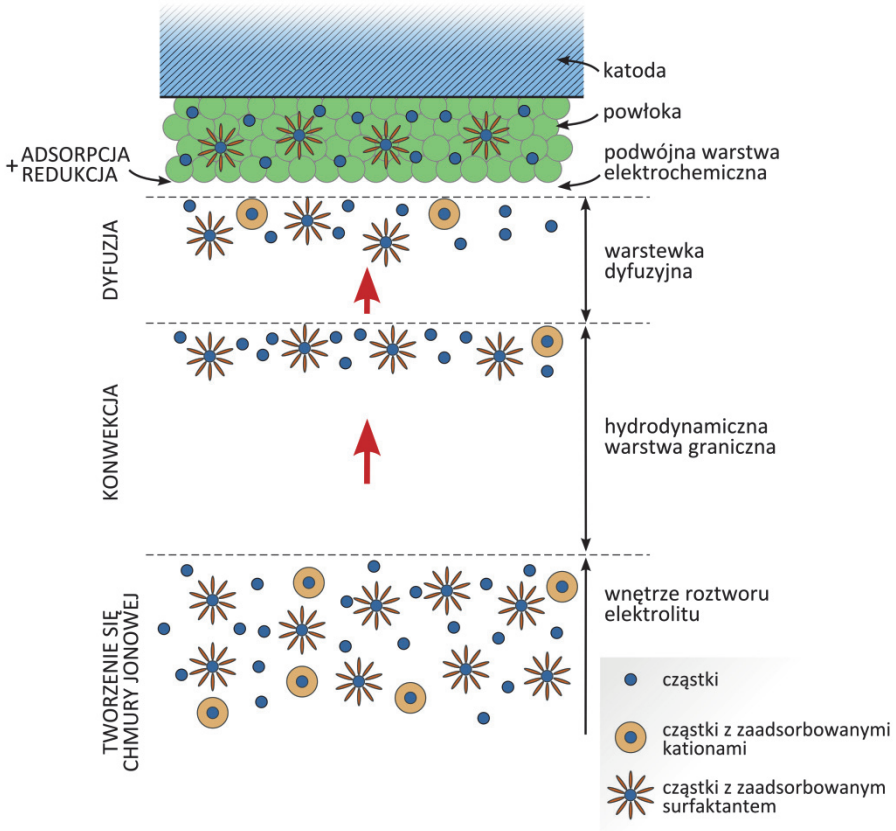


***Rys. 4.** Układ do elektrochemicznego osadzania powłok kompozytowych w zewnętrznym polu ultradźwiękowym.*

Powłoki kompozytowe osadzane były na podłożach ze stali ferrytycznej w kształcie dysków o powierzchni około 3 cm^2. Spirala platynowa o powierzchni około 5 cm^2 stanowiła anodę. Proces elektroosadzania prowadzono w stałej temperaturze 60 °C. W badaniach kinetycznych potencjał katody mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Ustalono, że obecność nieprzewodzących cząstek ceramicznych w kąpieli galwanicznej znacznie wpływa na przebieg procesu elektrochemicznego osadzania stopu Ni-W (stanowiącego osnowę kompozytu) wskutek obniżenia efektywnego stężenia reagentów, zwiększenia lepkości roztworu i zmniejszenia jego przewodności, oraz zmniejszenia powierzchni katody dostępnej dla strumienia masy. W efekcie występuje polaryzacja katody, co powoduje obniżenie szybkości wydzielania osnowy Ni-W wraz ze zmianą składu chemicznego stopu i obniżeniem katodowej wydajności prądowej w wyniku zwiększonej ewolucji wodoru (rys. 5). Z danych przedstawionych na rys. 5 wynika, że zawartość fazy ceramicznej w elektroosadzanych powłokach kompozytowych ścisłe zależy od stężenia cząstek ZrO_2 w zawiesinie. Jest oczywistym, że zwiększenie zawartości cząstek w kąpieli galwanicznej powoduje sukcesywne wzbogacanie kompozytu w tlenek cyrkonu [7]. Proces wprowadzania cząstek do metalowej osnowy podczas procesu elektroosadzania powłok składa się z następujących podstawowych etapów: przeniesienia cząstek z roztworu elektrolitu do powierzchni katody, oddziaływania z powierzchnią katody (adsorpcja cząstek) oraz zabudowania cząstek ZrO_2 w rosnącej osnowie Ni-W (rys. 6). Ogólnie rzecz biorąc, kinetyka współosadzania cząstek tlenku cyrkonu i stopu Ni-W na podłożu stalowym jest kontrolowana przez szybkość adsorpcji cząstek na powierzchni katody oraz szybkość współrozładowania elektroaktywnych jonów Ni(II) i W(VI). W uproszczeniu, skład kompozytu Ni-W/ZrO_2 determinuje głównie stosunek szybkość transportu jonów metali i cząstek ceramicznych do powierzchni katody. Z kolei, szybkość wzrostu warstwy stopu jest kontrolowana głównie warunkami prądowo-napięciowymi procesu elektroosadzania, a szybkość zabudowania nieprzewodzących cząstek ceramicznych przez szybkość mieszania roztworu, rozmiar cząstek i ich zawartość w roztworze.



Rys. 5. *Wpływ stężenia ZrO_2 w kąpieli galwanicznej na wydajność prądową procesu (%) i skład chemiczny (%wag. wolframu i ZrO_2) powłok kompozytowych Ni-W/ZrO_2 osadzonych przy 7 A/dm^2 oraz szybkości wirowania katody 340 obrotów na minutę [7].*

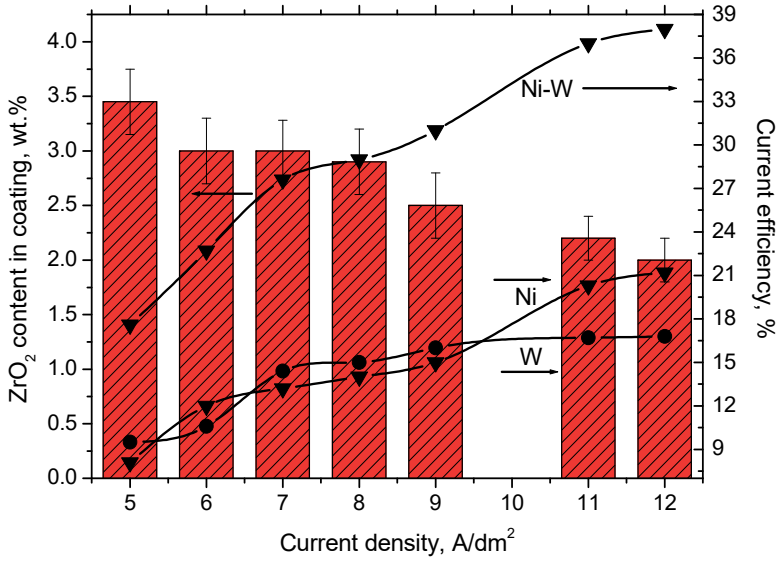


Rys. 6. *Model mechanizmu wbudowywania ceramicznych cząstek do osnowy metalowej [4].*

PARAMETRY WPŁYWAJĄCE NA PROCES OSADZANIA POWŁOK KOMPOZYTOWYCH Ni-W/ZrO_2

Z zaprojektowanej kąpieli zawierającej różne stężenie cząstek ZrO_2 (w zakresie 2.5 – 30 g/L) wydzielano na stalowych podłożach powłoki kompozytowe Ni-W/ZrO_2 (o grubości około 5 – 30 µm) w różnych warunkach operacyjnych. Zidentyfikowano trzy najważniejsze parametry wpływające na zawartość oraz stopień dyspersji fazy ceramicznej: stężenie cząstek ZrO_2 w roztworze, gęstość prądu katodowego oraz warunki hydrodynamiczne definiowane prędkością kątową obrotów wirującej elektrody dyskowej (WED) w zakresie 100 – 700 rpm.

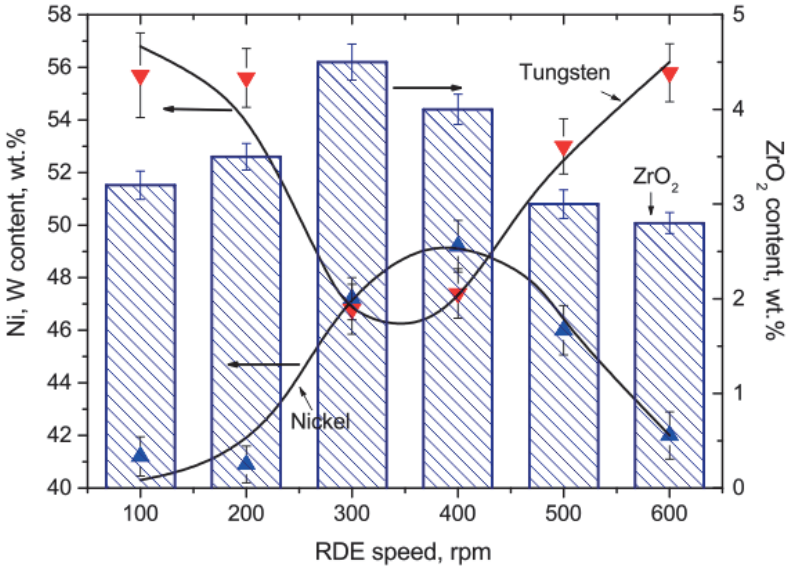
Proces elektroosadzania kompozytów Ni-W/ZrO_2, wspomagany polem ultradźwiękowym o częstotliwości 35 kHz, prowadzono w warunkach stałoprądowych (DC) w zakresie natężenia prądu 5 – 12 A/dm^2, przy stałej prędkości wirowania stalowej katody wynoszącej 340 obr./min. Stwierdzono, że zawartość ZrO_2 w powłokach kompozytowych stopniowo maleje ze wzrostem gęstości prądu (przy stałej szybkości mieszania roztworu), ze względu na mniejszą dostępność nanocząstek tlenku cyrkonu do powierzchni katody w stosunku do zwiększającej się w takich warunkach szybkości osadzania stopu Ni-W (rys. 7).



Rys. 7. *Wpływ gęstości prądu procesu elektroosadzania na zawartość ZrO_2 w kompozycie oraz wydajność prądową parcjalnych procesów rozładowania jonów W(VI) and Ni(II) z kąpieli galwanicznej zawierającej 2,5 g/L proszku [8].*

Zbadano także wpływ warunków hydrodynamicznych procesu elektroosadzania na skład chemiczny, mikrostrukturę i właściwości funkcjonalne nanokompozytów Ni-W/ZrO_2. Transport cząstek tlenku cyrkonu do katody odbywa się przez konwekcję, dyfuzję i ruchy Browna. Proces migracji można zaniedbać z uwagi na ujemny ładunek powierzchniowy cząstek ZrO_2. Wpływ szybkości transportu masy na skład chemiczny powłok kompozytowych Ni-W/ZrO_2 badano w określonych warunkach hydrodynamicznych w układzie z wirującą (z różną prędkością kątową) elektrodą dyskową (WED). W tych eksperymentach proces elektroosadzania powłok Ni-W/ZrO_2 prowadzono przy stałej gęstość prądu 7 A/dm^2. Jak pokazano na rys. 8, w warunkach przepływu laminarnego, ilość współosadzającego się tlenku cyrkonu zwiększa się ze wzrostem prędkości wirowania katody do około 300 obr./min, a następnie stopniowo

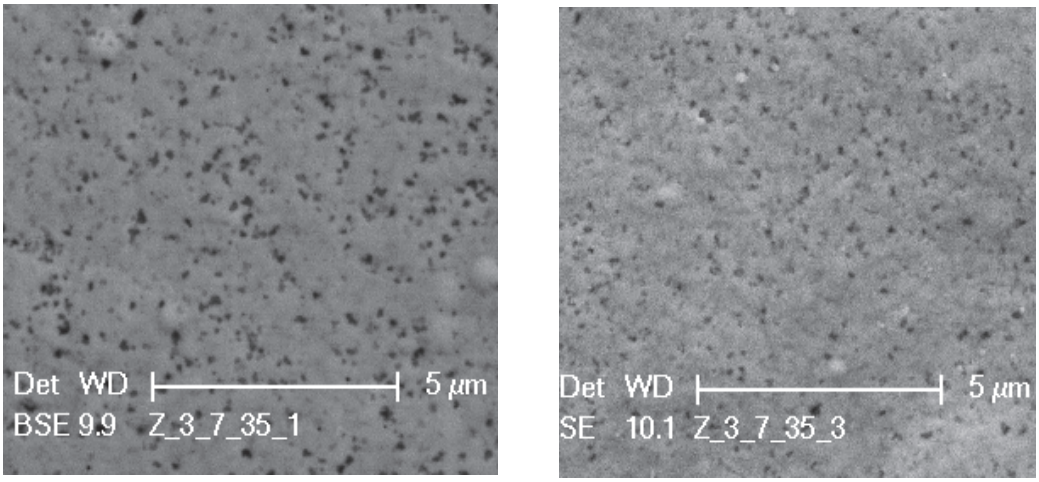
zmniejsza się z dalszym wzrostem prędkości WED (do około 600 obr./min). Uzyskane wyniki wskazują, że przy szybkości mieszania poniżej około 300 obr./min, proces wbudowania ZrO_2 najwyraźniej kontrolowany jest szybkością transportu nanocząstek do powierzchni katody. Następnie, przy wyższych szybkościach mieszania, luźno zaadsorbowane na powierzchni katody cząstki ZrO_2 są częściowo usuwane, co powoduje zmniejszenie zawartości tlenku cyrkonu w powłokach kompozytowych. Ze wzrostem prędkości wirowania WED, oprócz tlenku cyrkonu zmienia się również zawartość wolframu i niklu w powłokach Ni-W/ZrO_2, co wynika głównie z częściowej kontroli dyfuzyjnej parcjalnego procesu elektroredukcji jonów kompleksowych W(VI).



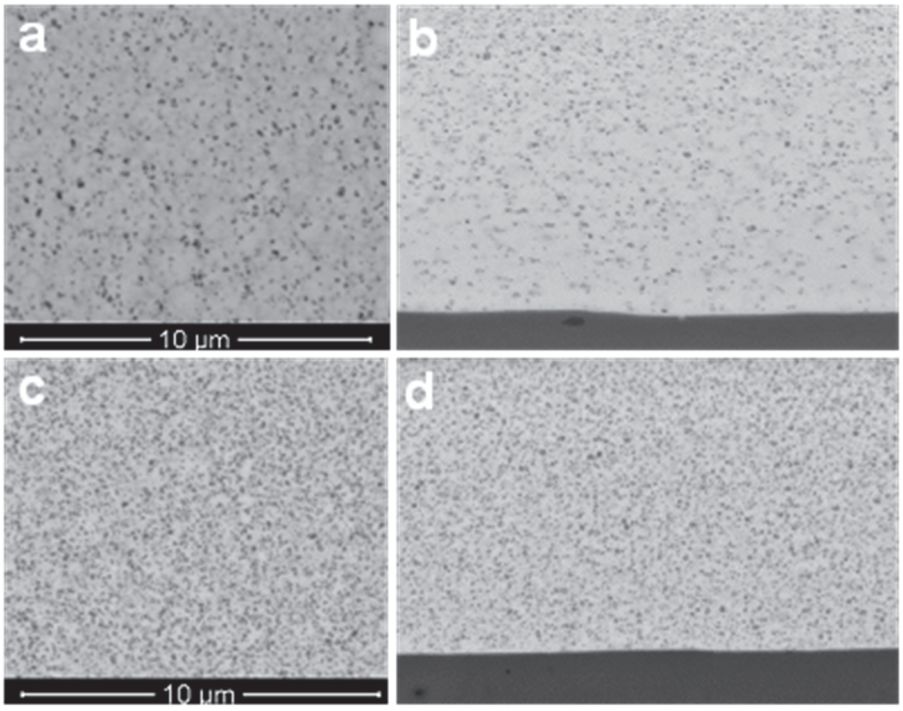
Rys. 8. *Wpływ prędkości wirowania stalowej katody na skład chemiczny powłok kompozytowych Ni-W/ZrO_2 (7 A/dm^2, 5g/L ZrO_2) [9].*

CHARAKTERYSTYKA ELEKTROOSADZONYCH POWŁOK KOMPOZYTOWYCH Ni-W/ZrO_2

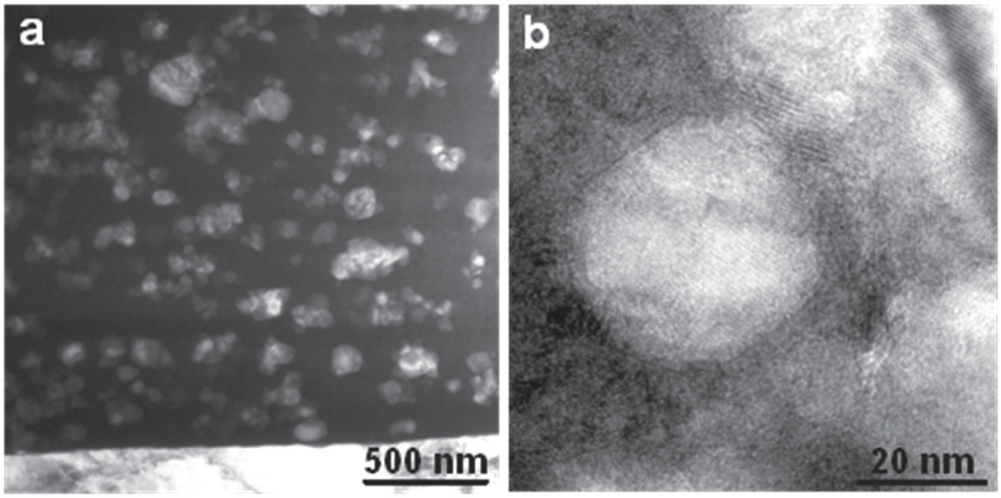
Nanokompozytowe powłoki Ni-W/ZrO_2 wytworzone w różnych warunkach operacyjnych (w zakresie prowadzonych eksperymentów) charakteryzują się zwartą morfologią powierzchni bez siatki mikrospękań oraz dobrą przyczepnością do stalowego podłoża (rys. 9 i rys. 10). Istotnym jest, że niezależnie od ilości wbudowanej fazy ceramicznej otrzymane powłoki kompozytowe Ni-W/ZrO_2 są gładkie, zwarte i jednorodne. Rys. 10 przedstawia obrazy SEM powierzchni i przekroju poprzecznego powłok kompozytowych Ni-W/ZrO_2 osadzonych z kąpieli zawierającej 5 g/L i 30 g/L tlenku cyrkonu. Jak widać, cząstki zbrojące są równomiernie rozmieszczone w osnowie Ni-W, nawet przy najwyższym badanym stężeniu ZrO_2 w kąpieli. Co więcej, szczegółowe badania przeprowadzone techniką TEM wykazały bardzo dobre połączenie nanocząstek fazy zbrojącej z osnową stopu Ni-W (rys. 11).



***Rys. 9.** Obrazy SEM (BSE i SE) powierzchni przykładowej powłoki kompozytowej Ni-W/ZrO_2 osadzonej z kąpieli galwanicznej zawierającej 3 g/L proszku ZrO_2 w zawiesinie, przy gęstości prądu 7 A/dm^2.*

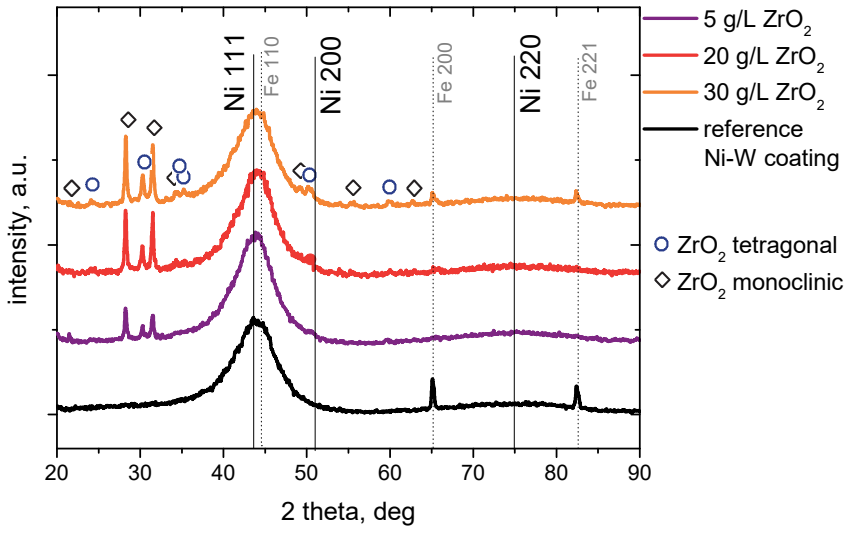


***Rys. 10.** Obrazy SEM (BSE) powierzchni (a, c) oraz przekrojów poprzecznych (b, d) przykładowych powłok kompozytowych Ni-W/ZrO_2 osadzonych z kąpieli galwanicznej zawierającej 5 g/L (a, b) oraz 30 g/L (c, d) proszku ZrO_2 w zawiesinie, w obecności zewnętrznego pola ultradźwiękowego 35 kHz (przy gęstości prądu 7 A/dm^2) [7].*



Rys. 11. *Obrazy TEM (a) i HRTEM (b) przekroju poprzecznego przykładowej powłoki Ni-W/ZrO_2 osadzanej w polu ultradźwiękowym (35 kHz), z kąpieli galwanicznej zawierającej 20 g/L tlenku cyrkonu (7 A/dm^2, 340 obr./min) [8].*

Rys. 12 przedstawia dyfraktogramy rentgenowskie przykładowych powłok Ni-W/ZrO_2 wydzielonych z roztworu elektrolitu o różnej zawartości cząstek ZrO_2. Wszystkie charakteryzowane powłoki składały się z jednofazowej, nanokrystalicznej osnowy (o średnim rozmiarze krystalitów około 10 nm) stanowiącej roztwór stały wolframu w niklu, oraz tetragonalnej i jednoskośnej fazy zbrojącej ZrO_2 o średnim rozmiarze krystalitów odpowiednio: 45 nm oraz 50 nm. Należy podkreślić, że średnie rozmiary krystalitów wyznaczone metodą rentgenowską zostały potwierdzone również badaniami TEM.

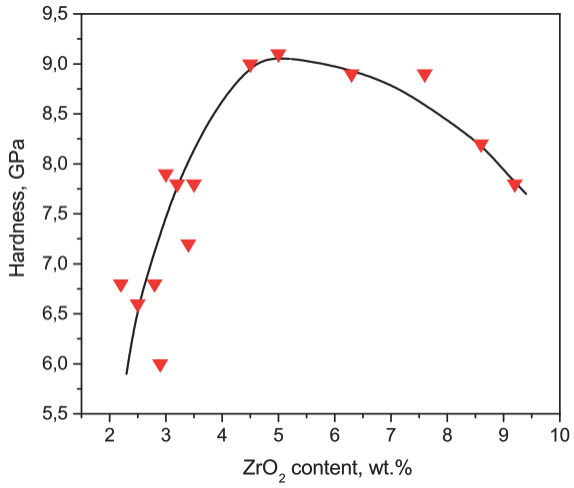


Rys. 12. *Dyfraktogramy rentgenowskie (CuKα) referencyjnej powłoki metalicznej Ni-W oraz kompozytów Ni-W/ZrO_2 osadzonych w polu ultradźwiękowym (35 kHz), z kąpieli elektrolitycznej zawierającej różne ilości ZrO_2, przy gęstości prądu 7 A/dm^2 oraz prędkości wirowania katody dyskowej 340 obr. / min (widoczne refleksy Fe pochodzą ze stalowego podłoża) [8].*

Z kolei, badania indentacyjne wykazały, że otrzymane powłoki kompozytowe odznaczają się znaczną twardością, która waha się w granicach od około 6 GPa do 9 GPa, oraz wartością

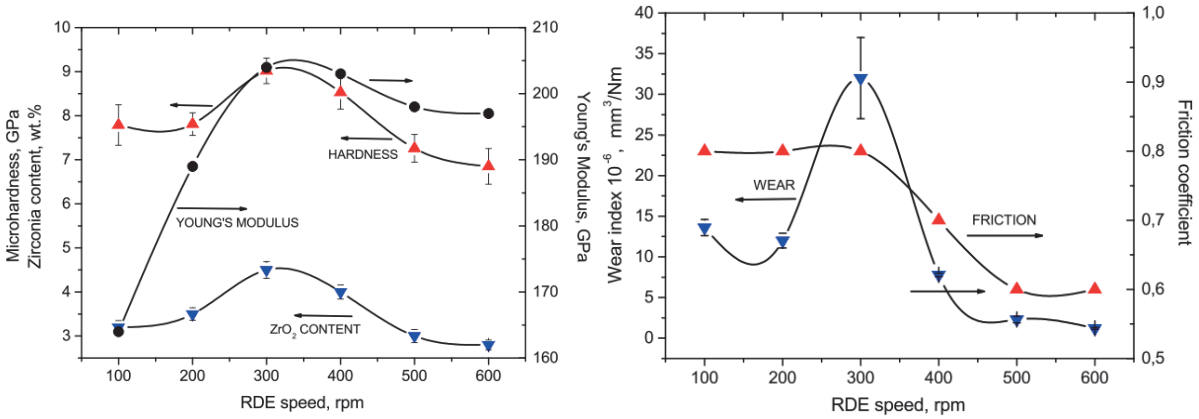
modułu Younga od 190 GPa do 205 GPa, w zależności od zawartości cząstek zbrojących ZrO_2 (rys. 13). Istotnym jest, że mikrotwardość powłok kompozytowych jest znacznie wyższa niż metalicznych powłok stopowych Ni-W (o twardości około 7 GPa) otrzymanych w analogicznych warunkach. Jak wynika z zależności przedstawionej na rys. 13 twardość rozważanych kompozytów wzrasta ze wzrostem zawartości nanocząstek tlenku cyrkonu do około 5 %wag., po czym stopniowo maleje. Należy jednak zaznaczyć, że przy zwiększaniu zawartości ZrO_2 w powłokach obserwuje się stopniowy spadek wolframu w osnowie Ni-W. Przykładowo, zawartość wolframu obniża się od 50 %wag. do 43 %wag. przy wzroście stężenia tlenku cyrkonu w kąpieli galwanicznej od 5 g/L do 30 g/L. Efekt ten może być odpowiedzialny za pewne obniżenie twardości powłok kompozytowych o wyższej zawartości ZrO_2. Ponadto, właściwości mechaniczne kompozytów mogą ulegać pogorszeniu w takich warunkach z powodu większej ewolucji wodoru w procesie elektrolitycznego osadzania, towarzyszącej zwiększonemu stężeniu proszku cyrkonu w zawiesinie.

Uzyskane wyniki wyraźnie wykazały, że zawartość tlenku cyrkonu w powłokach kompozytowych nie powinna przekraczać około 5 %wag. W takim zakresie składu chemicznego kompozytu twardość jest ścisłe związana z zawartością fazy zbrojącej, jak pokazano dla przykładowych powłok wydzielanych w różnych warunkach hydrodynamicznych (rys. 14a).



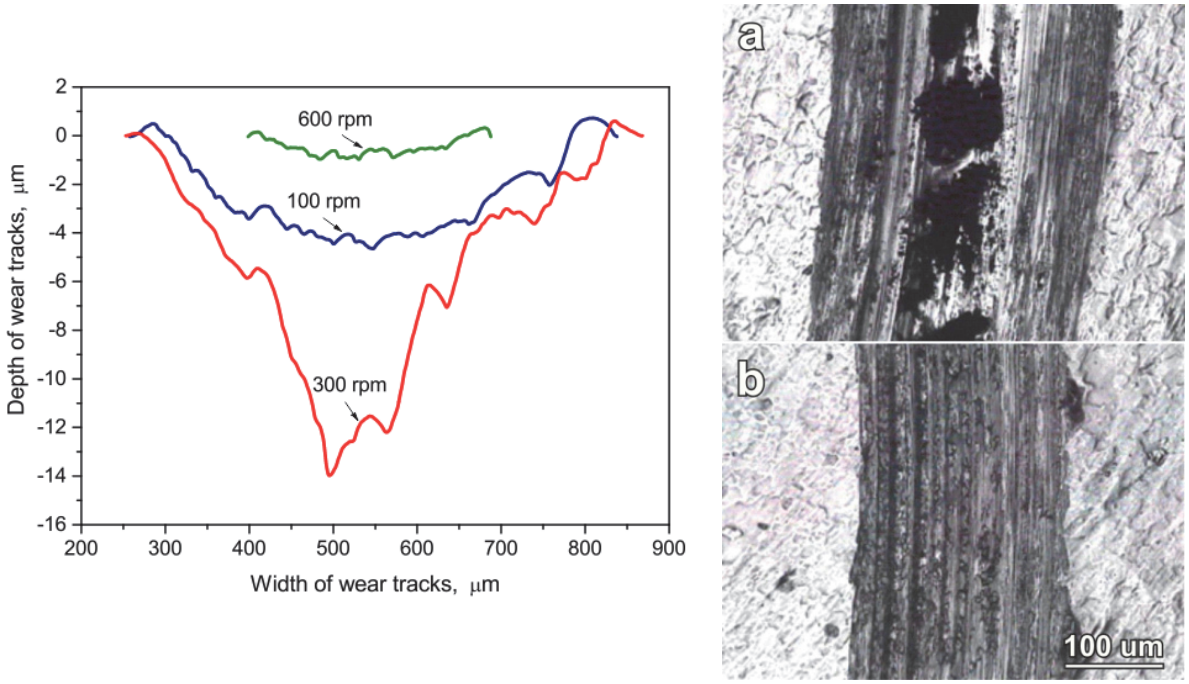
Rys. 13. *Mikrotwardość powłok kompozytowych Ni-W/ZrO_2 w funkcji zawartości ceramicznej fazy zbrojącej ZrO_2.*

Jednak, właściwości tribologiczne (wskaźnik zużycia, współczynnik tarcia) powłok kompozytowych o największej twardości i najwyższej wartości Modułu Younga były znacznie gorsze (rys. 14b i rys. 15). Efekt ten wynika głównie z różnej jakości połączenia nanocząstek ZrO_2 z osnową stopową kompozytu. Powłoki z dużą zawartością fazy zbrojącej o znacznej twardości (około 9 GPa) są bardziej sztywne (charakteryzują się Modułem Younga powyżej 200 GPa) co powoduje, że w procesie tarcia cząstki ZrO_2 są częściowo wyrywane z podłoża (rys. 15a), zatem proces zużycia ma charakter adhezyjny. Natomiast, zużycie przez tarcie powłok kompozytowych o niższej twardości (około 8 GPa) i mniejszym współczynniku sprężystości (około 190 GPa) przebiega zgodnie z mechanizmem abrazyjnym, na co wskazuje m.in. obraz toru zużycia (rys. 15b).



(a) (b)

Rys. 14. *Wpływ warunków hydrodynamicznych procesu wydzielania powłok kompozytowych z kąpieli zawierającej 5 g/L ZrO_2 na właściwości mechaniczne (a) i tribologiczne (b) [9].*



Rys. 15. *Profile bruzdy wytarcia powłok kompozytowych wydzielanych w różnych warunkach hydrodynamicznych po tarciu z kulką Al_2O_3 oraz obrazy LM powierzchni próbek o twardości 9 GPa, otrzymanych przy prędkość katody 300 obr./min (a) oraz 8 GPa otrzymanych przy 600 obr./min (b) po zużyciu przez tarcie [9].*

PODSUMOWANIE

W Pracowni Inżynierii Powierzchni i Biomateriałów IMIM PAN opracowano (w skali laboratoryjnej) technologię nanoszenia metodą elektrochemiczną nanokrystalicznych powłok kompozytowych Ni-W zbrojonych nanocząstkami ZrO_2, o podwyższonych właściwościach tribologicznych, mogących zastąpić powłoki chromowe. Zaprojektowano nietoksyczne kompleksowe kąpiele galwaniczne oraz określono warunki prowadzenia procesu elektroosadzania zapewniające otrzymanie zwartych powłok o bardzo dobrej przyczepności

do stalowego podłoża. Zastosowano z powodzeniem cytryniany (2-hydroksypropano-l,2,3-trójkarboksylany), które oprócz właściwości kompleksujących, wyrównujących i buforujących, jednocześnie działają jako dyspergator zapewniający elektrostatyczną stabilizację zawiesiny ZrO_2 w rozworze elektrolitu. W efekcie, nanocząstki (50 nm) tlenku cyrkonu są dobrze zdyspergowane i zabezpieczone przed aglomeracją przez wytworzenie podwójnej warstwy elektrycznej o wysokim potencjale zeta (-60mV). Należy podkreślić, że w projektowanej kąpieli nie zastosowano dodatkowych środków powierzchniowo czynnych do stabilności dyspersji zawiesiny.

Zidentyfikowano trzy najważniejsze parametry wpływające na zawartość oraz stopień dyspersji fazy ceramicznej w powłokach kompozytowych Ni-W/ZrO_2: stężenie cząstek ZrO_2 w roztworze, gęstość prądu katodowego oraz warunki hydrodynamiczne, a następnie przeprowadzono ich optymalizację. Wykazano również, że zewnętrzne pole ultradźwiękowe (o częstotliwości 35 kHz) wspomagające proces stałoprądowego elektroosadzania jest ważną zmienną operacyjną, sprzyjającą wprowadzaniu cząstek ZrO_2 do powłoki Ni-W oraz ich równomiernemu rozmieszczeniu w objętości kompozytu.

Elektrolityczne powłoki nanokompozytowe Ni-W/ZrO_2 wytworzone przy zoptymalizowanych parametrach operacyjnych, charakteryzujące się zwartą i jednorodną morfologią powierzchni oraz czterokrotnie większą odpornością na zużycie ścierne niż metaliczne powłoki Ni-W otrzymane w takich samych warunkach.

LITERATURA

[1] M. Gabrylewski, A. Patejuk, *Wpływ parametrów spiekania pod ciśnieniem na wybrane właściwości materiału kompozytowego Al-cząstki Al_2O_3*, Kompozyty (Composites) 4(10) (2004) 212 – 215.

[2] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit*, Surface and Coatings Technology 201 (2006) 371 – 383.

[3] W. Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*, Elsevier, Amsterdam 2008.

[4] E. Beltowska-Lehman, *Indukowane elektroosadzanie nanokrystalicznych powłok metalicznych i kompozytowych Ni-W(Mo)/Al_2O_3*, Publisher: Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, Kraków 2013; ISBN 978-83-60768-09-9.

[5] A. Budniok, E. Łągiewka, *Problemy elektrochemii w inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2009.

[6] H. Morawiec, A. Kostka, J. Lelątko, M. Gigla, A. Janas, *Struktura granicy rozdziału faz w kompozycie Al-TiC*, Kompozyty (Composites) 1(2) (2001) 228 – 232.

[7] E. Beltowska-Lehman, P. Indyka, A. Bigos, M.J. Szczerba, M. Kot, *Ni–W/ZrO_2 nanocomposites obtained by ultrasonic DC electrodeposition*, Materials & Design 80 (2015) 1 – 11.

[8] E. Beltowska-Lehman, P. Indyka, A. Bigos, M.J. Szczerba, H. Koscielny, M. Kot, *Effect of current density on properties of Ni–W nanocomposite coatings reinforced with zirconia particles*, Materials Chemistry and Physics 173 (2016) 524 – 533.

[9] E. Beltowska-Lehman, P. Indyka, A. Bigos, M.J. Szczerba, M. Kot, *Effect of hydrodynamic conditions of electrodeposition process on microstructure and functional properties of Ni-W/ZrO_2 nanocomposites,* Journal of Electroanalytical Chemistry 775 (2016) 27 – 36.

[10] E. Beltowska-Lehman, *Elektrochemiczne osadzanie wybranych stopów metali przejściowych z elektrolitów cytrynianowych*, Publisher: Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, Kraków 2006; ISBN-83-921845-7-2.

[11] J. Inczedy, *Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 1979.

[12] O. Younes, E. Gileadi, *Electroplating of Ni/W Alloys – I. Ammoniacal citrate baths*, Journal of the Electrochemical Society 149 (2002) C100 – C111.

[13] M. Ishikawa, H. Enomoto, *Complexation of Ni(II) with Citrate in Nickel-Citrate Plating Baths*, Journal of The Surface Finishing Society of Japan 40 (1989) 1266 – 1271.

[14] C. Renger, P. Kuschel, A. Kristoffersson, B. Clauss, W. Oppermann, W. Sigmund, *Adsorption studies on nano-zirconia in water and a water-1,2-propanediol mixture,* Journal of Ceramic Processing Research 7 (2006) 106 – 112.

BADANIA MIKROSTRUKTURALNE MATERIAŁÓW HEKSAGONALNYCH PRZEZNACZONYCH DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

K. Sztwiertnia, M. Bieda, A. Jarzębska, J. Kawalko, P. Koprowski, J. Guspiel, D. Wojtas, W. Pachla

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Materiały o strukturze heksagonalnej to najszybciej rozwijająca się grupa materiałów metalicznych ze względu na atrakcyjność właściwości i możliwość potencjalnych zastosowań. Metale takie jak magnez, tytan a ostatnio i cynk są w kręgu zainteresowań współczesnej medycyny i bioinżynierii [1-3]. Badania prowadzone w Pracowni Struktur Anizotropowych koncentrują się na określeniu wpływu procesu odkształcenia na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne materiałów heksagonalnych przeznaczonych do zastosowań biomedycznych.

Od kilku lat trwają prace nad tytanem o czystości technicznej w celu zastosowania na implanty stomatologiczne. Ostatnio rozpoczęto także badania nad czystym i niskostopowym cynkiem o potencjalnym zastosowaniu na bioresorbowalne implanty naczyniowe (stenty).

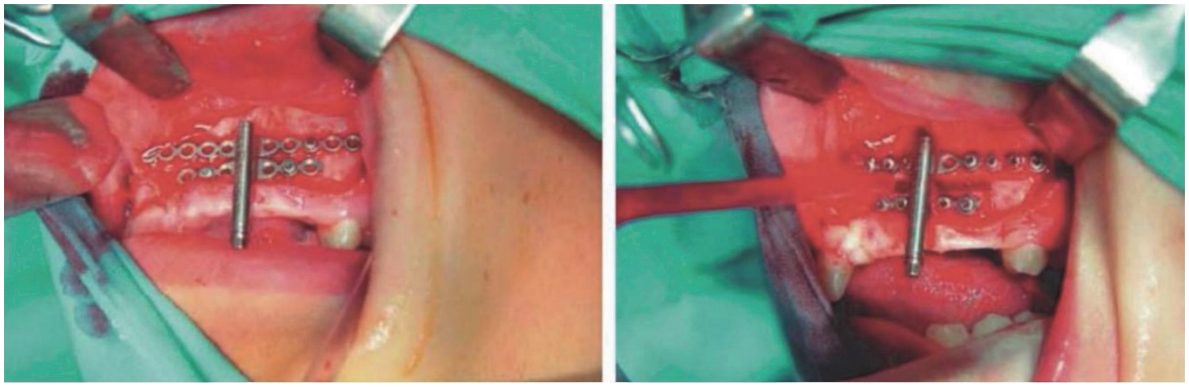
Przykład 1. Zastosowanie biomateriałów heksagonalnych (tytanu) do innowacyjnych rozwiązań w implantologii stomatologicznej.

OPIS PROBLEMU

Po utracie zęba następuje zawsze zanik kości w obszarze, w którym uprzednio był jego korzeń. Wielkość zaniku zależy od czasu, który upłynął od chwili utraty zęba. Zbyt mała wysokość (i szerokość) części zębodołowej szczęki lub żuchwy, która powstała w wyniku zaniku tkanki kostnej jest poważnym problemem i utrudnia prawidłową implantację. Powiększenie rozmiaru wyrostka zębodołowego do stopnia umożliwiającego prawidłową implantację wszczepu można uzyskać na kilka sposobów stosując: osteogenezę dystrakcyjną, np. [4, 5], sterowaną przebudowę kostną GBR (od ang. *Guided Bone Regeneration*) np. [6] lub technikę blokową regeneracji kości (kość autogenna) np. [6].

Osteogeneza dystrakcyjna kości jest zabiegiem polegającym na nacięciu warstwy kości zbitej lub przecięcie całej kości, umocowanie śrubami stałej części dystraktora (dystraktor Martina) i szczelne pokrycie tkankami miejsca operowanego. Do jamy ustnej wprowadza się uchwyt sterujący mechanizmem śrubowym, służącym do rozciągania ruchomych części dystraktora, rys 1.

Celem zabiegu jest wytworzenie kości pod wpływem jej rozciągania. Do wad metody należą: otwarta przez okres dystrakcji rana kostna i związane z tym zagrożenie zakażeniem; ze względu na ryzyko zakażenia pacjent podczas zabiegu dystrakcji musi być hospitalizowany; dyskomfort pacjenta, odczuwany między innymi z powodu pionowo usytuowanej śruby rozporowej; niekorzystny rozkład naprężeń rozciągających, siły rozciągające działają tylko na zewnętrzną, korową warstwę kości (w idealnym przypadku maksymalne naprężenia powinno działać w kierunku pionowym wzdłuż osi wyrostka zębodołowego).



***Rys. 1.** Osteogeneza dystrakcyjna za pomocą dystraktora Martina.*

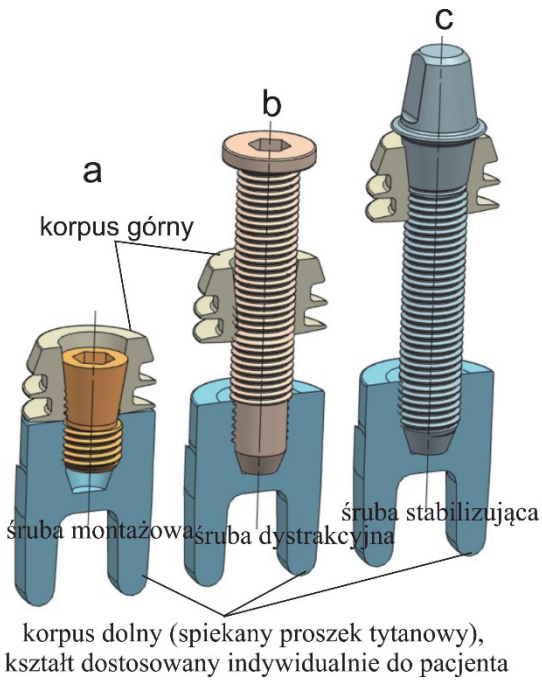
Sterowana przebudowa kostna GBR jest z kolei zabiegiem, który można stosować zaraz po usunięciu zęba, kiedy konieczne jest uzupełnienie brakującej kości. Jego celem jest odbudowa tkanki kostnej poprzez uniemożliwienie wnikania do ubytku kostnego włóknistej tkanki łącznej. Metoda polega na zastosowaniu barier oddzielających ubytek kostny od otaczających tkanek i zapewniających wzrost tkanki kostnej w obszarze znajdującym się pod barierą (błoną zaporową).Stosuje się tu specjalne preparaty (np. Bio-Oss, Cerasorb). Metoda ma zastosowanie przy niewielkich ubytkach kostnych.

Technika blokowa regeneracji kości (autogenna kość) polega na zastosowaniu wszczepów bloków kości autogennej w różnej formie i pochodzącej z różnych źródeł. Zabieg polega na zamianie utraconej kości na kość odbudowaną z materiałów autogennych oraz na umieszczeniu w niej wszczepów filarowych umożliwiających następnie odbudowę protetyczną utraconych zębów. Wadą metody jest konieczność przeprowadzenia dodatkowych procedur chirurgicznych w celu pobrania kości autogennej z miejsc dawczych.

Trzeba podkreślić, że dodatkowe zabiegi regeneracji kostnej (np. poprzez dystrakcję) powinno się przeprowadzać u ponad 60 % pacjentów leczonych implantologicznie. Udział tych pacjentów będzie stale rósł ponieważ implantacji lub wymianie klasycznych protez uzębienia na implanty będzie się poddawać coraz większa liczba osób w starszym wieku. Obecnie zarówno pacjenci jak i lekarze decydują się często na zakończenie implantacji bez przeprowadzenia augmentacji pionowej wyrostka, aby nie wydłużać czasu leczenia, nie zwiększać jego kosztów oraz, co bardzo ważne, nie powodować dodatkowych traumatycznych przeżyć pacjenta. W rezultacie korony protetyczne bywają dłuższe od implantów, co implikuje negatywne skutki medyczne (zwiększają się obciążenia przenoszone przez wszczep) oraz estetyczne. Względy estetyczne mają ostatnio coraz większe znaczenie co powoduje intensywny rozwój stomatologii estetycznej.

ROZWIĄZANIE PROBLEMU

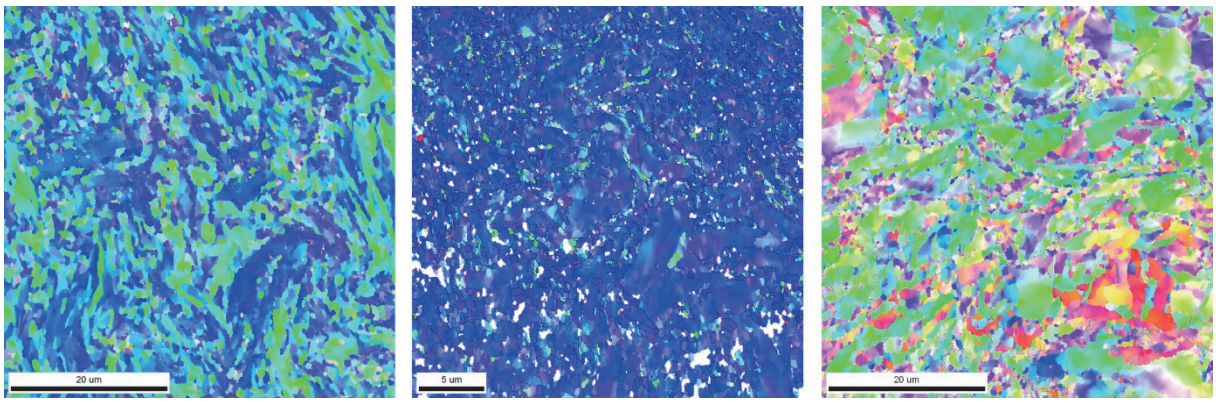
Zaproponowaliśmy nowe konstrukcje implantów (zgłoszenie patentowe nr P.416 895, Implant Dystrakcyjny, Z. Machynia, K. Koynov, K. Sztwiertnia [7] - nagrodzone platynowym medalem - Platinum Medal, International Exhibition of Economic and Scientific Innovations, Katowice 2016**), które znacząca ulepszają obecne systemy implantologicznych w stomatologii poprzez wprowadzenie obok standardowych implantów korzenia zęba implanto-dystraktorów (ID) łączących funkcję pionowej odbudowy kości z funkcją wszczepu filarowego (implantu korzenia zęba), np. rys. 2.**



Rys. 2. *Kolejne etapy pracy jednego z wariantów implanto-dystraktora (tzw. implanto-dystraktor „wciskany"): a) stadium montażu; b) stadium dystrakcji (**po wprowadzeniu naprężeń rozciągających w osi implantu następuje odbudowa kości wzdłuż tego kierunku**); c) stadium końcowe, implant korzenia gotowy do montażu korony zęba. Korpus dolny wykonany ze spiekanego proszku tytanowego może być dostosowany indywidualnie do pacjenta (na rysunku korpus dwukorzeniowy). Wszystkie rodzaje śrub oraz korpus górny są wykonane z tytanu wyciskanego hydrostatycznie.*

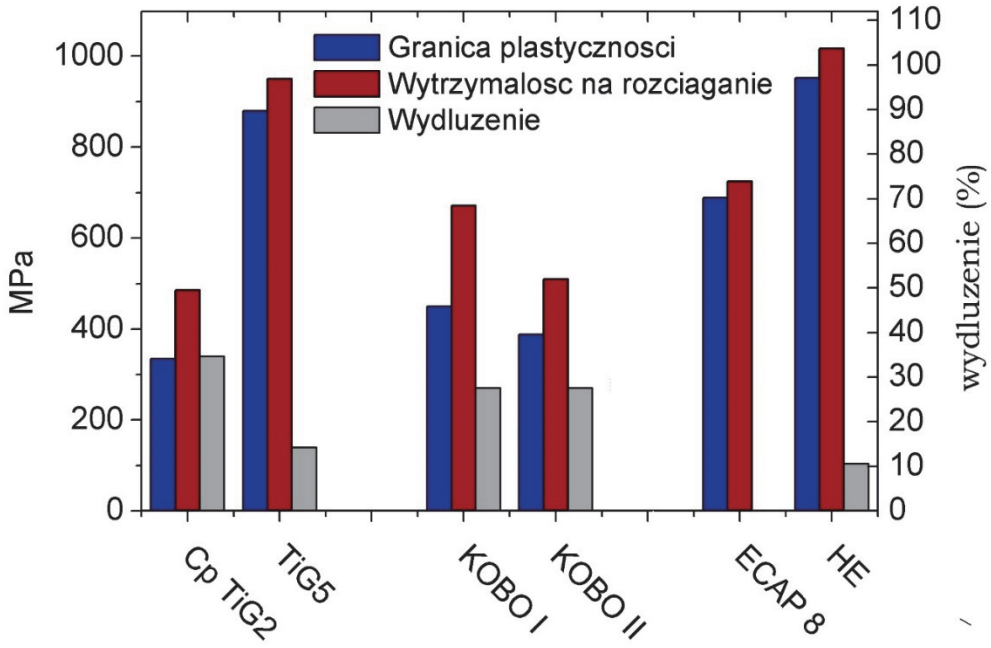
DOBÓR MATERIAŁU NA IMPLANTO-DYSTRAKTOR

Podstawowymi materiałami, z jakich wykonuje się obecnie implanty stomatologiczne jest tytan i jego stopy; których mikrostruktura i właściwości zostały już wyczerpująco scharakteryzowane w wielu opracowaniach. Założyliśmy, że czysty tytan (lub tytan o czystości technicznej) jest najbardziej odpowiednim materiałem na proponowane nowe konstrukcje protetyczne. Konstrukcje te ze względu na swoją wielofunkcyjność muszą przenosić znaczne i złożone obciążenia. Warunkiem wykorzystania tytanu na ID była poprawa jego właściwości mechanicznych. Tę poprawę można uzyskać poprzez stopowanie tytanu lub silne rozdrobnienie ziarna (aż do rozmiarów manometrycznych). Tytan o nano- lub ultradrobno-krystalicznej mikrostrukturze można uzyskać różnymi metodami intensywnego odkształcenia SPD (od ang. *Severe Plastic Deformation*). Nasz cel uściśliliśmy do uzyskania technicznie czystego tytanu grade2 (Ti2) lub grade4 (Ti4), którego właściwości mechaniczne byłyby porównywalne do właściwości stopu Ti6Al4V (znanego pod nazwą Ti grade5 - Ti5). Ti5 jest używany w implantologii stomatologicznej i **spełnia wymagania wytrzymałościowe określone dla implanto-dystraktorów**. Ze względu na to, że dodatki stopowe takie jak aluminium i wanad mogą być szkodliwe dla zdrowia pacjentów dążyliśmy do tego, aby pożądane właściwości uzyskać dla prętów z czystego tytanu, bez dodatków stopowych. Porównywano mikrostruktury oraz właściwości mechaniczne prętów z Ti2 i Ti4 wyciskanych w kanale kątowym (ECAP) [8], wyciskanych hydrostatycznie (HE) [9] i wyciskanych metodą KoBo [10]. Wejściowe próbki tytanu charakteryzowały się typową gruboziarnistą mikrostrukturą o równoosiowych ziarnach (o średnicy 40. - 50. μm) oraz słabą teksturą wyciskania. Wszystkie zastosowane metody – KoBo, HE i ECAP – pozwalały na odkształcanie tytanu ze zróżnicowanym stopniem rozdrobnienia ziarna oraz jego znaczne umocnienia. W interesujących nas zakresach umocnień uzyskano mikrostruktury o bimodalnym rozkładzie wielkości ziaren z różnymi udziałami frakcji ultradrobnoziarnistej, której duży udział decydował o podwyższeniu właściwości mechanicznych, np. rys 3.



Rys. 3. *Mikrostruktura tytanu (grade 2) po odkształceniu KoBo (λ=19,14, 450^0 C, odkształcenie w jednym kroku), HE (skumulowane odkształcenie rzeczywiste 4.24 realizowane w 4 krokach; temperatura pokojowa) i ECAP (8 przepustów C w temperaturze 300^0, kąt kanału 120^0. Przykładowe mapy EBSD w przekroju poprzecznym.*

Metoda KoBo jest techniką umożliwiającą zaawansowaną kontrolę mikrostruktury i właściwości mechanicznych, a także uzyskanie znacznego ich zróżnicowania. Proces wyciskania może być kontrolowany poprzez odpowiedni dobór wszystkich pięciu jego parametrów, a zwłaszcza stosunku prędkości liniowej wypływu do prędkości obwodowej materiału wywołanej oscylacjami matrycy oraz redukcji przekroju poprzecznego. Niemniej jednak w chwili obecnej wyciskanie metoda KoBo takich materiałów jak tytan nastręcza duże problemy natury technologicznej. Pełne wykorzystanie możliwości metody wymaga dalszych prac i rozbudowy dotychczas istniejących urządzeń.



Rys. 4. *Przykładowe właściwości mechaniczne (w kierunku wyciskania) prętów tytanu grade 2 wyciskanych metodą KoBo, HE i ECAP w porównaniu z właściwościami stopu Ti6Al4V (czyli TiG5).*

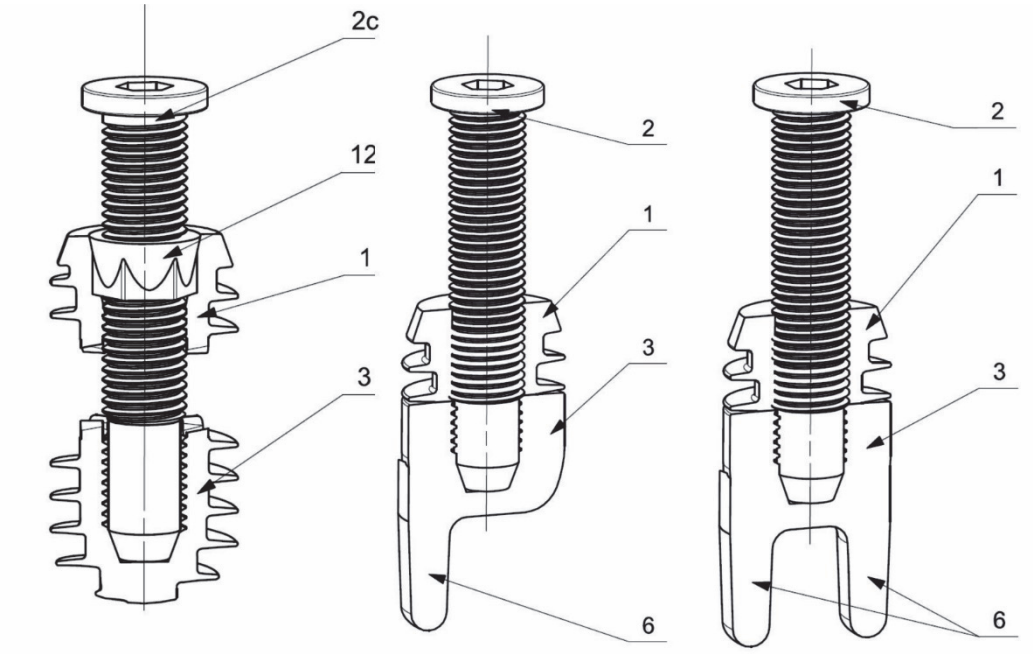
W przypadku metody ECAP zbliżono się do właściwości docelowych dla tytanu grade 2 w procesie obejmującym 8 przepustów. Dalsze zwiększanie ilości przepustów nie powodowało już istotnej poprawy właściwości materiału. Należy także podkreślić, że uzyskanie prętów tytanowych o mikrostrukturze modyfikowanej w procesie ECAP było trudne. **Metodą, która spełniła nasze oczekiwania było wyciskanie hydrostatyczne (HE). Uzyskane tą metodą pręty miały granicę plastyczności >900 MPa i moduł Younga ~90 GPa., które to właściwości były lepsze od właściwości uzyskanych dla stopy Ti6Al4V (Ti5), rys. 4.**

W następnym kroku badano anizotropię właściwości mechanicznych, korozyjnych i biologicznych prętów po HE w przekrojach równoległym i prostopadłym do kierunku wyciskania [11]. Wykazano, że anizotropia wszystkich właściwości jest niewielka i mieści się często w granicach błędu doświadczalnego. Właściwości mechaniczne są w obu kierunkach, równoległym i prostopadłym do kierunku wyciskania, lepsze (lub dużo lepsze) od tych wyliczonych symulacyjnie dla podstawowych konstrukcji implanto-dystraktorów.

KONSTRUKCJA IMPLANTO-DYSTRAKTORÓW

We współpracy z Instytutem Zaawansowanych Technologii Wytwarzania (IZTW) i firmą Medenta optymalizowano kształty poszczególnych części urządzenia implantowanego w kości i parametry jego gwintu. Opracowano i weryfikowano rozwiązania konstrukcyjne urządzenia, np. rys. 5. Podstawową metodą badawczą były badania modelowe obejmujące:

- opracowanie modeli geometrycznych,
- opracowanie modeli obliczeniowych,
- wykonanie analiz modeli obliczeniowych mających na celu wyznaczenie wielkości niezbędnych do oceny konstrukcji (np. naprężenia, wytężenia, odkształcenia, przemieszczenia).
-



Rys. 5. *Różne warianty implanto-dystraktorów (wniosek patentowy P.416 895), 1 – korpus górny, 2 – śruba dystrakcyjna, 3 – korpus dolny.*

ZALETY NOWEGO SYSTEMU W IMPLANTOLOGII STOMATOLOGICZNEJ

Zaproponowaliśmy innowacyjne rozwiązanie problemu zaniku kości po utracie zęba. Proponujemy wprowadzenie, obok standardowych implantów korzenia zęba, implanto-dystraktorów, które łączą funkcję pionowej odbudowy kości w miejscu korzenia z funkcją jego implantu (wszczepu filarowego). Implanto-dystraktor zastępuje zatem dwie procedury. Po odbudowie kości spowodowanej przyłożeniem naprężeń rozciągających wzdłuż osi zęba staje się klasycznym implantem.

- Implanto-dystraktory zostały wykonany z czystego, nanokrystalicznego tytanu o podwyższonych właściwościach mechanicznych. Wyeliminowano w ten sposób, często stosowny w implantologii stop tytanu z aluminium i wanadem, które co prawda podnoszą właściwości mechaniczne, ale mogą być niekorzystne dla zdrowia pacjenta.
- Implanto-dystraktory pozwalają na odbudowę tkanki kostnej pacjenta poprzez wprowadzenie wzdłuż implantu korzenia małych naprężeń rozciągających wewnątrz kości. Pacjent nie musi przebywać w szpitalu, unika się otwartych ran oraz obniża się koszty leczenia.
- Dolna część implato-dystraktora, wykonana ze spiekanego laserowo proszku tytanowego, może odtwarzać kształt usuniętego korzenia zęba dostosowując się do anatomicznych cech pacjenta.



Rys. 6. *Model implanto-dystrakora „wciskanego", korpus dolny z dwoma korzeniami wykonany ze spiekanego laserowo czystego tytanu, śruba dystrakcyjna i korpus górny wykonane z czystego technicznie tytanu (grade 2) wyciskanego hydrostatycznie.*

Przykład 2. Zastosowanie biomateriałów heksagonalnych (cynku) na biodegradowalne materiały stosowane w angioplastyce wieńcowej.

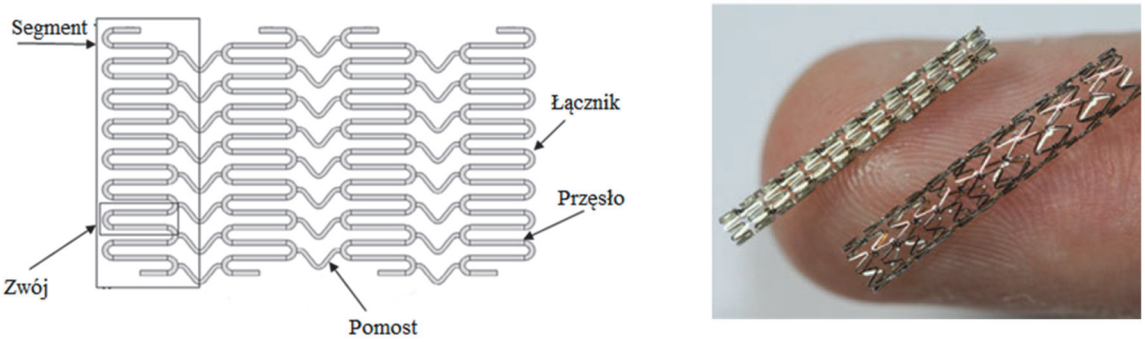
OPIS PROBLEMU

Bioresorbowalne (biodegradowalne) implanty to implanty tymczasowe, polimerowe lub metalowe, które po spełnieniu swojej misji, polegającej na wspieraniu uszkodzonej tkanki w jej zdrowieniu, ulegają rozpuszczeniu. Zastosowanie rozwiązań tego typu pozwala na

wyeliminowanie problemów związanych z pozostawieniem implantu w organizmie człowieka takich jak np. przewlekłe zapalenia czy związana ze stentami restenoza, czyli powtórne zawężenie tętnicy po procesie jej poszerzenia. Kolejną korzyścią wynikającą z wykorzystania tego rodzaju implantów jest brak powtórnej interwencji lekarza w celu jego usunięcia, co w znacznym stopniu podnosi komfort leczenia pacjentów. Materiały biodegradowalne wykorzystywane są powszechnie w traumatologii przy zespoleniu złamań czy regeneracji kości oraz w kardiologii interwencyjnej jako materiały na stenty wieńcowe.

Stent kardiologiczny to wewnątrznaczyniowy implant w formie sprężystego, polimerowego lub metalowego rusztowania, który wszczepiany jest w krytycznie zwężony przez gromadzenie się cholesterolu, tłuszczu i innych substancji fragment naczynia krwionośnego. Zadanie stentu sprowadza się do poszerzenia światła tętnicy, podparcia jej ścian oraz kompresji blaszki miażdżycowej, co w efekcie ma zapewnić prawidłowy przepływ krwi w obszarze chorobowo zmienionego naczynia krwionośnego. Ciśnienie przepływającej krwi jest źródłem występowania naprężeń obwodowych w tętnicach oraz tzw. przyściennych naprężeń stycznych na powierzchni warstwy komórek śródbłonka, wyścielających ściany naczyń. Zasadność stosowania stentów kardiologicznych wynika z faktu, że w zwężonym odcinku tętnicy występują bardzo wysokie wartości naprężeń, zarówno obwodowych, jak i stycznych, które w konsekwencji mogą prowadzić do choroby niedokrwiennej, pęknięcia naczynia krwionośnego, zawału serca czy udaru mózgu.

W budowie większości stosowanych w praktyce klinicznej stentów wieńcowych wyróżnić można dwa zasadnicze elementy: rozszerzalne zwoje (formowane z łączników i przęseł) oraz łączące je pomosty. Aktualnie, w wielu ośrodkach badawczych trwają prace nad modyfikacją geometrii stentów i własności fizykochemicznych powierzchni materiałów przeznaczonych do ich produkcji.



Rys. 7. *Elementy stentu i przykładowe stenty wykonane ze stali 316L [12,13]*

DOBÓR MATERIAŁU NA BIODEGRADOWALNE STENTY

Najnowszą generację materiałów dedykowanych na stenty stanowią metale biodegradowalne (po stentach wyłącznie metalowych oraz stentach polimerowych, uwalniających leki antyproliferacyjne i immunosupresyjne). Produkty degradacji metali biodegradowalnych powinny być metabolizowane przez organizm lub bezpiecznie z niego uwalniane, dlatego do tej grupy materiałów zaliczane są: magnez, żelazo, oraz – według ostatnich doniesień – cynk [14-20].

Materiałom przeznaczonym na stenty kardiologiczne stawiane są liczne wymagania. Muszą być one przede wszystkim być biozgodne, **wykazywać odpowiednią szybkość korozji oraz wysokie właściwości mechaniczne.** Z przeprowadzonych dotychczas badań wynika, że

cynk odznacza się idealną szybkością korozji oraz biokompatybilnością, co czyni go odpowiednim kandydatem do tego rodzaju zastosowań. Jednak materiał ten ma jedną wadę - posiada niską wytrzymałość i plastyczność. Metal ten charakteryzuje się symetrią heksagonalną i niską temperaturą rekrystalizacji, co powoduje, że jest trudny do odkształcania. Podjęto już wiele starań poprawy tych właściwości, które pozwoliłyby na zbliżenie się do wymaganych wartości. Jedną z najczęstszych metod umacniania cynku jest stopowanie go różnymi witalnymi pierwiastkami, takimi jak Mg, Ca, Cu czy Sr, połączone z odkształceniem plastycznym na gorąco - walcowaniem czy wyciskaniem [15,18,20]. Brak wysokich właściwości mechanicznych przy zastosowaniu takich zabiegów może być konsekwencją tego, że prowadzone odkształcenie w podwyższonej temperaturze powoduje, że w materiale tym zachodzi proces dynamicznej rekrystalizacji, co uniemożliwia rozdrobnienie ziarna, a tym samym nie pozwala na umocnienie tych stopów. Dlatego by uzyskać żądane wysokie właściwości wytrzymałościowe niezbędne jest znalezienie optymalnej metody odkształcenia stopów cynku.

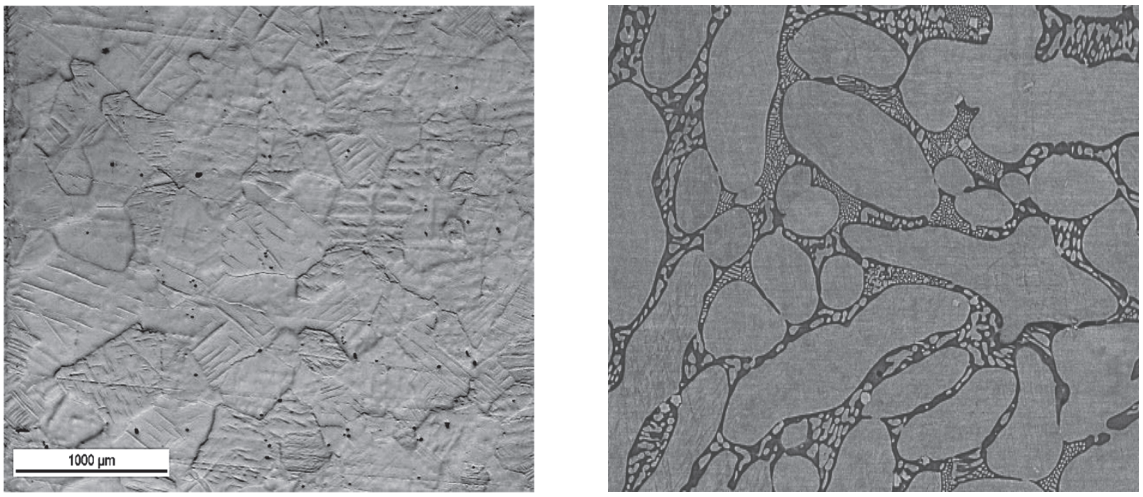
W przypadku biodegradowalnych stentów kardiologicznych korozja jest zjawiskiem pożądanym, dlatego też badanie właściwości korozyjnych metali biodegradowalnych jest kluczowe. Cynk znajduje się w szeregu napięciowym metali pomiędzy magnezem, a żelazem, stąd też wynika, że ulega korozji wolniej niż magnez, lecz szybciej niż żelazo. Chociaż obecnie na rynku komercyjnym nie są dostępne stenty kardiologiczne wykonane z materiałów opartych na cynku, to prowadzone badania dotyczące właściwości tego metalu są niezwykle obiecujące. **Cynk wykazuje prędkość korozyjną najbardziej zbliżoną do tzw. optymalnej szybkości korozji biodegradowalnego stentu, wynoszącą ok. 0,02 mm/rok.**

Korozja cynku przebiega wolno i kontrolowana jest przez tlen, dlatego też odporność tego metalu na korozję wykazuje podobieństwa do odporności korozyjnej żelaza. Niska szybkość korozyjna cynku związana jest ze zdolnością do tworzenia warstw ochronnych, złożonych z tlenku i wodorotlenku cynku, a także, zależnie od natury środowiska, różnych soli zasadowych. Wpływ na odporność korozyjną cynku ma również nierozpuszczalność jego produktów korozji. Degradacja cynku nie prowadzi do wydzielania gazowego wodoru, co jest korzystne dla tkanek biologicznych. Cynk, zanurzony w symulowanym płynie biologicznym, imitującym środowisko tkanek i płynów ustrojowych, narażony jest głównie na korozję międzykrystaliczną. Produkty korozji tego metalu nie są dla organizmu szkodliwe, głównie ze względu na niewielką ich koncentrację.

CYNK O PODWYŻSZONYCH WŁAŚCIWOŚCIACH MECHANICZNYCH

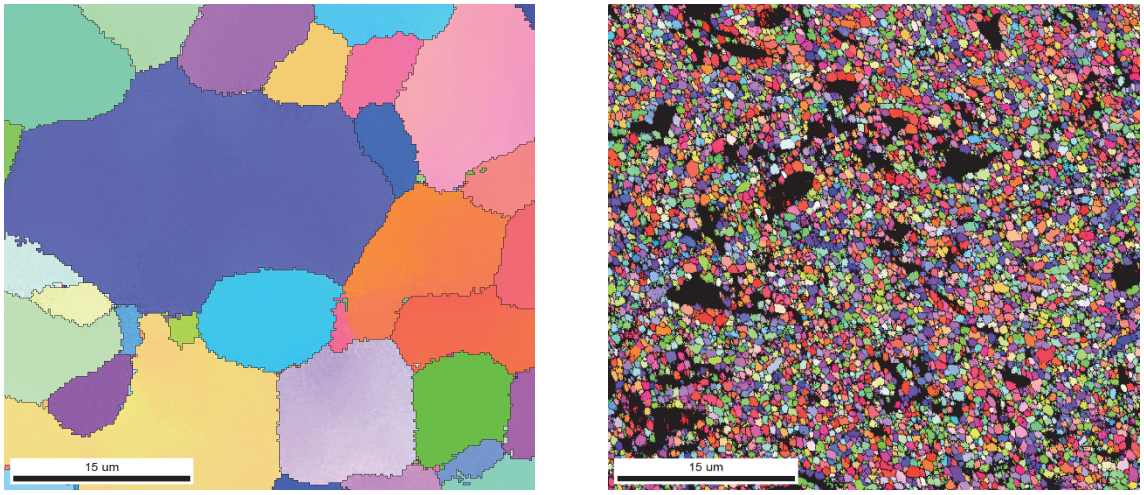
W pracowni struktur anizotropowych (DN-5) IMIM PAN od kilku lat prowadzone są badania nad odkształceniem czystego cynku niekonwencjonalnymi metoda takimi jak KOBO [21] i HE (HE – hydrostatic extrusion). To innowacyjne podejście do wyciskania cynku pozwala uniknąć wygrzewania wsadu przed procesem, co przyczynia się do zahamowania dynamicznych procesów odnowy struktury a tym samym prowadzi do rozdrobnienia ziarna.

W przypadku HE kompensujące działanie wysokiego ciśnienia otaczającego przerabiany plastycznie materiał, hamuje procesy powstawania i propagacji pęknięć w trakcie przeróbki plastycznej, co umożliwia deformację z dużym stopniem odkształcenia plastycznego nawet trudno-odkształcalnych materiałów. Pierwsze badania przeprowadzono nad czystym cynkiem. Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że zastosowanie HE dla tego metalu spowodowało rozdrobnienie ziarna prawie 30-krotnie (rys. 8a, 9a). Taka znacząca redukcja wielkości ziarna miała swoje odzwierciedlenie we właściwościach mechanicznych. Zaobserwowano znaczący wzrost zarówno wytrzymałości jak i plastyczności. Wyniki z tej próby przedstawia tab. 1.



Rys.8. *Mikrostruktury a) czystego cynku i b) ZnMg1 w stanie wyjściowym.*

Uzyskane wyniki, choć bardzo dobre jak na czysty cynk, były niewystarczające do spełnienia wymagań stawianych biodegradowalnym implantom, takim jak stenty kardiologiczne. Dlatego kolejnym krokiem w działaniach pracowni było sprawdzenie synergicznego efektu wyciskania hydrostatycznego i stopowania. Na podstawie danych literaturowych zdecydowano się na wybór magnezu, ze względu na jego wysoką biozgodność. Przygotowano stop cynku z dodatkiem 1% wag. magnezu, a następnie materiał ten poddano procesowi wyciskania hydrostatycznego. W ramach prac badawczych naszego zespołu tak otrzymany materiał został poddany szczegółowej charakterystyce mikrostrukturalnej, której wyniki zostały powiązane z otrzymanymi właściwościami mechanicznymi. Dokonana analiza mikrostrukturalna, na podstawie przeprowadzonych badań techniką dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) (rys.9b), wykazała, że dodatek Mg w połączeniu z HE wpłynął korzystnie i uzyskano jeszcze większe rozdrobnienie ziarna, a tym samym na wzrost właściwości mechanicznych do satysfakcjonującego poziomu (tab.1).



Rys. 9. *Mapy IPF a) czystego cynku i b) ZnMg1 po wyciskaniu hydrostatycznym.*

Oprócz osiągnięcia wysokich właściwości mechanicznych istotne jest również kontrolowanie właściwości korozyjnych, nad którymi również trwają badania w naszym zespole. Ze wstępnych wyników badań wynika, że drobnokrystaliczna struktura pozytywnie wpływa na prędkość korozyjną. Zwiększona powierzchnia granic ziaren powoduje zwiększenie

odporności korozyjnej. Obserwacje mikrostrukturalne prowadzone w pracowni DN-5 przyczyniają się do poznania mechanizmów odkształcania stopów cynku. Dzięki zrozumieniu sposobu deformacji możliwe jest kontrolowanie ich umocnienia. Jest to niezmiernie ważne z punktu widzenia przyszłego zastosowania materiałów cynkowych.

***Tabela1.** Relacja mikrostruktura – właściwości wytrzymałościowe czystego cynku i ZnMg1 w stanie wyjściowym i po HE [22].*

Materiał	Średnia wielkość ziarna [μm]	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
Zn	300	-	37	0,5
Zn po HE	11,1	113	185	17
ZnMg1	100	-	120	0,4
ZnMg1 po HE	0,7	316	435	35

Poprawa właściwości mechanicznych cynku, jednego z metali biodegradowalnych, stanowi wyzwanie i dalsze badania w tym zakresie będą w prowadzone w pracowni DN5. Proponowane rozwiązania mogą w niedalekiej przyszłości posłużyć za alternatywę dla tradycyjnych systemów stentowania.

LITERATURA

[1] T. B. Britton, F. P. E. Dunne, and A. J. Wilkinson, *On the mechanistic basis of deformation at the microscale in hexagonal close-packed metals*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences 471 (2015) 20140881–20140881.

[2] X. Liu et al., *Microstructure, mechanical properties, in vitro degradation behavior and hemocompatibility of novel Zn-Mg-Sr alloys as biodegradable metals*, Materials Letters,162 (2016) 242–245.

[3] D. Vojtěch, J. Kubásek, J. Šerák, and P. Novák, *Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation*, Acta Biomaterialia 7 (2011) 3515–3522.

[4] G.A. Ilizarow *The principles of the Ilizarow method.* Bulletin of the Hospital for Joint Diseases 48 (1988) 1-11.

[5] K. Wagnerin *Distraction in mouth, jaw and facial surgery*, Mund-, Kiefer- Und Gesichtschirurgie 4 (2000) 226-231.

[6] H.L. Wang., L. Boyapati *"PASS" principles for predictable bone regeneration*. Implant Dentistry, 15 (1) (2006) 8-17.

[7] Zgłoszenie patentowe nr P.416 895, Implant Dystrakcyjny, Z. Machynia, K. Koynov, K. Sztwiertnia.

[8] R. Cornwell, K. T. Hartwig, R. E. Goforth, and S. L. Semiatin *The Equal Channel Angular Extrusion Process for Materials Processing*, Materials Characterization 37 (1996) 295-300.

[9] W. Pachla, M. Kulczyk, M. Sus-Ryszkowska, A. Mazur, K. J. *Kurzydłowski Nanocrystalline titanium produced by hydrostatic extrusion*, Journal of Materials Processing Technology, 205 (2008) 173-182.

[10] A. Korbel, J. Pospiech, W. Bochniak, A. Tarasek, P. Ostachowski, J. Bonarski *New structural and mechanical features of hexagonal materials after room temperature extrusion using the KoBo method*, Interantiona Journal of Materials Research, 102 (2011) 454-474.

[11] A. Chojnacka, J. Kawałko, H. Koscielny, J. Guspiel, A. Drewienkiewicz, M. Bieda, W. Pachla M. Kulczyk, K. Sztwiertnia, E. Beltowska-Lehman, *Corrosion anisotropy of titanium deformed by the hydrostatic extrusion*, Appllied Surface Science 426 (2017) 987–994.
[12] M. Azaouzi et al. *On the numerical investigation of cardiovascular balloon-expandable stent using finite element method*, Computational Materials Science, 79, 2013, 326-335
[13] H. Hermawan, *Biodegradable Metals: From Concept to Application*, Springer, New York 2012
[14] E. Mostaed et al., *Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation,* Journal of the Mechanical Behavaviour of Biomedical Materials, 60 (2016) 581–602.
[15] X. Liu et al., *Effects of alloying elements (Ca and Sr) on microstructure, mechanical property and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn-1.5Mg alloy*, Journal of Alloys and Compounds., 664, (2016) 444–452.
[16] H. Li, Y. Zheng, and L. Qin, *Progress of biodegradable metals*, Progress in Natural Science: Materials International 24 (2014) 414–422.
[17] P. K. Bowen, J. Drelich, and J. Goldman, *Zinc exhibits ideal physiological corrosion behaviour for bioabsorbable stents*, Advanced Materials, 25 (2013) 2577-82
[18] H. F. Li et al., *Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr.*, Scientific Report, 5 (2015) 10719 .
[19] J. Niu et al., *Research on a Zn-Cu alloy as a biodegradable material for potential vascular stents application*, Materials Science and Engineering C, 69 (2016) 407–413.
[20] Z. Tang et al., *Design and characterizations of novel biodegradable Zn-Cu-Mg alloys for potential biodegradable implants*, Materials and Design, 117 (2017) 84–94.
[21] K. Sztwiertnia, J. Kawałko, M.Bieda, K. Berent *Microstructure of polycrystalline zinc subjected to plastic deformation by complex loading* Archives of Metallurgy and Materials 58 (2014) 159-161
[22] A. Jarzębska, M. Bieda, J. Kawałko, Ł. Rogal, P. Koprowski, K. Sztwiertnia, W. Pachla, M. Kulczyk, *A new approach to plastic deformation of biodegradable zinc alloy with magnesium and its effect on microstructure and mechanical properties*, Mater. Lett., https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.090.

BAZY DANYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH I TERMODYNAMICZNYCH

A. Dębski, W. Gąsior

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk (IMIM PAN), stworzył i udostępnił bezpłatnie dwie bazy danych: Surdat - bazę danych właściwości fizykochemicznych metali i stopów oraz Entall - bazę danych właściwości termodynamicznych metali i stopów.

BAZA SURDAT

Idea stworzenia bazy danych właściwości fizykochemicznych metali i stopów powstała na przełomie XX i XXI wieku czyli po kilku latach badań układów metalicznych, które rokowały nadzieję na zastosowanie jako nowe bezołowiowe lutowia w takich gałęziach przemysłu jak m.in. elektronika, telekomunikacja, energetyka.

Prowadzone w tym czasie badania w IMIM PAN koncentrowały się na pomiarach właściwości fizycznych stopów takich jak: napięcie powierzchniowej i gęstość oraz sporadycznie również lepkość. Równocześnie tworzone były programy komputerowe do modelowania napięcia powierzchniowego i lepkości w roztworach dwu- i wieloskładnikowych co pozwalało na prowadzenie analizy zgodności wartości modelowanych i zmierzonych i prowadziło do opracowania własnych modeli.

Kiedy zgromadzony został dość znaczny materiał eksperymentalny dla metali i kilkunastu układów wieloskładnikowych rozpoczęto tworzenie elektronicznej bazy danych bezołowiowych materiałów lutowniczych, która miała być ogólnodostępna, bezpłatna i sukcesywnie poszerzana o nowe układy i właściwości. Tak narodziła się baza o nazwie **„***SURDAT. Database of Pb-free soldering materials”*, w formie elektronicznego programu, i stanowiła dodatek na CD do książki o tym samym tytule, którą z perspektywy czasu możemy dzisiaj nazwać SURDAT 1. Autorami jej byli: prof. dr hab. inż. Zbigniew Moser (koordynator i współautor kilku rozdziałów), dr hab. inż. Władysław Gąsior, prof. PAN (autor komputerowego programu do modelowania napięcia powierzchniowego i kilku rozdziałów), mgr inż. Adam Dębski (autor wersji elektronicznej bazy oraz opisu jej instalacji i instrukcji korzystania) oraz mgr inż. Janusz Pstruś (wykonawca badań eksperymentalnych). Pierwsze wydanie bazy SURDAT miało miejsce w 2007 roku.

Zawierała ona dane eksperymentalne i obliczone napięcia powierzchniowego oraz wyniki pomiarów gęstości i objętości molowej dla metali i stopów dwu-, trój- i czteroskładnikowych przedstawionych w Tabeli 1. Na Rysunku 1 przedstawiono schematycznie możliwości pierwszej wersji bazy SURDAT.

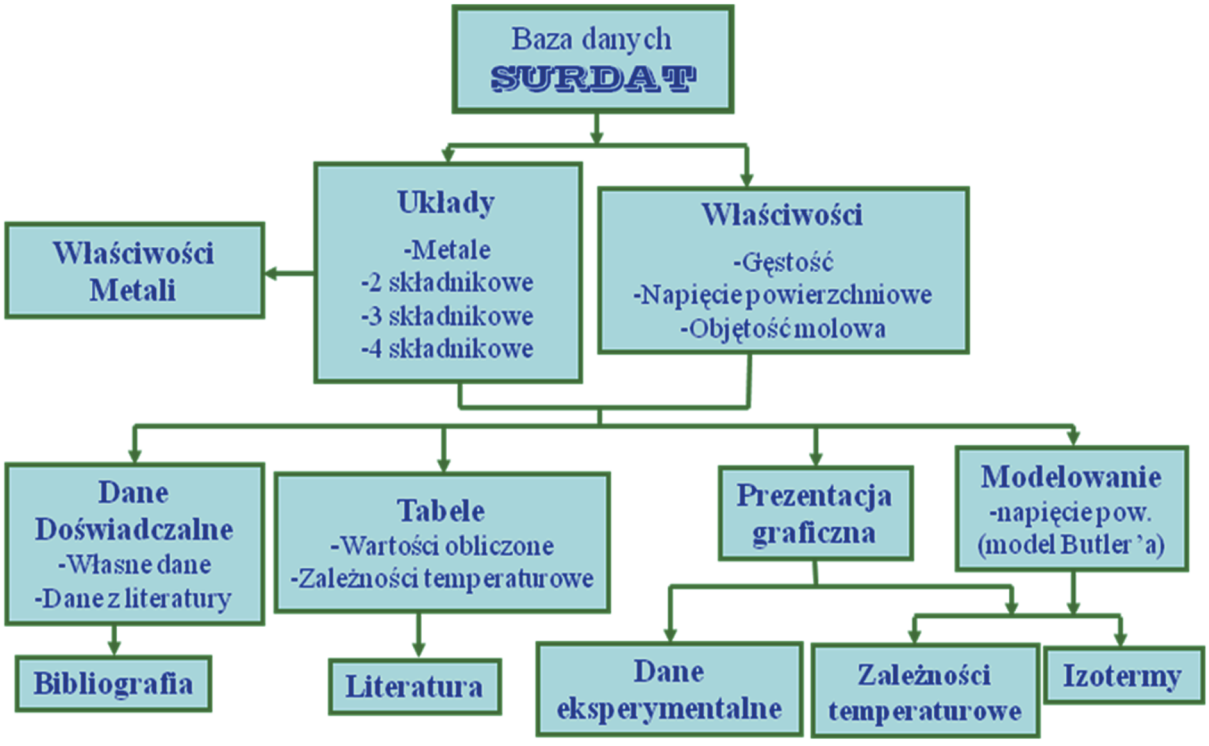
Baza została udostępniona do bezpłatnego pobrania ze strony internetowej IMIM PAN (www.imim.pl) w postaci opracowania książkowego wraz z programem instalacyjnym aplikacji współpracującej z bazą danych (Rys. 2).

Badania bezołowiowych stopów metali, jako możliwych zamienników lutowi były kontynuowane w ramach projektu MSWN 4582/BT08/2007/33 zatytułowanego „*Rozwijanie bazy SURDAT o pomiary lepkości i ocenę zwilżalności Cu lutami bezołowiowymi*”. Celem

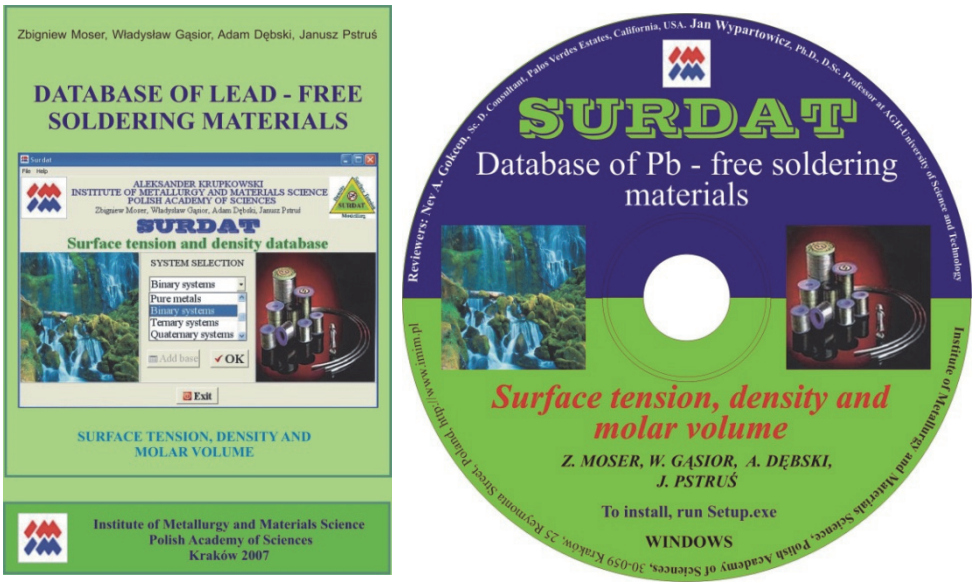
projektu było przygotowanie nowej wersji SURDAT 2 z włączeniem wyników badań meniskograficznych z wcześniejszych badań z krajowymi instytutami przemysłowymi.

Tabela. 1. *Ciekłe metale i stopy poddane badaniom eksperymentalnym [1].*

Metale	Układy Dwuskładnikowe	Układy Trójskładnikowe	Układy Czteroskładnikowe
Pb Sn In Ag Bi Sb Cu Zn Al Au	Pb – Sn Ag – Sn Ag – In Bi – Sn In – Sn Ag – Bi Sb – Sn Sn – Zn Ag – Sb Cu – Sn Cu – Sb	$(Sn\text{-}Ag)_{eut}$ +In $(Sn\text{-}Ag)_{eut}$ +Bi $(Sn\text{-}Ag)_{eut}$ +Cu $(Sn\text{-}Ag)_{eut}$ +Sb	$(Sn\text{-}Ag)_{eut}$ +Cu+Sb $(Sn\text{-}Ag)_{eut}$ +Cu+Bi



Rys. 1. *Schemat możliwości bazy SURDAT [1].*

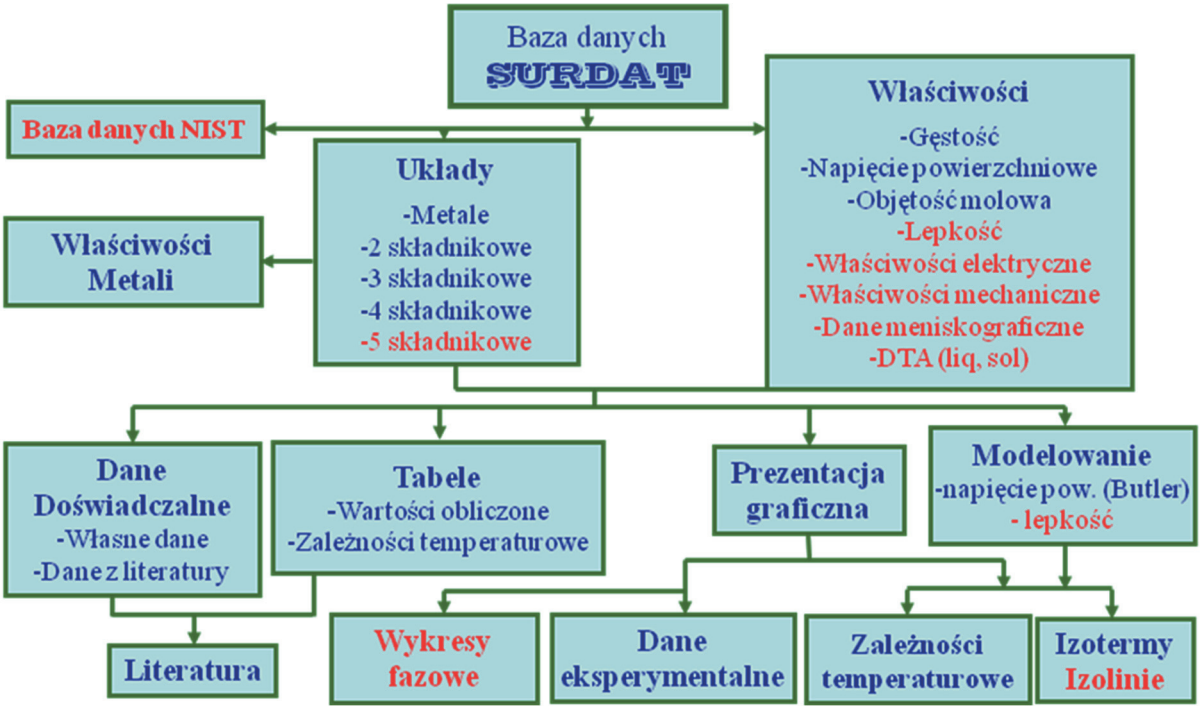


Rys. 2. *Baza danych SURDAT wydana jako monografia w roku 2007 wraz z programem instalacyjnym [1].*

W 2012 roku z inicjatywy dr hab. inż. Władysława Gąsiora, prof. PAN i mgr inż. Adama Dębskiego, już po śmierci prof. dr hab. inż. Zbigniewa Mosera (w 2011 r.) została wydana nowa wersja bazy danych o nazwie: *„SURDAT 2. Baza danych właściwości fizykochemicznych wybranych lutów”* [2]. Nowa szata graficzna monografii i programu instalacyjnego bazy SURDAT 2 przedstawiona została na Rys. 3, a nowe właściwości fizykochemiczne oraz nowe elementy składowe, których nie było w bazie SURDAT wydanej w 2007 r. zaznaczono kolorem czerwonym na schemacie możliwości bazy SURDAT 2 przedstawionym na Rys. 4. W Tabeli 2 przedstawiono układy, dla których istniały właściwości fizykochemiczne zamieszczone w SURDAT 2.



Rys. 3. *Baza danych SURDAT 2 wydana jako monografia w roku 2012 wraz z programem instalacyjnym [2].*



Rys. 4. *Schemat możliwości bazy SURDAT 2 [2].*

Tabela 2. *Nowe układy w bazie SURDAT 2 [2].*

Układy dwuskładnikowe (11/18)		**Układy trójskładnikowe (*4*/16)**		**Układy cztero- i pięcioskładnikowe (*2*/5)**
Ag–Au	Ag–Cu	Ag–Bi–In	Ag–Cu–In	Ag–Cu–In–Sn
Al–In	Al–Sn	Ag–Sn–Zn	Ag–Bi–In	Bi–In–Sn–Zn
Al–Zn	Au–Cu	Al–Sn–Zn	Au–In–Sn	Bi–Cu–Sn–Zn
Au–In	Au–Sn	Au–Sn–Zn	Bi–Cu–Sn	Bi–Sb–Sn–Zn
Bi–Cu	Bi–In	Bi–In–Sn	Bi–Sb–Sn	$(Sn\text{-}Ag)_{eut}$+Cu+Bi+Sb
Bi–Zn	Cu–In	Bi–Sn–Zn	Cu–Sn–Ti	
Cu–Ti	Ga–In	Cu–Sn–Zn	Ga–In–Sn	
Ga–Sn	In–Sb	In–Sb–Sn	In–Sn–Zn	
In–Zn	Sn–Ti			

Zgromadzony materiał doświadczalny był efektem realizacji projektów badawczych finansowanych przez Polski Rząd oraz z funduszy europejskich takich jak: COST Action 531, COST Action MP0602 – *HISOLD - Advanced solder materials for high temperaturę applications*, sieć naukowa ELFNET czy Projekt MSWN 4582/BT08/2007/33. Niektóre z projektów były realizowane we współpracy z Instytutem Tele- i Radiotechnicznym z Warszawy (dr K. Bukat, dr inż. J. Sitek,) czy Instytutem Metali Nieżelaznych (dr inż. S. Księżarek). Ponadto, w ramach porozumienia z dr T. Siewertem z National Institute of Standards and Technology (NIST) w Boulder Colorado, USA do bazy SURDAT 2 włączono bazę NIST oraz wyniki innych badań, które zostały otrzymane w IMIM PAN. Wersja książkowa bazy SURDAT 2 [2] została wydana tylko w języku polskim, z myślą o polskim użytkowniku. Niektóre rozdziały zostały opracowane przy współpracy z dr inż. Przemysławem Fimą, mgr inż. Tomaszem Gancarzem oraz dr inż. Januszem Pstrusiem.

Po wydaniu SURDAT 2 podjęta została decyzja przez prof. dr hab. inż. W Gąsiora i dr inż. A. Dębskiego o poszerzeniu zakresu prezentowanych danych i wydaniu nowej bazy SURDAT 3 w wersji angielskiej. Zmiany dotyczyły modelowania lepkości (omówione zostały nowe modele, zmodyfikowany został program komputerowy oraz wykonane zostały obliczenia dla nowych układów) oraz napięcia powierzchniowego (wyznaczone zostały parametry korekcyjne dla obliczania pola powierzchni mono-atomowej warstwy powierzchniowej oraz nadmiarowej energii swobodnej fazy powierzchniowej dla nowych metali).

BAZA ENTALL

W ramach projektu „Iuventus Plus" finansowanego ze środków budżetowych na naukę w latach 2012 – 2014 utworzona została nowa baza danych właściwości termodynamicznych stopów do magazynowania wodoru i energii. Początkowo zawierała ona eksperymentalne dane dla trzech układów dwuskładnikowych takich jak: Li-Si [3], B-Li [4] oraz Ca-Li [5]. Aktualnie w bazie Entall dostępne są dane termodynamiczne dla metali i stopów dwu-, i trójskładnikowych przedstawionych w Tabeli 3.

Tabela 3. *Metale i stopy dla których istnieją dane termodynamiczne w bazie Entall.*

Metale	Układy Dwuskładnikowe	Układy Trójskładnikowe
Ag Au Ca Co Cr Cu Fe Li Ni Si Ti V	Ag-Ca Al-Fe Al-Ni Al-Ti Au-Sn B-Li Ca-Li Fe-Ni Fe-Ti Li-Bi Li-Pb Li-Si Li-Sn Ni-Ti	Al-Co-Ni Al-Cr-Ni Al-Cu-Ni Al-Fe-Ni Al-Ni-Ti Al-Ni-V Fe-Ni-Ti

Baza danych Entall została utworzona jako trójwarstwowa aplikacja internetowa, w skład której wchodzą:

1. klient-przeglądarka internetowa,
2. serwer aplikacyjny,
3. baza danych.

Istotnym założeniem przy budowie aplikacji było stworzenie wysoce interaktywnego interfejsu użytkownika, podobnego do występujących w aplikacjach typu „desktop". Dzięki temu w wielu sytuacjach użytkownik otrzymuje podpowiedzi odnośnie możliwych dalszych działań (zarówno podczas formułowania zapytania do bazy, jak i analizowania uzyskanej odpowiedzi).

Baza danych nie zawiera rysunków. Każdy punkt, który może pojawić się na dowolnym wykresie, jest reprezentowany w bazie jako osobny wpis (rekord). Pozwala to użytkownikom na komponowanie wykresów dokładnie odpowiadających ich oczekiwaniom (np. złączanie kilku źródeł danych na jednym wykresie, wyświetlenie tylko części punktów spełniających zadane kryterium itp.).

Baza danych Entall zawiera dane dla następujących właściwości termodynamicznych:

- ciepło rozpuszczania,
- entalpia tworzenia związków metalicznych,
- entalpia mieszania ciekłych stopów,
- dane z pomiarów sił elektromotorycznych dla stałych i ciekłych stopów, bazując na których aplikacja pozwala wyliczyć następujące funkcje termodynamiczne:
- aktywność składnika “i”,

$$a_i = e^{\frac{-n*F*E}{R*T}} \tag{1}$$

- cząstkowa molowa energia Gibbsa metalu “i”

$$\Delta G_i = -n * F * E = R * T * \ln(a) \tag{2}$$

$$\Delta G_i = -n * F * E = R * T * \ln(a) = \Delta H - \Delta S * T \tag{3}$$

$$\Delta G_i = -n * F * E(T) \tag{4}$$

W przypadku, gdy siła elektromotoryczna jest podana w postaci równania E(T)=A+BT, aplikacja pozwala na wyliczenie następujących funkcji termodynamicznych:

- cząstkowa entalpia,

$$\Delta H_i = -n * F * A \tag{5}$$

- cząstkowa entropia,

$$\Delta S_i = n * F * B \tag{6}$$

- cząstkowa nadmiarowa energia Gibbsa,

$$\Delta G_i^{ex} = -n * F * E - R * T * \ln(X_i) \tag{7}$$

- nadmiarowa entropia,

$$S_i^{ex} = \Delta S_i + R * \ln(X_i) \tag{8}$$

- współczynnik aktywności metalu “i”,

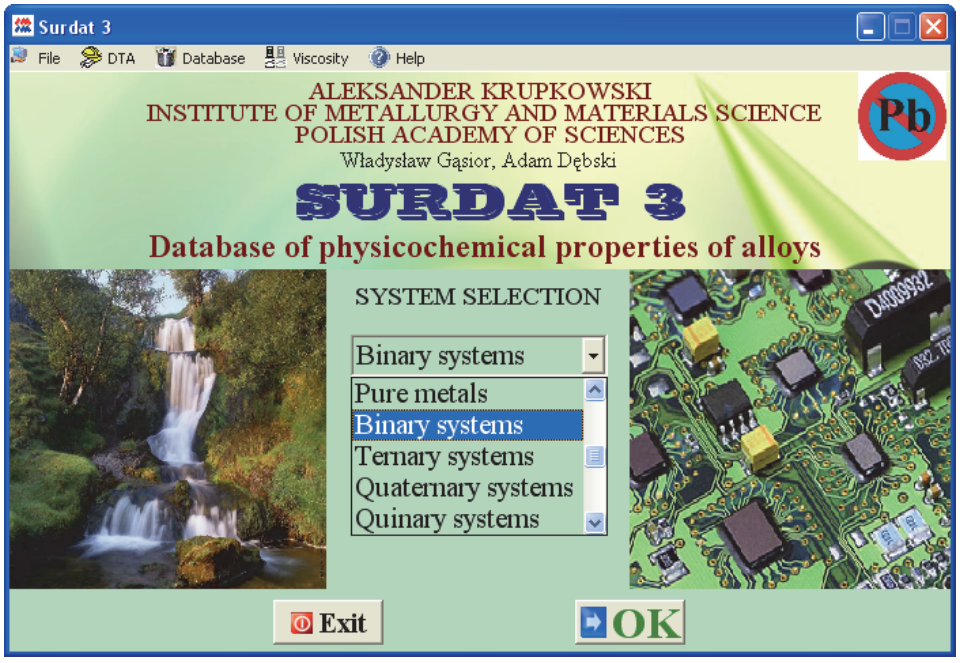
$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i} \tag{9}$$

W ostatnim czasie baza danych Entall została rozbudowana o możliwość obliczania wartości entalpii tworzenia i entalpii mieszania za pomocą modelu Miedemy.

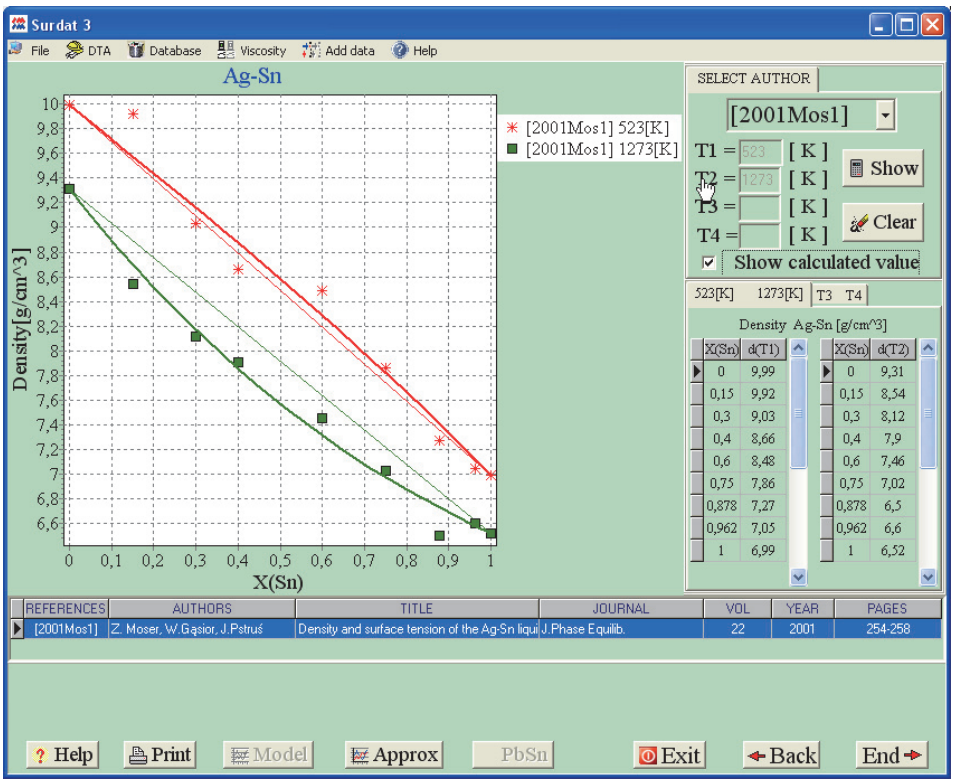
PREZENTACJA BAZ DANYCH

Baza danych SURDAT

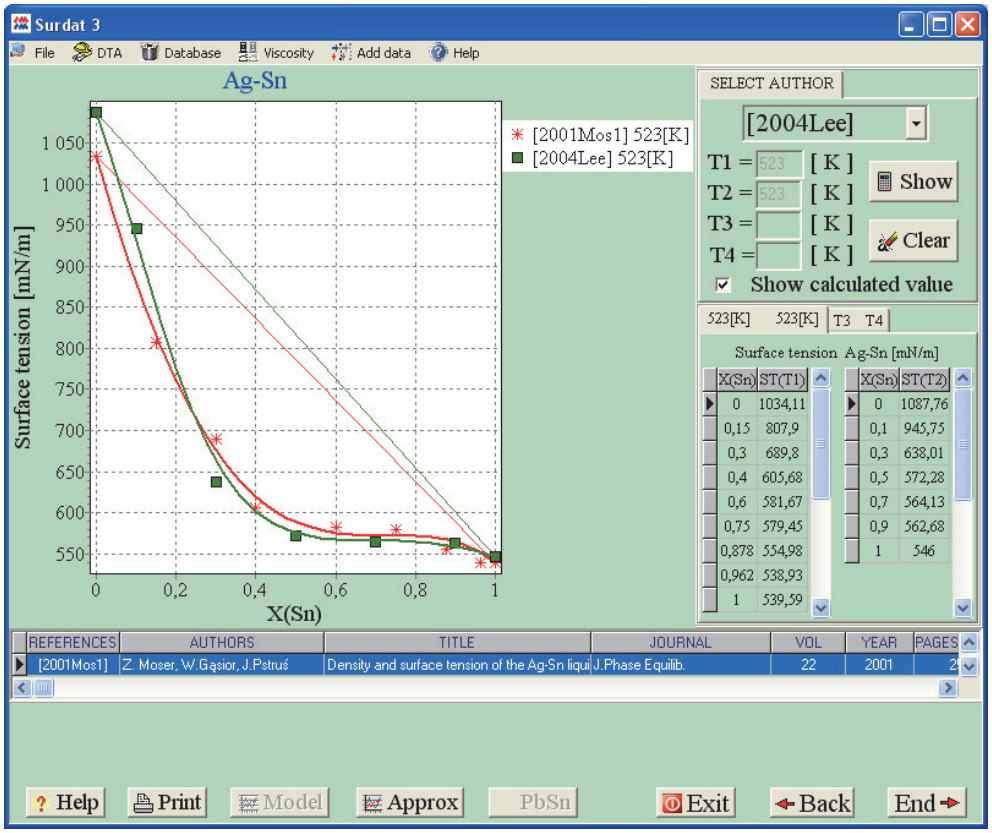
Na rysunkach 5-14 przedstawiono wybrane dane fizykochemiczne metali i stopów jakie można uzyskać z bazy SURDAT 3.



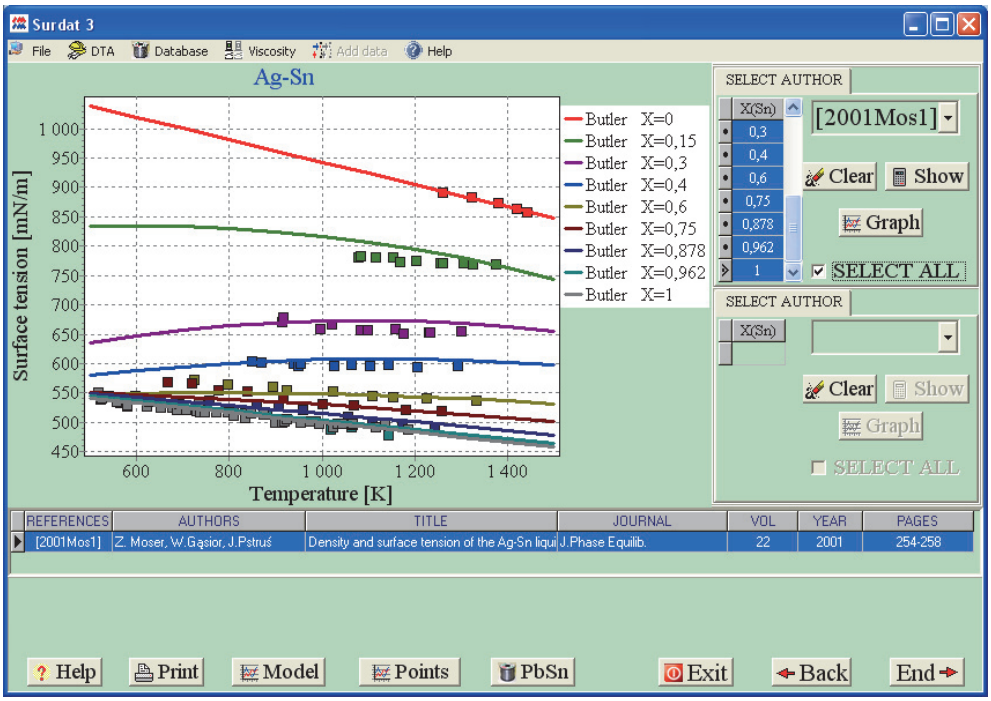
Rys. 5. *Okno startowe bazy danych SURDAT 3. Okno wyboru rodzaju układu.*



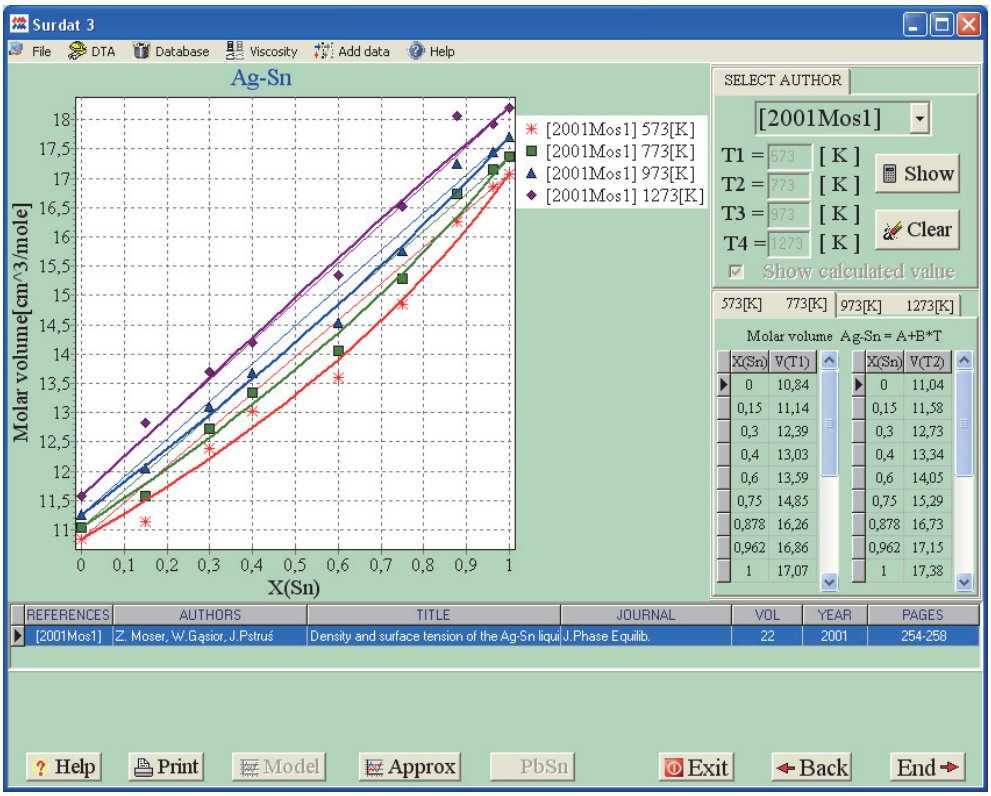
Rys. 6. *Izotermy gęstości ciekłych stopów Ag-Sn policzone w temperaturach 523K oraz 1273 na podstawie równań opracowanych przez autora pracy [6].*



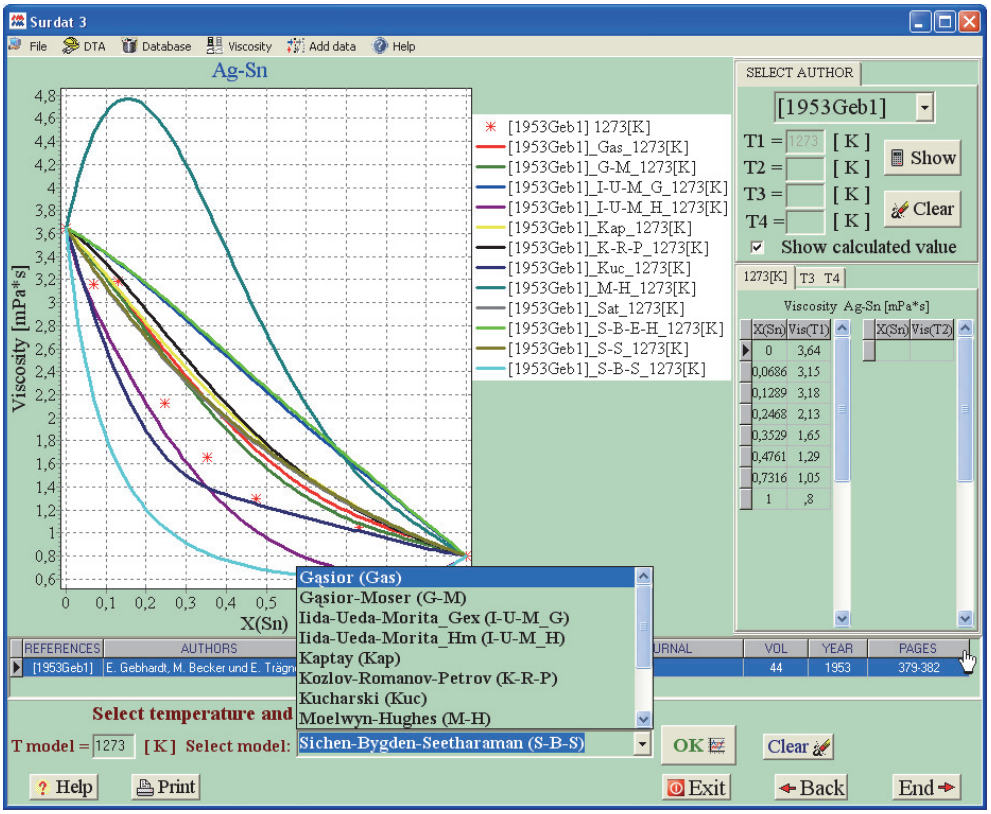
Rys. 7. *Izotermy napięcia powierzchniowego układu Ag-Sn policzone dla wybranej temperatury (523 K) opracowane przez dwóch autorów prac i porównane z danymi doświadczalnymi [6, 7].*



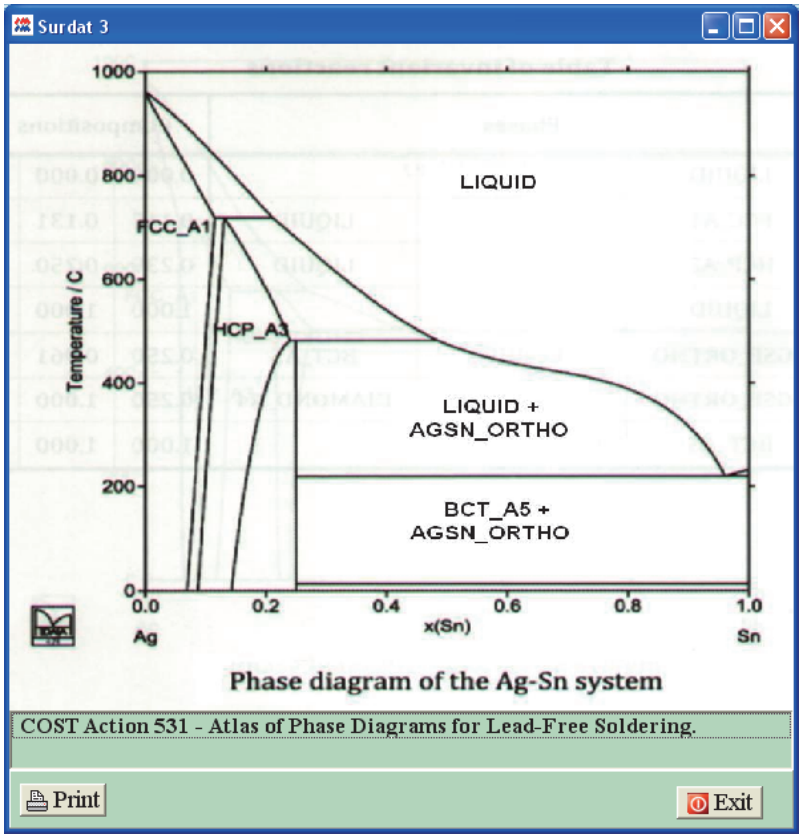
Rys. 8. *Zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego ciekłych stopów Ag-Sn wyliczone z modelu Butlera [8] i porównane z danymi eksperymentalnymi [6].*



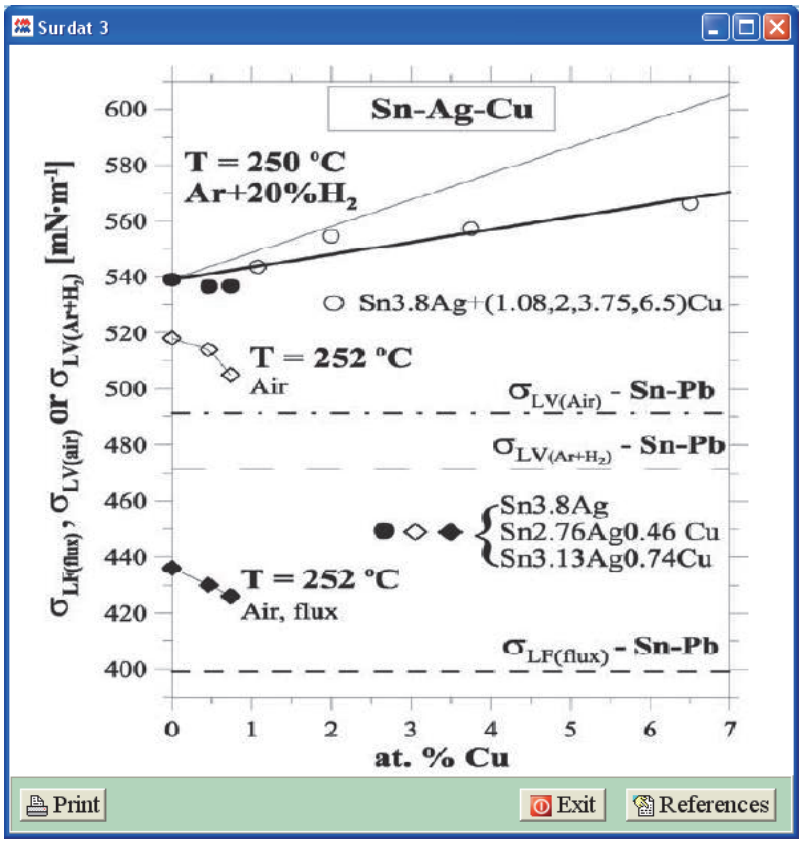
Rys. 9. *Izotermy objętości molowej ciekłych stopów Sn-Ag wyliczone dla czterech temperatur (523K, 773K, 973K, 1273K) i porównane z danymi doświadczalnymi [6].*



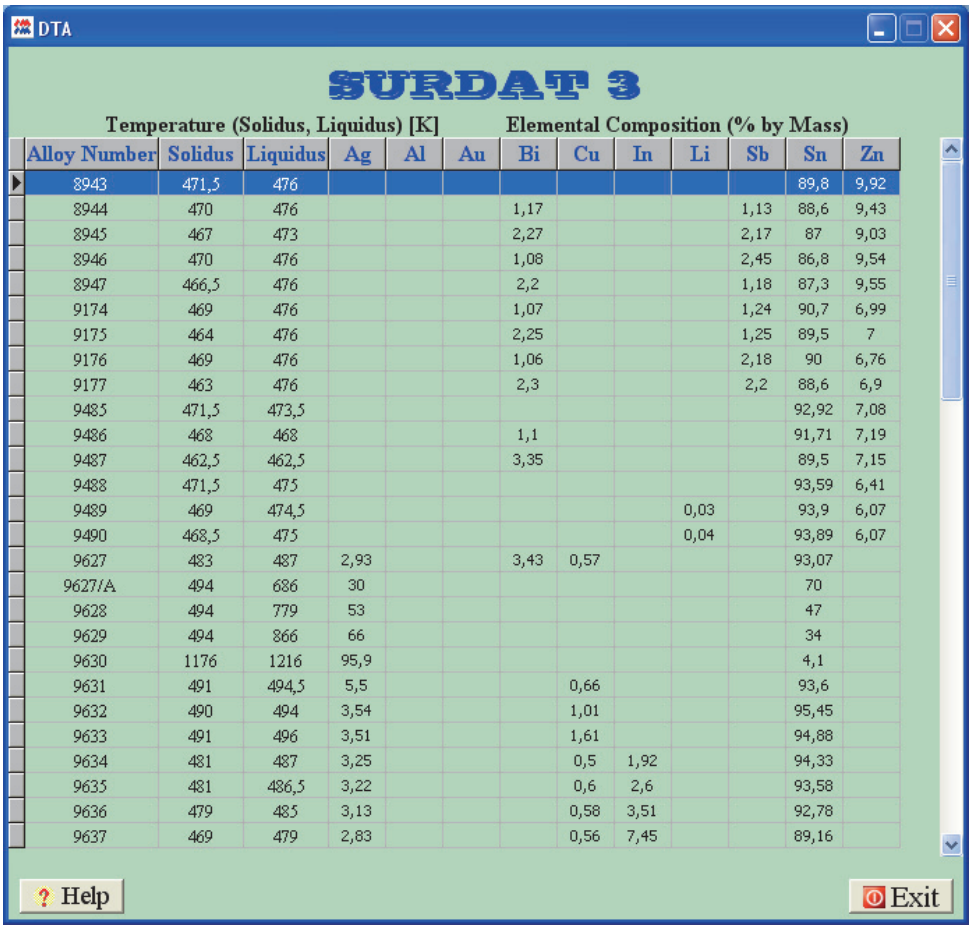
Rys. 10. *Izotermy lepkości obliczone z różnych modeli porównane z wybranymi danymi literaturowymi [9] w temperaturze 1273 K.*



Rys. 11. *Wykres fazowy dla układu Ag-Sn opracowany w ramach programu COST 531 [10].*

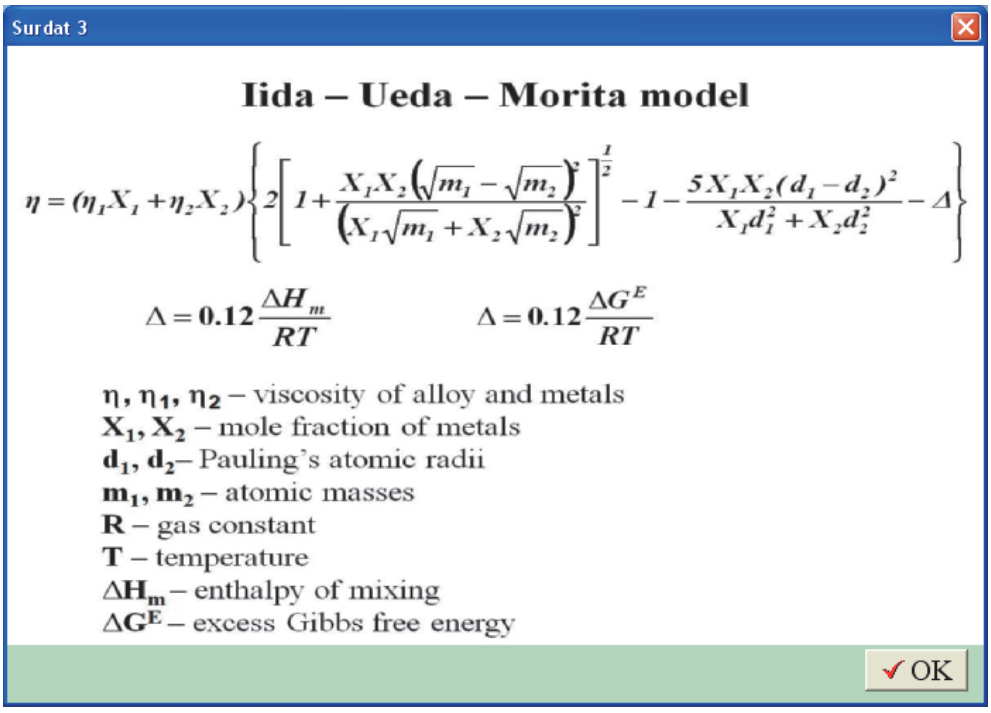


Rys. 12. *Prezentacja graficzna danych meniskograficznych [11].*



Alloy Number	Solidus	Liquidus	Ag	Al	Au	Bi	Cu	In	Li	Sb	Sn	Zn
8943	471,5	476									89,8	9,92
8944	470	476				1,17				1,13	88,6	9,43
8945	467	473				2,27				2,17	87	9,03
8946	470	476				1,08				2,45	86,8	9,54
8947	466,5	476				2,2				1,18	87,3	9,55
9174	469	476				1,07				1,24	90,7	6,99
9175	464	476				2,25				1,25	89,5	7
9176	469	476				1,06				2,18	90	6,76
9177	463	476				2,3				2,2	88,6	6,9
9485	471,5	473,5									92,92	7,08
9486	468	468				1,1					91,71	7,19
9487	462,5	462,5				3,35					89,5	7,15
9488	471,5	475									93,59	6,41
9489	469	474,5							0,03		93,9	6,07
9490	468,5	475							0,04		93,89	6,07
9627	483	487	2,93			3,43	0,57				93,07	
9627/A	494	686	30								70	
9628	494	779	53								47	
9629	494	866	66								34	
9630	1176	1216	95,9								4,1	
9631	491	494,5	5,5				0,66				93,6	
9632	490	494	3,54				1,01				95,45	
9633	491	496	3,51				1,61				94,88	
9634	481	487	3,25				0,5	1,92			94,33	
9635	481	486,5	3,22				0,6	2,6			93,58	
9636	479	485	3,13				0,58	3,51			92,78	
9637	469	479	2,83				0,56	7,45			89,16	

Rys. 13. *Wyniki badan DTA dla wybranych lutowi badanych w ramach sieci „Zaawansowane materiały lutownicze”.*



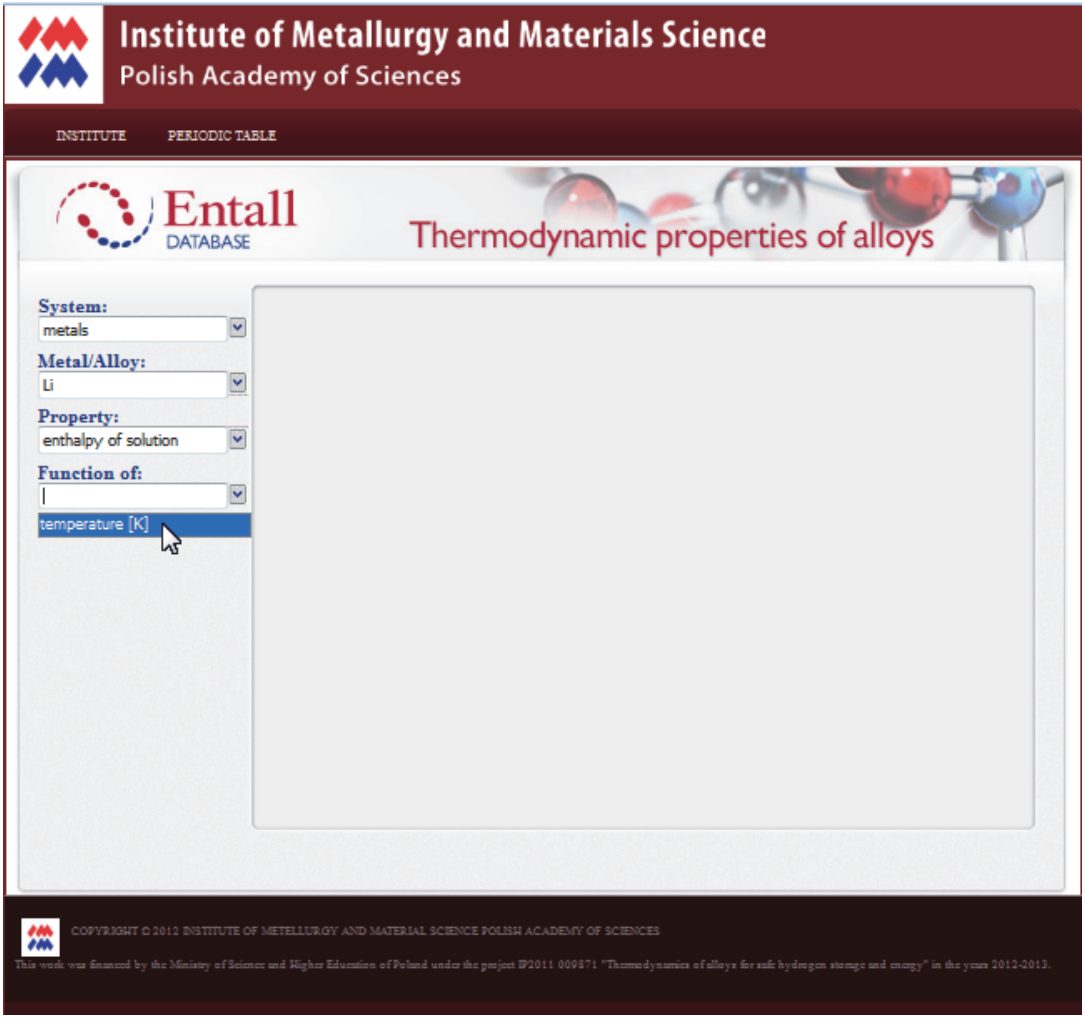
Rys. 14. *Opis modeli lepkości w SURDAT 3. Model Iidy – Uedy – Mority [12].*

Baza danych Entall

Centralnym elementem interfejsu użytkownika jest diagram opisany czterema parametrami:

1. układ U,
2. właściwość termodynamiczna W,
3. zmienna niezależna, dla której właściwość termodynamiczna jest wyznaczana X (ułamek molowy lub temperatura),
4. materiały źródłowe, z których pochodzą dane A (autor danych źródłowych).

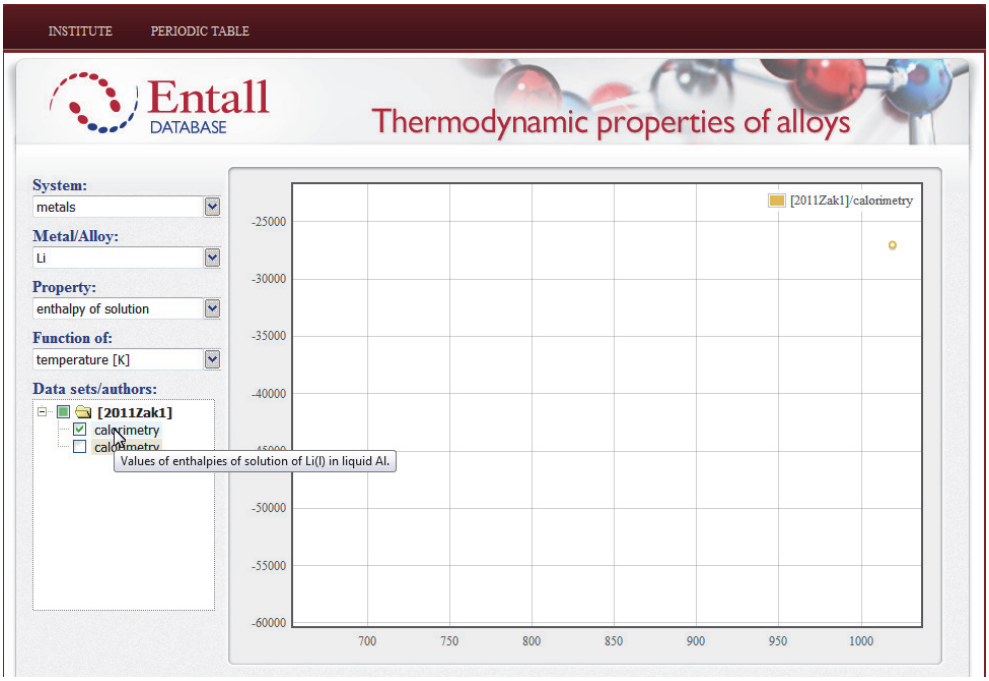
Właściwość termodynamiczna W dla układu U, jako funkcja X, oparta jest na danych źródłowych A. Użytkownik pracuje z diagramem zarówno na etapie formułowania zapytania do bazy, jak i podczas analizy odpowiedzi. Przy definiowaniu zapytania do bazy widoczny jest pusty diagram z brakującymi wartościami dla parametrów: U, W, X oraz A. Aplikacja (Rys. 15) przeprowadza użytkownika przez kolejne kroki (definicja tytułu diagramu, czyli wybór U, etykiety osi pionowej W, etykiety osi poziomej X oraz legendy A). Gdy w pewnym kontekście dostępna jest tylko jedna wartość dla parametru, program przyjmuję ją przez domniemanie, zwalniając użytkownika z konieczności jej przypisywania.



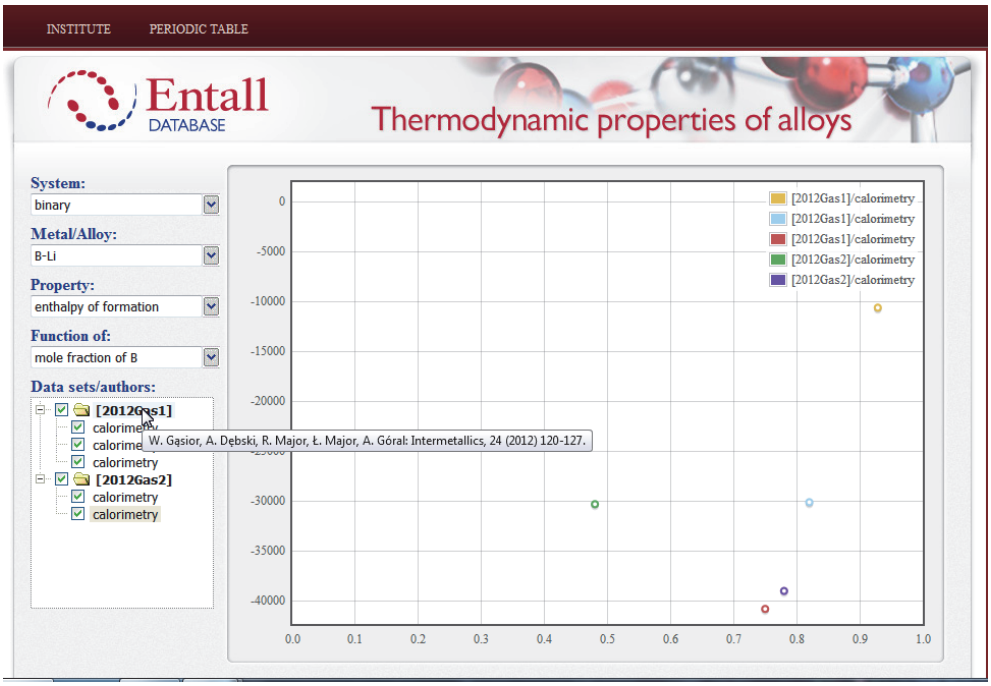
Rys. 15. *Entall – prezentacja wyboru wartości dla parametrów: U, W, X oraz A.*

Sposób prezentacji danych uzyskanych z pomiarów kalorymetrycznych takich jak wartości ciepła rozpuszczania litu w ciekłym aluminium [5] (Rys. 16), entalpii tworzenia faz międzymetalicznych z układu B-Li (Rys. 17) [4, 13] oraz entalpii mieszania w układzie Ca-Li (Rys. 18). został przedstawiony na rys. 16-18.

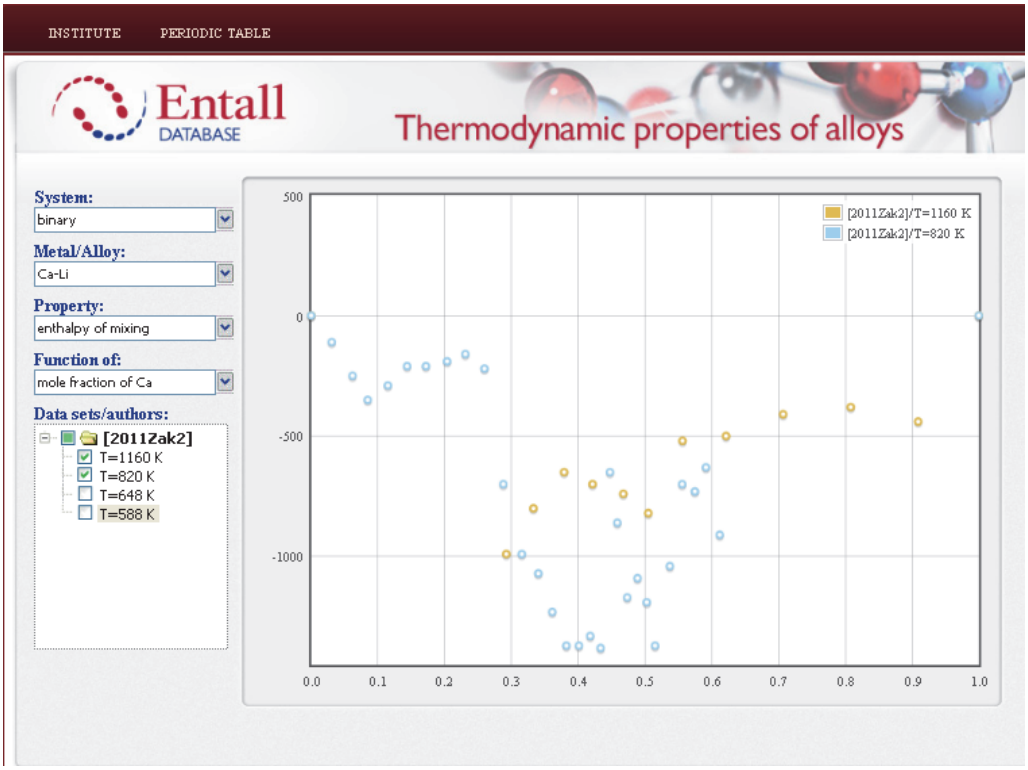
Baza pozwala również na uzyskanie takich informacji jak metoda, która została zastosowana do uzyskania danej wartości termodynamicznej (Rys. 16) oraz pozycje literaturowe, z których pochodzą dane użyte do stworzenia wykresu przedstawiono na Rys. 17. Uzyskanie tych informacji następuje po najechaniu kursorem na odpowiednie miejsce.



Rys. 16. *Entall – prezentacja danych ciepła rozpuszczania ciekłego Li w ciekłym Al [5].*

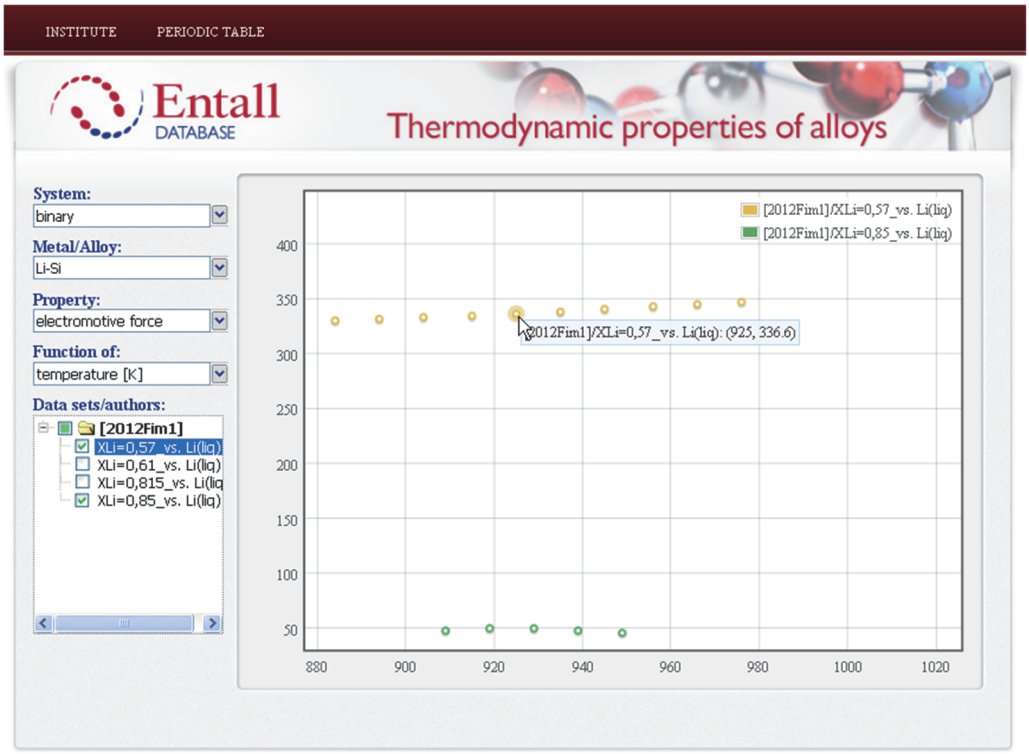


Rys. 17. *Entall – prezentacja entalpii tworzenia faz międzymetalicznych z układu B-Li [4].*

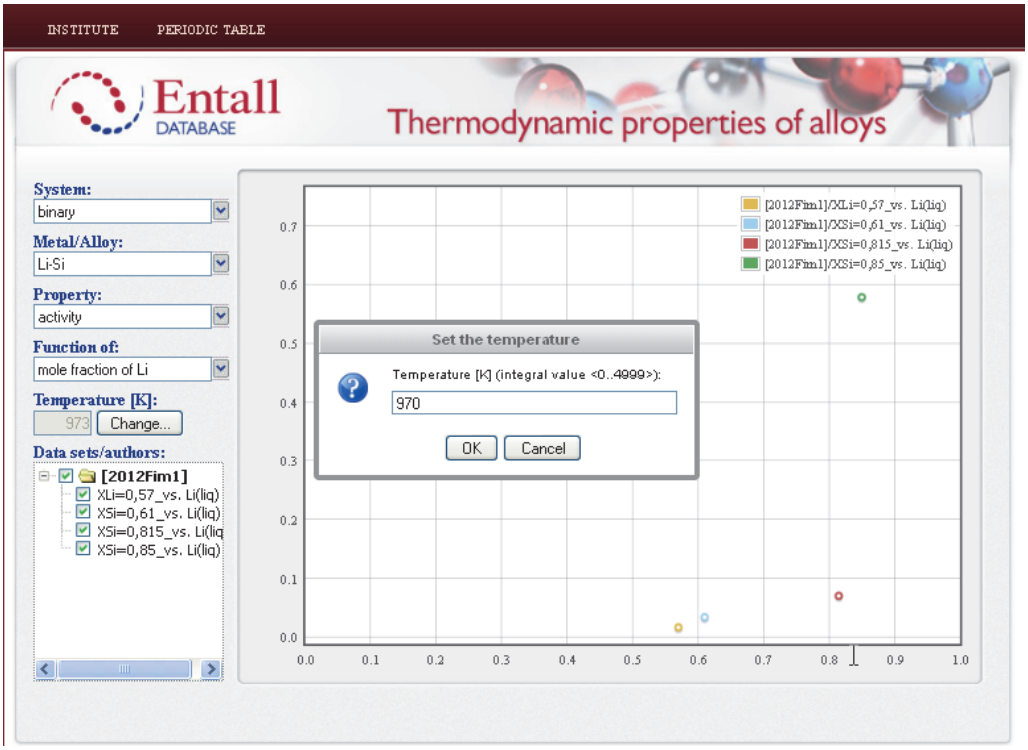


Rys.18. *Entall – prezentacja entalpii mieszania w układzie Ca-Li.*

Na rys. 19-20 przedstawiono odpowiednio sposób identyfikowania wartości widocznych na wykresie oraz istniejącą możliwość wyliczenia innych funkcji termodynamicznych na podstawie danych sił elektromotorycznych zawartych w bazie danych Entall.



Rys. 19. *Entall – prezentacja wartości sił elektromotorycznych dla wybranych ułamków molowych w układzie Li-Si [14].*



Rys.20. *Entall – wprowadzenie wartości temperatury w celu wyliczenia aktywności Li w układzie Li-Si.*

PODSUMOWANIE

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN stworzył i udostępnił bezpłatnie dwie bazy danych SURDAT oraz Entall.

Baza SURDAT prezentuje bardzo obszerny zbiór danych, zorganizowanych w formie ułatwiającej korzystanie, zarówno pod względem łatwości dostępu do poszukiwanych wartości, jak też w zakresie gotowych opracowań matematycznych korelacji opisujących zależność różnych właściwości od temperatury i składu stopu. Konstrukcja bazy pozwala także na dodawanie danych użytkownika (własnych lub z literatury) do uzyskiwanych z bazy wykresów. Te wszystkie elementy czynią z bazy SURDAT wielofunkcyjne narzędzie dla wszystkich, którzy zajmują się stopami bezołowiowymi.

Baza Entall jest pierwszą termodynamiczną bazą danych materiałów mających potencjalne zastosowanie jako materiały do bezpiecznego magazynowania wodoru oraz do ekologicznego magazynowania energii. Jest trójwarstwową aplikacją internetową posiadającą interaktywny interfejs użytkownika, który jest podobny do występujących w aplikacjach typu „desktop". Zawiera właściwości termodynamiczne stopów dwu- i trójskładnikowych takie jak m.in.: entalpia tworzenia faz międzymetalicznych, entalpia mieszania i rozpuszczania, wartości pomiarowe sił elektromotorycznych oraz oprogramowanie dające możliwość wyliczenia innych funkcji termodynamicznych. Ponadto baza posiada wbudowany kalkulator oparty na modelu Miedemy, który pozwala wyliczyć wartości entalpii tworzenia faz międzymetalicznych oraz entalpii mieszania ciekłych układów dwuskładnikowych.

Dzięki dostępności online (www.imim.pl/baza-danych-surdat oraz www.entall.imim.pl) z baz danych mogą korzystać badacze i naukowcy prowadzący swe prace w kraju i za granicą, a także studenci i doktoranci.

LITERATURA

[1] Moser, W. Gąsior, A. Dębski and J. Pstruś, *Database of lead – free soldering materials*, Institute of Metallurgy and Materials, PAS, 2007, ISBN 83–60768–01–3, OREKOP, Kraków, 2007.

[2] Z. Moser, W. Gąsior, A. Dębski, J. Pstruś, *SURDAT 2 Baza danych właściwości fizykochemicznych wybranych lutów*, Instytut Metalurgii I Inżynierii Materiałowej PAN, 2012, ISBN 978–83–60768–04–4, Eikon Plus, Kraków, 2012.

[3] A. Dębski, W. Gąsior, A. Góral, *Enthalpy of formation of intermetallic compounds from the Li-Si system*, Intermetallics, 26 (2012) 157-161.

[4] W. Gąsior, A. Dębski, R. Major, Ł. Major, A. Góral, *Enthalpy of formation of $B_{13}Li$, $B_{14}Li_3$ and B_3Li (B_6Li_2) compounds measured with reaction calorimetric method*, Intermetallics, 24 (2012) 120-127.

[5] W. Zakulski, A. Dębski W. Gąsior, *Enthalpy of formation of the $CaLi_2$ phase*, Intermetallics, 23 (2012) 76-79.

[6] Moser Z., Gasior W., Bukat K., Pstruś J., Kisiel R., Ohnuma I., Ishida K., *Pb – free Solders: Part I. Wettability Testing of Sn-Ag-Cu Alloys with Bi Additions,* Journal of Phase Equilibria and Diffussion, 27 No 2, (2006), 133-139.

[7] J. Lee, W. Shimoda, and T. Tanaka, *Surface Tension and its Temperature Coefficient of Liquid Sn-X (X=Ag, Cu) Alloys*, Materials Transaction, 45 (2004) 2864-2870.

[8] J.A.V. Butler, *The Thermodynamics of the Surfaces of Solutions*, Proceedings of the Royal Society of London series A, 85 (1932) 348-375.

[9] E. Gebhardt, M. Becker und E. Trägner, *Die innere Reibung flüssiger Silber-Zinn-Legierungen*, Zeitschrift für Metallkunde, 44 (1953) 379-382.

[10] *COST Action 531 – Atlas of Phase Diagrams for Lead–Free Soldering*, ISBN 978-80-86292-28-1.

[11] Z. Moser, W. Gasior, K. Bukat, J. Pstruś, R. Kisiel, I. Ohnuma, K. Ishida, *Pb – free Solders: Part I. Wettability Testing of Sn-Ag-Cu Alloys with Bi Additions,* Journal of Phase Equilibria and Diffussion,, 27 (2006) 133-139.

[12] Z. Morita, T. Iida, M. Ueda, *Liquid metals*, Inst. Phys. Conf. Ser. (30) (1977) 600-606. (Bristol).

[13] W. Gąsior, A. Dębski, R. Major, *Formation enthalpy of BLi intermediate phase*, 2014, Archives of Metallurgy and Materials 59 299–303.

[14] [P. Fima, A. Dębski, W. Gąsior, *Electromotive force measurements in liquid Li-Si alloys*, Journal of Phase Equilibria and Diffussion, 33 (2012) 352-356.

MODYFIKACJE PODŁOŻA MIEDZIANEGO I JEGO METALIZACJI NIKLEM JAKO ODPOWIEDŹ NA PRZEJŚCIE NA ELEKTRONIKĘ BEZOŁOWIOWĄ

Joanna Wojewoda-Budka[1], Anna Wierzbicka – Miernik[1], Honorata Kazimierczak[1], Maciej Szczerba[1], Izabella Kwiecień[1], Krzysztof Miernik[2], Paweł Zięba[1]

[1]Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Polska Akademia Nauk
[2]Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Krakowska

Postęp w rozwoju technologicznym oraz troska o ochronę środowiska spowodowały znaczny wzrost zainteresowania nowymi, bezpiecznymi materiałami lutowniczymi oraz innowacyjnymi metodami spajania materiałów. Zarówno aspekt ochrony środowiska jak również coraz wyższe wymagania dotyczące stabilności termicznej, jak i właściwości wytrzymałościowych stawiane nowym materiałom, stosowanym na połączenia elektroniczne, są głównymi czynnikami mobilizującymi do prowadzenia badań mających na celu ulepszenie procesu spajania z zastosowaniem lutowi bezołowiowych. Jednym z parametrów podlegającym optymalizacji jest modyfikacja tzw. powłok wykończeniowych, chroniących miedzianą powierzchnię pól lutowniczych obwodów drukowanych. Ponadto, twórcy nowoczesnej elektroniki zmierzają w stronę implementowania nowych, jeszcze bardziej wydajnych funkcji do coraz to mniejszych urządzeń, co prowadzi do lokalnego wzrostu gęstości mocy prądu. Wzrasta więc ilość połączeń pomiędzy komponentami znajdującymi się na płytkach drukowanych oraz zmniejsza się odległość między nimi. Coraz częściej dyskwalifikuje to stosowanie klasycznych metod spajania. Dlatego drugim istotnym kierunkiem badań będącym efektem wdrożenia elektroniki bezołowiowej jest poszukiwanie alternatywnych metod spajania. Zapewnienie niezawodnego montażu podzespołów elektronicznych oraz sprostanie rygorystycznym warunkom panującym na linii produkcyjnej wiąże się z poszukiwaniem takich dodatków do lutowi i/lub materiałów spajanych, które w korzystny sposób wpłyną na jakość uzyskiwanych połączeń. Dogłębna analiza literatury uzupełniona o kompleksowe badania własne, przedstawione poniżej, pokazały że w zależności od zastosowanej techniki lutowania modyfikacja procesu metalizacji lub samego podłoża miedzianego niklem daje pozytywne rozwiązanie powyższych problemów.

MODYFIKACJA PROCESU METALIZACJI PODŁOŻA MIEDZIANEGO NIKLEM

W montażu powierzchniowym w przemyśle elektronicznym, gdzie bardzo mały raster pól lutowniczych połączony jest niejednokrotnie z zastosowaniem różnych technik montażu elementów powoduje, że pola lutownicze muszą być idealnie płaskie. Wymagania te spełniają powłoki Ni-P/Au (Electroless Nickel Immersion Gold - ENIG), w których cienka warstwa złota nakładana jest metodą elektrochemiczną (0,6 – 0,7 μm) lub chemiczną, immersyjną (0,1 – 0,15 μm) na podwarstwie autokatalicznego niklu o grubości 3 – 5 μm, zabezpieczającej złoto przed dyfuzją miedzi z podłoża. Pomimo licznych zalet jakimi charakteryzują się tego typu powłoki: mniejsze rozmiary ziaren, bardziej równomierna grubość i dobra odporność na korozję w porównaniu z powłokami otrzymywanymi prądowo, długie okresy przechowywania, wielokrotność cykli lutowania, dobra lutowność, możliwość lutowania lutowiami zarówno ołowiowymi jak i bezołowiowymi, oznaczają się one również szeregiem wad, do których należą: porowate złoto, kruche złoto oraz tzw. czarne pola [1,2]. Najnowsze trendy w literaturze

wskazują na możliwość zastosowania powłok Ni bez warstwy złota, a łatwo powstające tlenki na powierzchni powłoki niklowej, powinny być usuwane tuż przed procesem lutowania odpowiednim topnikiem. Bezprądowo osadzane powłoki niklowe, pomimo tego, że stosowane są od lat, stanowią nadal bardzo aktualne i żywo komentowane w literaturze zagadnienie, czego dowodem były również badania realizowane w ramach projektu prowadzonego w IMIM PAN [3] jak i dotychczas opublikowane prace dotyczące ściśle tej tematyki prowadzone w IMIM PAN i we współpracy z Instytutem Odlewnictwa w Krakowie [1,4].

Na jakość połączenia elementów lutowanych decydujący wpływ ma kąpiel niklująca, a w rzeczywistości wynikająca z tego zawartość fosforu w powłoce. W zależności od ilości fosforu otrzymana powłoka może być zarówno amorficzna z nanometrycznymi krystalitami jak i nanokrystaliczna. To przekłada się także na podwyższenie temperatury jej stabilności termicznej, co z kolei ma bezpośrednie przełożenie na procesy w niej zachodzące w wyniku działania podwyższonych temperatur panujących w czasie procesu technologicznego lutowania.

Dotychczasowe badania dotyczące reaktywności powłok Ni-P z lutowiami wskazują na znaczący wpływ zawartości fosforu na ilość i rodzaj tworzących się niepożądanych faz typu Ni_xP_y. Znaczenie ma także zastosowany rodzaj lutowia. Proces bezprądowego osadzania może zostać zastosowany do wytwarzania trójskładnikowych powłok Ni-P-X, gdzie X stanowi metal grup przejściowych, takich jak np. W, Co, Mn oraz Re lub metal grupy głównej (Zn, Sn). Takie trójskładnikowe powłoki posiadają nowe właściwości w porównaniu do klasycznych Ni-P. Powszechnie wiadomo, że ren oraz wolfram posiadają najwyższą temperaturę topnienia. Z drugiej strony bardzo nieliczne doniesienia literaturowe [5,6] wykazują, że obecność renu w powłoce skutkuje podwyższeniem temperatury krystalizacji (krystalitów Ni i/lub fazy Ni_3P).

Istnieje szereg proponowanych mechanizmów dla bezprądowego osadzania niklu, jednakże w szczególności dwa najczęściej przyjmowane to: elektrochemiczny mechanizm [7] lub mechanizm atomu wodoru [8], który obejmuje adsorpcje wodoru na katalitycznej powierzchni metalu. Oba te mechanizmy zakładają współosadzanie niklu i fosforu w zależności od pH roztworu. Jednakże z uwagi na pewne trudności w obu tych przypadkach został zaproponowany mechanizm, który „działa“ niezależnie od zastosowanego odczynnika redukującego [9]. Opiera się on na dehydrogenacji czynnika redukującego, jako reakcji anodowej i w kwaśniej kąpieli proces ten przebiega poprzez następujące anodowe i katodowe reakcje:

Reakcje anodowe

$$H_2PO_2^- \rightarrow H^+ + HPO_2^- \quad (1)$$

$$HPO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^{2-} + H^+ + e^- \quad (2)$$

$$2H^+ \rightarrow H_{2\,(g)} \quad (3)$$

$$H^+ \rightarrow H^+ + e^- \quad (4)$$

Reakcje katodowe

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)} \quad (5)$$

$$2H^+ + H_2PO_2^- + e^- \rightarrow H_2O + P_{(s)} \quad (6)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2\,(g)} \quad (7)$$

Mechanizm ten obejmuje wiele wcześniejszych założeń i teorii: współosadzanie Ni oraz P ma miejsce i jest zależne od pH, tworzony jest gazowy wodór, potwierdzona jest zasadność teorii mieszanych potencjałów, proces ma autokatalityczny charakter, obserwowane są wysokie energie aktywacji, jak również zróżnicowane wydajności osadzania dla różnych

metali. Inne reakcje poboczne są możliwe, włączając w to redukcję podfosforynu, reakcje z udziałem tlenków niklu oraz redukcji rozpuszczonego tlenu [10].

Analiza termodynamiczna układów redoks pokazuje, że właściwie ogromna większość metali może być redukowana przez podfosforyn w roztworach wodnych ich soli prostych – są to metale grup głównych (gal, ind, tellur, german, cyna i ołów), a przede wszystkim metale rodzin przejściowych, tj. miedziowce, cynkowce, chromowce, wanadowce, żelazowce, manganowce i platynowce. Należy jednak nadmienić, że w środowisku alkalicznym redukcja metali jest utrudniona z uwagi na tworzenie trudno rozpuszczalnych osadów tlenków i wodorotlenków. W szczególności z literatury wynika, że proces bezprądowego osadzania w układzie nikiel-podfosforyn nie zachodzi poniżej pH=2, a dla pH wyższego niż 6 należy stosować kompleksowe związki niklu. Z tego względu w prowadzonym eksperymencie zakres pH został zawężony do przedziału 3,5 – 6,0.

Analiza wykresu Pourbaix [11] badanego układu podfosoryny-nikiel wskazuje, że potencjał półogniwa reduktora jest zawsze bardziej ujemny niż potencjału metalu, co w praktyce skutkuje redukcją związków Ni(II) do Ni.

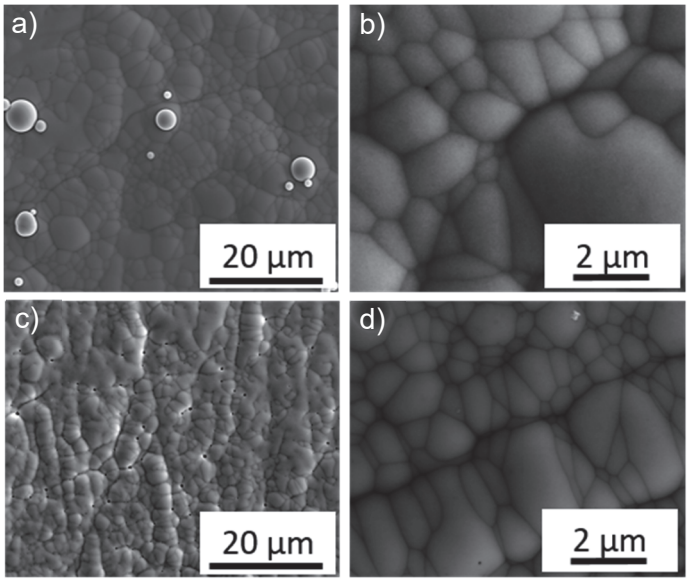
Z punktu widzenia termodynamiki układu redukcja podforsorynów do elementarnego fosforu jest mało prawdopodobna. Natomiast uwzględniając badania kinetyki osadzania Ni-P opublikowane w [12], potencjał ujemny półogniwa reduktora wzrasta na tyle, aby proces redukcji podfosfrynu do fosforu elementarnego był możliwy. W przypadku bezprądowego osadzania niklu istnieją bardzo liczne i różnorodne dane dotyczące przede wszystkim składu roztworu – jego składników, stężenia, pH, sposobu przygotowania podłoży, temperatury procesu itp. Niestety istnieje także duża rozbieżność przedstawianych zależności w tym układzie.

Bardzo ważnym aspektem procesów bezprądowego osadzania powłok niklowo fosforowych jest odpowiedni dobór parametrów procesu. Szczególnie istotne są dwa czynniki, do których zalicza się wartość pH roztworu oraz jego temperaturę w trakcie procesu osadzania. Obydwa czynniki pozwalają na kontrolę szybkości procesu bezprądowego osadzania. Wzrost wartości pH roztworu przyczynia się do zwiększenia szybkości osadzania niklu z równoczesnym spadkiem szybkości osadzania fosforu. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się wydajność procesu bezprądowego osadzania, należy jednak mieć na względzie niebezpieczeństwo rozkładu roztworu w zbyt wysokich temperaturach.

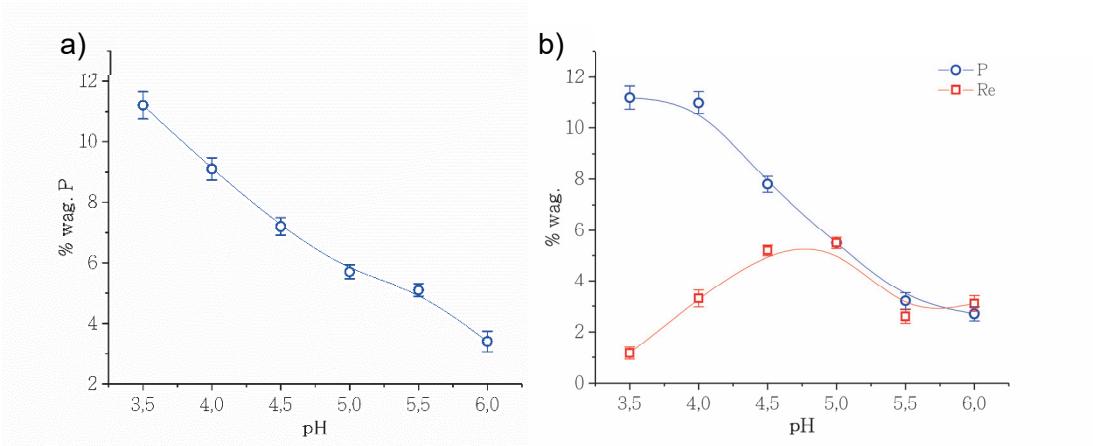
Powłoki metaliczne Ni-P oraz Ni-P-Re wydzielano z roztworów zawierających siarczan niklu ($NiSO_4$), oraz nadrenian amonu (NH_4ReO_4) stanowiących odpowiednio źródło jonów Ni(II) oraz Re(VII). Jako reduktor chemiczny stosowano podfosforyn sodu (NaH_2PO_2). Czynnikiem kompleksującym były jony bursztynianowe ($C_4H_4O_4^{2-}$) wprowadzane do roztworu w postaci bursztynianu sodu ($Na_2C_4H_4O_4$) oraz kwasu bursztynowego ($C_4H_6O_4$).

Powierzchnie pokryć wykazały typowy charakter bezprądowo osadzanych powłok niklowych, określanych w literaturze jako „*mud-type*” (przypominających popękane błoto). Charakter powłok nie zmieniał się zarówno w przypadku zmiany warunków osadzania (różnego pH), jak i składu chemicznego – wyglądał tak samo dla serii powłok Ni-P oraz tych z dodatkiem renu. Przykładowa mikrostruktura takich powłok została pokazana na rys. 1.

Wszystkie otrzymane próbki zostały zbadane również pod względem składu chemicznego, jego jednorodności oraz zawartości poszczególnych pierwiastków techniką spektroskopii z dyspersją energii promieniowania X w skaningowym mikroskopie elektronowym. Skład chemiczny odniesiono do czynnika zmienianego w trakcie procesu, czyli pH. Wykres na rys. 2 pokazuje zmianę składu chemicznego powłoki w odniesieniu do pH roztworu.

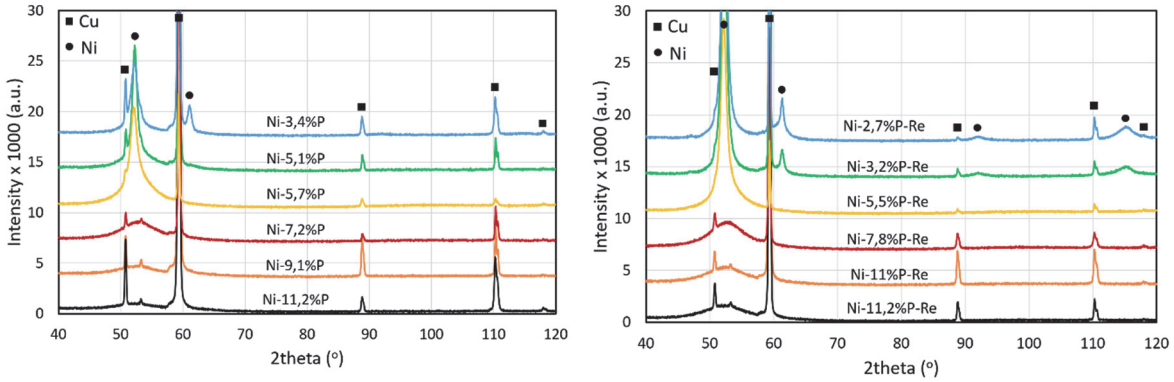


***Rys. 1**. Porównanie morfologii powierzchni próbek Ni-P oraz Ni-P-Re. Reprezentatywne obrazy SEM (SE) osadzonej bezprądowo warstwy Ni-P (a,b) oraz Ni-P-Re (c,d) na polerowanej miedzi.*



***Rys. 2.** Wykres zawartości fosforu w pokryciach Ni-P (a) oraz fosforu i renu w pokryciach Ni-P-Re (b) w zależności od pH roztworu, z którego były osadzane.*

Śledząc zmiany zawartości fosforu w powłoce Ni-P wraz ze zmieniającym się pH można stwierdzić analogiczną sytuację jak ta typowa dla innych opracowań dotyczących takich pokryć. Wraz ze wzrostem pH zmniejsza się ilość fosforu w powłoce (rys. 2a). Analiza fazowa próbek po ich uzyskaniu przeprowadzona na dyfraktometrze rentgenowskim pozwoliła porównać charakter powłoki z jej składem chemicznym (rys. 3). Otrzymane wyniki wykazały wyraźnie krystaliczny charakter powłoki Ni-P dla tych składów, gdzie ilość fosforu wynosiła 5,7 %wag. i mniej (dyfraktogramy koloru żółtego, zielonego i niebieskiego na rys. 3a). Tak więc, od pH=5,0 wzwyż zmienia się charakter powłoki z amorficznej (pH=3,5 – 4,5) na krystaliczną. Obserwowano także silną teksturę krystalograficzną osadzonej powłoki niklowej z uprzywilejowanym wzrostem naniesionej warstwy w kierunku [111].



Rys. 3. *Dyfraktogram rentgenowski serii powłok Ni-P (lewy) oraz Ni-P-Re (prawy) uzyskanych po osadzaniu.*

Podobnie silna tekstura była obserwowana dla podłoża miedzi, dla której obserwowano silny refleks przy kącie 2θ równym 59°, co odpowiada kierunkowi (200). Jest to uzasadnione faktem, że wszystkie podłoża były wycinane z miedzianej blachy poddanej procesowi walcowania na zimno. Proces osadzania przebiegał zatem na silnie anizotropowym mikrostrukturalnie podłożu o dominacji płaszczyzn (200) usytuowanych równolegle do powierzchni bocznej próbki.

Pierwsze odniesienia literaturowe dotyczące zawartości renu w pokryciach Ni-P-Re dotyczyły roztworów zasadowych (pH=8), gdzie jako źródło jonów renu zastosowano $KReO_4$ [5,13-15], a ilość Re wynosiła do 21 %at. Mencer [6] opisał eksperyment z wykorzystaniem procesu osadzania bezprądowego powłok Ni-P-Re przy kwaśnym stałym pH, którego wartość była stała i wynosiła 4,5. Przyjął takie pH jako najbardziej efektywne, a zmieniającym się czynnikiem była ilość źródła renu w roztworze. Miało to przełożenie na ilość renu w otrzymanych przez niego powłokach, która wynosiła 0 – 11 %wag. W prezentowanych wynikach podejście było inne: bazując na podanych warunkach eksperymentu Mencera sporządzono serię roztworów przy stałej zawartości źródła jonów renu, a zmieniającym się pH roztworu (3,5 – 6).

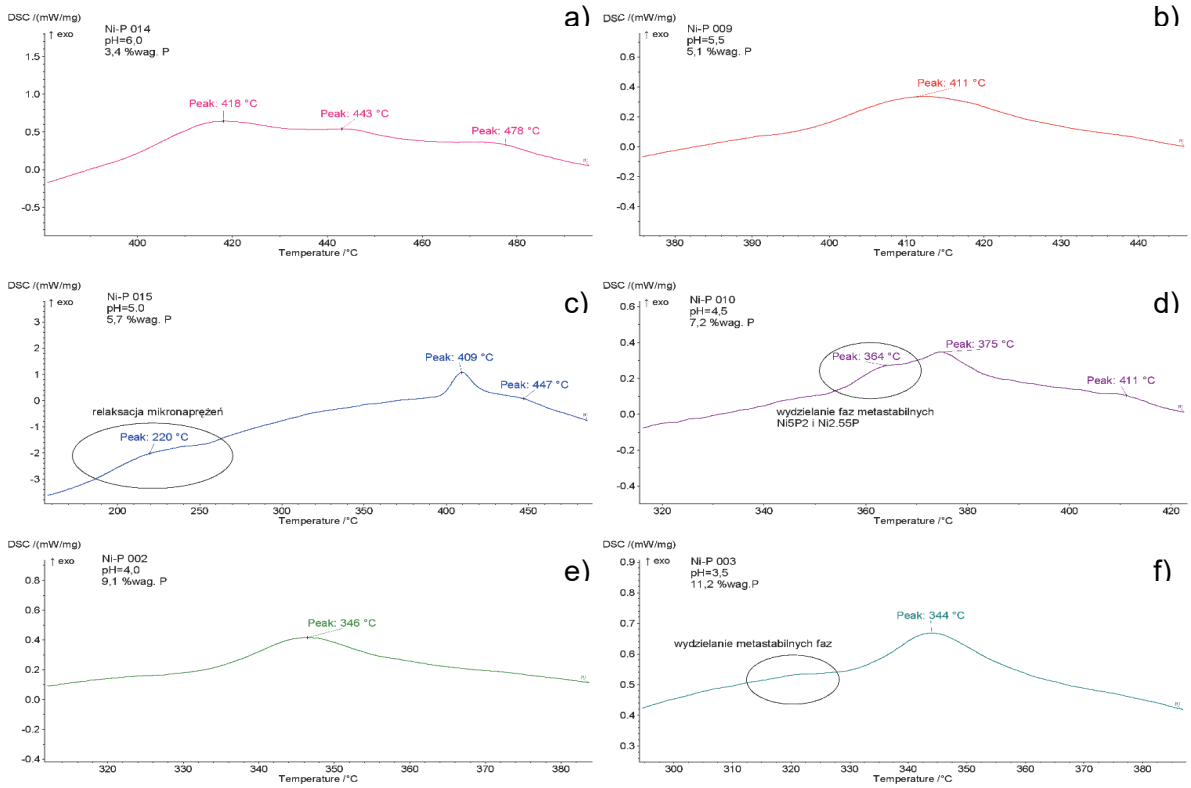
Przeprowadzone doświadczenie miało na celu, po pierwsze weryfikację parametrów procesu osadzania podanych w pracy [6], a następnie korelację zmiany pH ze zmianą składu chemicznego warstwy, jej struktury, a także zmian jakie zachodzą w wyniku jej grzania. W pracy Mencera na podstawie eksperymentu przy jednym wybranym pH, zostało pokazane, że w miarę wzrostu zawartości renu (0 – 11 %wag.) zmniejsza się ilość fosforu (9 – 7 %wag.). W pracy [6] dodatkowo wyznaczona została temperatura krystalizacji podłoża, która zmieniała się w zakresie 385 – 410 °C i określono także, że charakter wszystkich otrzymanych powłok był amorficzny.

Na podstawie badań własnych zauważono, że najbardziej wydajnym pH, tj. takim przy którym proces osadzania bezprądowego prowadzi do utworzenia powłoki o najwyższej zawartości renu (5,5 %wag.), przy tej samej ilości źródła jonów Re w roztworze jest pH=5,0. Powyżej tego pH tendencja ta jest malejąca. W przypadku powłoki Ni-P-Re zmiany zawartości fosforu (spadek ilości wraz ze wzrastającym pH) są bardzo podobne jak dla powłok bez dodatku renu. Istnieje dobra zgodność co do ilości fosforu dla pH=4,5 pomiędzy uzyskanymi wynikami, a tymi z pracy [6]. Natomiast w przypadku prowadzonych prac udało się uzyskać powłoki znacznie bardziej bogate w ren (5,2 %wag.) niż było to u Mencera (3 %wag.). Dla uzyskanych powłok Ni-P-Re zastosowanie techniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego

pozwoliło wykazać, że pomiędzy zawartością fosforu 7,8 %wag. a 5,5 %wag. następuje zmiana struktury z amorficznej na krystaliczną (rys. 3). Podobnie jak w przypadku pokryć Ni-P, obserwowano silną teksturę Ni w kierunku (111). Ponadto zaobserwowano, że dla kątów 91,6° i 114°, odpowiadającym kierunkom (220) i (311) Ni, piki są szerokie. Może to świadczyć o naprężeniach obecnych w osadzonej warstwie, jak również być związane z faktem, że parametr sieci roztworu Ni, z uwagi na obecne w niej atomy P oraz Re, zmienia się w pewnym zakresie. Oba te efekty są zresztą ze sobą skorelowane.

Badania przemian fazowych zachodzących w warstwach Ni-P oraz Ni-P-Re otrzymanych metodą osadzania bezprądowego, wykonano za pomocą różnicowego skaningowego kalorymetru DSC. Pomiary prowadzono w atmosferze ochronnej argonu, a krzywe kalorymetryczne rejestrowano w trybie ciągłego grzania z szybkością 25 ºC /min. Na krzywych zaobserwowano piki egzotermiczne o różnej intensywności. Przykładowe krzywe DSC przedstawiono na rysunku 4 dla warstw Ni-P oraz na rysunku 5 dla warstw Ni-P-Re. Natomiast

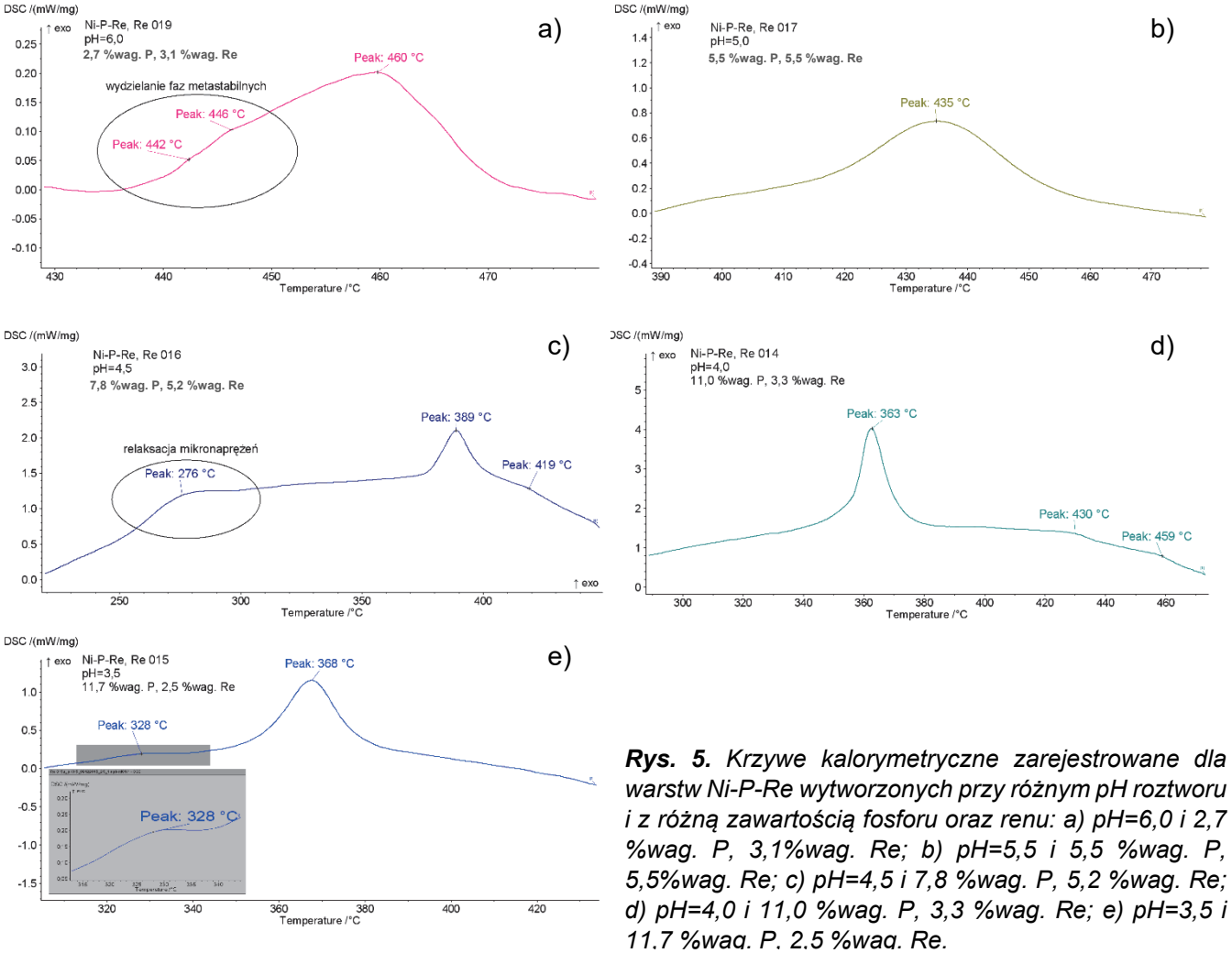
wyznaczone temperatury wszystkich pików wraz z odpowiadającymi im składami warstw zamieszczono w tabelach 1 i 2.



***Rys. 4.** Krzywe kalorymetryczne zarejestrowane dla warstw Ni-P wytworzonych przy różnym pH roztworu i z różną zawartością fosforu: a) pH=6,0 i 3,4 %wag. P; b) pH=5,5 i 5,1 %wag. P; c) pH=5,0 i 5,7 %wag. P; d) pH=4,5 i 7,2 %wag. P; e) pH=4,0 i 9,1 %wag. P; f) pH=3,5 i 11,2 %wag. P.*

Tabela 1. *Temperatury efektów cieplnych zarejestrowanych na krzywych kalorymetrycznych przedstawione w zależności od pH roztworu i zawartości fosforu w badanych warstwach Ni-P.*

Ozn. próbki	pH	%wag. P	Temperatury pików				Zakres składu ze względu na zawartość P
			T_{p1}	T_{p2} główny pik krystalizacji	T_{p3}	T_{p4}	
003	3,5	11,2	320	344	464		wysokofosforowa
002	4,0	9,1		346	459		średniofosforowa
010	4,5	7,2	364	375	411	458	średniofosforowa
015	5,0	5,7	220	409	447		średniofosforowa
009	5,5	5,1		411	438	478	średniofosforowa
014	6,0	3,4		418	443	478	niskofosforowa



Rys. 5. *Krzywe kalorymetryczne zarejestrowane dla warstw Ni-P-Re wytworzonych przy różnym pH roztworu i z różną zawartością fosforu oraz renu: a) pH=6,0 i 2,7 %wag. P, 3,1%wag. Re; b) pH=5,5 i 5,5 %wag. P, 5,5%wag. Re; c) pH=4,5 i 7,8 %wag. P, 5,2 %wag. Re; d) pH=4,0 i 11,0 %wag. P, 3,3 %wag. Re; e) pH=3,5 i 11,7 %wag. P, 2,5 %wag. Re.*

Z licznych doniesień literaturowych wiadomo, że wyjściowa struktura badanych warstw Ni-P bardzo silnie wpływa na przemiany strukturalne zachodzące w materiale w procesie ciągłego grzania. Struktura z kolei skorelowana jest ze składem chemicznym powłoki, a dokładniej z zawartością fosforu. Dlatego dla ujednolicenia opisu przyjęło się, że w zależności od zawartości fosforu, warstwy z układu Ni-P dzieli się na trzy zasadnicze grupy: nisko, średnio oraz wysokofosforowe.

***Tabela 2.** Temperatury efektów cieplnych zarejestrowanych na krzywych kalorymetrycznych przedstawione w zależności od pH roztworu i zawartości fosforu oraz Renu w badanych warstwach Ni-P-Re.*

Ozn. próbki	pH	%wag. P	%wag. Re	Temperatury pików					Zakres składu ze względu na zawartość P
				T_{p1}	T_{p2}	T_{p3} główny pik krystalizacji	T_{p4}	T_{p5}	
Re015	3,5	11,7	2,5		328	368			wysokofosforowa
Re014	4,0	11,0	3,3			363	430	459	wysokofosforowa
Re016	4,5	7,8	5,2		276	389	419		średniofosforowa
Re017	5,0	5,5	5,5			435			średniofosforowa
Re018	5,5	3,2	2,6						niskofosforowa
Re019	6,0	2,7	3,1	442	446	460			niskofosforowa

Jednakże w literaturze zakresy składu poszczególnych grup różnią się [16-18]. W większości przypadków można przyjąć, że powłoki zawierające poniżej 5 %wag. P są niskofosforowe, 6 – 9 %wag. P – średniofosforowe oraz powyżej 10 %wag. P – wysokofosforowe [17]. Ten podział odzwierciedla jednak przede wszystkim ich mikrostrukturę odpowiednio dla nisko-, średnio i wysokofosforowych będącą nanokrystaliczną (przesycony roztwór stały fosforu w niklu), mieszaną – nanokrystality w amorficznej matrycy oraz amorficzną.

W przeprowadzonych badaniach udało się uzyskać warstwy Ni-P oraz Ni-P-Re ze wszystkich trzech grup opisanych powyżej (tabela 1 i 2). W zależności od składu warstw Ni-P, na krzywych DSC zarejestrowanych w procesie ciągłego grzania (25 °C/min) w zakresie temperatur 20 – 500 °C, zarejestrowano od 2 do 4 efektów egzotermicznych o różnej intensywności. W przypadku próbki niskofosforowej największy (główny) pik zaobserwowano w temperaturze 418 °C (rys. 4 a). Efekt ten jest związany z wydzielaniem (krystalizacją) cząstek stabilnej fazy Ni_3P z roztworu stałego (Ni). Jeżeli chodzi o próbki średnio i wysokofosforowe największy efekt egzotermiczny występował w zakresie temperatur 344 – 411 °C, a jego położenie zależało od zawartości fosforu (dla niższych zawartości pik znajdował się w wyższych temperaturach) – tabela 1, rys. 4 b-f. Pojawienie się tego piku związane jest z rozkładem niklowo-fosforowej matrycy do krystalitów Ni_3P oraz Ni. Otrzymane wyniki są w dużej zgodności z tymi przedstawionymi w literaturze. W pracy [19], gdzie badano analogiczne, niskofosforowe warstwy Ni-P, o nieco większej zawartości P na poziomie 4,5 %wag. pik związany w wydzielaniem fazy Ni_3P występował w temperaturze 403 °C, przy szybkości grzania 20 °C/min (u nas dla 3,4 % wag. P – 411 °C, dla szybkości grzania 25 °C/min, rys. 12 a). Natomiast w pracy [20] przedstawiono wyniki badań dla próbek o średniej (5, 6 i 8 %wag.) i wysokiej (12 %wag.) zawartości fosforu. W przypadku tych pierwszych efekt cieplny związany w wydzielaniem się (krystalizacją) fazy Ni_3P oraz krystalitów Ni występował odpowiednio zakresach temperatur: 388 – 406 °C (u nas dla 5,7 i 5,1 %wag. P odpowiednio w 409 i 411 °C, dla szybkości grzania 25 °C/min, rys. 4 b,c), 332 – 362 °C (u nas dla 7,2 %wag. P – w 375 °C, dla szybkości grzania 25 °C/min, rys. 4 d), 330 – 360 °C (u nas dla 9,1 %wag. P w 346 °C, dla szybkości grzania 25 °C/min, rys. 4 e), w zależności od zastosowanej szybkości grzania, która mieściła się w zakresie od 5 do 50 °C/min. Natomiast dla 12 %wag.

P i szybkości grzania 20 °C/min temperatura ta wynosiła 350 °C (u nas dla 11,2 %wag. P w 344 °C, dla szybkości grzania 25 °C/min, rys. 4 f).

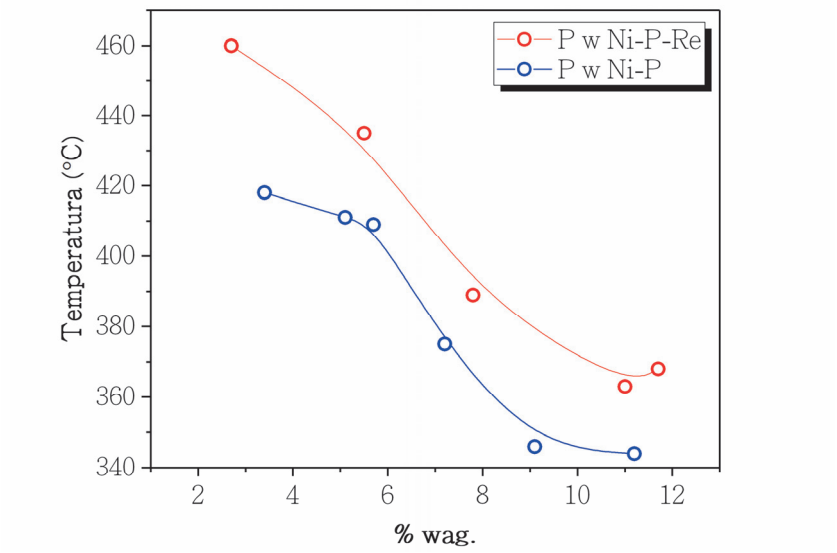
Również w przypadku badań przeprowadzonych przez Martyak i inni [21] dla średniofosforowych warstw Ni-P, gdzie zawartość fosforu wynosiła 5 – 6 %wag. uzyskano dużą zgodność wyników, ponieważ wyznaczona przez autorów temperatura głównego piku egzotermicznego wynosiła 397 °C, dla szybkości grzania 5 °C/min. W naszym przypadku dla tego zakresu zawartości P pik znajdował się w zakresie 409 – 411 °C (rys. 4 b,c).

Różnica w wyznaczonych oraz literaturowych temperaturach zachodzenia wydzielania cząstek Ni_3P (w przypadku niskofosforowych warstw) oraz dodatkowo wydzielania krystalitów niklowych (dla średnio i wysokofosforowych) wynika zasadniczo z dwóch czynników. Po pierwsze istnieją pewne różnice w składzie chemicznym warstw, dla których porównywano wyniki. Z doniesień literaturowych wiadomo, że obniżenie zawartości P skutkuje podwyższeniem temperatury głównego piku egzotermicznego. Ponadto, w pewnych zakresach zawartości fosforu, nawet subtelne różnice w składzie mają duży wpływ na temperatury zachodzenia wyżej opisanych procesów krystalizacji. Drugim bardzo ważnym czynnikiem, z którego wynikają różnice w temperaturach występowania opisywanego efektu cieplnego jest również zastosowana szybkość grzania w kalorymetrze. We wcześniejszych badaniach własnych [1,22] jak i innych autorów [20] pokazano, że istnieje wyraźna korelacja pomiędzy temperaturą zachodzenia procesu a szybkością grzania: im większa szybkość grzania tym wyższa temperatura wydzielania (krystalizacji). Z uwagi na fakt, że w zależności od szybkości grzania temperatura piku krystalizacji ulega zmianie, wskazuje to jednoznacznie że proces wydzielania cząstek Ni oraz Ni_3P jest kontrolowany kinetyką procesu (a nie czynnikami termodynamicznymi) [19].

Należy również podkreślić fakt, iż poza głównym egzotermicznym efektem cieplnym występują jeszcze dodatkowo inne efekty o dużo mniejszej intensywności. I tak dla próbki o zawartości fosforu 5,7 %wag. P (tabela 1, rys. 4 c) występuje słaby, egzotermiczny pik w temperaturze 220 °C. Obecność tego efektu związana jest z relaksacją mikronaprężeń wynikających ze zmian strukturalnych zachodzących w badanej warstwie w procesie grzania [21]. Dla próbek o zawartości fosforu 7,2 i 11,2 %wag. P (tabela 1, rys. 4 d,f) zaobserwowano niewielki pik egzotermiczny poprzedzający główny efekt cieplny, w temperaturach odpowiednio: 364 i 320 °C. Martyak i inni [21] przypisują ten efekt wydzielaniu metastabilnych faz Ni_5P_2 lub $Ni_{2,55}P$, które następnie transformują do stabilnej fazy Ni_3P w głównym piku egzotermicznym podczas dalszego grzania warstwy. Ponadto, bez względu na zawartość fosforu w badanej warstwie na krzywych DSC zaobserwowano dodatkowe rozmyte i słabe piki egzotermiczne w zakresach wyższych temperatur tj. 411 – 480 °C (przykład rys. 4 c,d,f). Dokładna charakterystyka procesów zachodzących w badanych warstwach w tych temperaturach wymaga dalszych badań, które zostaną wykonane w następnych latach realizacji tego zadania. Niemniej jednak w literaturze można spotkać się z pewnymi sugestiami wskazującymi, iż efekty te mogą być związane z rozrostem wydzieleń fazy Ni_3P i/lub krystalitów Ni lub z ujednorodnianiem składu chemicznego wydzieleń powstałych w procesie ciągłego grzania.

Drugą grupą powłok, dla których wykonano badania kalorymetryczne był warstwy Ni-P-Re. Podobnie jak w przypadku próbek Ni-P, w zależności od składu chemicznego badanej warstwy na krzywych kalorymetrycznych zaobserwowano od 1 do 3 egzotermicznych efektów cieplnych o różnej intensywności. Najbardziej intensywny pik przyjęto za główny pik krystalizacji (tabela 2, rys. 5). Temperatura występowania tego piku zależna jest w tym przypadku nie tylko od zawartości fosforu, ale również od ilości renu. Z doniesień

literaturowych [6] wiadomo, że dodatek trzeciego składnika, w tym renu, przesuwa temperatury krystalizacji do wyższych temperatur w porównaniu do bazowych układów dwuskładnikowych. Analizując wyniki badań własnych również zaobserwowano podobną prawidłowość (rys. 6). Podobnie zależność związana z zawartością samego fosforu w warstwie została zachowana: obniżenie zawartości fosforu skutkowało podwyższeniem temperatury krystalizacji. Dla lepszego zobrazowania tych efektów wykonano wykres zależności temperatur krystalizacji od zawartości fosforu w warstwach Ni-P jak i w warstwach Ni-P-Re (rys. 6).



Rys. 6. *Zależność temperatur krystalizacji od zawartości fosforu w warstwach Ni-P (kolor niebieski) i w Ni-P-Re (kolor czerwony).*

Szczegółowa analiza krzywych DSC zarejestrowanych dla próbek o zwartości renu 2,5 – 5,5 %wag. (rys. 5 oraz tabela 2) wykazała, że poza głównym pikiem krystalizacji dla większości zawartości renu, zaobserwowano dodatkowe piki egzotermiczne w temperaturach poniżej i powyżej głównego piku krystalizacji. Należy zauważyć, że piki te charakteryzują się małą intensywnością i fakt braku ich rejestracji dla niektórych próbek, może być związany ze zbyt małą grubością badanej powłoki, a tym samym wielkość tego efektu, który jest wprost proporcjonalna do ilości materiału, była poniżej czułości kalorymetru. Aby zweryfikować obecność lub brak tych efektów, należy zwiększyć wydajność procesu lub czasu ich osadzania w celu uzyskania grubszej warstwy.

Piki w temperaturach 328 °C dla próbki Re015 (rys. 5 e), oraz 442 i 446 °C dla próbki Re019 przez analogię do powłok Ni-P mogą być związane z wydzielaniem faz metastabilnych, których jednak nie zaobserwowano na dyfraktogramach. Ta kwestia wymaga dalszych, badań z udziałem mikroskopii transmisyjnej.

Dodatkowo na krzywej kalorymetrycznej zarejestrowanej dla próbki Re016 (rys. 5a) zaobserwowano pik egzotermiczny w temperaturze 276 °C mogący być efektem relaksacji makronaprężeń w badanej warstwie. Obecność pików w temperaturach powyżej temperatury krystalizacji dla próbek Re016 oraz Re014 nie jest jeszcze wyjaśniona i wymaga dogłębniejszej analizy, ale przypuszcza się że może być ona związana z procesem rozrostu wydzieleń fazy Ni_3P i/lub krystalitów Ni lub z ujednorodnianiem składu chemicznego powstałych wydzieleń.

Analiza dyfraktogramów próbek Ni-P po eksperymencie w kalorymetrze wykazała, że faza Ni_3P była jedyną obecną z rodzaju Ni_xP_y w pokryciu. Ponadto w miarę wzrostu pH

roztworu, a więc zmniejszającej się ilości fosforu w powłoce, zmniejszała się ilość fazy Ni_3P. Natomiast dyfraktogramy uzyskane dla próbek pokryć Ni-P-Re poddanych grzaniu w kalorymetrze wskazały, że jedyną tworzącą się fazą była Ni_3P. Podobnie jak w przypadku pokryć Ni-P fazy tej ubywało wraz ze spadkiem źródła fosforu w osadzonej warstwie. Zaobserwowano jednak, że dla części składów spadek ilości Ni_3P jest niewielki (zmniejsza się ilość fosforu wraz z równoczesnym zwiększeniem się ilości renu w powłoce), natomiast duży spadek ilości fazy obserwowany jest dla pozostałych próbek, gdzie zarówno zmniejsza się ilość fosforu jak i renu.

Bazując na wcześniejszych badaniach własnych opisanych w pracy [1] można również wywnioskować, że dodanie większej zawartości renu (6,8 %wag.) powoduje wydzielanie (krystalizację) nie tylko fazy Ni_3P i krystalitów Ni, ale również dodatkowych faz Ni_xP_y (NiP oraz Ni_5P_2) w stosunku do warstw Ni-P. Można zatem stwierdzić, że tworzenie krystalitów faz Ni_xP_y w amorficznej matrycy jest ułatwione w tych próbkach Ni-P-Re w porównaniu do Ni-P o prawie takiej samej ilości fosforu. Dodatkowo wyniki badań XRD dotyczące większej (6,8 %wag.) zawartości renu ujawniły również obecność fazy $Ni_{0,21}Re_{0,79}$. Dalsze badania zaplanowane na kolejne lata realizacji tego zadania skupione będą między innymi na wyjaśnieniu, które dokładnie fazy krystalizują w głównym piku na krzywych DSC, w zależności od składu chemicznego warstwy (ilości renu i fosforu). Analizując dane literaturowe związane z badaniami warstw Ni-P-Re okazało się, że w zasadzie jedynie Mencer [6] wykonał badania strukturalne dla tych powłok po wygrzaniu ich do temperatury 500 °C. W próbkach tych Autor zidentyfikował jedynie fazę Ni_3P oraz krystality Ni, nie podając informacji o istnieniu innych faz. Należy wspomnieć, że w pracy tej nie zostały zamieszczone dyfraktogramy, których obecność pozwoliłby na zweryfikowanie tego wyniku i jednoznaczne potwierdzenie, że nie występują żadne dodatkowe fazy w badanej warstwie po obróbce cieplnej. Niemniej jednak w pracy [23] wykonano analogiczne badania na warstwach Ni-P z dodatkiem W. Dla próbek o zawartości P 13 i 10,5 %wag. i stosunkowo niskiej zawartości wolframu na poziomie od 1 do 4,5 %wag. poza głównymi fazami Ni_3P oraz Ni zostały zidentyfikowane również te dodatkowe fazy NiP i Ni_5P_2. Ponieważ przewiduje się, że dodatek wolframu do powłok Ni-P ma podobny wpływ jak dodatek Re, tym bardziej badania mające na celu potwierdzenie istnienia faz NiP i Ni_5P_2 w szerszym spektrum próbek własnych z układu Ni-P-Re zdają się mieć uzasadnienie.

Kompleksowa charakterystyka uzyskanych warstw Ni-P oraz Ni-P-Re jednoznacznie pokazała, że poprzez modyfikację parametrów procesu bezprądowego osadzania można w kontrolowany sposób wpływać na ich parametry użytkowe takie jak np. zwiększenie stabilności termicznej. Udowodniono, że parametr ten jest bardzo istotny, ponieważ bezpośrednio wpływa na procesy zachodzące w badanych powłokach w wyniku działania podwyższonych temperatur panujących w czasie procesu technologicznego lutowania.

MODYFIKACJA PODŁOŻA MIEDZIANEGO NIKLEM

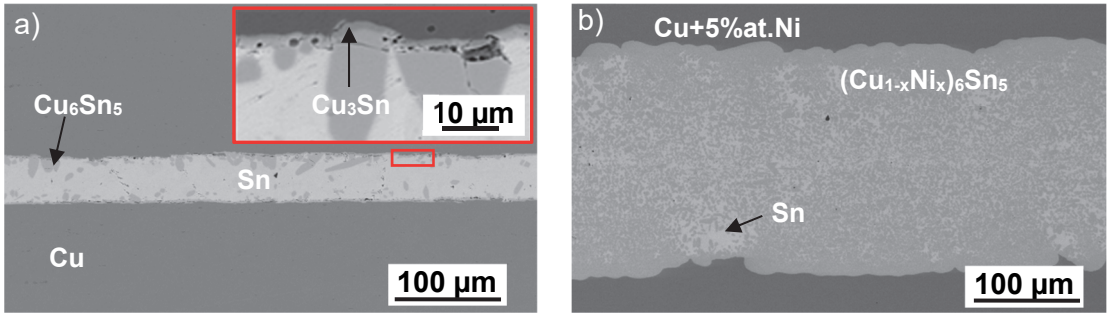
Wraz z postępem miniaturyzacji oraz wzrostem wydajności nowoczesnych układów zwiększa się również liczba komponentów, które pracują w podwyższonych temperaturach. W tych warunkach elementy nie mogą być połączone przy użyciu konwencjonalnego lutowia [24]. W związku z tym wymagania technologiczno-eksploatacyjne stawiane nowym materiałom, stosowanym na połączenia elektroniczne coraz częściej dyskwalifikują stosowanie klasycznych metod spajania. Dlatego też prowadzone są badania skupione na poszukiwaniu i testowaniu alternatywnych metod spajania. Jedną z obiecujących technik spajania jest proces lutowania dyfuzyjnego niskotemperaturowego (*ang. diffusion soldering*). Metoda ta, łączy w sobie cechy lutowania konwencjonalnego i zgrzewania dyfuzyjnego. Przy jej zastosowaniu osiąga się doskonały stopień wypełnienia złącza jak i wysoką tolerancję na przygotowanie łączonych powierzchni. Proces lutowania dyfuzyjnego

niskotemperaturowego opiera się na reakcji pomiędzy cienką warstwą niskotopliwego metalu lub stopu a spajanym materiałem, w wyniku której cała spoina wypełniona zostaje wysokotopliwymi fazami międzymetalicznymi. W ten sposób utworzone połączenie wykazuje trwałość aż do temperatury topnienia powstałej fazy międzymetalicznej. Pozwala ona na tworzenie spoin wykazujących stabilność termiczną i mechaniczną w temperaturach około 2 – 3 razy wyższych niż temperatura lutowania [25].

Niestety podstawową przeszkodą do szerszego zastosowania tej metody spajania w przemyśle jest sprostanie bardzo rygorystycznym warunkom, głównie czasowym, trwania procesu, jakie panują na automatycznej linii produkcji podzespołów elektronicznych i elektrotechnicznych. Standardowo czas wytwarzania spoiny wynosi ok. kilkunastu sekund i zasadniczo nie wystarcza do wypełnienia obszaru lutowiny fazami międzymetalicznymi, za wyjątkiem bardzo cienkich warstw lutowia (ok. 1 μm). Wynika to z szybkości zachodzenia procesów dyfuzyjnych lub reakcji chemicznych na granicy materiał spajany/lutowie. W związku z tym bardzo istotnym aspektem badań nad bezołowiowymi zamiennikami lutowi z układu Sn-Pb jest znalezienie takich dodatków do lutowia i/lub substratu, które przyspieszałyby procesy dyfuzyjne zachodzące w trakcie tworzenia spoiny, a nawet zmieniałyby sekwencję tworzących się faz międzymetalicznych. Ze wstępnych badań, przedstawionych w literaturze, dotyczących par dyfuzyjnych (Cu,Ni)/Sn [26] wynika, że dodatek nawet niewielkich ilości Ni może dawać pozytywne rozwiązanie tego problemu. W klasycznej parze dyfuzyjnej Cu/Sn tworzy się najpierw faza Cu_6Sn_5, a następnie Cu_3Sn, natomiast w obecności już 1 %at. Ni reakcja zachodzi znacznie szybciej i tworzy się faza $(Cu,Ni)_6Sn_5$ przy znacznie mniejszym udziale fazy Cu_3Sn. Dalszy dodatek Ni (ok. 5 %at.) do miedzi powoduje, że obserwuje się tylko wzrost fazy $(Cu,Ni)_6Sn_5$ [26]. Potwierdzenie założonego efektu dodatku Ni w przypadku procesu lutowania przyczyniłoby się z jednej strony do pozyskania nowej wiedzy o warunkach potrzebnych do uzyskania stabilnych termodynamicznie złączy dyfuzyjnych. Z drugiej zaś strony w przypadku uzyskania pozytywnych wyników, zwłaszcza jeżeli chodzi o znaczne przyspieszenie kinetyki wzrostu faz międzymetalicznych, będą one mogły znaleźć praktyczne zastosowanie w lutowaniu podzespołów w przemyśle elektronicznym. Dlatego też we współpracy z prof. Alexandrem Kodentsovem (Uniwersytet Techniczny w Eindhoven) skupiono się na szczegółowym opisie zjawisk zachodzących na granicy rozdziału faz w złączach dyfuzyjnych z układu Cu-Sn z dodatkiem Ni, podejmując badania dążące do doskonalenia wiedzy w zakresie przemian fazowych w układzie trójskładnikowym Cu-Ni-Sn. Mimo, że układ ten uważany jest za jeden z najważniejszych w obszarze lutowania, to dogłębna analiza literatury jasno wskazuje, że nie jest on jeszcze całkowicie poznany [27-33].

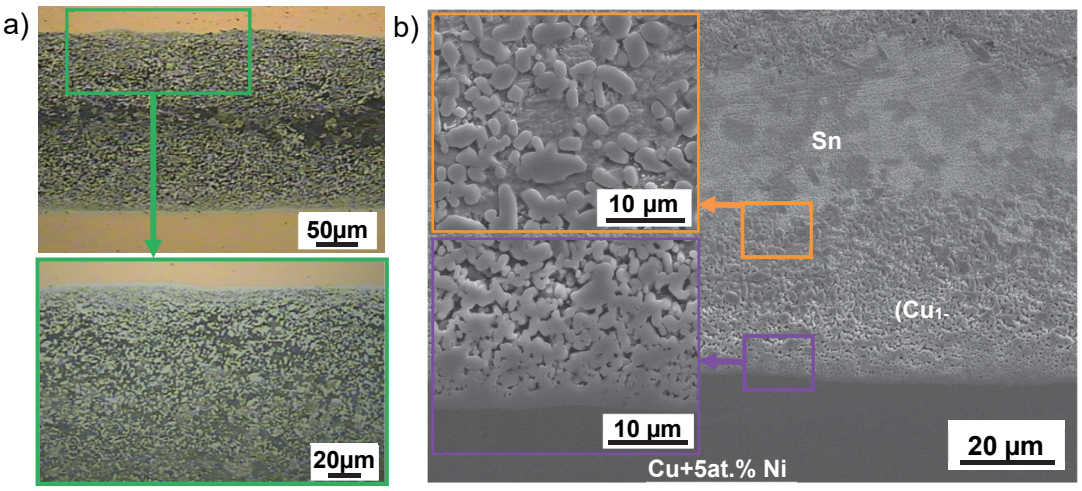
Wstępny wynik otrzymany przez Paula [26] w eksperymencie par dyfuzyjnych był podstawą do dalszych badań na złączach (Cu,Ni)/Sn/(Cu,Ni). Jako optymalny substrat wybrano stop Cu z dodatkiem 5 % atomowych Ni. Złącza przygotowywano w temperaturach 240, 250 oraz 260 °C stosując czasy wygrzewania 2, 5, 10, 15, 20 i 60 (w temp 250 °C) min.

Otrzymane złącza dyfuzyjne (Cu+5%at.Ni)/Sn/(Cu+5%at.Ni) oraz Cu/Sn/Cu (badane jako układ odniesienia) poddano dokładnej charakterystyce składu chemicznego, fazowego i mikrostruktury metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Przeprowadzone badania udowodniły, że dodatek Ni do Cu nawet w tak znikomych ilościach (5 %at.) zmienia w sposób drastyczny przebieg zjawisk na granicy międzyfazowej Sn/Cu. W przypadku klasycznych złączy dyfuzyjnych Cu/Sn/Cu obserwacje wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego oraz analiza składu chemicznego EDX/SEM pokazała, że najpierw tworzyła się faza Cu_6Sn_5 w formie tzw. „*skalopów*" na granicy Cu/Sn, a następnie faza Cu_3Sn na granicy Cu/Cu_6Sn_5 (rys. 7a). Natomiast w układzie (Cu+5%at.Ni)/Sn/(Cu+5%at.Ni) zaobserwowano powstawanie tylko jednej fazy, która wzrastała w całej strefie reakcji (rys. 7b, 8).



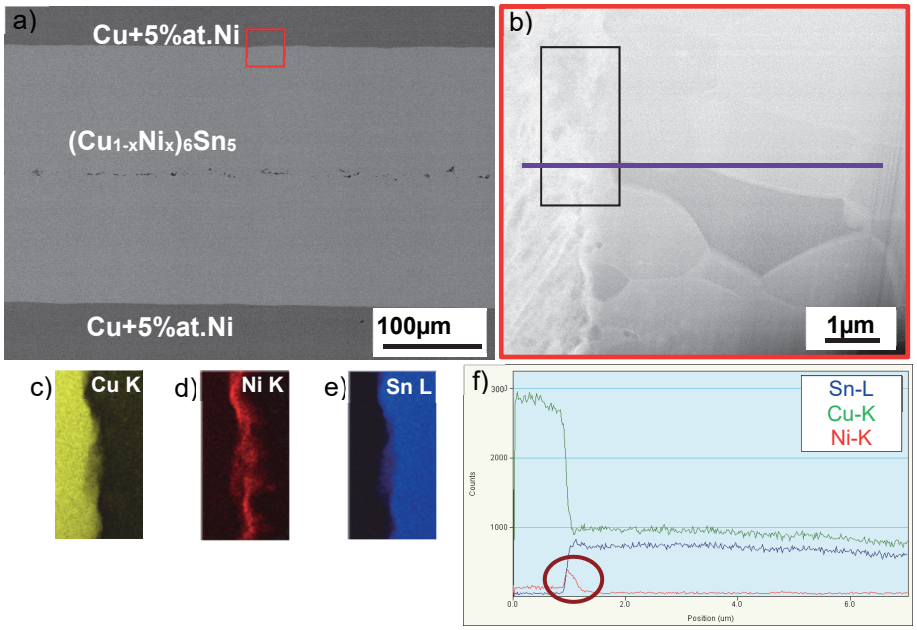
Rys. 7. *Mikrofotografie SEM złączy otrzymanych w wyniku lutowania dyfuzyjnego w 250 °C przez 15 min: a) Cu/Sn/Cu, b) Cu+5%at. Ni/Sn/Cu+5%at. Ni.*

Analiza składu chemicznego EDX/SEM wykazała, że jej skład odpowiadał fazie $(Cu_{1-x}Ni_x)_6Sn_5$. Również ilość powstającej fazy z dodatkiem Ni była znacznie większa w porównaniu z ilością fazy Cu_6Sn_5 powstającej przy tych samych parametrach procesu lutowania dyfuzyjnego (rys. 7) [34]. Analogiczną sytuację opisał również Chen [35] badając pary dyfuzyjne Cu(Ni)/Sn z różnymi ilościami niklu, mieszczącymi się w zakresie 1 – 75 %wag. wygrzewane w temperaturze 240 °C. Zaobserwował on nie tylko szybszy wzrost fazy $(Cu_{1-x}Ni_x)_6Sn_5$, który został przypisany dramatycznej zmianie jej morfologii ale również stwierdził, że zawartość niklu w fazie η-Cu_6Sn_5 zwiększyła się wraz z jego zawartością w substracie miedzianym (do 25 %wag.).



Rys. 8. *Mikrofotografie złącza Cu+5%at. Ni/Sn/Cu+5%at. Ni otrzymanego w wyniku lutowania dyfuzyjnego w 260 °C przez 10 min po procesie selektywnego wytrawiania Sn: a) mikroskop optyczny, b) skaningowy mikroskop elektronowy.*

W celu dokładniejszej charakterystyki jakościowej mikrostruktury dla złącza (Cu+5%at.Ni)/Sn/(Cu+5%at.Ni) przygotowanego w 250 °C po czasie wygrzewania 60 min wykonano badania na transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Badania te potwierdziły istnienie jedynie fazy $(Cu_{1-x}Ni_x)_6Sn_5$ w złączu dyfuzyjnym (rys. 9a). Dodatkowo ciekawych informacji dostarczyły analizy powierzchniowego rozkładu pierwiastków (rys. 9 b,c,d,e) oraz linowe analizy składu chemicznego wykonane w poprzek strefy reakcji substrat/faza międzymetaliczna (rys. 9 b,f), które ujawniły wyraźny wzrost stężenia Ni w substracie (Cu+5%at.Ni) w pobliżu granicy podkładka/lutowie (rys. 9a). Stwierdzono, że zwiększona ilość niklu w tym obszarze może stanowić potencjalną barierę blokującą wzrost fazy Cu_3Sn w badanym układzie [34].



Rys. 9. *a) Mikrofotografia SEM złącza Cu+5%at.Ni/Sn/Cu+5%at.Ni otrzymanego w wyniku lutowania dyfuzyjnego w 250 °C przez 60 min, b) mikrofotografia STEM wraz z zaznaczonym obszarem, z którego wykonano mapę rozkładu pierwiastków: c) Cu, d) Ni, e) Sn oraz miejscem analizy liniowego rozkładu zawartości pierwiastków prezentowanego na f).*

Szerokie spektrum próbek z układu (Cu+5%at.Ni)/Sn/(Cu+5%at.Ni) wykonanych w różnych warunkach lutowania dyfuzyjnego (czas i temperatura) umożliwiło przeprowadzenie badań kinetyki wzrostu fazy **(**$(Cu_{1-x}Ni_x)_6Sn_5$. Obliczenia miały na celu określenie mechanizmu wzrostu tej fazy, a w szczególności uzyskanie informacji, czy proces tworzenia się fazy kontrolowany jest dyfuzją, czy też reakcją chemiczną na granicy rozdziału.

W badanym układzie ze względu na specyficzny (nieregularny) charakter wzrostu fazy międzymetalicznej**(**$(Cu_{1-x}Ni_x)_6Sn_5$ w całej strefie złącza w postaci drobnych wydzieleń nie było możliwe wykorzystanie podstawowej zależności:

$$x = k \cdot t^n \tag{8}$$

gdzie: *k* – stała szybkości wzrostu, *x* – grubości warstwy fazy międzymetalicznej, *t* – czas, *n* – współczynnik wzrostu [36].

Zależność ta ma niestety zastosowanie jedynie w klasycznym przypadku, gdzie faza międzymetaliczna w przybliżeniu narasta liniowo. W celu wykonania opisu kinetycznego dla badanego przypadku nawiązano współpracę z dr hab. inż. Robertem Filipkiem, prof. AGH (Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów). Współpraca ta zaowocowała opracowaniem (przy założeniu odpowiednich warunków brzegowych) modelu matematycznego [37], który umożliwił obliczenie współczynnika (*n*) oraz stałej szybkości wzrostu fazy w spoinie (*k*) dla tego nietypowego (nieliniowego) charakteru powstawania fazy międzymetalicznej poprzez określenie analizą serologiczną jej ułamka powierzchni *(S)* w otrzymanych złączach:

$$S = k \cdot t^n \tag{9}$$

Dla tego modelu zmieniają się zakresy współczynnika wzrostu *(n)* przyjmując następujące wartości: *n*=1 wskazuje na wyraźny udział dyfuzji objętościowej, natomiast w przypadku *n*<1 decydujące znaczenie ma dyfuzja po granicach ziaren. Pomiary stereologiczne wykonane przy

współpracy z dr inż. Krzysztofem Miernikiem z Politechniki Krakowskiej (Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny PK), przeprowadzono na serii 20 zdjęć wykonanych na skaningowym mikroskopie elektronowym (obejmujących 80 – 90 % całkowitej powierzchni złącza) przy użyciu stanowiska komputerowej analizy obrazu, wykorzystującej oprogramowanie ImageJ 1.45s autorstwa Wayne Rasband z National Institutes of Health w USA [38]. Obliczone na podstawie tej analizy wartości współczynnika *n* mieściły się w zakresie 0,27 – 0,15 odpowiednio dla temperatur 240 – 260 °C, co jednoznacznie wskazywało, iż czynnikiem kontrolującym wzrost fazy $(Cu_{1-x}Ni_x)_6Sn_5$ w badanym układzie jest dyfuzja po granicach ziaren.

Podsumowując można stwierdzić, że lutowanie dyfuzyjne prowadzące do uzyskania trwałych złączy, o dobrej jakości, stanowi obiecującą technologię, która zastosowana w odpowiednich warunkach i dla właściwych materiałów może sprostać oczekiwaniom związanym z miniaturyzacją komponentów. Optymalizacja parametrów procesu lutowania polegająca na modyfikacji składu chemicznego materiału spajanego dodatkiem niewielkich ilości niklu, znacznie skraca czas niezbędny do utworzenia trwałego połączenia, co ma ogromne znaczenie z przemysłowego punktu widzenia, jak również eliminuje tworzenie się kruchej fazy Cu_3Sn, wpływając tym samym korzystnie na wytrzymałość wytworzonych spoin.

LITERATURA

[1] J. Wojewoda-Budka, A. Wierzbicka-Miernik, L. Litynska-Dobrzynska, M. J Szczerba, M. Mosialek, *Microstructure characteristics and phase transformations of the Ni-P and Ni-P-Re electroless deposited coatings after heat treatment,* Electrochimica Acta 209 (2016) 183-191.

[2] K. Bukat, H. Hackiewicz, *Lutowanie bezołowiowe,* Wydawnictwo btc, Warszawa (2007).

[3] Projekt Nr WND-POIG.01.03.01-00-103/09, *Pb-free, Poprawa niezawodności bezołowiowych połączeń lutowanych w pakietach elektronicznych,* Kraków, 2009-2013.

[4] A. Siewiorek, A. Kudyba, N. Sobczak, M. Homa, Z. Huber, Z. Adamek, and J. Wojewoda-Budka, *Effects of PCB substrate surface finish and flux on solderability of lead-free SAC305 alloy,* Journal of Materials Engineering and Performance 22(8) (2013) 2247-2252.

[5] I. Genutiene, A. Luneckas, J. Lenkaitiene, *On the incorporation of rhenium into chemically deposited Ni-P coating* (in Russian), Zashchita Metallov 22 (1986) 748-753.

[6] D. Mencer, *Electroless deposition of amorphous Ni–Re–P alloys from acidic hypophosphite solutions,* Journal of Alloys and Compounds 306 (2000) 158-162.

[7] W. Riedel, in: *Electroless Nickel Plating,* ASM, Metals Park, OH,(1991).

[8] G.O. Mallory, in: G.O. Mallory, J.B. Hajdu (Eds.), *Electroless Plating: Fundamentals and Applications,* American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, FL, (1990).

[9] J.E.A.M.Van Der Meerakker, *On the mechanism of electroless plating. II. One mechanism for different reductants,* Journal of Applied Electrochemistry 11 (1981) 395-400.

[10] Z. Jusys, J. Liaukonis, A.Vaskelis, *The catalytic oxidation of hypophosphite on nickel studied by electrochemical mass spectrometry*, Journal of Electroanalytical Chemistry 307 (1991) 87-97.

[11] J. Bieliński, *Wybrane zagadnienia procesów bezprądowego osadzania warstw niklowo – fosforowych,* Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej “Chemia”, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej (1985).

[12] K.M. Gorbunova, A.A. Nikiforowa, G.A. Sadakov, *Itogi Nauki Electrochimija*, 1966, 5VINITI, Moskva (1968).

[13] F. Pearlstein, R.F.Weightman, *Electroless deposition of nickel and cobalt based alloys*, Electrochemical Technology 6 (1968) 427-432.

[14] G.G. Gawrilov, in: *Chemical (Electroless) Nickel Plating*, Porticullis Press, (1979).

[15] I. Genutiene, J. Lenkaitiene, Z. Jusys, A. Luneckas, *Simultaneous reduction of perrhenate and nickel ions by hypophosphite*, Journal of Applied Electrochemistry 26 (1996) 118-120.

[16] J. Gao, *Crystallization temperature of amorphous electroless nickel–phosphorus alloys*, Materials Letters 59 (2005) 1665-1669.

[17] K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov, *Crystallization kinetics and phase transformation behavior of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content,* Journal of Alloys and Compounds 334 (2002) 192-199.

[18] C.K. Chung, Y.J. Chen, W.M. Chen, C.R. Kao, *Origin and evolution of voids in electroless Ni during soldering reaction,* Acta Materialia 60 (2012) 4586-4593.
[19] R. Taheri, *Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings,* Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in the Department of Mechanical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon (2003).
[20] W. Sha, X. Wu, K.G. Keong, *Electroless Copper and Nickel-Phosphorus Plating,* Processing, Characterisation and Modelling, 1st Edition, Woodhead Publishing (2016).
[21] N. M. Martyak, K. Drake, *Peak-profile analysis of electroless nickel coatings,* Journal of Alloys and Compounds 312 (2000) 30-40.
[22] Z. Huber, J. Wojewoda-Budka, A. Wierzbicka-Miernik, A. Sypien, M. Szczerba, P. Zieba, *Influence of phosphorous content on microstructure development at the Ni-P plating/SAC interface,* Electronic Materials Letters 12 (1) (2016) 178-185.
[23] J.N. Balaraju, N.T. Manikandanath, V.W. Grips, *Phase transformation behavior of nanocrystalline Ni-W-P alloys containing various W and P contents,* Surface and Coatings Technology 206 (2012) 2682-2689.
[24] S. Ganesan, M. Petch, *Lead-free Electronics*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006).
[25] T. Radomski, A. Ciszewski, *Lutowanie*, WNT Warszawa (1971).
[26] A. Paul, *The Kirkendall Effect in Solid State Diffusion,* PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, (2004) 85-88.
[27] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, S.W. Chen, Y.A. Chang, *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys,* ed. P. Nash, Materials Park, OH: ASM International (1991).
[28] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams,* Materials Park, OH: ASM International (1991).
[29] N. Saunders, A.P. Miodownik, *The Cu-Sn (Copper-Tin) system,* Bulletin of Alloy Phase Diagrams 11 (1990) 278-287.
[30] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K.W. Richter, U. Saeed, M. Kauffman, P. Roussel et al., *A new investigation of the system Ni–Sn,* Intermetallics 15 (2007) 869-884.
[31] A. Nash, P. Nash, *The Ni-Sn (Nickel-Tin) system,* Journal of Phase Equilibria 6 (1985) 350-359.
[32] G. Ghosh, *Thermodynamic modeling of the nickel-lead-tin system,* Metallurgical and Materials Transactions 30A (1999) 1481-1494.
[33] H.S. Liu, J. Wang, Z.P. Jin, *Thermodynamic Optimization of the Ni-Sn Binary System,* Calphad 28 (2005) 363-370.
[34] A. Wierzbicka-Miernik, J. Wojewoda-Budka, L. Litynska-Dobrzynska, A. Kodentsov, P. Zięba, *Morphology and chemical composition of Cu/Sn/Cu and Cu(5at%Ni)/Sn/Cu(5at%Ni) interconnections,* Science and Technology of Welding and Joining 17(1) (2012) 32-35.
[35] S. W. Chen, S.-H. Wu and S.-W. Lee, *Interfacial reactions in the Sn–(Cu)/Ni, Sn–(Ni)/Cu, and Sn/(Cu,Ni) systems,* Journal of Electronic Materials 32 (2003) 1188-1194.
[36] J. Wojewoda, P. Zieba, *Lutowanie dyfuzyjne niskotemperaturowe, II: Aspekty kinetyczne,* Inżynieria Materiałowa XXV (2004) 24-28.
[37] A. Wierzbicka-Miernik , K. Miernik, J. Wojewoda-Budka, K. Szyszkiewicz, R. Filipek, L. Litynska-Dobrzynska, A. Kodentsov, P. Zieba, *Growth kinetics of the intermetallic phase in diffusion-soldered (Cu+5at.%Ni)/Sn/(Cu+5at.%Ni) interconnections,* Materials Chemistry and Physics, 142(2-3) (2013) 682-685.
[38] web site: http://rsbweb.nih.gov/ij/.

MECHANIZM FORMOWANIA SIĘ ZIAREN O ORIENTACJI {100}<001> W PROCESIE REKRYSTALIZACJI ALUMINIUM I JEGO STOPÓW

Henryk Paul, Magdalena M. Miszczyk, Jagoda Poplewska

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Od wielu dziesiątków lat transformacje tekstury podczas wyżarzania odkształconych metali i stopów są przedmiotem intensywnych badań w wielu ośrodkach naukowych na świecie. To silne zainteresowanie wynika z faktu, że problematyka dotyczy ważnej części wielu procesów technologicznych dla których odpowiedni 'kształt' własności anizotropowych wyrobu odgrywa kluczową rolę. W przypadku wytwarzania wyrobów płaskich z metali i stopów o sieci regularnej ściennie centrowanej (rsc) jednym z najistotniejszych parametrów wpływających na własności anizotropowe jest tekstura krystalograficzna. Decyduje ona o przydatności blachy do kształtowania w dalszych operacjach przetwarzania, np. drogą tłoczenia. Końcowe stadia wytwarzania blach prowadzone są metodami przeróbki plastycznej na zimno, do dużych zakresów odkształcenia. Prowadzi to do silnego umocnienia metalu i uformowania się specyficznych składowych tekstury odkształcenia. W późniejszych operacjach wyżarzania ulegają one zwykle całkowitej przemianie i następuje uformowanie się nowych składowych tektury rekrystalizacji.

Problematyka dotycząca wyjaśnienia mechanizmów przemiany tekstury w metalach o sieci rsc podjęta była w IMIM PAN w Krakowie w Pracowni Odkształcenia Plastycznego już wiele lat temu. W początkowym okresie badania te prowadzone były pod kierunkiem Prof. Z. Jasieńskiego. Dotyczyły one zarówno analiz przemian tekstury w miedzi i jej stopach w blachach przeznaczonych do głębokiego tłoczenia, np. [1], jak i opisu mechanizmu formowania się silnej składowej sześciennej w procesie rekrystalizacji odkształconych blach ze stopów żelaza. Obydwa aspekty realizowano w ramach współpracy z grupą Prof. R. Penelle'a z Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, Universite Paris Sud, Orsay, Francja, np. [2]. Od początku lat 90-tych problematyka przemian teksturowych w procesach wyżarzania kontynuowana jest pod kierunkiem Autorów niniejszego opracowania, a prowadzone prace realizowane są dwutorowo. *Z jednej strony* związane są one z analizami na próbkach monokrystalicznych i dotyczą opisu fundamentalnych mechanizmów kontrolujących proces przemiany tekstury podczas wyżarzania odkształconych metali o sieci rsc, np. [3-12]. Ta część prac badawczych realizowana jest we współpracy z grupą Prof. J. H. Driver'a z Centrum Badań Materiałowych w Ecole des Mines de Saint Etienne (St. Etienne, Francja). Obejmowała ona także realizację podwójnego doktoratu (polsko/francuskiego) w ramach systemu' co-tutelle' (pomiędzy IMIM PAN a ENSM.SE) [13] oraz szereg projektów badawczych realizowanych zarówno w Polsce (MNiSW, NCN), jak i we Francji (programy współpracy dwustronnej polsko/francuskiej, projekty finansowane przez ENSM.SE oraz współpracę z Centrum Badawczym ALCAN Voreppe - wiodącą firmą w zakresie produkcji wyrobów płaskich ze stopów Al). *Z drugiej strony* analizowane jest zagadnienie 'stabilności' temperaturowej struktur ultra drobno-krystalicznych, zwłaszcza po przetworzeniu z wykorzystaniem metod intensywnego odkształcenia plastycznego (ang. *severe plastic deformation*, SPD). W tym aspekcie kontynuowana jest współpraca z Prof. T. Baudin oraz F. Brisset z Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, Universite Paris-Sud, Orsay (Francja). Współpraca ta

zaowocowała nie tylko wieloma publikacjami, np. [14-16], ale także szeregiem staży młodych naukowców francuskich w IMIM PAN w Krakowie oraz polskich na Universite Paris-Sud. W ostatnich kilku latach problematyka przemian teksturowych poszerzona została o analizy na stopach magnezu, która realizowana jest we współpracy z Prof. M. Fatemi z S. R. Teacher Training University, Tehran (Iran) [17-18].

Ponieważ w przypadku metali o sieci regularnej ściennie centrowanej (rsc) kluczowe znaczenie ma wyjaśnienie mechanizmu formowania się silnej składowej cube{100}<001> w obrazie tekstury rekrystalizacji, która odpowiedzialna jest za silnie niekorzystne własności anizotropowe blach, dlatego niniejsze opracowanie zogniskowane zostało na tym aspekcie problematyki przemiany tekstury podczas wyżarzania odkształconych metali.

KONTROWERSJE DOTYCZĄCE OPISU MECHANIZMÓW KONTROLUJĄCYCH FORMOWANIE SIĘ SILNEJ SKŁADOWEJ CUBE{100}<001> W STOPACH ALUMINIUM

Dostępne modele nie dają jasnej odpowiedzi odnośnie mechanizmów odpowiedzialnych za pojawienie się orientacji nowych ziaren w procesie rekrystalizacji. Na gruncie teorii zaproponowanej przez Beck'a [19] i Cahn'a [20] powszechnie przyjmuje się, że orientacje identyfikowane w odkształconej osnowie mogą (i powinny być) rozważane, jako 'punkt wyjścia' dla formowania się orientacji nowych ziaren. Lecz opis 'drogi', po jakiej przebiega ten proces jest przedmiotem silnych kontrowersji i nie doczekał się, jak do tej pory, poprawnego opisu. Problem bardzo dobrze został zilustrowany przez Rollet i in. w artykule opublikowanym w Zeitschrift für Metallkunde w 2004, w którym autorzy stwierdzają: *„Understanding (the nucleation period and) the mobility of grain boundaries is a classic example of a problem in materials science that is simple at the level of college student education but a significant challenge for those who would like to be able to understand it in detail"* [21]. I jest tak, pomimo intensywnych prac prowadzonych od wielu lat nad zagadnieniem przemian teksturowych w procesie wyżarzania.

W odniesieniu do mechanizmów opisujących formowanie się silnej składowej cube{100}<001> w literaturze przedmiotu dominują dwie grupy modeli. (i) W pierwszej grupie, bazującej na opisie zaproponowanym przez Ridha i Hutchinson [22], przyjmuje się, że pasma ziaren o orientacji cube{100}<001> (obecne w strukturze stanu zdeformowanego) rekrystalizują szybciej aniżeli inne obszary. Proces ten związany jest z uprzywilejowaną anihilacją układu dwu grup dyslokacji o czysto śrubowej orientacji (i o prostopadłych wektorach Burgersa) [22]. Skoordynowany ruch tego układu dyslokacji prowadzi do uformowania się 'czystej' granicy skręcenia, z osią rotacji prostopadłą do płaszczyzny granicy. (ii) W grupie drugiej, bazującej na opisie podanym przez Duggan i in. [23] oraz Samajdar i Doherty [24] przyjmuje się za punkt wyjścia silną zależność relacji orientacji typu ~40^{o}<111> pomiędzy orientacją zarodka/ziarna (pojawiających się w stanie zrekrystalizowanym) a obszarami stanu zdeformowanego o orientacji jednego z 4 wariantów składowej S{123}<634> (dominujących w teksturze stanu zdeformowanego). W przypadku obydwu grup modeli milcząco przyjmowane jest, że ziarna o orientacji cube{100}<001> zarodkują z obszarów stanu zdeformowanego o tej samej orientacji, wskazując na ważność transformacji typu:

$$(near)cube^{def} \rightarrow (near)cube^{rex}.$$

Jednakże można wykazać poważne nieścisłości w przyjęciu takich założeń.

- Idea, że ziarna o orientacji ‘cube’ zarodkują z obszarów stanu zdeformowanego o tej samej orientacji wymaga przyjęcia *‘a priori’* założenia, że orientacje nowych ziaren są ‘odtwarzane’ bezpośrednio z orientacji stanu odkształconego. Jednakże jest to, co najmniej dyskusyjne założenie, ponieważ *wyniki badań na monokryształach metali o sieci rsc o ‘orientacjach stabilnych’ jasno pokazują, że orientacje nowych ziaren są ‘silnie’ odmienne od orientacji identyfikowanych w strukturze stanu odkształconego* [10-13].
- ‘Odtworzenie’ orientacji stanu odkształconego w orientacjach nowych ziaren jest dyskusyjne także w kontekście wyjaśnienia mechanizmu formowania się silnej składowej ‘cube’ w teksturze rekrystalizacji. W szczególności, dla metali odkształconych do zakresu dużych odkształceń trudne do zaakceptowania jest stwierdzenie, aby obszary stanu zdeformowanego o orientacji ‘cube’ wywodziły się z ‘pozostałości’ początkowych ziaren o tej samej orientacji. Wynika to z faktu, że krystality o orientacji ‘cube’ są *silnie niestabilne w procesie odkształcenia w płaskim stanie odkształcenia* [25]*; bardzo szybko ulegają dekompozycji a zróżnicowane obszary stanu odkształconego rotują w kierunku jednego z 4 położeń orientacji S{123}<634>, dominujących w teksturze stanu odkształconego*, np. [26].
- Jednakże, jeśli z nie do końca rozpoznanych przyczyn, odkształcone obszary o orientacji ‘cube’ pozostałyby w strukturze metalu odkształconego do wysokich stopni, trudna do zaakceptowania jest teza, że słabiej odkształcone obszary o orientacji ‘cube’ rekrystalizują z większą intensywnością aniżeli silnie odkształcone obszary, np. pasm ścinania (pasma ścinania intensywnie rozwijają się w krystalitach o orientacji S{123}<634>, dominujących w strukturze silnie odkształconych metali o sieci rsc).
- Stwierdzenia powyższe prowadzą do pytania o naturę obszarów o orientacji ‘cube’ identyfikowanych często w strukturze stanu zdeformowanego. Pytanie to wynika po części z faktu, że pasma ziaren o orientacji ‘cube’ są częściej obserwowane w Al [27-32] aniżeli w Cu [22], np. [22, 8]. To może sugerować wpływ procesów zdrowienia i rekrystalizacji na przemiany teksturowe; Al jako metal o znacznie wyższej EBU w odniesieniu do Cu może rekrystalizować już w temperaturze pokojowej, szczególnie w zakresie dużych stopni odkształcenia. Zatem pojawia się następna kwestia.
- Pomimo, że szereg wcześniej opublikowanych prac, np. przez Ridha and Hutchinson 22] czy Duggan et al [23] prowadzonych było na metalach odkształcanych na zimno, *nie jest jasnym czy obserwowane pasma o orientacji ‘cube’ są elementem struktury stanu odkształconego czy zrekrystalizowanego*. Bazując na wynikach wcześniejszych prac wydaje się nie budzić większych wątpliwości stwierdzenie, że zarodkowanie w obszarach ‘cube bands’ jest bardzo efektywne w procesach walcowania na gorąco, np. [27,28]. Natomiast w procesach walcowania na zimno połączonych z wyżarzaniem sytuacja nie jest jasna, szczególnie w aspekcie wpływu orientacji stanu zdeformowanego na orientacje nowych ziaren. Pojawia się istotne pytanie - które z obszarów stanu zdeformowanego, o orientacji S{123}<634> czy cube{100}<001>, odgrywają kluczową rolę w formowaniu ziaren o orientacji ‘cube’ [29-32].

W niniejszym opracowaniu zasadnicza część programu badawczego zogniskowana została na rozwiązaniu ostatniego problemu, tj. rozwiązaniu kwestii czy obecność składowych cube{100}<001> oraz S{123}<634> w teksturze stanu odkształconego, jest kluczowa dla pojawienia się i dominacji ziaren o orientacji ‘cube’ w teksturze stanu zrekrystalizowanego. W prowadzonych pracach wykorzystano fakt, że odkształcenie w matrycy kanalikowej

(zapewniającej modelowy płaski stan odkształcenia, *ang. plane strain compression* - PSC) oraz w matrycy ECAE (*ang. equal channel angular extrussion*) prowadzą do zasadniczo odmiennych 'obrazów tekstury' stanu odkształconego; te obrazy tekstury są zdominowane (PSC) lub nie (ECAE) przez 4 warianty orientacji S.

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem techniki pomiaru orientacji lokalnych w SEM na stopie AA1050, reprezentującym grupę metali o dużej energii błędu ułożenia (EBU); w strukturze tego stopu w procesie odkształcenia nie pojawiają się bliźniaki. Ułatwia to i upraszcza prowadzoną analizę (mikro)strukturalną i krystalograficzną. Część eksperymentalną realizowano w oparciu o system pomiaru orientacji lokalnych w SEM oraz pomiary rentgenograficzne.

METODYKA BADAWCZA

Materiałem badawczym był komercyjny stop AA1050 w formie blachy walcowanej na gorąco o grubości 22 mm, wytworzony w Hucie Konin S.A., z której wycinano próbki do odkształcenia w matrycy kanalikowej oraz ECAE.

Pierwsza część programu badawczego bazuje na testach mechanicznych realizowanych w warunkach płaskiego stanu odkształcenia w matrycy kanalikowej. Wieloetapowy proces nieswobodnego ściskania próbek o wymiarach 10 x 10 x 10 mm^3 realizowano w temperaturze otoczenia w warunkach zbliżonych do beztarciowych poprzez zastosowanie smarowania z wykorzystaniem cienkiej taśmy Teflonu™. Pozwoliło to na wytworzenie 'obrazu tekstury' odpowiadającego temu, jaki jest uzyskiwany w procesie walcowania blach cienkich. W części drugiej wykorzystana została matryca ECAE dla przetworzenia próbek w celu uzyskania obrazu tekstury odmiennego o tego, jaki pojawia się po ściskaniu w matrycy kanalikowej. Proces ECAE realizowano poprzez wyciskanie próbek o wymiarach 10 x 10 x 70 mm^3 z zastosowaniem smarowania MoS_2. Próbki w stanie odkształconym rozcinano prostopadle do KW (ECAE) oraz KP (PSC) na mniejsze blaszki a następnie poddawano procesowi wyżarzania przez 1h w zakresie temperatur pomiędzy 100 ^oC a 450 ^oC dla uzyskania zróżnicowanych stadiów rekrystalizacji. Matryce te współpracowały ze statycznymi maszynami wytrzymałościowymi Instron 6025 oraz Zwick-Roell Z-1200.

Na każdym etapie badania wytrzymałościowe skorelowane zostały z badaniami (mikro)strukturalnymi, prowadzonymi w szerokim zakresie skali obserwacji a analizy prowadzono w centralnej części przekroju: (i) w skali mikroskopii świetlnej wykorzystując Neophot II z torem bezpośredniej akwizycji obrazu f-my Olympus, (ii) w skali skaningowej mikroskopii elektronowej - FEI QUANTA 3D SEM oraz Zeiss Supra 55F, wyposażone w działa o emisji polowej (FEG). Zasadnicza część programu badawczego realizowana była w oparciu o system pomiaru orientacji lokalnych (EBSD) w SEM. W procesie akwizycji obrazów dyfrakcyjnych oraz analizy map orientacji wykorzystano oprogramowanie f-my HKL Technology - Channel 5 oraz f-my TSL OIM Analysis. Dodatkowo w pomiarach orientacji lokalnych wykorzystano SEM wyposażone w *stolik grzewczy* do prowadzenia eksperymentów rekrystalizacji '*in-situ*'. Pozwoliło to na bezpośrednią identyfikację zmian morfologicznych i teksturowych, jakie się dokonują w procesie formowania nowych ziaren.

W skali próbki pomiaru tekstur dokonywano poprzez skanowanie całej analizowanej powierzchni, tj. ok. 100 mm^2 (KN/KP – ECAE oraz KW/TD – PSC) wykorzystując technikę dyfrakcji promieni X (Philips X Pert PW-1830). KN, KW oraz KP oznaczają odpowiednio kierunek normalny, walcowania (wyciskania) oraz poprzeczny. W przypadku próbek po procesie ECAE figury biegunowe {111} zmierzone na powierzchni KN/KP transformowano do standardowego układu walcowniczego KW/KP. W każdym z przypadków mierzono trzy

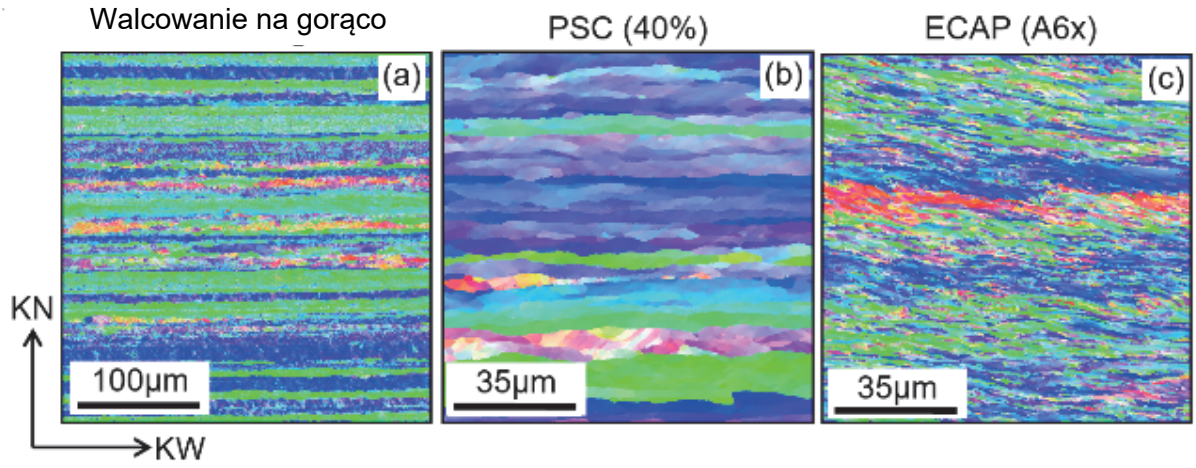
niekompletne figury biegunowe, tj. {111}, {110} oraz {100} na bazie których wyliczano funkcję rozkładu orientacji (FRO) a następnie pełną figurę biegunową typu {111} wykorzystując oprogramowanie Labotex 3.0.

TRANSFORMACJA TEKSTURY PODCZAS REKRYSTALIZACJI

MIKROSTRUKTURA I TEKSTURA MATERIAŁU W STANIE WYJŚCIOWYM

Materiał w stanie wyjściowym (po walcowaniu na gorąco) charakteryzował się typową mikrostrukturą stanu po częściowej rekrystalizacji 'zbudowaną' z dużych, silnie spłaszczonych ziaren. Na obydwu przekrojach prostopadłych do powierzchni walcowania (|| ściskania), tj. KN/KW oraz KN/KP granice dużego kąta usytuowane były wzdłuż kierunku KW oraz KP. Uśredniona odległość pomiędzy granicami dużego kąta (HAB) w kierunku KN oraz TD była odpowiednio ~7 μm oraz 16 μm, podczas, gdy w kierunku KW była znacznie większa i często przekraczała 50 μm (Rys. 1a i 2a).

W tym początkowym stanie stop AA1050 charakteryzował się typowym obrazem tekstury typu miedzi, w którym dominującą rolę odgrywają 4 warianty orientacji S{123}<634>, po 2 warianty C{112}<111> oraz brass{110}<112>. W Tabeli 1 opisano główne składowe identyfikowane w teksturze stanu wyjściowego oraz po procesach odkształcenia.



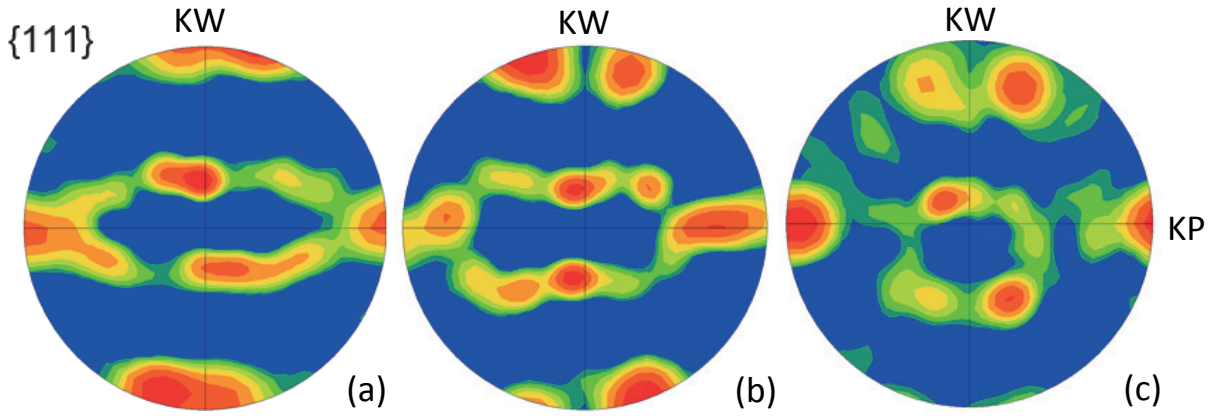
Rys. 1. *Mikrostruktura materiału wyjściowego (a), po 40% odkształceniu w matrycy kanalikowej (b, d) oraz po 6-ciu przepustach wg. drogi A w procesie ECAE (c, e), obserwowana na przekroju KN/KW. Mapy orientacji wykonane z krokiem 100nm.*

Tabela 1. *Składowe tekstury oraz odpowiadające im oznaczenia, wg. [12].*

Składowa tekstury	Skrót	Wsk. Millera	Składowa tekstury	Skrót	Wsk. Millera
cube	cube	(100)[001]	S	S^1	(2-1-1)[1-24]
copper	Cu^1	(112)[11-1]		S^2	(21-1)[124]
	Cu^2	(112)[-1-11]		S^3	(11-2)[4-21]
brass	Br^1	(0-11)[211]		S^4	(-211)[1-24]
	Br^2	(01-1)[211]	random	Rd	-

MIKROSTRUKTURA I TEKSTURA W STANIE 'PO ODKSZTAŁCENIU'

Mikrostruktura stopu AA1050 po 40% odkształcenia (odkształcenie logarytmiczne - 0.52) w matrycy kanalikowej (PSC) 'zbudowana' jest z silnie spłaszczonych ziaren usytuowanych równolegle do powierzchni ściskania. Wewnętrzna struktura tych ziaren złożona jest z granic małego kąta. Szerokość ziaren zmierzona na przekroju KN/KW zawierała się w granicach 15-30 μm, podczas gdy ich długość pomiędzy 50 μm a 100 μm. Dłuższa oś ziaren usytuowana była w przybliżeniu równolegle do KW. Zasadniczo 'obraz' tekstury jest zachowany z materiału wyjściowego i pokazuje wszystkie składowe tekstury walcowania typu miedzi (4 warianty składowej S, po 2 warianty składowej brass oraz C), jak pokazano to na Rys. 1b i 2b. Orientacje dominującej frakcji odkształconych ziaren charakteryzują się kierunkiem <111> usytuowanym w przybliżeniu równolegle do KP a sąsiadujące warstwy wykazywały silną dezorientację względem siebie. Nie obserwowano obszarów o orientacji cube{100}<001> w pobliżu położenia idealnego, lecz jedynie orientacje 'odchylone' o 10-15° drogą obrotu dookoła KN.



Rys. 2. *Figury biegunowe {111} odpowiadające mapom orientacji pokazanym na Rys. 1 a przedstawiające 'obraz' tekstury w (a) stanie początkowym (po walcowaniu na gorąco), (b) 40% odkształceniu w warunkach PSC oraz (c) po 6-ciu przepustach, wg. drogi A w procesie ECAE. Pomiary SEM/EBSD z krokiem 100 nm na przekroju KN/KW; wyniki przetransformowano do standardowego układu 'walcowniczego', tj. na płaszczyznę KW/KP.*

Mikrostruktura próbek odkształconych w procesie ECAE po 6-ciu przepustach, wg. drogi A była silnie rozdrobniona z dużym udziałem frakcji granic dużego (HAB) oraz małego kąta (LAB) (Rys. 1c). Najważniejsze cechy zmian morfologicznych obserwowanych w próbkach odkształconych w procesie ECAE podsumować można następująco:

- w meso- skali obraz mikrostruktury zdominowany jest cienkimi warstwami o silnie odmiennej orientacji, otoczonych granicami dużego kąta,
- w mikro- skali warstwy te zawierają dodatkową podstrukturę zbudowaną z LAB usytuowanych równolegle i prostopadle do HAB.
- znacząca frakcja 'płaskich' układów dyslokacyjnych usytuowana jest w płaszczyźnie równoległej do KP oraz nachylona pod kątem ~ 15° do KP. Mapy orientacji wykonane na przekroju KN/KP oraz KN/KW dokumentują, że odległość pomiędzy HAB wzdłuż KN jest znacznie mniejsza aniżeli wzdłuż KP.

- obraz tekstury zdominowany jest dwoma grupami orientacji zbliżonymi do {124}<651> (Rys. 2c) ze słabo zaznaczonym rozmyciem w kierunku orientacji shear{100}<011> oraz tendencją do lokowania się kierunków <111> w pobliżu KP.

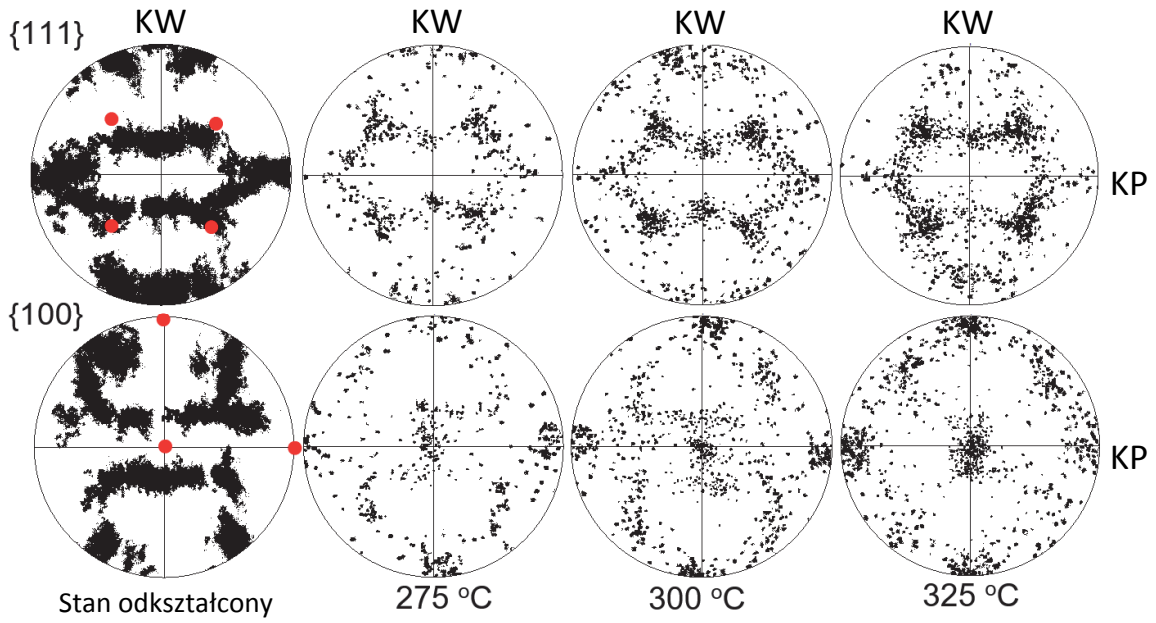
PRZEMIANY TEKSTURY W PROCESIE REKRYSTALIZACJI

Zagadnienie przemian mikrostruktury i tekstury analizowano na przykładzie dwu grup eksperymentów: (i) w procesie rekrystalizacji *in-situ* w SEM na próbkach odkształconych w matrycy kanalikowej (PSC) oraz (ii) w procesie rekrystalizacji statycznej, poprzez 1 godzinne wyżarzanie w zróżnicowanych temperaturach, realizowanego na próbkach odkształconych, wg. dwóch różnych schematów odkształcenia (PSC *vs.* ECAE).

Analiza przemian tekstury podczas wyżarzania próbek odkształconych w warunkach płaskiego stanu odkształcenia. Rekrystalizacja *in-situ* w SEM

W literaturze przedmiotu znaleźć można dużą ilość danych eksperymentalnych potwierdzających krytyczną rolę, tzw. '*cube-oriented bands*' w procesie zarodkowania ziaren o orientacji 'cube'. Jednakże analiza tych danych prowadzi do niejednoznacznych wniosków. *W szczególności nie jest jasnym czy obszary te są elementami struktury stanu odkształconego czy zrekrystalizowanego*? W celu identyfikacji miejsc uprzywilejowanego zarodkowania ziaren o orientacji 'cube' wykonano eksperyment rekrystalizacji '*in-situ*' w SEM z wykorzystaniem systemu EBSD. Badania przeprowadzono na próbkach odkształconych do 40% w matrycy kanalikowej, które następnie poddano kilkuetapowemu procesowi wygrzewania; na każdym etapie stopniowo podwyższano temperaturę wygrzewania - 275 ^{o}C, 300 ^{o}C, 325 ^{o}C oraz 350 ^{o}C, stosując 15 min. interwały grzania. Po każdym kroku wygrzewania wykonywano mapę orientacji z tego samego obszaru. Wyniki przedstawiono na Rys. 3 w formie figur biegunowych {111} oraz {100}.

Zastosowanie 40% odkształcenia z wykorzystaniem matrycy kanalikowej prowadzi do uformowania struktury silnie spłaszczonych ziaren charakteryzujących się orientacjami z otoczenia składowych: S, C oraz brass, bez wykazywania jakichkolwiek tendencji do formowania się niestabilności plastycznego płynięcia. W stanie początkowym, tj. przed rozpoczęciem procesu wygrzewania, analizowany obszar charakteryzował się także brakiem (pod)ziaren o orientacji 'cube'. Po procesie wygrzewania (na każdym etapie procesu), zaobserwowano, że zdecydowana większość orientacji nowych ziaren należy do otoczenia orientacji 'cube'. Uzupełnieniem obrazu tekstury fazy zrekrystalizowanej są orientacje należące do otoczenia różnych wariantów orientacji S oraz tych, które wynikają z obrotu orientacji 'cube' dookoła kierunku KW. Obszary o orientacji zbliżonej do 'cube', identyfikowane w stanie po odkształceniu, pozostają stabilne do zaawansowanych stadiów rekrystalizacji a ziarna o orientacji 'cube' 'wyrastają' z obszarów o orientacji S.



Rys. 3. *Figury biegunowe {111} oraz {100} obrazujące zmiany tekstury podczas wyżarzania w tym samym obszarze próbki odkształconej do 40% w procesie PSC. Wyselekcjonowany obszar nie zawierał w stanie odkształconym obszarów o orientacji {100}<001>. Pomiary SEM/EBSD z krokiem 100 nm na przekroju KN/KW; wyniki przetransformowano do standardowego układu 'walcowniczego', tj. na płaszczyznę KW/KP.*

Jednakże, przeprowadzona powyżej analiza pokazuje, że bazując na klasycznych eksperymentach rekrystalizacji '*in-situ*' prowadzonych na materiałach polikrystalicznych pojawia się zdecydowanie więcej niejasności aniżeli eksperyment ten pozwala uzyskać odpowiedzi na postawione wcześniej pytania dotyczących opisu mechanizmów kontrolujących przemianami tekstury. Mianowicie, sporną kwestą, jakiej nie można rozstrzygnąć poprzez analizę warstw wierzchnich w materiałach polikrystalicznych jest to, *czy ziarna o orientacji {100}<001> zarodkują z obszarów o orientacji S czy też są wynikiem wzrostu zarodków o orientacji {100}<001> istniejących w strukturze stanu zdeformowanego w warstwach pod obserwowaną powierzchnią*? Tego samego typu trudność pojawia się przy interpretacji zarodkowania ziaren o orientacjach zbliżonych do danego wariantu S – w szczególności, *czy jest to wynik ważności mechanizmu zorientowanego zarodkowania, tj. 'odtworzenia' orientacji stanu zdeformowanego w orientacjach zrekrystalizowanych ziaren, czy też ważny jest inny mechanizm transformacyjny*?

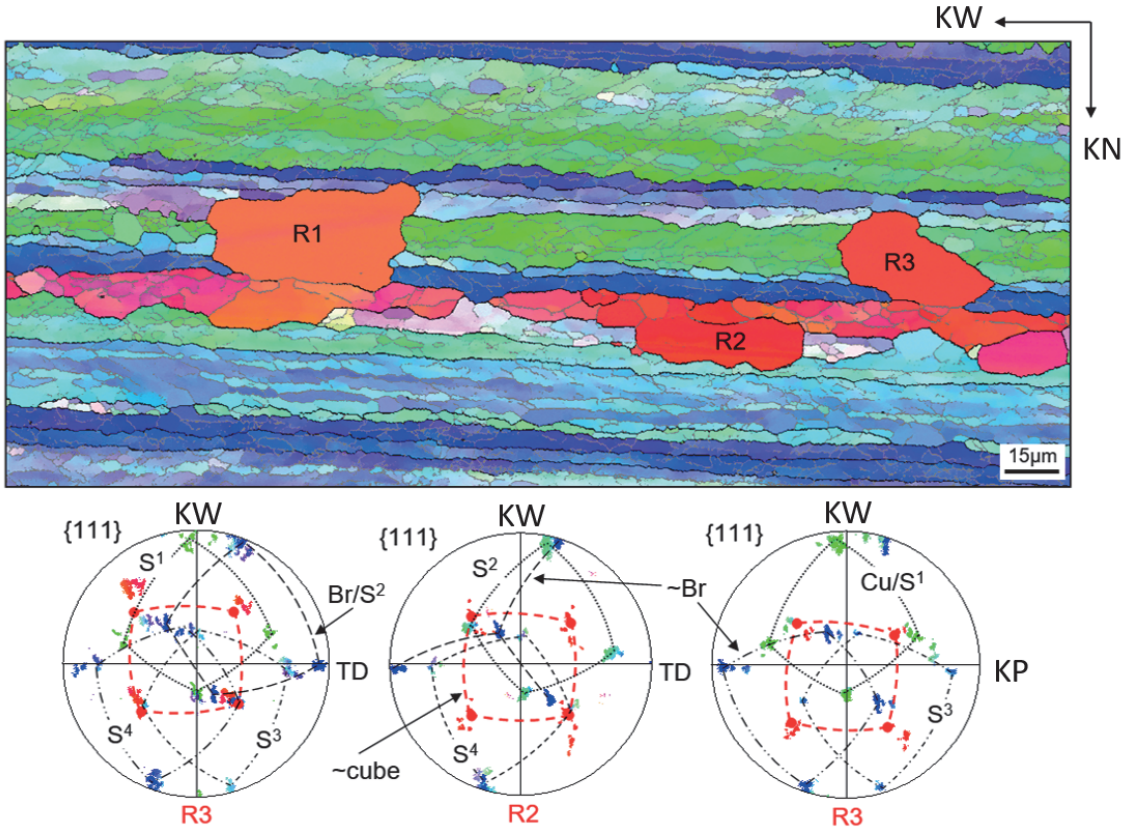
Dla wyjaśnienia powyższych kwestii, dalsza część programu badawczego realizowana była z wykorzystaniem próbek nieswobodnie ściskanych w matrycy kanalikowej oraz przetwarzanych w procesie ECAE. Prowadzone prace przebiegały dwutorowo.

- *Z jednej strony* prowadzono eksperymenty na materiale polikrystalicznym w którym zróżnicowanymi sposobami odkształcenia (ECAE vs. PSC) wytworzono zróżnicowane obrazy tekstury odkształcenia. Następnie analizowano wpływ składowych tekstury odkształcenia na orientacje nowych ziaren formujących się po procesie wyżarzania.
- *Z drugiej strony* analizowano zagadnienie przemiany tekstury w procesie wyżarzania monokryształów o orientacji ~ S{123}<634>, odkształconych w matrycy kanalikowej (PSC) do 40%; orientacja ta jest semi-stabilna w tym zakresie odkształceń, co otwiera

możliwość przejrzystej analizy wpływu orientacji stanu zdeformowanego (zbliżonych do S) na formowanie się ziaren o orientacji cube.

Zmiany mikrostruktury podczas wyżarzania próbek polikrystalicznych po procesach PSC oraz ECAE

Analizę zmian mikrostruktury próbek odkształcanych w matrycy kanalikowej (PSC) oraz równokątowej (ECAE) prowadzono w obszarach środkowych przekroju, po procesie rekrystalizacji w zakresie temperatur 100 °C – 325 °C przez 1h. W przypadku obydwu schematów odkształcenia mikrostruktury ujawniają zajście rekrystalizacji nieciągłej z wyraźnym rozgraniczeniem obszarów zajmowanych przez 'fazę' zdeformowaną/zdrowioną i zrekrystalizowaną. Zrekrystalizowane ziarna w większości obserwowanych przypadków zgrupowane były w łańcuchy odzwierciedlające 'kierunkowość' struktury stanu zdeformowanego, niezależnie od zastosowanego schematu odkształcenia. Ta 'kierunkowość' szczególnie wyraźnie obserwowana była w zakresie niższych temperatur wyżarzania.



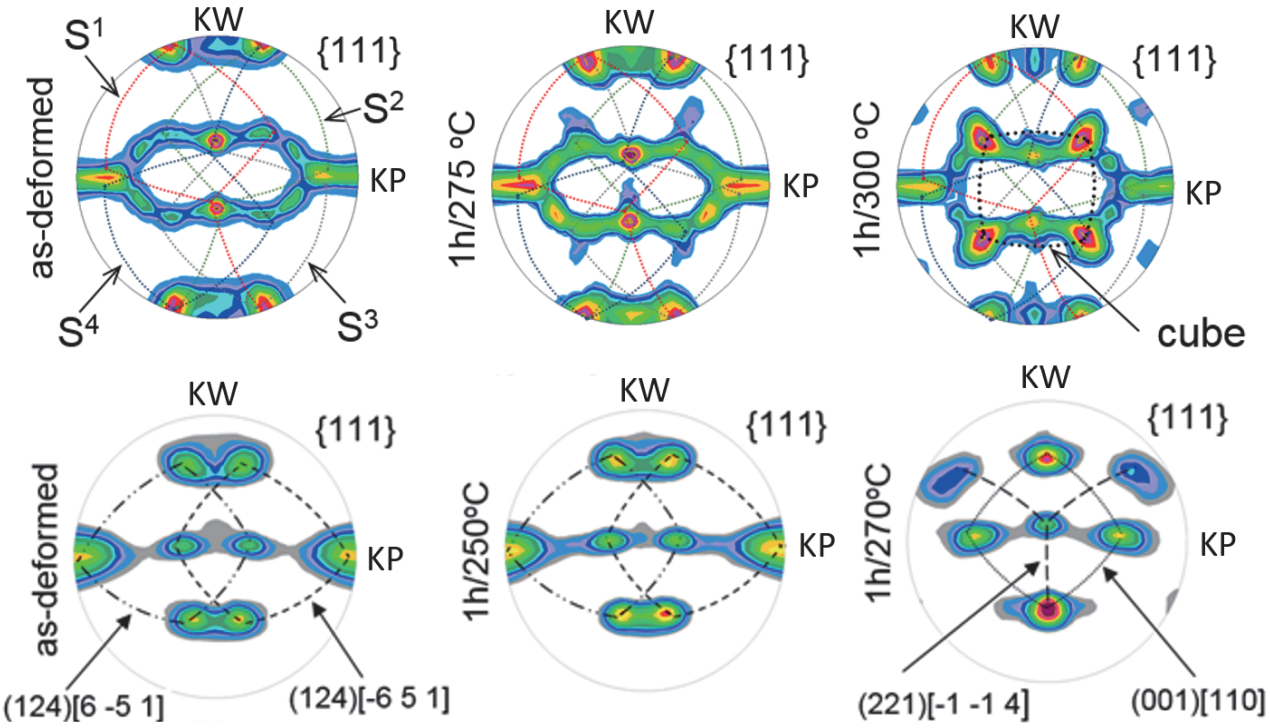
Rys. 4. *Mikrostruktura obserwowana na przekroju KN/KW pokazująca formowanie się ziaren o orientacji {100}<001>. Próbka odkształcona do 40% w procesie PSC a następnie wyżarzana prze 1h w 300°C. Figury biegunowe {111} obrazujące orientacje identyfikowane w stanie zdeformowanym w najbliższym otoczeniu ziaren o orientacji 'cube'. Pomiary SEM/EBSD z krokiem 100 nm na przekroju KN/KW; wyniki przetransformowano do standardowego układu 'walcowniczego' tj. na płaszczyznę KW/KP.*

W zakresie wyższych temperatur, zrekrystalizowane ziarna stopniowo zastępowały strukturę wydłużonych komórek dyslokacyjnych i podziaren w poszczególnych warstwach a następnie, w zaawansowanych stadiach rekrystalizacji wykazywały tendencję do pogrubienia, tj. nowe ziarna osiągały wymiary większe aniżeli grubość warstw. Proces ten był inicjowany w

zróżnicowanych temperaturach uzależnionych od zastosowanego schematu odkształcenia. W przypadku struktur po odkształceniu w warunkach PSC ~ 300 °C (Rys. 4), podczas, gdy po ECAE w 250 °C [12].

Transformacje tekstury podczas wyżarzania próbek przetworzonych w procesie PSC oraz ECAE

Silne zróżnicowanie obrazu tekstury stanu zdeformowanego prowadziło do uformowania się silnie odmiennego obrazu tekstury po procesie wyżarzania. W przypadku próbek *po procesie PSC* intensywność oraz położenie głównych składowych tekstury dla próbek wyżarzonych poniżej 300°C były podobne do tych obserwowanych dla stanu zdeformowanego. W temperaturze 300 °C dokonuje się radykalna zmiana obrazu tektury związana z pojawieniem się silnej składowej cube{100}<001> (Rys. 5, górny rząd), tj. obserwowano odtworzenie 4 wariantów składowej S w orientacjach nowych ziaren (lecz z mniejszą intensywnością aniżeli w próbkach po procesie odkształcenia) oraz zanik składowej C{112}<111> w całkowicie zrekrystalizowanych próbkach. (Zastosowano 15° rozmycie od położenia idealnego). Dodatkowo, co jest trochę zaskakujące, obszary o orientacji 'w przybliżeniu cube{100}<001>' (opisywanej tutaj jako obszary o orientacji odchylonej o 15-20 °C od położenia idealnego) wyraźnie obserwowane w stanie zdeformowanym, są zachowane po wyżarzaniu w zakresie temperatur do 325 °C, tj. *ziarna o orientacji 'cube' oraz odchylonej od położenia 'cube' drogą obrotu dookoła KN współistnieją ze sobą w zaawansowanych stadiach rekrystalizacji (do 310°C*). Pokazuje to wyraźnie, że zarodkowanie ziaren o orientacji 'cube' z obszarów o tej samej orientacji (lub zbliżonej) jest silnie dyskusyjne.

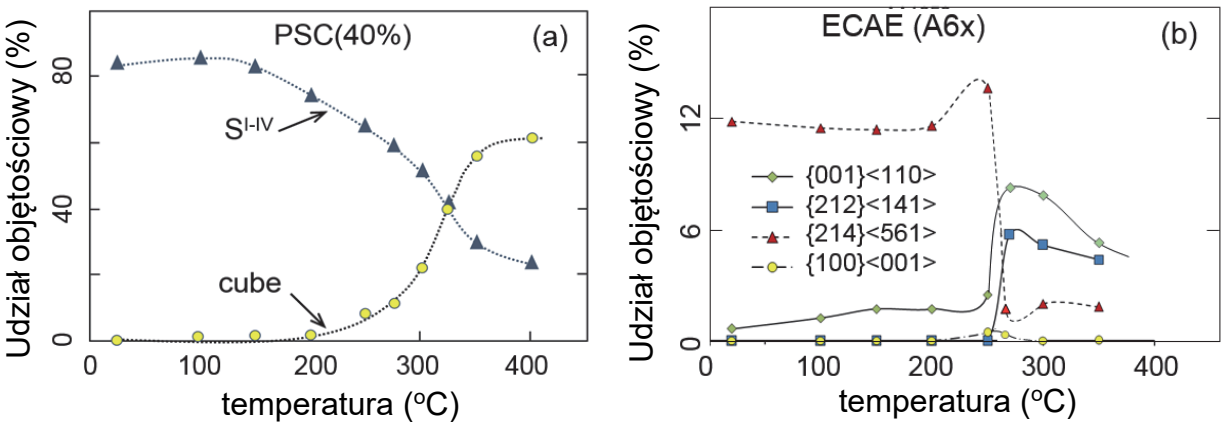


Rys. 5. *Ewolucja obrazu tekstury podczas wyżarzania próbek po procesie PSC (górny rząd) oraz ECAE (dolny rząd). Figury biegunowe {111} dla stanu (a) zdeformowanego, oraz po 1 godzinnym wyżarzaniu. Pomiary z wykorzystaniem techniki dyfrakcji promieni X.*

W przypadku próbek *po procesie ECAE* najważniejsze zmiany obrazu tekstury podczas wyżarzania związane są z przemianą dwu, w przybliżeniu komplementarnych składowych tekstury odkształcenia w dwie składowe typu ~{100}<011> oraz ~{221}<114>. Zmiany te inicjowane są w temperaturze ~ 270 °C, jak pokazano to na Rys. 5 (dolny rząd). Inna niezwykle interesującą obserwacją jest to, że w szerokim zakresie temperatur wyżarzania występuje składowa 'cube' o zbliżonej intensywności do tej obserwowanej w stanie zdeformowanym. Prowadzi to do konkluzji, *że obecność zarodków o orientacji 'cube' w strukturze stanu zdeformowanego nie jest krytycznie niezbędnym czynnikiem (przynajmniej samodzielnie) determinującym pojawienie się ziaren o orientacji 'cube' w strukturze stanu zrekrystalizowanego*.

Relacje orientacji pomiędzy orientacjami stanu zdeformowanego a zrekrystalizowanego związane są z rotacją dookoła osi <110>; dwie składowe stanu zdeformowanego - $D_{1,2}^{ECAE}$ {124}<651> - typu (bliskie niskowskaźnikowej orientacji {112}<011>) są transformowane w dwie komplementarne składowe stanu zrekrystalizowanego typu - R_1^{ECAE} - ~{001}<011> oraz R_2^{ECAE} - ~{221}<114>. W przypadku pierwszej grupy orientacji relacja orientacji zrekrystalizowanych ziaren (R_1^{ECAE}) w odniesieniu do głównych składowych stanu zdeformowanego może być opisana 'zależnością) ~20° <110>, z osią dezorientacji pokrywającą się z KW. Relacje orientacji obliczone dla drugiej grupy zrekrystalizowanych ziaren (R_2^{ECAE}) jest analogiczna do pierwszej: ~20° <110>, lecz oś dezorientacji położona jest w pobliżu KN. Ponieważ ziarna o orientacji 'cube' oraz 'w przybliżeniu cube' (<15 °C) pojawiają się jedynie sporadycznie, nie są one odzwierciedlone w obrazie tekstury globalnej.

Dla ilościowego ujęcia obserwowanych zmian tekstury obliczono dla każdego z przypadków udział objętościowy wybranych składowych tekstury i przedstawiono w 'funkcji' temperatury wyżarzania (Rys. 6a i b).



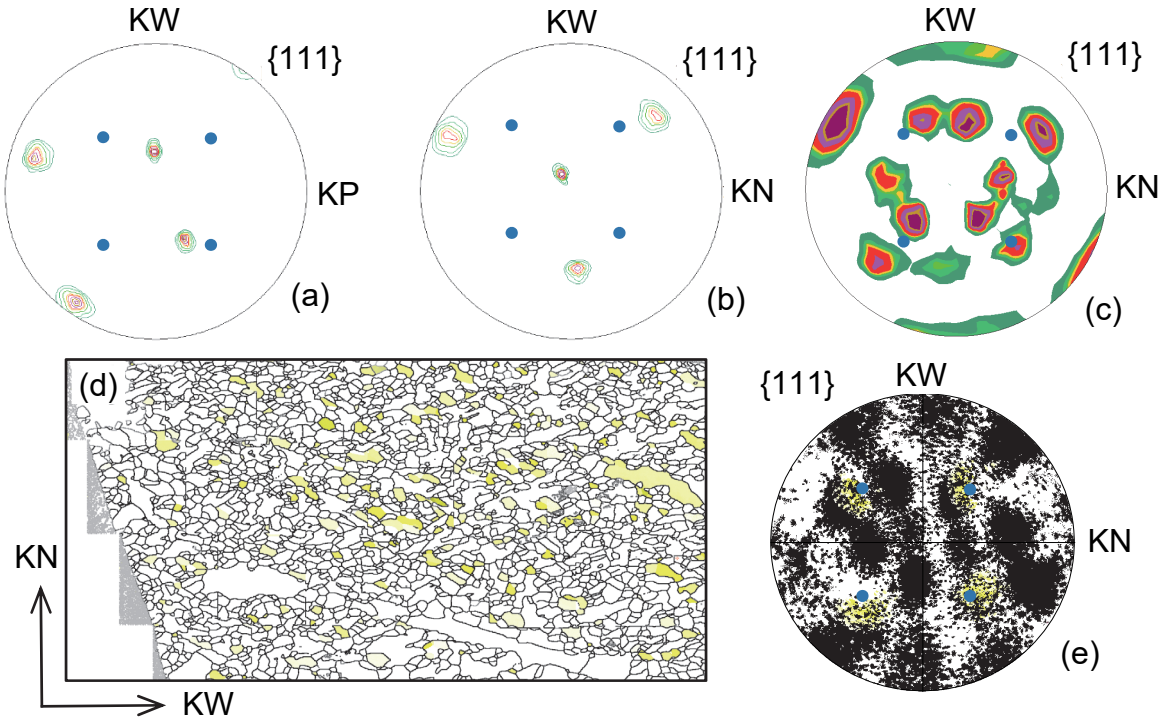
Rys. 6. *Zmiany udziału objętościowego głównych składowych tekstury wraz z postępem procesu rekrystalizacji próbek odkształconych w procesie: (a) PSC (40%) oraz (b) ECAE (A6x). Pomiary z wykorzystaniem techniki dyfrakcji promieni X [12].*

W przypadku próbek odkształcanych w procesie PSC udział objętościowy wszystkich czterech wariantów orientacji S zmniejsza się, podczas gdy udział składowej 'cube' zwiększa się ze wzrostem temperatury wyżarzania (Rys. 6a). Radykalna zmiana w przebiegu krzywych obserwowana jest w zakresie temperatur pomiędzy 250 °C a 350 °C. *W przypadku próbek po procesie ECAE* główne składowe tekstury odkształcenia i wyżarzania są bardzo słabe a składowa 'cube' identyfikowana jest jedynie w 'śladowej ilości' w całym zakresie temperatur

wyżarzania (Rys. 6b). Najistotniejsza przemiana dokonuje się w zakresie temperatur pomiędzy 250 °C a 275 °C. Intensywność obydwu grup orientacji charakteryzujących teksturę stanu odkształconego (z otoczenia dwu komplementarnych wariantów orientacji {124}<561>) zmniejsza się a proces ten stowarzyszony jest ze wzrostem intensywności orientacji z otoczenia {100}<011> oraz {221}<114>, które dominują w obrazie tekstury rekrystalizacji. Orientacje z otoczenia składowej {100}<011> są słabo reprezentowane, oraz co istotne na podobnym poziomie intensywności zarówno w stanie zdeformowanym jak w szerokim zakresie temperatur wyżarzania. Natomiast orientacje z otoczenia {221}<114> nie są reprezentowane w stanie zdeformowanym oraz w zakresie temperatur wyżarzania do 250°C.

Analiza zachowania w procesie odkształcenia i rekrystalizacji próbek monokrystalicznych o orientacji S

Potwierdzeniem hipotezy o kluczowym znaczeniu obszarów stanu zdeformowanego o orientacjach zbliżonych do S w zarodkowaniu ziaren o orientacji ‘cube’ są wyniki badań na monokryształach odkształconych do zakresu pośrednich odkształceń (~ 40%) w warunkach płaskiego stanu odkształcenia (Rys. 7). Orientacja S jest częściowo stabilna w tym zakresie odkształceń, tzn. wykazuje jedynie stosunkowo niewielkie rozmycie wynikające z formowania się pasmowych niejednorodności odkształcenia.



Rys. 7. *Transformacja tekstury podczas wyżarzania monokryształów o orientacji ~S. Uwidoczniono intensywne formowanie się ziaren o orientacjach z ‘otoczenia’ {100}<001>. (a) Orientacja wyjściowa krystalitu zmierzona na przekroju KW/KP. (b) Tekstura monokryształu po 42% odkształceniu w warunkach PSC oraz obraz tekstury (c) po wyżarzaniu w 420°C/30s. (d) Mapa orientacji oraz (e) odpowiadająca jej figura biegunowa {111} zmierzona na przekroju KN/KW w próbce wyżarzonej w 420°C przez 30s. (a) – (c) Pomiary dyfraktometryczne, (d) i (e) pomiary SEM/EBSD.*

Stosunkowo łatwo można wykazać, że w stanie zdeformowanym nie następuje formowanie się obszarów o orientacji zbliżonej do ‘cube’, a pomimo to, w procesie rekrystalizacji następuje bardzo intensywne formowanie się nowych ziaren o orientacjach z otoczenia ‘cube’. Eksperyment ten jasno pokazuje, że *dla pojawienia się w procesie rekrystalizacji ziaren o orientacji ‘cube’ obecność obszarów stanu zdeformowanego o tej samej orientacji nie jest warunkiem koniecznym*. Konkluzja ta pozostaje w ścisłej zgodności z wynikami wcześniejszych prac eksperymentalnych na monokryształach metali o sieci rsc o orientacjach stabilnych [9-11], które jasno pokazują, że orientacje stanu zdeformowanego nie są odtwarzane w orientacjach nowych zrekrystalizowanych ziaren.

DYSKUSJA

Krystalograficzne uwarunkowania mechanizmu formowania się zrekrystalizowanych ziaren o orientacji {100}<001>

Z przeprowadzonej analizy wypływają dwa główne wnioski w odniesieniu do mechanizmu odpowiedzialnego za formowanie się składowej ‘cube’. *Po pierwsze*, ekstremalnie silna składowa ‘cube’ w obrazie tekstury rekrystalizacji jest formowana w wyżarzanych próbkach tylko po procesie PSC. I jest tak, pomimo tego, że ilość (pod)ziaren o orientacji ‘cube’ oraz ‘w przybliżeniu cube’ po obydwu procesach (w stanie zdeformowanym) jest na podobnym poziomie. *Po drugie*, brak składowej ‘cube’ w obrazie tekstury rekrystalizacji może być skorelowany z nieobecnością składowych S w stanie zdeformowanym.

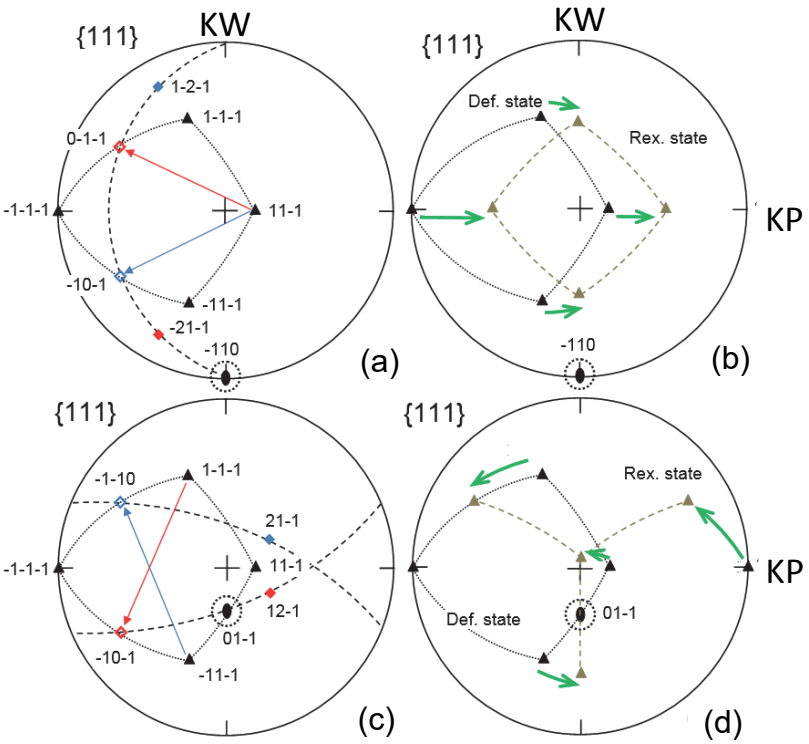
Orientacja {100}<001> jest słabo zaznaczona w materiale wyjściowym po walcowaniu na gorąco oraz w próbkach po procesie ECAE. W przypadku próbek po procesie PSC obszary o orientacji zbliżonej do idealnej ‘cube’ nie są obserwowane w stanie odkształconym; obserwowano tylko słabe składowe tekstury ‘odchylone’ 15-20 ^{o}C drogą obrotu dookoła KN od położenia {100}<001> [12]. Podczas wyżarzania próbek po procesie PSC spontaniczne zarodkowanie ziaren o orientacji ‘cube’ obserwowane jest od początkowych stadiów wyżarzania [12] i ziarna te osiągają ‘znaczne’ rozmiary. Jest to dość nieoczekiwana obserwacja, ponieważ po procesie odkształcenia składowa ‘cube’ (w pobliżu położenia idealnego) wyraźniej obserwowana jest w próbkach przetworzonych w procesie ECAE (~ 0.5%) aniżeli w PSC (~ 0.3%). Inną niezwykle interesującą obserwacją jest to, że po procesie wyżarzania próbek odkształconych, wg. obydwu schematów odkształcenia, składowe zbliżone do orientacji ‘cube’ są zachowane aż do zaawansowanych stadiów rekrystalizacji pierwotnej.

Rekrystalizacja próbek przetworzonych w procesie ECAE

W zrekrystalizowanych próbkach po procesie ECAE nie następuje formowanie się składowej {100}<001>. Fakt ten można powiązać z nieobecnością składowych S w teksturze stanu zdeformowanego. Orientacja shear{100}<011> obserwowana jest zarówno w stanie zdeformowanym, jak i zrekrystalizowanym a jej formowanie się w procesie wyżarzania stanowi analogiczny problem do tego, jaki związany jest z pojawieniem się składowej ‘cube’ podczas wyżarzania próbek po procesie PSC.

W pierwszym przybliżeniu, założyć można, że wzrost intensywności składowej {100}<011> związany jest z ‘ważnością’ modelu zorientowanego zarodkowania. Jednakże takie założenie nie jest w stanie wyjaśnić pojawienia się drugiej grupy orientacji zrekrystalizowanych ziaren w pobliżu {221}<114>, które nie są obserwowane w stanie zdeformowanych oraz w procesie wyżarzania w zakresie temperatur do 250 ^{o}C. Musi być zatem inny mechanizm generowania orientacji zrekrystalizowanych ziaren w próbkach po

procesie ECAE. Ponieważ nie obserwowano uprzywilejowanego wzrostu obszarów stanu zdeformowanego o orientacji {100}<011>, można przyjąć założenie, że wzrost intensywności tej składowej związany jest z transformacją dwu komplementarnych składowych {124}<561> w {100}<011>. Oznacza to, że podobna transformacja może zachodzić w przypadku przejścia {124}<561> w {221}<114>.



Rys. 8. *Figury biegunowe {111} pokazujące mechanizm formowania się orientacji dominującej frakcji ziaren w procesie ECAE. Dla uproszczenia założono orientację stanu odkształconego jako {112}<110>. Formowanie się zrekrystalizowanych ziaren o orientacji ~shear{100}<011> (a, b) oraz ~{221}<114> (c, d) z obszarów stanu zdeformowanego o orientacji {112}<110>. Czerwone i niebieskie strzałki (a, c) wskazują płaszczyznę/płaszczyzny oraz kierunki termicznie aktywowanego dyslokacji, podczas gdy strzałki zielone (b, d) wskazują 'kierunek' rotacji sieci krystalicznej obszarów stanu zdeformowanego w procesie transformacji w orientacji zrekrystalizowanych ziaren. Sumaryczne osie rotacji zaznaczono czarnymi kropkowanymi okręgami [12].*

Analiza krystalograficzna tej szczególnej przemiany tekstury podana jest poniżej. Przyjmując założenie, że rzeczywiste składowe tekstury stanu zdeformowanego są opisane dla przejrzystości przez dwie symetryczne składowe typu {112}<110>, możliwym jest dokonanie transformacji każdej ze składowych stanu zdeformowanego w składowe stanu zrekrystalizowanego drogą rotacji typu (+/-) 35° <110>. Taka rotacja dookoła osi <110> może być 'złożona' z dwu obrotów dookoła osi typu <112> o kąt (+/-) 20°, jak pokazano to na Rys. 8. (Założono, że termicznie aktywowany ruch dyslokacji (wspinanie lub poślizg poprzeczny) dyslokacji o czysto krawędziowym charakterze na płaszczyźnie(ach) {111} w kierunku(ach) <110> indukuje rotację dookoła osi <112>, jak oryginalnie zaproponowano to w pracy [16]). W przypadku obydwu orientacji stanu zdeformowanego, zgodna i przeciwna do ruchu wskazówek zegara rotacja prowadzi do odmiennych orientacji stanu zrekrystalizowanego. Te rotacje mogą być przedstawione w postaci (Rys. 8):

$$(+)20^{o}[21\text{-}1] + (+)20^{o}[1\text{-}2\text{-}1] \rightarrow (+)\ 35^{o}[\text{-}110]$$

dla opisu transformacji orientacji (11-2)[1-10]^{def} w orientację (00-1)[1-10]^{rex} (Rys. 8a i b) oraz

$$(-)20^{o}[21\text{-}1] + (-)20^{o}[12\text{-}1] \rightarrow (-)35^{o}[01\text{-}1]$$

dla opisu transformacji orientacji (11-2)[1-10]^{def} w orientację (22-1)[1-14]^{rex} (Rys. 8c i d).

Rekrystalizacja próbek po odkształceniu w matrycy kanalikowej

W przypadku próbek po procesie PSC sytuacja jest prostsza ponieważ transformacje dominujących składowych tekstury dokonują się drogą obrotu dookoła kierunków <111>. W niniejszej analizie przyjęto założenie, że ziarna o orientacji 'cube' zarodkują z obszarów o orientacji jednego z wariantów składowej S a następnie wykazują tendencję do preferencyjnego wzrostu do jego wnętrza a także do wnętrza obszarów o orientacjach odpowiadających pozostałym wariantom orientacji S. Wyjaśnienie tej sytuacji zaprezentowane jest poniżej.

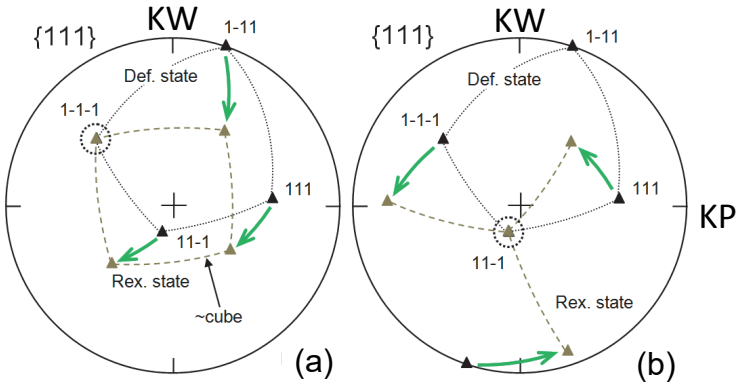
Jeśli orientacja sieci krystalicznej S^2 w danym obszarze ulega dodatniej rotacji o kąt ~40^{o} dookoła normalnej do płaszczyzny (1-1-1), jako rezultat termicznie aktywowanego ruchu dwu grup czysto śrubowych dyslokacji o prostopadłych względem siebie wektorach Burgersa [22] oczekiwane może być pojawienie się obszarów zrekrystalizowanych, wg. mechanizmu podanego poniżej (Rys. 9a):

$$S^2(21\text{-}1)[124] \text{ rotacja } (+)\ 40^{o}[1\text{-}1\text{-}1] \rightarrow \sim \text{cube}(100)[0\text{-}10]$$

W analogiczny sposób wyjaśniony może być mechanizm pojawienia się zrekrystalizowanych ziaren o orientacji S. Mianowicie można założyć, że ziarna o orientacji S zarodkują z obszarów stanu zdeformowanego także o orientacji S lecz innego wariantu. Dla przykładu, jeżeli sieć krystaliczna obszaru o orientacji S^2 ulega rotacji ~ (-)40^{o} dookoła normalnej do płaszczyzny (11-1) na której w procesie odkształcenia operują najbardziej uprzywilejowane systemy poślizgu, można oczekiwać pojawienia się zrekrystalizowanego ziarna o orientacji ~S^1 (Rys. 9b):

$$S^2(21\text{-}1)[124] \text{ rotacja } (-)40^{o}\,[11\text{-}1] \rightarrow \sim S^1(54\text{-}2)[2\text{-}13]$$

Ponownie i w tym przypadku oczekiwana jest dominacja dwu grup dyslokacji o czysto śrubowych składowych wektora Burgersa.



Rys. 9. *Figury biegunowe {111} pokazujące schematycznie mechanizm formowania się ziaren o orientacji (a) 'cube oraz (b) ~S w obszarach stanu zdeformowanego o orientacji ~S.*

WNIOSKI

W prowadzonych badaniach wyjaśniono mechanizm odpowiedzialny za formowanie się ziaren o orientacji cube{100}<001> w metalach o sieci rsc oraz określono warunki ich wzrostu. W prowadzonych pracach kluczowe było odejście od powszechnie obowiązującego postrzegania analizowanych zjawisk bazującego na istnieniu w strukturze stanu zdeformowanego zarodków o orientacji {100}<001>. W procesie zarodkowania główny nacisk położono na transformacje dokonujące się w strukturze granic małego kąta natomiast w procesie wzrostu na dominującej roli migrujących granic dużego kąta.

Opis tej szczególnej przemiany fazowej i wykazanie związku pomiędzy orientacjami z otoczenia składowej S stanu zdeformowanego a ziarnami o orientacji 'cube' formującymi się w procesie rekrystalizacji pozwolił na rozwiązanie jednego z ostatnich 'wielkich problemów metalurgicznych', silnie dyskutowanych w literaturze przedmiotu od kilkudziesięciu lat.

Wyniki prowadzonych prac mają także fundamentalne znaczenie dla praktyki przemysłowej; poprzez wyjaśnienie związków przyczynowo/skutkowych pomiędzy obrazem tekstury odkształcenia i wyżarzania otwierają możliwość precyzyjnej kontroli przemian, które zachodzą na finalnych etapach procesu wytwarzania (pół)wyrobów płaskich.

LITERATURA

[1] Jasienski Z., Kuśnierz, J., Piątkowski, A., Paul, H., Pospiech, J., Litwora, A., *Effect of shear bands on deformation and recrystallization textures in cold-rolled continuously cast strips of brass*, Archives of Metallurgy, 44 (1999) 420-434.

[2] T. Baudin, Z. Jasienski, A. Piatkowski, J. Pospiech et R. Penelle, *Recrystallization of a channel die compressed copper single crystal with (112)[111] orientation*, Revue de Metallurgie, Paris, 94 (1997) 1057–1062.

[3] H. Paul, J.H. Driver, Z. Jasieński, *Shear Banding and Nucleation of Recrystallization in Cu-2%Al Alloy*, Acta Materialia, 50 (2002) 815-830.

[4] H. Paul, J.H. Driver, C. Maurice, Z. Jasieński, *Crystallographic Aspects of the Early Stages of Recrystallization in Brass type Shear Bands*, Acta Materialia, 50 (2002) 4339-4355.

[5] H. Paul, J.H. Driver, *New orientation formation during recrystallization of cold deformed high symmetry aluminium bicrystals*, Microchimica Acta, 155 (2006) 235-242.

[6] H. Paul, J.H. Driver, J. Morgiel, A. Lens, A. Bydałek, M. Bijak, *TEM and SEM 'in-situ' studies of grain boundary migration in cold deformed Al bicrystals*, Journal of Microscopy, 223 (2006) 264-267.

[7] H. Paul, J.H. Driver, C. Maurice, A. Piątkowski, *The role of shear banding on deformation texture in low stacking fault energy metals as characterized on model Ag crystals*, Acta Materialia, 55 (2007) 575-588.

[8] H. Paul, *TEM orientation mapping in characterization of texture changes in fcc metals*, Advanced Engineering Materials, 12 (2010) 1029–1036.

[9] M. Miszczyk, H. Paul, J.H. Driver, C. Maurice, *New orientation formation and growth during primary recrystallization in stable single crystals of three face-centred cubic metals*, Acta Materialia, 83 (2015) 120-136.

[10] M. Miszczyk, H. Paul, J.H. Driver, P. Drzymała, *Recrystallization nucleation in stable aluminium-base single crystals: Crystallography and mechanisms*, Acta Materialia, 125 (2017) 109-124.

[11] M.M. Miszczyk, H. Paul, J.H. Driver, *TEM and SEM analyses of the orientation relations of recrystallized grains in a stable Al-1%wt.Mn single crystal,* Materials Characterization, 112 (2016) 68-80.

[12] M.M. Miszczyk, H. Paul, J.H. Driver, J. Poplewska, *The influence of deformation texture on nucleation and growth of cube grains during primary recrystallization of AA1050 alloy*, Acta Materialia 129 (2017) 378-387.

[13] M.M. Miszczyk, *Microstructure and texture evolution during annealing of plane strain compressed fcc metals*, PhD thesis, IMIM PAN w Krakowie, Krakow, 2013.

[14] H. Paul, A. Morawiec, F. Brisset, T. Baudin, *Nucleation of recrystallization in ECAP processed AA3104 alloy analyzed by SEM and TEM orientation mappings,* Materials Science Forum, vols. 702-703 (2012) 324-327.

[15] J. Bogucka, H. Paul, T. Baudin, M. Bieda-Niemiec, *Microstructure and texture evolutions in AA1200 aluminum alloy deformed by accumulative roll bonding method*, Solid State Phenomena, vol. 186 (2012) 112-115.

[16] H. Paul, A. Morawiec, T. Baudin, *Early stages of recrystallization in ECAP-deformed AA3104 alloy investigated using SEM and TEM orientation mappings*, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 43A (2012) pp. 4777-4793.

[17] S.M. Fatemi-Varzaneh, A. Zarei-Hanzaki, H. Paul, *Characterization of ultrafine and nano- grained magnesium alloy processed by sever plastic deformation*, Materials Characterization, 87 (2014) 27-35.

[18] S.M. Fatemi, A. Zarei-Hanzaki, H. Paul, *Strain-induced nano-recrystallization in AZ31 magnesium: TEM characterization*, Journal of Alloys and Compounds, 699 (2017) 796-802.

[19] P.A. Beck, Hsun Hu, *The origin of recrystallization textures, in: Recrystallization, Grain Growth and Texture,* H. Margolin (Ed.), ASM, Metals Park, OH, 1966, pp. 393–433.

[20] R.W. Cahn, *A new theory of recrystallization nuclei*, Proceedings of Physics Society A 63 (1950) 323-336.

[21] D. Rollet, G. Gottstein, L.S Shvindlerman , D.A. Molodov, *Grain boundary mobility - a brief review*, Zeitschrift für Metallkünde, 95(4) (2004) 226-229.

[22] A.A. Ridha, W.B. Hutchinson: *Recrystallization mechanisms and the origin of cube texture in copper*, Acta Metallurgica, 30 (1984) 1929-1939.

[23] B.J. Duggan, K. Lücke, G.D. Köhlhoff, C.S. Lee, *On the origin of cube texture in copper*, Acta Metallurgica and Materialia, 41 (1993) 1921-1927.

[24] I. Samajdar, R. Doherty, *Role of S{123}<634> orientations in the preferred nucleation of cube grains in recrystallization of fcc metals*, Scripta Materialia, 32 (1996) 845-850.

[25] I.L. Dillamore, H. Katoh, *Mechanism of recrystallization in cubic metals with particular reference to their orientation-dependence*, Metals Science, 8 (1974) 73-83.

[26] A. Akef, J.H. Driver, *Orientation splitting of cube-oriented face-centred cubic crystals in plane strain compression*, Materials Science and Engineering A, 132 (1991) 245-255.

[27] H.E. Vatne T. Furu, E. Nes, *Nucleation of recrystallized grains from cube bands in hot deformed commercial purity aluminium*, Materials Science and Technology, 12 (1996) 201-210.

[28] O. Daaland, E. Nes, *Origin of cube texture during hot rolling of commercial Al-Mn-Mg alloys*, Acta Materialia, 44 (1996) 1389-1411.

[29] O. Engler, *Nucleation and growth during recrystallization of aluminium alloys investigated by local texture analysis,* Materials Science and Technology, 12 (1996) 859-872.

[30] A. Albou, S. Raveendra, P. Karajagikar, I. Samajdar, C. Maurice, J.H. Driver, *Direct correlation of deformation microstructures and cube recrystallization nucleation in aluminium*, Scripta Materialia, 62 (2010) 469-472.

[31] S.B. Davenport, R.L. Higginson, C.M. Sellars, *The effect of strain path on material behaviour during hot rolling of fcc metals*, Philosophical Transactions of Royal Society, 357 (1999) 1654-1661.

[32] J.J. Nah, H.J. Kang, M.Y. Huh, O. Engler, *Effect of strain states during cold rolling on the recrystallized grain size in an Al alloy*, Scripta Materialia, 58 (2008) 500-503.

ELEKTROLITYCZNE OTRZYMYWANIE WARSTW LUTOWNICZYCH NA BAZIE STOPÓW Sn-Zn. KĄPIELE ELEKTROLITYCZNE DO OTRZYMYWANIA WARSTW LUTOWNICZYCH Sn-Zn-Bi

Piotr Ozga

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

ELEKTROLITYCZNE WARSTWY LUTOWNICZE NA BAZIE STOPÓW Sn-Zn

Stopy cynowo - cynkowe od dawna znajdują zastosowanie w procesach wytwarzania złącz z udziałem wielu metali (Cu, Al, Fe). Wykorzystywane są stopy Sn-Zn w praktycznie całym zakresie zawartości cynku. Szczególną rolę odgrywa stop Sn-9Zn o składzie eutektycznym, ze względu na stosunkowo niską temperaturę topnienia, zbliżoną do stopu eutektycznego SnPb. Z tego względu wieloskładnikowe stopy lutownicze bazujące na stopie Sn-Zn i o składzie zbliżonym do eutektycznego są konkurencyjne do lutowi bezołowiowych aktualnie opartych głównie na stopach srebra i cyny (Sn-Ag, Sn-Ag-Cu/SAC), które wykorzystywane są w różnych technologiach lutowania stosowanego w elektronice. W odróżnieniu od stopów na bazie Sn-Ag, dla których uzyskanie stabilnych kąpieli wymaga zastosowania toksycznych składników kompleksujących [1], zaletą stopów na bazie Sn-Zn jest możliwość ich elektrolitycznego osadzania z nietoksycznych kąpieli cytrynianowych [2,3]. Otrzymywanie elektrolitycznych warstw na bazie stopów Sn-Zn było przedmiotem badań prowadzonych w latach 2012-2015 w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w ramach zadania statutowego Z-1 pt. ,,Lutowia bezołowiowe. Elektrolityczne otrzymywanie wieloskładnikowych lutowi bezołowiowych na bazie stopu Sn-Zn. Charakterystyka strukturalna, fazowa i fizykochemiczna w układach podłoże/warstwa elektrolityczna/lutowie bezołowiowe na bazie Sn-Zn". Wysoka trwałość wielu kompleksów cytrynianowych metali umożliwia preparatykę stabilnych kąpieli cytrynianowych, które pozwalają na otrzymywanie jednorodnych warstw o bardzo dobrych własnościach lutowniczych z wysoką wydajnością prądową i o zadanej grubości [2,3]. Niniejsza praca przedstawia jeden z ważnych aspektów prowadzonych badań dotyczący projektowania trwałych kąpieli do elektrolitycznego otrzymywania wieloskładnikowych warstw lutowniczych. Zagadnienie projektowania kąpieli elektrolitycznych omówiono na przykładzie kąpieli do osadzania stopów Sn-Zn-Bi.

Poza możliwością osadzania elektrolitycznego, do głównych zalet stopów lutowniczych na bazie Sn-Zn można zaliczyć [4-7] :

- niską temperaturę topnienia (ok. 198^{o}C dla stopu o składzie eutektycznym),
- brak związków międzymetalicznych w lutowiu,
- niektóre własności fizykochemiczne i mechaniczne (np. elektryczne, plastyczne),
- koszty wytwarzania, które szacuje się na ok. 50% niższe niż w przypadku stopów Sn-Ag i Sn-Ag-Cu.

Stopy te często określa się, jako stopy bezołowiowe następnej generacji, tym niemniej szersze zastosowanie stopów Sn-Zn ogranicza znaczna reaktywność, która sprzyja tworzeniu się tlenków, jak również związków międzymetalicznych z podłożem miedzianym, które obniżają dobre własności tych złącz.

Nowoczesne technologie spajania wykorzystujące powłoki elektrolityczne wymagają również warstw lutowniczych o następujących cechach :

- dobrej zwilżalności, a zarazem zdolności do formowania odpowiedniego profilu geometrycznego po przetopieniu elektrolitycznie osadzonej warstwy lutowia,
- zróżnicowanych temperatur topnienia warstw lutowniczych wymagane w procesach spajania w kolejnych etapach technologicznych,
- dobrych własnościach mechanicznych i elektrycznych,
- zdolności do formowania przez warstw lutownicze związków międzymetalicznych z podłożem, ale w ściśle określonym zakresie, który nie powoduje istotnej utraty dobrych właściwości mechanicznych i elektrycznych.

Powyższe wymagania nabierają coraz większego znaczenia wraz ze zmniejszaniem wielkości pól lutowniczych do skali mikro i nanometrycznej, co związane jest z możliwością całkowitego przereagowania lutowia ze spajanymi metalami. Grubości warstw powstających związków międzymetalicznych rzędu mikrometrów są formowane w aktualnie stosowanych technologiach lutowniczych w elektronice. Z tego względu możliwe poszukiwania rozwiązań dla pojawiających się ograniczeń wynikających ze wzrastającej skali integracji skupiają się na:
- wytworzeniu związków międzymetalicznych o dobrych własnościach mechanicznych i elektrycznych w wyniku całkowitego przereagowania lutowia z podłożem w obszarze złącza (problem analogiczny do lutowania dyfuzyjnego);
- ograniczeniu tworzenia się związków międzymetalicznych poprzez zastosowanie odpowiednich barier kinetycznych na granicy lutowie/metal łączony, które prowadzą do zmniejszenia grubości utworzonych związków międzymetalicznych. W tak utworzonym złączu optymalizacji wymagają grubości utworzonych faz międzymetalicznych oraz grubości pozostałego lutowia. Z tych względów aktualnie w wielu ośrodkach naukowych i przemysłowych prowadzone są prace nad różnego typu warstwami barierowymi na podłożu miedzianym [8].

Ograniczenie grubości złącza wiąże się również ze zmianami we właściwościach pozostałego po procesie lutowniczym lutowia w postaci stopu. W przypadku stopów Sn-Zn o składzie około eutektycznym używanych do procesu łączenia elementów miedzianych, preferencyjne tworzenie się w złączu międzymetalicznych związków na bazie Cu-Zn prowadzi do silnego odcynkowania cienkich warstwy lutowniczych o rozmiarach rzędu mikrometrów. Zjawisko to prowadzi do podwyższenia temperatury topnienia lutowia i pogorszenia własności mechanicznych i elektrycznych na skutek przemiany lutowia w powstałym złączu ze stopu Sn-Zn do praktycznie czystej cyny (utrata dobrych właściwości mechanicznych i elektrycznych stopu Sn-Zn i wzrost temperatury topnienia o ponad 30 stopni dla stopów o składzie zbliżonym do eutektycznego).

W technologii montażu powierzchniowego (SMT) wykorzystuje się regularną siatkę pól lutowniczych. Pola lutownicze mogą być pokrywane pastą lutowniczą (kulki lutownicze w topniku) w procesie fotolitograficznym, kulkami lutowia lub zbliżoną technologią, po czym następuje proces przetapiania lutowia i równoczesnego formowania się dużej liczby złącz lutowniczych. Z analiz rozwoju technologii elektronicznych wynika, że wzrost skali integracji spowoduje w najbliższych latach przejście od technologii fotolitograficznego nakładania warstw lutowia do nakładania elektrolitycznego. Byłaby to kolejna warstwa, po wprowadzeniu elektrolitycznego osadzania miedzi pod koniec lat 90 ub. wieku przez IBM, nakładana w procesie elektrolitycznym. Bezprądowe procesy elektrochemiczne osadzania warstw są wykorzystywane od dłuższego czasu z powodzeniem w różnych technologiach montażu stosowanego w elektronice. Odpowiednie warstwy metali (Au, Ni, Sn, itd.) na podłożach

łączonych zabezpieczają przed utlenianiem pól lutowniczych, jak również przed formowaniem się związków międzymetalicznych, stanowiąc warstwy barierowe dla procesów dyfuzyjnych (technologie metalizacji pod złącza lutownicze, UMB- Under Bump Metallization/Metallurgy). Stopy lutownicze o różnych temperaturach pracy niezbędne są w elektronice nie tylko w niektórych technologiach formowania złącz. Część złącz lutowniczych uformowanych wewnątrz elementów składowych (głównie w układach scalonych) musi wytrzymywać końcowe lutowanie do płyty montażowej (zróżnicowane temperatury topnienia warstw lutowniczych w procesach spajania w kolejnych etapach technologicznych). Z tego względu aktualnie, z braku odpowiednich zamienników w dalszym ciągu dopuszczone są przez dyrektywy ROHS i ROHS-2 stopy Sn-Pb o zawartości Pb powyżej 95%. W przypadku stopów Sn-Zn rolę taką mogą spełniać stopy o podwyższonej zawartości cynku.

Korzystne zmiany i dostosowanie właściwości stopów Sn-Zn do procesów lutowniczych próbuje się osiągnąć modyfikując skład stopu poprzez dodatki stopowe. Zhang i wsp. w publikacji przeglądowej dotyczącej lutów na bazie stopów Sn-Zn [9] omówili wpływ dodatków stopowych do lutowia Sn-Zn w oparciu o blisko 100 publikacji źródłowych. Wśród najważniejszych opisanych dodatków znajdują się: Bi, Cu, Ag, Al. In, Cr, Sb, Ni, Ge oraz metale ziem rzadkich. Znaczna poprawa własności lutowi oraz spoin uzyskiwana jest przy zastosowaniu kilku dodatków stopowych równocześnie.

Wytwarzania wieloskładnikowych stopów lutowniczych oraz warstw ze stopów i kompozytów lutowniczych na bazie Sn-Zn możliwe jest również w oparciu o metodę elektrolityczną. Ze względu na ograniczenia metody elektrolitycznej wynikające z konieczności utrzymania wszystkich składników w stabilnej, homogenicznej kąpieli wodnej, metodę tę stosuje się do osadzania, co najwyżej stopów trójskładnikowych przy wykorzystaniu silnie kompleksujących związków. Wprowadzenie czwartego składnika do stopu trójskładnikowego możliwe jest poprzez otrzymanie kompozytu lutowniczego. W tym celu można wykorzystać trójskładnikowe kąpiele elektrolityczne z dodatkiem czwartego składnika w postaci zawiesiny cząstek metalu. Tą drogą możliwe jest wprowadzenie do lutowia metali, które nie osadzają się z roztworów wodnych (np. Al) lub metali, które ze względu na silne właściwości utleniające (np. Ag(I), Au(III)) stanowią znaczny problem przy próbach preparatyki stabilnych kąpieli z ich udziałem i z równoczesną obecnością form cyny(II), która łatwo ulega utlenieniu do form cyny(IV). Kompozyty lutownicze na bazie eutektyki Sn-Zn, czy SAC oraz cząstek Ag, czy Al_2O_3 formowane mechanicznie lub elektrolitycznie są przedmiotem badań już od ponad 15 lat [10-14]. Zbrojone cząstkami (nanocząstkami) kompozyty mogą również ograniczać proces utleniania prowadzący do utraty własności lutowniczych stopów na bazie Sn-Zn. Obniżenie stopnia utlenienia warstw Sn-Zn jak również znaczny wzrost plastyczności tych warstw możliwy jest także przez niewielki dodatek chromu (ok. 0.1%) [15], który może zostać wprowadzony do warstwy w procesie elektrolitycznym. Pozostałe chromowce molibden i wolfram mogą być również wprowadzone do warstw w procesie elektrolitycznym i zgodnie z regułami Hauffe'ego [16] powinny mieć podobny wpływ do chromu. Równie ważnym stopem na bazie Sn-Zn jest stop Sn-Zn-Cu, stąd możliwość jego otrzymania na drodze elektrolitycznej była bardzo istotna [17]. Stop ten może znaleźć zastosowanie w elektronice dla składu zbliżonego do eutektyki Sn-Zn z niewielkimi dodatkami Cu. Większe dodatki Cu wpływają znacznie na wzrost temperatury topnienia, co eliminuje główną zaletę stosowania tych stopów w stosunku do stopów typu SAC. Stopy lutownicze Sn-Zn-Cu znajdują również zastosowanie w lutowaniu stali pokrytej galwanicznie Zn. W tym przypadku optymalny skład stopu zawiera jednakowe zawartości Zn oraz Sn i dodatek Cu do około 1% mas. Stopy Sn-Zn-Cu posiadają również dobre właściwości antykorozyjne [17-18].

PREPARATYKA KĄPIELI DO ELEKTROLITYCZNEGO OTRZYMYWANIA STOPÓW Sn-Zn-Bi

Obniżenie temperatury topnienia i poprawa własności mechanicznych elektrolitycznych stopów na bazie Sn-Zn możliwe jest również przez dodanie jako trzeciego składnika stopowego – bizmutu. Otrzymanie stopu Sn-Zn-Bi na drodze elektrolitycznej wymaga opracowania odpowiednich roztworów wodnych (tzw. kąpieli elektrolitycznych) pozwalających na równoczesne utrzymanie w roztworze wszystkich składników stopowych (Sn, Zn, Bi) w postaci rozpuszczalnych i trwałych form oraz określenie parametrów elektrolizy, dla których te kompleksy ulegają równoczesnej redukcji. Stopy Sn-Zn-Bi są jednymi z najlepszych zamienników eutektycznych lutowi Sn-Pb, przy czym najbardziej znany jest stop Sn(89%),Zn(8%),Bi(3%). Podstawy budowy modeli termodynamicznych dla kąpieli cytrynianowych, założenia oraz zasady analizy dla tych modeli przedstawiono obszernie w pracach [19-20]. Rodzaj tworzonych kompleksów w roztworach cytrynianowych metali zależny jest od pH, stężeń składników oraz temperatury. Dane termodynamiczne dla kompleksów cytrynianowych Zn(II) oraz Sn(II, jak również dla innych form uwodnionych, a także związków (osadów) mogących występować w układach cytrynianowych w wyniku rozpuszczenia soli metali oraz składnika kompleksującego zebrano również w pracach [19-20], gdzie przedstawiono zarówno literaturowe stałe trwałości dobrane krytycznie na zasadach określonych szerzej w tych pracach, jak również przedstawiono warunkowe stałe trwałości wyznaczone eksperymentalnie w oparciu o badania potencjometryczne. Dane te pochodzą z pracy własnych: [19] i prowadzonych w ramach projektów badawczych Nr 3T08A04527 oraz PBZ-3/3/II-3.4, uzupełnione badaniami w ramach prac statutowych. Wyniki obliczeń modelowych prezentowane są głównie w postaci diagramów z naniesionymi zakresami trwałości poszczególnych form metali. W przyjętej konwencji na diagramach obszary dominacji zajęte przez neutralne kompleksy cytrynianowe zaznaczono kolorem jasnożółtym odpowiadającym osadom. Związane jest to z tendencją neutralnych kompleksów do tworzenia polimerów na bazie tzw. kompleksów wewnętrznych, w których ligand zobojętnia całkowicie ładunek metalu wiążąc się równocześnie z metalem za pomocą innych grup. Powstałe polimery tworzą nierozpuszczalne fazy stałe, które są jedną z przyczyn nietrwałości kąpieli cytrynianowych w pewnych zakresach ich składów. Proces tworzenia się osadów polimerów może być długi, trwający kilka tygodni i przejawiający się początkowo w postaci stopniowo wzrastającego zmętnienie kąpieli. Poza polimerami innymi przyczynami nietrwałości roztworów cytrynianowych metali są pojawiające się trudno rozpuszczalne fazy stałe wodorotlenków oraz tlenków. W przedstawionym modelu termodynamicznym uwzględniono obecność jedynie wodorotlenków cynku, gdyż proces tworzenia tlenków jest często bardzo wolny. Z tego względu obszary tworzenia wodorotlenków mogą być dla niektórych metali bardziej przydatne do wyznaczania nieużytecznych zakresów parametrów kąpieli w preparatyce kąpieli galwanicznej, gdyż osady wodorotlenków wytrącają się zwykle już w toku preparatyki kąpieli, co podkreślone jest na diagramach trwałości form przez zaznaczenie tych obszarów kolorem żółtym. Cytryniany mogą tworzyć również kompleksy o wysokim ładunku ujemnym, które ze względu na budowę i ładunek zwykle ulegają redukcji ze znacznymi nadpotencjałami (wysoka energia aktywacji związana z barierą energetyczną niezbędną do zbliżenia się do powierzchni katody naładowanego ujemnie jonu). W środowisku wodnym, rozkład wody z wydzielaniem wodoru może być procesem dominującym zanim katoda osiągnie potencjał umożliwiający redukcję wysokoujemnych cytrynianowych jonów kompleksowych. Z tych względów kompleksy tego typu określane są, jako elektrochemicznie nieaktywne i na diagramach dominujących form w kąpielach, obszary ich dominacji są

zaznaczane kolorem pomarańczowym. Należy również pamiętać, że podstawowe założenie upraszczające przyjęte w obliczeniach z zastosowaniem modeli termodynamicznych jest przyjęcie założenia o możliwości stosowania warunkowych stałych trwałości w zakresie stężeń stosowanych w preparatyce kąpieli. Pozwala nam to na uzyskanie jedynie przybliżonych granic dominacji poszczególnych form i tworzenia się osadów, ale przy wykonaniu stosunkowo niewielkiej liczby badań eksperymentalnych. Podstawowym zadaniem analizowanych modeli jest jedynie wskazanie obszarów dalszych precyzyjnych poszukiwań eksperymentalnych. Z tych względów wyznaczone zakresy za pomocą modeli termodynamicznych wymagają weryfikacji doświadczalnej. Nie można również wykluczyć możliwości uzyskania trwałości kąpieli elektrolitycznych wynikającej z ograniczeń w szybkości przebiegu niektórych procesów chemicznych w kąpielach elektrolitycznych, które mogą prowadzić do tzw. trwałości kinetycznej. Możliwość wykorzystania tego typu kąpieli do osadzania stopów Sn-Zn-Cu została przedstawiona w pracach [2,17].

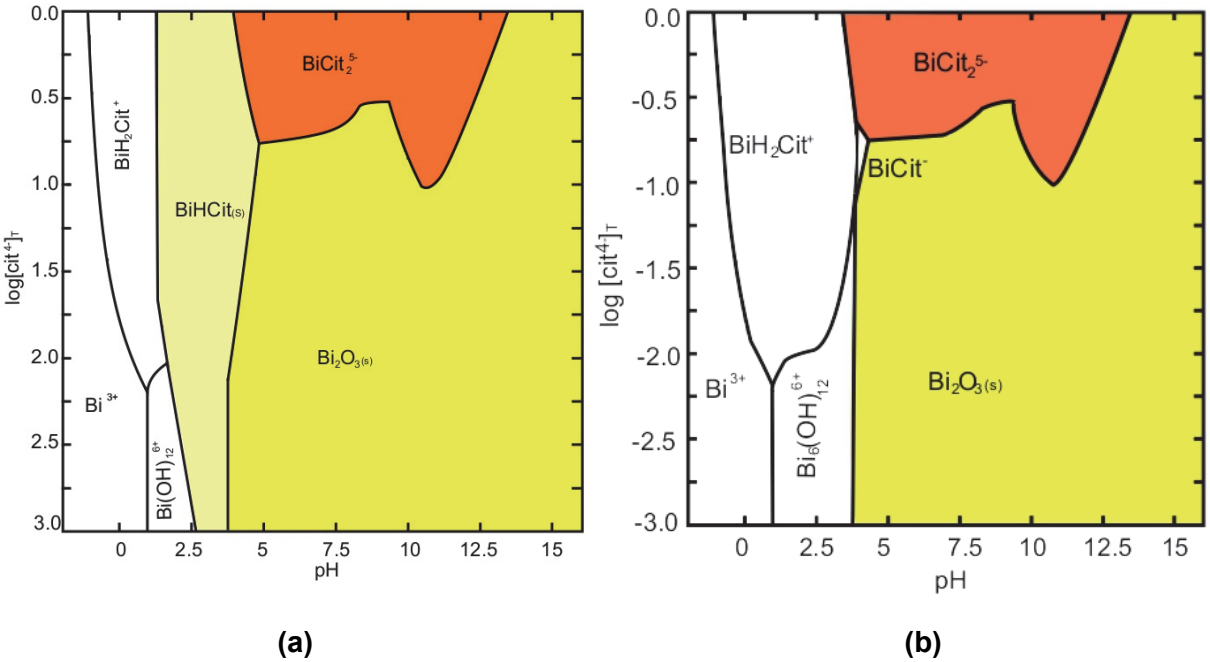
W tabeli 1 zebrano wartości stałych trwałości cytrynianowych kompleksów bizmutu wyznaczone przez Bakera według danych podanych w pracy Williamsa [21] (Tabela 1, wartości log(ß)). W tabeli 1 zebrano również dane dla dwóch innych jonów silnie kompleksujących Bi(III): $EDTA^{4-}$ oraz NTA^{3-}. EDTA (kwas wersenowy) podobnie jak kwas cytrynowy należy do niskotoksycznych składników kompleksujących prowadzących do tworzenia się związków kompleksowych o wysokich wartościach stałych trwałości tzw. wersenianów. Należy podkreślić, że chociaż oba typy związków są niskotoksyczne, jednakże wymagają również odpowiedniej procedury utylizacyjnej.

***Tabela 1**. Stałe trwałości wybranych kompleksów oraz osadów Bi(III) w roztworach cytrynianowy oraz EDTA na podstawie danych dostępnych w literaturze (wraz ze stałymi protolitycznymi form cytrynianowych)*.

Ligand	Forma kompleksowa	log(ß)	Ref.
Cit^{4-}			
H+	$[HCit]^{-3}$	8.47	[21]
	$[H_2Cit]^{-2}$	13.94	[21]
	$[H_3Cit]^{-}$	18.14	[21]
	$[H_4Cit]^{0}$	20.90	[21]
Bi(III)			
Cit^{4-}	$[BiCit]^{-}$	15.77	[21]
	$[BiCit_2]^{5-}$	25.27	[21]
	$[BiHCit]^{0}$	19.25	[21]
	$[BiH_2Cit]^{+}$	23.44	[21]
$EDTA^{4-}$	$[Bi(EDTA)OH]^{2-}$	34.1	[22]
	$[Bi(EDTA)]^{-}$	30.5	[22]
	$[BiH(EDTA)]^{0}$	32.1	[22]
NTA^{3-}	$[Bi(NTA)_2]^{3-}$	29.3	[22]
	$[Bi(NTA)]^{0}$	20.2	[22]
Osady			
Cit^{4-}	BiHCit	15.36	[23]

$EDTA^{4-}$ - jon etylenodiaminotetraoctowy (wersenowy, p.kompleksonu II), NTA^{3-} - jon nitrylotrioctowy (p.kompleksonu I)

Zapewnienia spójności danych termodynamicznych z danymi wyznaczonymi w pracach własnych [19] dla zakresu stężeń stosowanego w preparatyce kąpieli cytrynianowych wymagało przeliczenia i ewaluacji danych w oparciu o doświadczalne wyniki trwałości kąpieli cytrynianowych, które uwzględniają również warunkowe stałe protonowania jonu cytrynianowego. W tabeli 2 zebrano warunkowe stałe protolityczne form cytrynianowych oraz stałe trwałości kompleksów cytrynianowych oraz EDTA dla Bi(III), Zn(II) oraz Sn(II), które były używane w obliczeniach obszarów dominacji form kompleksowych oraz diagramów E-pH (dane ßc, kolumna 5). Dla form wersenianowych używano danych literaturowych. Tabela 3 prezentuje wyniki doświadczalne uzyskane w badaniach trwałości elektrolitów podczas weryfikacji wyników obliczeń z zastosowaniem modeli termodynamicznych [24-25].



(a) **(b)**

***Rys. 1.** Dominujące formy, formy kompleksowe i osady w roztworze 0.02M $Bi(NO_3)_3$, 0.1M $SnSO_4$, 0.25 M $ZnSO_4$ w zależności od całkowitego stężenia składnika kompleksującego (cytrynianu sodu) oraz pH. Żółte obszary oznaczają zakresy występowania osadów tlenku bizmutu(III), jasnożółte obszary występowania neutralnych kompleksów cytrynianowych, pomarańczowe obszary – roztwory z dominującym nieaktywnym elektrochemicznie kompleksem $[BiCit_2]^{5-}$, białe obszary – roztwory z aktywnymi elektrochemicznie formami/kompleksami. a) przy założeniu tworzenia się trudno rozpuszczalnego cytrynianu bizmutu(III), b) przy założeniu, że osad cytrynianu bizmutu nie tworzy się.*

Na rys. 1 przedstawiono przykładowo obliczone diagramy dominujących form prostych i kompleksowych oraz osadów dla Bi(III) w roztworach o składzie 0.02M $Bi(NO_3)_3$, 0.1M $SnSO_4$, 0.25 M $ZnSO_4$ w zależności od całkowitego stężenia składnika kompleksującego (cytrynianu sodu) oraz pH. Wyznaczone diagramy dla form Sn(II) oraz Zn(II) są zbliżone do przedstawionych w pracy [20]. Możliwość tworzenia się cytrynianowych układów homogenicznych zawierających tylko rozpuszczalne formy Sn(II), Zn(II) i Bi(III) ogranicza się do roztworów silnie kwaśnych oraz do zakresu pH odpowiadającego kąpielom słabo kwaśnym o pH około 4 do 6.5. W tym zakresie pH możliwe jest tworzenie się trudno rozpuszczalnego cytrynianu bizmutu(III) - BiHCit (rys. 1a) oraz przy wyższych pH wysokoujemnego kompleksu cytrynianowego $[BiCit_2]^{5-}$, który może być kompleksem elektrochemicznie nieaktywnym (obszary zaznaczone na pomarańczowo). Weryfikacji doświadczalna potwierdziła brak

trwałości kąpieli w zakresie występowania cytrynianowego kompleksu polimerycznego oraz elektrochemiczną nieaktywności występującego w zakresie wyższych pH wysokoujemnego kompleksu cytrynianowego $[BiCit_2]^{5-}$ [24,25]. Tworzenie się trudno rozpuszczalnego cytrynianu BiHCit oraz nieaktywnego elektrochemicznie kompleksu cytrynianowego $[BiCit_2]^{5-}$ prowadzi do niemożności otrzymania stopu w zakresie słabokwaśnym.

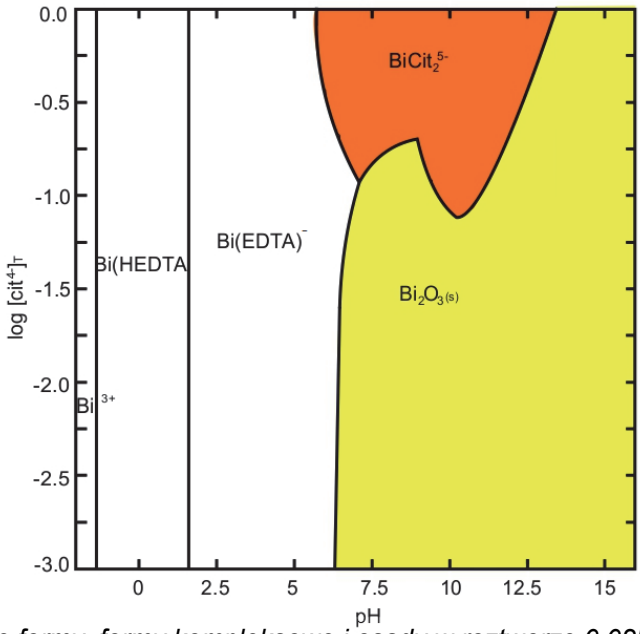
***Tabela 2**. Stałe trwałości (ßc) kompleksów cytrynianowych oraz EDTA dla Bi(III), Zn(II), Sn(II), które były używane w obliczeniach obszarów dominacji form kompleksowych i diagramach E-pH (ß – dane literaturowe).*

Ligand	Forma kompleksowa	log(ß)	Ref.	$log(ß_c)$
H	$[HCit]^{-3}$	8.47	[21]	16.0 **
	$[H_2Cit]^{-2}$	13.94	[21]	21.48*
	$[H_3Cit]^{-}$	18.14	[21]	25.87*
	$[H_4Cit]^{0}$	20.90	[21]	28.63*
Cit^{4-}	$[BiCit]^{-}$	15.77	[21]	23.3
	$[BiCit_2]^{5-}$	25.27	[21]	40.33
	$[BiHCit]^{0}$	19.25	[21]	26.78
	$[BiH_2Cit]^{+}$	23.44	[21]	30.97
	$[SnCit]^{2-}$	-	-	22.54*
	$[SnHCit]^{-}$	-	-	24.68*
	$[ZnHCit]^{-}$	-	-	22.23*
	$[ZnH_2Cit]^{0}$	-	-	25.95*
	$[ZnH_2Cit_2]^{4-}$	-	-	39.47*
	$[Zn_2Cit_2]^{4-}$	-	-	31.03*
	$[Zn_2Cit]^{0}$	-	-	20.0*
$EDTA^{4-}$	$[Bi(EDTA)OH]^{2-}$	34.1	[22]	34.1
	$[Bi(EDTA)]^{-}$	30.5	[22]	30.5
	$[BiH(EDTA)]^{0}$	32.1	[22]	32.1
	$[Sn(EDTA)]^{2-}$	20.7	[22]	20.7
	$[Sn(H_2EDTA)]^{0}$	25.7	[22]	25.7
	$[Sn(HEDTA)]^{-}$	23.9	[22]	23.9
	$[Zn(EDTA)]^{2-}$	18.0	[22]	18.0
	$[Zn(H_2EDTA)]^{0}$	22.96	[22]	22.96
	$[Zn(HEDTA)]^{-}$	21.45	[22]	21.45

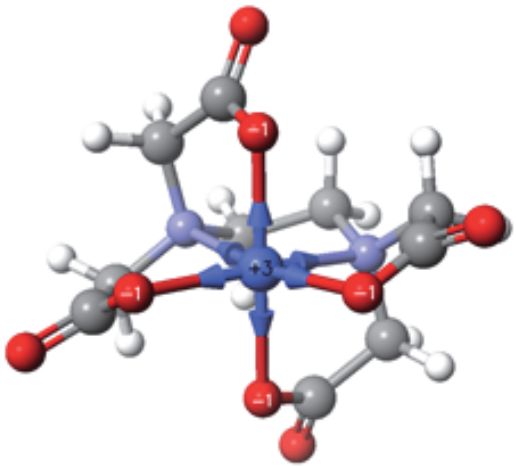
$EDTA^{4-}$ - jon etylenodiaminotetraoctowy (wersenowy, p.kompleksonu II)
Cit^{4-} - jon cytrynianowy , * - dane wyznaczone eksperymentalnie w ramach prac w projektach PBZ-MNiSW-3/3/2006 i ZAMAT, ** - dana przyjęta w oparciu o bazę danych zawartą w [26].

Uzyskane wyniki doświadczalne w badaniach trwałości elektrolitów wykazały, że w preparatyce trwałych kąpieli do osadzania stopów Sn-Zn-Bi nie wystarcza obecność jedynie cytrynianów, jako składnika kompleksującego, jak to było możliwe w przypadku kąpieli do

osadzania Sn-Zn. Zapewnienie trwałości wymaga wprowadzenia drugiego składnika kompleksującego, który umożliwiałby skompleksowanie Bi(III) do stabilniejszych form niż cytrynianowe, a zarazem nie prowadzącego do pojawiania się nieaktywnych kompleksów wysokoujemnych.



Rys. 2. *Dominujące formy, formy kompleksowe i osady w roztworze 0.02M $Bi(NO_3)_3$, 0.1M $SnSO_4$, 0.25 M $ZnSO_4$, 0.1M EDTA w zależności od całkowitego stężenia drugiego składnika kompleksującego (cytrynianu sodu) oraz pH. Żółte obszary oznaczają zakresy występowania osadów tlenku bizmutu(III), pomarańczowe obszary – roztwory z dominujący nieaktywnym elektrochemicznie kompleksem $[BiCit_2]^{5-}$, białe obszary – roztwory z aktywnymi elektrochemicznie formami/kompleksami.*



Rys. 3*. Model strukturalny kompleksu $EDTA^{4-}$ z jonem metalu Me^{3+} (kompleks $[MeEDTA]^-$) ilustrujący typową sześciowiążącą, oktaedryczną strukturę kompleksu chelatowego EDTA [27] (oznaczenia atomów: C – szare, O – czerwone, N – fioletowe, H – białe, Me –niebieski).*

Wartości stałych trwałości zebrane w tabeli 1 wskazują na możliwość zastosowania kąpieli zawierającej dwa składniki kompleksujące cytryniany i werseniany. W tym przypadku istniałaby możliwość preparatyki kąpieli do osadzania stopów Sn-Zn-Bi nawet w zakresie od pH 4.0 do 5.5, gdzie dominującym powinien być aktywny elektrochemicznie kompleks $Bi(EDTA)^-$ (rys. 2). Budowę typowego kompleksu wersenianowego przedstawiono na rys. 3. Podobnie jak cytryniany, werseniany tworzą kompleksy chelatowe (wielokleszczowe), w których ligand wiąże się z atomem centralnym z utworzeniem kilku wiązań. Wysoka trwałość kompleksów cytrynianowych oraz kompleksów wersenianowych z niektórymi metalami wynika z budowy kompleksu, którą ilustruje wzór strukturalny przedstawiony na rys. 3 dla kompleksów wersenianowych.

Do wyjaśnienia obserwowanych zjawisk w kąpielach cytrynianowo-wersenianowych zastosowano modele termodynamiczne roztworów wodnych analizując układ: Sn(II)-Zn(II)-Bi(III)-$EDTA^{4-}$-Cit^{4-}-SO_4^{2-}-H_2O. W analizie procesów utleniania i redukcji (diagramy E-pH) uwzględniono również formy dla Sn(IV) mogące pojawiać się w wyniku utlenienia Sn(II), jak również uwzględniono metale w stanie wolnym, które mogą pojawiać się w wyniku redukcji w procesach elektrodowych. Rys. 4. przedstawia diagramy dominujących form Bi(III) w układach dwukompleksowych cytrynian-wersenian, dla przykładowych warunków doświadczalnych. Obliczenia potwierdziły, że w roztworach bez EDTA oraz dla niewielkich stężeń EDTA pojawiać będą się osady tlenku lub wodorotlenków bizmutu(III) oraz trudno rozpuszczalnego kompleksu BiHCit (np. rozwór 17, tabela 3). Roztwory homogeniczne mogą pojawiać się dopiero przy bardzo wysokich zawartościach jonów cytrynianowych powyżej ok. 0.5 M. W tych warunkach dominującym kompleksem jest $[BiCit_2]^{5-}$. Jak wykazano we wstępnych badaniach kinetycznych [24,25] wysokoujemny kompleks cytrynianowy Bi(III) jest nieaktywny elektrochemicznie stąd proces redukcji bizmutu(III) w tych warunkach nie przebiega. Użycie drugiego składnika kompleksującego - EDTA, który tworzy bardzo silne kompleksy z bizmutem(III) umożliwia uzyskanie kąpieli zawierającej wersenianowy kompleks bizmutu(III) o niskim ładunku, bez obecności trudno rozpuszczalnych związków bizmutu. Ze względu na wysokie stałe trwałości kompleksów wersenianowych z Bi(III) kompleks $[Bi(EDTA)]^-$ staje się forma dominującą Bi(III) dla stężeń wersenianów równych lub większych od całkowitego stężenia Bi(III) w roztworze.

Tabela 3. *Składy elektrolitów używanych w badaniach trwałości kąpieli*

L.P	Cit*	EDTA*	$ZnSO_4$*	$SnSO_4$*	$Bi(NO_3)_3$*	H_2SO_4*	PEG 3000**	SDS**	pH	osad
1	30	0	0	0	0	0	0,5	0,05	4,5	-
2	30	0,04	0	0	0	0	0,5	0,05	4,5	-
3	30	0,04	0,24	0	0	0	0,5	0,05	4,5	-
4	30	0,04	0	0,06	0	0	0,5	0,05	4,5	-
5	30	0,04	0	0	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
6	30	0,04	0,24	0,06	0	0	0,5	0,05	4,5	-
7	30	0,04	0	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
8	30	0,04	0,24	0	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
9	30	0,04	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
10	0,25	0,10	0,16	0,08	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
11	0,25	0,10	0,20	0,05	0,01	0	0,5	0,05	4,5	-
12	0,25	0,02	0,20	0,05	0,01	0	0,5	0,05	4,5	-

13	0,3	0,04	0,20	0,08	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
14	0,3	0,04	0,24	0,06	**0,01**	0	0,5	0,05	4,5	-
15	0,3	0,04	0,24	0,06	**0,02**	0	0,5	0,05	4,5	-
16	0,3	0,04	0,24	0,06	**0,03**	0	0,5	0,05	4,5	-
17	0,3	**0,00**	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	szary
18	0,3	**0,02**	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
19	0,3	**0,06**	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
20	0,3	**0,08**	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
21	0,3	**0,10**	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
22	**0,2**	0,04	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
23	**0,4**	0,04	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
24	**0,5**	0,04	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
25	**0,6**	0,04	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
26	**0,7**	0,04	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	4,5	szary
27	0,3	0,04	0,24	**0,04**	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
28	0,3	0,04	0,24	**0,05**	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
29	0,3	0,04	0,24	**0,07**	0,02	0	0,5	0,05	4,5	-
30	0,3	0,04	0,24	**0,08**	0,02	0	0,5	0,05	4,5	szary
31	0,3	0,04	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	**3,0**	biały
32	0,3	0,04	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	**3,5**	-
33	0,3	0,04	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	**4,0**	-
34	0,3	0,04	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	**5,0**	szary
35	0,3	0,04	0,24	0,06	0,02	0	0,5	0,05	**5,5**	szary
36	0	0	0,16	0	0	2	0,5	0,05	0,02	biały
37	0	0	0	0,08	0	2	0,5	0,05	0,02	biały
38	0	0	0	0	0,02	2	0,5	0,05	0,02	biały
39	0	0	0,16	0,08	0	2	0,5	0,05	0,02	biały
40	0	0	0,16	0	0,02	2	0,5	0,05	0,02	biały
41	0	0	0	0,08	0,02	2	0,5	0,05	0,02	biały
42	0	0	0,16	0,08	0,02	2	0,5	0,05	0,02	biały

[(a)]cit – $C_6H_4O_7$, [(b)]PEG-3000 glikol polietylenowy o średniej masie cząsteczkowej 3000, [(c)]SDS – sól sodowa siarczanu dodecylu, * - [mol/dm^3], ** - [g/dm^3]

Analiza diagramów E-pH ujawnia również możliwość redukcji kompleksów $[Bi(EDTA)]^-$ do metalicznego bizmutu (rys.5, linia równowagi Bi/$[Bi(EDTA)]^-$) w reakcji z cytrynianowymi kompleksami cyny(II) (rys. 6). W procesie tym cytrynianowe kompleksy cyny(II) mogą utleniać się do tlenku cyny(IV) - SnO_2 przy braku ograniczeń kinetycznych (rys.6, linie równowagi: SnO_2/$[SnCit]^{2-}$):

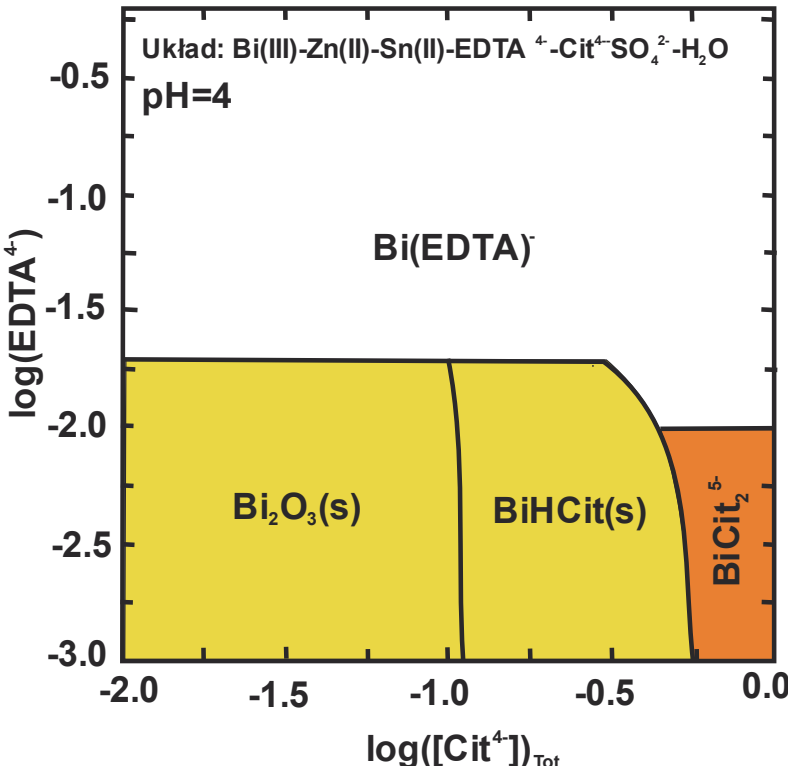
$$2[Bi(EDTA)]^- + \mathbf{3}[SnCit]^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Bi(0,s) + 3SnO_2(s) + 2H_2EDTA^{2-} + 3HCit^{3-} + 5H^+ \qquad \textbf{(R1)}$$

Badania doświadczalne wykazały, że reakcja pomiędzy kompleksami $[Bi(EDTA)]^-$ i $[SnCit]^{2-}$ jest silnie inhibitowana, co wiązać można z tymi samym rodzajami ładunków obu kompleksów (aniony) oraz ich chelatową budową. Zahamowanie procesu redukcji Bi(III) w kąpieli jest warunkiem pozwalającym na uzyskanie stabilnych kąpieli dwukompleksowych.

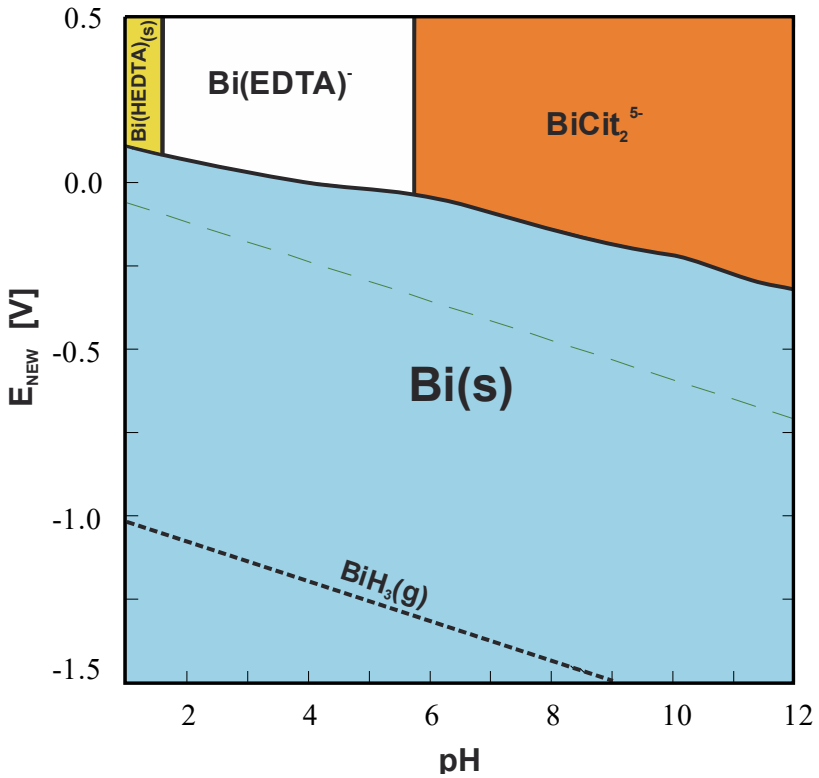
Wyniki doświadczalne potwierdziły bardzo wysoką stabilność tych kąpieli, aż do pH=4.5. W zakresie niższych pH oraz niższych stężeń składnika kompleksującego w roztworze obecne są również siarczanowe kompleksy (obojętne) stąd proces redukcji może przebiegać z ich udziałem z utworzeniem metalicznego osadu bizmutu (szary osad obecny w tych kapielach). Obniżanie pH prowadzi również do wzrostu stężenia kompleksu $[SnHCit]^-$ o niskim ujemnym ładunku, co zmniejsza energię aktywacji redukcji kompleksów Bi(III) przez Sn(II) według reakcji R2:

$$2[Bi(EDTA)]^- + \mathbf{3}[SnHCit]^- + 6H_2O \rightarrow 2Bi(0,s) + 3SnO_2(s) + 2H_2EDTA^{2-} + 3H_2Cit^{3-} + 5H^+ \qquad \mathbf{(R2)}$$

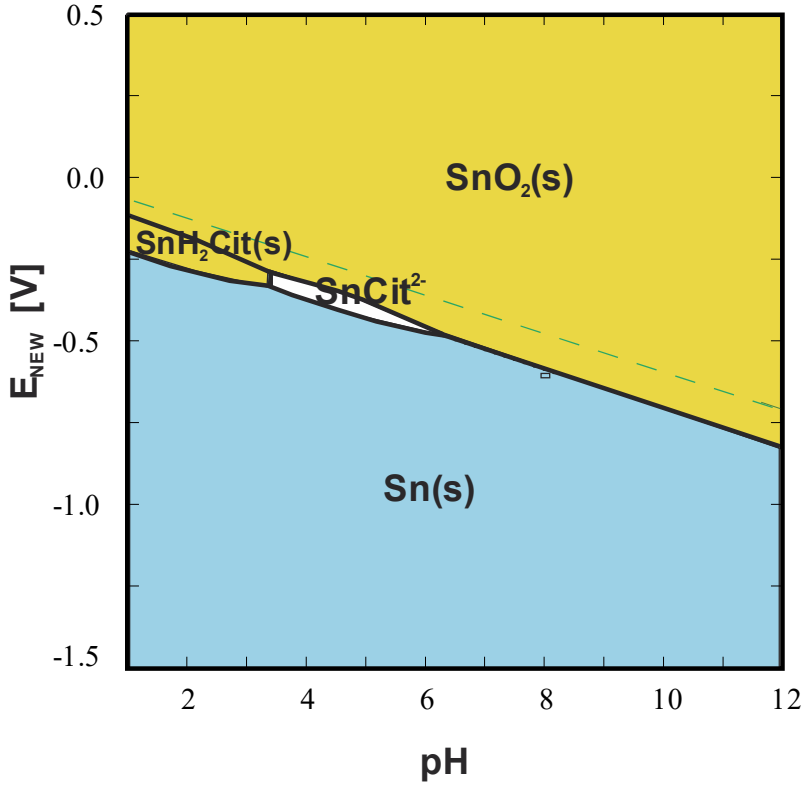
Dla pH niższych od 3.5 proces R2, jak również obecność siarczanowych kompleksów cyny(II) w znaczych stężeniach może być przyczyną nietrwałości kąpieli. Jak wykazały badania woltamperometryczne, również redukcja kompleksu $[Bi(EDTA)]^-$ na katodzie przebiega z dużym nadpotencjałem, co również wiązać można z jego chelatową budową (rys. 3) utrudniającą redukcję [24,25]. Efekt ten jest korzystny zarówno dla trwałości roztworów, jak również dla niezbędnego współosadzania składników stopu o wyższym potencjale redukcji (Bi^{3+}/Bi), ze składnikami o niższym potencjale redukcji (Sn^{2+}/Sn, Zn^{2+}/Zn). Na trwałość kąpieli w zakresie pH = 2,5 do 3,5 może wpływać również pojawienie się jako dominującego kompleksu $[ZnH_2Cit]^0$, oraz $[SnH_2Cit]^0$ (obecność białego osadu w kąpieli 31, tab. 3). Jak wspominano w części wstępnej, cytrynianowe kompleksy obojętne mają tendencje do tworzenia polimerów, które są trudno rozpuszczalne i pojawiają się w kąpieli stopniowo, w okresie kilku tygodni, w postaci osadu. Kwaśne i silnie kwaśne kąpieli siarczanowe bez dodatków kompleksujących wykazują również (36-42, tab.3) ograniczoną trwałość.



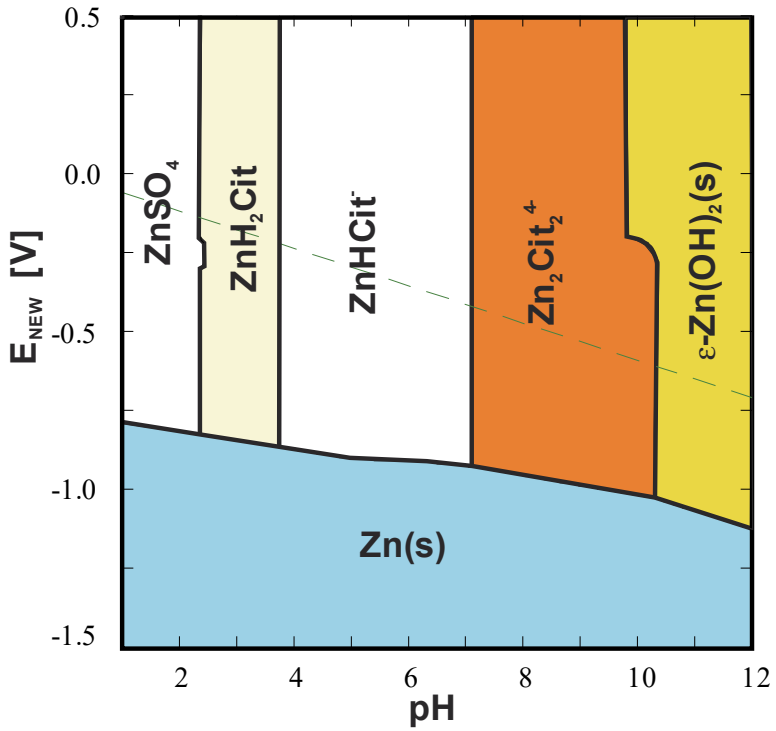
Rys.4. *Dominujące kompleksy Bi(III) w układzie dwukompleksowym cytrynian-wersenian (całkowite stężenia: [Sn(II)]=0.06 M, [Zn(II)]=0.24 M, [Bi(III)]=0.02 M, $[SO_4^{2-}]$=0.3 M, pH=4)*



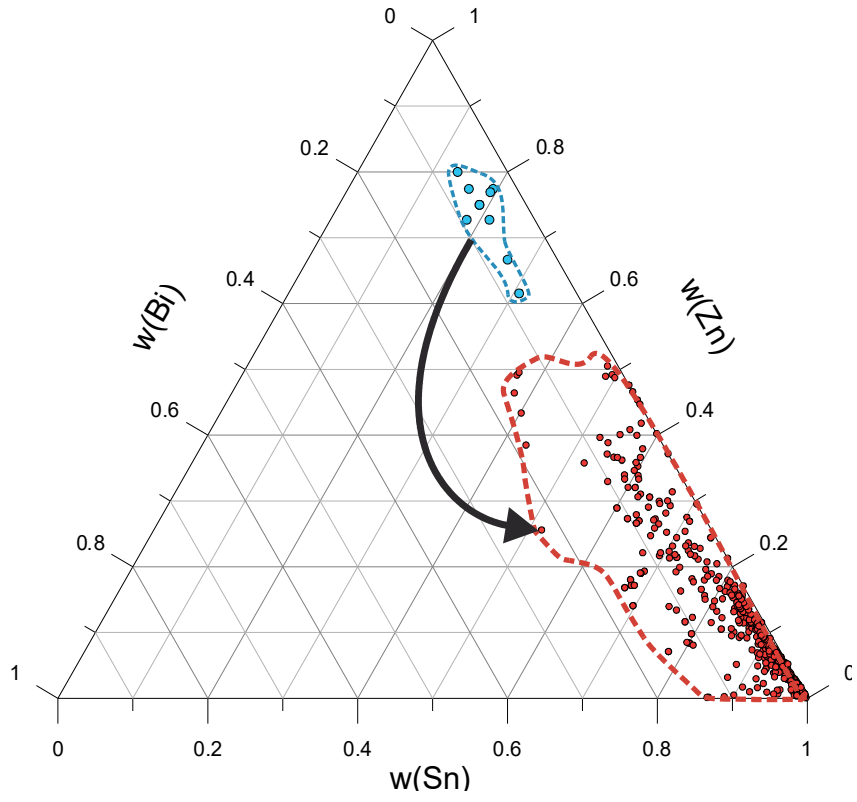
***Rys.** 5. Diagram E-pH dla form dominujących bizmutu w układzie Sn(0,II,IV)-Zn(0,II)-Bi(0,III)-EDTA^{4-}-Cit^{4-}-SO_4^{2-}-H_2O (całkowite stężenia: [Sn(II)]=0.06 M, [Zn(II)]=0.24 M, [Bi(III)]=0.02 M, [SO_4^{2-}]=0.3 M)*



***Rys. 6.** Diagram E-pH dla form dominujących cyny w układzie Sn(0,II,IV)-Zn(0,II)-Bi(0,III)-EDTA^{4-}-Cit^{4-}-SO_4^{2-}-H_2O (całkowite stężenia: [Sn(II)]=0.06 M, [Zn(II)]=0.24 M, [Bi(III)]=0.02 M, [SO_4^{2-}]=0.3 M)*



Rys. 7. *Diagram E-pH dla form dominujących cynku w układzie Sn(0,II,IV)-Zn(0,II)-Bi(0,III)-EDTA^{4-}-Cit^{4-}-SO_4^{2-}-H_2O (całkowite stężenia: [Sn(II)]=0.06 M, [Zn(II)]=0.24 M, [Bi(III)]=0.02 M, [SO_4^{2-}]=0.3 M)*



Rys. 8. *Zakres składów stopów elektrolitycznych SnZnBi uzyskanych w badaniach przy zastosowaniu zaprojektowanych kąpieli dwukompleksowych cytrynianowo-wersenianowych (w oparciu o wyniki dla ok. 500 otrzymanych próbek kąpieli – obszar zakreślony na czerwono). Ograniczony zakres składów trwałych kąpieli zakreślono na niebiesko [25].*

W kąpielach tych nie pojawia się szary osad bizmutu, co świadczy o inhibitowaniu procesu redukcji Bi(III), natomiast obserwowane jest stopniowe pojawianie się białych osadów tlenków i wodorotlenków Sn(IV) na skutek utleniania nieskompleksowanych form Sn(II) tlenem z powietrza rozpuszczonym w badanych kąpielach. Ze względu na znaczną agresywność kąpieli oraz konieczność ciągłego oczyszczania kąpieli z osadów nie kontynuowano badań nad tymi kąpielami. Wzrost stężenia wersenianów w kąpieli do 0.02 M pozwala praktycznie skompleksować całkowicie bizmut(III) w kąpielach o zawartości 0.02M Bi(III). Dalsze zwiększanie stężenia wersenianów nie wpływa na wzrost stężenia kompleksu $[BiEDTA]^-$, jak również innych kompleksów wersenianowych bizmutu(III), natomiast prowadzi do wzrostu stężenia cynkowego kompleksu wersenianowego $[ZnEDTA]^{2-}$ i obniżenia stężenia kompleksu $[ZnHCit]^-$.

Ze względu na duży nadpotencjał redukcji kompleksów wielokleszczowych typu $[ZnEDTA]^{2-}$, w procesie elektrolizy możemy spodziewać się zmniejszenia się szybkości redukcji cynku(II) podczas osadzania warstw stopu Sn-Zn-Bi. Potwierdziły to wyniki doświadczalne [24,25]. Zjawisko to pozwala wpływać na skład osadzanego stopu. Na rysunku 8 naniesiono składy kąpieli z zakresu trwałości kąpieli cytrynianowo-wersenianowych do osadzania stopów Sn-Zn-Bi w oparciu o ułamki masowe składników metalicznych (Zn(II), Sn(II), Bi(III)) użytych w stosowanych kąpielach (obszar ograniczony niebieską przerywaną linią) oraz odpowiedni obszar składów otrzymanych stopów na podstawie wyników analiz około 500 próbek ograniczony czerwoną przerywaną linią. Zaznaczony obszar ilustruje zakres możliwych do otrzymania z trwałych kąpieli cytrynianowo-wersenianowych składów stopów Sn-Zn-Bi. Obszar ten zawiera stopy z zakresu składów do ok. 50% cynku oraz 22% bizmutu, który obejmuje stopy lutownicze Sn-Zn-Bi o najniższych temperaturach topnienia.

WNIOSKI

Zastosowanie dwóch składników kompleksujących cytrynianów oraz wersenianów pozwoliło na otrzymanie trwałych i stabilnych kąpieli do osadzania warstw Sn-Zn-Bi w zakresie pH 3,5 do 4.5. Cytryniany tworzą trwałe i dobrze rozpuszczalne kompleksy z Sn(II) i Zn(II) natomiast werseniany z Bi(III). Możliwy proces redukcji kompleksów Bi(III) przez kompleksy Sn(II) jest inhibitowany przez specyficzną budowę kompleksu Bi(III) z EDTA, co zapewnia kinetyczną trwałość kąpieli.

LITERATURA

[1] P. Ozga, *Electrodeposition of Sn-Ag and Sn-Ag-Cu alloys from the thiourea solutions*, Archives of Metallurgy and Materials, 3 (2006) 413-421.

[2] M. Słupska, P.Ozga, *Electrodeposition of Sn-Zn-Cu alloys from citrate solutions*, Electrochimica Acta, 141 (2014) 149–160.

[3] H. Kazimierczak, P. Ozga, A. Jałowiec, R. Kowalik, *Tin–zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths*, Surface & Coatings Technology 240 (2014) 311–319.

[4] S. Vaynman, G. Ghosh, M.E. Fine, *Some fundamental issues in the use of Zn-containing lead-free solders for electronic packaging*, Materials Transactions, 45 (2004) 630-636.

[5] J. Villain, W. Jillck, E. Schmitt, T. Qasim, *Properties and reliability of SnZn-based lead-free solder alloys*, Proceedings of the 2004 International IEEE Conference on the Asian Green Electronics, AGEC (IEEE Cat. No. 04EX769), (2004) 38-41.

[6] E.W.Brooman, *Cadmium Substitutes. Corrosion Behaviour of Environmentally Acceptable Alternatives to Cadmium and Chromium Coatings: Cadmium. Part 1*, Metal Finishing, 4 (2000) 42-50.

[7] T. Siewert, S. Liu, D.R. Smith, J.C. Madeni, *Properties of Lead-Free Solders,* NIST, 2002.
[8] R.K. Shiue, L.W. Tsay, C.L. Lin, J.L. Ou, *The reliability study of selected Sn-Zn based lead-free solders on Au/Ni-P/Cu substrate*, Microelectronics Reliability, 43 (2003) 453-463.
[9] L.Zhang, S.Xue, L.Gao, Z.Sheng, H.Ye, Z.Xiao, F.Zeng, Y.Chen, S.Yu, *Development of Sn-Zn lead-free solders bearing alloying elements*, Journal of Materials Science - Material in Electronics (2010) 21, 1-15.
[10] Y.Fujiwara, T.Nagao, H.Enomoto, H.Hoshika, *Properties of electroplated Sn-Ag alloy films as Pb-free solderable coating obtained by composite plating*, Journal of Japan Institute of Electronics Packaging, 5 (2002) 366 – 371.
[11] Y. Fujiwara, H. Enomoto, T. Nagao, H. Hoshika, *Composite plating of Sn-Ag alloys for Pb-free soldering*, Surface and Coatings Technology, 169-170 (2003) 100-103.
[12] E.K. Choia, K.Y. Leeb, T.S. Oha, *Fabrication of multiwalled carbon nanotubes-reinforced Sn nanocomposites for lead-free solder by an electrodeposition process*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69 (2008) 1403–1406.
[13] A.K. Gain, Y.C. Chan, A. Sharif, N.B. Wong, W. K.C. Yung, *Interfacial microstructure and shear strength of Ag nano particle doped Sn–9Zn solder in ball grid array packages*, Microelectronics Reliability, 49 (2009) 746–753.
[14] C. Han, Q. Liu, D.G. Ivey, *Electrochemical composite deposition of Sn–Ag–Cu alloys*, Materials Science and Engineering, B 164 (2009) 172–179.
[15] X. Chen, A. Hu, M. Li, D. Mao, *Study on the properties of Sn–9Zn–xCr lead-free solder*, Journal of Alloys and Compounds, 460 (2008) 478–484.
[16] K. Hauffe, *Oxidation of Metals*, Plenum Press, New York, (1965).
[17] M.Słupska, *Elektrolityczne otrzymywanie warstw Sn-Zn-Cu z kąpieli cytrynianowych*, Rozprawa doktorska, ISBN 978-83-60768-36-5, Kraków 2017.
[18] M.Grobelny, N.Sobczak, *Effect of pH of sulfate solution on electrochemical behavior of Pb-Free solder candidates of SnZn and SnZnCu systems,* Journal of Materials Engineering and Performance, 5 (2012) 614-619.
[19] P.Ozga*, Rola kompleksowania w elektrolitycznym osadzaniu metali i stopów z roztworów cytrynianowych*, ISBN 83-921845-8-0, IMIM PAN, (2006) 1-148.
[20] Ozga P., *Modele termodynamiczne kąpieli kompleksowych do osadzania stopów cynku i cyny*, "Polska Metalurgia w latach 2006-2010", (2010) 138-147.
[21] D.R. Williams, *Chemical speciation applied to bio-inorganic chemistry*, Journal of inorganic biochemistry, 79 (2000) 275–283.
[22] A.E. Martell, R.M. Smith, *Critical stability constants*, Vol.1-6, 1974-1989, New York, Plenum Press.
[23] Open-File Report 91-183, *Baza danych WATEQ4F*, U.S. Geological Survey, 2001.
[24] P. Ozga, P. Zięba, P. Fima, J. Pstruś, Z. Świątek, J. Wojewoda-Budka, G. Garzeł, A. Wierzbicka-Miernik, H. Kazimierczak, M. Słupska, J. Bogucka, *Sprawozdanie z realizacji zadania Z-1*, IMIM PAN, Kraków, 2012.
[25] P.Ozga, P. Zięba, H. Kazimierczak, Z. Świątek, J. Pstruś, G. Garzeł, R. Chulist, A. Sypień, J. Wojewoda-Budka, P. Fima, A.Wierzbicka-Miernik, M. Słupska, A. Hara, W. Skuza, *Sprawozdanie z realizacji zadania Z-1*, IMIM PAN, Kraków, 2014.
[26] J. Inczedy, *Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej* (Wydanie polskie). PWN, Warszawa (1979) 44 – 300.
[27] Scigress, *Molecular modeling software* (Library). Ver. FJ2.4 2014, FQS Poland, Fujitsu Ltd.

ROZWÓJ SPEKTROSKOPOWYCH I DYFRAKCYJNYCH METOD ANALITYCZNYCH W SKANINGOWEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

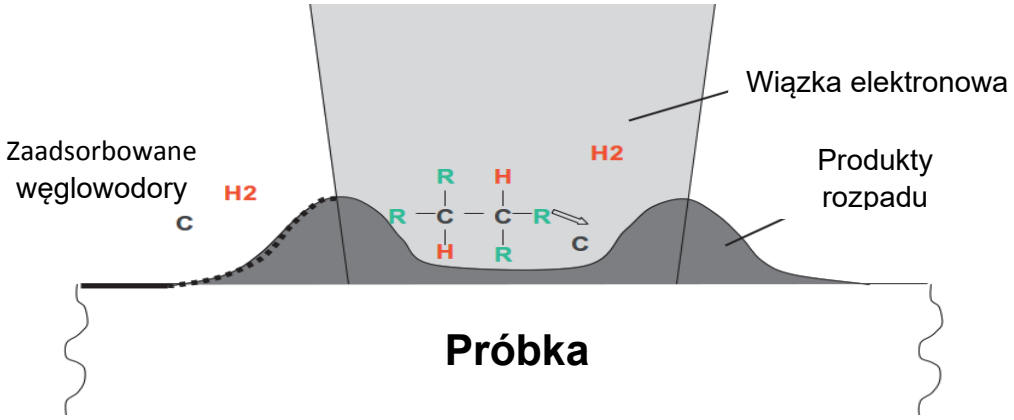
Marek Faryna

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Na przestrzeni ostatnich kilku lat Pracownia Skaningowej Mikroskopii Elektronowej, oprócz realizowania rutynowych badań mikroanalitycznych takich jak: skaningowa mikroskopia elektronowa w wysokiej i niskiej próżni *(SEM i E-SEM – Scanning Electron Microscopy i Environmental Scanning Electron Microscopy),* spektrometria energii i długości fali promieniowania rentgenowskiego *(EDS i WDS – Energy Dispersive Spectroscopy i Wavelength Dispersive Spectroscopy)* oraz mikroskopia orientacji oparta o dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych *(EBSD – Electron BackScatter Diffraction)*, rozwijała dwie metody analityczne, które w znaczący sposób poprawiają jakość prowadzonych badań. Te dwie procedury analityczne to:

1. redukcja kontaminacji podczas prowadzenia precyzyjnych analiz z wykorzystanie spektrometru dyspersji długości fali promieniowania rentgenowskiego *WDS*;
2. poprawa fizycznej przestrzennej zdolności rozdzielczej mikroskopii orientacji (*OIM – Orientation Imaging Microscopy)* przez zastosowanie transmisyjnej dyfrakcji Kikuchiego *(TKD – Transmission Kikuchi Diffraction)*.

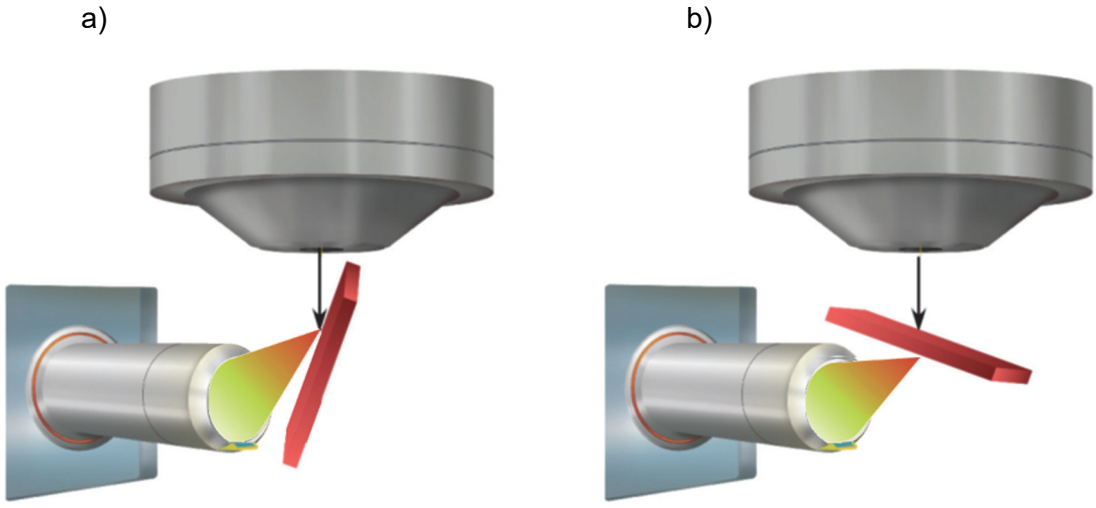
Ad. 1. Kontaminacja jest procesem osadzania atomów węgla na powierzchni analizowanej próbki wskutek oddziaływania wysokoenergetycznych elektronów wiązki elektronowej z molekułami węglowodorów znajdującymi się w objętości kolumny elektronooptycznej oraz w komorze próbek. Efektem tego oddziaływania jest pękanie wiązań chemicznych (cracking) w łańcuchach lotnych węglowodorów, a rezultatem - pojawianie się swobodnych atomów węgla w miejscu, w którym elektrony wiązki penetrują materiał. Cechą charakterystyczną osadzania się atomów węgla na powierzchni próbki jest kolisty kształt depozytu z wyraźnie podwyższoną zawartością atomów C na obwodzie okręgu. Średnica tego okręgu odwzorowuje średnicę wiązki elektronowej zogniskowanej na powierzchni próbki, a zatem związana jest ze zdolnością rozdzielczą mikroskopu elektronowego Na wielkość kontaminacji wpływa energia wiązki elektronowej, gęstość prądu, przewodnictwo termiczne próbki, dyfuzja powierzchniowa oraz wydajność emisji elektronów wtórnych. Kontaminacja węglem jest związana w zasadniczy sposób z wynikami analizy chemicznej z mikroobszarów, szczególnie w przypadku analizy tego pierwiastka w badanej próbce. Ze względu na fakt, że warstwa zakontaminowanego węgla generuje również promieniowanie C Kα pozbawione praktycznie absorpcji, która występuje zawsze w badanej próbce, zliczenia tych kwantów dają dodatkowy wkład do sumarycznego sygnału pochodzącego od promieniowania charakterystycznego linii Kα węgla fałszując końcowe wyniki zawartości tego pierwiastka [1, 2].



Rys 1. *Produkty kontaminacji na powierzchni próbki naświetlanej wiązką elektronową*

Ad. 2. Metoda analityczna zwana transmisyjną dyfrakcją elektronów wstecznie rozproszonych *(t-EBSD – transmisssion Electron Backscatter Diffraction)* lub transmisyjną dyfrakcją Kikuchiego *TKD* jest rozwinięciem konwencjonalnej techniki dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych *EBSD*. Technika ta znacząco poprawia fizyczną przestrzenną zdolność rozdzielczą ze względu na ograniczona objętość oddziaływania wiązki elektronowej z cienką folią w trybie transmisyjnym w porównaniu z objętością oddziaływania wiązki elektronowej z próbką masywną w trybie *SEM* [3].

Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych w *SEM* polega na prześwietleniu cienkiej folii wiązką elektronów o maksymalnej energii dostępnej w skaningowym mikroskopie elektronowym, tj. 30 keV. W klasycznej technice *EBSD* próbka jest nachylona względem kierunku padania wiązki elektronowej o kąt 70°. Natomiast w przypadku techniki *t-EBSD*, próbka jest odchylona o kąt 20° w stosunku do kierunku padania wiązki elektronowej (czyli o 90° w stosunku do klasycznego położenia próbki podczas pomiarów *EBSD*). Schemat ułożenia próbki w komorze *SEM* podczas prowadzenia takich eksperymentów, tj. *EBSD* i *t-EBSD* przedstawia Rys. 2.



Rys 2*. a) schemat prowadzenia klasycznego eksperymentu EBSD w SEM;*
b) schemat prowadzenia eksperymentu t-EBSD w SEM

Zauważyć należy, iż orientacja mierzona za pomocą techniki *t-EBSD* charakteryzuje się odwrotną symetrią w stosunku do pomiarów *EBSD*. Nie stanowi to problemu podczas analizy tekstury, ale w przypadku, gdy orientacja jest skorelowana z kształtem krystalitu, należy dokonać korekty poprzez obrót o 180° wokół kierunków *RD (RD – Rolling Direction)* i i *(TD – Transverse Direction)*.

MATERIAŁ DO BADAŃ

Materiałem do badań redukcji kontaminacji była próbka żelaza α dostarczona przez firmę Alfa Aesar – A Johnson Methley Company. Próbka została wypolerowana mechaniczne celem uzyskania zgładu metalograficznego minimalizującego zjawisko absorbcji i wtórnej fluorescencji promieniowania rentgenowskiego z elementów mikrostruktury o zróżnicowanej topografii powierzchni. Skład chemiczny próbki został przedstawiony w Tabeli 1.

Tabela 1

Pierwiastki	Zawartość w % wag.
C	0.0006
P	0.0004
Cu	0.0010
Si	0.0011
S	0.0027
N	0.0008
Mn	0.0007
Ni	0.0021
Fe	reszta

Materiałami do badań nad poprawą fizycznej, przestrzennej zdolności rozdzielczej mikroskopii orientacji były:

- próbka stopu żelaza z węglem o składzie eutektycznym tj. 4.3% wag. C. Zbadany za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej XRD skład fazowy otrzymanego materiału zawierał czyste żelazo Fe α (na podstawie bazy PDF4+2013 04-003-3884) o parametrze sieci: 2.86684 Å oraz fazę węglikową Fe_3C (o udziale masowym ca 45%) zidentyfikowaną jako węglik żelaza o symetrii ortorombowej (na podstawie bazy PDF4+2013 04-014-3174) o następujących parametrach sieci: a = 5.10096Å, b = 6.77706Å, c = 4.51933Å. Analizowana próbka była więc klasyczną eutektyką cementytową. Próbkę wycięto z pręta, a następnie polerowano elektrochemiczne, zaś końcowe polerowanie przeprowadzono za pomocą polerki jonowej GATAN DualBeam.
- stop aluminium 6013 o składzie przedstawionym w Tabeli 2. Materiał wybrany do badań to przedstawiciel stopu z serii 6000 Al z dodatkową zawartością Cu, posiadający wysokie właściwości wytrzymałościowe a także dobre właściwości antykorozyjne.

***Tabela 2.** Skład chemiczny stopu AA6013 wg normy PN-EN 573-3:2005*

Skład chemiczny AA6013 [% wag.]								
Mg	Si	Cu	Mn	Cr	Fe	Ti	Zn	Al
0,8-1,2	0,6-1,0	0,6-1,1	0,2-0,8	0,1	0,5	0,1	0,25	reszta

Badania przeprowadzono na stopie Al 6013 poddanemu odkształceniu plastycznemu przez walcowanie do 90 % zgniotu. Stop przed odkształceniem był poddany procesowi starzenia przez 5 dni w temperaturze 165°C. AA 6013 charakteryzuje bimodalny rozkład wydzieleń: duże (>> 1 μm) wydzielenia Si i wydzielenia fazy α (Al, Mn Fe i Si) oraz mniejsze (< 1 μm) wydzielenia dyspersoidalnej fazy α (Al, Mn Fe i Si) oraz umacniających faz β (β” - Mg_5Si_6, β’ - Mg_9Si_5) i Q (Q’ - $Al_{38}Mg_{8,6}Si_7Cu_1$). Wydzielania tych faz odgrywają ważną rolę w procesie odkształcenia i rekrystalizacji. Wokół dużych wydzieleń powstają strefy zlokalizowanego odkształcenia. Strefy są miejscem zarodkowania w czasie wyżarzania rekrystalizującego. Proces ten nazywany jest procesem zarodkowania stymulowanego wydzieleniami. Badanie tych obszarów metodami *EBSD* jest utrudnione ze względu na duże odkształcenie i małe rozmiary ziarna w obrębie wydzieleń (< 100 nm). Pewnych informacji o tych obszarach dostarczyły pomiary prowadzone w transmisyjnym mikroskopie elektronowym *TEM (TEM – Transmission Electron Microscopy)*, jednak ze względu na małą statystykę prowadzonych pomiarów i długi czas ich akwizycji zastosowano metodę *TKD* niezastąpioną w przypadku materiałów silnie odkształconych ze względu na wysoką zdolność rozdzielczą lepszą niż przy konwencjonalnych pomiarach metodą *EBSD,* dla której duża gęstość dyslokacji i odkształcenie sieci powoduje, że otrzymywane obrazy dyfrakcyjne są gorszej jakości, a pasma Kikuchiego są rozmyte, co utrudnia poprawne indeksowanie dyfrakcji.

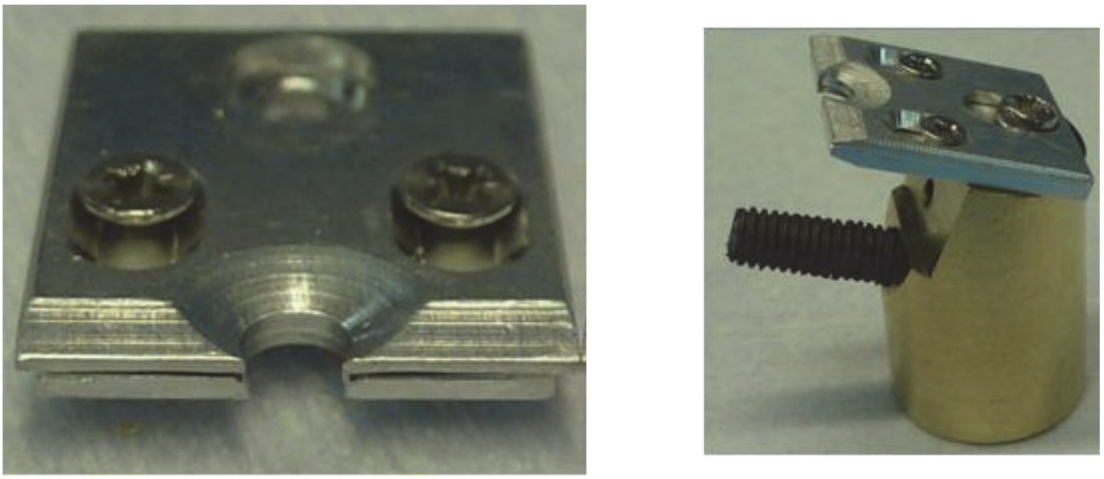
EKSPERYMENT

Ad 1. Eksperyment polegał na zliczaniu kwantów promieniowania charakterystycznego dla linii C Kα i Fe Kα emitowanych ze spektralnie czystych wzorców węgla i żelaza oraz z próbki żelaza α za pomocą spektrometru dyspersji długości fali promieniowania rentgenowskiego *WDS* firmy EDAX będącego na wyposażeniu skaningowego mikroskopu elektronowego FEI QUANTA 3D FEG SEM. Spektrometr ten o nazwie LambdaSpec WDS TEXS wykorzystuje równoległą wiązkę promieniowania rentgenowskiego padającą na płaską powierzchnię monochromatora. Do analizy charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego z próbki stali ferrytycznej użyto dwóch monochromatorów (dyfraktorów), tj. dla linii Fe Kα – dyfraktora LiF200 o zakresie energetycznym 3500 – 18000 eV oraz dla linii C Kα – dyfraktora CrSi o zakresie energetycznym 200 – 420 eV. Dla linii Fe Kα skanowano zakres energetyczny : 6322 – 6474 eV, zaś dla linii C: 222-332 eV.

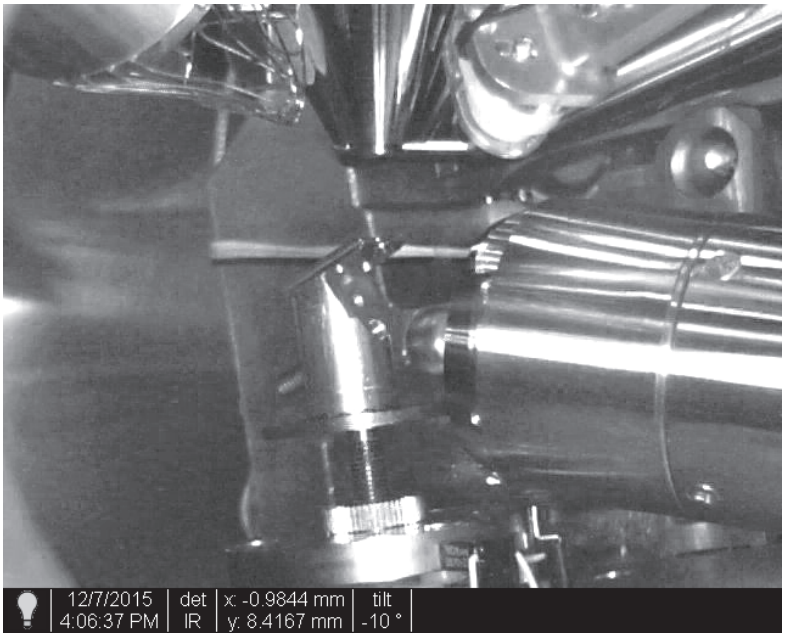
Nowością w przeprowadzonych badaniach było komplementarne zastosowanie dwóch procedur do redukcji kontaminacji węglem, a mianowicie: urządzenia do dekontaminacji CryoCleaner i urządzenia plazmowego Manual Plasma Cleaner. Pierwsze z tych urządzeń redukuje poziom kontaminacji komory mikroskopu metodą kriogeniczną. Jest ono przeznaczone do pracy w trybie wysokiej próżni poprawiając jej poziom w okolicy próbki i minimalizując kontaminację typową dla mikroskopów *SEM* poprzez efekt kriopompowania. Natomiast drugie urządzenie, tj. Manual Plasma Cleaner, umożliwiające usunięcie efektów kontaminacji w komorze mikroskopu, jest szczególnie przydatne do pracy przy niskich napięciach przyspieszających wiązkę elektronową. Pozwala ono na usuwanie cienkiej,

organicznej warstwy z powierzchni próbek w celu poprawy rozdzielczości uzyskanego obrazu mikrostruktury poprzez generowaniu reaktywnych form tlenu powstających wskutek interakcji plazmy z próbką. Reaktywne formy tlenu łącząc się z zanieczyszczeniami w komorze mikroskopu tworzą związki typu CO, CO_2, H_2O itp., które następnie zostają wypompowywane przez system próżniowy mikroskopu.

Ad. 2. Eksperyment polegał na naświetlaniu cienkiej folii wysokoenergetyczną wiązką elektronową o energii 30 keV. Próbka została umieszczona na stoliku zaprojektowanym przez firmę Oxford Instruments (Rys.3). Stolik ten został pochylony w stosunku do kierunku badania wiązki elektronowej o kąt -20^o. Obraz konfiguracji stolika w komorze mikroskopu SEM przedstawia Rys. 4.



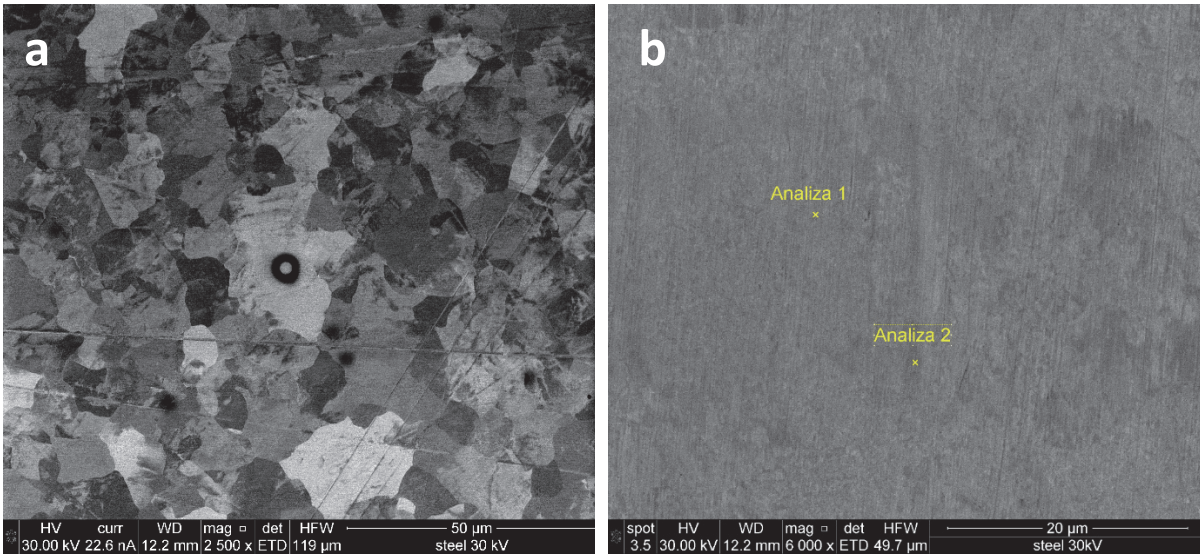
Rys. 3. *Stolik firmy Oxford Instruments przeznaczony do badań techniką TKD*



Rys. 4. *Obraz wnętrza komory mikroskopu Quanta 3D FEGSEM zarejestrowany za pomocą kamery na podczerwień*

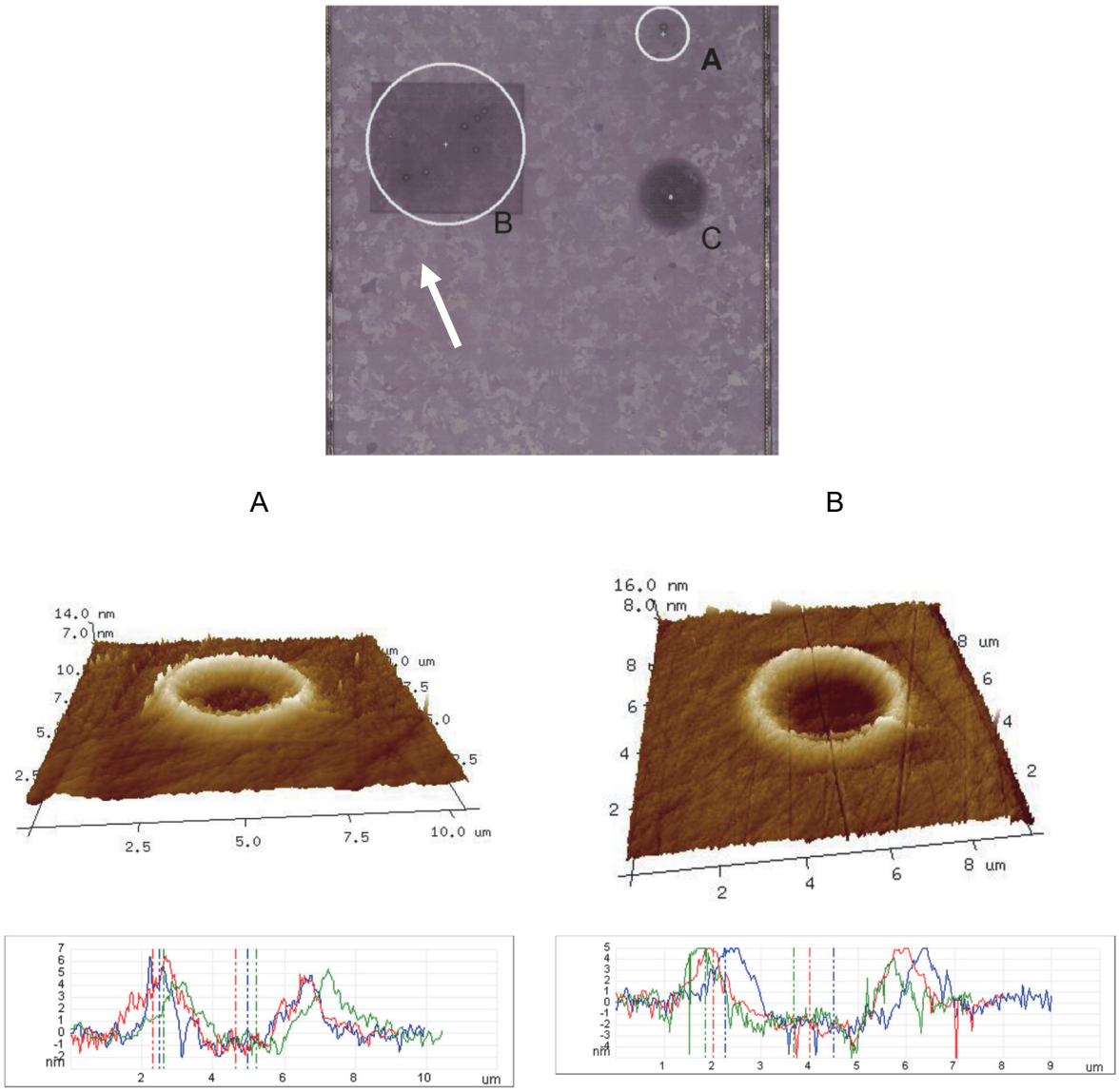
REZULTATY BADAŃ

Ad. 1. Rys. 5a przedstawia mikrostrukturę stali ferrytycznej po czyszczeniu plazmą. Widać na nim wyraźnie efekty zjawiska „channelingu" czyli zmiennej intensywności emisji elektronów wstecznie rozproszonych w zależności od orientacji płaszczyzn krystalograficznych w stosunku do kierunku padania wiązki elektronowej. W centralnej części mikrofotografii widoczny jest charakterystyczny kolisty depozyt węgla z wyraźnie podwyższoną zawartością atomów tego pierwiastka na obwodzie depozytu. Wewnętrzna średnica tego depozytu odwzorowuje średnicę wiązki elektronowej zogniskowanej na powierzchni stali i jest immanentnie związana z zdolnością rozdzielczą mikroskopu elektronowego.



***Rys. 5a.** Mikrostruktura stali ferrytycznej z widocznym efektem „channelingu". W jasnym krystalicie widoczny jest kolisty depozyt węgla; wewnętrzny obszar depozytu (bez osadzonego węgla) odwzorowuje średnicę wiązki elektronowej. Dla porównania działania urządzenia Manual Plasma Cleaner przedstawiono mikrostrukturę stali ferrytycznej przed czyszczeniem plazmą (Rys. 5b). Energia wiązki elektronowej 30 kV, prąd wiązki 22 nA*

Celem zobrazowania kształtu depozytu węglowego zakontaminowanego na powierzchni próbki zastosowano mikroskopię sił atomowych *(AFM – Atomic Force Microscopy)*. Na Rys. 6 przestawiono struktury depozytów węglowych utworzonych na powierzchni stali w miejscach A i B. Utworzone struktury mają kształt zbliżony do stożków wulkanicznych, wznoszą się maksymalnie 5 do 7 nm powyżej poziomu powierzchni, a w środku opadają do 3 nm poniżej poziomu powierzchni. Maksymalna zewnętrzna średnica wynosi ok. 5-6 nm, średnica stożka (w najwyższym miejscu) wynosi ok. 4-4,5 nm oraz środkowa średnica to 2.2-2.5 nm w środku, co odpowiada średnicy zogniskowanej wiązki elektronowej. Mikroskopia ramanowska wykazała w utworzonych strukturach obecność pasm D i G węgla (węgiel amorficzny lub nanografit).



Rys. 6. *Obraz mikrostruktury stali ferrytycznej z zaznaczonymi punktami analiz. Poniżej obrazy AFM z punktu A i B oraz odpowiadające im profile*

Wszystkie zamieszczone poniżej wyniki zostały przeprowadzone na próbkach poddanych wstępnie procedurze dekontaminacyjnej przy użyciu urządzenia Manual Plasma Cleaner. Wielkościami które ulegały zmianie były: energia wiązki elektronowej, czas wymrażania oraz czas pompowania. W Tabeli 3 przedstawiono zmiany zawartości węgla w zależności od warunków prowadzenia eksperymentów. Do obliczeń ilościowych stosowano wyłącznie procedurę korekcyjną PHIZAF.

Tabela 3

Czas działania wymrażarki z ciekłym azotem	Zawartość C % wag. 15 kV	Zawartość C % wag. 20 kV
Bez wymrażania	1.07	0,52
1 min	1,59	1,26
30 min	0.8	0,33
6 godzin	0.75	0,38

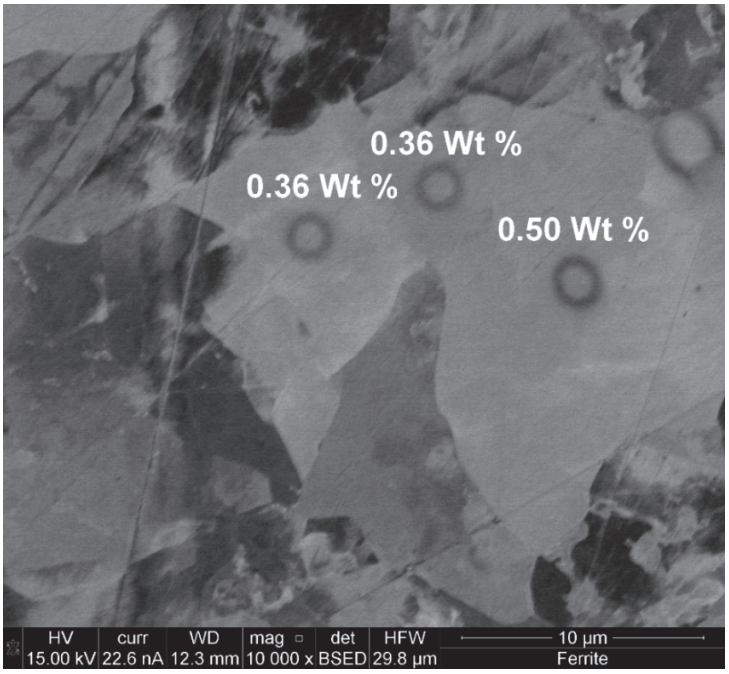
Innym aspektem analizy był czas pompowania komory mikroskopu. W Tabeli 4 przedstawiono wyniki analizy zawartości węgla przy energii wiązki elektronowej 15 kV po czasie pompowania 18 h.

Tabela 4

Miejsce analizy	**Zawartość C % wag. 15 kV 18 h pompowania w zależności od miejsca analizy**
1	0,93
2	0,44
3	0,36
4	0.32

Z analizy zawartości węgla na powierzchni widać wyraźnie, że występują stosunkowo duże fluktuacje zawartości tego pierwiastka w zależności od miejsca oddziaływania wiązki elektronowej.

Zjawisko fluktuacji zawartości węgla dla energii wiązki 15 keV widać wyraźnie na Rys. 7, na którym przedstawiono zmiany zawartości tego pierwiastka na powierzchni pojedynczego krystalitu (od 0,36% wag. do 0.50 % wag).



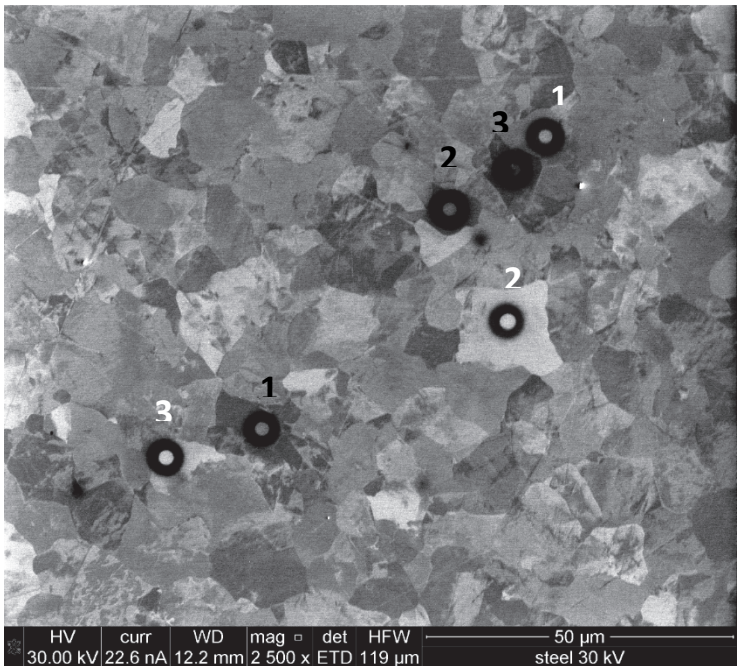
***Rys. 7.** Zmiany zawartości węgla zaobserwowane na powierzchni pojedynczego krystalitu*

Podobne eksperymenty przeprowadzono dla dwóch skrajnych sytuacji, a mianowicie dla ziarna jasnego (tj. w sytuacji kiedy płaszczyzny krystalograficzne są usytuowane pod dużym kątem do kierunku badania wiązki elektronowej) oraz ziarna ciemnego (tj. w sytuacji kiedy

płaszczyzny krystalograficzne są usytuowane równolegle do kierunku padania wiązki elektronowej). Tym razem zastosowano energię wiązki elektronowej 30 keV a do analizy wybrano po 3 krystality jasne i ciemne. Wyniki przedstawiono w Tabeli 5, zaś punkty z których prowadzono analizy węgla przedstawiono na Rys. 8.

Tabela 5

Krystalit	Zawartość C % wag. w jasnym krystalicie	Zawartość C % wag. w ciemnym krystalicie
1	0.11	0,15
2	0,07	0,06
3	0,14	0,11

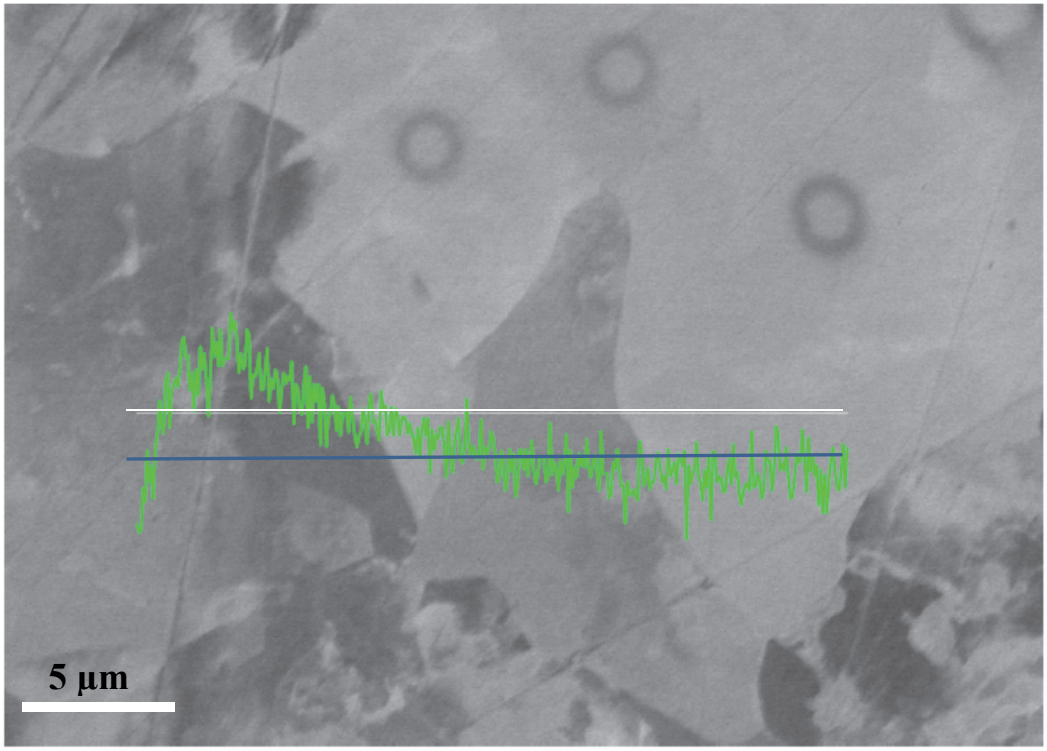


***Rys. 8**. Punkty analiz zawartości węgla w jasnych i ciemnych krystalitach.*

Z Tabeli 5 wynika, że zastosowanie napięcia przyspieszającego elektrony 30 kV skutecznie obniża zawartość kontaminowanego węgla. W takie sytuacji fluktuacje zawartości węgla pomiędzy poszczególnym krystalitami stają się pomijalnie małe. Szczególnie niską zawartość węgla otrzymano dla punktów 2 (jasny i ciemny krystalit). Z ich analizy wynika, że nie istnieje związek pomiędzy ułożeniem płaszczyzn krystalicznych a kierunkiem oddziaływania wiązki elektronowej.

Interesujące zjawisko przedstawiono na Rys. 9. Początkowo wiązka oddziałuje z miejscem na próbce bez depozytu węglowego, stąd też najniższa zawartość węgla. Następnie wokół wiązki elektronowej tworzy się depozyt węglowy odwzorowujący jej kształt. Przesuwając wiązkę w prawo natrafiamy na brzeg krateru pochodzącego od pierwszego punktu oddziaływania wiązki. Jednocześnie tworzy się kolejny krater od drugiego miejsca oddziaływania wiązki. Te dwa depozyty węglowe (prawy brzeg krateru pierwszego punktu i lewy brzeg krateru drugiego punktu) sumują się, co skutkuje znacznie podwyższoną zawartością węgla. Wiązka elektronowa skanując wzdłuż linii w prawo generuje osadzanie się

węgla przed nią, natomiast za nią zawartość węgla ulega obniżeniu ze względu na proces rozpadu węglowodorów spowodowany przez wysokoenergetyczne elektrony.



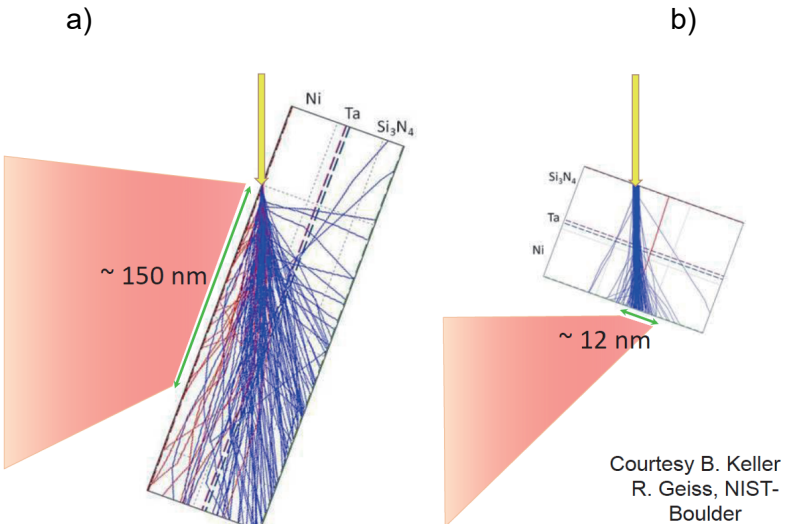
***Rys. 9.** Zmiana natężenia promieniowania linii C Ka wzdłuż linii przesuwu wiązki elektronowej. Linia biała reprezentuje linię przesuwu wiązki elektronowej, linia niebieska – średnią zawartość zakontaminowanego węgla*

Ad. 2. Cechą wyróżniająca technikę *TKD* od techniki *EBSD* jest znaczna poprawa fizycznej przestrzennej zdolności rozdzielczej. Schemat przestawiający ideę takiej poprawy przedstawia Rys. 10, na którym przedstawiono symulacje Monte Carlo trajektorii elektronów w cienkiej folii materiału wielowarstwowego Ni/Ta/Si_3N_4 poddanego działaniu wiązki elektronowej zarówno pod kątem 70° jak i -20°. Poprawa fizycznej przestrzennej zdolności rozdzielczej jest w zakresie jednego rzędu (zamiast 150 nm otrzymujemy fizyczną przestrzenną zdolność rozdzielcza 12 nm) [4].

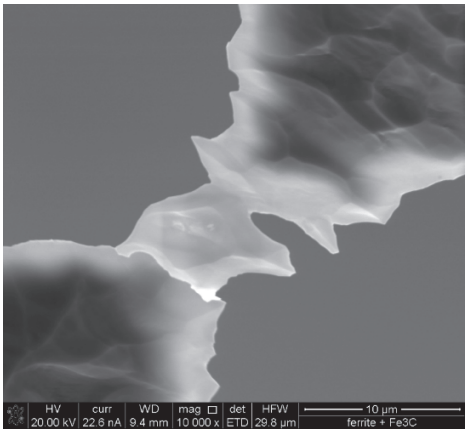
Pierwszym krokiem do przeprowadzenia badań *TKD* jest wybór miejsca analizy. Zaznaczyć należy, że klasyczne obrazy elektronów wtórnych *(SE – Secondary Electrons)* czy elektronów wstecznie rozproszonych *(BSE – BackScatter Electrons)* rejestrowane w *trybie t-EBSD* nie są niestety przydatne do określenia odpowiedniego miejsca analizy, gdyż rejestrowany sygnał nie jest związany z grubością folii. Przykład takiej sytuacji przedstawia Rys. 11 na którym przedstawiono mikrostrukturę cienkiej folii zarejestrowaną za pomocą elektronów wtórnych *SE*. Na mikrofotografii widać wyraźnie zmiany topografii powierzchni, natomiast nie można zidentyfikować obszarów transparentnych dla elektronów wiązki.

Jedynym sensownym rozwiązaniem jest zatem zastosowanie detektora umożliwiającego akwizycję tzw. elektronów rozproszonych elastycznie do przodu - tzw. elektrony *FSE (FSE -*

Forward Scattered Electrons), które nie uległy dyfrakcji na płaszczyznach krystalograficznych. Detektor ten zwany *FSD (FSD - Forward Scattered Detector*) zainstalowany jest na obudowie kamery rejestrującej dyfrakcje *TKD*.



Rys. 10. *TKD versus EBSD. Symulacja Monte Carlo, energia wiązki elektronowej 28 keV folia wielowarstwowa Ni/Ta/Si_3N_4 [4]*



Rys. 11. *Topografia mikrostruktury cienkiej folii po ścienianiu jonowym (detektor SE)*

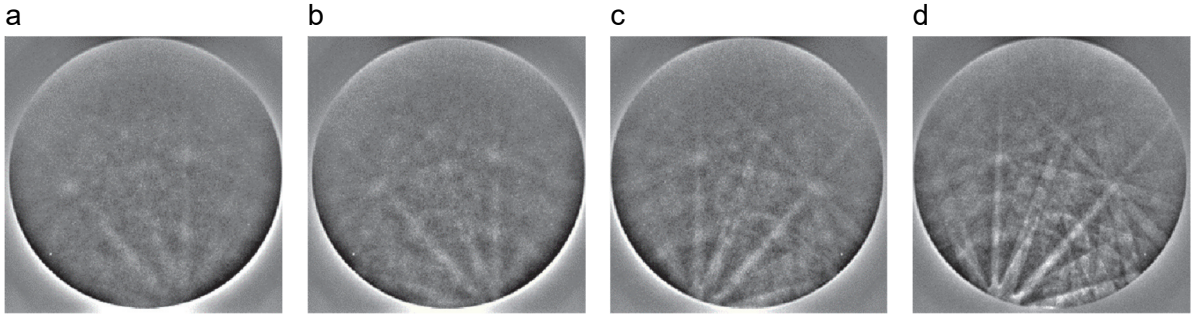
Przykład mikrostruktury eutektyki Fe-Fe_3C zarejestrowanej za pomocą elektronów *FSE* przedstawia mikrofotografia na Rys. 12. Widać na niej wyraźnie strukturę eutektyczną, składającą się z ciemnych płytek żelaza alfa (liczba atomowa Z = 26) oraz jasnych płytek węglika żelaza (średnia liczba atomowa Z = 21. Drobnokrystaliczna eutektyka cementytowa jest otoczona przez się grube płytki cementytu. Należy w tym miejscu zaznaczyć, iż obraz uzyskany przez detektor *FSD* jest negatywem obrazu *BSE* na zarejestrowanym za pomocą detektora *SSD (SSD – Solid State Detector)*. W tym pierwszym przypadku przekrój czynny na rozpraszanie sprężyste w fazie węglikowej jest niższy w porównaniu do żelaza alfa ze względu na dłuższą średnią drogę swobodna elektronów. A zatem w trybie transmisyjnym elektrony wiązki będą zmieniały swoje trajektorie w węgliku rzadziej niż w przypadku Fe α. Skutkuje to tym, iż faza węglikowa będzie generowała silniejszy sygnał w stosunku do fazy metalicznej rejestrowany na detektorze *FSD*. Jest to obraz analogiczny do obrazów *DF-STEM* (*DF-STEM*

Dark Field – Scanning Transmission Microscopy). Należy przy tym zaznaczyć, iż sytuacja ta dotyczy obszarów, gdzie analizowana folia jest płasko-równoległa. W sytuacji, gdy mamy do czynienia ze zmieniającą się grubością folii, na efekt zmiennego przekroju czynnego na rozpraszanie sprężyste nakłada się efekt związany z silniejszą lub słabszą absorpcja wynikającą ze zmiennej grubości folii.



Rys. 12. *Mikrostruktura stopu Fe-C zawierająca duże płytki węglika Fe_3C oraz mieszaninę faz Fe α-cementyt (detektor FSD)*

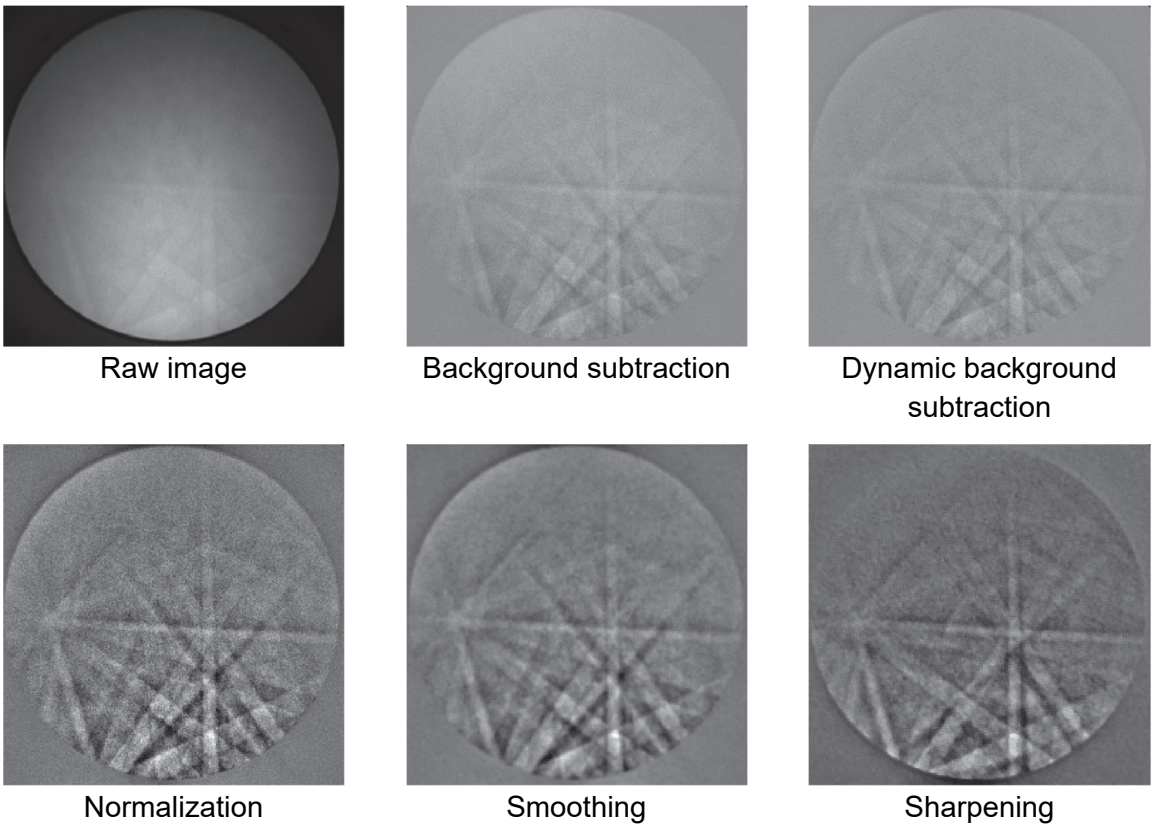
Kluczową kwestią w analizie *TKD* jest grubość próbki. Dla próbek bardzo cienkich i obszarów blisko krawędzi folii jakość zarejestrowanej dyfrakcji *EBSD* jest stosunkowo zła. Zmiana jakości sygnału dyfrakcyjnego wraz ze zmianą grubości cienkiej folii przedstawia sekwencja obrazów na Rys. 13. Widać na nim zwiększoną gęstość elektronów rozpraszanych niekoherentnie, wpływającą na zaszumienie dyfrakcji i rozmycie pasm Kikuchiego przy brzegu folii. Jakość dyfrakcji poprawia się wraz z grubością folii osiągając optimum dla grubości ca. 1000Å. Jednakże przy dalszej rosnącej grubości folii jakość dyfrakcji znowu ulega pogorszeniu, a dodatkowo pojawiają się efekty związane z nakładaniem się dyfrakcji pochodzących od kilku krystalitów leżących jeden nad drugim na przekroju poprzecznym folii [5].



Rys. 13*. Dyfrakcje zarejestrowane z różnych grubości cienkiej folii.*
(Rys. 13a - krawędź folii, Rys. 13d - optymalna grubość folii, widoczna zmiana orientacji)

Oprócz szeregu parametrów takich jak *WD (WD – Working Distance)* czy kąt pochylenia próbki względem kierunku padania wiązki elektronowej, to właśnie grubość folii wpływa

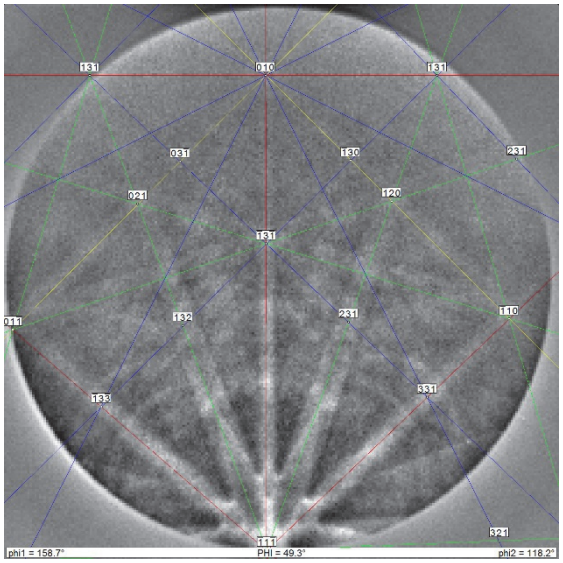
zasadniczo na intensywność rejestrowanego sygnału dyfrakcyjnego [6]. Należy zatem tak dopasować procedury związane z odejmowaniem tła, aby można było rejestrować dyfrakcje ze stosunkowo dużej powierzchni cienkiej folii pomimo jej zmieniającej się grubości. Autor sugeruje następującą sekwencję obróbki obrazu przedstawioną na Rys 14: Background Subtraction, Dynamic Background Subtraction, Normalized Intensity Histogram, Smoothing, Sharpening.



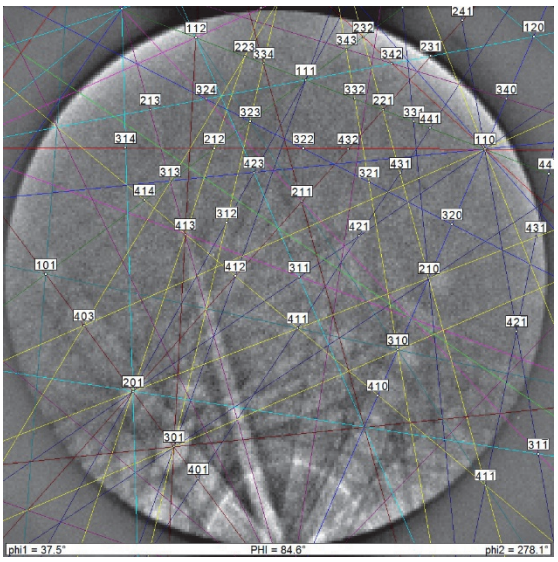
Rys. 14. *Sekwencja obróbki obrazu zastosowana do rejestracji dyfrakcji elektronów rozproszonych do przodu z obszarów o różnej grubości folii*

Jak już wspominano, w cienkiej folii znajdowały się tylko dwie fazy: Fe α oraz cementyt. Prawidłowość rozwiązania dyfrakcji i ich przypisanie odpowiednim fazom przedstawiają Rys. 15a i 15b.

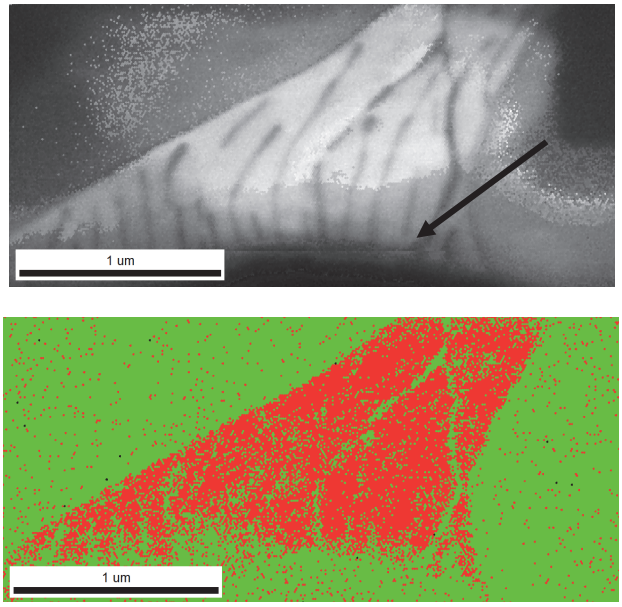
Przykład mapy fazowej zarejestrowanej z obszaru transparentnego dla elektronów przedstawia Rys. 16. Kolorem czerwonym zaznaczono na nim rozmieszczenie fazy Fe α, natomiast kolorem żółtym – ortorombowej fazy Fe_3C. Dodatkowo na Rys. 16 przestawiono mapę parametru jakości dyfrakcji *IQ (IQ – Image Quality)*. Widać na niej wyraźnie, że obszary zajmowane przez cementyt mają niższą wartość parametru *IQ*. Obraz ten jest odwrotnością obrazu *FSE*. Nie należy jednak porównywać tych dwóch obrazów ze względu na fakt, iż ich geneza jest zasadniczo różna. Obrazy *FSE* bazują na zmiennym przekroju czynnym na rozpraszanie sprężyste elektronów, zaś obrazy *IQ* bazują na jakości dyfrakcji czyli parametrze opartym na pomiarze intensywności pikseli w każdym punkcie zarejestrowanego obrazu dyfrakcyjnego [7].



***Rys. 15a.** FSD z fazy Fe α*



***Rys. 15b.** FSD z fazy Fe_3C*

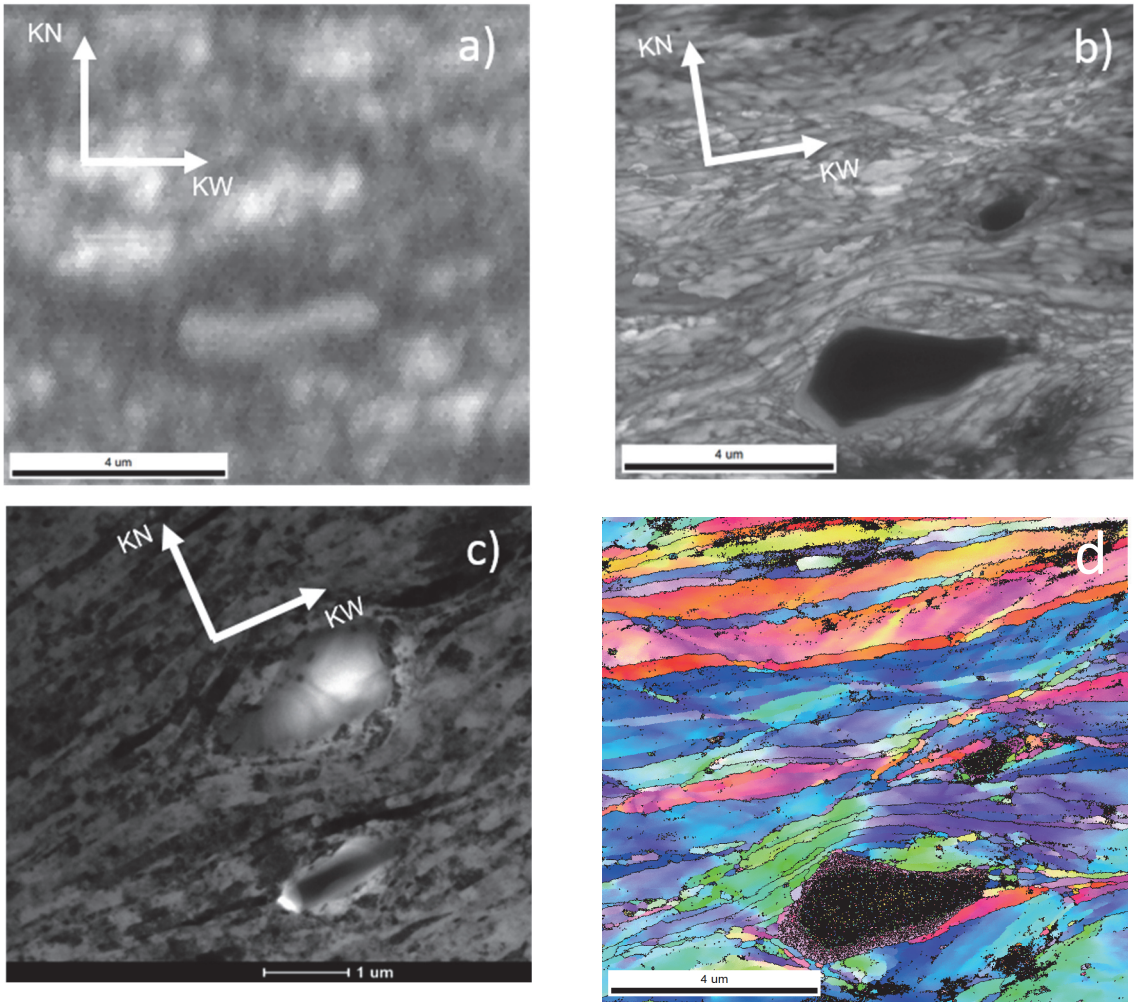


***Rys. 16.** Mapa IQ oraz mapa fazowa rozmieszczenia faz Fe α (30.5%) oraz Fe_3C (69.5%)*

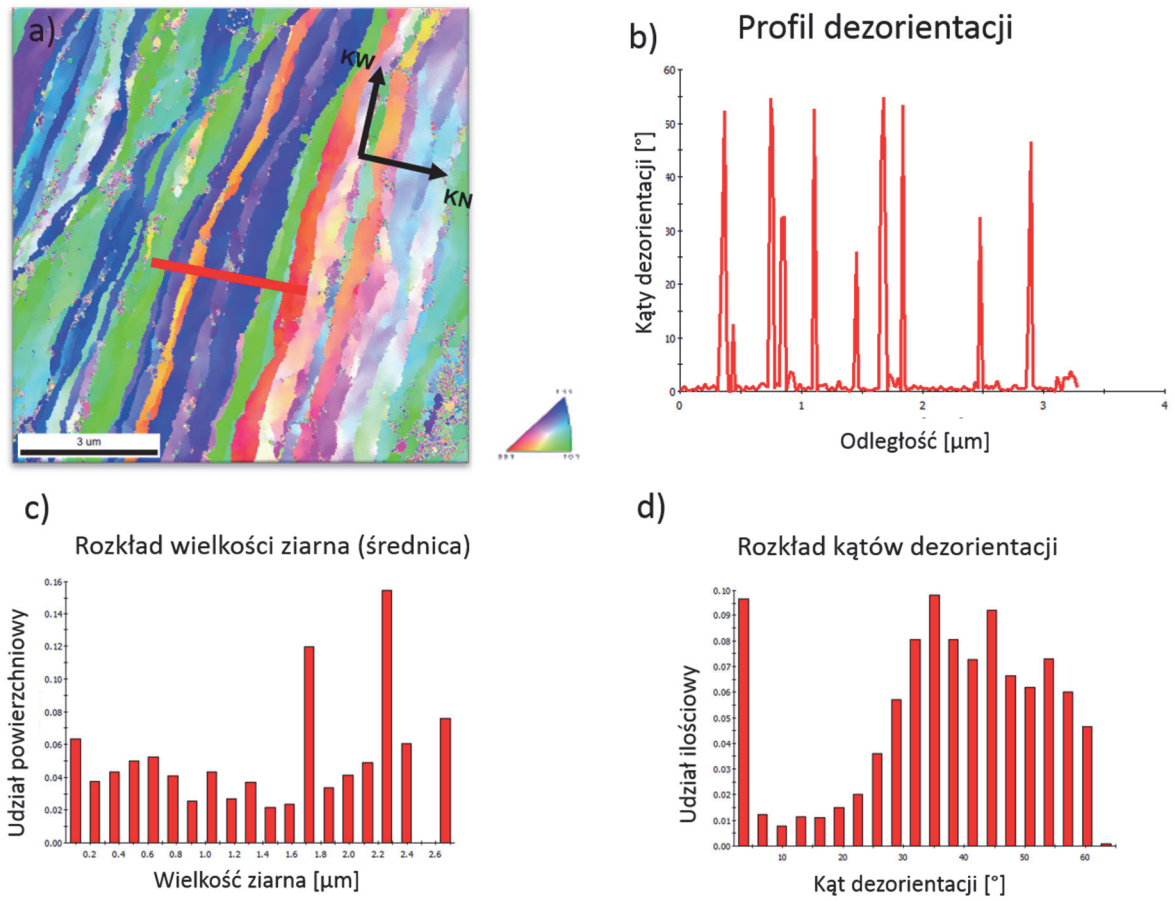
Na mapie IQ widać również wyraźne miejsce przesunięcia skanu (zaznaczone czarną strzałką). Powyższy efekt jest obserwowany często podczas analizy techniką *t-EBSD*. Wynika on z faktu, iż wysokoenergetyczna wiązka o stosunkowo dużym prądzie (np. 45 nA) jest zogniskowana w bardzo małej objętości. Pojawiają się zatem problemy z odpowiednim odprowadzeniem ładunku elektrycznego. Jako rozwiązanie stosować można niższe prądy wiązki elektronowej (np. 11 nA czy 16 nA), ale chociaż efekt ładowania ulega osłabieniu, to równolegle z tym ulega osłabieniu parametr *IQ* i w konsekwencji pogarsza się procent prawidłowo rozwiązanych dyfrakcji. Oprócz efektu ładowania zaobserwowano również efekt związany z kontaminacją węgla w miejscu oddziaływania wiązki elektronowej (górna część folii) oraz w miejscu, z którego emitowane są stożki Kossela (dolna część folii). W takim przypadku skanowanie w sąsiedztwie planowanego eksperymentu ogranicza częściowo ten

efekt. Również dryft spowodowany niestabilnością stolika goniometrycznego oraz dryft wiązki elektronowej wpływają na wyniki pomiaru dyfrakcji w trybie *TKD*. Doświadczenie wskazuje, iż pomiar należy rozpocząć minimum 2-3 godziny od momentu włączenia wiązki elektronowej celem ustabilizowania parametrów pracy w SEM.

Na Rys. 17 przedstawiono porównanie map rozkładu parametrów *IQ* dla map uzyskanych za pomocą metody *EBSD* oraz *TKD* dla stopu AA 6013 (Rys.17 a, b). Mapa *EBSD* była uzyskana z krokiem 90 nm, natomiast mapa *TKD* z krokiem 10 nm. Dla porównania zamieszczono obraz w jasnym polu w *TEM* (Rys.17 c). Uzyskana po odkształceniu mikrostruktura charakteryzuje się osnową złożoną z pasm wydłużonych w kierunku walcowania. Tekstura otrzymanego materiału jest teksturą charakterystyczną dla procesu walcowania i można ją opisać włóknami β i α, gdzie w głównym włóknie β można wyróżnić składowe S, Copper, zaś we włóknie α - składowe Goss i Brass. Stwierdzono też niewielki udział składowej sześciennej Cube. Pasma osnowy charakteryzują się tym, że granice dużego kąta *HAGB (HAGB – High Angle Grain Boundary)* w kierunku prostopadłym do kierunku walcowania są oddalone od siebie o 200-300 nm (co ilustruje Rys. 18). W matrycy dominuje struktura podziarnowa z dużym udziałem granic dużego kąta ułożonych równolegle do kierunku walcowania.



Rys. 17. *Mapy rozkładu parametrów jakości obrazów IQ z mapy EBSD (a), IQ TKD (b), obraz w jasnym polu w TEM (c) oraz IPF (IPF –Inverse Pole Figure) TKD d). Wszystkie obrazy przedstawiają obszary silnie odkształcone wokół wydzieleń*



Rys. 18. *a) Mapa IPF z obszaru wydłużonych pasm osnowy, b) profil przez ziarna osnowy prostopadłym do kierunku walcowania, c) rozkład wielkości ziaren, d) rozkład kątów dezorientacji pomiędzy ziarnami.*

PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych analiz w zakresie redukcji kontaminacji wynikają następujące wnioski:

- Należy unikać długotrwałego naświetlania wiązką elektronową powierzchni próbek.
- Im krótszy czas oddziaływania wiązki elektronowej z materiałem, tym mniejsze prawdopodobieństwo osadzania się atomów węgla na powierzchni.
- Należy stosować maksymalne energie elektronów (np. 30 keV), jak tylko pozwala na to charakter próbki. Redukujemy w ten sposób proces osadzanie się węgla na analizowanej powierzchni.
- Wymrażarka z ciekłym azotem redukuje zawartość węgla osadzanego na powierzchni próbki.
- Czyszczenie powierzchni próbki urządzeniem Manual Plasma Cleaner wpływa na wyniki analizy węgla (aczkolwiek nie w sposób znaczący). Jego działanie zredukowało zawartość zakontaminowanego węgla do poziomie 0.06% wag.C.
- Zjawisko „channelingu” nie wpływa na zmiany natężenia promieniowania C Kα.

W zakresie poprawy fizycznej przestrzennej zdolności rozdzielczej w zastosowaniu do mikroskopii orientacji wynikają następujące wnioski:

- Transmisyjna dyfrakcja Kikuchiego *(TKD)* poprawia znacząco fizyczną przestrzenną zdolność rozdzielczą.
- Ze względu na fakt, iż maksymalna energia wiązki elektronowej w skaningowym mikroskopie elektronowym jest znacząco niższa od energii elektronów wiązki w *TEM*, przygotowana folia do badań powinna być znacznie cieńsza niż ta przeznaczona do badań w *TEM*. Preferowaną metodą otrzymania cienkiej folii są lamelki wycinane wiązką jonów, gdyż tylko tak przygotowana próbka umożliwi prowadzenie badań ze stosunkowo dużego obszaru, zaś otrzymane dyfrakcje będą charakteryzować się w miarę równomiernym tłem.
- Do obrazowania miejsca analizy należy korzystać z sygnału elektronów rozproszonych sprężyście do przodu rejestrowanych za pomocą detektora *FSD*.
- Optymalna grubość folii to ca 100 nm. Należy unikać rejestracji dyfrakcji zbyt blisko krawędzi folii.
- Stabilizacja warunków pracy, brak kontaminacji, prawidłowe odprowadzenie ładunku elektrycznego oraz eliminacja zewnętrznych czynników mogących zakłócić pomiar są niezbędne do prawidłowego przebiegu eksperymentu z użyciem techniki *TKD.*

LITERATURA

[1] Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 3rd Edition, 2003.

[2] Bastin, G.F. & Heijligers, H.J.M., Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron, Carbon, Nitrogen and Oxygen, ISBN 978-94-6228-222-3, 2011.

[3] Zaefferer S., A critical review of orientation microscopy in SEM and TEM, Crystal research and Technology 46 (2011) 607-628.

[4] Keller R.R, Geiss R.H., Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope, Journal of Microscopy ,245 (2012) 245-251.

[5] Trimby P.W., Orientation mapping of nanostructured materials using transmission Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope, Ultramicroscopy, 120 (2012) 16-24.

[6] Suzuki S. *Features of Transmission EBSD and its Application*, Journal of Microscopy 65 (2013) 1254 -1263.

[7] Wright S, Novell M., *EBSD image quality mapping,* Microscopy and Microanalysis 12 (2006) 72-84.

MIKROSTRUKTURALNA ANALIZA EX-SITU ORAZ IN-SITU BIOMIMETYCZNYCH, WIELOWARSTWOWYCH POWŁOK BIOTRIBOLOGICZNYCH, PRZY WYKORZYSTANIU TECHNIK SEM / TEM. PRZEGLĄD DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ WŁASNYCH

Ł. Major1, J.M. Lackner2, M. Kot3, B. Major1

[1] Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN; ul. Reymonta 25; 30-059 Kraków
[2] JOANNEUM RESEARCH- Materials- Institute for Surface Technologies and Photonics; Leobner Strasse 94; 8712 Niklasdorf, Austria
[3] Akademia Górniczo- Hutnicza wydz. Inżynierii Mechanicznej i Robotyki; Al. Mickiewicza 30; 30-059 Kraków

Inżynieria powierzchniowa stała się nieodzownym narzędziem do poprawy wielu właściwości powierzchni ciał stałych. Prawie wszystkie rodzaje materiałów, w tym metale, ceramika, polimery i kompozyty mogą być pokrywane cienkimi powłokami o strukturze podobnych lub odmiennej od materiału podłoża. Funkcjonalna inżynieria powierzchni pozwala na przedłużanie czasu eksploatacji narzędzi, części silników czy implantów medycznych. Technika ta wymaga, aby cienkie powłoki mogły być nałożone na powierzchniach ciał stałych.

Właściwości elektryczne, optyczne, mechaniczne i tribologiczne, jak również struktura i mikrostruktura cienkich powłok może zmieniać się w szerokim zakresie, co jest wysoce uzależnione od zastosowanego procesu ich osadzania. Cienkie powłoki z azotków metali z grup przejściowych wytwarzane w procesach fizycznego osadzania (PVD) są obecnie szeroko wykorzystywane ze względu na ich pożądane właściwości, w tym dużą twardość oraz obojętność chemiczną. Często są one stosowane jako powłoki ochronne.

Obecnie jest tendencja do łączenia właściwości różnych rodzajów materiałów, na przykład kombinacji twardych i miękkich faz w układzie kompozytowym lub wielowarstwowym. Faza twarda odpowiada za odporność na ścieranie, a miękka może zatrzymać propagujące się możliwe pęknięcia poprzez jej plastyczne odkształcenie [1, 2].

Wprowadzenie wielu granic warstwowych równolegle do powierzchni podłoża może powodować zmianę kierunku propagacji pęknięcia, zwiększając tym wytrzymałość oraz twardość powłoki. Zużycie powłok tribologicznych może ulec zmianie w zależności od warunków ich pracy takich jak obciążenie, szybkość przemieszczania penetratora (np. kuli w teście na zużycie, czy wgłębnika diamentowego typu Rocwell C w teście na zarysowanie), geometrii kontaktu czy wilgotności.

Powstawanie pęknięć w powłokach oraz ich propagacja są często odpowiedzialne za zużycie. Struktura wielowarstwowa może prowadzić do uzyskania znacznie lepszych właściwości w porównaniu do monowarstwowej poprzez łącznie różnego rodzaju materiałów w jednej powłoce ochronnej [3, 4]. Pomimo licznych badań nad rozwojem struktur powłok wielowarstwowych w celu uzyskania doskonałych właściwościach np. mechanicznych, wciąż pozostaje niewyjaśnione zagadnienie dotyczące mechanizmów ich zużycia, działających w mikro- czy nawet nano- skali [5].

Celem prezentowanego artykułu było przedstawienie mechanizmów zużycia działających w mikro- i nano- skali w wielowarstwowych powłokach poddanych obciążeniom

mechanicznym w oparciu o własne opublikowane prace, a także najnowsze wyniki nieopublikowanych badań. Mechanizmy opisane zostały ex-situ oraz in-situ przy wykorzystaniu skaningowego oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Opis ex- situ polegał na charakterystyce zmian mikrostruktury po testach mechanicznych, natomiast opis in-situ polegał na bezpośredniej obserwacji mikrostrukturalnej powierzchni powłok techniką SEM podczas testu na zarysowanie. Do badań in-situ wykorzystano specjalne urządzenie (jedyne w Polsce) umożliwiające przeprowadzanie testów mechanicznych w komorze mikroskopu elektronowego.

MATERIAŁY I METODYKA

Technika nakładania powłok

Projektowanie wielowarstwowych powłok ochronnych przeprowadzone zostało przy wykorzystaniu najnowocześniejszego trendu w Inżynierii Materiałowej, polegającym na podpatrywaniu rozwiązań konstrukcyjnych występujących w naturze i wykorzystywaniu ich w wytwarzaniu nowych materiałów. Nauka ta nosi nazwę Biomimetyka. Budowa przedstawionych w pracy powłok wielowarstwowych, opracowana została na podstawie muszli mięczaków. Powłoki wytworzone zostały przy wykorzystaniu techniki rozpraszania magnetronowego, przy wykorzystaniu wysokiej czystości tarcz (99.9%). Metoda nakładania szczegółowo została opisana [6]. Wytworzono kilka rodzajów powłok:

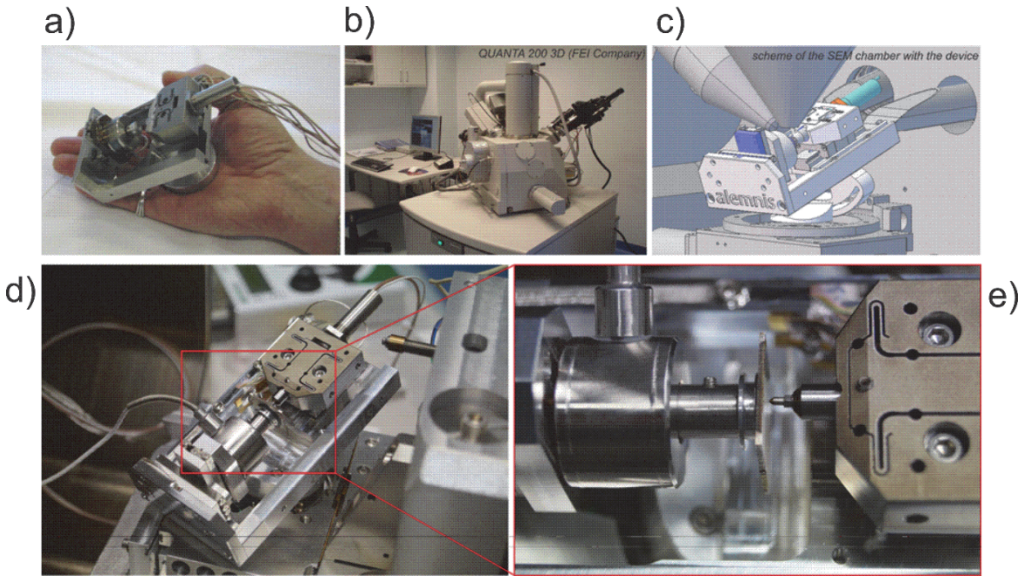
- Tytan/ Azotek tytanu (Ti/TiN)
- Cyrkon/ Azotek cyrkonu (Zr/ZrN)
- Chrom/ Azotek chromu (Cr/CrN) + amorficzny uwodorniony węgiel implantowany nano-cząstkami Cr (a-C:H+Cr nano)
- Azotek tytanu/ Amorficzny, uwodorniony węgiel (TiN/a-C:H)

Testy mechaniczne

Właściwości mechaniczne powłok scharakteryzowane zostały poprzez test na zarysowanie, przy zastosowaniu penetratora typu Rocwell C, o promieniu zaokrąglenia 200μm. Długość ścieżki zarysowania wynosiła 5mm. Obciążenie było stopniowo zwiększane od 0 do 30N. Testy indentacyjne przeprowadzono przy wykorzystaniu penetratora typu Berkovich, przy obciążeniu 2 oraz 5 mN. Mechaniczny test na zużycie przeprowadzony został w styku kula- tarcza przy zastosowaniu kuli Al_2O_3 o promieniu zaokrąglenia 6mm, przy obciążeniu 1 oraz 5N, przy zastosowaniu 20000 cykli i prędkości 0.06m/s. Wszystkie testy mechaniczne przeprowadzono w warunkach naturalnych, w atmosferze powietrza.

Testy mechaniczne in-situ

Do przeprowadzenia mechanicznych testów in- situ wykorzystano specjalną, do tej pory jedyną w Polsce głowicę umieszczoną w komorze skaningowego mikroskopu elektronowego (Rys. 1). Testy polegają na pomiarze nano- twardości, zużycia (ruch posuwisto- zwrotny) oraz testu na zarysowanie z jednoczesną obserwacją zjawisk podczas nich zachodzących na powierzchni analizowanego materiału, przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego.



Rys. 1. *Urządzenie firmy Alemnis do przeprowadzania mechanicznych testów in-situ w komorze mikroskopu skaningowego; a). obraz przedstawiający wielkość urządzenia; b). obraz mikroskopu SEM Quanta 200 3D DualBeam firmy FEI, gdzie urządzenie zostało zainstalowane; c). schemat wnętrza komory mikroskopu SEM z zainstalowanym urządzeniem do testów mechanicznych in- situ; d). obraz testera z zainstalowanym materiałem testowanym oraz z penetratorem testującym; e). powiększenie testowanej powierzchni materiału.*

Do pomiarów twardości powłok wykorzystywany jest penetrator diamentowy typu Berkovich, natomiast do testów zużyciowych oraz na zarysowanie, wykorzystywany jest penetrator diamentowy typu Rockwell C.

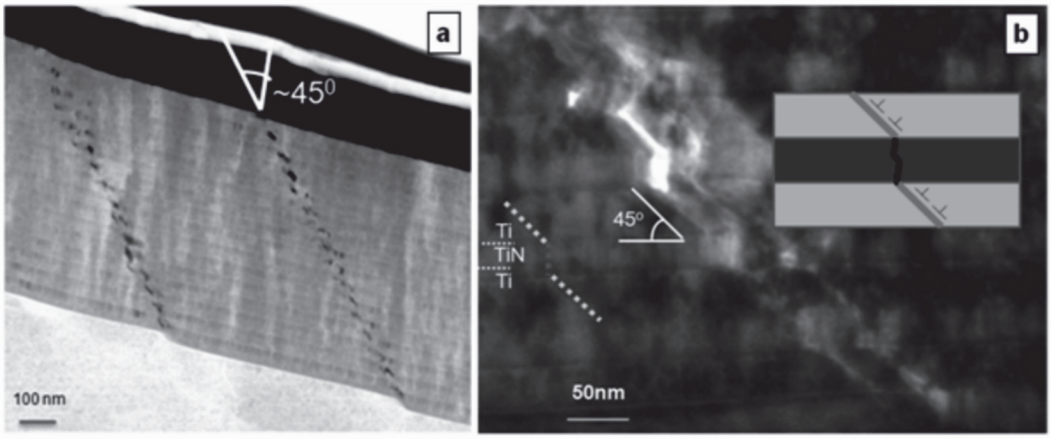
CHARAKTERYSTYKA MIKROSTRUKTURY

Charakterystyka mikrostrukturalna powłok w stanie po nałożeniu oraz po testach mechanicznych przeprowadzona została przy wykorzystaniu skaningowej (SEM) (QUANTA 200 3D) oraz transmisyjnej (TEM) (TECNAI G^2 F20 FEG (200 kV)) mikroskopii elektronowej, które umożliwiają obserwacje mikrostruktury w najmniejszej skali (technika wysokorozdzielczej elektronowej mikroskopii transmisyjnej- HRTEM). Analiza techniką TEM przeprowadzona została w tzw. jasnym polu obserwacji (TEM BF), w trybie skaningowo-transmisyjnym (STEM) jak również w trybie HRTEM. Jakościowa analiza składu chemicznego przeprowadzona została przy wykorzystaniu techniki spektroskopowej (EDS). Analiza fazowa przeprowadzona została przy wykorzystaniu dyfrakcji elektronowych (SAEDP) oraz za pomocą techniki HRTEM. Cienkie folie do analizy TEM przygotowane zostały przy zastosowaniu techniki zogniskowanej wiązki jonów galu (tzw. technika FIB) (QUANTA 200 3D DualBeam wyposażona w mikromanipulator in-situ firmy OmniProbe). Tego typu technika preparatyki pozwoliła na uzyskanie folii dokładnie z miejsca zainteresowania np. z obszaru, który uległ deformacji podczas procesu zużycia mechanicznego.

WYNIKI I DYSKUSJA

Mechaniczny test indentacyjny (pomiar mikrotwardości) przeprowadzony na wielowarstwowej powłoce Ti/TiN przy stosunku faz Ti do TiN= 1:1 spowodował poślizg międzyziarnowy oraz plastyczne odkształcenie miękkich warstw tytanowych, podczas gdy

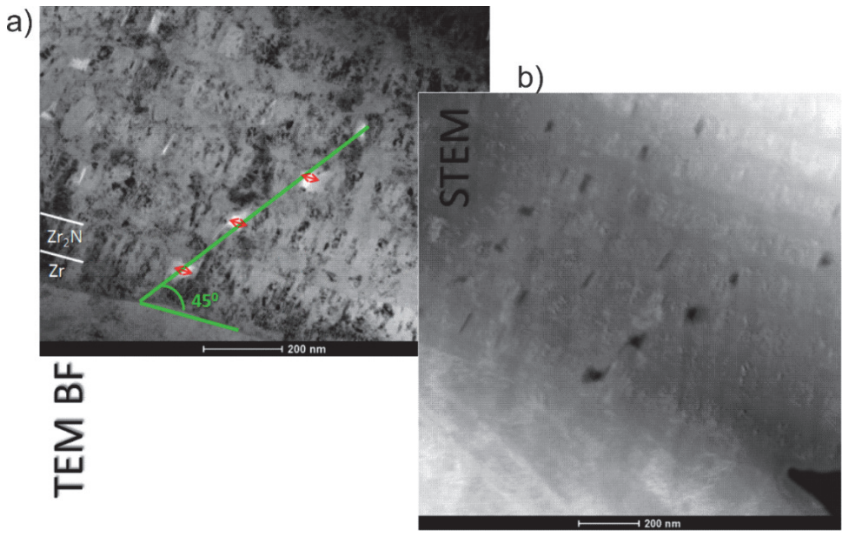
warstwy ceramiczne (TiN) ulegały kruchemu pękaniu (Rys. 2) [4]. Odkształcenie plastyczne zachodziło pod kątem 45°, natomiast kruche pękanie prostopadle do granicy powłoka/ podłoże. Kąt 45°, jest typowym kątem deformacji plastycznej metalicznych materiałów polikrystalicznych.



Rys. 2. *Charakterystyka mikrostruktury wielowarstwowej powłoki Ti/TiN po odziaływaniu zewnętrznej siły podczas testu indentacyjnego, przeprowadzona techniką TEM [4]; a). obraz uzyskany techniką STEM; b) powiększenie fragmentu powłoki- obraz uzyskany techniką TEM BF.*

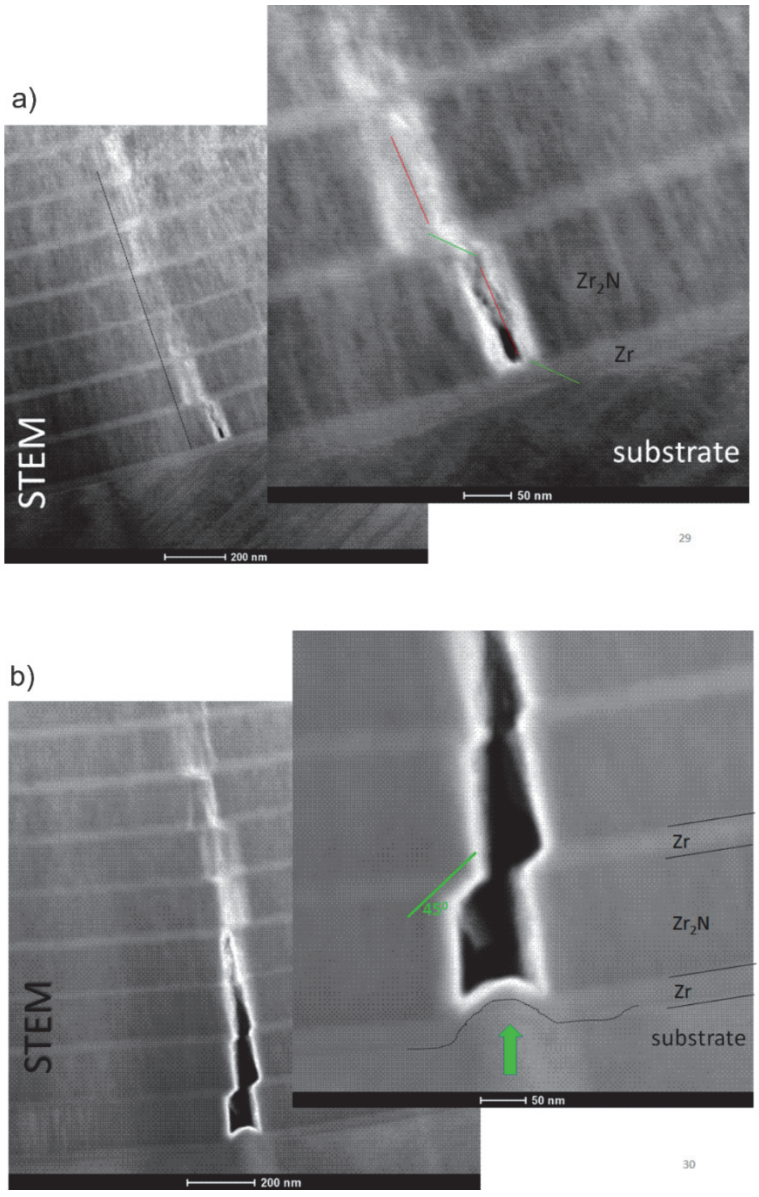
Tzw. Linie deformacji propagujące się przez całą powłokę przez warstwy metaliczne oraz ceramiczne obejmowały zarówno odkształcenie plastyczne jak i kruche pękanie. Linie te nachylone były pod kątem 45° do granicy powłoka/ podłoże, co może świadczyć, że w powłoce dominują właściwości plastyczne.

Podobny mechanizm zaobserwowany został w przypadku układu Zr/Zr_2N przy stosunku fazy ceramicznej do metalicznej 1:1 (Rys. 3).



Rys. 3. *Charakterystyka mikrostruktury wielowarstwowej powłoki Zr/Zr_2N dla stosunku fazy metalicznej do ceramicznej 1:1, po mechanicznym teście na zużycie, przeprowadzona techniką TEM; a). obraz TEM BF; b). obraz STEM*

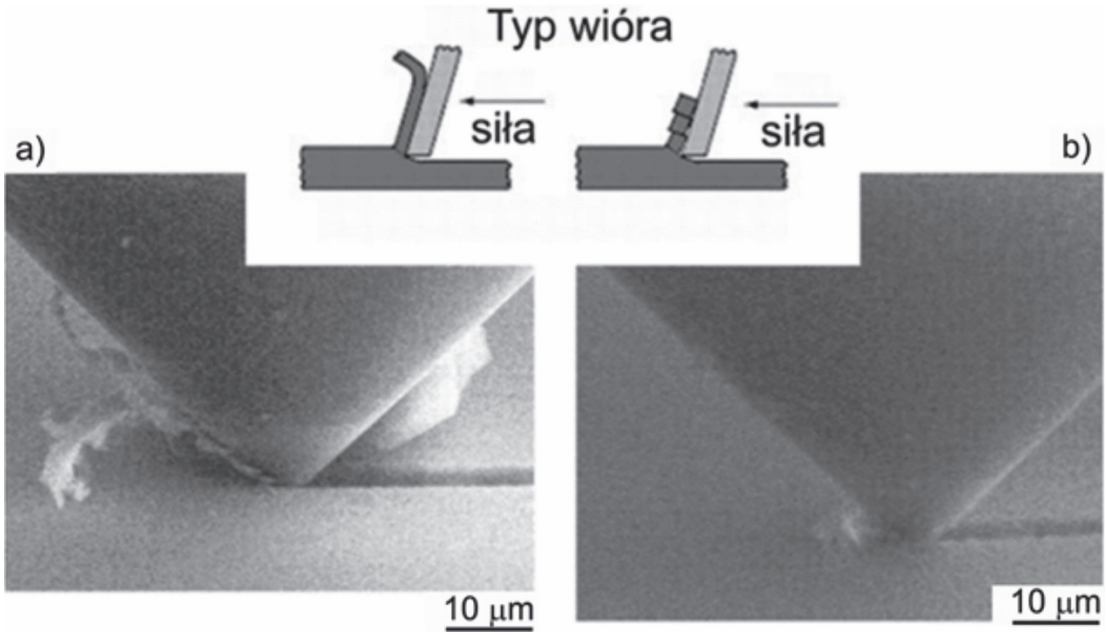
Warstwy ceramiczne ulegały kruchemu pękaniu, podczas gdy warstwy metaliczne odkształcały się plastycznie. Całkowita linia deformacji pochylona była pod kątem 45° w stosunku do granicy z podłożem, co świadczyło o dominacji właściwości plastycznych w powłoce. Zwiększenie zawartości fazy ceramicznej w stosunku do metalicznej powodowało zmianę kąta pochylenia całkowitej linii deformacji. Dla powłoki gdzie stosunek fazy metalicznej do ceramicznej wynosił 1:4, linia ta była prawie prostopadła do granicy z podłożem (Rys. 4).



Rys. 4. *Charakterystyka mikrostruktury wielowarstwowej powłoki Zr/Zr_2N dla stosunku fazy metalicznej do ceramicznej 1:4, po mechanicznym teście na zużycie, przeprowadzona techniką TEM; a). obraz TEM BF; b). obraz STEM*

Zmiana kąta pochylenia całkowitej linii deformacji mogła świadczyć o zmianie dominacji właściwości plastycznych w powłoce (jaki obserwowano dla tej, gdzie stosunek Zr do Zr_2N wynosił 1:1) na dominację właściwości jakimi cechuje się krucha ceramika (które obserwowano dla powłoki gdzie stosunek Zr do Zr_2N wynosił 1:4).

Mechaniczne testy in-situ (w komorze SEM), pozwoliły na zaobserwowanie różnic w procesie zużycia powłoki gdzie dominowały właściwości plastyczne (Rys. 5a) oraz gdzie dominowały właściwości charakterystyczne dla ceramiki (Rys. 5b).

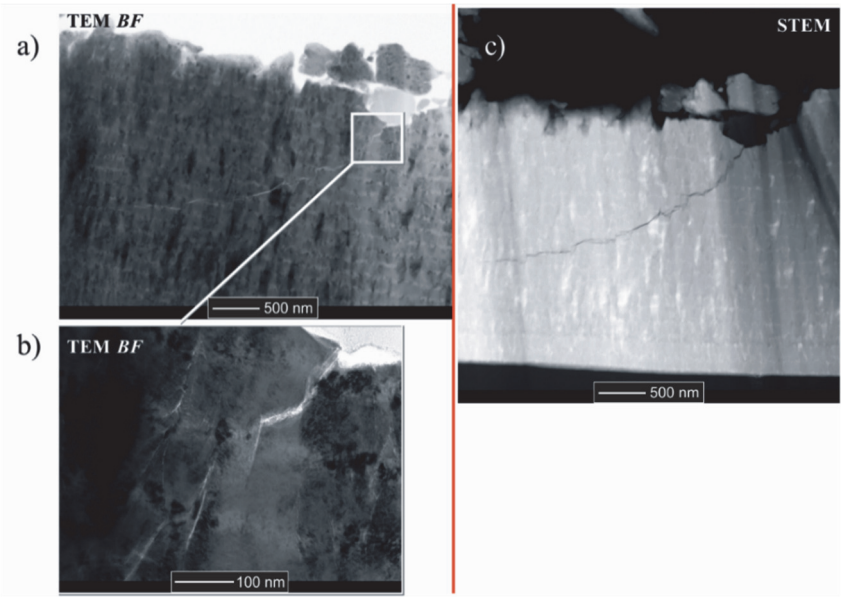


***Rys. 5.** Analiza procesu zużycia podczas mechanicznego testu na zarysowanie przeprowadzonego in-situ w komorze SEM; a). powłoka gdzie stosunek Zr do Zr_2N wynosił 1:1; b). powłoka gdzie stosunek Zr do Zr_2N wynosił 1:4*

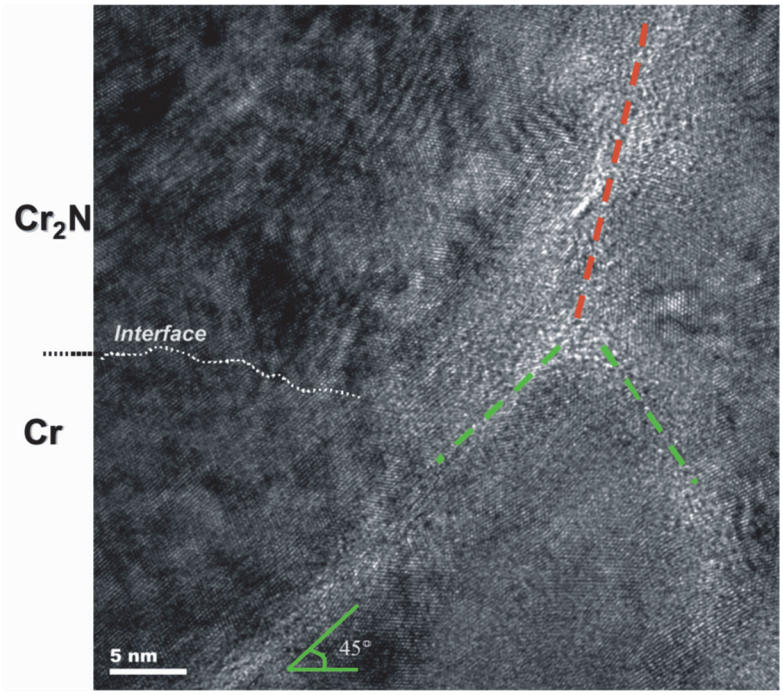
W przypadku pierwszego typu powłoki obserwowano wiór ciągły oraz wyraźny tor zarysowania, natomiast w drugim przypadku zaobserwowano wiór kruchy, nieciągły oraz znacznie słabszy tor zarysowania. Długi, ciągły wiór, pozostający na torze tarcia, zawierający metaliczną fazę Zr oraz ceramiczną Zr_2N, mógł powodować przyspieszenie procesu zużycia.

Charakterystyczną linię deformacji zawierającą kruche pękanie w warstwach ceramicznych oraz plastyczne odkształcanie w warstwach metalicznych zaobserwowano również w przypadku wielowarstwowych powłok Cr/Cr_2N (Rys. 6) [7, 8] przy stosunku fazy ceramiczne do metalicznej 1:1.

Powłoki poddane zostały testowi na zużycie w styku kula tarcza przy obciążeniu 5N. Był to innego rodzaju test na zużycie, jednak oddziałujące mechanizmy w mikrostrukturze były bardzo zbliżone. Zamiana kruchego pękania na plastyczne odkształcenie na granicy ceramika/ metal zostało potwierdzone przez obraz HRTEM (Rys. 7).



Rys. 6. *Charakterystyka mikrostruktury wielowarstwowej powłoki Cr/Cr_2N po odziaływaniu zewnętrznej siły podczas testu na zużycie w styku kula tarcza, przeprowadzona techniką TEM [7, 8]; a). obraz TEM BF; b). powiększenie fragmentu- obraz TEM BF; c). obraz STEM*

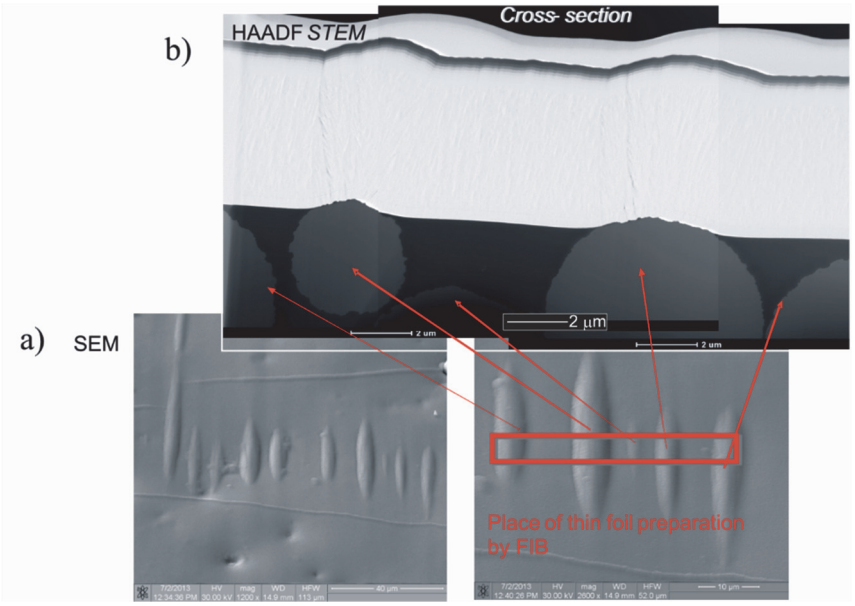


Rys. 7. *Charakterystyka mikrostruktury wielowarstwowej powłoki Cr/Cr_2N po odziaływaniu zewnętrznej siły podczas testu na zużycie w styku kula tarcza, przeprowadzona techniką HRTEM*

Ceramiczne warstwy Cr_2N ulegały kruchemu pękaniu, podczas gdy metaliczne warstwy Cr odkształcały się plastycznie. Odkształcenie plastyczne w metalicznych warstwach Cr odbywało się pod kątem 45°. Wymagania stawiane nowoczesnym powłokom ochronnym nieustannie rosną. Powinny one cechować się różnorodnymi właściwościami. Jednym z nowych rozwiązań w budowie nowoczesnych powłok ochronnych jest nałożenie dodatkowej,

zewnętrznej jej części na typową strukturę wielowarstwową. Zatem, tego typu powłoki zbudowane są z części wewnętrznej (pierwszej od podłoża) i z części zewnętrznej. Ostatnie badania naukowe autora przedstawianej pracy były związane z rozwojem i charakterystyką tego typu powłok.

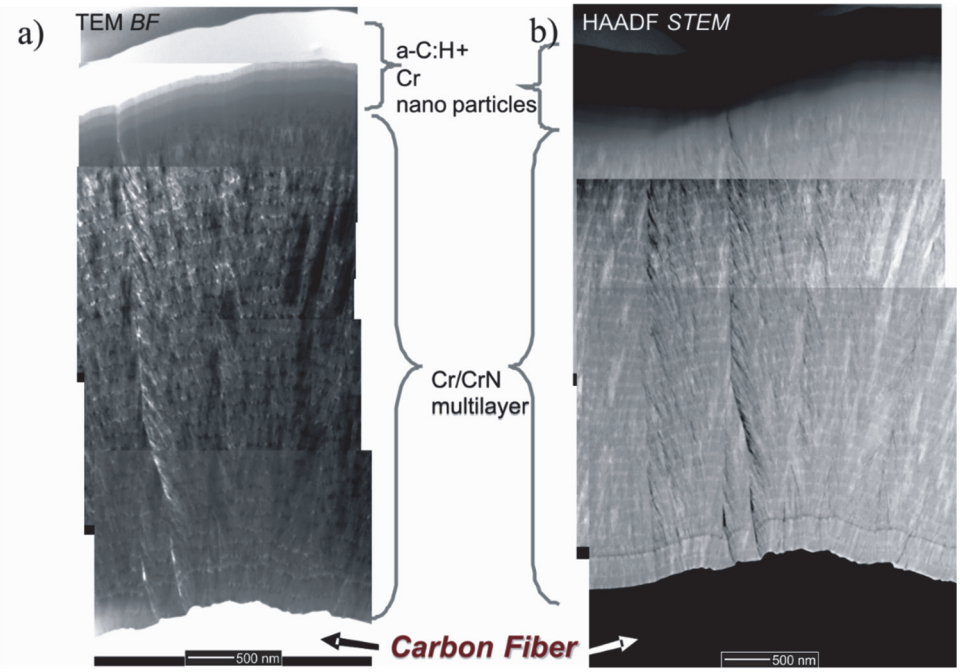
Wielowarstwowa struktura Cr/Cr_2N nałożona została jako część wewnętrzna. Jej rolą było zmniejszanie naprężeń własnych w całej powłoce. Zewnętrzną część stanowiła struktura amorficznego węgla. Część ta pełni rolę bariery dyfuzyjnej podczas procesu zużycia w agresywnym środowisku korozyjnym lub w podwyższonej temperaturze. Powłoki zbudowane z dwóch, wyżej wymienionych części nałożone zostały na podłoża z kompozytów węglowo- węglowych [7] (Rys. 8)



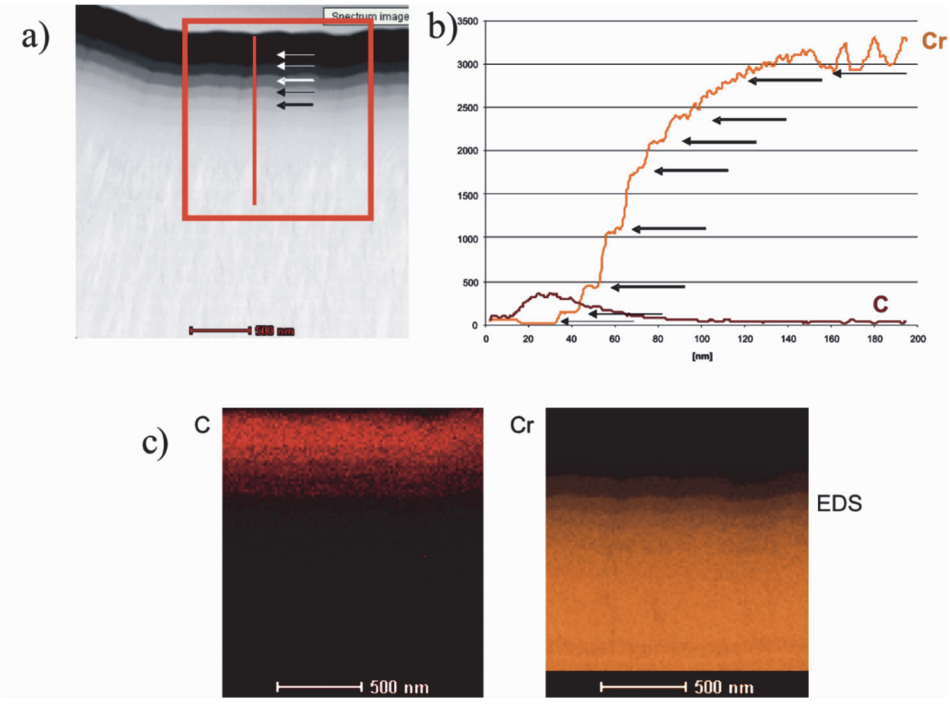
***Rys. 8.** Charakterystyka mikrostruktury wielowarstwowej powłoki Cr/Cr_2N+a-C:H+Cr na podłożu CFC, przeprowadzona technikami mikroskopii elektronowej [7]; a). obraz powierzchni z widocznymi włóknami węglowymi oraz z zaznaczonym miejscem preparatyki cienkiej folii, przeprowadzony techniką SEM; b). charakterystyka mikrostrukturalna powłoki na przekroju poprzecznym przeprowadzona techniką STEM*

Szczegóły budowy powłoki zostały lepiej przedstawione na obrazach TEM w jasnym polu oraz w trybie STEM przy zastosowaniu większego powiększenia (Rys. 9) [7].

Powłoki a-C:H charakteryzują się niskim współczynnikiem tarcia oraz niskim zużyciem [9, 10]. Z tego powodu powłoki z amorficznego węgla są obiecujące pod kątem zastosowań tribologicznych. Ich słaba jakość przylegania jednak do podłoża, wysokie naprężenia własne oraz słaba stabilność termiczna mogą wpływać na ograniczone ich zastosowanie. Obecnie powłoki a-C:H modyfikuje się poprzez wprowadzanie w ich strukturę nano- cząstek metalicznych (Ti, W, Ag, Cr i t.p.). Udowodniono, że tego typu implantacja wpływa na obniżenie naprężeń własnych oraz poprawę jakości przylegania powłoki do podłoża. W przypadku prezentowanej pracy a-C:H gradientowo zostało zaimplanowane nano-cząstkami Cr [7] (Rys. 10).



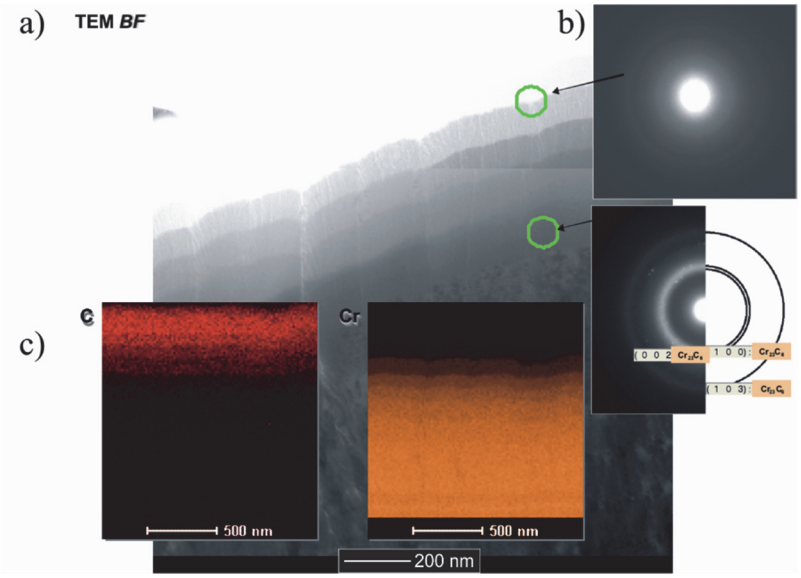
Rys. 9. *Charakterystyka mikrostruktury wielowarstwowej powłoki Cr/Cr_2N+a-C:H+Cr na podłożu CFC, przeprowadzona na przekroju poprzecznym techniką TEM [7]; a). obraz TEM BF; b). obraz STEM*



Rys. 10. *Jakościowa analiza składu chemicznego EDS wielowarstwowej powłoki Cr/Cr_2N+a-C:H+Cr na podłożu CFC [7]; a). obraz STEM z zaznaczoną linią oraz obszarem analizy EDS; b). wykres rozkładu intensywności wzdłuż zaznaczonej linii na obrazie STEM dla wybranych pierwiastków; c). mapy wybranych pierwiastków*

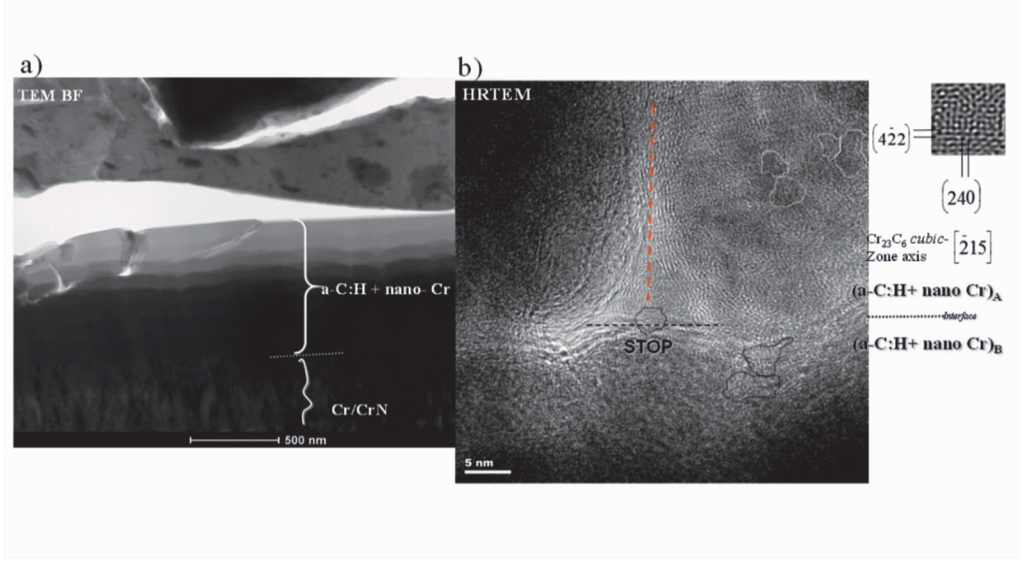
Ilość zaimplantowanych nano- cząstek zmniejszała się od granicy z częścią wewnętrzną powłoki (Cr/ Cr_2N) w kierunku powierzchni. Przy samej powierzchni znajdowała się strefa

czystego, niezaimplantowanego a-C:H. Patrząc na wykres przedstawiający rozkład intensywności chromu w strukturze a-C:H wzdłuż linii prostopadłej do podłoża, można zauważyć uskoki (Rys. 10b). Każdy uskok odnosił się do poszczególnych warstw a-C:H z różną koncentracją nano- cząstek Cr. Gradientowa koncentracja nano- cząstek chromu w a-C:H potwierdzona została poprzez obrazy dyfrakcji elektronowej (Rys. 11).



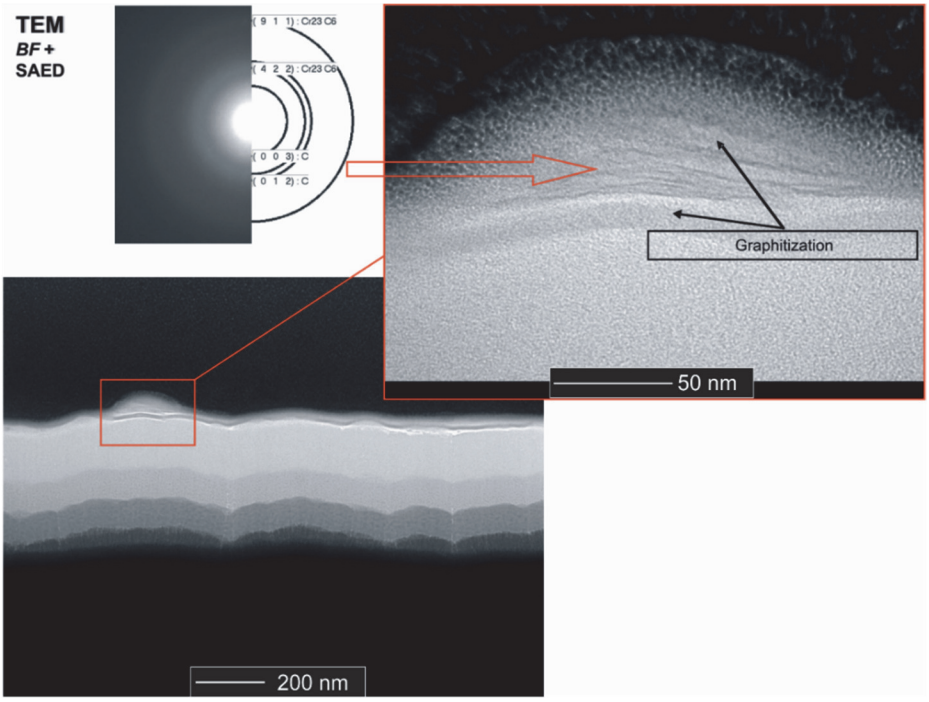
***Rys. 11.** Analiza fazowa wielowarstwowej powłoki Cr/Cr_2N+a-C:H+Cr na podłożu CFC przeprowadzona za pomocą dyfrakcji elektronowych oraz jakościowa analiza składu chemicznego EDS [7]; a). obraz TEM BF; b). obrazy dyfrakcji elektronowych; c). mapy wybranych pierwiastków*

Charakter obrazu dyfrakcji elektronowej zmieniał się z odległością od granicy z częścią wewnętrzną powłoki (Cr/ Cr_2N) w kierunku powierzchni. Blisko powierzchni obraz ten miał charakter amorficzny (dwa rozmyte pierścienie wokół refleksu centralnego). Obrazy dyfrakcji elektronowej nie tylko potwierdził gradientową koncentrację nano- cząstek ale również wykazały, że chrom wprowadzany w strukturę a-C:H zareagował z węglem podczas procesu nakładania powłoki (na etapie plazmy), tworząc nano- cząski węglika chromu ($Cr_{23}C_6$), a nie jak zakładano nano- cząstki Cr. Rola nano- cząstek $Cr_{23}C_6$ w procesie zużycia była istotna. Niektóre pęknięcia propagujące się przez warstwę a-C:H z mniejszą ich zawartością były zatrzymane na granicy z kolejną warstwą a-C:H z większą zawartością $Cr_{23}C_6$ (Rys. 12) [7].



Rys. 12. *Charakterystyka mikrostruktury oraz propagacji pęknięć w zewnętrznej (węglowej) części wielowarstwowej powłoki Cr/Cr_2N+a-C:H+$Cr_{23}C_6$ na podłożu CFC, przeprowadzona na przekroju poprzecznym techniką TEM [7]; a). obraz TEM BF; b). obraz HRTEM*

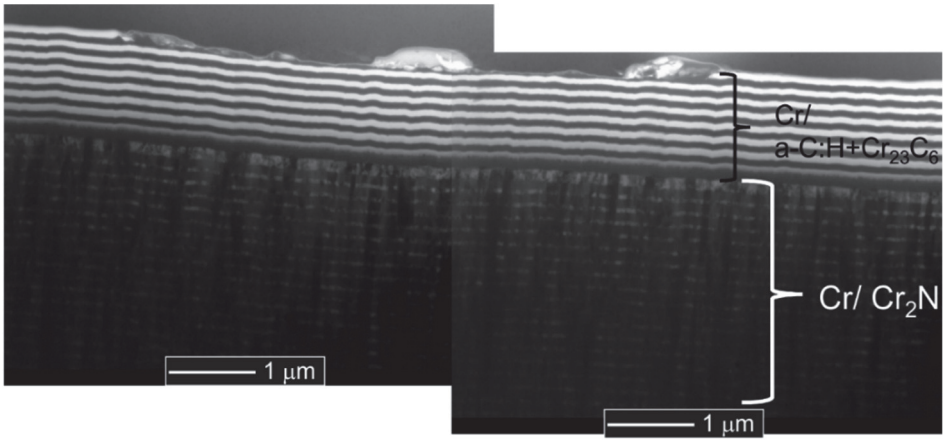
Rozpatrując powierzchnię powłoki, stwierdzono formowanie się warstwy grafitu podczas procesy zużycia (Rys. 13).



Rys. 13. *Mikrostrukturalna analiza tworzenia się grafitu (grafityzacja) podczas zużycia wielowarstwowej powłoki Cr/Cr_2N+a-C:H+$Cr_{23}C_6$*

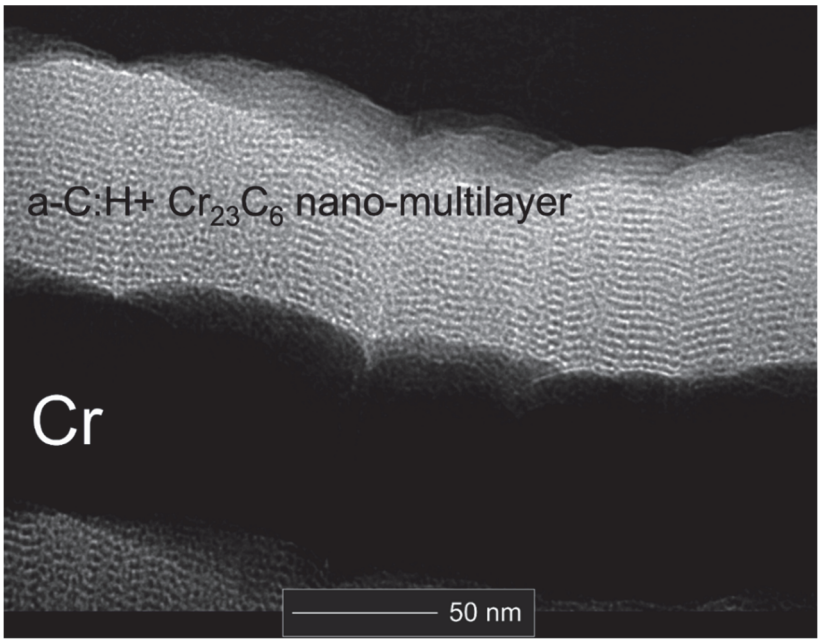
Analiza fazowa przeprowadzana za pomocą dyfrakcji elektronowych potwierdziła obecność grafitu oraz węglików chromu w tzw. tribo- filmie [7, 11]. Tribo- film powstaje podczas procesu zużycia z usuniętych fragmentów materiału. Dobrze zaprojektowana zewnętrzna część powłoki jest bardzo odgrywa istotną rolę w procesie zużycia. W niektórych przypadkach mogą zajść nieprzewidywalne, niekorzystne zjawiska, takie jak np. przyspieszony proces

zużycia. Przykładem tego może być np. powłoka nałożona na podłoże stalowe (stal narzędziowa 316L), która zbudowana była z dwóch części. Część wewnętrzną (pierwszą od podłoża) stanowiła wielowarstwa Cr/Cr_2N, podczas gdy część zewnętrzną stanowiła kolejna wielowarstwa a-C:H/Cr (Rys. 14).



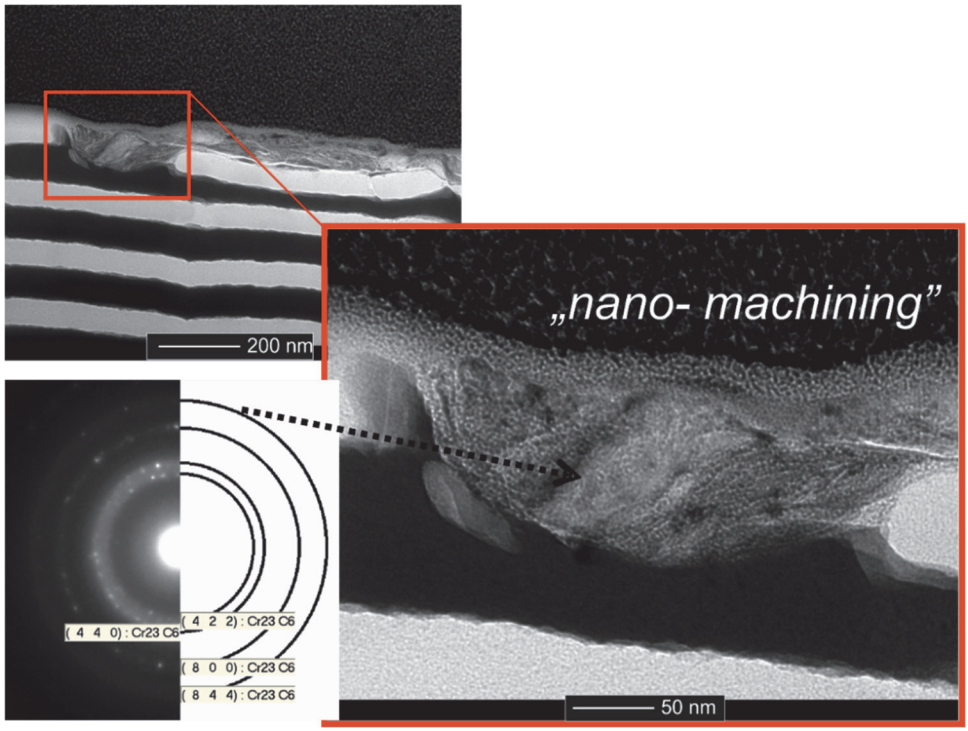
***Rys. 14.** Charakterystyka mikrostrukturalna wielowarstwowej powłoki Cr/Cr_2N+Cr/a-C:H+$Cr_{23}C_6$, po procesie zużycia, przeprowadzona techniką TEM BF.*

Dodatkowo faza a-C:H implantowana była nano- cząstkami $Cr_{23}C_6$ rozmieszczonych w postaci nano- wielowarstw (Rys. 15).



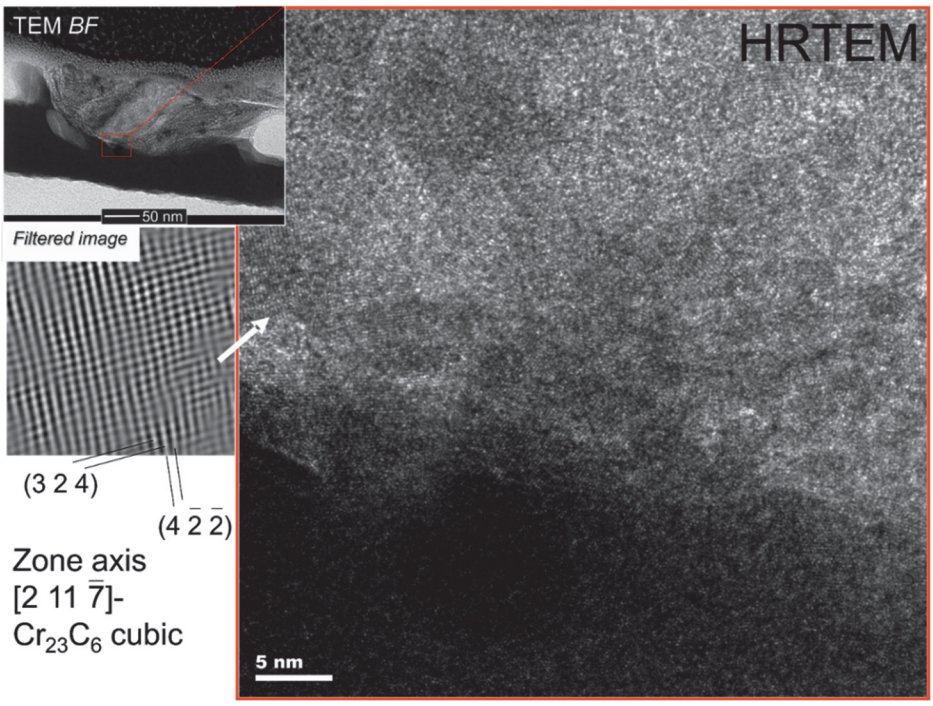
***Rys. 15.** Charakterystyka mikrostrukturalna zewnętrznej części wielowarstwowej powłoki Cr/Cr_2N+Cr/a-C:H+$Cr_{23}C_6$, po procesie zużycia, przeprowadzona techniką TEM BF*

Tak jak to zostało przedstawione na wcześniejszych obrazach (Rys. 13), formowanie się tribo- filmu podczas procesu zużycia może mieć aspekt pozytywny. Materiał ten może zawierać dużą ilość grafitu, czyli dobrego materiału smarnego. W przypadku opisywanej złożonej struktury warstwowej, podczas procesu zużycia, tworzyły się twarde aglomeraty nano- cząstek $Cr_{23}C_6$, które przyspieszały proces zużycia (Rys. 16).



Rys. 16. *Charakterystyka mikrostrukturalna wielowarstwowej powłoki Cr/Cr_2N+Cr/a-C:H+$Cr_{23}C_6$, po procesie zużycia, przedstawiająca proces nano-skrawania przyspieszający proces zużycia, przeprowadzona techniką TEM BF*

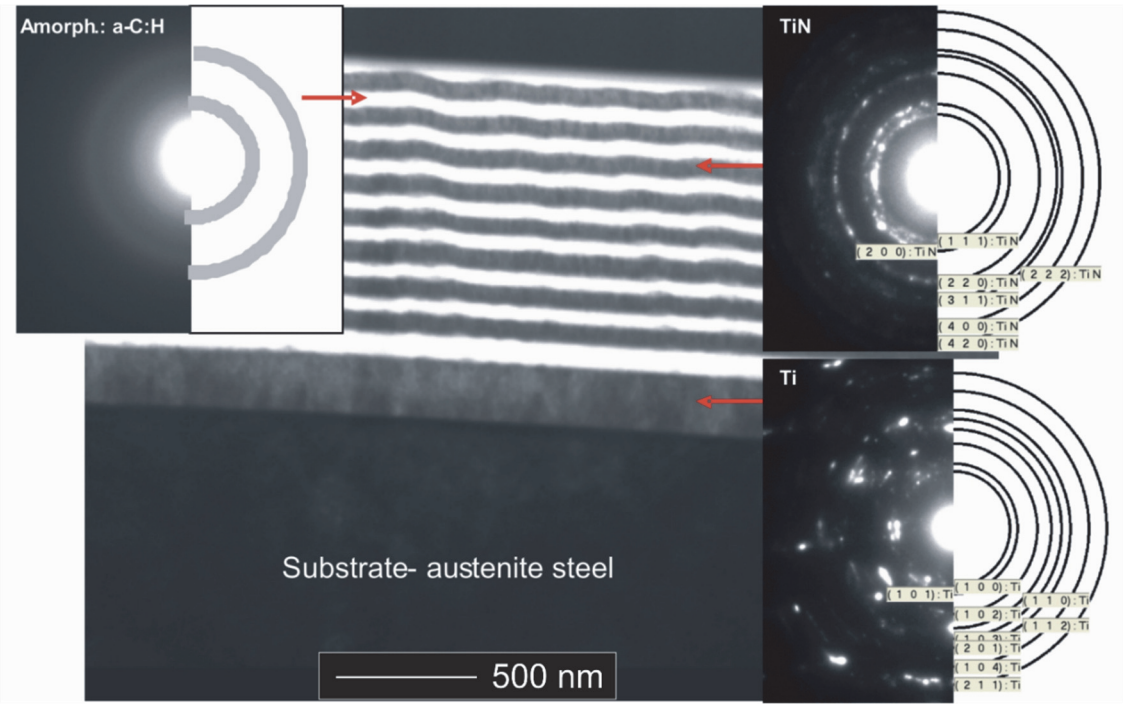
Analiza fazowa przeprowadzona techniką dyfrakcji elektronowej, potwierdzona została za pomocą analizy za pomocą techniki HRTEM (Rys. 17).



Rys. 17. *Analiza fazowa twardego tribofilmu przeprowadzona za pomocą techniki HRTEM.*

Niemożliwym jest aby teoretycznie przewidzieć wszystkie negatywne reakcje powłoki podczas np. procesu zużycia, na etapie jej projektowania. Niektóre z nich można przewidzieć poprzez modelowanie numeryczne, jednak niektóre ujawniają się dopiero na etapie testowania powłok, tak jak to zostało przedstawione powyżej.

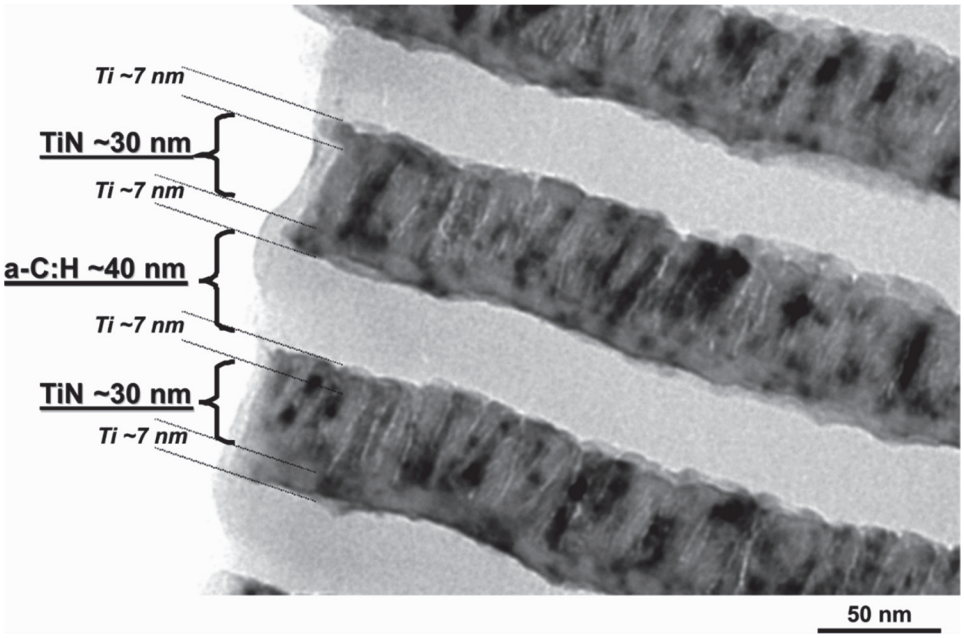
Innym innowacyjnym rozwiązaniem w projektowaniu powłok było zastosowanie bardzo cienkich, metalicznych międzywarstw w wielowarstwowej strukturze typu ceramika/ ceramika takiej jak np. układ TiN/Ti/a-C:H (Rys. 18) [12].



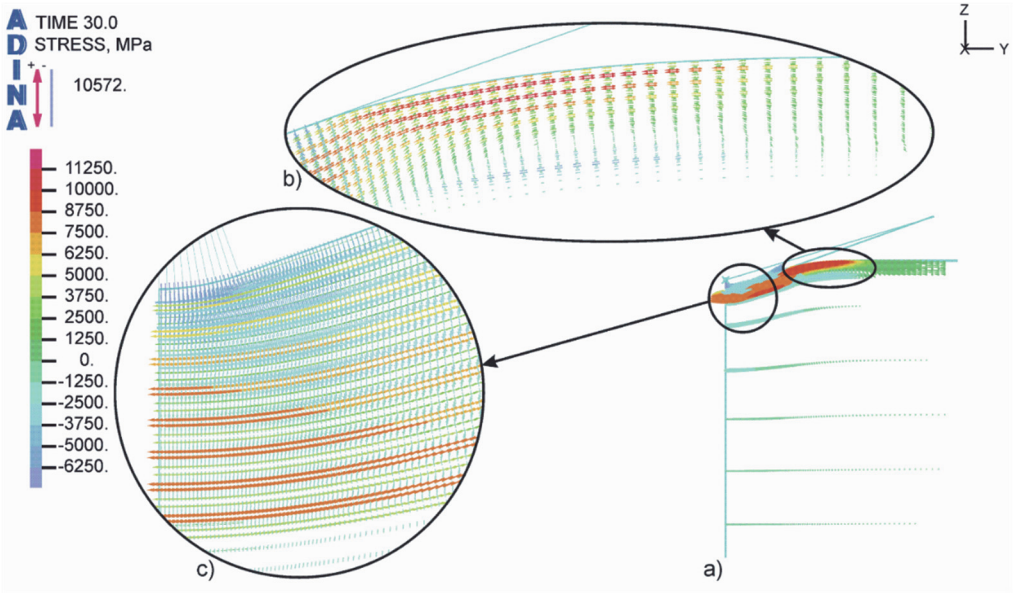
***Rys. 18.** Charakterystyka mikrostrukturalna wielowarstwowej powłoki TiN/Ti/a-C:H przeprowadzona techniką TEM BF oraz analiza fazowa przeprowadzona techniką SAEDP [12]*

Pierwsza, buforowa warstwa od podłoża zbudowana była z czystego, metalicznego tytanu. Jej rolą było zwiększenie jakości przylegania całej powłoki do metalicznego podłoża. W następnej kolejności nałożona została struktura wielowarstwowa. Warstwy azotku tytanu ułożone były naprzemiennie z warstwami TiN/a-C:H. Dodatkowo, na każdej granicy TiN/a-C:H nałożone zostały bardzo cienkie (~7nm), metaliczne (Ti) międzywarstwy. Ich obecność była widoczna przy zastosowaniu większego powiększenia przy obserwacjach TEM w jasnym polu (Rys. 19) [12].

Jedną z głównych zalet opisywanych powłok był fakt, że pękanie spowodowane odziaływaniem siły zewnętrznej podczas procesu zużycia, nie następowało nagle, niekontrolowanie. Pękanie odbywało się warstwa po warstwie. Koncetracja naprężenia przemieszczała się podczas deformacji powłoki od granicy z podłożem w kierunku powierzchni powłoki, co zostało zamodelowane za pomocą metody elementów skończonych [13] (Rys. 20).

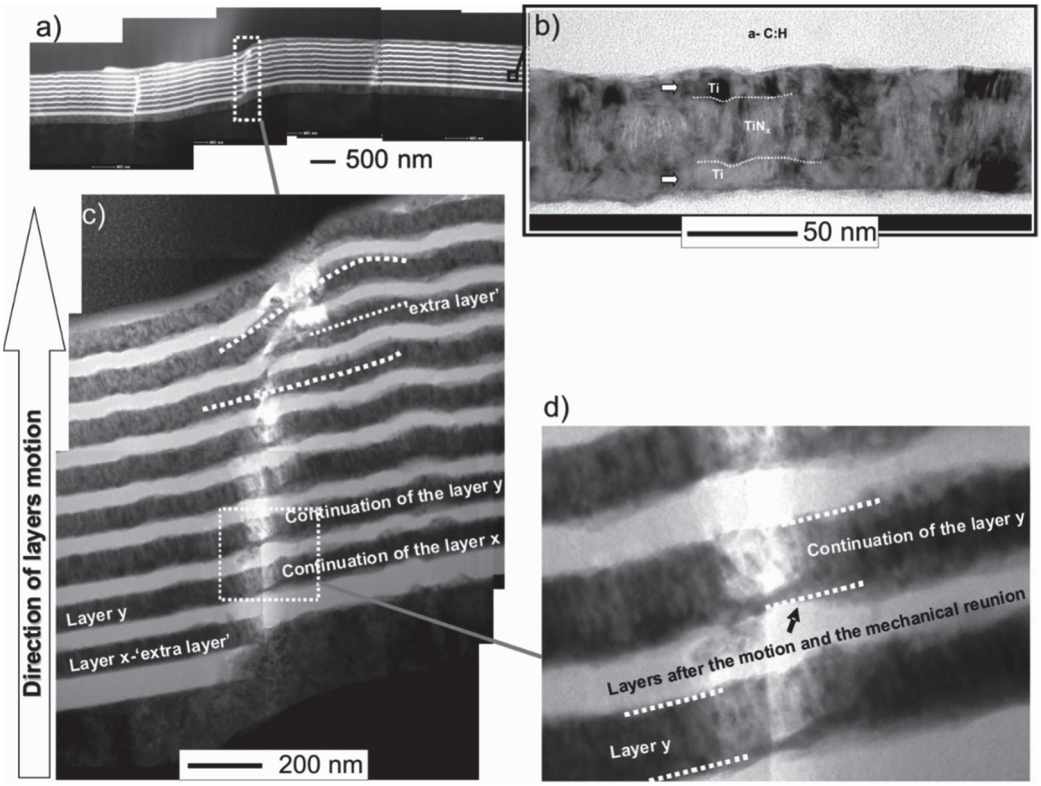


Rys. 19. *Charakterystyka mikrostrukturalna wielowarstwowej powłoki TiN/Ti/a-C:H przeprowadzona przy większym powiększeniu techniką TEM BF [12]*



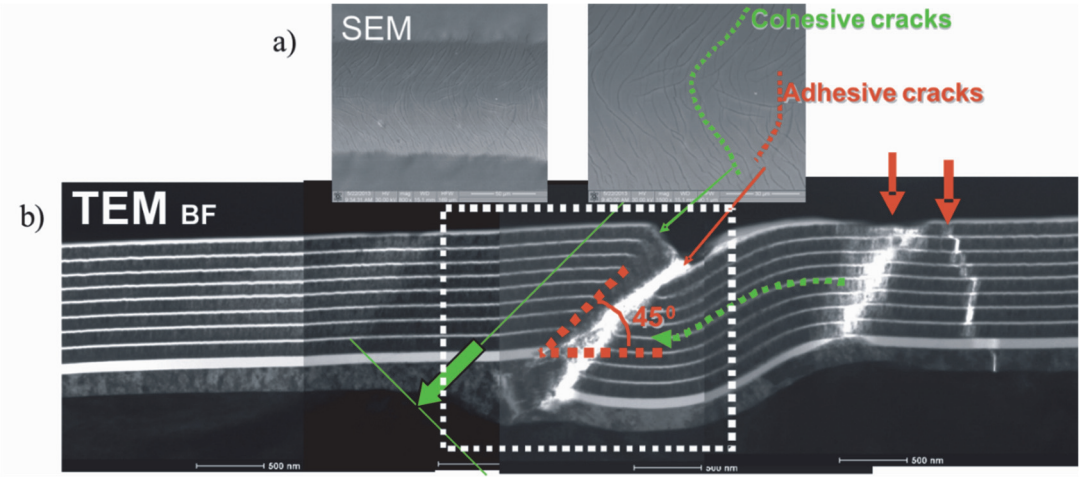
Rys. 20. *Modelowanie numeryczne rozkładu naprężeń podczas procesu zużycia metodą elementów skończonych*

Wyniki modelowania numerycznego potwierdzone zostały poprzez charakterystykę mikrostruktury powłoki oraz mechanizmów zużycia metodą TEM (Rys. 21).



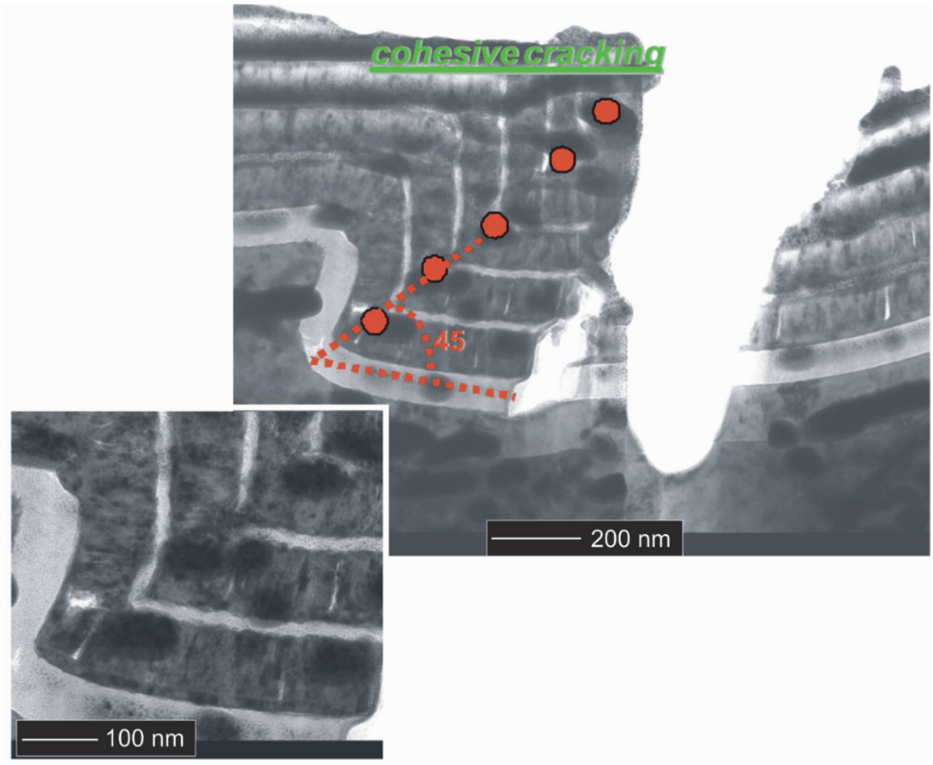
***Rys. 21.** Mikrostrukturalna charakterystyka mechanizmów zużycia wielowarstwowej powłoki TiN/Ti/a-C:H przeprowadzona techniką TEM BF [12]*

Koncentracja naprężenia przemieszczała się poprzez powłokę od granicy z metalicznym podłożem w kierunku powierzchni powłoki. Nastąpiło lokalne pęknięcie pojedynczych watsw, przesunięcie do najbliższej warstwy tego samego rodzaju i ponowne połączenie. Ponowne połączenie było możliwe dzięki obecności cienkich metalicznych międzywarstw tytanowych. Tego typu powłoka wykazała również dobrą jakość przylegania do podłoża, co zostało potwierdzone za pomocą testu zarysowania. Szczegółowa charakterystyka mikrostrukturalna pozwoliła na przedstawienie etapów deformacji powłoki prowadzące do jej odszczepienia podczas procesu zarysowania. Podczas tego testu, w pierwszej kolejności tworzą się pęknięcia typu kohezyjnego. Powstają one w kierunku przeciwnym do kierunku przemieszczania penetratora. W dalszej kolejności tworzą się pęknięcia typu adhezyjnego, które związane są już z odszczepienie powłoki od podłoża i informują o sile jej przylegania. Charakterystyka mikrostrukturalna przeprowadzona techniką TEM pozwoliła, z mikrostrukturalnego punktu widzenia, na opis tych dwu rodzajów pęknięć (Rys. 22) [13].



Rys. 22. *Mikrostrukturalna charakterystyka mechanizmów pękania podczas testu na zarysowanie wielowarstwowej powłoki TiN/Ti/a-C:H przeprowadzona techniką TEM BF (pękanie adhezyjne) [13]*

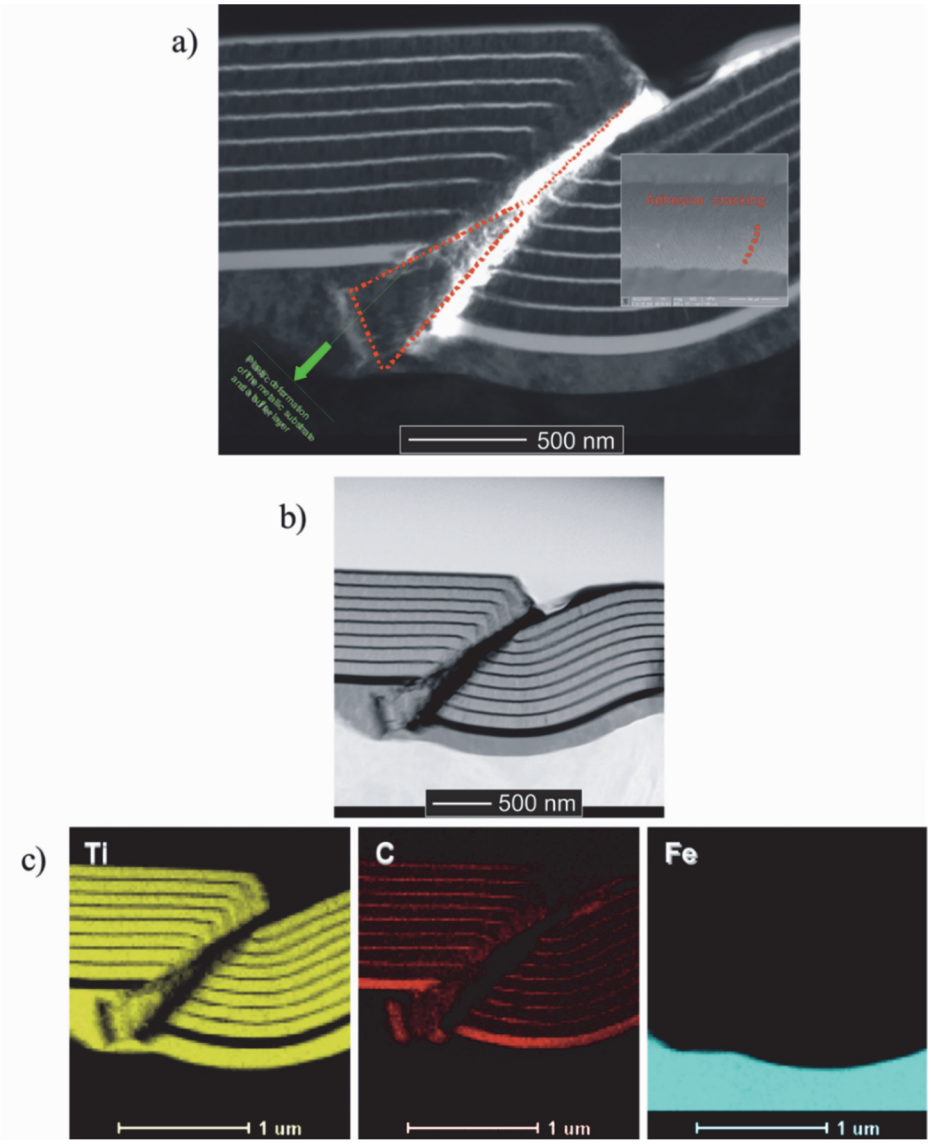
Inna folia przygotowana do obserwacji TEM pozwoliła na zaobserwowanie wcześnieszego etapu deformacji powłoki podczas testu zarysowania. Pozwoliła na zaobserwowanie pękania typu kohezyjnego (Rys. 23) [13].



Rys. 23. *Mikrostrukturalna charakterystyka mechanizmów pękania podczas testu na zarysowanie wielowarstwowej powłoki TiN/Ti/a-C:H przeprowadzona techniką TEM BF (pękanie kohezyjne) [13]*

W przypadku pękania kohezyjnego ceramiczne warstwy TiN oraz a-C:H ulegały kruchemu pękaniu, podczas gdy propagacja pękania była zatrzymywana przez bardzo cienkie międzywarstwy Ti. Na obrazie TEM BF (Rys. 23) zaznaczono punkty. W tych miejscach poszczególne warstwy metaliczne uległy wygięciu. W dalszej kolejności, przy zastosowaniu większego obciążenia zewnętrznego podczas testu (kiedy pęknięcia typu adhezyjnego

zaczęły dominować), powstało pęknięcie pochylone o kąt 45° w stosunku do granicy z podłożem. Jednak siła przylegania powłoki do podłoża była na tyle duża, że odkształcenie plastyczne metalicznego podłoża spowodowało pociągnięcie za sobą fragmentu powłoki (Rys. 24) [13].



Rys. 24. *Mikrostrukturalna charakterystyka mechanizmów pękania podczas testu na zarysowanie wielowarstwowej powłoki TiN/Ti/a-C:H przeprowadzona techniką TEM BF (pękanie adhezyjne) [13]; a) obraz TEM BF; b). obraz STEM; c). jakościowa analiza składu chemicznego EDS (mapy wybranych pierwiastków)*

Tego typu zachowanie się powłoki podczas testu udowodniło bardzo dobrą jakość jej przylegania do podłoża. Podsumowując, kilka rodzajów powłok poddano różnym analizom mechanicznym. Mechanizmy zużycia analizowano przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Różnego rodzaju powłoki, poddane różnym testom na odporność na zużycie może charakteryzować się podobnymi mechanizmami ich zużycia, czego przykładem są wielowarstwowe powłoki Ti/TiN oraz Cr/Cr_2N. Pierwszy z wymienionych układów poddany został testowi indentacyjnym (mikrotwardość), podczas gdy drugi układ poddany został testowi

na zużycie w styku kula- tarcza. W obu przypadkach zaobserwowano bardzo zbliżone mechanizmy zużycia. Badania eksperymentalne pokazały również, że zastosowanie innowacyjnych powłok wielowarstwowych pozwala na przewidzenie czasu ich eksploatacji oraz umożliwia sterowanie ich właściwościami. Przykładem tego była przedstawiona wielowarstwowa powłoka TiN/a-C:H z cienkimi międzywarstwami metalicznymi. Proces pękania odbywał się warstwa po warstwie oraz następowało przemieszczenie poszczególnych warstw oraz ich ponowne zakotwiczenie. Zjawisko to było bardzo zbliżone do ruchu dyslokacji krawędziowej, gdzie wiązania atomowe są lokalnie zrywane. Badania eksperymentalne pokazały również, że niemożliwym było przewidzenie wszystkich negatywnych reakcji materiału mogących pojawić się podczas procesu zużycia. Może się czasem zdarzyć, że zastosowanie nowoczesnych powłok może nawet czasem prowadzić do przyspieszenia procesu zużycia.

PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentalnych spożądzono następujące wnioski:

- ✓ W przypadku wielowarstwowych powłok typu metal/ ceramika takich jak np.: Ti/TiN, Zr/Zr_2N czy Cr/Cr_2N, w wyniku oddziaływania zewnętrznej siły podczas np. procesu zużycia, warstwy ceramiczne ulegały pękaniu, natomiast warstwy metaliczne ulegały plastycznemu odkształceniu zmniejszając tym energię propagującego się pęknięcia przez całą powłokę.
- ✓ Długi, ciągły wiór, powstający podczas testu na zarysowanie powłoki gdzie dominują właściwości plastyczne, pozostający na torze tarcia, zawierający mieszaninę metalicznej oraz ceramicznej fazy, może powodować przyspieszenie procesu zużycia.
- ✓ Zużycie powłok wielowarstwowych zwykle odbywa się poprzez dwa rodzaje mechanizmów: poprzez pękanie oraz usuwanie powłoki warstwa po warstwie i tworzenie tzw. tribo- filmu.
- ✓ Zastosowanie dodatkowej, zewnętrznej części powłoki (na konwencjonalnej części zbudowanej z wielowarstwy metal/ ceramika), może dodatkowo wpłynąć na zwiększenie odporności na zużycie całej powłoki; na obrazie HRTEM udowodniono, że propagujące się pęknięcie przez jedną z warstw a-C:H części zewnętrznej, z mniejszą zawartością nano- cząstek $Cr_{23}C_6$ zostało zatrzymane na granicy z warstwą a-C:H z większą zawartością nano- cząstek.
- ✓ Pozytywny wpływ na zużycie zastosowania zewnętrznej części powłoki (w postaci implantowanego a-C:H) zaobserwowano dla a-C:H, które było gradientowo implantowane nano- cząstkami $Cr_{23}C_6$, podczas gdy ułożenie wielowarstwowe ułożenie Cr/a-C:H+$Cr_{23}C_6$ w części zewnętrznej powłoki przyspieszyło proces zużycia. Podczas zużycia, węgliki tworzyły aglomeraty prowadząc do tzw. “procesu nano- skrawania”.
- ✓ Struktura wielowarstwowa oraz metaliczne międzywarstwy w układzie TiN/Ti/a-C:H odgrywają główną rolę w procesie deformacji oraz zużycia.
- ✓ Pękanie w strukturze TiN/Ti/a-C:H odbywało się warstwa po warstwie.

PODZIĘKOWANIA

- Projekt Narodowego Centrum Nauki (NCN) nr: 2012/06/M/ST8/00408
- Projekt Narodowego Centrum Nauki (NCN) nr: 2015/19/B/ST8/00942
- Projekt Narodowego Centrum Nauki (NCN) nr: 3066/B/T02/2011/40
- Projekt Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) nr: M-ERA.NET/2015/02/2016

LITERATURA

[1] P. Wiecinski, J. Smolik, H. Garbacz, K. J. Kurzydlowski, *Microstructure and mechanical properties of nanostructure multilayer CrN/Cr coatings on titanium alloy*, Thin Solid Films 519 (2011) 4069- 4073.

[2] J. Romero, J. Esteve, A. Lousto, *Period dependence of hardness and microstructure on nanometric Cr/CrN multilayers*, Surface & Coatings Technology 188- 189 (2004) 338- 343

[3] L. Major, W. Tirry, G. Van Tendeloo, *Microstructure and defect characterization at interfaces in TiN/CrN multilayer coatings*, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 6075- 6080.

[4] J. M. Lackner, L. Major, M. Kot, *Microscale interpretation of tribological phenomena in Ti/TiN soft-hard multilayer coatings on soft austenite steel substrates*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences- Technical Sciences, 59 (2011) 343- 355.

[5] P. Goodhew, *Education moves to a new scale*, Nano Today vol. 1, issue 2 (2006) 40- 43

[6] J. M. Lackner, *Industrially-scaled large-area and high-rate tribological coating by Pulsed Laser Deposition*, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 1439 – 1444.

[7] L. Major, M. Janusz, M. Kot, J. M. Lackner, B. Major, *Development and complex characterization of biotribological Cr/CrN + a-C:H (doped Cr) nanomultilayer protective coatings for carbon–fiber composite materials*, Royal Society of Chemistry Advances 5 (2015) 9405- 9415.

[8] J.M. Lackner, W. Waldhauser, L. Major, M. Kot, *Tribology and Micromechanics of Chromium Nitride Based Multilayer Coatings on Soft and Hard Substrates*, Coatings 4 (2014) 121- 138.

[9] Q. Wang, F. Zhou, X. Ding, Z. Zhou, C. Wang, W. Zhang, L. K.-Y. Li and S.-T. Lee, *Structure and water-lubricated tribological properties of Cr/a-C coatings with different Cr contents*, Tribology International, 67 (2013) 104- 115.

[10] M. Kot, L. Major, K. Chronowska- Przywara, J.M. Lackner, W. Waldhauser, W. Rakowski,

[11] *The advantages of incorporating CrxC nanograins into an a-C:H matrix in tribological coatings*, Materials and Design 56 (2014) 981- 989.

[12] L. Major, *Wear mechanisms of multilayer TiN/Ti/a-C:H coatings investigated by transmission electron microscopy technique*, Archives of Civil and Mechanical Engineering 14 (2014) 615- 621.

[13] L. Major, J. M. Lackner, B. Major, *Bio-tribological TiN/Ti/a-C : H multilayer coatings development with a built-in mechanism of controlled wear*, Royal Society of Chemistry Advances 4 (2014) 21108- 21114.

[14] L. Major, J.M. Lackner, M. Kot, M. Janusz, B. Major, *Contribution of TiN/Ti/a-C:H multilayers architecture to biological and mechanical properties*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences- Technical Sciences 62 (2014) 565- 570.

ROZWÓJ METOD INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ DEDYKOWANYCH DLA KARDIOCHIRURGII REGENERACYJNEJ

R Major[1], J M Lackner[2], M Sanak[3], P. Wilczek[4] B Major[1]

[1] Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25
[2] JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH MATERIALS - Institute of Surface Technologies and Photonics Laser and Plasma Processing Leobner Straße 94
[3] II Katedra Chorób Wewnętrznych Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum ul. Skawińska 8 31-066 Kraków
[4] Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii ul. Wolności 345a (wjazd od ul. Sienkiewicza) 41-800 Zabrze

Zastawki serca, tworzone w oparciu o interdyscyplinarne techniki inżynierii materiałowej i inżynierii tkankowej, gdzie na acellularne rusztowania nahodowywane są komórki autologiczne wydają się bardzo atrakcyjną perspektywą w leczeniu wad zastawek serca. Nowe sposoby wytwarzania tkanki związane są z opracowaniem autologicznego materiału tkankowego, np. bioprotezy uzyskanej za pomocą technik inżynierii materiałowej i inżynierii tkankowej, w których rusztowanie stanowi biodegradowalna macierz zewnątrzkomórkowa (ECM) z komórkami własnymi pacjenta (izolowanymi ze szpiku kostnego) [1]. Zwapnienia i zmiany strukturalne są najtrudniejszymi problemami w zastosowaniu protez zastawki biologicznej [2]. Potencjał odpowiedzi immunologicznej może być czynnikiem ryzyka, który może ograniczyć stosowanie protez zastawki serca [3]. Zarówno tkanki acellularne (pozbawione komórek) jak i materiał ulegający biodegradacji można stosować jako źródło dla konstrukcji zastawki. Odpowiednio przeprowadzony proces usuwania komórek z tkanki powinien doprowadzić do całkowitego usunięcia komórek z macierzy zewnątrzkomórkowej, pozostawiając strukturę macierzy w nienaruszonej natywnej formie [4]. Takie naturalne rusztowania mogą wywołać reakcje immunomodulujące, które mogą wpływać na proces przebudowy i naturalnego dostosowania tkanki do tkanek otaczających [5-9]. Komórki procesów zapalnych i immunologicznych jak makrofagi, neutrofile i limfocyty odgrywają ważną rolę w odpowiedzi odpornościowej na rusztowaniach biologicznych [10]. Istnieje kilka różnych procedur usuwania komórek, które mogą być zastosowane [11]. Protokoły acelluryzacji różnią się w przypadku opracowanego rodzaju tkanki [12], w ilości usuwanych komórek i ochrony macierzy zewnątrzkomórkowej [13]. Zastawki serca pochodzące od świń mogą być atrakcyjnym źródłem, bazą dla inżynierii materiałowej i inżynierii tkankowej do wykonania ludzkich zastawek serca [13]. Zastawki serca pochodzące od świń mogą być atrakcyjnym źródłem, bazą dla inżynierii materiałowej i inżynierii tkankowej do wytworzenia ludzkich zastawek serca [13]. Skuteczność procesu acelluryzacji zależy od takich czynników jak gęstość tkanki i jej organizacja, geometryczne i biologiczne właściwości pożądane dla końcowego produktu, docelowe zastosowanie kliniczne. Przegląd technik acellularyzacji tkanek i ich wpływu na właściwości ECM został opublikowany w 2006 roku [14]. Rozwój nowych technik usuwania komórek z tkanki doprowadził do możliwości trójwymiarowego usuwania komórek. Ponadto, zwraca się coraz większą uwagę na szkodliwe efekty in vivo pozostałego materiału komórkowego [15]. Na podstawie danych literaturowych uzyskano aktualny przeglądu tkanek i narządów podlegających technikom acellularyzacji i ich wpływ

na właściwości mechaniczne i biologiczne pozostałej ECM [16-30]. Czynniki fizyczne dedykowane do procesu usuwania komórek z tkanki dotyczą wykorzystania temperatury, ciśnienie, nietermicznych procesów, nieodwracalnych procesów elektroporacji. Obróbka polegająca na zamrażaniu i rozmrażaniu powoduje skuteczną lizę (rozpad obłonionych elementów np. komórek) komórek w obrębie tkanek i narządów. Pojedynczy cykl zamrażania i rozmrażania może zmniejszyć niekorzystne reakcje immunologiczne. Proces polegający na wielu cyklach zamrażania-odmrażania może być stosowany w usuwaniu komórek [31] i nie prowadzi do znaczącego zwiększenia strat białka ECM z tkanki [32]. Zamrażanie i rozmrażania nie powoduje zakłóceń w ultrastrukturze ECM [33]. Wpływ przetwarzania zamrażania i rozmrażania na właściwości ma minimalny wpływ na właściwości mechaniczne tkanek [34].

Komórki na powierzchni tkanki albo narządu mogą być skutecznie usuwane przez ścieranie mechaniczne w połączeniu z enzymami [35], hipertonicznym roztworem soli fizjologicznej, lub środkami chelatującymi (preparaty odżywiające), wszystkie które ułatwiają dysocjację komórek z ich leżącej poniżej błony podstawnej. Jednak bazowa ultrastruktura i integralność błony podstawnej są niezmiennie uszkodzone przez bezpośrednie stosowanie siły mechanicznej [35]. Ciśnienie hydrostatyczne wymaga stosunkowo mało czasu, i może być bardziej efektywne niż detergenty i enzymy do usuwania komórek z naczyń krwionośnych i tkanki rogówki, choć tworzenie się kryształów lodu może zakłócić ultrastrukturę ECM [36]. Podwyższona temperatura podczas procesu usuwania komórek zapobiega tworzeniu się kryształów lodu [37], ale może zakłócić ECM z powodów związanych z wzrostem entropii, który może być złagodzony przez koloidy, takie jak dekstran [38]. Mikrosekundowe impulsy elektryczne przyłożone do tkanki i komórek danej tkanki, powodują powstawanie mikro-porów w błonie komórkowej z powodu destabilizacji potencjału elektrycznego przez błonę [39]. Obecność mikro-porów powoduje utratę homeostazy komórek, co prowadzi do śmierci komórki [40].

Nowe sposoby przygotowania tkanek do przeszczepu polegają na rozwoju autologicznego materiału tkankowego np. biologicznych zastawek uzyskanych za pomocą inżynierii tkankowej oraz inżynierii materiałowej, w którym szkielet stanowi bezkomórkowa biodegradowalna macierz o pochodzeniu ksenogenicznym (tkanka lub narząd pochodzący od osobnika innego gatunku) z własnymi komórkami pacjenta (izolowanymi ze szpiku kostnego). Taki implant będzie wolny od powikłań obserwowanych przy użyciu aktualnie stosowanych protez.

Wady zastawkowe serca są częstym i trudnym problemem w kardiologii, a jedynym skutecznym leczeniem zaawansowanych zmian jest kardiochirurgiczna wymiana zastawki. Taka forma leczenia, jakkolwiek niezbędna, jest obciążająca dla pacjenta jak i wymaga znacznych nakładów finansowych. Dlatego niezmiernie istotne jest opracowanie trwałych protez zastawkowych, ograniczających ryzyko powikłań i konieczność szybkiej reoperacji. Uszkodzona zastawka serca może być zastąpiona poprzez zastosowanie różnych typów biologicznego lub mechanicznego transplantu. Obydwa te rozwiązania mają wiele wad. Pierwsze to biodegradacja graftu, zwapnienia, reakcje zapalne i immunologiczne, podatność na zakażenia, co ogranicza trwałość. Drugie to konieczność leczenia przeciwzakrzepowego. Obecnie poszukuje się nowej koncepcji uzyskania biologicznej zastawki serca, która nie powodowałaby komplikacji takich jak obecnie mają miejsce w przypadku komercyjnie dostępnych zastawek serca. Postęp w inżynierii materiałowej i jej powiązanie z inżynierią tkankową może dać obiecujące narzędzia dla stworzenia nowego rodzaju protezy zastawki. Nowa terapia polegałaby na wysianiu komórek autologicznych pacjenta na rusztowaniu tkankowym o pochodzeniu zwierzęcym. Taka zastawka powinna mieć potencjał wzrostu, samo-naprawy i przebudowy podobny do rodzimej tkanki. Bezkomórkową macierz można stosować jako podłoże do stworzenia w pełni wartościowej tkanki. Sposoby usuwania komórek

z tkanki dawcy różnią się stopniem skuteczności acelluryzacji. Mają także różny wpływ na strukturę składników macierzy zewnątrzkomórkowej (ECM) i właściwości biomechaniczne przeszczepu.

Celem badań było stworzenie podłoża pod zasiedlenie komórkowe poprzez wykorzystanie bioaktywnego rusztowania na bazie tkanki przy użyciu interdyscyplinarnej techniki inżynierii materiałowej i tkankowej.

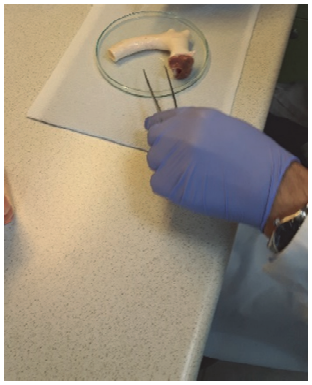
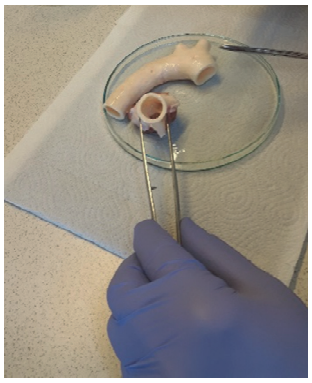
MATERIAŁY I METODY

Procedura pozyskiwania materiału w postaci zastawki aortalnej

W ramach zadania, opracowano protokół pobierania odzwierzęcej tkanki w postaci zastawki aortalnej. Przy współpracy z pracownią bioinżynierii Fundacji Rozwoju Kardiochirurgii, serca pobierano od zwierząt dorosłych (10-12 miesięcy) o masie ciała w zakresie od 60 do 80 kg. Tkanki były transportowane do laboratorium w roztworze Ringera (roztwór uzupełniono o antybiotyki takie jak ciprinol (KRKA-Polska), streptomycyna/penicylina (Sigma)) w ciągu 2 godzin, gdzie następnie wypreparowano zastawki aortalne i płucne oraz przemywano zimnym roztworem soli w celu usunięcia krwi.

W sercu wyróżnia się dwa typy zastawek: żylne, czyli przedsionkowo- komorowe i zastawki tętnicze położone w ujściach tętniczych. Zastawki tętnicze stanowią zastawki pnia płucnego i aorty. Zastawka aortalna zbudowana jest z trzech płatków w kształcie gniazda jaskółczego wypukłością zwróconego ku komorze serca, a wklęsłością zwróconego do tętnicy. Każdy płatek posiada brzeg wolny i przytwierdzony, powierzchnię naczyniową i komorową.

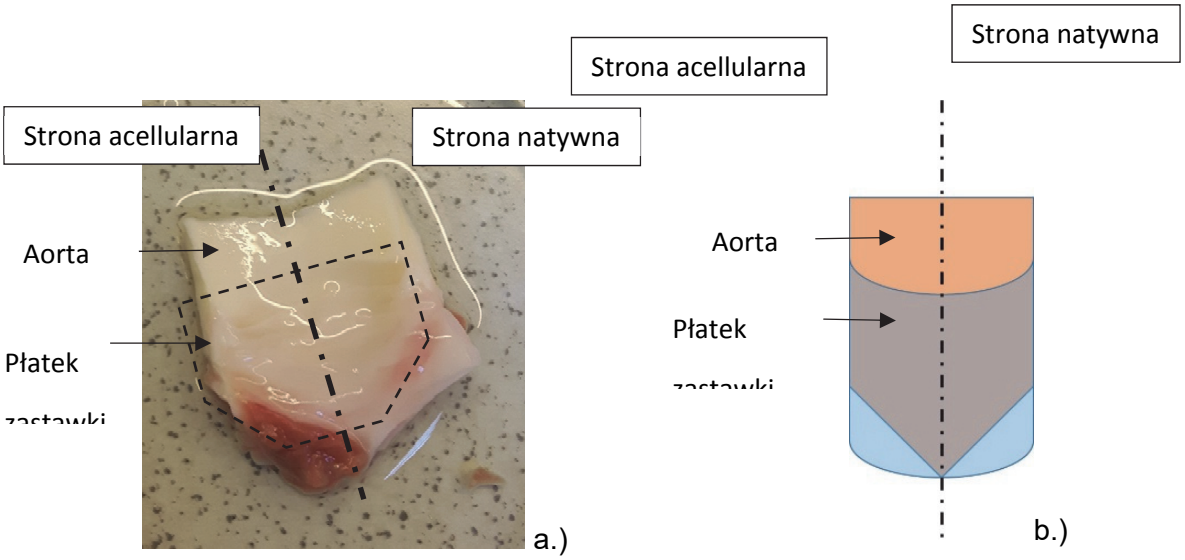
Zadanie miało na celu wyznaczenie miejsca reprezentacyjnego pozyskiwania tkanki do analizy. Na podstawie wstępnych prób wybrano świńską zastawkę aortalną z przylegającym pasem aorty wstępującej, czyli pierwszym fragmentem aorty krążenia dużego. Przygotowano fragmenty pojedynczych płatków zastawki. Każdy z płatków nazwano w zależności od ich położenia względem tętnic wieńcowych, naczyń zaopatrujących serce w krew: prawowieńcowy, lewowieńcowy i bezwieńcowy. Tętnice wieńcowe stanowią własny układ naczyniowy serca. Początkowa część jak wieńcem obejmują serce. Odchodzą od aorty wstępującej w jej początkowej części. Zwykle tętnice wieńcowe występują w liczbie dwóch, prawej i lewej. Prawa zaczyna się w prawej zatoce aorty w pobliżu płatka zastawki, lewa rozpoczyna się w lewej zatoce aorty w pobliżu płatka zastawki. Stąd nazwa: prawo wieńcowy, lewo wieńcowy i bez wieńcowy. Schematy preparatyki tkanki przedstawiono na Rysunku. 1.


a.)

b.)

c.)

***Rys.1**. Etapy preparatyki zastawki aortalnej a.) zastawka z aortą wstępującą b.) etap odcięcia zastawki c.) preparatyka płatków zastawki.*

Procesowi acelluryzacji tkanki poddana została lewa strona płatka zastawki obejmująca poszczególne elementy zaznaczone na schemacie (Rysunek 2).



Rys 2. *Schemat płatka zastawki ze ścianą aorty*

PROCEDURA USUWANIA KOMÓREK Z TKANKI

Wybrano dwie metody usuwania komórek z tkanki: metoda ablacji laserowej i metoda z wykorzystaniem fali akustycznej. Szczegóły alternatywnych metod usuwania komórek z tkanki objęte są procedurą zgłoszenia patentowego.

Ocena histomorfologiczna acellularnej tkanki

Celem badań histologicznych jest ocena skuteczności procesu eliminacji komórek oraz oszacowanie wpływu fal akustycznych i promieniowania laserowego na składniki macierzy zewnątrzkomórkowej.

Zastawki po wykonaniu eksperymentu (acellularyzacja akustyczna i ablacja laserowa) zostaną utrwalone przez 48 godz. w 4% zbuforowanym paraformaldehydzie, a następnie poddane rutynowej procedurze przygotowania skrawków parafinowych. W skrócie, zastawki zostaną odwodnione w alkoholu etylowym. Następnie materiał zostanie podzielony na *i*. pierścień nadzastawkowy (zawierający obszar aorty poddany acellularyzacji i kontrolny), *ii*. część lewa płatka zastawki (poddana acellularyzacji), *iii*. część prawa płatka zastawki (kontrola). W kolejnym etapie próbki zostaną przeprowadzone przez płyny pośrednie (dwie zmiany ksylenu), zatopione w parafinie (dwie zmiany parafiny wysokotopliwej, temp. przepajania 60ºC) i zostaną sformowane bloczki parafinowe. Skrawki o grubości 5 µm zostaną ukrojone na mikrotomie w płaszczyźnie poprzecznej do osi długiej aorty (pierścień nadzastawkowy) oraz w osi równoległej do osi długiej aorty (płatki zastawek). Skrawki po nałożeniu na szkiełka podstawowe pokryte zostaną odparafinowane, uwodnione i poddane barwieniom histologicznym i histochemicznym: uwidocznienia włókien sprężystych, uwidocznienia włókien kolagenowych, uwidocznienie proteoglikanów substancji podstawowej, uwidocznienie ogólnej morfologii, oraz oceny skuteczności acelularyzacji, uwidocznienie jąder komórkowych i ocena skuteczności.

Skrawki po barwieniu zostaną zamknięte permanentnie w żywicy np. DPX (barwienia histologiczne) i w glicerolu (Hoechst, immunofluorescencja).

Badania fluorescencyjne efektywności usuwania komórek z tkanki

Skuteczność usuwania komórek przeprowadzono za pomocą metody barwienia immunofluorescencyjnego polegającego na barwieniu jąder komórkowych. Jądra komórkowe po permeabilizacji wyznakowano barwnikiem 4',6-diamidyno-2-fenyloindol (DAPI), który jest związkiem organicznym, aromatycznym, heterocyklicznym, jako aminy wiążące się z DNA. Jest barwnikiem silnie fluorescencyjnym. Testy przeprowadzono za pomocą konfokalnego laserowego mikroskopu skaningowego (CLSM) Exciter 5. Jest to w pełni zautomatyzowany system z pełną kontrolą konfiguracji mikroskopu, parametrów pracy laserów i bezstopniowej przesłony konfokalnej. Jego kluczowe funkcje to możliwość zarejestrowania do 6 niezależnych kanałów i ich nakładania, opcję MULTITRACKING z oprogramowaniem sterującym ZEN 2008 oraz oprogramowaniem obliczeniowym Axio Vision 4.8 (Pakiet Oprogramowania AxioVision 4 Moduł AutoMeasure). Analizę przeprowadzono z zastosowaniem promieniowania laserowego o długości fali 405 nm. Metoda barwienia jąder komórkowych umożliwiła ocenę skuteczności usuwania komórek z tkanki. Przy zastosowaniu programowania ZEN możliwe było dokonanie przekrojów optycznych, co pozwoliło zobaczyć efektywność usuwania przestrzennego, czyli wgłąb tkanki, nie tylko powierzchniowego. Przy użyciu oprogramowania AxioVision została przeprowadzona numeryczna analiza ilości pozostałych jąder po procesach acellularyzacji.

FUNKCJONALIZACJA POWIERZCHNIOWA

Pierwsza propozycja modyfikacji powierzchniowej tkanki acellularnej powłoki polielektrolitowe z nanocząstkami Ag

Polielektrolitowe wielowarstwowe powłoki zostały wykonane metodą tzw. "warstwa po warstwie" [41]. Podłoże aktywowano 10 M NaOH i przemywano czystą wodą Milli-Q. Poli-L-lizynę (PLL) oraz kwas hialuronowy (HA) oraz w drugim zestawieniu chitosan (Chi) i siarczan Chondroityny (CS), rozpuszczono w 400 mM roztworze HEPES/0.15 M NaCl o stężeniach od 0.5 do 1 mg/ml. pH roztworów wyznaczono na 7.4 przez dodanie 0.5 M NaOH. Powłoki zostały wykonane przez cykliczne zanurzanie w automatycznym systemie, który opracowano i wykonano w laboratorium IMIM PAN. Proces przebiega na przemian zanurzając podłoża do polikationu i polianionu nadbudowując strukturę porowatą, której grubość uzależniona jest od ilości biwarstw. Nadbudowanie polielektrolitów zachodzi na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych. Po każdym etapie osadzania następuje etap płukania w 0.15 M roztworze buforowanym NaCl o pH 7.4 w celu usunięcia nadmiaru polielektrolitu. Proces powtarza się aż do osiągnięcia żądanej ilości biwarstw. Następnie, próbki poddano w końcowych etapach płukaniu i przechowywano w temperaturze 4°C w 400 mM roztworu HEPES/0.15M buforowanego NaCl o pH 7.4. Jedną z metod stabilizacji materiałów syntetycznych jest nałożenia ultracienkiej powłoki o grubości rzędów atomowych. W tym przypadku badania prowadzono wprowadzając nanocząstki srebra. Celem wprowadzenia nanocząstek srebra było ustabilizowanie struktury porowatej oraz jej zabezpieczenie przeciwko formowaniu biofilmu bakteryjnego. Wprowadzenie nanocząstek Ag nastąpiło przez osadzanie pod wysoką próżnią przy wykorzystaniu procesu rozpylania magnetronowego z czystego materiału Ag (99,9%), przy bardzo wysokim ciśnieniu gazu. Nanowarstwy nakładano na przesuszone podłoże z polielektrolitową powłoką syntetyczną. Podłoże zostało

wprowadzone do komory próżniowej, następnie odpompowano do $3x10^{-5}$ mbar. Proces rozpylania prowadzono pod ciśnieniem $1x10^{-2}$ mbar Ar w odległości 150 mm pomiędzy tarczą Ag i podłożem. Osadzanie zatrzymywano po 30 sekundach. W tym przypadku czas odparowania próżniowego determinował grubość powłoki.

Mikrostruktura powłok polielektrolitowych z nanocząstkami Ag

Charakterystykę mikrostruktury osadzonych powłok, przeprowadzono przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego Tecnai G2 FEG (200 kV) (TEM), wyposażonego w działo z emisją polową (FEG). Cienkie folie do obserwacji TEM zostały przygotowane przy użyciu techniki wykorzystującej skoncentrowaną wiązkę jonów galu (FIB) Quanta 200 3D DualBeam. Przeprowadzono analizę fazową na podstawie dyfrakcji elektronowej i potwierdzono poprzez identyfikację obrazów wysoko rozdzielczych (HRTEM).

Uwalnianie srebra do osocza krwi

Tkanka to komórki i substancja międzykomórkowa. Specyficznym rodzajem substancji międzykomórkowej jest osocze. W ocenie uwalniania jonów srebra do osocza wzięto pod uwagę czas protrombinowy (PT) i czas częściowej tromboplastyny po aktywacji (APTT). PT stosuje się w celu oceny zewnątrzpochodnego czynnika krzepnięcia. Jego wartość jest zależna od stężenia czynników krzepnięcia takich jak czynnik II, czynnik V, czynnik VII, czynnik X i fibrynogen. Czynnik tkankowy (TF) jest dodawany do osocza z dodatkiem cytrynianu w celu aktywacji czynnika VII. Wiązanie jonów wapnia pod wpływem kwasu cytrynowego powoduje, że aktywowanie czynnika X nie odbywa się przez aktywowany czynnik Vlla (VII) [42]. Po inkubacji, mierzony jest czas od wprowadzenia jonów wapnia. APTT mierzy aktywności czynników krzepnięcia krwi w osoczu. Aktywowany kaolinem czas częściowej tromboplastyny- jeden z wskaźników krzepnięcia krwi, jest ona miarą aktywności czynników krzepnięcia osocza takich jak czynniki XII, XI, IX i VIII. Tworzą nierozerwalny system aktywacji protrombiny[7].

[7]*Protrombina- II czynnik krzepnięcia, glikoproteina znajdująca się w osoczu krwi, wytwarzana w wątrobie przy udziale witaminy K. Protrombina jest białkiem rozpuszczalnym w surowicy krwi.*

Aktywowany kaolinem[8] częściowy czas tromboplastyny powinien pozostać na poziomie od 26 do 36 sekund.

[8]*Kaolin (glinka porcelanowa) – w medycynie wykorzystywany jako podłoże do sporządzania maści. Drobno zmielony kaolin stosowany jest do oczyszczania wody, ścieków i klarowania napojów - w mikroporach na jego powierzchni następuje adsorpcja zanieczyszczeń.*

Do analizy pobrano 22.5 ml krwi ludzkiej, która została pobrana na cytrynian (5 x 4,5 ml). Krew została wlana do jednej probówki Falcon 50 ml w celu zapewnienia jednorodności eksperymentu. 1 ml krwi został przeniesiony do małych probówek typu Eppendor i odwirowany 4000g/8min./ 4°C. Po odwirowaniu 20 □l osocza przeniesiono do probówki opisanej jako (0 bas, czyli kontrola negatywna) i zamrożono w temperaturze -80°C, w celu ustalenia wejściowej wartości stężenia mikrocząstek. Reszta osocza (~ 370 □l) przeniesiono do nowej probówki oznaczonej (0 bas- kontrola negatywna) i mierzono czas protrombiny (PT) i czas częściowo aktywowanej tromboplastyny (APTT). Próbki testowane dokładnie przemyto jałowym roztworem soli fizjologicznej. Dla każdego badania wykorzystywano 3.5 ml pełnej krwi z antykoagulantem (cytrynian sodu) i mieszano w temperaturze 37°C z wytrząsaniem (120obr./

Min.). Eksperymenty prowadzono odpowiednio w czasie 1, 3 i 6 godzin. Następnie pobierano po 1 ml krwi i wirowano przy 4000g / 8 minut / 4 ° C. Następnie pobierano po 20 □l osocza (dla pomiaru mikro-cząstek) i zamrażano w temperaturze -80° C. 370 □l osocza przenoszono do nowych probówek do oznaczania APTT PT.

Druga propozycja modyfikacji powierzchniowej tkanki Acellularnej-polielektrolitowe struktury micelarne Modyfikacja powierzchniowa związana była z opracowaniem powłoki funkcjonalnej umożliwiającej immobilizację i kontrolowane uwalnianie czynników farmakologicznych.

Modyfikację powierzchni polielektrolitami w postaci nośnika leku przeprowadzono stosując polimer reagujący na temperaturę N-izopropyloakrylamid (PNIPAM). CS-g-PNIPAM zsyntetyzowano stosując cer amonowo-nitrylowy (CAN) jako inicjator reakcji, który tworzy samoorganizujące się struktury polielektrolitowe złożone z nanocząstek, gdy związane są z chitozanem (CS) zgodnie z danymi literaturowymi [43, 44]. Struktura micelarna tworzy się na skutek hydrofobowo- hydrofilowych właściwości powłok. Hydrofilowe cząstki układają się na zewnątrz, cząstki hydrofobowe wewnątrz powstającej sferycznej struktury. Układ CS-g-PNIPAM odtwarza właściwości błon komórkowych. Proces uwalniania czynników wzrostu i leków kontrolowany był przez ultra-cienką powłokę amorficznego węgla nakładaną techniką osadzania plazmą atmosferyczną przy współpracy z Joanneum Research. Powłoki węglowe miały również wpłynąć na proces różnicowania indukowanych komórek progenitorowych.

Najlepsze właściwości hemozgodności wykazują materiały naśladujące strukturę tkanek i jej właściwości. Z tego powodu, przygotowano powierzchnię w postaci trójwymiarowej sztucznej macierzy zewnątrzkomórkowej wykonanej ze struktur polimerowych w naturalnych warunkach lub w warunkach sprzyjających. Macierz zewnątrzkomórkowa wytwarzana jest przez komórki, wypełniając przestrzeń pomiędzy nimi. Czysta powierzchnia (bez komórek) polielektrolitów powoduje silną aktywację układu krzepnięcia. Podobne zjawisko obserwuje się na powierzchni czystej macierzy zewnątrzkomórkowej, czyli z wyłączeniem komórek śródbłonka naczyniowego w naczyniach krwionośnych. Wprowadzenie nanocząstek srebra w strukturę powłoki syntetycznej w celu ustabilizowania warstwy polielektrolitu, zmniejszyło procesy aktywacyjne krwi nie powodując niepożądanego uwalniania jonów Ag do organizmu. W tym przypadku, istotnych różnic pomiędzy zmodyfikowanym poliuretanem z warstwą polielektrolitową zawierającą srebro i niemodyfikowanym poliuretanem nie zaobserwowano. Można uznać, że modyfikacja powierzchni poliuretanowej nie jest konieczna. Inne zjawiska, muszą być jednak brane pod uwagę. Polimery w środowisku tkanek zmieniają charakterystykę i ich właściwości fizyczne i mechaniczne. Stają się sztywniejsze, co może wpływać na zwiększone ryzyko krzepnięcia na powierzchni. Materiały syntetyczne mają zasadniczą wadę. W środowisku tkanek są biodegradowalne. Nie jest to poważny problem, gdy materiały rozpuszczają się do związków prostych. Prawdziwy problem pojawia się, gdy materiały syntetyczne rozkładają się do związków kompleksowych. Obserwuje się toksyczny wpływ na otaczające tkanki. Dlatego przede wszystkim konieczny jest odpowiedni dobór polielektrolitu.

W ramach tej części prac zakupiono Chitosan (CS), o stopniu deacetylacji 0.90 od Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd. Karboksymetylocelulozę (CMC) otrzymano z Fuchen Fuchen Chemical Reagents Factory. N-izopropyloakryloamidu (NIPAM) został dostarczony przez Acros Organics (USA).

CS-g-PNIPAM został zsyntetyzowany przez zastosowanie rodnikowej polimeryzacji za pomocą ceru amonowo nitrylowego CAN jako inicjatora. Określoną ilość CS i PNIPAM najpierw rozpuszczono w 5% wodnym roztworze kwasu octowego. Roztwór przepłukano

azotem i ogrzano. CAN rozpuszczono w wodzie Milipore ogrzano i wlano do roztworu CS PNIPAM. Po odpowiednim czasie inkubacji nastąpiło związanie, czyli szczepienie (graftowanie). Ostatecznie uzyskano kopolimery zawierające CS-g-PNIPAM. Aby usunąć PNIPAM homopolimeru z roztworu, kopolimer zanurzano w dużej ilości acetonu przez 24 godziny, a następnie przesączono w celu oddzielenia produktu. Produkt ekstrahowano w acetonie przez 48 h i osuszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej w celu uzyskania kopolimerów szczepionych.

Stabilizacja miceli ultracienkimi powłokami węglowymi, wpływającymi na prawidłowe różnicowanie komórek rogenitorowych

Powłoki polielektrolitowe w postaci miceli zostały dodatkowo stabilizowane ultracienkimi powłokami węglowymi. Przeprowadzono analizę ultracienkich powłok węglowych w aspekcie stabilizacji oraz hamowania procesu wykrzepiania jak i procesu różnicowania komórek progenitorowych (indukowane komórki śródbłonka). Różnicowanie miało następować jedynie pod wpływem właściwości powierzchni zastosowanego materiału. Skład powłok węglowych przedstawiono w Tabeli 1.

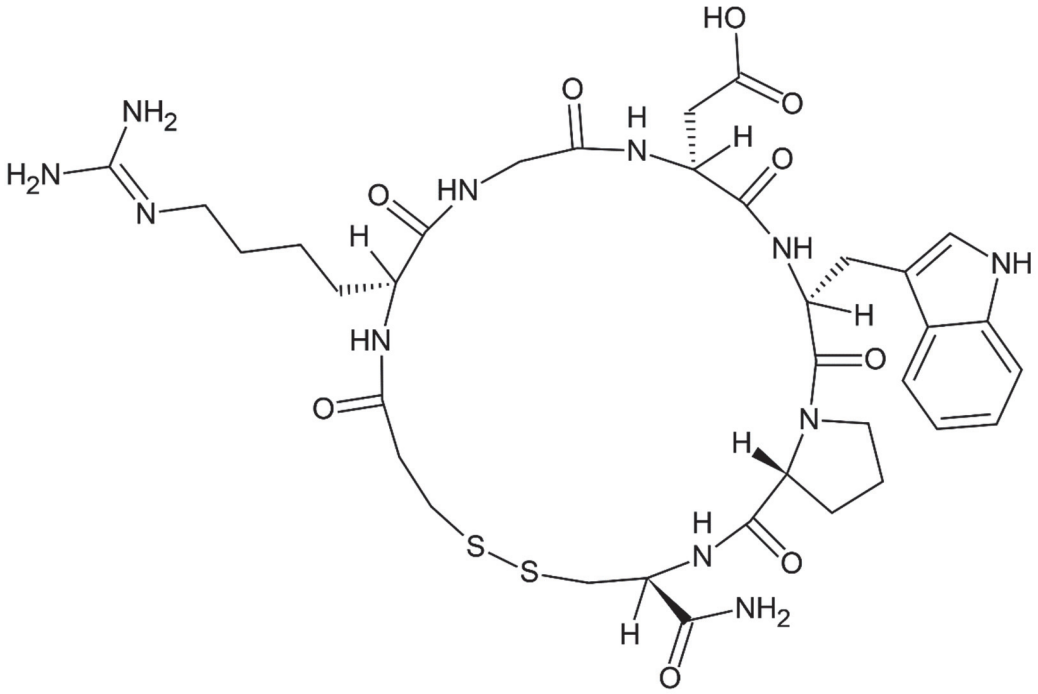
Tabela 1. *Skład powłok węglowych*

L.p	Symbol powłoki	Skład
1	C196_4	Si-a-C:H 130nm
2	C196_5	Si-a-C:H 15nm

Pochodzące z ludzkich komórek śródbłonka, indukowane, czyli odróżnicowane komórki progenitorowe (IPS iCell®) zapewniają pewne, powtarzalne i fizjologicznie odpowiednie źródło komórek dla modelowania np. chorób naczyniowych, badania przesiewowego leków, zastosowania w inżynierii tkanki naczyniowej. Odróżnicowanie komórek może być uważane za rodzaj odmłodzenia tkanki, uzyskującej w ten sposób większość cech zarodkowych. Ponieważ komórki w czasie różnicowania nie tracą nic z pełnego zespołu swych genetycznych wyznaczników, nie może być mowy o nieodwracalnych zmianach, lecz raczej o „zablokowaniu" innych dróg różnicowania. Indukowane komórki śródbłonka iCell są to wyselekcjonowane ludzkie komórki śródbłonka pochodzące z indukowanych, pluripotencjalnych komórek macierzystych. Indukowane komórki śródbłonka iCell wykazują charakterystyczną ekspresję genów i białek, na przykład, CD31, CD105, CD144, ZO-1 i czynnik von Willebranda funkcji komórek śródbłonka. Stosowanie indukowanych komórek progenitorowych pozwala uniknąć wielu ograniczeń istniejących w modelach komórkowych, w tym brak odpowiedniej funkcjonalności, niską odtwarzalność oraz ograniczoną dostępność do zasobu komórek.

Dokowanie leku antyskrzeplinowego w polielektrolitowych strukturach micelarnych

W ramach tej części pracy, głównym celem było opracowanie składnika funkcjonalnego modyfikacji powierzchniowej w postaci silnie antyskrzeplinowego leku. Jest to tematyka, z której został wygenerowany projekt typu PBS, aktualnie realizowany z Fundacją Rozwoju Kardiochirurgii i Śląskim Centrum Chorób Serca. Prace miały doprowadzić do wyboru odpowiedniego leku i jego syntezy. Do badań wybrano lek Eptifibatyd (Rysunek 3).



Rys. 3. *Budowa chemiczna eptifibatydu*.

Jest to lek przeciwpłytkowy z grupy inhibitorów receptora glikoproteinowego IIb/IIIa[9] i klasy RGD (arginina-glicyna-asparagnian). Jest cyklicznym heptapeptydem.

[9]*Receptor glikoproteinowy IIb/IIIa- receptor dla fibrynogenu oraz czynnika von Willebranda oraz wspomaga proces aktywacji płytek krwi.*

Integrilin został odkryty przez Roberta M. Scarborough i Davida Phillips, w COR Therapeutics, Inc w San Francisco. Firma została przejęta przez Millennium Pharmaceuticals, Inc. MA w 2001 roku. David Phillips jest również odkrywcą GPIIb / IIIa na płytkach krwi. Wprowadzanie leku do struktur micelarnych jest procesem złożonym. Teoretycznie micele wytworzono aby otrzymać efekt czasowego nośnika leku. Zakumulowany lek antyskrzeplinowy powinien się uwalniać stopniowo. Procedurę wprowadzania leku opracowano za pomocą nanosfer fluorescencyjnych. Nanosfery fluorescencyjne zakupiono w Bangs Laboratories, Inc. Materiały te posiadają ładunek ujemny. Zmieszano je z polielektrolitem o tym samym znaku w celu przygotowania roztworu. Proces nanoszenia polielektrolitów przeprowadzono metoda „Warstwa po warstwie", polegającą na elektrostatycznym oddziaływaniu.

Badania wstępne pozwoliły na przygotowanie procedury kumulacji leku.

W kolejnym etapie badań przygotowano 2.5% stężenie leku. Ostateczne stężenie przygotowano w roztworze z polielektrolitem micelarnym. Problem kumulacji związany był z występowaniem tego samego znaku w micelach jak i w leku. Kotwiczenie założono na zasadzie chwytania mechanicznego. Prowadzono badania nad metodą kontrolowanego uwalniania eptifibatydu z powłok polielektrolitowych. Stosowano lek o stężeniu 0.75 mg/ml. Eptyfibatyd to syntetyczny, cykliczny heptapeptyd zawierający 6 aminokwasów, w tym jeden amid cysteiny i jedną resztę merkaptopropionylową (deamino-cysteinylową). Lek ten jest inhibitorem agregacji płytek, należącym do klasy RGD (arginina-glicyna-asparaginian)-

mimetyków. Eptyfibatyd odwracalnie hamuje agregację płytek krwi, zapobiegając łączeniu się fibrynogenu, czynnika von Willebranda i innych cząsteczek adhezyjnych do receptorów glikoproteinowych (GP)IIb/IIIa. Eptyfibatyd hamuje agregację płytek krwi w sposób zależny od dawki i stężenia, co wykazano w badaniu *ex vivo*, w którym do indukowania agregacji płytek krwi zastosowano dwufosforan adenozyny (ADP) oraz innych agonistów indukujących agregację płytek krwi.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

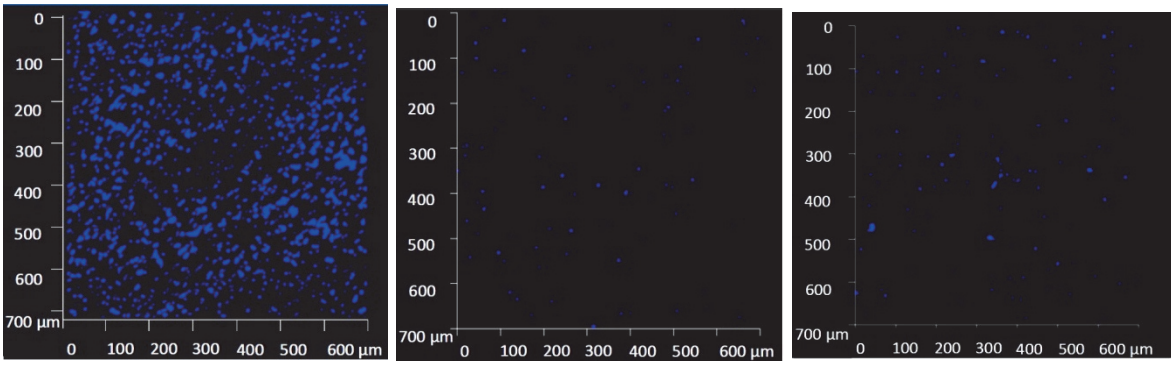
Efektywność usuwania komórek z tkanki przy użyciu metod fizycznych

Fizyczne metody, które były brane pod uwagę w celu usunięcia komórek, miały wpływać na proces naturalnej programowalnej śmierci komórki, czyli apoptozy. Pod wpływem fal akustycznych o różnych częstotliwościach oraz generowanie fali płaskiej poprzez światło lasera miały tworzyć się ciałka apoptotyczne (fragmenty komórek tworzące się w wyniku procesu apoptozy), które w następstwie miały wypaść z macierzy zewnątrzkomórkowej. Po przeprowadzeniu procesu w accellularyzacji tkanki, komórki barwiono barwnikiem DAPI. Fluorescencyjne badanie przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu konfokalnego, Carl Zeiss Exciter 5.

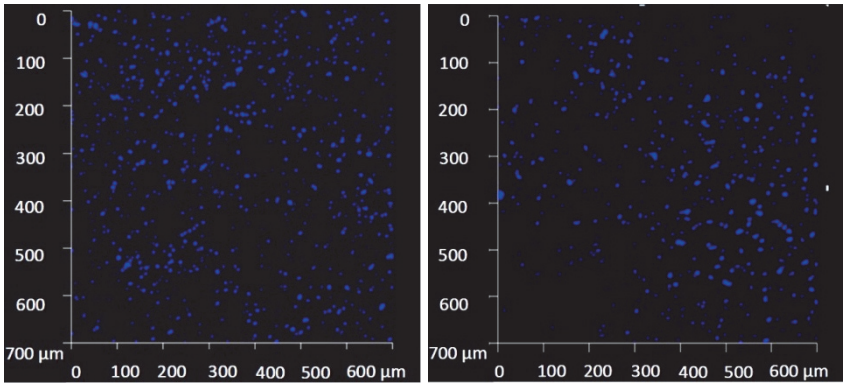
Fizyczna litografia interferencyjna

W przypadku metody interferencyjnej nie stwierdzono zaniku autofluorescencji tkanki, co może oznaczać zachowanie pełnej struktury włókien sprężystych i kolagenowych przy jednocześnie efektywnym usuwaniu komórek. Wstępne wyniki badań usuwania komórek przedstawiono na Rysunku 4. Obserwacje prowadzono przy użyciu mikroskopu konfokalnego Carl Zeiss Exciter 5. Podobnie jak po zastosowaniu metody akustycznej, jądra komórkowe wybarwiono barwnikiem DAPI. Badano oddziaływanie laserowego pola interferencyjnego na niewielkie fragmenty tkanki zastawki aortalnej.

Przy odpowiednio dobranym rozkładzie pola, im wyższa energia (lub energia skumulowana przez liczbę impulsów), tym wyższe prawdopodobieństwo usuwania komórek z macierzy zewnątrzkomórkowej tkanki.



a) b) c)

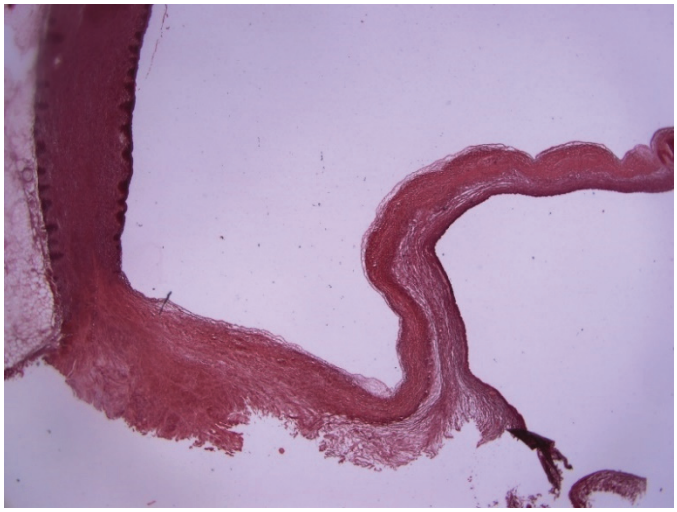


d) e)

Rys. 4. *Wyniki badań fluorescencyjnych a) tkanka wyjściowa; b) energia laserowa 50 mJ, 5 strzałów w to samo miejsce; c) 50 mJ, 3 strzały; d) 50 mJ, 1 strzał; e) 35 mJ, 3 strzały.*

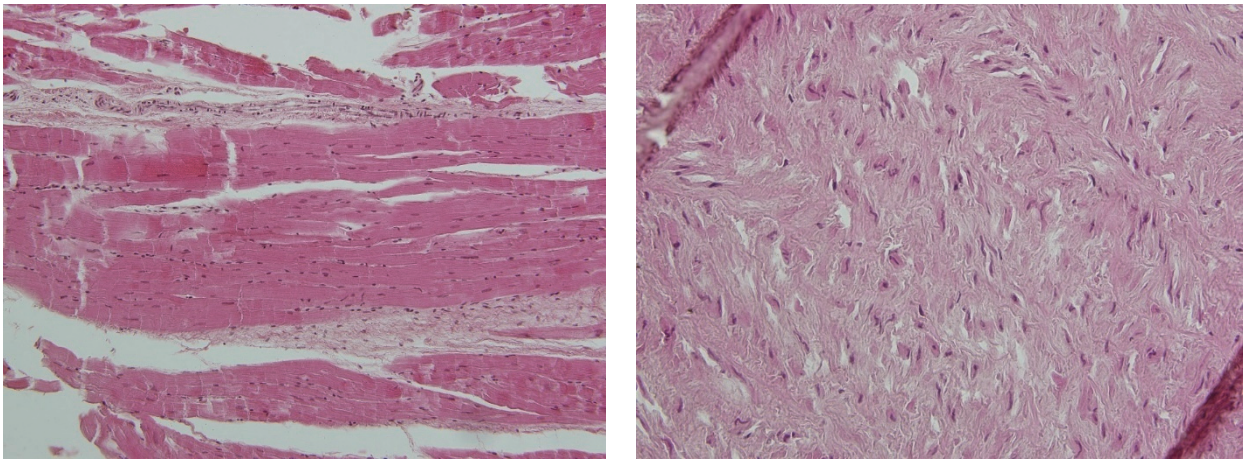
Ocena histomorfologiczna acellularnej tkanki

Wyniki badań oceny histomorfologicznej przedstawiono na Rysunku 5.



Rys. 5. *Ogólny obraz przekroju poprzecznego tkanki z rejonu zastawki aortalnej.*

Rysunek 6 przedstawia oceną histomorfologiczną tkanki z wybarwionymi włóknami sprężystymi



a.) b.)

Rys. 6. *Obraz przekroju poprzecznego tkanki z rejonu zastawki aortalnej, a.) tkanka natywna b.) tkanka acellulryzowana metodami fizycznymi.*

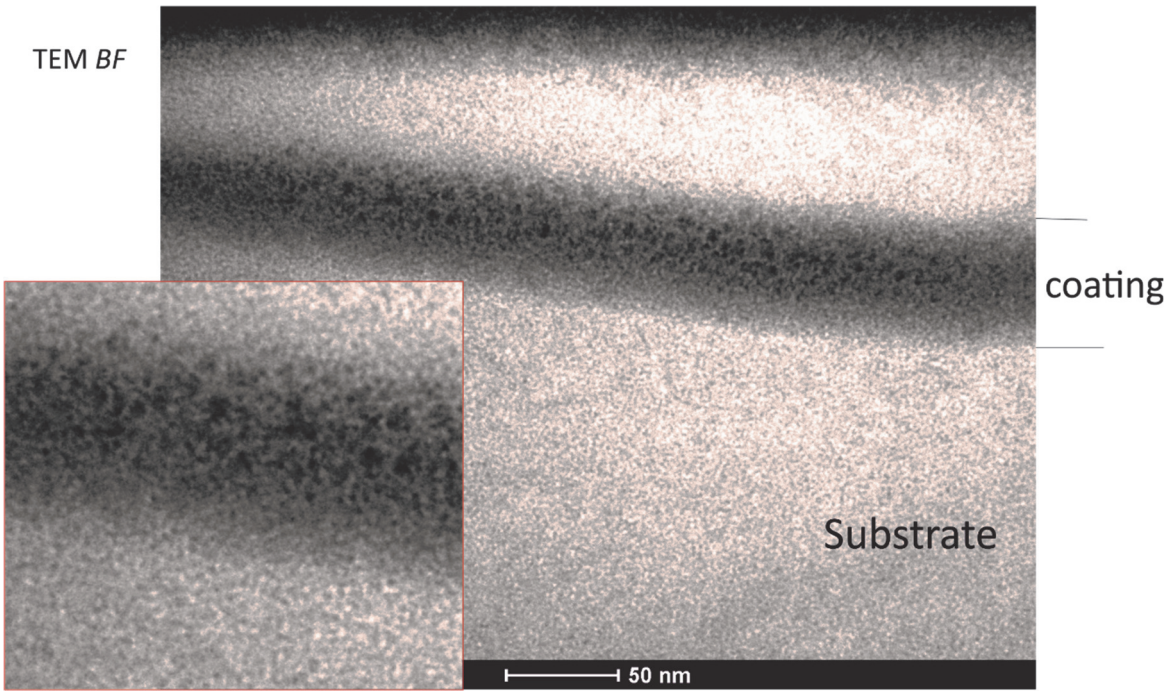
Na podstawie badań histomorfologicznych, stwierdzono, brak dostatecznego usuwania komórek z tkanki. Komórki usuwane są jedynie powierzchniowo. W tkance poddanej interferencyjnej obróbce fizycznej, stwierdzono dodatkowe zabarwienia wokół jąder, co może być skutkiem zastosowanej metody obróbki.

FUNKCJONALIZACJA POWIERZCHNIOWA TKANKI ACELLULARNEJ

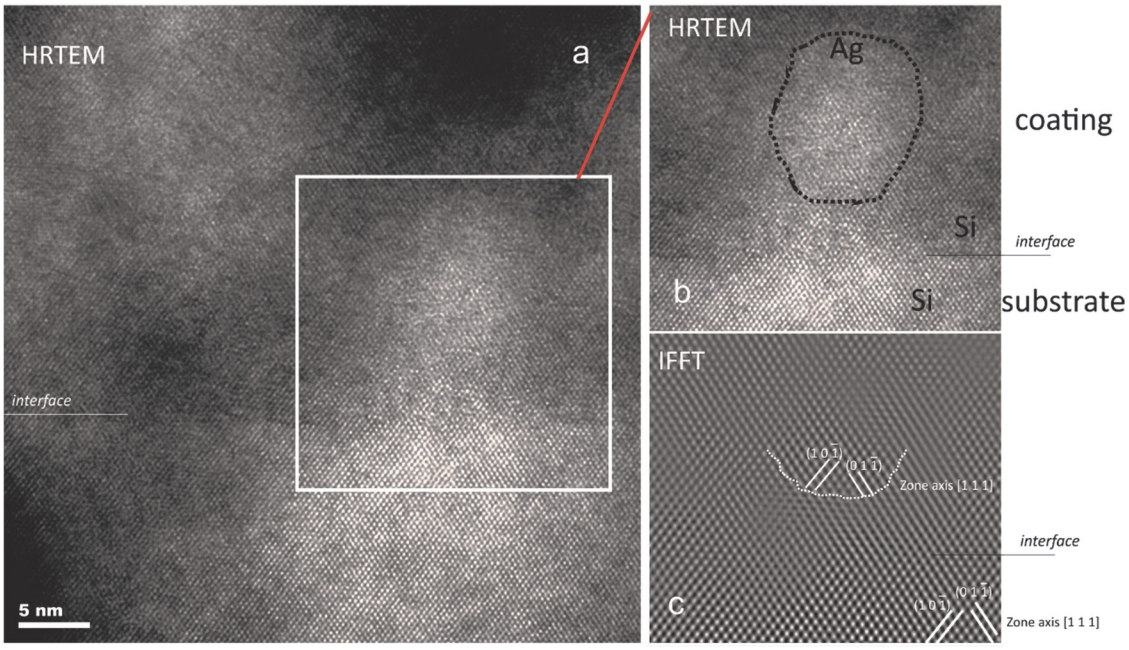
Pierwszy typ powłok funkcjonalnych- powłoki polielektrolitowe z nanocząstkami srebra

Analiza TEM stabilizowanych powłok polielektrolitowyc nanocząstkami srebra

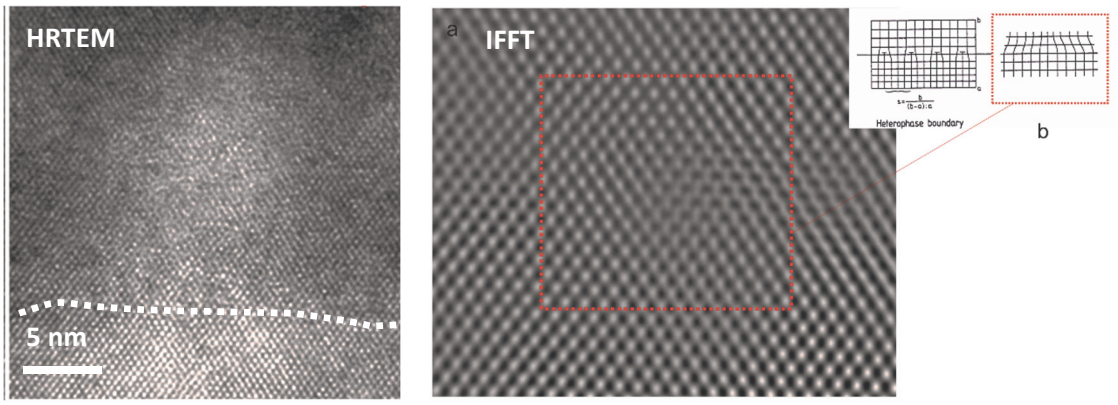
Mikrostruktury powłoki z wprowadzonymi nanocząstkami srebra pokazano na Rysunku 7. Powłoka ma jednolity charakter, bez efektu delaminacji. Nanocząstki srebra były zlokalizowane w uporządkowany sposób w bezpostaciowej matrycy. Stwierdzono to w oparciu o analizy wysokorozdzielcze mikroskopii elektronowej (Rysunek 8 a, b). Pomiar odległości międzypłaszczyznowych wykonano na zdjęciach uzyskanych za pomocą odwrotnej transformaty Fouriera (IFFT) (Rysunek 8). Rysunek 8 a przedstawia granice międzyfazową między dwoma różnymi krystalicznymi substancjami stałymi. Niedopasowanie sieci prawdopodobnie wynika z krawędziowej dyslokacji lub odkształcenia (Rysunek 9).



Rys. 7. *Analiza mikrostruktury przy użyciu TEM z przekroju poprzecznego w jasnym polu.*



Rys. 8. *Analiza wysoko rozdzielcza nanocząstek Ag wprowadzonych do porowatego syntetycznego materiału, przy zastosowaniu analizy transmisyjnej mikroskopii elektronowej a.) ogólna charakterystyka HRTEM b) obszar zainteresowania HRTEM c.) odwrotna transformacja Fouriera (IFFT)- analiza płaszczyzn atomowych*

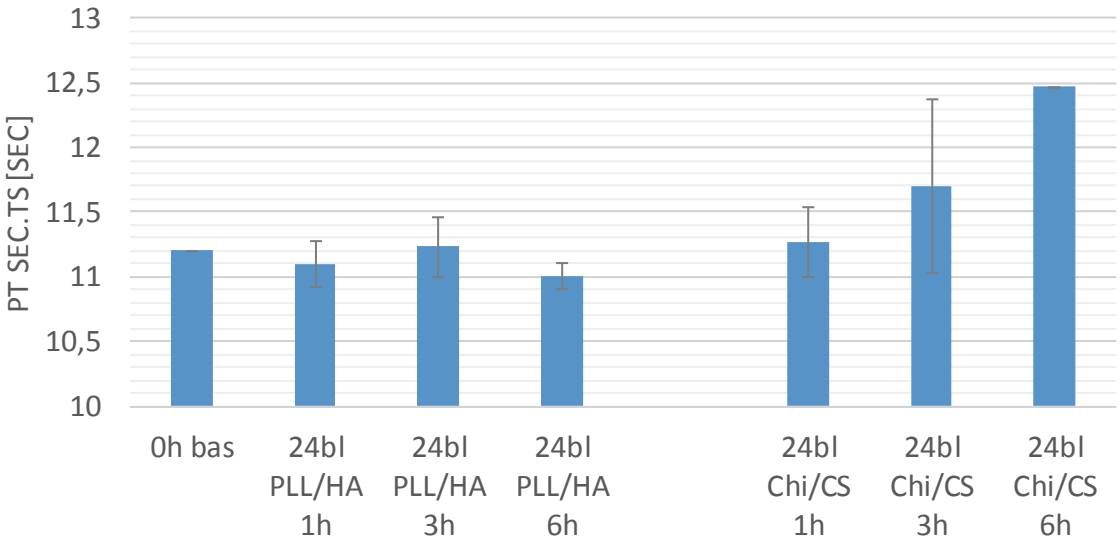


***Rys. 9**. a.) Granica międzyfazowa między dwoma różnymi ciałami krystalicznymi; b.) interpretacja teoretyczna niedopasowania sieci spowodowana dyslokacją krawędziową.*

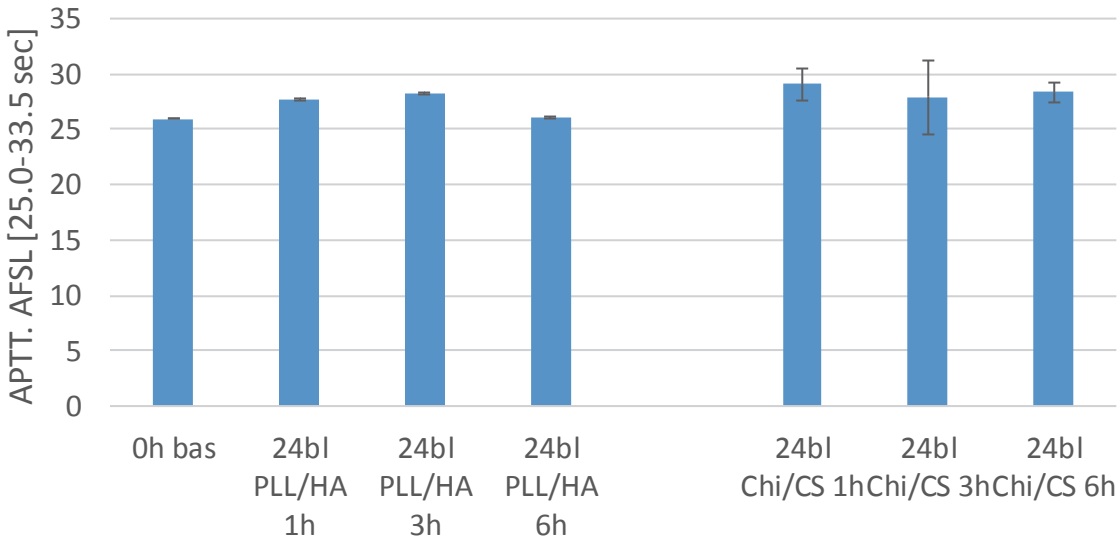
Uwalnianie srebra do osocza krwi

Badane powłoki nie wpływają na czynniki krzepliwości krwi. Oznaczono czas protrombinowy (PT). Stwierdzono wzrost PT wraz ze spadkiem fibrynogenu, protrombiny, czynników V, VII i X (zewnętrzny szlaku krzepnięcia) (Rysunek 10).

APTT (czas częściowej aktywacji tromboplastyny), mierzy zewnątrzpochodną drogę krzepnięcia. Parametr ten jest w stanie dodatkowo wykazać, zużycie czynnika VIII, IX, XI i XII (Rysunek 11).



***Rys. 10.** Czas protrombinowy (PT), analiza zewnątrzpochodnej ścieżki wykrzepiania V, VII oraz X.*



Rys. 11. *APTT zużycie czynników VIII, IX, XI and XII.*

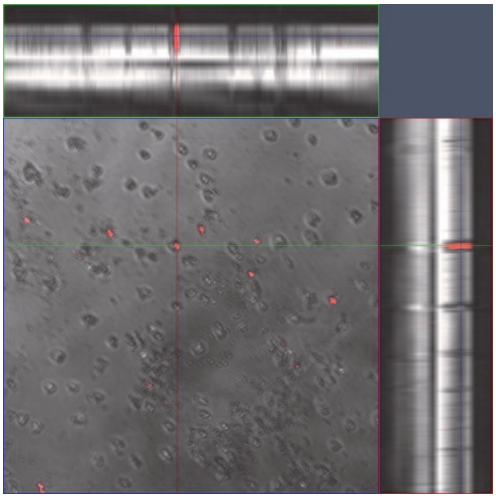
APTT jest również zależna od czynników biorących udział w tworzeniu trombiny (protrombiny, czynnika X i V) i w konwersji fibrynogenu do fibryny. Aktywowany kaolinem częściowy czas romboplastyny powinien pozostawać w zakresie od 26 do 36 sekund. Podczas naszego eksperymentu czas inkubacji musiał zostać zmniejszony do 6 godzin, ponieważ mieszana krew wykazała hemolizę.

Drugi typ powłok funkcjonalnych - polimerowe struktury micelarne

Powłoki polielektrolitowe zoptymalizowano do postaci polimerowych struktur w micelarnych. Struktury micelarne zostały opracowane jako nośniki substancji farmakologicznych. W pracy lokowanie leku określano w zależności od stopnia usieciowania oraz w początkowej fazie zastępując lek nanosferami fluorescencyjnymi, które zakupiono w Bangs Laboratories, Inc.

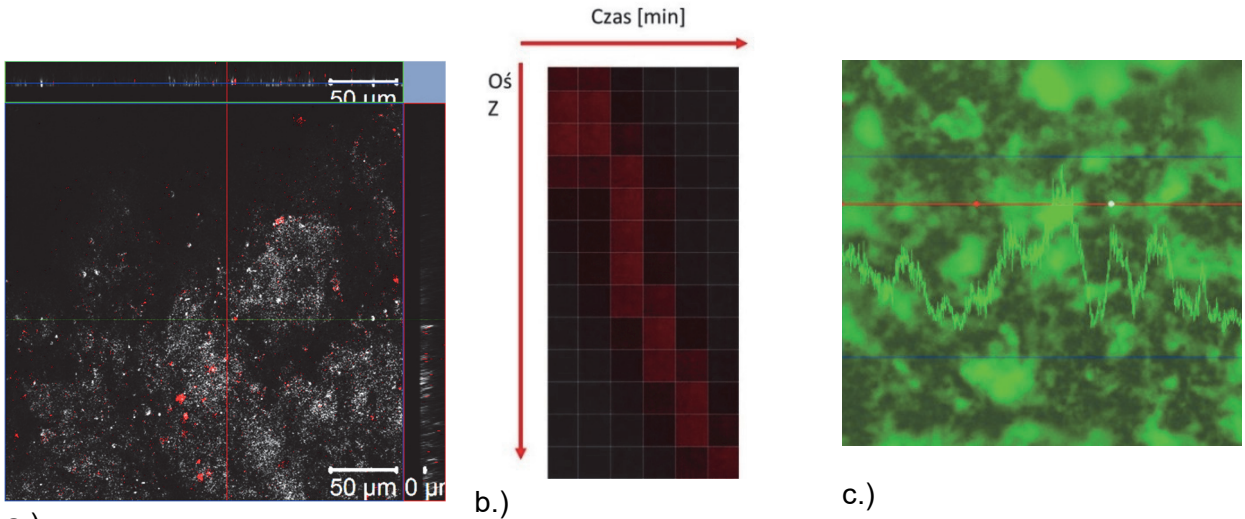
Zabieg wprowadzenia nanosfer fluorescencyjnych zamiast leku miał umożliwić określenie rozlokowania struktur micelarnych i efektywność lokowania leku. Na podstawie tej części badań określono stopień dyfuzji miceli w zależności od tego czy powłoki sieciowano, czy nie. Analizy fluorescencyjne przeprowadzono przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu laserowego Exciter 5.

Sfery fluorescencyjne mieszały się jednorodnie w roztworze polielektrolitu o tym samym znaku, jednak podczas naprzemiennego nakładania, natrafiając na polielektrolit, w postaci miceli, o przeciwnym znaku, kumulowały się w środku w miceli (Rysunek 12).



Rys. 12. *Obraz „orto", czyli optycznego przekroju poprzecznego struktury micelarnej z wprowadzoną sferą fluorescencyjną*

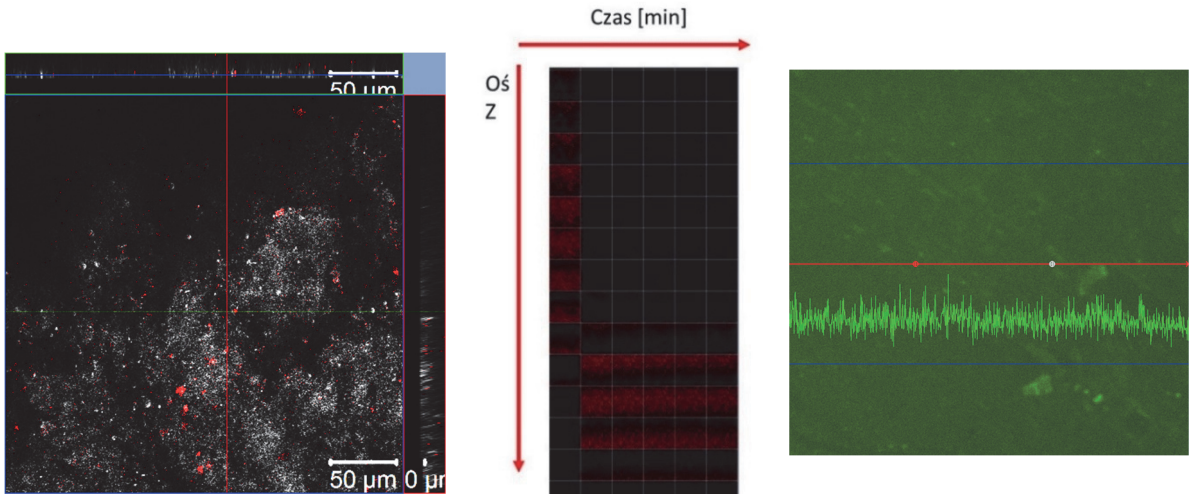
Na Rysunku 13 przedstawiono optyczny przekrój poprzeczny powłoki niesieciowanej z wprowadzonymi w struktury micelarne sferami fluorescencyjnymi. Optyczny przekrój poprzeczy osiągnięto poprzez analizę płaszczyzn optycznych w osi Z w różnych przedziałach czasowych (Rysunek 13b). Na Rysunku 13c przedstawiono obraz powierzchni funkcjonalnej tkanki przy zastosowaniu skoniugowanego z polielektrolitem związku fluorescencyjnego FITC.



a.) b.) c.)

Rys. 13. *Analiza CLSM funkcjonalnej niesieciowanej powłoki polielektrolitowej zawierającej struktury micelarne z immobilizowanymi w ich wnętrzu sferami fluorescencyjnymi. a.) Obraz tkanki z powłokami fluorescencyjnymi b.) Optyczny przekrój poprzeczny c.) Analiza powierzchni funkcjonalnej tkanki przy zastosowaniu skoniugowanego z polielektrolitem związku fluorescencyjnego FITC.*

Stwierdzono, silną dyfuzję sfer fluorescencyjnych w głąb powłoki niesieciowanej. W przypadku powłoki sieciowanej dyfuzja zaszła do pewnej głębokości powłoki, a następnie została zatrzymana (Rysunek 14).

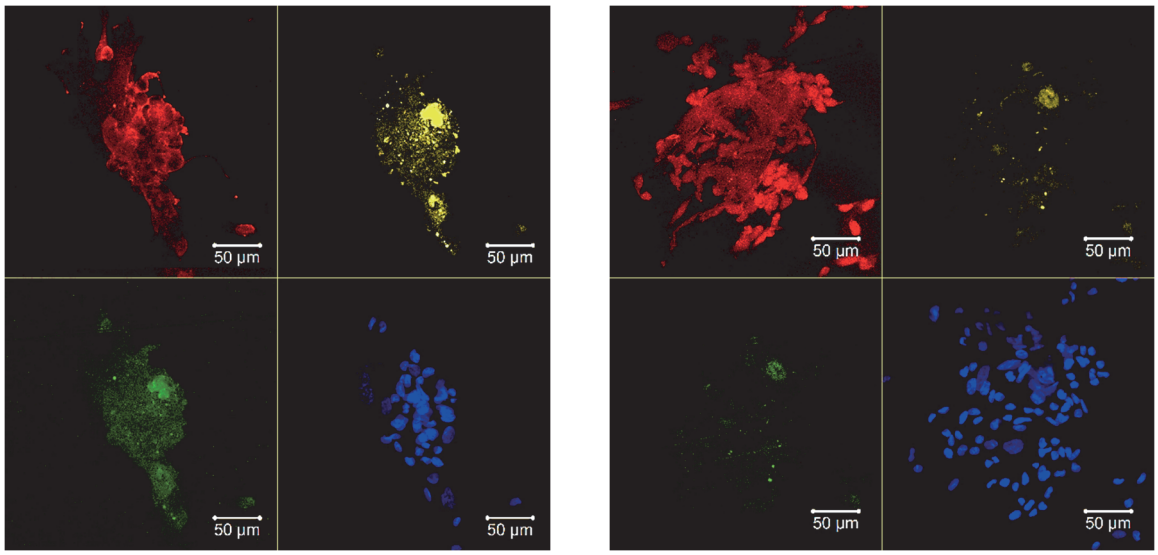


a.) b.) c.)

Rys. 14. *Analiza CLSM funkcjonalnej sieciowanej powłoki polielektrolitowej zawierającej struktury micelarne będące nośnikami fluorescencyjnych sfer. a.) Obraz tkanki z powłokami fluorescencyjnymi b.) Optyczny przekrój poprzeczny c.) Analiza powierzchni funkcjonalnej tkanki przy zastosowaniu skoniugowanego z polielektrolitem związku fluorescencyjnego FITC.*

Różnicowanie komórek progenitorowych na funkcjonalnych powierzchniach polielektrolitowych

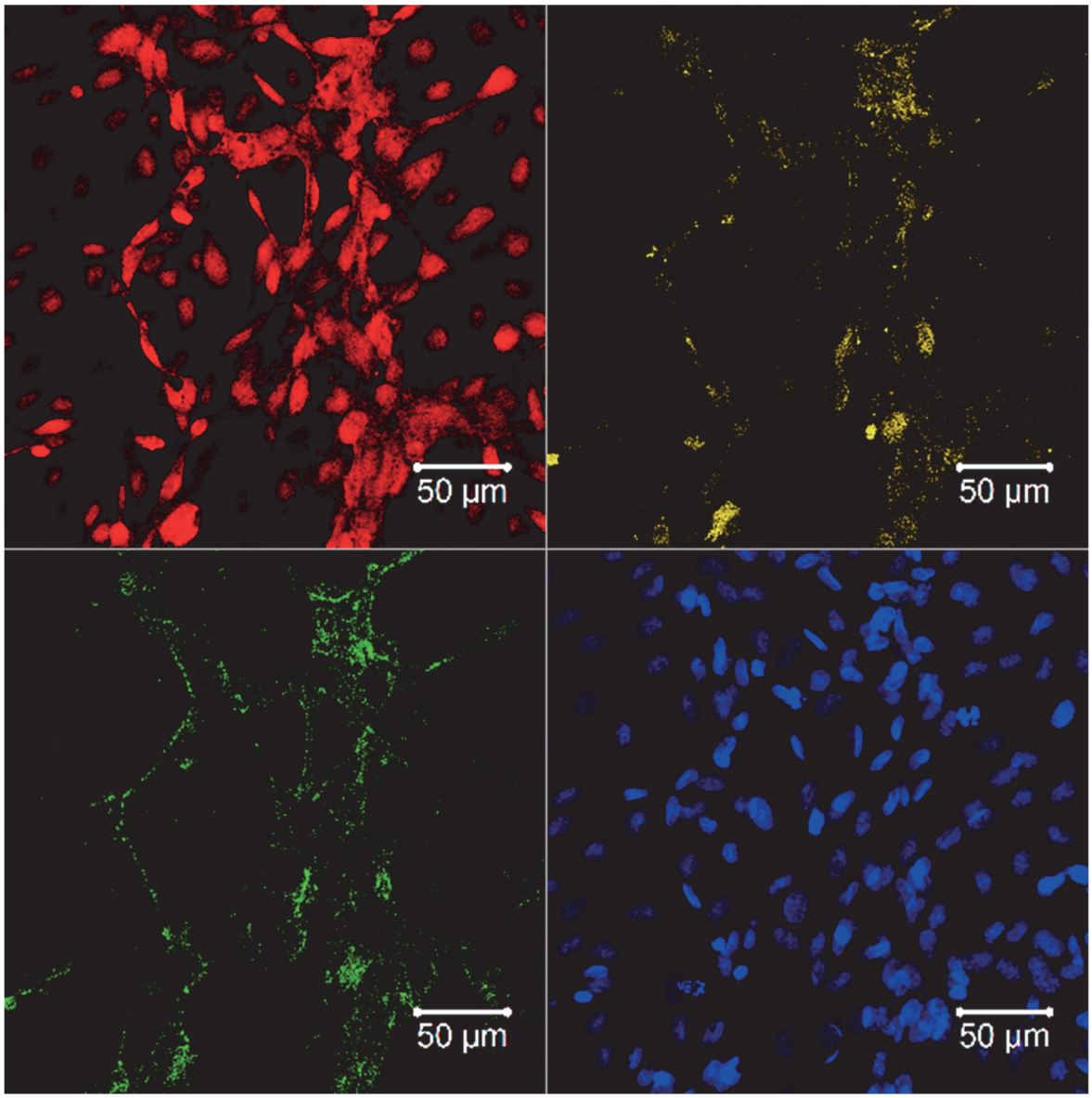
Wyniki badań różnicowania przedstawiono na Rysunku 15. Badania wykonano przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu konfokalnego Carl Zeiss Exciter 5.



a.) b.)

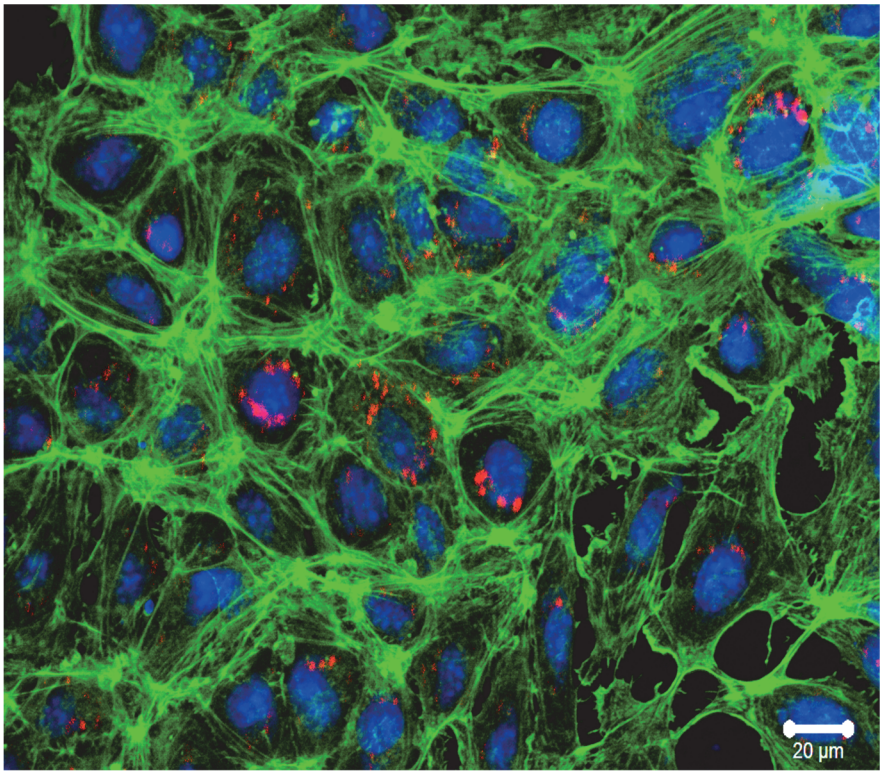
Rys. 15. *Proces różnicowania komórkowego w kierunku komórek śródbłonka zidentyfikowany na podstawie ekspresji charakterystycznych przeciwciał. Kolor żółty: płytkowo- śródbłonkowa molekuła adhezyjna; kolor czerwony: leukocytarno- śródbłonkowa molekuła adhezyjna; kolor zielony: złącza ścisłe między komórkowe; kolor niebieski: jądra komórkowe. a.) proces różnicowania dla Si-a-C:H 130nm b.) proces różnicowania dla Si-a-C:H 15nm.*

Materiałem wzorcowym był polistyren dedykowany do hodowli komórkowej. Rysunek 16 przedstawia pożądany poziom ekspresji przeciwciał na podłożu o optymalnych parametrach.



***Rys. 16.** Optymalna forma procesu różnicowania komórkowego w kierunku komórek śródbłonka zidentyfikowana na podstawie ekspresji charakterystycznych przeciwciał. Kolor żółty: płytkowo-śródbłonkowa molekuła adhezyjna (silna ekspresja); kolor czerwony: leukocytarno- śródbłonkowa molekuła adhezyjna(silna ekspresja); kolor zielony: złącza ścisłe między komórkowe (cienkie pojedyncze linie); kolor niebieski: jądra komórkowe.*

Ostatecznie proces różnicowania powinien doprowadzić do utworzenia monowarstwy komórek śródbłonka o morfologii przypominającej kształt kostki brukowej (Rysunek 17).



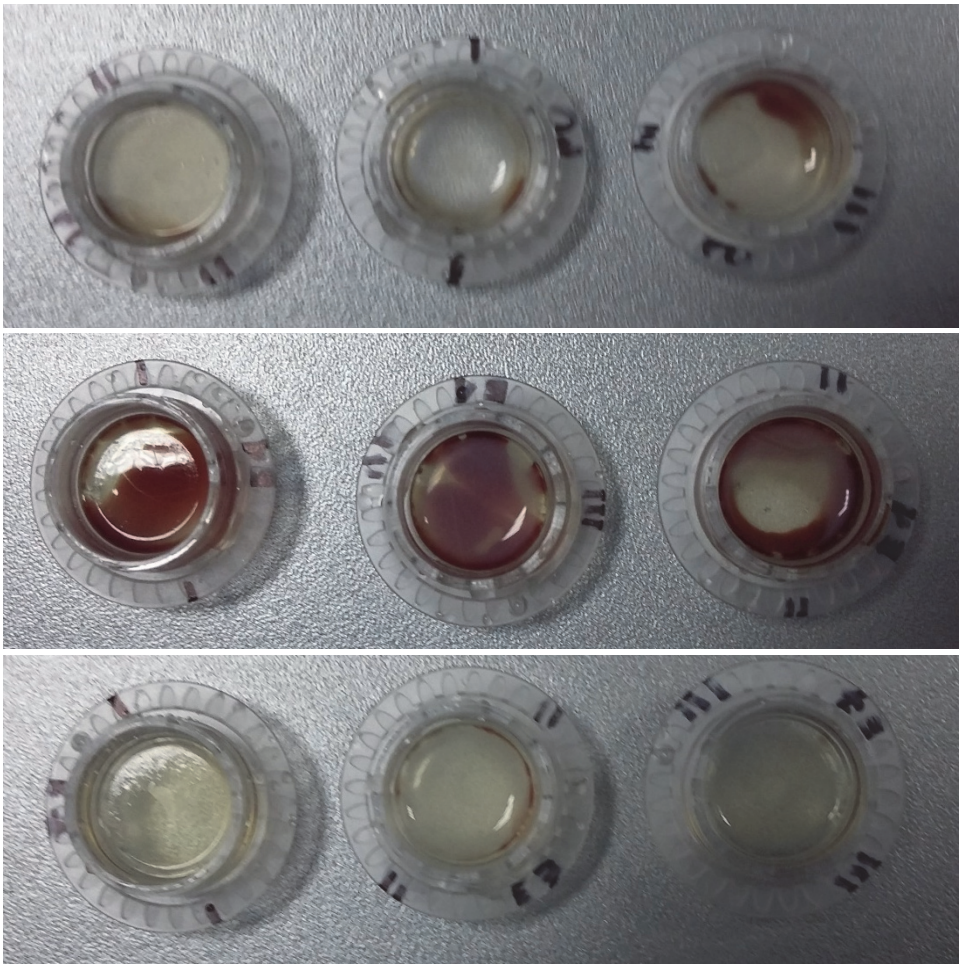
Rys. 17. *Ostateczna forma procesu różnicowania komórkowego.*

Ocena hemozgodności polimerowych struktur micelarnych

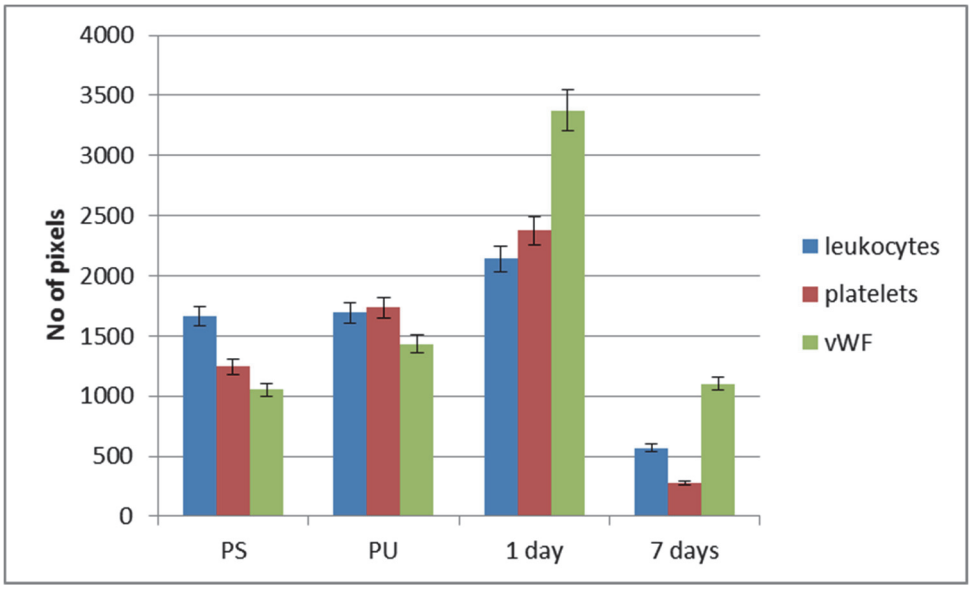
Równolegle do badań podstawowych z wykorzystaniem sfer fluorescencyjnych, opracowywano powłoki z immobilizowanym lekiem przeciwzakrzepowym.

Przygotowano powłoki syntetyczne w postaci miceli z zakotwiczonym lekiem antyskrzeplinowym i badano w testach dynamicznych na krwi ludzkiej. Do badań wykonano powłoki z lekiem wprowadzonym 1 dzień przed analizą i 7 dni przed analizą. Wstępne badania sugerują poprawne przygotowanie powierzchni kumulującej lek. Po 1 dniu brak uwalniania, silna aktywacja receptora IIb/IIIa. Po 7 dniach akywacja jest widocznie słabsza. Eptifibatyd działa na hamowanie zmian konformacji receptora integrynowego IIb/IIIa. Taki efekt stwierdzono na podstawie analiz optycznych (Rysunek 18).

Wyniki optyczne potwierdzono badaniami z wykorzystaniem metod fluorescencyjnych. Elementy morfotyczne wybarwiono przeciwciałami monoklonalnymi do analizy aktywnych płytek, leukocytów oraz czynnika von Willebranda (vWF), który w przypadku zaistnienia czynnika stymulującego, vWF jest uwalniany z ziarnistości w płytkach krwi. Badania przeprowadzono z wykorzystanie skaningowego mikroskopu konfokalnego CLSM Exciter 5. Wyniki badań przedstawiono na Rysunku 19.



Rys. 18. *Analiza optyczna wyglądu powierzchni materiałów po dynamicznym teście na krwi. Kolor czerwony- skrzeplina, brak- powierzchnia prawidłowa.*



Rys. 19. *Analiza stopnia aktywacji białych ciałek krwi i płytek w zależności od czasu wprowadzenia eptifibatydu.*

Na podstawie przeprowadzonych dotychczasowych badań stwierdzono możliwość czasowego uwalniania leku ze struktur micelarnych. 1 dzień od wprowadzenia leku, rozpuszczeniu eptifibatyd był ukryty w micelach. W okresie 7 dni od wprowadzenia leku, micele uległy do związków prostych z równoczesnym efektem uwalniania leku.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

- materiały syntetyczne, polielektrolitowe są bardzo dobrą bazą do stworzenia odpowiednika tkanki. Posiadają jednak wadę. Są biodegradowalne. Przy pomocy metod fizycznego osadzania z plazmy, powłoki te udało się ustabilizować. Powłoki syntetyczne z wprowadzonym białkiem i nahodowaną monowarstwą komórkową stanowią bardzo dobre rozwiązanie modyfikacji powierzchniowej do aktywnego hamowania procesów wykrzepiania.

- syntetyczne materiały polieklektrolitowe dają wiele możliwości ich modyfikacji. Jedną z nich są struktury micelarne. Wykorzystując efekt biodegradacji do związków prostych osiągnięto efekt nośnika leków.

- Nie wszystkie leki antyskrzeplinowe są idealne do wszystkich receptorów. Modyfikacja powierzchniowa w postaci kumulacji leku powinna uwzględniać w przyszłości naprzemienną kumulację leku i czynników wzrostowych dla tkanki, która hodowana będzie na powierzchni

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu 2016/23/B/ST8/01481 pt.: „Interdyscyplinarne metody tworzenia i funkcjonalizacji materiałów biomimetycznych bazujące na odtkankowej macierzy zewnątrzkomórkowej” oraz “Development of innovative bioactive prosthetic heart valve”, realizowanego w ramach Programu Badań Stosowanych, ścieżka A PBS3/A7/17/2015, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

LITERATURA

[1] S.A. North, R. Sadler, A.W. Stewart, L. McCowan, A.R. Kerr, and H.D White, “Long-term survival and valve-related complications in young women with cardiac valve replacements”, Circulation 99, 2669–2676 (1999).

[2] S.S. Khan, A. Trento, M. DeRobertis, R.M. Kass, M. Sandhu, L.S.C. Czer, C. Blanche, S. Raissi, G.P. Fontana, and W. Cheng, “Twenty-year comparison of tissue and mechanical valve replacement”, J. Thorac. Cardiovasc. Surg. 122, 257– 269(2001).

[3] P. Hogan, L. Duplock, and M.F. O’Brien, “Human aortic valve allograft elicit a donor-specific immune response”, J. Thorac. Cardiovasc. Surg. 112, 1260–1266 (1996).

[4] S.P. Hoerstrup, A. Kadner, S. Meltnichouk, A. Trojan, K. Eid, J. Tracy, R. Sodian, J.F. Visjager, S.A. Kolb, J. Grunenfelder, G. Zund, and M.I. Turina, “Tissue engineering of functional trileaflet heart valves from human marrow stromal cells”, Circulation 106, I-143-I-150 (2002).

[5] Brennan EP, Reing J, Chew D, Myers-Irvin JM, Young EJ, Badylak SF. Antibacterial activity within degradation products of biological scaffolds composed of extracellular matrix. Tissue Eng 2006;12:2949e55.

[6] Badylak SF, Wu CC, Bible M, McPherson E. Host protection against deliberate bacterial contamination of an extracellular matrix bioscaffold versus Dacron mesh in a dog model of orthopedic soft tissue repair. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2003;67:648e54.

[7] Badylak SF, Valentin JE, Ravindra AK, McCabe GP, Stewart-Akers AM. Macrophage phenotype as a determinant of biologic scaffold remodeling. Tissue Eng Part A 2008;14:1835e42.

[8] Brown BN, Valentin JE, Stewart-Akers AM, McCabe GP, Badylak SF. Macrophage phenotype and remodeling outcomes in response to biologic scaffolds with and without a cellular component. Biomaterials 2009;30: 1482e91.
[9] Valentin JE, Stewart-Akers AM, Gilbert TW, Badylak SF. Macrophage participation in the degradation and remodeling of extracellular matrix scaffolds. Tissue Eng Part A 2009;15:1687e94.
[10] Schutte RJ, Xie L, Klitzman B, Reichert WM. In vivo cytokine-associated responses to biomaterials. Biomaterials 2009;30:160-8.
[11] Rahimtoola SH. Review choice of prosthetic heart valve for adult patients. J Am Coll Cardiol. 2011;41:893–904.
[12] Hammermeister K, Sethi GK, Henderson WG, Grover FL, Oprian C, Rahimtoola SH. Outcomes 15 years after valve replacement with a mechanical versus a bioprosthetic valve: final report of the Veterans Affairs randomized trial. J Am Coll Cardiol. 2000;36:1152–8.
[13] Schoen FJ. Pathology of heart valve substitution with mechanical and tissue prostheses. In: Silver MD, Gotlieb AI, Schoen FJ, editors. Cardiovascular pathology. New York: Churchill Livingstone; 2001. p. 629–77.
[14] Jamieson WR, von Lipinski O, Miyagishima RT, Burr LH, Janusz MT, Ling H, Fradet GJ, Chan F, Germann E. Performance of bioprostheses and mechanical prostheses assessed by composites of valve-related complications to 15 years after mitral valve replacement. J Thorac Cardiovasc Surg. 2005;129:1301–8.
[15] Burdon TA, Miller DC, Oyer PE, Mitchell RS, Stinson EB, Starnes VA, Shumway NE. Durability of porcine valves at fifteen years in a representative North American patient population. J Thorac Cardiovasc Surg. 1992;103:238–51.
[16] Vongpatanasin W, Hillis LD, Lange RA. Review prosthetic heart valves. N Engl J Med. 1996;335:407–16.
[17] Cascalho M, Platt JL. The immunological barrier to xenotransplantation. Immunity. 2001;14:437–46.
[18] Cooper DK, Koren E, Oriol R. Oligosaccharides and discordant xenotransplantation. Immunol Rev. 1994;141:31–58.
[19] Galili U. Interaction of the natural anti-Gal antibody with agalactosyl epitopes: a major obstacle for xenotransplantation in humans. Immunol Today. 1993;14:480–2.
[20] Sandrin MS, McKenzie IF. Gala (1,3) Gal, the major xenoantigen(s) recognized in pigs by human natural antibodies. Immunol Rev. 1994;141:169–90.
[21] Golomb G, Schoen FJ, Smith MS, Linden J, Dixon M, Levy RJ. The role of glutaraldehyde-induced cross-links in calcification of bovine pericardium used in cardiac valve bioprostheses. Am J Pathol. 1987;127:122–30.
[22] Milano A, Bortolotti U, Talenti E, Valfre C, Arbustini E, Valente M. Calcific degeneration as the main cause of porcine bioprosthetic valve dysfunction. Am J Cardiol. 1984;53:1066–70.
[23] Schoen FJ, Levy RJ. Bioprosthetic heart valve failure: pathology and pathogenesis. Cardiol Clin. 1984;2:717–39.
[24] Wilczek P. Heart valve bioprothesis; effect of different acellularizations methods on the biomechanical and morphological properties of porcine aortic and pulmonary valve. Bull Pol Acad Sci. 2010;58:337–42.
[25] Gilbert TW, Sellaro TL, Badylak SF. Decellularization of tissues and organs. Biomaterials. 2006;27(19):3675–3683.
[26] Nagata S, Hanayama R, Kawane K. Autoimmunity and the clearance of dead cells. Cell. 2010;140(5):619–630.
[27] Manfredi AA, Capobianco A, Bianchi ME, Rovere-Querini P. Regulation of dendriticand T-cell fate by injury-associated endogenous signals. Crit Rev Immunol. 2009;29(1):69–86.
[28] Brown BN, Valentin JE, Stewart-Akers AM, McCabe GP, Badylak SF. Macrophage phenotype and remodeling outcomes in response to biologic scaffolds with and without a cellular component. Biomaterials. 2009;30(8):1482–1491.

[29] Zhang Q, Raoof M, Chen Y, Sumi Y, Sursal T, Junger W, et al. Circulating mitochondrial DAMPs cause inflammatory responses to injury. Nature. 2010;464(7285):104–107.
[30] Dong X, Wei X, Yi W, Gu C, Kang X, Liu Y, et al. RGD-modified acellular bovine pericardium as a bioprosthetic scaffold for tissue engineering. J Mater Sci Mater Med. 2009
[31] Prasertsung I, Kanokpanont S, Bunaprasert T, Thanakit V, Damrongsakkul S. Development of acellular dermis from porcine skin using periodic pressurized technique. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2008;85(1):210–219.
[32] Reing JE, Brown BN, Daly KA, Freund JM, Gilbert TW, Hsiong SX, et al. The effects of processing methods upon mechanical and biologic properties of porcine dermal extracellular matrix scaffolds. Biomaterials. 2010;31(33):8626–8633. [PMC free article] [PubMed]
[33] Elder BD, Kim DH, Athanasiou KA. Developing an articular cartilage decellularization process toward facet joint cartilage replacement. Neurosurgery. 2010;66(4):722–727.
[34] Chen RN, Ho HO, Tsai YT, Sheu MT. Process development of an acellular dermal matrix (ADM) for biomedical applications. Biomaterials. 2004;25(13):2679–2686.
[35] Du L, Wu X, Pang K, Yang Y. Histological evaluation and biomechanical characterisation of an acellular porcine cornea scaffold. Br J Ophthalmol. 2010
[36] Rieder E, Kasimir MT, Silberhumer G, Seebacher G, Wolner E, Simon P, et al. Decellularization protocols of porcine heart valves differ importantly in efficiency of cell removal and susceptibility of the matrix to recellularization with human vascular cells. J Thorac Cardiovasc Surg. 2004;127(2):399–405.
[37] Meyer SR, Chiu B, Churchill TA, Zhu L, Lakey JR, Ross DB. Comparison of aortic valve allograft decellularization techniques in the rat. J Biomed Mater Res A. 2006;79(2):254–262.
[38] Lumpkins SB, Pierre N, McFetridge PS. A mechanical evaluation of three decellularization methods in the design of a xenogeneic scaffold for tissue engineering the temporomandibular joint disc. Acta Biomater. 2008;4(4):808–816.
[39] Yang B, Zhang Y, Zhou L, Sun Z, Zheng J, Chen Y, et al. Development of a porcine bladder acellular matrix with well-preserved extracellular bioactive factors for tissue engineering. Tissue Eng Part C Methods. 2010;16(5):1201–1211.
[40] Ott HC, Clippinger B, Conrad C, Schuetz C, Pomerantseva I, Ikonomou L, et al. Regeneration and orthotopic transplantation of a bioartificial lung. Nat Med. 2010;16(8):927–933.
[41] Major R, 2013 Journal of Material Science Materials in Medicine; Springer, 24, 725-733.
[42] Marx D E, Barillo D J, 2014 Burns 40S, 9 –18.
[43] Shu X.Z., Zhu K.J., Song W.H., International Journal of Pharmaceutics 212 (2001) 19–28.
[44] Zheng Y.L., Yang W.L., Wang C.C., Hu J.H., Fu S.K., Dong L., Wu L.L., Shen X.Z., European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 67 (2007) 621–631.

PRZEMIANY FAZOWE W STOPACH NA BAZIE MIEDZI WYMUSZONE PRZEZ INTENSYWNE ODKSZTAŁCENIE PLASTYCZNE

A. Korneva, P. Zięba

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Intensywne odkształcenie plastyczne (SPD) należy do jednego z nowoczesnych i stosunkowo nowych sposobów wytwarzania nanokrystalicznych lub ultradrobnoziarnistych masywnych materiałów metalowych, charakteryzujących się unikatowymi właściwościami [1-4]. Początkowo największy wysiłek badawczy skierowany był na skuteczność różnych wariantów SPD w kontekście efektów rozdrobnienia ziarna oraz opis mechanizmów operujących podczas intensywnego odkształcenia. Tematyka ta została podjęta także w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN. Były to prace prowadzone przez Prof. Jana Kuśnierza, a dotyczące przeciskania w kanale kątowym (ECAP). Tematyka została rozwinięte przez Prof. Henryka Paula, który ECAP wykorzystał jako wstępną obróbkę mającą na celu uzyskanie drobnokrystalicznej i pasmowej mikrostruktury, co w konsekwencji było punktem wyjściowym do badań powstawania i rozwoju pasm ścinania [5-7]. Z kolei metoda KoBo stosowana była w odniesieniu do materiałów heksagonalnych w złożonym schemacie odkształcenia [8-10].

Zainicjowany został także drugi nurt badawczy związany z zachodzeniem przemian fazowych, zarówno w osnowie materiału, jak również na granicach ziaren [11]. Należą do nich: rozpad przesyconego roztworu stałego [12], rozpuszczanie faz [13], amorfizacja [14] lub nanokrystalizacja z fazy amorficznej [15] itp. Prace te prowadzone były przez zespół profesora Borysa Straumala z Instytutu Fizyki Ciała Stałego Rosyjskiej Akademii Nauk. W IMIM PAN do współpracy włączyła się grupa Prof. Pawła Zięby, początkowo w ramach współpracy dwustronnej PAN-RAN (projekt: *Phase transitions in Al-alloys driven by severe plastic deformation* 2009-2011), a następnie przez realizację dwóch projektów z Narodowego Centrum Nauki:

a) HARMONIA-*Przemiany fazowe w osnowie i na granicach ziaren wymuszone przez intensywne odkształcenie plastyczne* (2011-2013),

b) OPUS-*Analiza czynników prowadzących do uzyskania stanu stacjonarnego w stopach miedzi poddanych skręcaniu pod wysokim ciśnieniem* (2015-2018).

Efektem tych prac była m.in. Nagroda Prezesów Polskiej i Rosyjskiej Akademii Nauk za wybitne osiągnięcia (2011), a od strony merytorycznej opisanie i wyjaśnienie szeregu zjawisk towarzyszących SPD, które można podzielić na dwie podstawowe grupy.

Pierwszą jest zastosowanie tzw. koncepcji efektywnej temperatury, opracowanej dla materiałów poddanych intensywnemu napromieniowaniu przez G. Martina [16], do opisu zjawisk zachodzących podczas SPD. Istotą koncepcji Martina w odniesieniu do SPD jest założenie, że w określonych przypadkach zastosowanie SPD w temperaturze pokojowej, ze względu na zwiększenie gęstości defektów sieci krystalicznej oraz aktywację procesów dyfuzyjnych, powoduje szybkie przemiany fazowe, czyli oddziałuje na materiał w taki sposób, jak gdyby materiał był np. wygrzewany w podwyższonej temperaturze (tzw. temperaturze efektywnej T_{eff}), a następnie schładzany lub przesycany. Wiedza o położeniu T_{eff} na układzie równowagi fazowej w zależności od stanu wyjściowego i parametrów SPD daje w ręce

badaczy i inżynierów zupełnie nowy instrument kształtowania mikrostruktury i właściwości materiału, komplementarny do obróbki cieplnej i mechanicznej.

Do drugiej grupy należy analiza czynników prowadzących do uzyskania tzw. stanu stacjonarnego w stopach miedzi poddanych skręcaniu pod wysokim ciśnieniem (HPT). Związane to jest z badaniami procesu rozpadu przesyconego roztworu stałego oraz/lub częściowego rozpuszczania się wydzieleń drugiej fazy wywołanych HPT w stopach miedzi z dodatkami drugich pierwiastków charakteryzujących się różną temperaturą topnienia, energią aktywacji dyfuzji oraz entalpią mieszania. Pokazano, że rozłożenie drugiego składnika w osnowie i w wydzieleniach może pod wpływem HPT dążyć do osiągnięcia stanu stacjonarnego (*steady state*) wraz ze wzrostem odkształcenia. Ten stan ustalony może być całkowicie niezależny od stanu wyjściowego materiału (tzn. *equifinal*) dla stopów zawierających dodatek tego samego składnika, a zależny od ilości oraz/lub wielkości ziaren drugiej fazy.

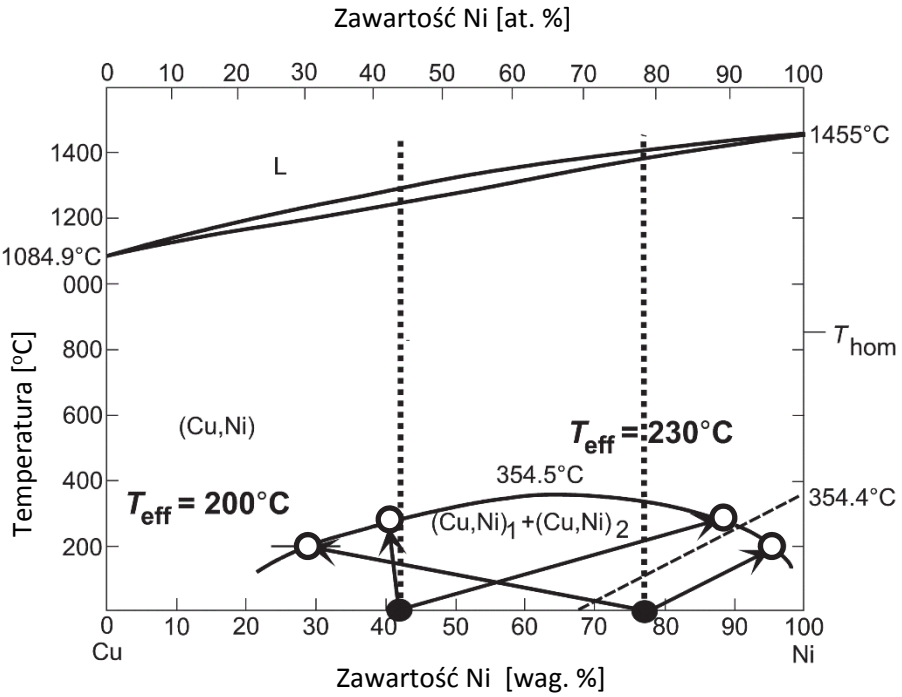
ZASTOSOWANIE KONCEPCJI TEMPERATURY EFEKTYWNEJ G.MARCINA DLA STOPÓW MIEDZI

Koncepcja Martina testowana była na przykładzie trzech modelowych układach stopów na bazie miedzi Cu-Ni, Cu-Co i Cu-In, charakteryzujących się różną wartością entalpii mieszania w stanie stałym (odpowiednio +11,5 [17]; +10,0 [18]; -5,0 [19] kJ/mol). Stopy zostały poddane długotrwałemu wyżarzeniu w celu uzyskania różnych stanów wyjściowych (o różnym składzie fazowym), a następnie poddane intensywnemu odkształceniu plastycznemu poprzez skręcanie (4-6 obrotów) pod wysokim ciśnieniem (4-6 GPa) w temperaturze pokojowej. Poniżej przedstawiono sposoby określenia temperatury efektywnej T_{eff} dla badanych stopów.

Stopy miedzi o zawartości 9, 26, 42 oraz 77% wag. Ni w stanie przesyconego roztworu stałego α (po wyżarzaniu w 850 °C w ciągu 500 godz.) charakteryzowały się występowaniem wyłącznie przesyconego roztworu stałego α o rozmiarze ziaren ok. 100 μm. Badania na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) po procesie HPT wykazały mocne rozdrobnienie mikrostruktury do rozmiaru ziaren ok. 100 nm. Analiza rentgenograficzna pierwszych trzech stopów nie uwidoczniła zmian po procesie HPT, natomiast dla stopu Cu-77% wag. Ni obserwowano małe poszerzone piki towarzyszące głównym pikom pochodzącym od matrycy [20]. Świadczyło to o rozpadzie roztworu stałego α na fazy α_1 i α_2 wzbogacone odpowiednio w Cu i Ni. Badania rentgenowskie wszystkich stopów również wykazały, że ze wzrostem zawartości Ni zmniejsza się parametr sieci krystalicznej roztworu stałego α, co było w dobrej zgodności z danymi literaturowymi [20]. Dla stopu Cu-77% wag. Ni parametr sieci roztworu wzbogaconego w Cu odpowiadał składowi fazowemu Cu-28±5% wag. Ni znajdującemu się w temperaturze 200 °C na układzie równowagi fazowej Cu-Ni. Innymi słowy, T_{eff} wynosiła 200±40 °C [20] (Rys. 1).

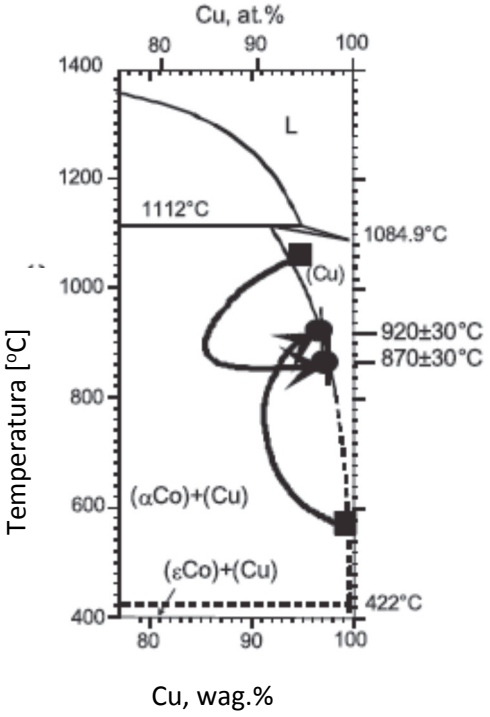
Pomiary właściwości magnetycznych w postaci krzywych namagnesowania pokazały, że stopy przed HPT o zawartości 9 i 26% wag. Ni charakteryzuje zachowanie diamagnetyczne, stop Cu-42% wag. Ni jest paramagnetyczny, natomiast stop Cu-77% wag. Ni jest ferromagnetyczny [20]. Takie zmiany w zachowaniu magnetycznym stopów od dia- przez para- do ferromagnetycznego związane są ze stopniowym zwiększeniem zawartości Ni jako materiału ferromagnetycznego. Po procesie HPT nie obserwowano żadnych zmian w krzywych namagnesowania dla stopów o zawartości 9 i 26% wag. Ni. Również nie zaobserwowano zmian (oraz różnicy w wartościach namagnesowania nasycenia) dla stopu Cu-77% wag. Ni przed i po HPT. Oznacza to, że udział objętościowy fazy diamagnetycznej wzbogaconej w Cu w stopie Cu-77% wag. Ni jest bardzo mały, co potwierdzone zostało

badaniami TEM oraz niską intensywnością pików rentgenowskich pochodzących od tej fazy. Oprócz tego, wpływ tej fazy na namagnesowanie nasycenia jest znikomy w porównaniu z dużym sygnałem pochodzącym od fazy ferromagnetycznej. Stop Cu-42% wag. Ni po HPT nadał zachowywał się głównie jak paramagnetyk z tym, że na jego krzywych namagnesowania pojawiał się niewielki uskok charakterystyczny dla materiałów ferromagnetycznych. Oznacza to, że HPT spowodowało pewien rozpad przesyconego roztworu stałego α prowadząc do powstania fazy ferromagnetycznej wzbogaconej w Ni. Należy zauważyć, że pomiary magnetyczne pozwalają wykryć obecność nawet bardzo niewielkiej ilości fazy ferromagnetycznej w dia- lub paramagnetycznej matrycy, która jest mniejsza od granicy wykrywalności analizy rentgenowskiej. Dyfrakcje elektronowe są jeszcze mniej czułe na identyfikację tak małych wartości drugiej fazy. Zakładając, że stop Cu-77% wag. Ni jest całkowicie ferromagnetyczny oraz znając wielkości namagnesowania nasycenia tego stopu oraz stopu Cu-42% wag. Ni oszacowano udział wagowy obszarów ferromagnetycznych w stopie Cu-42% wag. Ni. Wynosił on ok. 0,06% wag. [20]. Wielość ta została wykorzystana do określenia położenia konody na diagramie równowagi fazowej dla stopu Cu-42% wag. Ni odpowiadającej udziałowi 0,06% wag. fazy ferromagnetycznej (w tym przypadku jako fazy α_2) za pomocą reguły dźwigni. Położenie konody, odpowiadające temperaturze 270 °C (innymi słowy T_{eff}=270±20 °C), pozwala określić skład obszarów wzbogaconych w Ni jako obszary o zawartości 88% wag. Ni (Rys. 1) [20].



Rys. 1. *Diagram równowagi fazowej układu Cu-Ni [21]. Składy chemiczne badanych stopów są oznaczone cienkimi liniami pionowymi. T_{hom} = 850 °C jest temperaturą homogenizacji. Duże czarne kółka oznaczają skład chemiczny przesyconych roztworów stałych stopów gruboziarnistych Cu–42% wag. Ni i Cu –77% wag. Ni przed HPT. Duże białe kółka odpowiadają składowi chemicznemu faz w stopach drobnoziarnistych Cu–42% wag. Ni i Cu–77% wag. Ni po HPT. T_{eff} = 230 °C i T_{eff} = 200 °C są temperaturami efektywnymi odpowiednio dla stopów Cu – 42% wag. Ni i Cu – 77% wag. Ni [20].*

Wyżarzanie i przesycanie odlanego stopu Cu-4.9% wag. Co w temperaturze 1060 °C doprowadziło do uzyskania przesyconego stałego roztworu α o rozmiarach ok. 50 μm. Natomiast wyżarzanie odlanego stopu w temperaturze 570 °C skutkowało w wydzielaniu w miedzianej matrycy o rozmiarze ziaren ok. 20 μm dwóch typów cząstek na bazie Co: dużych o rozmiarze do ok. 5 μm i małych koherentnych o rozmiarze do ok. 50 nm. Zastosowanie HPT do 5-ciu obrotów w próbkach doprowadziło do drastycznego spadku wielkości ziaren matrycy do ok. 200 nm, a wydzieleń Co do ok. 10-20 nm (rozmiary ziaren na podstawie badań rentgenowskich [22]). Innymi słowy, w stopie wyżarzonym w 1060 °C po HPT nastąpił rozpad przesyconego stałego roztworu α, a w stopie wyżarzonym w 570 °C rozpuszczenie cząstek Co w matrycy (zamiast dużych i małych koherentnych wydzieleń po procesie HPT obserwowane były drobne, równomiernie rozłożone w osnowie Cu wydzielenia na bazie Co). W oparciu o analizę rentgenowską określono parametr sieci stałego roztworu α badanych stopów po 5 obrotach HPT [12]. Okazało się, że parametry sieciowe obu próbek osiągają prawie te same wartości odpowiadające roztworowi stałemu Co w Cu o zawartości Co ok. 2,55 i 2,45 % wag. Odniesienie wartości stężenia Co w osnowie Cu po procesie HPT do układu równowagi fazowej umożliwia określenie temperatury efektywnej, która wynosi 920±30 °C dla próbki wyżarzonej w 570 °C oraz 870±30 °C dla próbki wyżarzonej w 1060 °C (Rys. 2) [12].

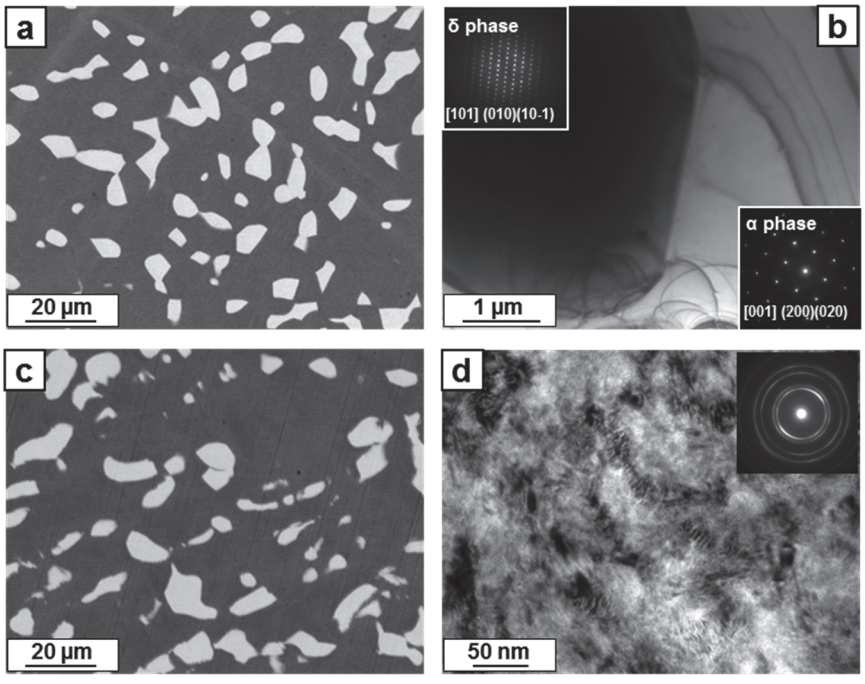


***Rys. 2.** Cześć diagramu równowagi fazowej układu Cu–Co bogata w Cu [21]. Na diagramie pokazane są składy chemiczne matrycy wzbogaconej w Cu przed (kwadraty) i po HPT (kółka) dla próbki wyżarzonej w 570 °C oraz w 1060 °C [12].*

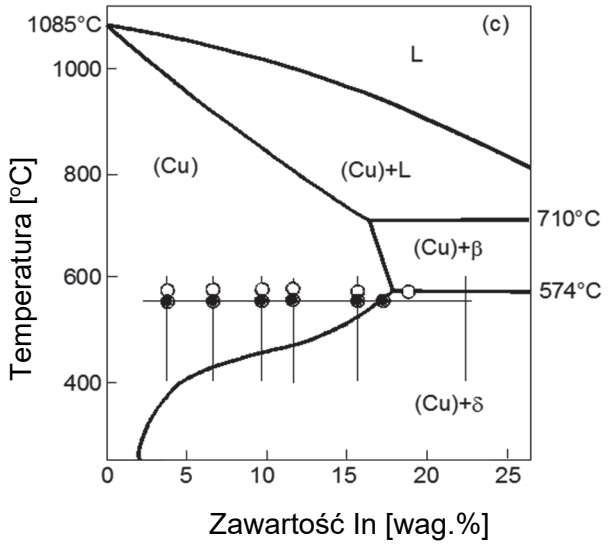
Badania na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) stopów o zawartości 4, 7, 10, 12, 16 i 22 % wag. In po wyżarzaniu w 560 °C przez 840 godz. wykazało, że pierwsze pięć stopów posiadały mikrostrukturę przesyconego stałego roztworu α. Natomiast w stopie Cu-22% wag. In tworzyły się duże wydzielenia fazy międzymetalicznej δ (o udziale objętościowym ok. 20%) równomiernie rozłożone w osnowie miedzianej α (Rys. 3a, b). Rozmiar ziaren fazy α wynosił ok. 50-100 μm, a rozmiar wydzieleń fazy δ nie przekraczał 10 μm. Badania TEM odkształconych próbek wykazały następujące nieoczekiwane efekty [23]:

1) HPT spowodowało mocne rozdrobnienie mikrostruktury matrycy do nanorozmiarów, a ziarna fazy α były oddzielone od siebie szerokimi i słabo zaznaczonymi granicami (Rys. 3d),
2) nie zaobserwowano rozpadu przesyconego stałego roztworu α, jak to było w przypadku wcześniej badanych stopów z pozytywną wartością entalpii mieszania w stanie stałym (np. Cu–Co [12], Al–Zn [11]),
3) rozmiar oraz udział objętościowy fazy δ w stopie Cu-22% wag. In nie uległ zmianie (Rys. 3a, c).

Prawdopodobnie takie zachowanie materiału jest związane z ujemną wartością entalpii mieszania układu Cu-In, gdzie wielkości atomów pierwiastków oraz typ sieci krystalicznej znacznie różnią się między sobą. Badania rentgenowskie [23] pokazały, że rozmiary krystalitów fazy α po procesie HPT wraz z zwiększeniem zawartości In w stopach zmniejszyły się od 50 nm dla czystej miedzi do 5 nm dla stopu o zawartości 22% wag. In. Natomiast mikronaprężenia w sieci krystalicznej zwiększyły się od 0,05% dla czystej miedzi do 0,54% dla stopu Cu-22% wag. In. Pomiary rentgenowskie również pokazały, że dla pierwszych pięciu stopów parametry sieci krystalicznej fazy α w stanie wyjściowym wraz z wzrostem zawartości In zwiększają się, a po procesie HPT nie ulegają zmianie. Natomiast dla stopu Cu-22% wag. In zaobserwowano niewielkie zwiększenie parametrów sieci krystalicznej po HPT, co zgodnie z danymi eksperymentalnymi oraz literaturowymi zależności parametrów sieci od stężenia In odpowiada zwiększeniu zawartości In w matrycy od 18,8 do 19,2% wag. In. Oznacza to, że zachodzi niewielkie rozpuszczenie fazy międzymetalicznej δ (czego nie zauważono podczas obserwacji mikrostruktury metodami mikroskopii elektronowej). Należy zauważyć, że 18,1% wag. In jest maksymalną ilością indu która może być rozpuszczona w roztworze stałym w temperaturze przemiany eutektoidalnej wynoszącej 574 °C. Tak więc w wyniku HPT matryca bogata w Cu zawiera trochę więcej In, niż wynikałoby to z wyżarzania w temperaturze 574 °C, którą w tym przypadku oznaczamy jako temperaturę efektywną T_{eff} (Rys. 4). T_{eff} dla pierwszych pięciu stopów nie istnieje ze względu na brak przemian fazowych (w tym przypadku rozpadu przesyconego roztworu α) wywołanych przez HPT.



Rys. 3. *Mikrofotografia SEM/BSE (a, c) i TEM(b, d) stopu Cu – 22 wag. % In po wyżarzaniu w 520 °C (a, b) oraz po procesie HPT (c, d) [24].*



***Rys. 4.** Cześć diagramu równowagi fazowej układu Cu–In bogata w miedź [17]. Cienkie linie pionowe pokazują stężenie Cu w badanych stopach. Cienka linia pozioma pokazuje temperaturę wygrzewania 560 °C. Czarne kółka pokazują stężenie Cu-matrycy po wyżarzaniu, natomiast białe kółka pokazują stężenie Cu-matrycy po HPT [24].*

Dodatkowo zostało wykonano wyżarzanie stopów Cu o zawartości 10 i 16% wag. In w 380 °C przez 400 godz. aby uzyskać mikrostrukturę typu (α+σ) oraz stopu Cu-22% wag. In w 350 °C przez 552 godz. Następnie wszystkie próbki odkształcono poprzez HPT w analogicznych warunkach jak uprzednio. Wyżarzanie próbek Cu-10 i 16% wag. In w 380 °C spowodowało wydzielanie fazy międzymetalicznej δ (Cu_7In_3) w osnowie roztworu stałego α na bazie miedzi. Ze wzrostem zawartości In wzrastał także jej udział objętościowy od ok. 24 do 35%. Obserwacja mikrostruktury w TEM po procesie HPT również pokazała mocne rozdrobnienie ziaren matrycy (fazy α) do nano rozmiarów. Natomiast ilość, kształt i rozmieszczenie wydzieleń fazy δ nie uległy zmianie [25]. W stopie Cu-22% wag. In po wyżarzaniu w 350 °C tworzy się mikrostruktura eutektyczna składająca się z dwóch faz: pierwszą jest roztwór stały α na bazie Cu z płytkowymi wydzieleniami fazy międzymetalicznej δ, drugą fazą jest faza δ z płytkowymi wydzieleniami fazy α [24]. Udział objętościowy fazy δ wynosi ok. 50%. Odkształcenie plastyczne również spowodowało mocne rozdrobnienie matrycy, natomiast nie spowodowało ani rozdrobnienia ani rozpuszczenia fazy δ, jak to było w przypadku stopów Cu o mniejszej zawartości In. Stabilność fazy δ podczas procesu SPD prawdopodobnie jest związana z wysoką twardością danej fazy. Ze względu na małe rozmiary wydzieleń fazy δ wykonanie badań nanotwardości nie było możliwe. Natomiast badaniom nanotwardości poddano stop Cu-22% wag. In po wyżarzeniu w 560 °C. Okazało się, że twardość roztworu stałego α oraz fazy δ przed procesem HPT wynosiła odpowiednio 1,9 i 8,9 GPa, natomiast moduł sprężystości dla faz α i δ, odpowiednio 116 oraz 162 GPa [25]. Ponieważ różnica w wielkości modułu sprężystości badanych faz jest niewielka w porównaniu z danymi twardości, można stwierdzić, że faza δ po odkształceniu plastycznym nie uległa ani rozpuszczaniu, ani rozdrobnieniu w wyniku jej wysokiej twardości. Brak przemian fazowych w badanych próbkach układu Cu-In nie pozwala na wyznaczenie temperatury efektywnej.

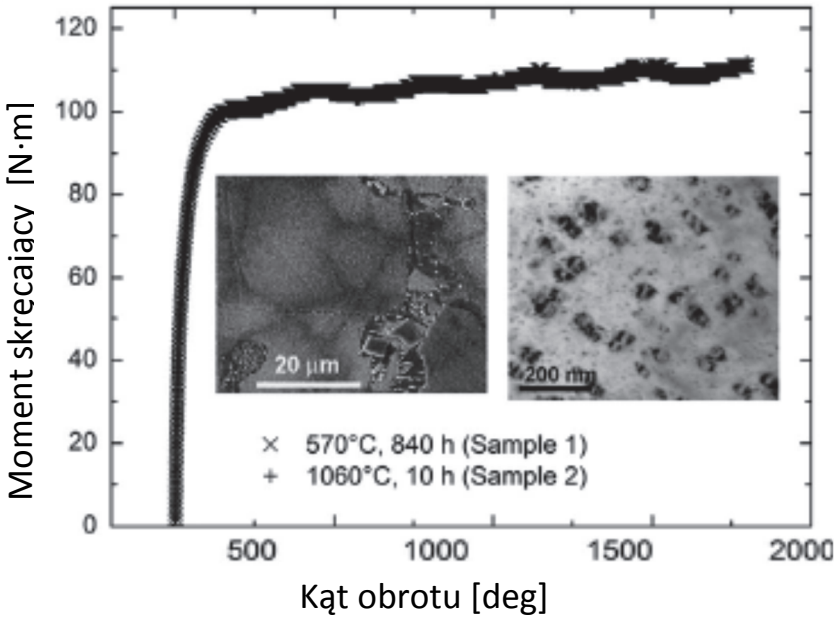
Podsumowując uzyskane wyniki dla rozpatrywanych stopów na bazie Cu, można stwierdzić, że koncepcja Martina lepiej nadaje się do zastosowania w materiałach z pozytywną wartością entalpii mieszania w porównaniu do stopów z negatywną wartością.

STAN STACJONARNY (ang. STEADY STATE)

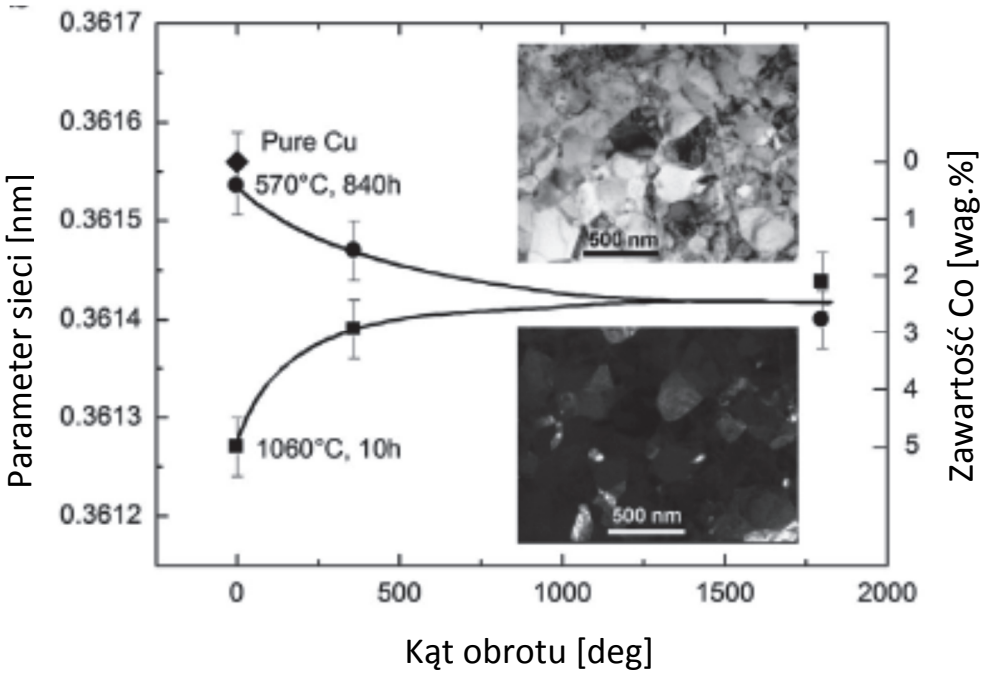
Stan stacjonarny podczas SPD uzyskiwany jest po odkształceniu plastycznym charakterystycznym dla określonej ilości przepustów przez kanał kątowy, czy kąta obrotu HPT. Fazy tworzące się w warunkach stanu stacjonarnego mogą również pojawiać się po długotrwałym wygrzewaniu w T_{eff} oraz następującym po tym przesyceniu. W warunkach równowagowych, skład chemiczny faz jest jednoznacznie zdefiniowany przez odpowiedni punkt na układzie równowagi fazowej niezależny od stanu wyjściowego przed wygrzewaniem. Powstaje zatem pytanie czy skład chemiczny faz w stanie stacjonarnym podczas SPD zależy od ilości i struktury faz przed zastosowaniem SPD, czy fazy te są niezależne od stanu wyjściowego (czyli mają charakter e*quifinal*). Aby znaleźć odpowiedź na to pytanie, badaniom poddano stopy Cu–4,9 wag. % Co [12] oraz Cu-3,9 at. % Ag.

W przypadku stopu Cu–4,9 wag. % Co procesowi HPT (ciśnienie 5 GPa; prędkość 1 obr/min; 0,5-10 obrotów, temperatura pokojowa) poddano dwa różne stany wyjściowe, to jest z Co całkowicie rozpuszczonym lub wydzielonym z osnowy Cu. Stop bezpośrednio po odlaniu zawierał ziarna (10-20 μm) roztworu stałego Cu, cząsteczki Co o rozmiarze ok. 2 μm oraz drobne, rozproszone wydzielenia Co o rozmiarze ok. 10-20 nm. Wygrzewanie w 570 °C przez 840 godzin prowadziło do prawie całkowitego rozpadu roztworu stałego Cu (w roztworze stałym pozostało poniżej 0,5% wag. Co), patrz mikrofotografie SEM i TEM na Rys. 5. Z kolei wygrzewanie w 1060 °C przez 10 godzin spowodowało całkowite rozpuszczenie Co w osnowie Cu, a wielkość ziarna wynosiła ok. 50 μm. Zastosowanie HPT w obu próbkach doprowadziło do drastycznego spadku wielkości ziaren Cu do ok. 200 nm, a wydzieleń Co do ok. 10-20 nm (patrz mikrofotografie TEM na Rys. 6). Rysunek 5 pokazuje, że już po 1 obrocie matrycy wartość momentu skręcającego odpowiada stanowi stacjonarnemu i pozostaje praktycznie na stałym poziomie w obu próbkach. Rysunek 6 pokazuje, że parametr sieci stopu wyżarzonego w 570 °C przed HPT jest bliski wartości dla czystej Cu. Wraz ze wzrostem ilości obrotów matrycy ulega on zmniejszeniu w próbce wcześniej wyżarzonej w 570 °C oraz zwiększeniu w próbce wcześniej wyżarzonej w 1060 °C. Po pięciu obrotach matrycy (1800 stopni) parametry sieciowe obu próbek osiągają te same wartości (Rys. 6) odpowiadające roztworowi stałemu Co w Cu o zawartości Co ok. 2,5 wag.%. Innymi słowy, skład chemiczny roztworu stałego w stopie Cu –4.9 wag. % Co po procesie HPT nie zależy od stanu wyjściowego materiału. Zatem, stan stacjonarny w odniesieniu do rozmiaru ziaren, wielkości wydzieleń Co i stężeniu Co w roztworze stałym podczas HPT jest w rzeczywistości *equifinal*.

Rozpatrzmy inny przypadek osiągnięcia stanu stacjonarnego na przykładzie stopu Cu-0,7% wag. Cr poddanego procesowi HPT (ciśnienie 5 GPa; prędkość 1 obr/min; 0,5-15 obrotów, temperatura pokojowa). Odlany stop (zawierający kryształy roztworu stałego α(Cu) oraz mieszaninę eutektyczną Cu/Cr (Rys. 7a) poddano wyżarzaniu w temperaturze 1000 °C (384 godz.) w celu uzyskania przesyconego roztworu stałego α(Cu) oraz w temperaturze 550 °C (2300 godz.) w celu wydzielania cząstek Cr w matrycy Cu. Wyżarzanie w 550 °C spowodowało częściowe rozpuszczenie eutektyki (cząstki Cr na granicach byłych kryształów α zmniejszyły się do rozmiaru ok. 500 nm) oraz wydzielenie się małych cząsteczek Cr (o wielkości około 70 nm) równomiernie rozproszonych w osnowie matrycy (Rys. 7b). Wyżarzanie w 1000 °C doprowadziło do rozpuszczania eutektyki i koagulacji niewielkiej ilości cząstek chromu (o wielkości 2 μm)-Rys 7c.

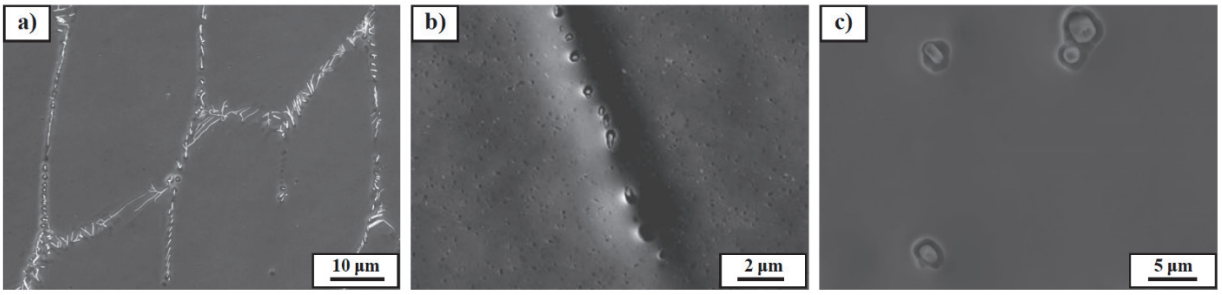


Rys. 5. *Zależność momentu skręcającego od kąta obrotu wraz mikrofotografiami SEM (z lewej) oraz TEM (z prawej) stopu Cu–4,9 wag. % Co po wygrzewaniu w 570 °C.*



Rys. 6. *Zależność parametru sieci od kąta obrotu wraz z mikrofotografiami TEM w jasnym (górna) i ciemnym (dolna) polu stopu Cu–4,9 wag. % Co po wygrzewaniu w 570 °C oraz HPT (6 GPa, 5 obr., 1 obr/min). Czarne kółka odnoszą się do próbki wygrzewanej w 570 °C, a kwadraty do próbki wygrzewanej w 1060 °C. Zaznaczono także parametr sieci czystej Cu. Odpowiadające parametrowi sieci stężenie Cu pokazano na osi rzędnych z prawej strony wykresu [12].*

Wielkość ziaren matrycy Cu w obu próbach po wyżarzaniu nie przekraczała 500 μm. Analiza składu chemicznego wszystkich cząstek ujawniła wzbogacenie w chrom do 86% at. Analiza rentgenowska stopu po wyżarzaniu w 550 °C ujawniła obecność jednego małego pika (110) pochodzącego od cząstek Cr, co wynika z małej zawartości chromu w danym stopie. Natomiast po wyżarzaniu w 1000 °C nie obserwowano żadnych pików od cząstek Cr, co świadczy o większej rozpuszczalności cząstek chromu w matrycy. Z kolei piki od matrycy były rozszczepione, co wskazuje na mniejsze naprężenia wewnętrzne i większe rozmiary ziaren miedzi. Parametry sieci krystalicznej Cu matrycy wynosiły 3,6179±0,0001 oraz 3,6164±0,0001 Å dla próbek wyżarzanych odpowiednio w temperaturze 550 i 1000 °C. Zgodnie z danymi literaturowymi, parametr sieci krystalicznej miedzi zmniejsza się wraz ze zwiększeniem zawartość chromu, co wyjaśnia mniejszą wielkość parametru sieci krystalicznej dla próbki wyżarzonej w 1000 °C.

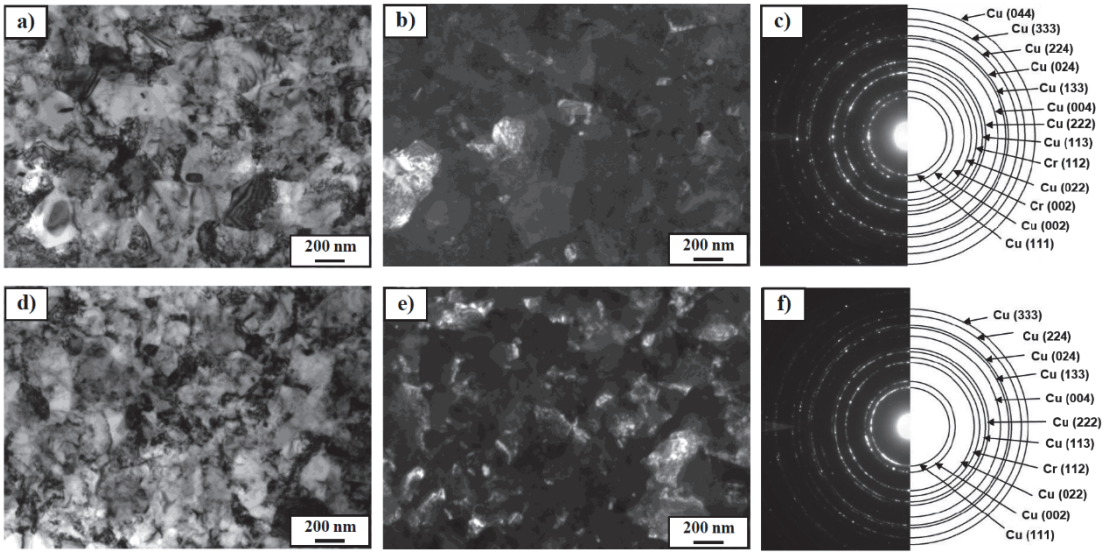


Rys.7. *Mikrofotografia SEM stopu Cu-0,7 wag.% Cr odlanego (a), wyżarzonego w 550 °C przez 2300 godz. (b) oraz w 1000 °C przez 384 godz. (c) [26].*

Jak w przypadku stopu Cu–4,9 wag. % Co wartość momentu skręcającego już po jednym obrocie HPT również pozostała praktycznie na stałym poziomie w obu próbkach Cu-0,7% wag. Cr. Natomiast analiza zmiany wielkości parametrów sieci krystalicznej matrycy wykazała, że po pięciu obrotach następuje nasycenie parametrów sieci krystalicznej w obu próbkach, czyli dalszy wzrost stopnia odkształcenia plastycznego nie wpływa na ich zmianę, a więc można stwierdzić, że materiał osiągnął stan stacjonarny.

Obserwacja mikrostruktury w SEM odkształconych próbek po pięciu obrotach HPT pokazała prawie całkowite rozpuszczenie dużych cząstek Cr i częściowe rozpuszczanie małych cząstek Cr w próbce wstępnie wyżarzonej w 550 °C oraz częściowe rozpuszczanie dużych cząstek Cr i pojawienie się bardzo drobnych cząstek Cr w próbce wstępnie wyżarzonej w 1000 °C. Obecność drobnych cząstek Cr w drugiej próbce związane było z rozpadem przesyconego roztworu stałego Cu wymuszonego intensywnym odkształceniem plastycznym [26]. Należy zauważyć, że zawartość Cr we wszystkich cząstkach w obu dwóch próbkach okazała się prawie dwa razy mniejsza od zawartości Cr w cząstkach przed HPT, co potwierdza efekt częściowego rozpuszczania się pierwotnych cząstek w matrycy. Z drugiej strony, nieznaczne wzbogacenie miedzianej matrycy w chrom obserwowano tylko w próbce wcześniej wyżarzonej w temperaturze 550 °C. Brak zmian w składzie chemicznym matrycy w próbce wcześniej wyżarzonej w 1000 °C prawdopodobnie związane jest z interakcją dwóch procesów zachodzących równocześnie: rozpuszczania dużych cząstek i rozpadu przesyconego roztworu stałego α. Obliczenie parametrów sieci krystalicznej matrycy po HPT w wyniku analizy rentgenowskiej dobrze koreluje z tym wytłumaczeniem: parametry sieci wynosiły 3,6158±0,0001 i 3,6163±0,0001 Å dla próbek wcześnie wyżarzanych odpowiednio w 550

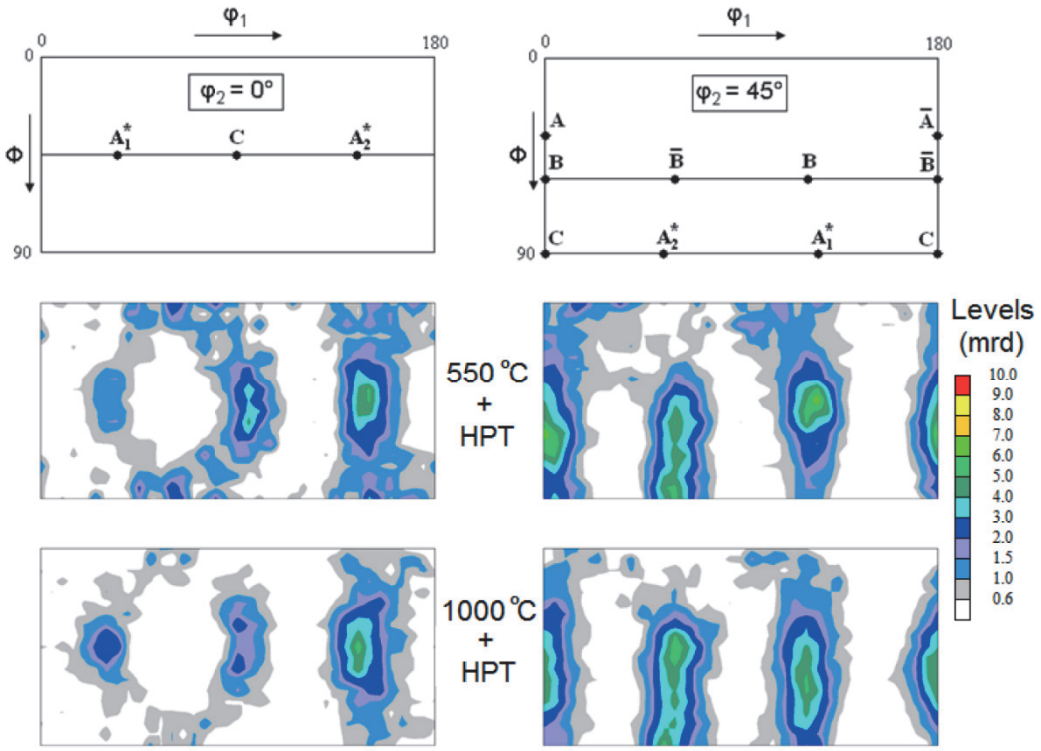
i 1000 °C. Innymi słowy, parametr sieci krystalicznej zmniejsza się po HPT w próbie wcześnie wyżarzanej w 550 °C (co oznacza zwiększenie zawartości Cr w matrycy) i nie zmienia się w próbce wstępnie wyżarzonej w 1000 °C. Analiza rentgenowska również pokazała znaczne poszerzenie pików miedzianej matrycy w obu próbkach po HPT, co wskazuje na mocne rozdrobnienie ziaren oraz znaczne zniekształcenie sieci krystalicznej. Obserwacja mikrostruktury w jasnym i ciemnym polu oraz dyfrakcje elektronowe w TEM potwierdziła mocne rozdrobnienie matrycy w obu próbkach po procesie HPT do wielkości ziaren 300-500 nm, rozmiary cząstek Cr wynosiły około 80 nm (Rys. 8)- [26].



***Rys. 8.** Mikrofotografie TEM w jasnym (a, d) i ciemnym (b, e) polu z odpowiednimi dyfrakcjami elektronowymi (c, f) stopu Cu-0,7 wag.% Cr po procesie HPT wcześnie wyżarzonego w 550 °C (a-c i 1000 °C (d-f) [26].*

Analiza tekstury krystalograficznej odkształconego materiału metodą EBSD wykazała typową teksturę ścinania zawierającą wszystkie komponenty ścinania charakterystyczne dla struktury o sieci regularnie ściennie centrowanej. Analiza funkcji rozkładu orientacji ujawniła, że pozycje oraz maksymalne intensywności komponentów ścinania są praktycznie identyczne dla obu próbek (Rys. 9). Podobny rozkład komponentów z analogiczną intensywnością pokazuje, że taka sama ilość ścinania ($\gamma = 370$) generuje bardzo jednorodną teksturę ścinania, która nie zależy od stanu wyjściowego materiału.

Wykonano pomiary mikrotwardości próbek przed i po procesie HPT. Twardość matrycy próbek homogenicznych po wyżarzaniu w 550 i 1000 °C wynosiła odpowiednio 70 i 63 $HV_{0.02}$. Pomiar mikrotwardości odkształconych próbek wzdłuż promienia pokazał, że wartości twardości nie ulegają zmianie od centrum próbek do połowy ich promienia i wynoszą, odpowiednio około 148 i 160 $HV_{0.02}$. Następnie nieznacznie wzrastają do 158 i 170 $HV_{0.02}$ dla próbek wstępnie wyżarzonych w odpowiednio, 550 i 1000 °C. Wskazuje to na prawie jednorodne odkształcenie (oraz mikrostrukturę) wzdłuż promienia obu odkształconych próbek. Znaczący wzrost twardości w obu próbkach w porównaniu z ich stanem wyjściowym jest wynikiem silnego rozdrobnienia ziarna oraz wzrostu gęstości dyslokacji po procesie HPT [26].



Rys. 9. *Przekrój przez funkcję rozkładu orientacji dla kątów Eulera ϕ_2= 0 i 45° próbek po HPT w temperaturze pokojowej dla naprężenia ścinania γ= 370uprzednio wygrzewanych w temperaturze 550 °C i 1000 °C[27].*

Podsumowując uzyskane wyniki dla stopu Cu-0,7% wag. Cr można zauważyć, że mikrostruktura próbek po pięciu obrotach HPT osiąga stan stacjonarny, który jest niezależny od stanu wyjściowego z punktu widzenia zmian wielkości ziaren, składu fazowego, oraz chemicznego faz, analizę zmian tekstury i pomiarów twardości, czyli jest *equifinal*.

WNIOSKI

Do najważniejszych osiągnięć przeprowadzonych badań można zaliczyć:

1) Stwierdzenie, że w przypadku stopów z pozytywną wartością entalpii mieszania (Cu-Ni, Cu-Co) intensywne odkształcenie plastyczne (SPD) poprzez skręcanie pod wysokim ciśnieniem (HPT) powoduje silne rozdrobnienie mikrostruktury oraz rozpad przesyconego roztworu stałego lub częściowe rozpuszczenie wydzieleń drugiej fazy w stanie dwufazowym.
2) Stwierdzenie, że w przypadku stopów z negatywną wartością entalpii mieszania (układ Cu-In) HPT powoduje mocne rozdrobnienie mikrostruktury, ale nie doprowadza do rozpadu przesyconego roztworu stałego, a rozpuszczenie wydzieleń drugiej fazy w stanie dwufazowym jest znikome w porównanie z układem Cu-Co.
3) Wykazanie, na podstawie (1) i (2), że koncepcja Martina lepiej nadaje się do zastosowania w materiałach z pozytywną wartością entalpii mieszania w porównaniu do stopów z negatywną wartością.
4) Wykazanie, że proces HPT w temperaturze pokojowej oddziałuje na stopy z pozytywną wartością entalpii mieszania w taki sposób, jak gdyby materiał był np. wygrzewany w znacznie wyższej temperaturze wyznaczonej jako temperatura efektywna T_{eff}.

5 Stwierdzenie, że po 5 obrotach HPT otrzymana mikrostruktura osiąga stan stacjonarny, kiedy dalszy wzrost odkształcenia plastycznego nie powoduje zmian w mikrostrukturze i właściwościach materiału. Ten stan może być niezależny od stanu wyjściowego, czyli mieć charakter e*quifinal.*

Niniejsza opracowanie jest efektem głównie realizacji projektów badawczych HARMONIA (Nr 2011/01/M/ST8/07822) i OPUS (Nr 2014/13/B/ST8/04247) Autorzy wyrażaj głębokie uznanie i podziękowanie współpracownikom wyżej wymienionym projektów: prof. B. Straumalowi, dr A. Mazilkinowi, dr S. Protasovej (Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences) oraz dr. A. Kilkametovovi (Karlsruhe Institute of Nanotechnology).

LITERATURA

[1] Y. Estrin, A. Vinogradov, *Extreme grain refinement by severe plastic deformation: a wealth of challenging science*, Acta Materialia 61 (2013) 782-817.

[2] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Aleksandrov, *Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation,* Progress in Materials Science 45 (2000) 103–189.

[3] Sung H Whang (ed), *Nanostructured metals and alloys: processing, microstructure, mechanical properties and application*, Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd (2011).

[4] C. Koch, *Bulk behaviour of nanostructured materials*, Nanostructure Science and Technology – A Worldwide Study, Roco WTEC Loyala College, Maryland (2000).

[5] H. Paul, A. Morawiec, T. Baudin: *Early stages of recrystallization in Equal-Channel Angular Pressing (ECAP)-deformed AA3104 alloy investigated using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) orientation mappings*, Metallurgical and Materials Transactions A43 (2012) 4777-4793.

[6] H. Paul, A. Tarasek, W. Wajda, K. Berent: *Shear bands formation after a strain path change for AA1050 alloy pre-deformed by ECAP and subseqently plane strain compressed*, Materials Science and Engineering 63 (2014) 1-9.

[7] H. Paul, J.H. Driver, A. Tarasek, W. Wajda, M. Miszczyk: *Mechanism of macroscopic shear band formation in plane strain compressed fine-grained aluminium*, Materials Science and Engineering A 642 (2015) 167-180.

[8] A. Korbel, J. Pospiech, W. Bochniak, A. Tarasek, P. Ostachowski, J. Bonarski, *New structural and mechanical features of hexagonal materials after room temperature extrusion using the KoBo method*, International Journal of Materials Research 102 (2011) 464.

[9] K. Sztwiertnia, J. Kawalko, M. Bieda, M. Jaskowski, K. Pieła and W. Bochniak, *Microstructure and texture of zinc deformed by extrusion with forward-backward rotating die (KoBo)*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 82 (2015), 012084.

[10] K. Sztwiertnia, A. Morawiec, M. Bieda, J. Kawałko, *Microstructure of titanium deformed by warm extrusion with forward backward rotating die*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 63 (2014) 012012.

[11] B. B. Straumal, A. Korneva, P. Zięba, *Phase transitions in metallic alloys driven by the high pressure torsion*, Archives of Civil and Mechanical Engineering 14 (20 14) 242-249.

[12] B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, Y. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, B. Baretzky, Y.O. Kucheev, P. Zięba, A. Korneva, D.A. Molodov, *Phase transitions during high pressure torsion of Cu-Co alloys*, Materials Letters 118 (2014) 111–114.

[13] B.B. Straumal, S.V. Dobatkin, A.O. Rodin, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, D. Goll, B. Baretzky, *Structure and properties of nanograined Fe–C alloys after severe plastic deformation*, Advanced Engineering Materials 13 (2011) 463-469.

[14] B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, D. Goll, B. Baretzky, A.S. Bakai, S.V. Dobatkin, *Formation of two amorphous phases in the Ni60Nb18Y22 alloy after high pressure torsion*, Kovove Materialy-Metallic Materials 49 (2011) 17-22.

[15] G.E. Abrosimova, A.S. Aronin, S.V. Dobatkin, S.D. Kaloshkin, D.V. Matveev, O.G. Rybchenko, E.V. Tatyanin, I.I. Zverkova, *The formation of nanocrystalline structure in amorphous Fe-Si-B alloy by severe plastic deformation*, Journal of Metastable Nanocrystalline Materials 24 (2005) 69-72.
[16] G. Martin, *Phase stability under irradiation: Ballistic effects*, Physical Review B 30 (1984), 1424-1436.
[17] H.W. Yang, D.P. Tao, Z.H. Zhou, *Prediction of the mixing enthalpies of binary liquid alloys by molecular interaction volume model*, Acta Metallurgica Sinica (English Letters) 21 (2008) 336-340.
[18] C. Gente, M. Oehring, R. Bormann, *Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying*, Physical Review B. 48 (1993) 13244-13252.
[19] S. Knott, A. Mikula, *Calorimetric investigation of the binary Cu-In system*, International Journal of Materials Research 97 (2006) 1098-1101.
[20] B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, E. Rabkin, D. Goll, G. Schütz, B. Baretzky, R.Z. Valiev, *Deformation-driven formation of equilibrium phases in the Cu–Ni alloys*, Journal of Materials Science 47 (2012) 360–367.
[21] T.B. Massalski (ed), Binary alloy phase diagrams, ASM International, Materials Park, OH (1990).
[22] B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, O.A. Kogtenkova, L. Kurmanaeva, B. Baretzky, G. Schütz, A. Korneva, P. Zięba, *SPD-induced changes of structure and magnetic properties in the Cu–Co alloys*, Materials Letters 98 (2013) 217–21.
[23] B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, A.A. Mazilkin, L. Kurmanaeva, Y. Ivanisenko, A. Korneva, P. Zięba, B. Baretzky, *Transformations of Cu(In) supersaturated solid solutions under high-pressure torsion*, Materials Letters 138 (2015) 255–258.
[24] A. Korneva, B.B. Straumal, O. Kogtenkova, Y. Ivanisenko, A. Wierzbicka-Miernik, A. Kilmametov, P. Zieba, *Microstructure evolution of Cu – 22 % In alloy subjected to the high pressure torsion*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 63 (2014) 012093.
[25] A. Korneva, *Microstructural changes in Cu-5.8 at.% In alloy caused by high pressure torsion* International Journal of Materials Research 106 (2015) 810-812.
[26] A. Korneva, B. Straumal, A. Kilmametov, R. Chulist, P. Straumal, P. Zięba, *Phase transformations in a Cu-Cr alloy induced by high pressure torsion*, Materials Characterization 114 (2016) 151–156.

MATERIAŁY I TECHNOLOGIE DLA FOTOWOLTAIKI

M. Lipiński, G. Kulesza-Matlak, K. Drabczyk, P. Panek, Z. Starowicz, K. Gawlińska, P. Zięba

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Ojcem dzisiejszej nowoczesnej nauki o materiałach, elektroniki i związanej z nią fotowoltaiki był polski chemik, metaloznawca, prof. Jan Czochralski. To dzięki jego odkryciu w 1916 r. metody pomiaru prędkości krystalizacji metali opracowana została metoda krystalizacji krzemu nazwana od jego nazwiska metodą Czochralskiego. Metoda ta pozwoliła na wytworzenie pierwszego nowoczesnego ogniwa krzemowego przez Pearsona, Fullera i Chapina w Bell Laboratorium w 1954 r. o sprawności ok. 6%. Data ta, jak można zauważyć, to również początki Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk.

Prace nad ogniwami w IMIM PAN rozpoczęły się jednak dopiero w roku 1997, gdy Laboratorium Fotowoltaiczne (dawniej Stacja Doświadczalna Energii Słonecznej PAN w Kozach) została przyłączona do IMIM PAN.

Prace badawcze w IMIM PAN dotyczące ogniw i modułów fotowoltaicznych przez ponad 10 lat skoncentrowane były na badaniach materiałowych i technologiach związanych z ogniwami na bazie krzemu monokrystalicznego i multikrystalicznego. Od 2013 r badania te zostały rozszerzone o nowe materiały, takie jak: nanocząstki półprzewodnikowe, kropki kwantowe, struktury plazmoniczne i od 2016 r. materiały o strukturze perowskitów. Celem ich jest poprawa parametrów elektrycznych i obniżenie kosztów wytwarzania ogniw opartych na krzemie krystalicznym oraz opracowanie technologii nowego typu ogniw fotowoltaicznych wytwarzanych w procesach niskotemperaturowych z wykorzystaniem materiałów o strukturze perowskitów oraz nanocząstek metalicznych i półprzewodnikowych. Realizacja tego zagadnienia wymaga użycia nowoczesnych metod stosowanych w inżynierii materiałowej do charakteryzacji struktury materiałów, analizy właściwości powierzchni, defektów, granic ziaren, analizy chemicznej składu, badań optycznych, takich jak badania współczynników transmisji, odbicia światła, stałych optycznych jak i innych metod do charakteryzacji parametrów użytkowych ogniw i modułów. Badania te wykonywane są w akredytowanych laboratoriach, akredytacji przyznanej przez Polskie Centrum Akredytacji (Certyfikat Akredytacji AB 120).

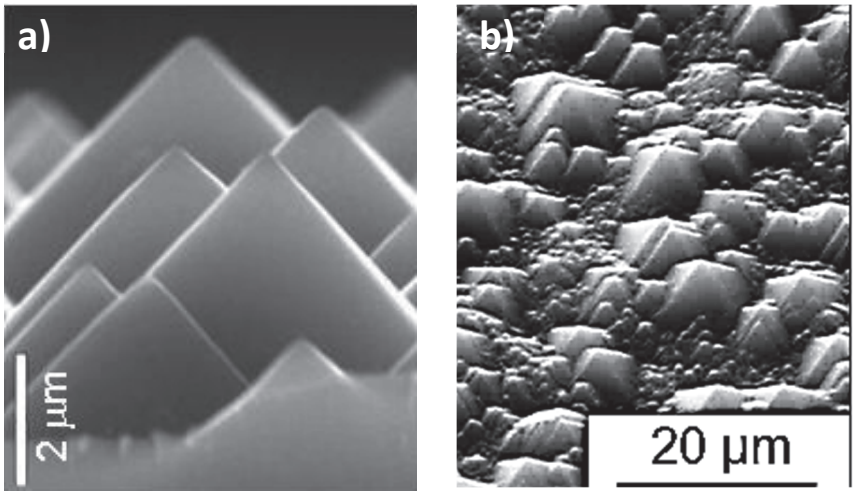
Działalność w zakresie fotowoltaiki to nie tylko prace naukowo-badawcze, ale i również zajęcia dydaktyczne. Od 2013 roku w IMIM PAN prowadzone są szkolenia z zakresu fotowoltaiki. Wiedza przekazywana jest przez pracowników naukowych z Laboratorium Fotowoltaicznego Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, a także z AGH oraz praktyków mających wieloletnie doświadczenie w projektowaniu i montażu systemów PV. W ramach szkoleń prowadzone są wykłady teoretyczne, które kończą się uzyskaniem certyfikatu PAN oraz szkolenia praktyczne, po ukończeniu których, każdy uczestnik uzyskuje certyfikat potwierdzający podniesienie kwalifikacji.

OGNIWA SŁONECZNE I MODUŁY FOTOWOLTAICZNE W OPARCIU O KRZEM KRYSTALICZNY.

Modyfikacja topografii powierzchni

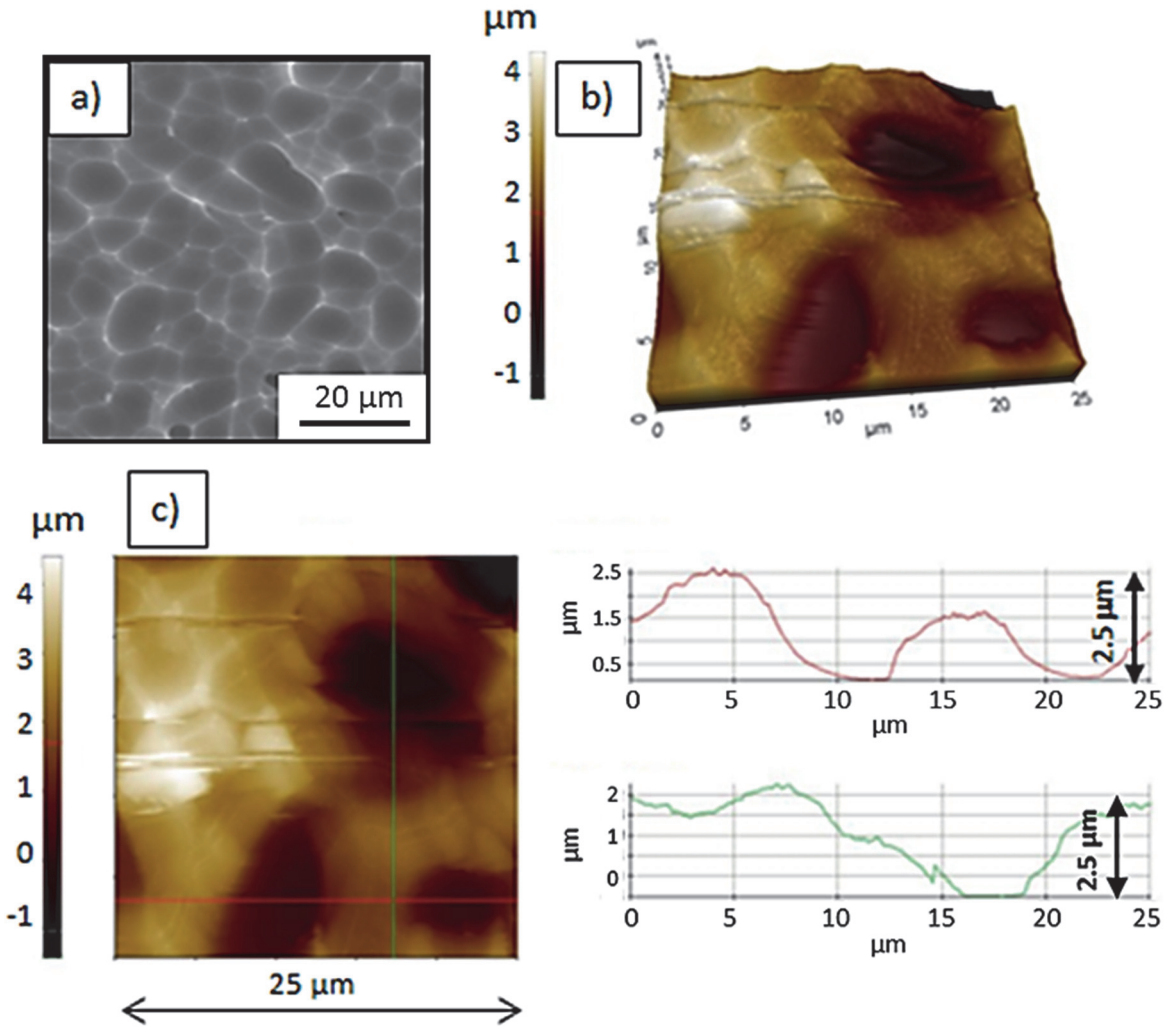
Alkaliczna teksturyzacja powierzchni. Powierzchnia krzemu odbija ponad 35% padającego światła. Dlatego też, jednym z kluczowych zagadnień w technologii ogniw krzemowych jest zmniejszenie odbicia światła od powierzchni płytki krzemowej. Można to uzyskać w dwojaki sposób: poprzez stosowanie warstw antyrefleksyjnych lub wytworzenie określonej struktury geometrycznej powierzchni tzw. tekstury. Najczęściej używaną metodą teksturyzacji jest mokre trawienie chemiczne płytek krzemowych w rozworach alkalicznych lub kwasowych. W wyniku trawienia uzyskuje się różne topografie powierzchni w zależności od struktury krystalograficznej krzemu. W przypadku krzemu monokrystalicznego o orientacji krystalograficznej <100> trawienie w roztworach alkalicznych powoduje selektywne ujawnianie się ścian {111}, przecinających się pod kątami 70,5° pomiędzy sobą i mających symetrię czterokrotną.

W metodzie tej do anizotropowego trawienia krzemu o orientacji krystalograficznej <100> stosuje się najczęściej wodne roztwory KOH lub NaOH z dodatkiem alkoholu izopropylowego (IPA) [1]. W wyniku teksturyzacji powstają piramidy o rozmiarach kilku mikrometrów. Wysokości piramid zawarte są w pewnym przedziale, a ich rozkład jest losowy. Prace prowadzone w Laboratorium Fotowoltaicznym IMIM PAN dotyczyły optymalizacji procesu trawienia alkalicznego krzemu monokrystalicznego poprzez dobór składu mieszaniny, czasu oraz temperatury procesu. Celem prac było zastąpienie powszechnie stosowanego alkoholu izoporopylowego IPA, spełniającego funkcje środka powierzchniowo czynnego i ułatwiającego zwilżanie powierzchni trawionego krzemu przez alkohol dwuacetonowy (DAA) o temperaturze wrzenia równej 158 °C. Na Rys. 1 przedstawiono morfologię powierzchni krzemu monokrystalicznego trawionego w roztworze KOH:IPA w czasie 40 min (a) oraz trawionego w roztworze KOH i alkoholu DAA w czasie 10 min (b).



Rys. 1. *Mikrofotografia SEM teksturowanej powierzchni monokrystalicznego krzemu (Cz-Si) o orientacji krystalograficznej <100> w roztworze KOH:H_2O IPA [2] (a) oraz w roztworze KOH:H_2O:DAA (b) [3].*

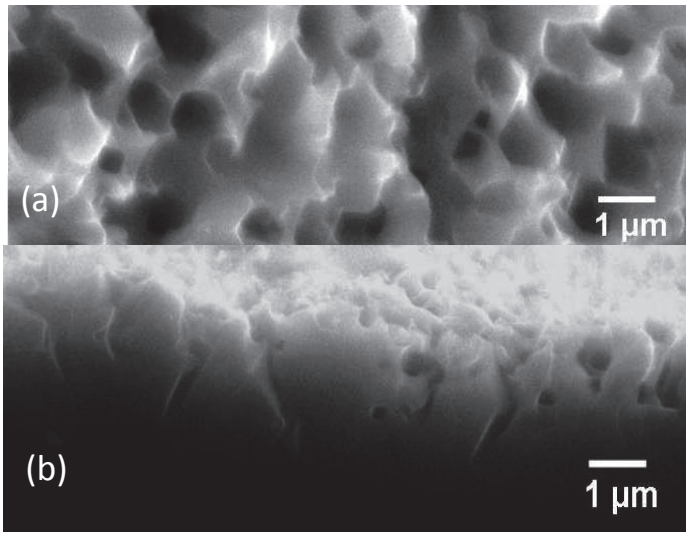
Kwasowa teksturyzacja. Trawienie chemiczne w roztworach alkalicznych daje dobre efekty dla krzemu monokrystalicznego o orientacji <100>. W przemyśle fotowoltaicznym stosuje się najczęściej ze względów ekonomicznych, krzem polikrystaliczny o dużych kolumnowych ziarnach, tzw. krzem multikrystaliczny (mc-Si). Ponieważ trawienie chemiczne oparte na roztworach alkalicznych nie daje dobrych efektów, a wytrawiana powierzchnia jest bardzo niejednorodna, w wielu laboratoriach opracowywano inne metody teksturyzacji, takie jak: trawienie jonowe RIE, wytwarzanie krzemu porowatego, obróbka laserowa. Laboratorium Fotowoltaiczne IMIM PAN przez wiele lat prowadziło szereg badań nad opracowaniem kwasowego roztworu trawiącego, który mógłby znacznie obniżyć odbicie światła od powierzchni krzemu multikrystalicznego „po cięciu". Idea polegała na wykorzystaniu selektywnie działających roztworów $HF:HNO_3:H_2O$ ujawniających defekty mechaniczne wprowadzone przez proces cięcia [2,3]. W celu opracowania mieszaniny trawiącej badano różne składy mieszaniny stosując tzw. trójkąt stężeń [4,5]. Ostatecznie za optymalny skład przyjęto roztwór $HF:HNO_3:H_2O$ = 8:1:1, który w czasie 60 sekund prowadzi do powstania jednorodnej struktury jamkowej, jak na Rys. 2.



Rys. 2. *Mikrofotografia SEM teksturowanej powierzchni polikrystalicznego krzemu w roztworze $HF:HNO_3:H_2O$ (a), oraz obrazy AFM wraz z profilami jako odwzorowanie chropowatości powierzchni (b, c) [3].*

Teksturyzacja MAE. Ponieważ powierzchnie krzemu mc-Si w wyniku trawienia kwasowego wykazują stosunkowo duże odbicie światła wynoszące ok. 20%, a co za tym idzie duże straty gęstości prądu zwarciowego, istnieje ciągle potrzeba opracowania nowej metody, pozwalającej na dalszą redukcję odbicia. Ponadto metoda teksturyzacji kwasowej nadaje się tylko dla płytek z krzemu mc-Si posiadającymi mikropęknięcia wprowadzone przez cięcie bloków. Nie nadaje się natomiast do tzw. taśm krzemowych, które pozbawione są tego typu defektów. Dlatego też opracowuje się inne metody teksturowania powierzchni. W IMIM PAN podjęto się opracowania metody w oparciu o trawienie chemiczne krzemu ze wspomaganiem katalicznego metalu (metoda *MAE – metal assisted chemical etching*) [2, 6-9].

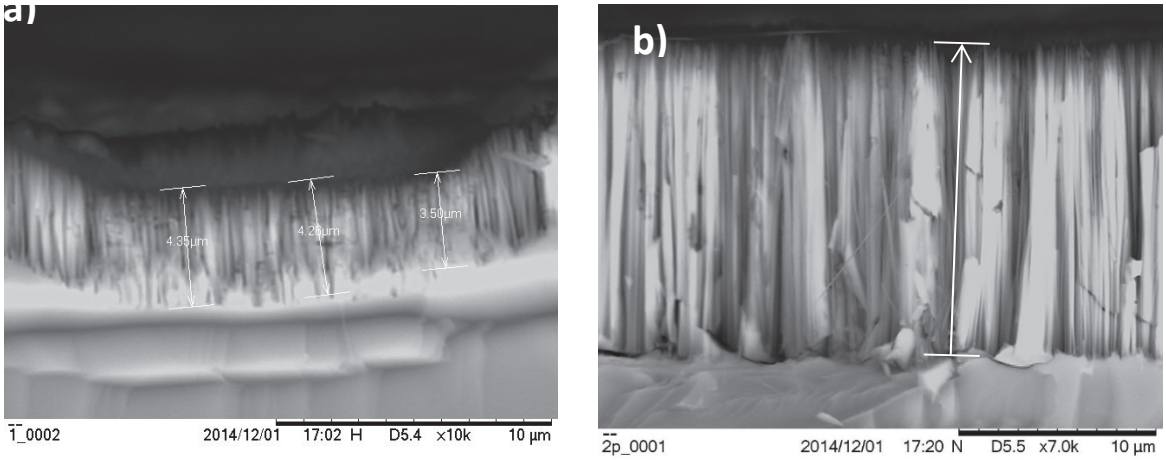
Metoda ta jest trzy etapowa. Etapem pierwszym jest osadzenie nanocząstek metali spełniających rolę katalizatora przyśpieszającego proces trawienia chemicznego. W następnym etapie przeprowadza się proces trawienia chemicznego w roztworze, w skład którego wchodzi kwas fluorowodorowy HF i utleniacz (H_2O_2 lub HNO_3). W wyniku tego procesu powstaje warstwa krzemu nanoporowatego. Uzyskuje się w ten sposób czarną powierzchnię krzemu tzw. *„black silicon”* charakteryzujący się bardzo małym współczynnikiem odbicia światła. Powierzchnia taka jest jednak niekorzystna dla ogniwa słonecznego ze względu na jego dużą prędkość rekombinacji nośników ładunku, co wpływa destrukcyjnie na parametry użytkowe ogniwa. Dlatego też warstwę tą usuwa się w wodnym roztworze KOH w temperaturze pokojowej. W wyniku tego uzyskuje się krzem makroporowaty, odpowiedni dla wytworzenia ogniwa. Proces formowania topografii przy użyciu trawienia ze wspomaganiem katalicznego metalu nazywamy teksturyzacją *MAE*. Opracowana i opatentowana (*Patent nr 21397*) w IMIM PAN metoda teksturyzacji *MAE* opiera się na wytworzeniu nanocząstek palladu na powierzchni krzemu.



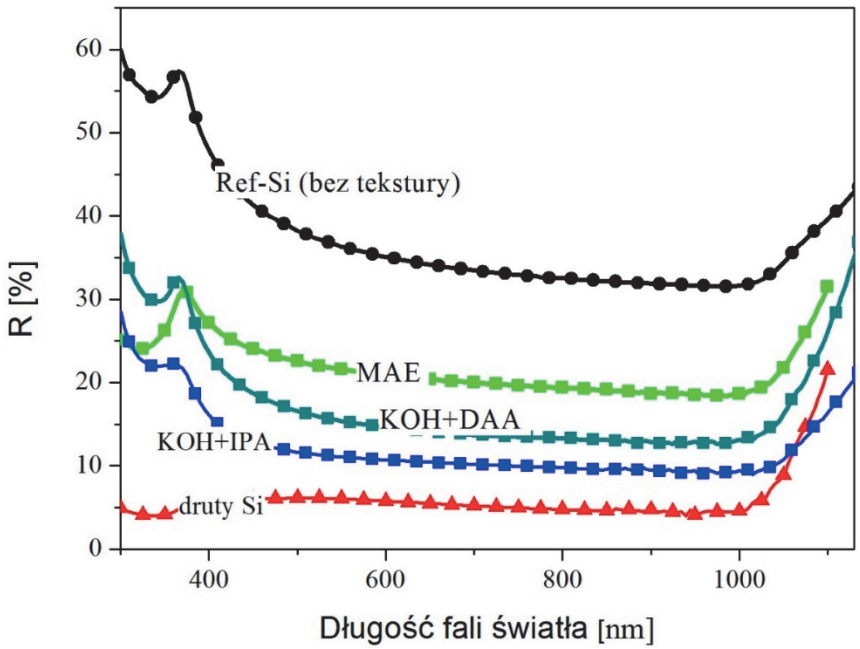
Rys. 3. *Mikrofotografie SEM (a) powierzchni (111) krzemu Cz-Si teksturowanej metodą MAE, (b) przekroju płytki Si, po usunięciu nano-porowatej warstwy Si w roztworze KOH w czasie 60 s [8].*

Nanodruty krzemowe. Przy produkcji ogniw słonecznych bardzo ważne jest maksymalne zredukowanie odbicia od powierzchni krzemu aby zminimalizować straty pochodzące od niewykorzystanych w efekcie fotowoltaicznym fotonów. Dlatego też, oprócz krzemu porowatego, zaczęto wytwarzać i badać druty krzemowe wytrawiane w oparciu o metodę *MAE* (*metal assisted etching*) z użyciem katalizatora, zarówno w postaci nanocząstek Pd, jak i nanocząstek Ag nanoszonych z użyciem roztworu $AgNO_3$. Na Rys. 4 przedstawiono obrazy SEM nanodrutów wytworzonych w monokrystalicznych płytkach krzemowych Cz-Si metodą trawienia chemicznego wspomaganego katalizatorem w postaci nanocząstek Ag. Nanoczątki

Ag osadzano na oczyszczonej z zanieczyszczeń organicznych i dwutlenku krzemu, oraz zwilżonej powierzchni krzemu poprzez zanurzenie w 0,2M roztworze $AgNO_3$ z dodatkiem kwasu fluorowodorowego w czasie 20 sekund. W wyniku trawienia (w roztworze $HF:H_2O_2$ = 10:1 obj.) w czasie 5 min powstają druty o długości ok. 4 µm i szerokości ok. 100 nm (Rys. 4a). Trawienie w czasie 20 min wytwarza druty o wysokości ok. 15-16 µm (Rys. 4b).



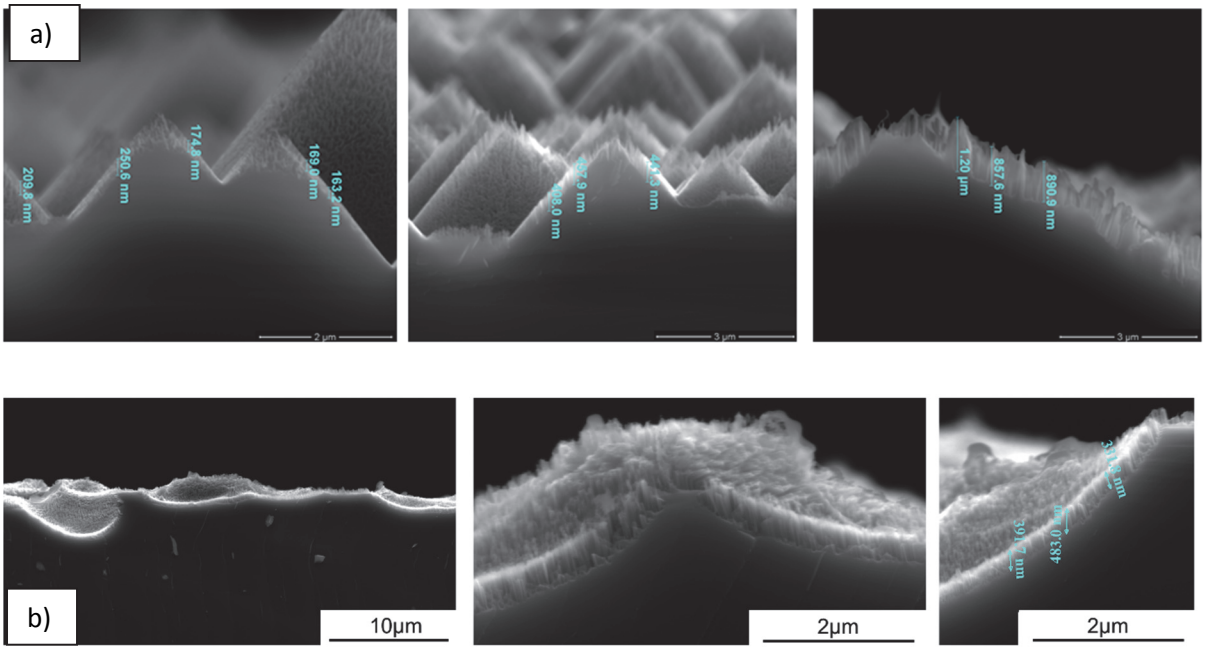
Rys. 4. *Mikrofotografie SEM drutów uzyskanych w wyniku trawienia chemicznego w ciągu (a) 5 min (długość drutów ok. 4 µm) i (b) 20 min (długość drutów wynosi koło 15-16 µm) z użyciem katalizatora Ag.*



Rys. 5. *Całkowite współczynniki odbicia światła od powierzchni krzemu z nanodrutami Si oraz z różnymi teksturami. Dla porównania umieszczono wykresy odbicia od nietrawionej powierzchni polerowanej monokrystalicznego krzemu (Cz-Si).*

Na Rys. 5 zaprezentowano współczynniki odbicia światła od powierzchni krzemu pokrytej nanodrutami oraz powierzchni steksturyzowanych wytworzonych przy użyciu opracowanych w IMIM PAN metod w porównaniu ze współczynnikiem odbicia od polerowanej powierzchni

krzemu monokrystalicznego. W celu dalszego zmniejszenia odbicia światła i uzyskania „czarnego krzemu" opracowano technologię wytwarzania nanodrutów na powierzchni teksturyzowanej. Do tego celu wykorzystano teksturę zarówno alkaliczną (*piramidalną*) na krzemie monokrystalicznym, jak i kwasową (*jamkową*) na krzemie polikrystalicznym. Na Rys. 6 przedstawiono mikrofotografie SEM powstałych struktur.



Rys. 6. *Mikrofotografie SEM nanodrutów wytworzonych metodą MAE na: (a) krzemie monokrystalicznym z tekturą piramidalną i (b) krzemie polikrystalicznym z teksturą jamkową.*

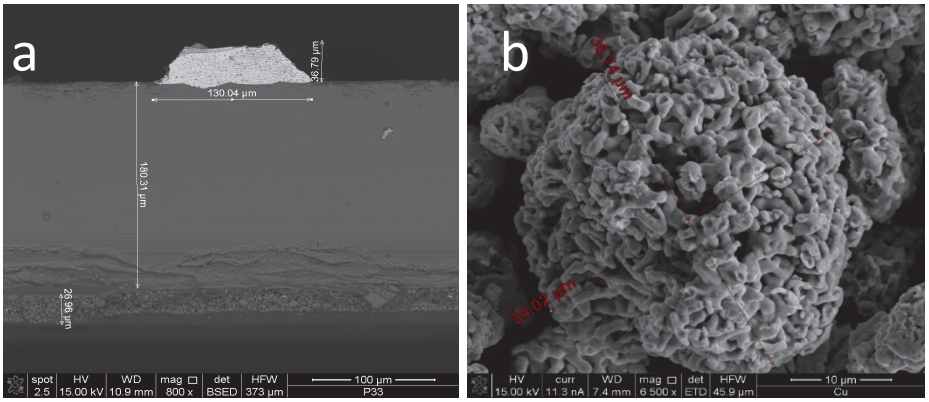
Odbicie od powierzchni krzemu z teksturą i nanodrutami zostało zminimalizowane do wartości 2,5 % w zakresie długości fali 300÷1100 nm, co pozwala na stwierdzenie, ze wytworzono „*black silicon*". Aktualnie trwają prace nad zaimplementowaniem struktury nanodrutów w krzemowych ogniwach słonecznych.

OPTYMALIZACJA PROCESU METALIZACJI KONTAKTÓW Z WYKORZYSTANIEM MIEDZI

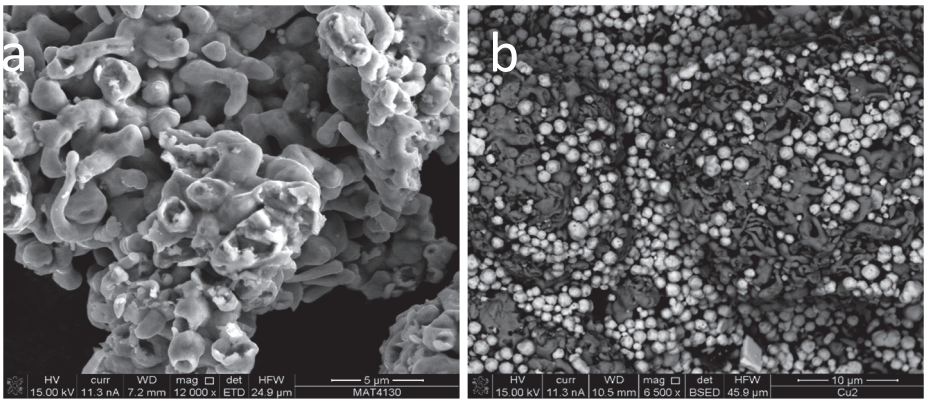
Metoda wytwarzania kontaktów elektrycznych krzemowych ogniw słonecznych z wykorzystaniem past bazujących na Ag i Al nanoszonych na ogniwo metodą sitodruku jest dominującą metodą przemysłową. Powszechnie wykorzystywane pasty Ag używane do wytwarzania kontaktu do emitera ogniwa zawierają od 75 do 85 % wagowo srebra, którego cena generuje około 40 % całkowitych kosztów procesu metalizacji ogniwa [10]. Komercyjnie stosowane pasty srebrne, obok ziaren srebra metalicznego o średnicy około 1 µm, zawierają szkliwa obniżające temperaturę procesu uzyskiwania kontaktu omowego Ag-Si oraz organiczne komponenty dostosowujące wartość lepkości past do technologii procesu ich nanoszenia. Ostatnio podejmowane prace w zakresie badań rozwojowych dotyczą przede wszystkim zastąpienia drogiego Ag tańszym materiałem, takim jak Cu.

Prace Laboratorium Fotowoltaicznego IMIM PAN w tej tematyce skupiają się na możliwości zastąpienia Ag przez Cu w paście przeznaczonej do wytwarzania kontaktów

emitera krzemowego ogniwa słonecznego poprzez zastosowanie nowego rodzaju komponentu wytworzonego na bazie proszku Cu (*Zgłoszenie patentowe P-409794*). Przykładowe mikrostruktury SEM konglomeratu cząstek samego komponentu i po jego wymieszaniu z pastą PV17D przedstawiono na Rys. 7 i 8.



Rys. 7. *Mikrostruktura SEM schematu przekroju poprzecznego klasycznego ogniwa słonecznego na bazie krzemu krystalicznego o grubości płytki 180 µm z podanymi wymiarami ścieżki elektrody przedniej i warstwy pełnego kontaktu tylnego ogniwa naniesionego z pasty Al (a), konglomeratu cząstek komponentu Cu (b)*



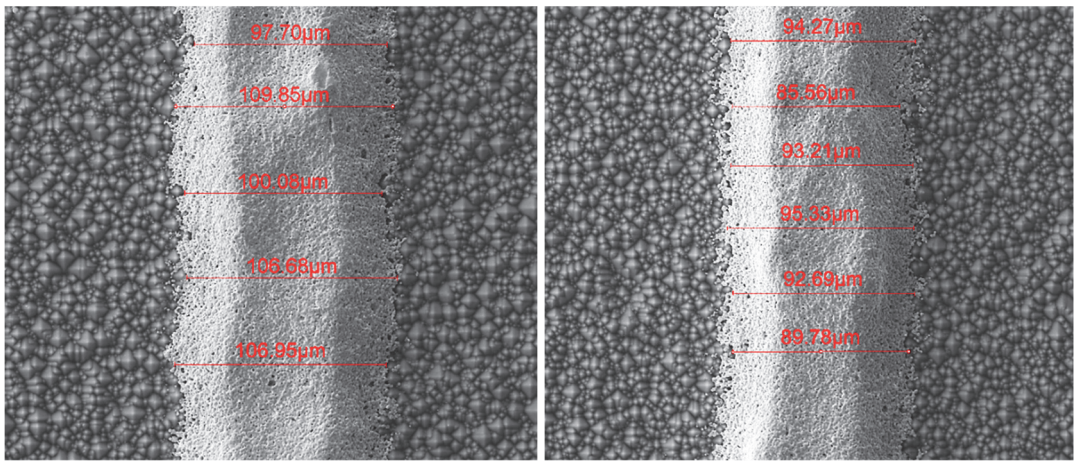
Rys. 8. *Mikrostruktura SEM konglomeratu cząstek komponentu Cu (a), po wymieszaniu z pastą PV17D widoczną w postaci owalnych, jasnych cząstek Ag o średnicy około 1 µm (b).*

OPTYMALIZACJA PROCESÓW WYTWARZANIA ELEKTROD DLA KRZEMOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH

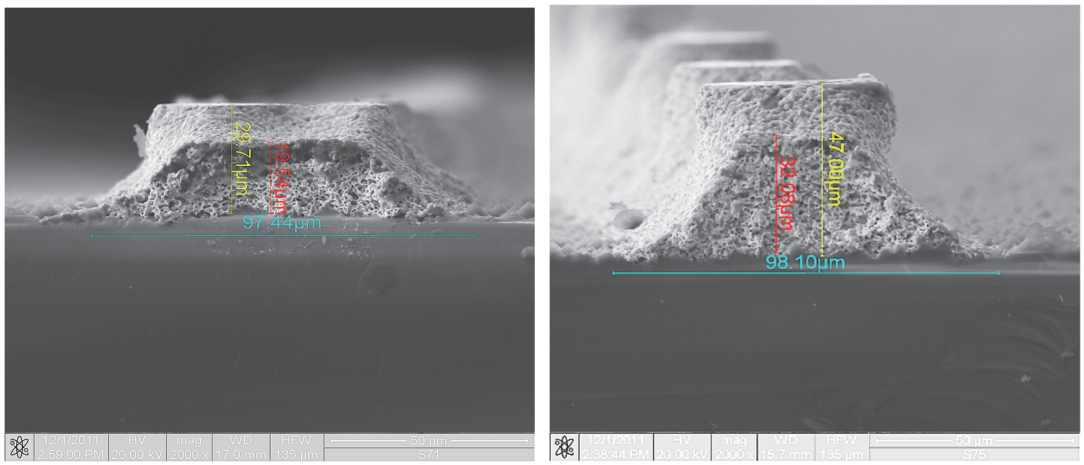
Krystaliczne krzemowe ogniwa fotowoltaiczne posiadają w swej strukturze elektrody metalowe pozwalające na przepływ fotoprądu do obwodu zewnętrznego oraz łączenie pojedynczych ogniw w baterie słoneczne. Technologia wytwarzania elektrod opiera się głownie na sitodruku past na bazie matali na powierzchnie przednią i tylną ogniwa.

Cały przemysł fotowoltaiczny dąży obecnie do tego, aby elektroda przednia w jak najmniejszym stopniu przykrywała powierzchnię czynną ogniwa. Można to uzyskać głównie poprzez zmniejszenie szerokości elektrod zbierających przedniej metalizacji ogniwa. Optymalny kształt przekroju poprzecznego pojedynczej elektrody przedniej to prostokąt o możliwie małej szerokości podstawy i możliwie jak największej wysokości. Podczas badań

prowadzonych w Laboratorium Fotowoltaicznym IMIM PAN udało się znacząco poprawić jakość geometrii elektrod przednich.



***Rys. 9.** Widok z góry elektrody przedniej ogniwa nadrukowanej sitem o szerokości wzoru 100 µm prędkość druku 220 cm/min (z lewej), prędkość druku 180 cm/min (z prawej)*



***Rys. 10.** Widok przekroju elektrody przedniej ogniwa nadrukowanej sitem o szerokości wzory 100 µm prędkość druku 220 cm/min (z lewej), prędkość druku 180 cm/min (z prawej)*

Bardzo interesujące rezultaty dała zmiana prędkości wydruku elektrody przedniej. Zauważyć można, że w obrębie tego samego ogniwa szerokość elektrod przednich wahała się w zakresie od około 97 µm do 109 µm dla elektrody wydrukowanej z prędkością przesuwu rakli wynosząca 220 cm/min oraz od około 85 µm do 95 µm dla elektrody wydrukowanej z prędkością przesuwu rakli wynoszącą 180 cm/min (Rys. 9). Zmniejszenie prędkości z 220 cm/min do 180 cm pozwoliło również na uzyskanie jeszcze wyższych elektrod przednich Przekrój poprzeczny najlepszych uzyskanych elektrod pokazano na Rys. 10. Widać, że wzrosła wysokość pojedynczej elektrody w jej najniższym punkcie z około 19 µm do około 32 µm przy zachowaniu jej szerokości na poziomie 100 µm. Uzyskany współczynnik kształtu

waha się w zakresie od 0,32 do 0,48 i jest jednym z najwyższych uzyskiwanych w procesie jednokrotnego druku elektrody przedniej.

TECHNOLOGIA HERMETYZACJI MODUŁÓW PV DLA RÓŻNYCH ZASTOSOWAŃ

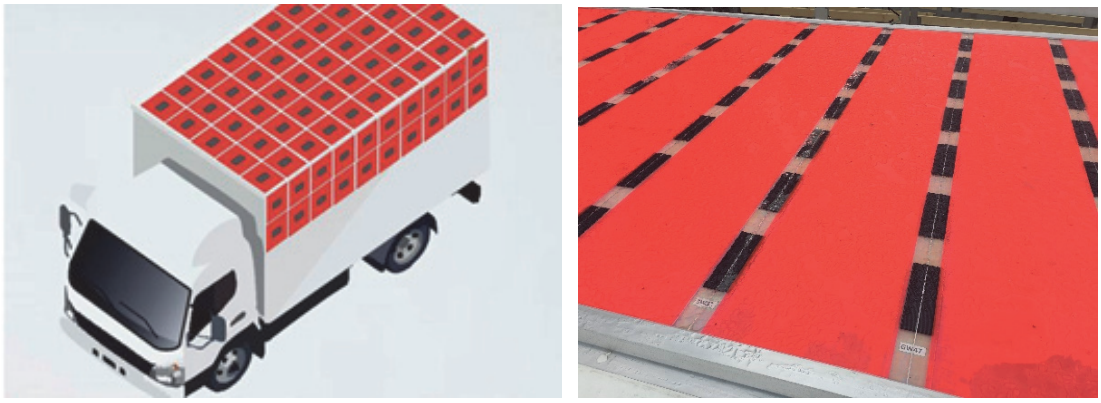
Finalnym procesem technologicznym, jakiemu poddawane są ogniwa słoneczne, jest ich laminacja. Proces ten, nie jest mniej ważny, aniżeli samo wytworzenie ogniw, gdyż determinuje ostateczne parametry produktu końcowego, jakim jest moduł fotowoltaiczny. Należy szczególnie podkreślić, iż to właśnie poprawnie wykonany proces laminacji gwarantuje wieloletnią trwałość i żywotność modułu słonecznego [11]. Dlatego tak ważnym jest, aby proces laminacji był prowadzony w sposób właściwy.

W ostatnich latach gama potencjalnych zastosowań modułów fotowoltaicznych rozszerza się, co powoduje wzrost zapotrzebowania na niekonwencjonalne rozwiązania. Stąd też, konieczność prowadzenia badań naukowych w tym obszarze. W ramach projektów z programu GEKON (Generator Koncepcji Ekologicznych) realizowanych w Laboratorium Fotowoltaicznym IMIM PAN badano i rozwiązywano problemy laminacji w innowacyjnych układach takich jak: szkło-EVA-tkanina oraz PMMA-EVA-PMMA.

Prace badawcze w tej tematyce obejmowały dwa zasadnicze obszary: proces laminacji w aspekcie parametrów technologicznych oraz badania i charakteryzacja materiałów wykorzystywanych do laminacji - folie EVA, tkaniny oraz szkła. Bardzo ważnym aspektem, z punktu widzenia, poprawności prowadzenia procesu hermetyzacji, jest kontrola stopnia usieciowania folii EVA będącej kopolimerem etylenu i octanu winylu [12]. Należy podkreślić, iż folia EVA stanowi spoiwo całego modułu. Dzieję się tak ponieważ EVA, jako polimer liniowy, w podwyższonej temperaturze ulega procesowi zwanemu sieciowaniu, przemieniając się w lepki żel, który zlepia z sobą elementy modułu, a po ochłodzeniu nadaje mu również stabilność. Sieciowanie polega na wytworzeniu się wiązań między łańcuchami polimeru, co skutkuje wzrostem twardości oraz wytrzymałości, a także poprawą odporności na rozpuszczalnie. Proces sieciowana inicjowany jest najczęściej termicznie, jednak nie jest to czynnik wystarczający do tego, aby taką reakcję przeprowadzić [13]. Konieczna jest również obecność czynnika sieciującego, czyli takiego związku chemicznego, który w podwyższonej temperaturze wytworzy rodnik zdolny do rozerwania wiązania w łańcuchu polimeru. Wydajność procesu sieciowania zwykło charakteryzować się stopniem usieciowania i to właśnie on będzie określał jakość wytworzonego układu fotowoltaicznego.

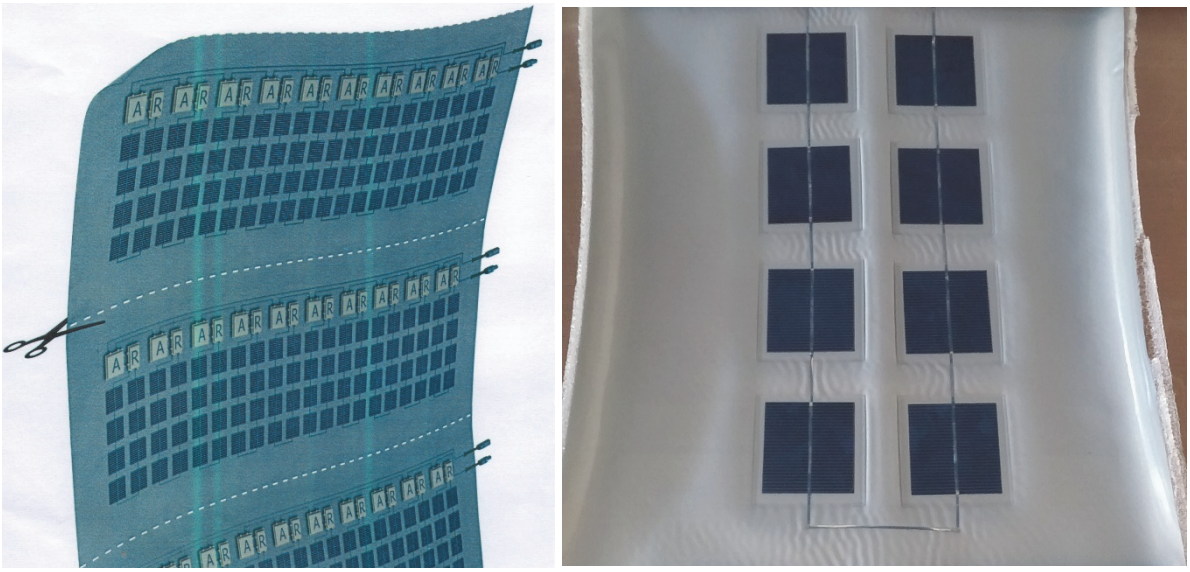
W ramach realizacji projektu GEKON WOLTER we współpracy z jednym z największych krajowych producentów nadwozi izotermicznych w Polsce firma Akord z Krakowa wykonano innowacyjne moduły, które zostały zastosowane jako elementy nadwozi samochodowych izotermicznych i chłodniczych. Nowością w prezentowanym module są zarówno wymiary samych ogniw (156x52 mm – ogniwa cięte laserem), materiał nośny w postaci PMMA oraz koncentrator luminescencyjny pozwalający skierować cześć promieniowania w kierunku ogniw, a tym samym zwiększyć ich sprawność konwersji względnie o około 10%. Zastosowanie koncentratora jest kluczową nowością, gdyż dzięki niemu światło jest zbierane z powierzchni, na której nie ma ogniw.

Koncepcję budowy nadwozia oraz gotowy działający prototyp modułu z koncentratorem pokazano na Rys. 11.



***Rys. 11.** Solarne nadwozie samochodowe na naczepie skrzyniowej typu izoterma, koncepcja zabudowy (z lewej), gotowy działający prototyp zamontowany na nadwoziu (z prawej).*

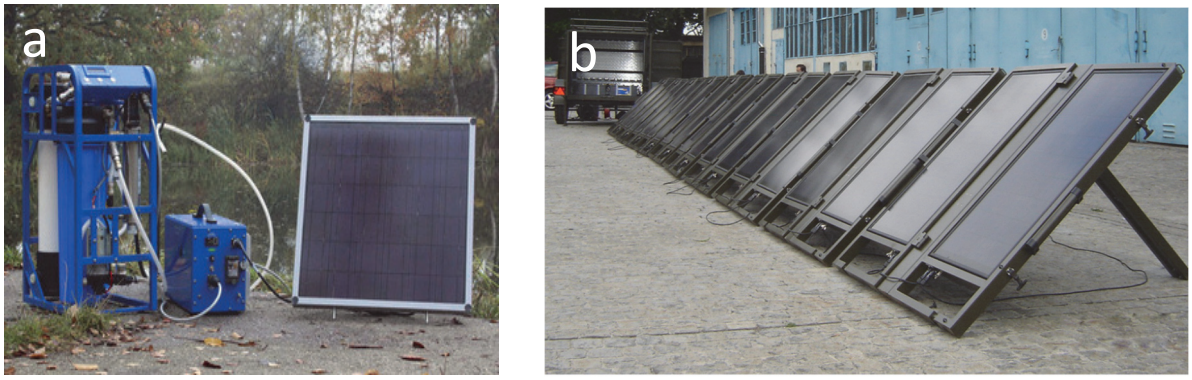
Kolejnym przykładem innowacyjnego modułu fotowoltaicznego jest elastyczne pokrycie fotowoltaiczne na podłożu z tkaniny. Jest ono opracowane w ramach projektu GEKON EPF realizowanego z firmą LUBAWA S.A. z Grudziądza, największym w Polsce producentem tkanin specjalistycznych dla wojska, staży pożarnej i służb mundurowych i ratowniczych. Projekt jest w trakcie realizacji i ramach prac badawczych wytworzono pierwsze moduły testowe, gdzie podłożem nośnym jest tkanina do zastosowań specjalnych, a zabezpieczającym ultra cienki szkła hartowane chemicznie. Tak wykonany moduł pozwala na zwijanie i składanie dużych fragmentów tkaniny oraz zastosowanie go w typowych dla tkanin wyrobach, takich jak namioty czy tratwy ratunkowe. Koncepcję budowy tkaniny z zamontowanymi układami magazynowania (A), regulacji (R) oraz gotowy działający prototyp fragmentu modułu pokazano na Rys. 12.



***Rys. 12.** Innowacyjne elastyczne pokrycie fotowoltaiczne. Koncepcja budowy (z lewej), gotowy działający prototyp pojedynczego pola modułu (z prawej).*

W ramach współpracy IMIM PAN z WITI (Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej) i realizacji projektu: *Specjalne systemy fotowoltaiczne do stosowania w Siłach Zbrojnych RP* opracowano i zbudowano moduły do zastosowań specjalnych w Polskich Siłach Zbrojnych.

Na Rys. 13 przedstawiono przykłady zastosowań wykonanych w IMIM PAN modułów fotowoltaicznych. Pierwszy z nich przedstawia mobilny filtr uzdatniania wody opracowany przez Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej we Wrocławiu, zasilany baterią fotowoltaiczną wykonaną w LF IMIM PAN. Drugi przykład to fotowoltaiczna elektrownia polowa o mocy 1 KW będąca efektem realizacji projektu rozwojowego.



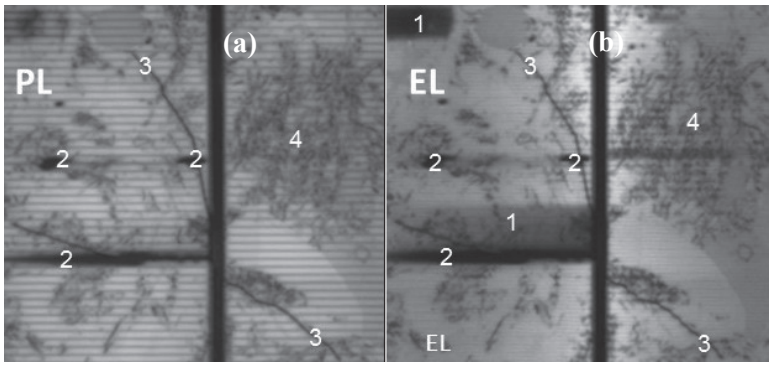
Rys 13. *Mobilny filtr uzdatniania wody zasilany baterią fotowoltaiczną wykonaną w IMIM PAN, wyróżniony prestiżową nagrodą Defendera na XX Międzynarodowym Salonie Przemysłu Obronnego Kielce 2012 (a) oraz przewoźny system polowej elektrowni fotowoltaicznej (b) na Międzynarodowym Salonie Przemysłu Obronnego w Kielcach 2012*

W ramach tego samego projektu powstały inne produkty, jak na przykład: fotowoltaiczny system zasilania pojedynczego żołnierza, zasilania wozów dowodzenia i systemów łączności oraz obsługi kamery bezobsługowej.

OBRAZOWANIE FOTO – I ELEKTROLUMINESCENCYJNE OGNIW I MODUŁÓW

Obrazowanie fotoluminescencyjne (PL) i elektroluminescencyjne (EL) stosuje się do szybkiej identyfikacji defektów w ogniwach i w modułach fotowoltaicznych [14-21]. Techniki te są obecnie stosowane nie tylko w produkcji wielkoprzemysłowej, ale i również w laboratoriach badawczych. Są coraz bardziej rozwijane w celu uzyskiwania nie tylko obrazów luminescencyjnych, ale i również map rozkładu różnych wielkości fizycznych np. czasu życia nośników w materiale, rezystancji szeregowej i równoległej oraz gęstości ciemnego prądu nasycenia. Pomiar efektywnego czasu życia nośników jest o kilka rzędów szybszy w porównaniu ze znaną metodą MWPCD (metodą zaniku foto przewodnictwa w stanie nieustalonym z detekcją mikrofalową). Są to stosunkowo młode techniki charakteryzacji ogniw i modułów. Po raz pierwszy obrazowanie EL [14] w ogniwach i obrazowanie PL w ogniwach i płytkach [15] zostało zademonstrowane w roku 2005. Obrazowanie PL pozwala na charakteryzowanie płytek krzemowych po każdym etapie technologicznym, począwszy od materiału wyjściowego. Jest to metoda bezkontaktowa. Idealnie więc nadaje się do produkcji przemysłowej, gdyż nie powoduje uszkodzeń mechanicznych. Natomiast w obrazowaniu EL uzyskuje się obrazy tylko gotowych ogniw lub modułów, ponieważ dla uzyskania świecenia konieczne jest przyłożenie napięcia do ich elektrod podobnie jak w zwykłych diodach świecących LED [16].

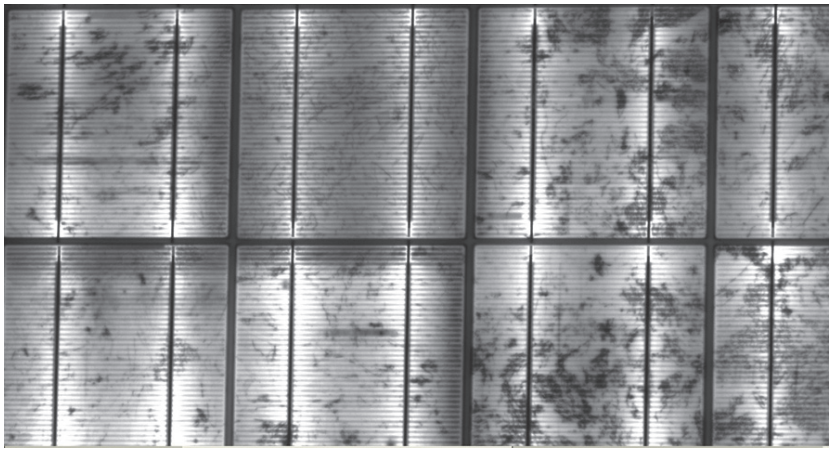
Obraz PL i EL zawiera np. informację o rozkładzie na powierzchni płytki efektywnego czasu życia nośników mniejszościowych w warunkach pracy ogniwa [16]. Obszarom jasnym można przyporządkować większą wartość czasu życia nośników niż obszarom ciemnym. Ciemne obszary mogą być obszarami płytki krzemowej, które zawierają dużą koncentrację zanieczyszczeń. Są to obszary np. w pobliżu brzegów bloku krzemowego, z którego wycinane są płytki. Obraz PL uwidacznia również rozmaite defekty krystalograficzne, jak np. granice ziaren, skupiska dyslokacji. Innego typu defektami są mikropęknięcia, które wprowadzane są w czasie różnych procesów technologicznych. Na Rys. 14 przedstawiony jest obraz PL (a) i EL (b) ogniwa z krzemu multikrystalicznego (mc-Si).



***Rys. 14.** Obraz PL (a) i EL (b) fragmentu krzemowego ogniwa słonecznego mc-Si (156×156 mm^2). Zaznaczono różnego typu defekty: uszkodzone ścieżki kontaktów (1), uszkodzona warstwa złącza (2), mikropęknięcia (3), obszar zawierający dużą koncentrację dyslokacji (4)*

Na obrazach PL i EL widoczne są ciemne obszary odpowiadające różnym rodzajom defektów. Ciemne obszary nr 1 obecne na obrazie EL związane są z celowym uszkodzeniem ścieżek elektrody w tym obszarze. Obraz PL nie ujawnia tego typu uszkodzeń w ścieżkach. Innego rodzaju defekty są reprezentowane przez obszary nr 2 na obrazie PL. Powstały one w wyniku mechanicznego uszkodzenia złącza i warstwy pasywująco-antyrefleksyjnej w tych obszarach. Można zauważyć, że identyczne ciemne obszary występują również na obrazie EL. Ciemne obszary związane są w tym przypadku ze wzrostem rekombinacji powierzchniowej nośników ładunku. Natomiast obszar nr 3 obejmuje mikropęknięcie widoczne w postaci linii wychodzących z jednego punktu. Inny typ defektów prezentuje obszar nr 4 na obrazie PL widoczny również na obrazie EL. Tego rodzaju ciemne nieregularne obszary związane są z dużą koncentracją dyslokacji krystalograficznych.

Na Rys. 15 przedstawiono obraz EL fragmentu modułu komercyjnego o mocy 175 W, prądzie zwarciowym I_{sc} = 5,5 A i napięciu obwodu otwartego V_{oc} = 43,9 V. Na podstawie tego obrazu można wykryć wszystkie defekty modułu PV niewidoczne gołym okiem, takie jak: poprzerywane elektrody, mikropęknięcia, a także ocenić jakość płytek krzemowych i pasywacji defektów krystalograficznych.



Rys. 15. *Obraz EL fragmentu modułu fotowoltaicznego o mocy 175 W, prądzie zwarciowym I_{sc} = 5,5 A i napięciu obwodu otwartego V_{oc} = 43,9 V.*

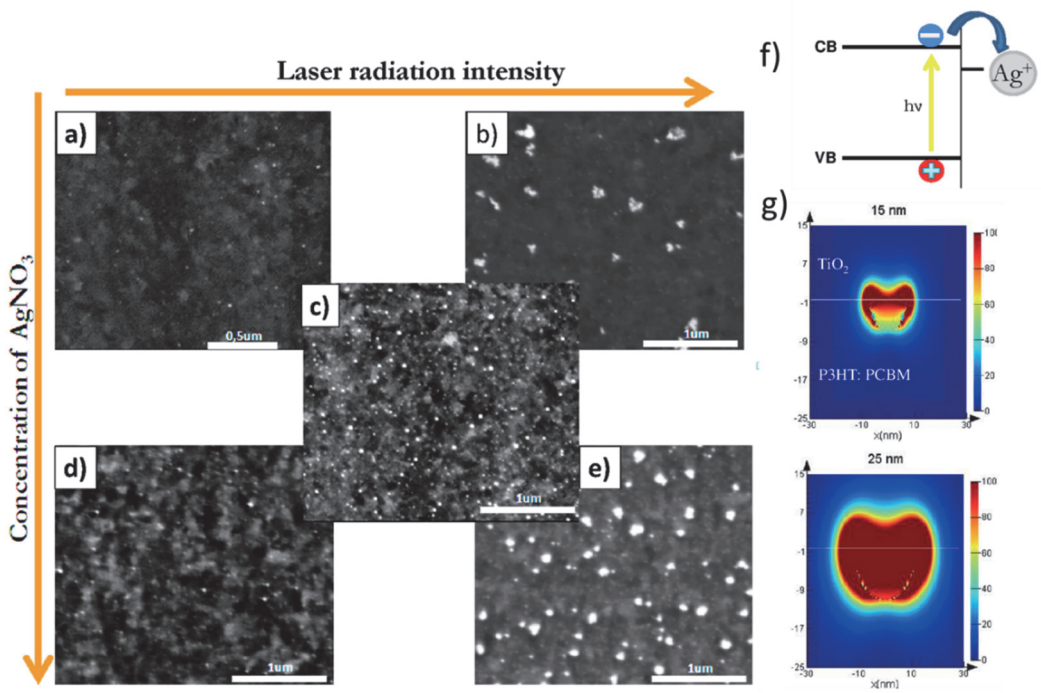
ROZWÓJ NOWYCH MATERIAŁÓW I TECHNOLOGII DLA OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH. STRUKTURY PLAZMONICZNE

Nowoczesne ogniwa słoneczne coraz częściej łączą w swojej architekturze zmniejszenie zużycia materiałów fotoaktywnych ze zwiększeniem wydajności energetycznej, celu redukcji kosztów pozyskania energii słonecznej. Wraz ze zmniejszeniem grubości ogniw, w technologiach cienowarstwowych i nowych koncepcjach ogniw opartych o nanomaterialy nie istnieje już możliwość zastosowania znanych do tej pory sposobów zmniejszania strat optycznych, jak teksturyzacja powierzchni czy warstwy antyrefleksyjne. Konieczne jest wykorzystanie nowych materiałów i struktur umożliwiających związanie światła z obiektami w nano skali. Takie możliwości dają struktury plazmoniczne metali.

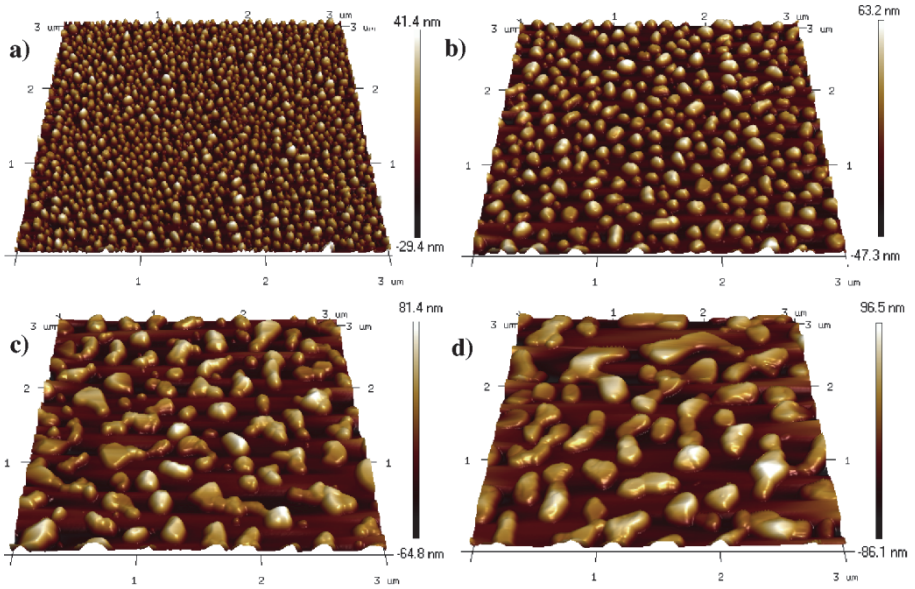
Tematyka ta była rozwijana w ramach pracy doktorskiej Zbigniew Starowicza pt. *Elaboration and characterization of plasmonic nanostructures for photovoltaic applications* prowadzonej przez Prof. Marka Lipińskiego i zakończonej uzyskaniem stopnia doktora w czerwcu 2015 roku. Celem prowadzonych prac badawczych było opracowanie i wykonanie struktur plazmonicznych składających się z sieci nanocząstek srebra, które mogłyby zostać zastosowane w ogniwach słonecznych. Podstawowymi zjawiskami, które powodują zasadność stosowania takich struktur są silne rozpraszanie światła oraz wzmocnienie bliskiego pola elektrycznego wokół nanocząstki w warunkach rezonansu plazmonowego. Srebro zostało wybrane jako materiał do badań z uwagi na występowanie rezonansu plazmonowego w istotnym z punktu widzenia fotowoltaiki zakresie długości fali, niską absorpcję własną oraz stosunkową dobrą elastyczność w zakresie kształtowania różnego rodzaju nanostruktur [22, 23].

Tematyka ta była również rozwijana w ramach projektu NCN PRELUDIUM „Wpływ parametrów procesu fotochemicznego osadzania nanocząstek metali na podłożu dwutlenku tytanu na właściwości plazmoniczne otrzymanych nanostruktur”,projekt (UMO-2014/13/N/ST8/00858, 2015- 2017). Prace w projekcie obejmowały także wyjaśnienie mechanizmu osadzania fotochemicznego dla promieniowania o niskiej energii, relacje mikrostruktury i właściwości rzeczywistych układów w stosunku do symulacji komputerowych, zastosowaniu w ogniwach fotowoltaicznych. Zoptymalizowana struktura cząstek plazmonicznych pozwoliła na osiągniecie 12,5 % poprawy prądu ogniwa krzemowego bez ARC – co było najwyższą jak dotąd wartością dla tej struktury. Badano także możliwości

wykorzystania do nanocząstek plazmonicznych do powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii ramanowskiej (SERS). Na Rys. 16 i 17 przedstawiono otrzymane mikrostruktury nanocząstek Ag [22] oraz topograficzne mapy AFM ukazujące mikrostrukturę wysp Ag.



***Rys. 16**. a-e) mikrostruktury nanocząstek Ag zależności od stężenia prekursora oraz intensywności światła laserowego, f) schemat procesu fotochemicznej redukcji, symulowane rozkłady wzmocnionego bliskiego pola elektrycznego dla cząstek w strukturze ogniwa organicznego [22]*

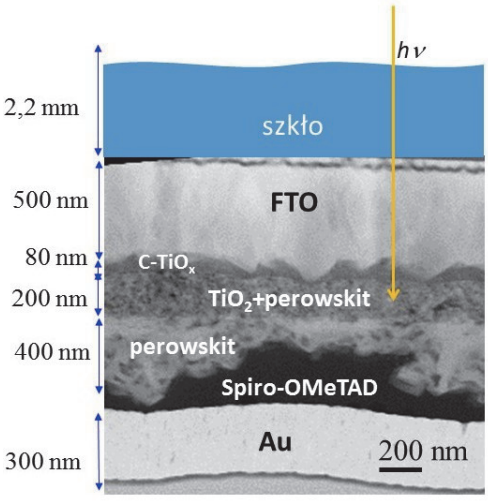


Rys. 17. Topograficzne mapy AFM ukazujące mikrostrukturę wysp Ag powstałych z wygrzania warstw o grubości 7,10, 15 i 20 nm

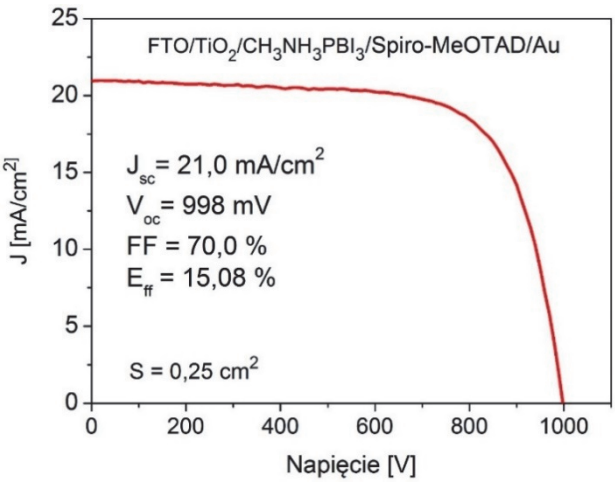
OGNIWA NOWEJ GENERACJI NA BAZIE METALO-HALOGENKOWYCH PEROWSKITÓW

Od 2015 roku w Laboratorium Fotowoltaicznym IMIM PAN realizowane jest zagadnienie ogniw perowskitowych, Jako, że jest to tematyka niezwykle popularna, dokonał się bardzo duży postęp w tej dziedzinie, a sprawność ogniw perowskitowych w krótkim czasie wzrosła z 9,7% w 2012 roku [24] do 22,1% w roku 2016 [25]. Swoją atrakcyjność, ogniwa perowskitowe, zawdzięczają nie tylko wysokiej sprawności, ale również dużej transparentności i niskiej cenie. Ponadto, wytwarzane są one w wyniku prostej syntezy niewymagającej użycia skomplikowanej aparatury. Ogniwo perowskitowe zbudowane jest z wielu warstw z których każda stanowi integralną jego część. Wśród nich wyróżnić można transparentną elektrodę przednią, warstwę transportującą elektrody (ETM), absorber, transporter dziur (HTM) oraz tylna elektrodę metaliczną. Ponadto ogniwa te mogą być produkowane w dwojakiej strukturze, planarnej [26] lub ze szkieletem z porowatego tlenku takiego jak TiO_2, Al_2O_3 lub ZnO [25]. Na podkreślenie zasługuje również fakt, iż sam perowskit może być otrzymywany wieloma metodami, jak na przykład „spin-coating", naparowanie czy też drukowanie [28, 29]. W Laboratorium Fotowoltaicznym IMIM PAN w Kozach wytwarzane są perowskitowe ogniwa słoneczne na bazie jodku ołowiowo-metyloamonowego ($MAPbI_3$) w strukturze z mezoporowatym tlenkiem tytanu (Rys. 18). Maksymalna sprawność konwersji tych ogniw wynosi obecnie 15% (Rys. 19). Badania optyczne materiału wykazały krawędź absorbcji E_g = 1,57 eV (Rys. 20). Natomiast z badań XRD wynika, że wytworzony perowskit posiada tetragonalną strukturę krystaliczną (Rys. 21). Na przekroju ogniwa perowskitowego (Rys. 18) widać, iż perowskit nie tylko infiltruje w głąb porowatego szkieletu, ale również tworzy ciągłą warstwę na powierzchni TiO_2 zwaną z angielskiego *capping layer* (CL). Obecność CL jest niezwykle korzystna, gdyż uniemożliwia bezpośredni kontakt HTM i ETM, który może prowadzić do wzmożonej rekombinacji.

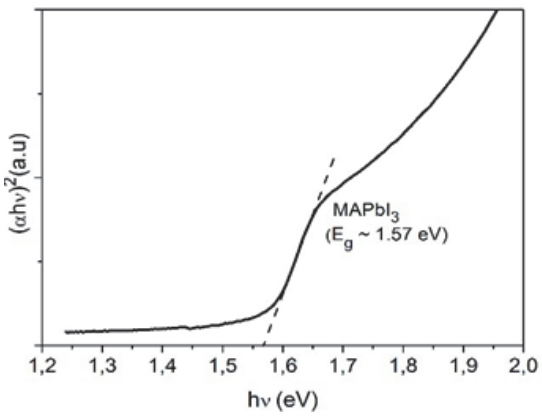
Badania poznawcze prowadzone w Laboratorium skupiają się nie tylko na dogłębnej analizie samego absorbera, jakim jest jodek ołowiowo-metyloamonowy, ale również na analizie bardzo cienkiej warstwy blokującej tlenku tytanu i zbadaniu jej wpływu na parametry ogniwa perowskitowego.



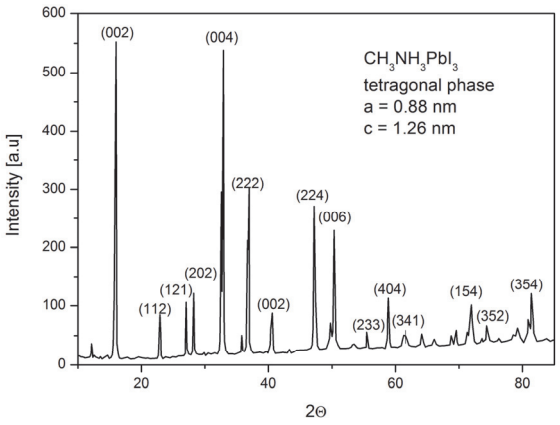
Rys. 18. *Struktura ogniwa perowskitowego wytworzonego w IMIM PAN*



Rys. 19. *Charakterystyka I-V perowskitowego wytworzonego w IMIM PAN*

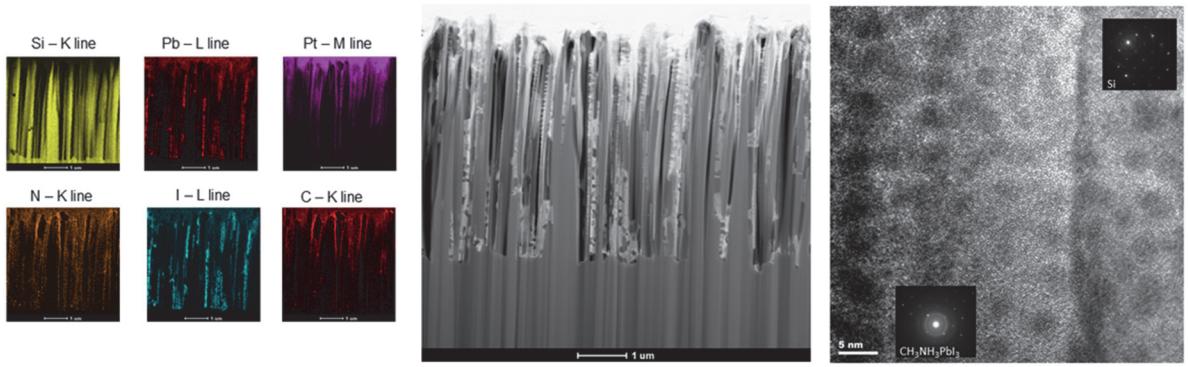


Rys. 20. *Wykres Tauca perowskitu $MAPbI_3$*



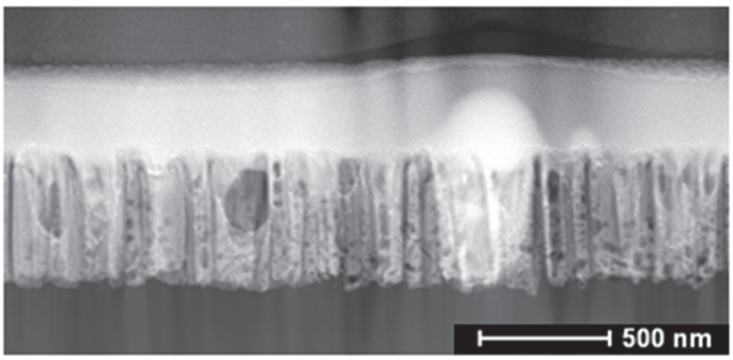
Rys. 21. *XRD perowskitu $MAPbI_3$*

Równolegle do badań ogniw perowskitowych rozpoczęto również prace nad ogniwami tandemowymi perowskit/krzem. Teoretyczna sprawność tego typu ogniw wynosi ok. 35%, czyli znacznie przekracza limit Shockley'a i Queissera dla ogniwa jedno-złączowego. W Laboratorium Fotowoltaicznym IMIM PAN wykonano próby zaimplementowania drutów krzemowych jako rusztowania dla materiałów perowskitowych. Rozpoczęto od drutów o długości 4-5 μm trawionych metodą MAE z cząstkami złota osadzanymi z $AgNO_3$. W przestrzenie pomiędzy drutami wprowadzano perowskit halogenkowy i usuwano nadmiar za pomocą wirówki. Szczegółowe badania na skaningowym transmisyjnym mikroskopie elektronowym wykazały, ze perowskit w stopniu niecałkowitym infiltruje do przestrzeni pomiędzy drutami co obrazuje Rys. 22.



Rys. 22. *Mikrofotografia STEM drutów krzemowych z warstwą perowskitu*

Ostatecznie skrócenie nanodrutów do ok. 300 nm (poprzez skrócenie czasu trawienia do 20 sekund) pozwoliło na pełną infiltrację przestrzeni pomiędzy drutami przez materiał perowskitowy i dodatkowo nadbudowanie warstwy tegoż perowskitu nad strukturą nanodrut/perowskit, co jest korzystne z punktu widzenia ogniw perowskitowych, ponieważ pozwala na uzyskanie ciągłej warstwy materiału fotoaktywnego. Na Rys. 23 przedstawiono obraz TEM opisanej struktury.



Rys. 23. *Obraz TEM nanodrutów krzemowych z warstwą perowskitu.*

Główną wadą ogniw perowskitowych jest ich niska stabilność. Maksymalna żywotność to co najwyżej 1 rok [30]. Powoduje to, że nie są one jeszcze wystarczająco atrakcyjne z punktu widzenia komercyjnego zastosowania w przemyśle. Dlatego tak istotnym jest dalsza praca nad tym zagadnieniem.

PODSUMOWANIE

Prace naukowo-badawcze Laboratorium Fotowoltaicznego IMIM PAN ukierunkowane są na rozwój materiałów i technologii przyjaznych dla środowiska w dziedzinie fotowoltaicznej konwersji energii promieniowania słonecznego w energię elektryczną. Celem badań jest poprawa parametrów elektrycznych i obniżenie kosztów wytwarzania ogniw opartych na krzemie krystalicznym. Ponadto prowadzone są prace nad nowego typu ogniwami wytwarzanymi w procesach niskotemperaturowych z wykorzystaniem materiałów o strukturze perowskitów oraz nanocząstek metalicznych i półprzewodnikowych. Laboratorium Fotowoltaiczne IMIM PAN jako jedyne w Polsce posiada kompletną linię technologiczną do wytwarzania ogniw i modułów fotowoltaicznych oraz bogatą bazę sprzętu pomiarowego do charakteryzacji parametrów ogniw na każdym etapie ich produkcji. Jako jedyne w Polsce posiada także akredytację Polskiego Centrum Akredytacji na pomiary parametrów elektrycznych ogniw i modułów fotowoltaicznych. Do pomiaru ogniw i modułów używane są symulatory promieniowania słonecznego klasy AAA oraz wzorce certyfikowane w Laboratorium Fraunhofera. Laboratorium posiada również akredytację w zakresie elastycznym na pomiary optyczne - odbicie, transmisje i absorbancję.

Badania rozwojowe realizowano we współpracy z jednostkami przemysłowymi i naukowymi, a ich efektem są innowacyjne technologie aplikacyjne dla przemysłu. W okresie ostatnich 5 lat realizowane były następujące projekty aplikacyjne:

1. *„Fotowoltaiczne nadwozie samochodowe izotermiczne i chłodnicze"*, projekt Nr GEKON2/04/266475/6/2015 realizowany w ramach wspólnego przedsięwzięcia Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej „GEKON - Generator Koncepcji Ekologicznych", 2015-2017. Jednostką przemysłową była firma KBH Akord.
2. *„Innowacyjne elastyczne pokrycie fotowoltaiczne",* projekt realizowany w ramach wspólnego przedsięwzięcia Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej „GEKON - Generator Koncepcji Ekologicznych", 2015-2017. Firmą przemysłowa jest Lubawa S.A.
3. *„In-line processing of n+/p and p/p+ junction systems for cheap photovoltaic module production"*, POL-NOR/199380/89/2014, 2014-2016, koordynowany przez Instytut

Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, z norweską jednostką przemysłowo-badawczą SINTEF.

4. *„Opracowanie i badania opartej na bateriach słonecznych stacji ładowania akumulatorów do pojazdów elektrycznych",* Projekt rozwojowy Nr R 10-0020-10,/2011, 2011-2013, koordynowany przez Instytut Transportu Samochodowego.
5. *„Filtr uzdatniania wody klasy K-1 - K-2 zasilany baterią fotowoltaiczną"*, projekt NCBR Nr OR 00005012 realizowany w konsorcjum Wojskowego Instytutu Techniki Inżynieryjnej we Wrocławiu i Wojskowych Zakładów Łączności nr 2 w Czernicy, 2010-2012.
6. *„Badania nad opracowaniem wytycznych, technik i technologii dla systemów kompensacji mocy biernej, inteligentnego monitoringu wewnętrznych sieci elektroenergetycznych oraz ogniw fotowoltaicznych dedykowanych obiektom hybrydowym opartym wyłącznie o źródła odnawialne"*, (2007-2013) – projekt realizowany w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, Nr POIG 01.03.01.30-056/12.

Laboratorium prowadzi ponadto badania podstawowe nad opracowaniem nowych materiałów i technologii, które byłyby wykorzystane w przyszłych ogniwach fotowoltaicznych. Są one prowadzone w ramach projektów badawczych, jak i również prac statutowych. Badania te dotyczą nanocząstek półprzewodnikowych i struktur plazmonicznych oraz materiałów hybrydowych o strukturze perowskitów.

Projekty badawcze w zakresie badań podstawowych w okresie ostatnich 5 lat:

1. *„Badanie wpływu nanocząstek metali i półprzewodników na właściwości optoelektroniczne materiałów kompozytowych"*, Projekt NCN OPUS, DEC-2012/05/B/ST8/00087, 2013-2015.
2. *„Wpływ parametrów procesu fotochemicznego osadzania nanocząstek metali na podłożu dwutlenku tytanu na właściwości plazmoniczne otrzymanych nanostruktur"*, projekt NCN PRELUDIUM, UMO-2014/13/N/ST8/00858, 2015- 2017.
3. *„Dobór i szczegółowa analiza warunków kierunkowej teksturyzacji powierzchni fotowoltaicznego krzemu w celu poprawy własności optoelektronicznych"*, Projekt NCN PRELUDIUM, 2014-2016.

Prace badawczo – rozwojowe i podstawowe realizowane są we współpracy z Instytutem Katalizy i Fizykochemi Powierzchni PAN w Krakowie, Wojskowym Instytutem Techniki Inżynieryjnej, Instytutem Fizyki PAN w Warszawie, Politechniką Wrocławską i Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN.

Co roku od ośmiu lat organizowane jest sympozjum „Fotowoltaika i Transparentna Elektronika- Perspektywy Rozwoju" w Świeradowie-Zdroju, na którym prezentowane są w postaci referatów najnowsze osiągnięcia naukowe. Są one szczególnie dedykowane młodym naukowcom, którzy biorą udział w konkursie na najlepsze referaty nagradzane dyplomami.

Poza działalnością naukową, Laboratorium prowadzi działalność dydaktyczną. W latach 2011-2012 realizowany był projekt *"Dissemination of the Achievements of Polish and Global Photovoltaics in the Process of Education on University Level - 2nd Edition Supranational Cooperation"*, w ramach Programu Kapitał Ludzki 04.02.00-00-006/09-01, 1.01.2012 - 30-09-2012, podczas którego studenci z wielu uczelni przechodzili szkolenia teoretyczne i praktyczne przez pracowników naukowych Laboratorium. Od wielu lat prowadzone są szkolenia z fotowoltaiki dla przedstawicieli przemysłu i biznesu, które kończą się uzyskaniem przez uczestnika certyfikatu potwierdzającego podniesienie kwalifikacji.

Na szczególną uwagę zasługuje praca nad rozwojem młodej kadry naukowej. Zrealizowane zostały trzy prace doktorskie w dziedzinie inżynierii materiałowej w zakresie fotowoltaiki i jedna praca jest w trakcie realizacji. W ramach nowego projektu IMIM PAN "Doktorat Wdrożeniowy" finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego planuje się w latach 2017-2021 realizację dwóch doktoratów wdrożeniowych z zakresu fotowoltaiki. Studia doktoranckie realizowane w formie doktoratu wdrożeniowego prowadzone będą jako ścieżka w ramach przyjętego przez Radę Naukową IMIM PAN programu studiów doktoranckich obowiązującego od roku akademickiego 2017/18. Doktoraty te będą realizowane przez dwie osoby reprezentujące firmy Helioenergia i Bruk-Bet, z którymi Laboratorium Fotowoltaiczne współpracuje od wielu lat. Doktoraty będą dotyczyć opracowania innowacyjnych technologii przemysłowych: „Opracowanie technologii wytwarzania modułów fotowoltaicznych z zastosowaniem wspomagania luminescencyjnego" i „Badania procesów laminacji modułów fotowoltaicznych o zróżnicowanej budowie z użyciem wybranych polimerów".

LITERATURA

[1] King D.L. and Buck M.E., *Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells*, Proc. of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, Nevada, USA, 1991, 303-308.

[2] Lipiński M., *Wpływ właściwości fizycznych warstw i obszarów przypowierzchniowych na parametry użytkowe krzemowego ogniwa słonecznego*, Monografia, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków 2011, ISBN 978-83-60768-80-8.

[3] Kulesza-Matlak G., *Influence of the acidic and alkaline texturization processes on basic opto-electronic parameters of the silicon solar cells*, PhD thesis, Institute of Metallurgy and Materials Science PAS, Kraków 2014, ISBN:978-83-60768-15-0.

[4] Kulesza G., Panek P., Zieba P., *Time efficient texturization of multicrystalline silicon in the HF/HNO_3 solution and its effect on optoelectronics parameters of solar cells*, Archives of Civil and Mechanical Engineering 14 (2014) 595-601.

[5] Kulesza G., Panek P., Zieba P., *Silicon solar cells efficiency improvement by the wet chemical texturization in the HF/HNO3/diluent solution*, Archives of Metallurgy and Materials 58 (2013) 291-295.

[6] Lipiński M., Cichoszewski J., Socha R.P., Piotrowski T., *Porous Silicon formation by metal-assisted chemical etching*, Acta Physica Polonica A116 (2009) S-117-S-119.

[7] Lipiński M., *Texturization of polycrystalline silicon by metal assisted chemical etching*, Inżynieria Materiałowa XXXI (2010) 781-783.

[8] Lipiński M., Cichoszewski J., *Texturization by metal-assisted chemical etching for silicon solar cells*, Proc. of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, 1-5 September 2008, 1911-1914.

[9] M. Lipiński, J. Cichoszewski, *Silicon solar cells with texturization by metal-assisted chemical etching,* Proc. of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, 21-25 September 2009, 1950-1953.

[10] Rudolph D., Olibet S., Hoornstra J., Weeber A., Cabrera E., Carr A., Koppes M., Kopecek R., *Replacement of silver in silicon solar cell metallization pastes containing a highly reactive glass frit: Is it possible?*, Energy Procedia 43 (2013) 44-53.

[11] Oreski G., Wallner G.M., *Evaluation of the aging behavior of ethylene copolymer films for solar applications under accelerated weathering conditions*, Solar Energy 83 (2009) 1040-1047.

[12] Czanderna A. W., Pern F.J., *Encapsulation of PV Modules using Ethylene Vinyl Acetate Copolymer as a Pottant: A Critical Review*, Solar Energy Materials and Solar Cells 43 (1996) 101-181.

[13] Li H.-Y, Perret-Aebi L.-E., Théron R., Ballif Ch., Luo Y., Lange R. F. M., *Towards in-line determination of EVA Gel Content during PV modules Lamination Processes*, Proceedings of the 25th PVSC Conference 515 (2010) 4044-4046.

[14] Trupke T., Bardos R.A., Schubert M.C., and Warta W., *Photoluminescence imaging of silicon wafers*, Applied Physics Letters 89 (2006) 44103-44107.

[15] Trupke T., Mitchell B., Weber J.W., Mcmillan W., Bardos R.A., Kroeze R., *Photoluminescence imaging for photovoltaic applications*; Energy Procedia 15 (2012) 135-146.

[16] Giesecke J.A., Schubert M.C., Michl B., Schindler F.., Warta W., *Minority carrier lifetime imaging of silicon wafers calibrated by quasi-steady-state photoluminescence,* Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 1011-1018.

[17] Trupke T., Nyhus J. And Haunschild J., *Luminescence imaging for inline characterisation in silicon photovoltaics,* Physica Status Solidi RRL 5 (2011) 131-137.

[18] Augarten Y., Trupke T., Lenio M., Bauer J., Weber J.W., Juhl M., Kasemann M.and Breitenstein O., *Calculation of quantitative shunt values using photoluminescence imaging*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 21 (2013) 933-941.

[19] Glatthaar M., Haunschild J., ,Zeidler R., Demant M., Greulich J., Michl B., Warta W., Rein S., and Preu R.*, Evaluating luminescence based voltage images of silicon solar cells*, Journal of Applied Physics 108 (2010) 014501-1-(5).

[20] Lipiński M., Kulesza G., Starowicz Z., *Obrazowane luminescencyjne do charakteryzacji ogniw i modułów fotowoltaicznych*, Elektronika 8 (2014) 52-54.

[21] Drabczyk K., Kulesza-Matlak G., Drygała A., Szindler M., Lipiński M., *Electroluminescence imaging for determining the influence of metallization parameters for solar cell metal contacts*, Solar Energy 126 (2016) 14-21.

[22] Starowicz Z., Lipiński M., Socha R. P., Berent K., Kulesza G., Ozga P., *Photochemical silver nanoparticles deposition on sol–gel TiO_2 for plasmonic properties utilization* Journal of Sol-Gel Science and Technology 73 (2015) 563-571.

[23] Starowicz Z., Kulesza-Matlak G., Lipiński M., *Optimization studies on enhanced absorption in thin silicon solar cell by plasmonic silver nanoparticles for the front side configuration*, Plasmonics 10 (2015) 1639-1647.

[24] Kim H.-S., Lee C. R., Im J. H., Lee K. B., Moehl T., Marchioro A., Moon S. J.,. Humphry-Baker R,. Yum J. H, Moser J. E., Grätzel M.and. Park N. G, *Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%* , Scientific Reports 2 (2012) 591.

[25] Correa-Baena J.-P., Abate A., Saliba M., Tress W., Jacobsson T. J., Grätzel M. and Hagfeldt A., *The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells,* Energy & Environmental Science 10 (2017) 710-727.

[26] Malinkiewicz O., Yella A., Lee Y. H., Espallargas G. M., Graetzel M., Nazeeruddin M.K. and Bolink H. J., *Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers*, Nature Photonics 8 (2014) 128-132.

[27] Lee M. M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T. N, Snaith H. J., *Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites*, Science 338 (2012) 643-647.

[28] Zheng L., Zhang D., Ma Y., Lu Z., Chen Z., Wang S., Xiao L. and Gong Q., *Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells*, Dalton Transactions 44 (2015) 10582-10593.

[29] Liang G.-X., Fan P., Luo J.-T., Gu Di and Zheng Z.-H., *A promising unisource thermal evaporation for in situ fabrication of organolead halide perovskite CH3NH3PbI3 thin film*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 23 (2015) 1901-1907.

[30] Grancini G., Roldán-Carmona C., Zimmermann I., Mosconi E., Lee X., Martineau D., Narbey S., Oswald F., De Angelis F., Graetzel M., Nazeeruddin M.K., *One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering*, Nature Communications 8:15684 (2017) 1-8.

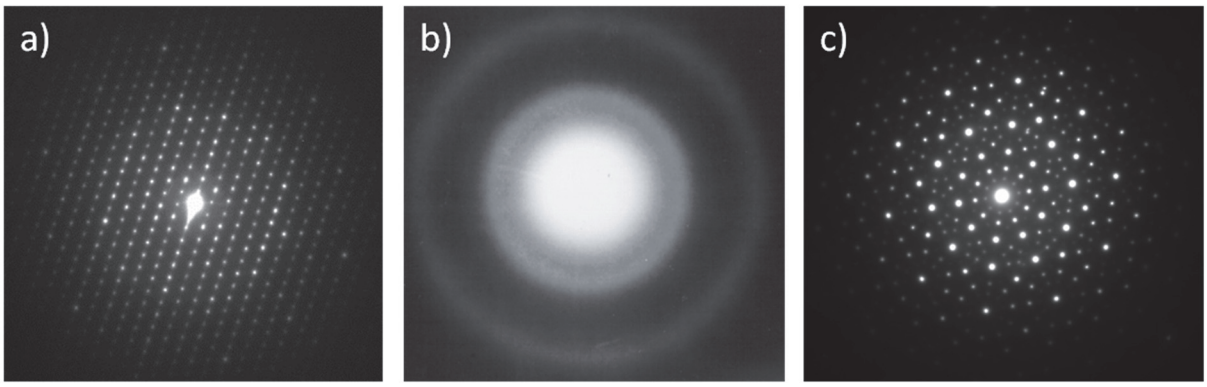
WPŁYW DODATKÓW STOPOWYCH I SZYBKOŚCI CHŁODZENIA NA TWORZENIE SIĘ FAZY KWAZIKRYSTALICZNEJ W STOPACH Al-Mn

K. Stan-Głowińska, Ł. Rogal, L. Lityńska-Dobrzyńska

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Tematyka stopów aluminium umacnianych fazą kwazikrystaliczną jest rozwijana w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej od kilku lat. Badania nad tą nową grupą materiałów biegną kilkutorowo, zaczynając od stopów wytwarzanych metodą szybkiej krystalizacji (odlewanie taśm na wirujący miedziany walec) [1-4], poprzez kompozyty otrzymywane metodami metalurgii proszków [5-6], a kończąc na najnowszym obszarze badań obejmującym stopy odlewnicze [7-8], których dotyczy przedstawione opracowanie.

Kwazikryształy to forma ciała stałego cechująca się brakiem symetrii translacyjnej charakterystycznej dla klasycznych kryształów i obecnością uporządkowania dalekiego zasięgu. Oznacza to, że są one strukturami uporządkowanymi, ale nie periodycznymi. Obecność uporządkowania dalekiego zasięgu sprawia, że widma dyfrakcyjne faz kwazikrystalicznych wykazują ostre piki podobnie jak w przypadku struktur periodycznych (Rys. 1).

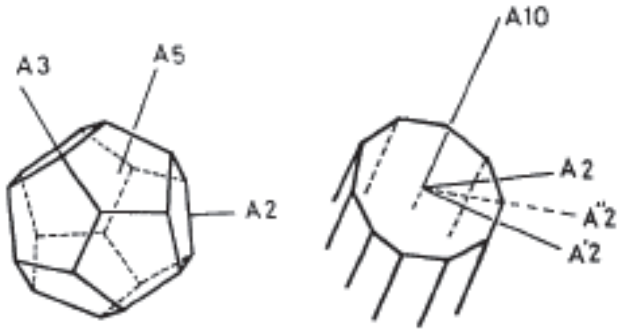


Rys. 1. *Dyfrakcja elektronowa w wiązce równoległej wykonana z fazy a) krystalicznej b) amorficznej c) kwazikrystalicznej. W przypadku fazy kwazikrystalicznej zwraca uwagę nieperiodyczny rozkład refleksów dyfrakcyjnych.*

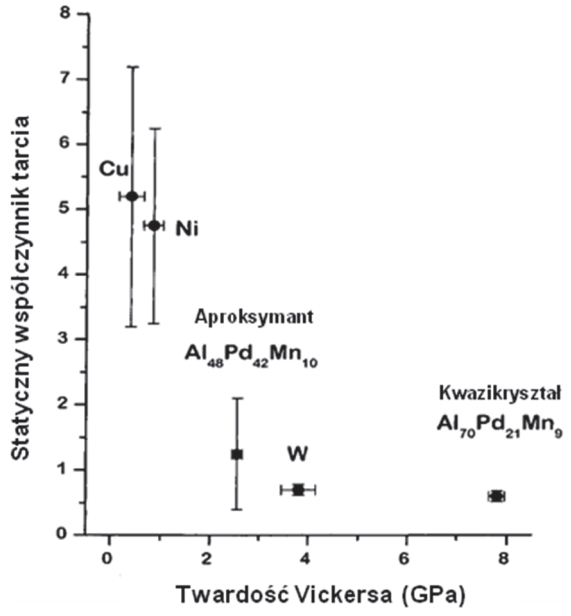
Kwazikryształy można podzielić na dwa główne rodzaje: trójwymiarowe (aperiodyczne we wszystkich trzech kierunkach) - Rys. 2a lub dwuwymiarowe (aperiodyczne w płaszczyźnie, i periodyczne wzdłuż trzeciego kierunku) - Rys. 2b.

Kwazikryształy aperiodyczne we wszystkich trzech kierunkach nazywane są ikozaedrycznymi (faza I), natomiast kwazikryształy aperiodyczne jedynie w płaszczyźnie nazywa się w zależności od krotności występującej osi, np. fazy wykazujące oś 10 – krotną to fazy dekagonalne. Fazy kwazikrystaliczne można także podzielić na stabilne i metastabilne. Stabilne występują na układach równowagi np. Al-Cu-Fe, natomiast metastabilne można otrzymać jedynie z wykorzystaniem techniki szybkiej krystalizacji, gdzie duże przechłodzenie osiągane w czasie procesu prowadzi do zarodkowania pierwotnych faz kwazikrystalicznych

prosto z cieczy. Choć pierwsze kwazikryształy odkryto w stopach aluminium z dodatkiem metali przejściowych, występują one także w innych stopach na bazie takich pierwiastków jak Ti, Zn, Mg czy Cd [10-11]. Niezwykła struktura kwazikryształów prowadzi do ich niezwykłych własności mechanicznych i fizykochemicznych, w tym wysokiej twardości 8-10 GPa (Rys.3), wysokiego modułu Younga 60-200 GPa, wysokiej odporności na korozję, wysokiej oporności elektrycznej i cieplnej, niskiego współczynnika tarcia 0,05-0,2 (Rys.3), oraz niskiej energii powierzchniowej 24-25 mJ/m2 (dla porównania Teflon 17-18 mJ/m2) [12, 13, 14]. Wykorzystanie kwazikryształów, jako materiałów strukturalnych jest ograniczone ze względu na ich wysoką kruchość w temperaturze pokojowej K_{ic} 0,3-1,6 MPa·√m. Znajdują one jednak zastosowanie, jako fazy umacniające, powłoki czy też bariery cieplne. [15]



***Rys. 2.** Przykładowa morfologia faz kwazikrystalicznych a) ikozaedrycznej, b) dekagonalnej [9].*



***Rys. 3.** Statyczny współczynnik tarcia dla czystych metali i stopów w funkcji twardości Vickersa [14].*

Faza kwazikrystaliczna została odnotowana, jako efektywny czynnik umacniający w wielu stopach aluminium modyfikowanych za pomocą metali przejściowych. Dotyczy to pierwotnych metastabilnych cząstek kwazikrystalicznych utworzonych w procesie szybkiej krystalizacji [16-20], metastabilnych wydzieleń wytworzonych w procesie starzenia [21-22], oraz materiałów kompozytowych, w których stabilne kwazikryształy zostały wymieszane z czystym Al lub proszkiem na jego bazie, a następnie skonsolidowane [6, 23-24]. Pierwsze z wymienionych

podejść skutkuje wysokimi wartościami wytrzymałości (powyżej 600 MPa) [16-20] w wyniku dużego udziału drobnych cząstek fazy I w mikrostrukturze oraz koherencji występującej na granicy cząstka/osnowa potwierdzonej obecnością relacji krystalograficznych pomiędzy dwiema fazami [25-27]. Wadą omawianego podejścia są wysokie szybkości chłodzenia rzędu 10^4–10^9 K/s konieczne do wytworzenia fazy I, które znacząco ograniczają przynajmniej jeden z rozmiarów próbki zwykle do dziesiątek mikrometrów, co prowadzi do konieczności przeprowadzenia kolejnych etapów przeróbki w celu otrzymania próbek w formie masywnej.

Stopy Al-Mn umacniane kwazikryształami można też otrzymać przy znacząco niższych szybkościach chłodzenia przy wykorzystaniu odlewania do kokili miedzianych o różnym przekroju [28-30]. Jest to możliwe dzięki dodatkowi berylu, który znacząco przyspiesza zarodkowanie fazy I w materiale [31,32]. Jednak beryl jest kancerogenny oraz powoduje inne poważne schorzenia jak np. beryliozę [33]. Stąd pożądane są inne pierwiastki, które mogłyby zwiększyć zdolność tworzenia się fazy I podczas odlewania konwencjonalnego. Przykładowo, cer opisywano w literaturze jako efektywny dodatek poprawiający tworzenie się fazy I w stopach Al-Mn przy różnych warunkach krzepnięcia [34,35], jednakże jego efektywność była ostatnio kwestionowana przez Couryego i współautorów [36]. Autorzy dowiedli, że dodatek ceru stabilizuje międzymetaliczną fazę $Al_{20}Mn_2Ce$ o strukturze regularnej, która była obserwowana w podobnych stopach już wcześniej. Tworzenie się dwufazowej mikrostruktury (faza I/osnowa Al) w próbkach przy zastosowaniu mniejszych szybkości chłodzenia może prowadzić do zastosowania tych materiałów w procesach przemysłowych takich jak odlewanie ciśnieniowe, które obecnie jest stosowane do stopów aluminium, wliczając materiały oparte na Al-Cu, Al-Si czy Al-Mg. Technika ta pozwala na otrzymanie cienkościennych produktów o grubości ścianki w zakresie 1-1,5 mm. W związku z tym, że szybkości chłodzenia otrzymywane tą metodą są pomiędzy 50 a 500 K/s [37], pożądana mikrostruktura musi tworzyć się w wymaganym zakresie.

Dlatego też przystąpiono do badań, aby zweryfikować wpływ różnych pierwiastków na tworzenie się fazy kwazikrystalicznej w stopach Al-Mn przy pośrednich szybkościach chłodzenia (10^3–10 K/s) stosując w tym celu kokile miedziane o różnym przekroju. Szczególną uwagę zwrócono na wyjaśnienie wpływu żelaza na możliwość tworzenia się fazy ikozaedrycznej w wybranym stopie referencyjnym z układu Al-Mn. Tworzenie się stabilnej kwazikrystalicznej fazy dekagonalnej zostało ostatnio odnotowane w dwóch układach trójskładnikowych to jest: Al–Fe–Mn i Al–Fe–Cr [38, 39], co sugeruje, że dodatek żelaza stabilizuje fazę kwazikrystaliczną nawet w warunkach równowagowych. Dodatkowo zmierzono twardość wytwarzanych materiałów w celu zweryfikowania zmian własności mechanicznych wynikających ze zmian mikrostruktury wywołanych zastosowaniem różnych warunków krystalizacji.

METODYKA BADAŃ

Przygotowano serię stopów na osnowie Al-Mn wykorzystując takie dodatki stopowe jak Fe, Cr, Co, Ni, Cu, W, V, Mo, B, TiBAl. Odlewy wykonywano dwoma metodami. Pierwszą z nich była technika *suction casting,* w której metal topiony indukcyjnie w tyglu kwarcowym jest zasysany do kokili miedzianej o różnej średnicy wewnętrznej. Zjawisko to wywołane jest różnicą ciśnień pomiędzy zastosowanym tyglem (nadciśnienie 0,5 bar) a kokilą (podciśnienie 0,51 bar). Druga wykorzystana technika to odlewanie grawitacyjne do kokili miedzianej w kształcie klina (schemat użytej kokili zamieszczono na Rys. 8a). Otrzymane próbki charakteryzowano pod kątem otrzymanej mikrostruktury oraz własności wykonując pomiary twardości metodą Vickersa.

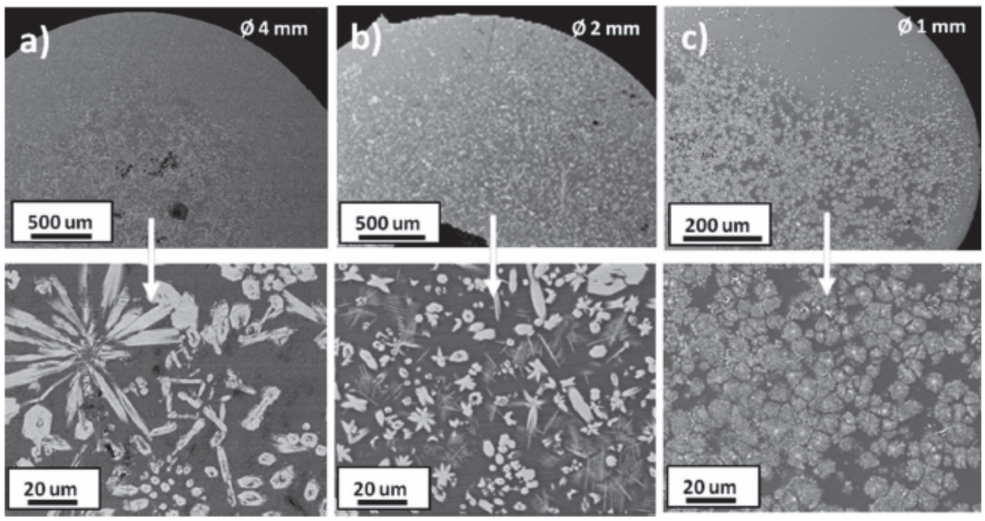
UZYSKANE WYNIKI

W pierwszej kolejności odlano stop referencyjny o składzie 94Al-6Mn (% at.). Wykorzystując technikę *suction casting* otrzymano pręty o różnej grubości: 1, 2, 3 i 4 mm (Rys. 4) . Dla użytych kokili wyznaczono szybkość chłodzenia za pomocą pomiaru odległości ramion dendrytów w modelowym stopie FeNi. Wykazano, że szybkość chłodzenia zwiększa się wraz ze zmniejszeniem się średnicy pręta. Dla najcieńszych prętów o średnicy 1 mm osiągana szybkość chłodzenia wynosiła około 10^3 K/s, dla najgrubszego zaś (o średnicy 4 mm) około 40 K/s.



Rys. 4. *Przykłady kokili miedzianych wykorzystywanych do otrzymania odlewów w warunkach różnych szybkości chłodzenia wraz z przykładami wykonanych odlewów.*

Przeanalizowano mikrostruktury tworzące się w badanym stopie (Rys.5) w zależności od użytej szybkości chłodzenia używając takich technik jak mikroskopia świetlna, skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa oraz analiza rentgenowska.

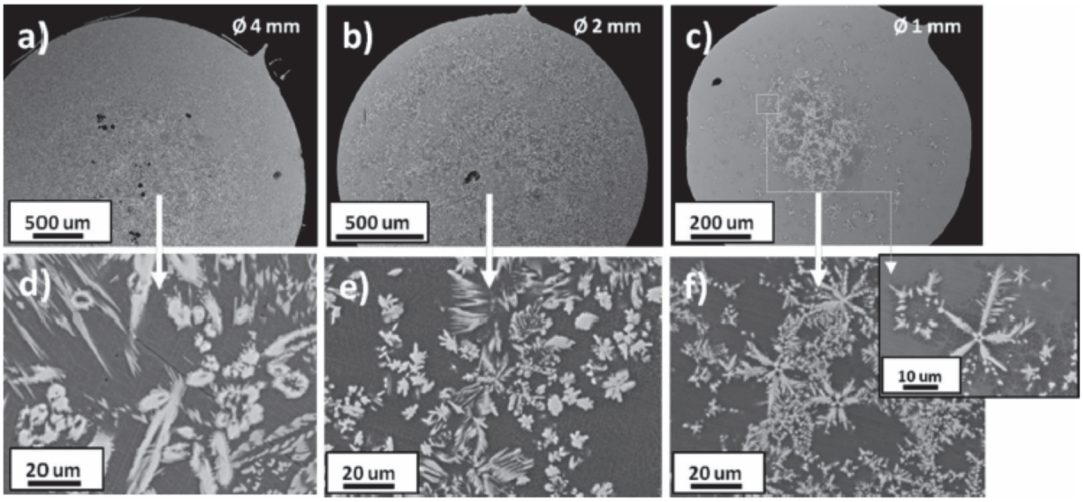


Rys. 5. *Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego obrazujące mikrostrukturę prętów o różnej średnicy wykonanych ze stopu 94Al-6Mn.*

Wykazano, że wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia następuje rozdrobnienie struktury, a także zmiana składu fazowego próbek. W stopie odlewanym do kokili stalowej oraz prętach o średnicy 4 mm otrzymano fazę heksagonalną λ-Al_4Mn oraz rombową Al_6Mn w

otoczeniu roztworu stałego Al (zawierającego niewielką ilość rozpuszczonego manganu). W prętach o średnicy 3 i 2 mm oprócz fazy heksagonalnej λ-Al_4Mn i roztworu Al z manganem zaobserwowano niewielką ilość kwazikrystalicznej fazy dekagonalnej oraz rombową fazę L, która nigdy dotychczas nie była obserwowana w dwuskładnikowych stopach Al-Mn. Pręty o średnicy 1 mm wykazywały strukturę dwufazową złożoną z fazy Al i wspomnianej rombowej fazy L. W zakresie zastosowanych szybkości chłodzenia nie otrzymano dla wytypowanego stopu ikozaedrycznej fazy kwazikrystalicznej.

Najciekawsze wyniki w przypadku prętów uzyskano dla 2 % dodatku Fe. Stwierdzono mianowicie, że w 2 mm prętach tego stopu występuje znaczna ilość dekagonalnej fazy kwazikrystalicznej, zaś w prętach o grubości 1 mm uzyskuje się strukturę dwufazową złożoną z ikozaedrycznej fazy kwazikrystalicznej oraz roztworu stałego Al (Rys.6). Faza kwazikrystaliczna występowała w dwóch wariantach morfologicznych, jako większe cząstki dendrytyczne tworzące struktury pięcioramienne lub jako bardzo drobna eutektyka z roztworem stałym Al.

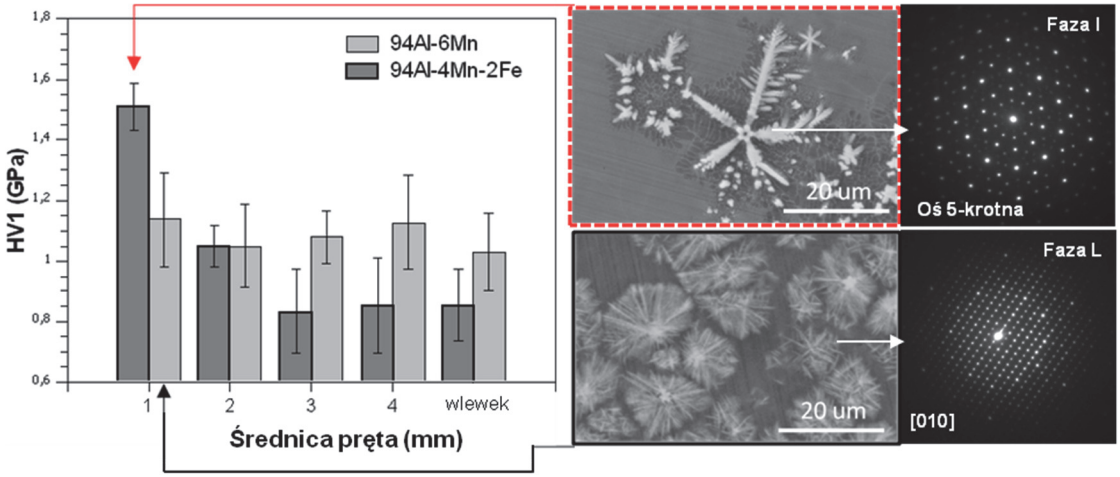


Rys. 6. *Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego obrazujące mikrostrukturę prętów o różnej średnicy wykonanych ze stopu 94Al-4Mn-2Fe.*

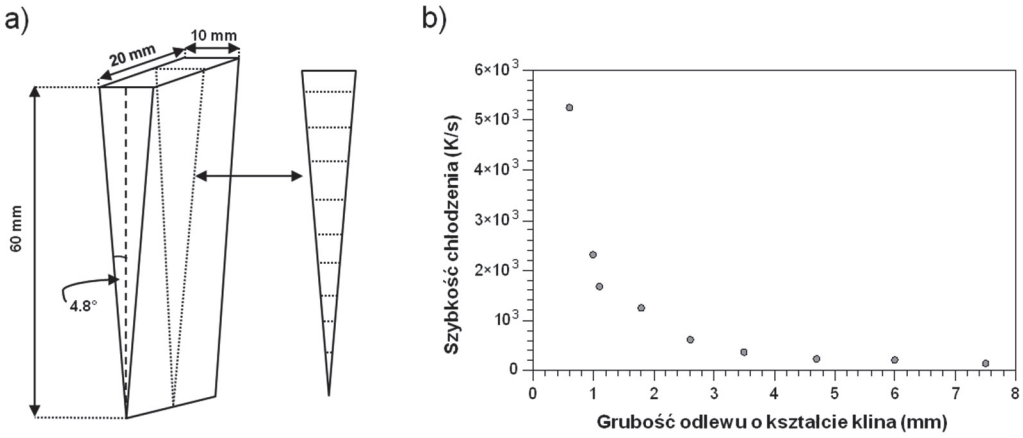
Co więcej, badania twardości dla otrzymanych prętów pokazały, że dla próbek gdzie wytworzona została wspomniana mikrostruktura otrzymuje się dużo wyższe wartości twardości (Rys. 7).

Na podstawie otrzymanych danych oszacowano, że graniczna szybkość chłodzenia konieczna do otrzymania dwufazowej mikrostruktury, złożonej z α(Al) i kwazikrystalicznej fazy ikozaedrycznej, dla tego składu wynosi 10^3 K/s.

Aby potwierdzić uzyskane wyniki wykonano eksperymenty z zastosowaniem kolejnej techniki odlewania – odlewania grawitacyjnego do kokili miedzianej o kształcie klina (Rys. 8a). Również w tym przypadku wyznaczono szybkość chłodzenia w zależności od grubości odlewu (Rys.8b). Wraz ze zmniejszaniem się grubości wlewka następowało zwiększenie się otrzymywanej szybkości chłodzenia. Następnie odlano tą techniką stop dwuskładnikowy 94Al-6Mn i przeanalizowano otrzymaną mikrostrukturę w zależności od występującej szybkości chłodzenia. Otrzymane wyniki były zbliżone do tych otrzymanych dla prętów o różnej średnicy.



Rys. 7. *Wykres przedstawiający twardość prętów dwuskładnikowych 94Al-6Mn i trójskładnikowych 94Al-4Mn-2Fe w zależności od ich średnicy, obok umieszono zdjęcia mikrostruktury prętów o średnicy 1 mm dla obu stopów oraz dyfrakcje z głównych faz obserwowanych w mikrostrukturze.*

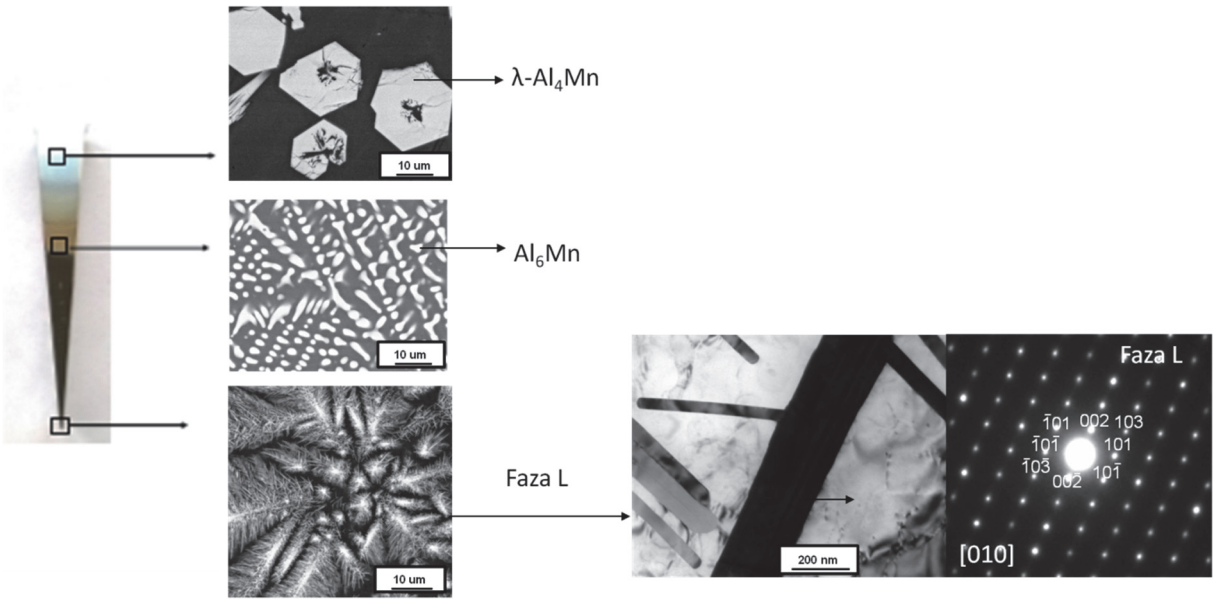


Rys. 8. *a) Schemat użytej kokili, b) szybkość chłodzenia w zależności od grubości klina.*

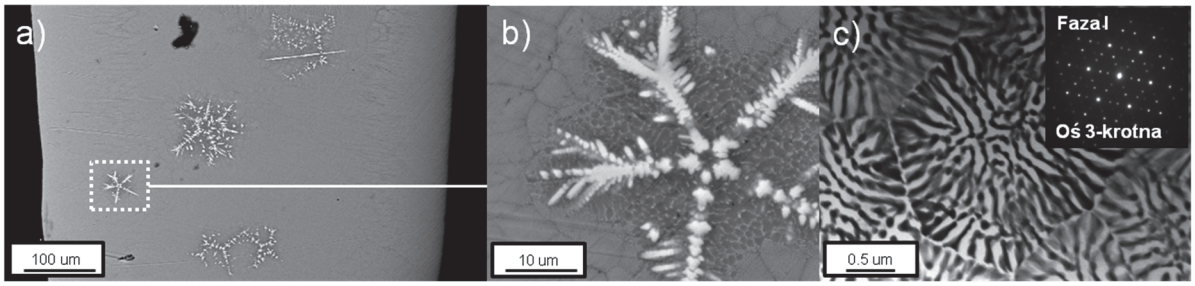
Ponownie dla największych szybkości chłodzenia w mikrostrukturze stopu dwuskładnikowego otrzymano dwufazową strukturę złożoną z roztworu stałego Al oraz rombowej fazy L (Rys.9).

W kolejnym kroku wykonano odlew ze stopu 94Al-4Mn-2Fe. Również i w tym przypadku dla szybkości chłodzenia rzędu 10^3 K/s otrzymano mikrostrukturę dwufazową złożoną z fazy kwazikrystalicznej i roztworu Al w postaci drobnej eutektyki i większych wydzieleń tworzących pięcioramienne gwiazdy (Rys. 10). Badania twardości na przekroju wzdłużnym wlewka potwierdziły, że dla wspomnianej struktury, podobnie jak to miało miejsce dla stopów w postaci prętów, otrzymuje się zwiększone wartości twardości (Rys. 11).

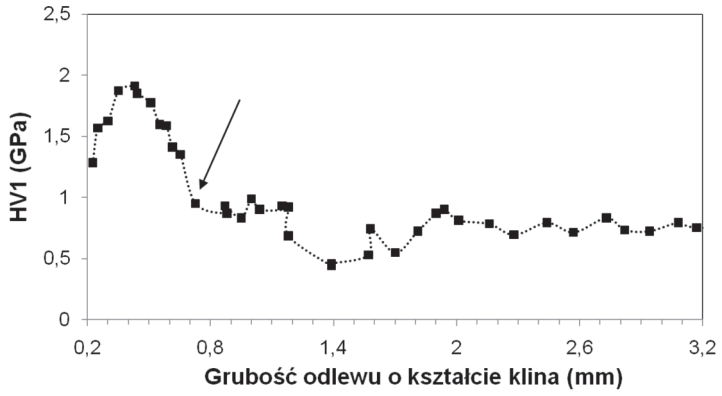
W kolejnym etapie badano wpływ różnego stężenia dodatku żelaza w stopie na tworzenie się fazy kwazikrystalicznej w badanych odlewach, kierując się różnym stosunkiem Mn:Fe użytym w stopie równym 1, 1,4 oraz 5 (Rys. 12).



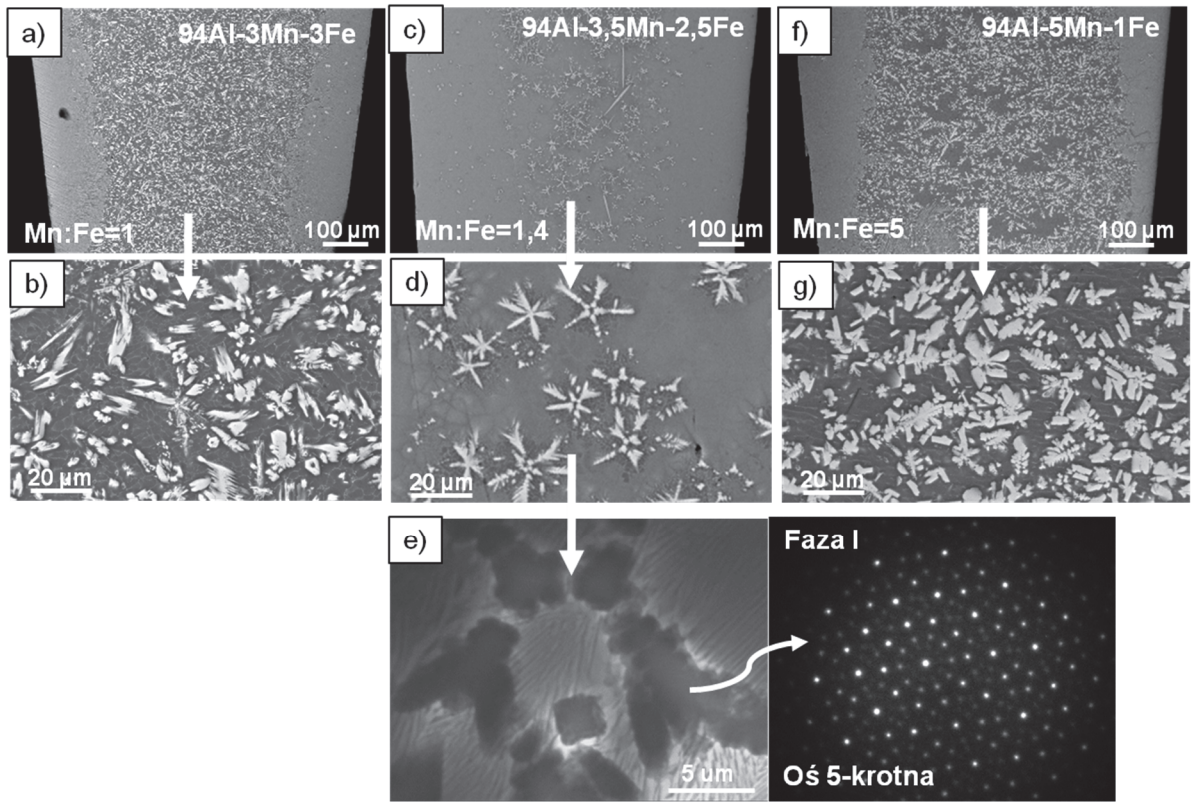
Rys. 9. *Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) obrazujące mikrostrukturę w wybranych obszarach klinu 94Al-6Mn wraz ze obrazem w jasnym polu i dyfrakcją elektronową z fazy L, wykonanymi za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM).*



Rys. 10*. Obrazy SEM (a–b) oraz TEM w jasnym polu (c) ilustrujące mikrostrukturę odlewu klinowego 94Al-4Mn-2Fe wraz z występującymi w niej cząstkami ikozaedrycznymi o symetrii 5-krotnej (b) oraz struktury eutektycznej (c) utworzonej z kwazikrystalicznej fazy ikozaedrycznej oraz roztworu stałego Al.*



Rys. 11. *Twardość uzyskana dla różnych grubości odlewu klinowego 94Al-4Mn-2Fe (grubość mierzono wzdłuż przekroju wzdłużnego).*



***Rys. 12.** Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego ukazujące mikrostrukturę klinów z różną zawartością Fe (w % at.): a-b) 3, c-d) 2,5, f-g) 1, e) obraz TEM w jasnym polu wraz z dyfrakcją elektronową z fazy kwazikrystalicznej obserwowanej w próbce zawierającej 2,5 % at. Fe.*

Wykazano, że fazę kwazikrystaliczną otrzymuje się dla stosunku Mn:Fe 1,4, 2, oraz 5, podczas gdy nie obserwuje się jej dla stosunku wynoszącego 1. Dodatkowo grubość wlewka do której faza ta występowała w mikrostrukturze była największa w przypadku stopu o stosunku Mn:Fe 1,4 oraz 2. W przypadku wyższego stosunku (5) faza kwazikrystaliczna była obserwowana do grubości wynoszącej około 500 um. Należy zaznaczyć, że stosunek Mn:Fe wynoszący 1:4 odpowiada stosunkowi tych pierwiastków w fazie kwazikrystalicznej tworzącej się w stopie 94Al-4Mn-2Fe, której skład potwierdzono za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej w transmisyjnym mikroskopie elektronowym.

***Tabela 1.** Średni skład chemiczny pierwotnych wydzieleń fazy I obserwowanych w przygotowanych odlewach.*

Skład stopu (% at.)	**Zawartość pierwiastków w fazie I (% at.)**		
	Al	Mn	Fe
94Al-5Mn-1Fe	82	15	3
94Al-4Mn-2Fe	81	12	7
94Al-3,5Mn-2,5Fe	82	11	7

Tabela 1 zawiera średni skład pierwotnych wydzieleń fazy I obserwowanych w przygotowanych próbkach. Zmiany stężenia pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami obecnymi w fazie I utworzonej w badanych stopach są niewielkie. Można jednak zauważyć, że gdy zawartość Mn w stopie spada, jego stężenie w fazie I również zmniejsza się. Dla porównania, wraz ze zwiększającą się zawartością żelaza w stopie 94Al-3,5Mn-2,5Fe, jego

ilość w fazie I nie wzrasta, w porównaniu ze stopem 94Al-4Mn-2Fe. Może to wskazywać, że nie tylko pewna zawartość Fe, ale również Mn jest konieczna, aby zainicjować tworzenie się fazy I w stopie przy danej zawartości Al (94 % at.) i przy zastosowanych szybkościach chłodzenia. Dlatego też w przypadku stopu 94Al-3Mn-3Fe ograniczona zawartość manganu (kosztem żelaza) może być przyczyną braku fazy I w mikrostrukturze. Mimo iż największy udział fazy I zaobserwowano w klinie o składzie 94Al-3,5Mn-2,5Fe, twardość była wyższa dla próbki 94Al-4Mn-2Fe. Analiza SEM mikrostruktury znajdującej się bezpośrednio pod wykonanymi odciskami ujawniła, że najwyższe wartości uzyskano dla obszarów, w których faza I tworzyła z osnową bardzo drobną strukturę eutektyczną. W przypadku odlewu 94Al-3,5Mn-2,5Fe faza I często występowała w formie dużych cząstek dendrytycznych (o wielkości kilku mikrometrów), które w grubszych obszarach odlewu otoczone były warstwą rombowej fazy Al_6(Mn, Fe). Oznacza to, że rozmiar jak i morfologia wytworzonej fazy I ma znaczący wpływ na uzyskane wartości twardości.

Ponieważ dla dodatku Co, Ni, Cr nie otrzymano kwazikrystalicznej fazy ikozaedrycznej postanowiono zbadać wpływ 1 % (at.) dodatku żelaza na mikrostrukturę tych stopów. Wykonano stopy o następujących składach: 94Al-4Mn-1Cr-1Fe oraz 94Al-4Mn-1Co-1Fe. W tym wypadku również nie otrzymano fazy ikozaedrycznej. Kolejną próbą była modyfikacja trójskładnikowych stopów Al-Mn-Fe za pomogą komercyjnie stosowanego rozdrabniacza struktury TiBAl. Umożliwia to wprowadzenie boru w zaprawie, co ułatwia jego rozpuszczenie w stopie. Próby te wykazały, że niewielka ilość boru może mieć pożądany wpływ na otrzymywaną mikrostrukturę, natomiast jego nadmierna ilość przynosi efekt odwrotny – brak fazy kwazikrystalicznej w badanym materiale.

Najcenniejszym wynikiem otrzymanym w ramach przeprowadzonych badań jest uzyskanie odlewów o strukturze dwufazowej kwazikryształ/osnowa przy pośrednich szybkościach chłodzenia z wykorzystaniem tanich, powszechnie dostępnych i nieszkodliwych dodatków i bez konieczności stosowania toksycznego berylu. Wynik ten ma zarówno charakter poznawczy jak i praktyczny. W toku prowadzonych prac uzyskano odlewy zawierające pożądaną mikrostrukturę, których grubość dochodziła do około 1 mm. Jest to znaczący postęp w stosunku do taśm otrzymywanych w procesie szybkiej krystalizacji, których grubość mieści się w zakresie 20-100 um. Przewiduje się, że dalsze badania w tym kierunku pozwolą na zastosowanie badanych stopów do otrzymywania cienkościennych odlewów ciśnieniowych o podobnej mikrostrukturze, w których grubość ścianki wynosi od 1 do 1,5 mm. Jak wykazano, tworzenie się drobnej eutektyki kwazikryształ/osnowa prowadzi do uzyskania wysokich twardości. Co więcej otrzymana faza kwazikrystliczna wykazywała wysoką stabilność termiczną. Można, więc wnioskować, że uzyskane wyniki umożliwią w przyszłości opracowanie nowych odlewniczych stopów aluminium umacnianych cząstkami kwazikrystalicznymi o konkurencyjnych własnościach w stosunku do stopów używanych obecnie.

PODSUMOWANIE

Podsumowując do najważniejszych wyników, jakie osiągnięto w toku prac na omawianą tematyką należą:

- Określenie wpływu szybkości chłodzenia na tworzenie się faz w stopie dwuskładnikowym 94Al-6Mn (% at.) oraz w stopach trójskładnikowych i czteroskładnikowych modyfikowanych dodatkiem metali przejściowych takich jak: Cr, Ni, Co, Fe, Mo, W, V oraz dodatkiem boru.

- Zidentyfikowanie po raz pierwszy fazy rombowej (zwanej fazą L, której parametry sieciowe wynoszą a=12,4 Å, b=12,6 Å, c=30,5Å) będącej aproksymantem fazy kwazikrystalicznej w stopach dwuskładnikowych podczas odlewania konwencjonalnego przy średnich szybkościach chłodzenia.
- Wykazanie, że dodatek żelaza powoduje powstanie fazy kwazikrystalicznej o strukturze ikozaedrycznej podczas odlewania konwencjonalnego. Oszacowanie krytycznej szybkość chłodzenia koniecznej do wytworzenia struktury dwufazowej α(Al) + kwazikrystaliczna faza ikozaedryczna w badanym stopie. Określenie zakresu stężenia żelaza, dla którego można wytworzyć fazę kwazikrystaliczną podczas odlewania (dla stosunku Mn:Fe w zakresie od 1,4 do 5).
- Wykazanie, że obszary mikrostruktury zawierające drobną eutektykę złożoną z fazy kwazikrystalicznej i roztworu stałego Al wykazują znacznie wyższą twardość w porównaniu do innych obszarów obserwowanych w odlewanych próbkach.
- Wykazanie, że można uzyskać fazę kwazikrystaliczną podczas konwencjonalnego odlewania w stopów na bazie Al-Mn z użyciem tanich, przyjaznych środowisku, i nietoksycznych dodatków i przy jednoczesnym wyeliminowaniu szkodliwego berylu.

Podziękowania

Badani finansowane z Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu nr 2012/07/N/ST8/03922.

LITERATURA

[1] K. Stan, L. Lityńska-Dobrzyńska, P. Ochin, G. Garzeł, A. Wierzbicka-Miernik, J. Wojewoda-Budka, *Effect of Ti, Zr and Hf addition on microstructure and properties of rapidly solidified Al–Mn–Fe alloy,* Journal of Alloys and Compounds, 615 (2014) S607-S611.

[2] K. Stan, L. Lityńska-Dobrzynska, J.L. Lábár, A. Góral, *Effect of Mo on stability of quasicrystalline phase in Al–Mn–Fe alloy,* Journal of Alloys and Compounds, 586 (2014) S395-S399.

[3] K. Stan-Głowińska, L. Lityńska-Dobrzynska, B. Kania, J. Dutkiewicz, Ł. Rogal, W. Skuza, J. Wojewoda-Budka, M.A. Gordillo, J.M. Wiezorek, *Effects of hot-compaction on the structure and properties of Al-Mn-Fe-X alloys strengthened with quasi-crystalline icosahedral chase,* Materials and Design, 126 (2017) 162–173.

[4] K. Stan-Głowińska, L. Lityńska-Dobrzynska, J. Morgiel, A. Góral, M.A. Gordillo, J.M. Wiezorek, *Enhanced thermal stability of a quasicrystalline phase in rapidly solidified Al-Mn-Fe-X alloys,* Journal of Alloys and Compounds, 702 (2017) 216–228.

[5] L. Lityńska-Dobrzynska, J. Dutkiewicz, K. Stan-Głowińska, W. Wajda, L. Dembinski, C. Langlade, C. Coddet, *Characterization of aluminium matrix composites reinforced by Al–Cu–Fe quasicrystalline particles,* Journal of Alloys and Compounds, 643 (2015) S114-S118.

[6] L. Lityńska-Dobrzyńska, M. Mitka, A. Góral, K. Stan-Głowińska, J. Dutkiewicz, *Microstructure and mechanical properties of aluminium matrix composites reinforced by* $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ *melt spun ribbon,* Materials Characterization, 117 (2016) 127-133.

[7] K. Stan-Głowińska, Ł. Rogal, A. Góral, A. Wierzbicka-Miernik, J. Wojewoda-Budka, N. Schell, L. Lityńska-Dobrzyńska, Formation of a quasicrystalline phase in Al–Mn base alloys cast at intermediate cooling rates, Journal of Materials Science, 527 (2017) 794–7807.

[8] K. Stan-Głowińska, Ł. Rogal, L. Lityńska-Dobrzyńska, Influence of Fe addition on the formation of a quasicrystalline phase in bulk Al-rich Al-Mn base alloys, Materials Characterization, 128 (2017) 203–208.

[9] J.M Dubois, C. Dong, C. Janot, M. De Boissieu, M. Audier, *The reversible crystal-quasicrystal transitions in icosahedral Al—Cu—Fe alloys,* Phase. Transitions, 32 (1991) 3-28.

[10] W. Steurer, S. Deloudi, Facinating quasicrystals, Acta Crystallographica A, 64 (2008) 1–11.
[11] Z. Wang, W. Zhao, *Mg-Based Quasicrystals,* INTECH (2012) DOI: 10.5772/48163
[12] P.A. Thiel, Quasicrystals. Reaching Maturity for Technological Applications, Materials Today, 2 (1999) 3-7.
[13] P. Brunet, L.M. Zhang, D.J. Sordelet, M. Besser, J.-M. Dubois, *Comparative study of microstructural and tribological properties of sintered, bulk icosahedral samples,* Materials Science and Engineering A, 294–296 (2000) 74–78.
[14] C. Mancinelli, C.J. Jenks, P.A. Thiel, A.J. Gellman, *Tribological properties of a B2-type Al-Pd-Mn quasicrystal approximant,* Journal of Materials Research, 18 (2003) 1447-1456.
[15] J.M, Dubois, *Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys,* Chemical Society Reviews, 41 (2012) 6760–6777.
[16] A. Inoue, H. Kimura, K. Sasamori, T. Masumoto, *High mechanical strength of Al-(V, Cr, Mn)-(Fe, Co-Ni) quasicrystalline alloys prepared by rapid solidification,* Materials Transactions, 37 (1996) 1287–1292A.
[17] A. Inoue, H. Kimura, S. Yamaura, *Production and mechanical properties of aluminum alloys with dispersed nanoscale quasicrystalline and amorphous particles,* Metals and Materials International, 9 (2003) 527–536.
[18] M. Galano, F. Audebert, A. Garcıa Escorial, I.C. Stone, B. Cantor, *Nanoquasicrystalline Al–Fe–Cr-based alloys. Part II. Mechanical properties,* Acta Materialia, 57 (2009) 5120–5130.
[19] T.J. Watson, M.A. Gordillo, I. Cernatescu, M. Aindow, *Structure and mechanical properties in a powder-processed icosahedral-phase-strengthened aluminum alloy,* Scripta Materialia, 123 (2016) 51–54.
[20] S. Pedrazzini, M. Galano, F. Audebert, D.M. Collins, F. Hofmann, B. Abbey, A.M. Korsunsky, M. Lieblich, A. Garcia Escorial, G.D.W. Smith, *Strengthening mechanisms in an Al-Fe-Cr-Ti nano-quasicrystalline alloy and composites,* Materials Science and Engineering A, 672 (2016) 175–183.
[21] M. Kubota, B.C. Muddle, *Effect of trace additions of Ag on precipitation in Al–Mg alloys,* Materials Transactions, 46 (2005) 2968–2974.
[22] M. Kubota, J.F. Nie, B.C. Muddle, *Characterisation of quasicrystalline particles in an isothermally aged Al–10Mg–0.5Ag (mass%) alloy,* Materials Transactions, 46 (2005) 1278–1287.
[23] A.P. Tsai, K. Aoki, A. Inoue, T. Masumoto, *Synthesis of stable quasicrystalline particledispersed Al base composite alloys,* Journal of Materials Research, 8 (1993) 5–7.
[24] S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, A.I. Laptev, A.A. Stepashkin, E.A. Afonina, A.L. Pomadchik, V.I. Bugakov, *Structure and mechanical properties of mechanically alloyed Al/Al-Cu-Fe composites,* Journal of Materials Science, 39 (2004) 5399–5402.
[25] C. Beeli, T. Ishimasa, H.U. Nissen, *Orientation relation between icosahedral and crystalline phases in Al-Mn alloys,* Philosophical Magazine B, 57 (1988) 599–608.
[26] T. Ohashi, N. Fukatsu, K. Asai, *Crystallization and precipitation structures of quasicrystalline phase in rapidly solidified Al-Mn-X ternary alloys,* Journal of Materials Science, 24 (1989) 3717–3724.
[27] M. Yamasaki, Y. Nagaishi, Y. Kawamura, *Inhibition of Al grain coarsening by quasicrystalline icosahedral phase in the rapidly solidified powder metallurgy Al-Fe-Ti-Cr,* Scripta Materialia, 56 (2007) 785–788.
[28] H.J. Chang, E. Fleury, G.S. Song, M.H. Lee, W.T. Kim, D.H. Kim, *Microstructure modification and quasicrystalline phase formation in Al–Mn–Si–Be cast alloys,* Materials Science and Engineering A, 375–377 (2004) 992–997.
[29] H.J. Chang, E. Fleury, G.S. Song, W.T. Kim, D.H. Kim, *Formation of quasicrystalline phases in Al-rich Al–Mn–Be alloys,* Journal of Non-Crystalline Solids, 334 & 335 (2004) 12–16.
[30] T. Boncina, B. Markoli, F. Zupanic, *Characterization of cast Al86Mn3Be11 alloy,* Journal of Microscopy, 233 (2009) 364–371.
[31] G.S. Song, E. Fleury, S.H. Kim, W.T. Kim, D.H. Kim, *Enhancement of the quasicrystalforming ability in Al-based alloys by Be-addition,* Journal of Alloys and Compounds, 342 (2002) 251–255.

[32] H. Kang, X. Li, T. Wang, D. Liu, Y. Su, Z. Hu, J. Guo, H. Fua, *Crystal–quasicrystal transition depending on cooling rates in directionally solidified Al–3Mn–7Be (at.%) alloy,* Intermetallics 44 (2014) 101–105.

[33] R.P. Ryan, C. Terry, S.S. Leffingwell, Beryllium, in: R.P. Ryan, C. Terry, S.S. Leffingwell (Eds.), Toxicology Desk Reference: The Toxic Exposure & Medical Monitoring Index, fifth ed., 1 Taylor & Francis, New York, 1999, pp. 185–190.

[34] A. Inoue, M. Watanabe, H. Kimura, F. Takahashi, A. Nagata, T. Masumoto, *High mechanical strength of qua-sicrystalline phase surrounded by fcc-Al phase in rapidly solidified Al–Mn–Ce alloys,* Materials Transactions, 33 (8) (1992) 723–729.

[35] F. Schurack, J. Eckert, L. Schultz, *Synthesis and 672 mechanical properties of cast quasicrystal-reinforced Al-alloys,* Acta Materialia, 49 (2001) 1351–1361.

[36] F.G. Coury, W.J. Botta, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, M.J. Kaufman, *Reassessment of the effects of Ce on quasicrystal formation and microstructural evolution in rapidly solidified Al–Mn alloys,* Acta Materialia, 98 (2015) 221–228.

[37] J.R. Davis, *Selection and application of aluminum alloys,* in: J.R. Davis (Ed.), *Aluminum and Aluminum Alloys,* ASM International, In, 1993, pp. 59–198.

[38] D. Pavlyuchkov, S. Balanetskyy, W. Kowalski, M. Surowiec, B. Grushko, *Stable decagonal quasicrystals in the Al–Fe–Cr and Al–Fe–Mn alloy systems,* Journal of Alloys and Compounds, 477 (2009) L41–L44.

[39] S. Balanetskyy, D. Pavlyuchkov, T. Velikanova, B. Grushko, *The Al-rich region of the Al–Fe–Mn alloy system,* Journal of Alloys and Compounds, 619 (2015) 211–220.

OBSERWACJE *IN-SITU* EWOLUCJI MIKROSTRUKTURY I PRZEMIAN FAZOWYCH W CZASIE GRZANIA PRÓBEK W TEM

J. Morgiel, Ł. Maj, P. Czaja, Ł. Rogal, M. Pomorska, M. Szlezynger

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Badania przemian fazowych w warunkach in-situ z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej rozpoczęły się już na wczesnym etapie rozwoju tej metody badawczej w zastosowaniach do charakterystyki mikrostruktury materiałów. Impulsem do prowadzenia eksperymentów in-situ były obserwowane podczas pracy wczesnych mikroskopów zmiany mikrostruktury materiałów wskutek działania wiązki elektronów o wysokiej energii, z czym związane jest min. lokalne podgrzanie materiału oraz wybijanie atomów z węzłów sieci krystalicznej. Zjawiska te sprzyjać mogą np. procesom anihilacji dyslokacji lub wydzielania. Obserwacja zjawisk ewolucji mikrostruktury w warunkach dynamicznych stwarza unikalną możliwość pełnego poznania mechanizmów zachodzących w mikrostrukturze materiałów w czasie ich odkształcania, chłodzenia lub grzania. Sprawia to, że obserwacje cienkich folii – w tym, prowadzone w trybie wysokorozdzielczym - są w dalszym ciągu w centrum uwagi środowiska badań materiałowych.

Prowadzenie obserwacji w mikroskopie transmisyjnym wymaga nie tylko znalezienia miejsca ważnego dla rozwiązania danego problemu, ale również uzyskania w takim obszarze odpowiedniego kontrastu poprzez odpowiednią orientację preparatu względem wiązki elektronów. Obserwacje in-situ, a szczególnie te prowadzone z wykorzystaniem grzania cienkich folii, cechuje podatność na wyginanie preparatu wywołane zarówno poprzez rozszerzalność termiczną, jak też przemiany zachodzące w materiale. Dodatkowym utrudnieniem jest zwielokrotniony – w stosunku do normalnych warunków tj. pracy w temp. pokojowej - dryf obrazu powodowany dylatacją nagrzewającego się uchwytu. Osobnej uwagi wymaga też występująca najczęściej nieodwracalność oraz znaczna dynamika ewolucji mikrostrukturalnych, które powodują że rejestracja obserwowanych zjawisk stanowi poważne wyzwanie eksperymentatorskie. Odejście od klisz, stosowanych pierwotnie do rejestracji obrazów TEM, na rzecz wideo-rejestracji okupione zostało gwałtownym obniżeniem zdolności rozdzielczej. Z kolei zastosowanie do tego celu kamer cyfrowych przywróciło w dużej części kontrastowość zbieranych obrazów, ale powodowało problemy z zapisem i składowaniem dużych plików w czasie rzeczywistym. Już tylko tych parę kwestii powoduje, że eksperymenty in-situ muszą być bardzo precyzyjnie zaplanowane zarówno pod kątem rodzaju materiałów, jak też zakresu czasowo – temperaturowego.

Do obecnych eksperymentów in-situ TEM w pierwszej kolejności wybrano problematykę reaktywności wielowarstw metalicznych mających umożliwić łatwiejsze spajanie materiałów podatnych na degradację cieplną co wyklucza tradycyjne metody oparte na spawaniu. Równolegle podjęto obserwacje przemian w nano-drutach krzemowych pozostających w kontakcie z niklem z perspektywą opracowania nowych złącz typu Schottky. Głównym celem tak zaplanowanych badań było poznanie pełnej sekwencji zmian mikrostruktury oraz dynamiki zarodkowania i wzrostu nowych faz.

APARATURA WYKORZYSTANA DO BADAŃ MIKROSTRUKTURY I OBSERWACJI IN-SITU

Charakterystykę mikrostruktury prowadzono z wykorzystaniem wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego TECNAI SuperTWIN FEG (200kV) ze zintegrowaną przystawką skaningową oraz systemem EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) firmy EDAX służącą do analizy składu chemicznego. Obrazy w jasnym polu oraz dyfrakcje elektronowe rejestrowano z wykorzystaniem kamery szeroko-kątowej f-my SIS, podczas gdy obrazy wysokorozdzielcze rejestrowano z użyciem kamery 2K f-my Gatan. Na potrzeby eksperymentów in-situ zakupiono oprogramowanie Movavi umożliwiające rejestrowanie do 2 min. informacji wyświetlanej w oknie ekranu w czasie pracy kamery w trybie „pre-view".

Cienkie folie wycinano zogniskowaną wiązką jonów galu, tj. tzw. metodą FIB (ang. Focused Ion Beam) z wykorzystaniem systemów Quanta 3D / Omniprobe. Do eksperymentów in-situ stosowano alternatywnie zapewniający dużą szybkość grzania uchwyt firmy Philips (z mocowaniem preparatu za pomocą sprężyny), lub wolniej grzany (posiadający chłodzenie cieczą, ale o niższym dryfie) uchwyt firmy Gatan. Ostatni z tych uchwytów umożliwia dodatkowo programowanie sekwencji nagrzewania i izotermicznego wytrzymywania cienkiej folii w zadanych temperaturach. Oba uchwyty zapewniają możliwość grzania preparatów do 1000^{o}C, przy czym powyżej 500^{o}C konieczne jest odłączanie wysokiego napięcia od systemu mikroanalizy EDS (gdyż kryształ ulegał „zalewaniu" promieniowaniem podczerwonym). Przy średnich i dużych szybkościach grzania (odpowiednio ~ 20 K/min oraz ~100K/min.) należy uwzględnić rosnącą skalę chwilowych skoków temperatury, związanych z bezwładnością termiczną, w czasie dochodzenia do zaprogramowanej temperatury pracy, tj. kilku, a nawet kilkunasto sekundowy jej wzrost do 10% powyżej temperatury nominalnej.

REAKCJE W POWŁOKACH Ti/Al ORAZ Ni(V)/Al

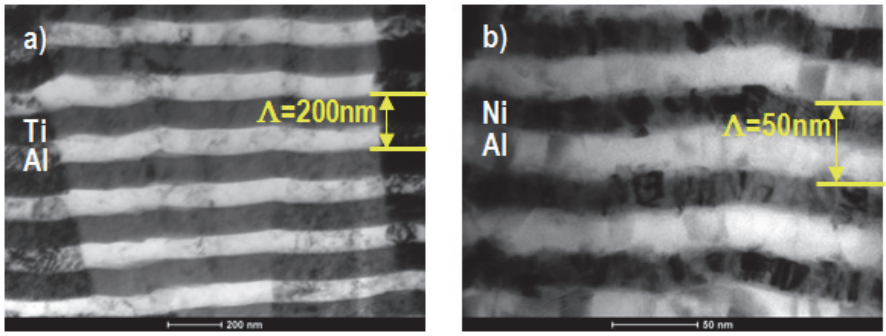
Reaktywne metaliczne powłoki wielowarstwowe, składające się z tysięcy warstw o nominalnym okresie w skali nano, po podgrzaniu wykazują silny efekt egzotermiczny [1-4]. Zainicjowanie ich reakcji można osiągnąć impulsami laserowymi lub elektrycznymi, jak też poprzez szybkie nagrzewanie w piecu. W wyniku tego uruchamiane są procesy dyfuzji oraz towarzysząca im zamiana wiązań chemicznych typu A-A i B-B na A-B, co prowadzi do uwolnienia zgromadzonej energii [5-8].

W zależności od szybkości nagrzewania materiału pod wpływem zewnętrznego źródła ciepła wyróżnić można dwa rodzaje mechanizmów reakcji wielowarstw. Dla małych szybkości grzania reakcja zachodzi poprzez dyfuzję w stanie stałym (ang. solid state diffusion SSD) i tworzenie sekwencji faz międzymetalicznych [9-14], zaś dla dużych prędkości reakcja propaguje w materiale w formie frontu wzdłuż ułożenia warstw (ang. Self-propagating High-temperature Synthesis SHS) [6,7] przy przejściu w stan ciekły przynajmniej jednego ze składników [15]. Należy podkreślić, że w zależności od okresu oraz szybkości grzania w reakcji wielowarstw mogą wystąpić znaczące różnice i tylko obserwacje in-situ w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) umożliwiają wskazanie miejsc zarodkowania oraz mechanizmu wzrostu kolejnych faz międzymetalicznych.

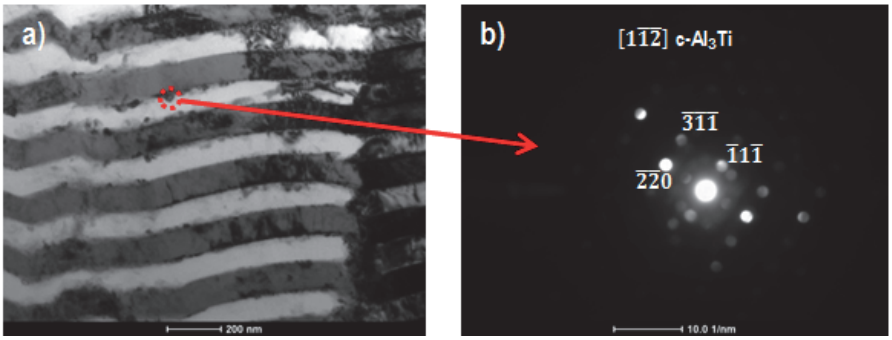
Przedmiotem prowadzonych w IMIM PAN badań były reaktywne powłoki wielowarstwowe z układów Ti/Al oraz Ni(V)/Al o nominalnych okresach od Λ = 50 nm do Λ = 200 nm o równych udziałach atomowych. Zostały one naniesione na podłoża wykonane z monokrystalicznego krzemu o orientacji (100) za pomocą dwu-katodowego stanowiska do osadzania cienkich

warstw metodą rozpylania magnetronowego. Zróżnicowanie okresu wielowarstw uzyskano poprzez zastosowanie obrotowego stolika na podłoża, napędzanego silnikiem krokowym i obracającego się z zadaną stałą prędkością kątową.

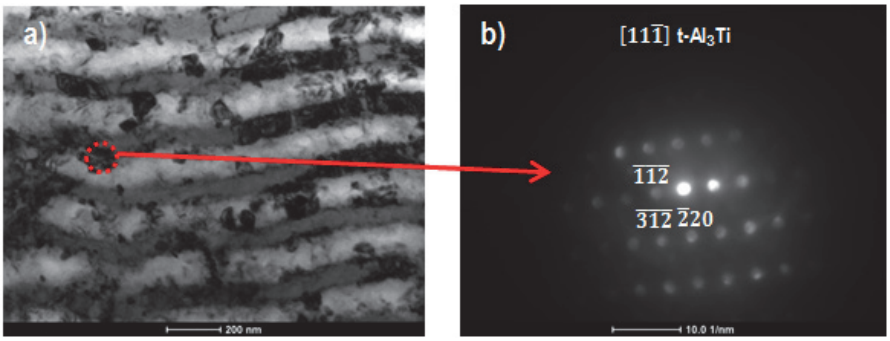
Obserwacje mikrostruktury wielowarstw Ti/Al oraz Ni(V)/Al wykonane w trybie jasnego pola wykazały, że w obydwu przypadkach wytworzone powłoki cechuje wyraźna granica rozdziału obu faz oraz niska chropowatość ich granic. Analiza zmian kontrastu dyfrakcyjnego pozwala stwierdzić, że powłoka Ti/Al ma budowę pseudo-kolumnową o ziarnach zbudowanych z naprzemiennych warstw faz α-Ti oraz α-Al, przy zachowaniu ich wzajemnej orientacji krystalograficznej. Natomiast, powłoka Ni/Al zbudowana jest z równoosiowych krystalitów fazy α-Ni oraz α-Al o średniej wielkości ziarna sięgającej grubości pojedynczej warstwy.



Rys. 1. *Obrazy TEM mikrostruktury powłok (a) Ti/Al oraz (b) Ni/Al ([16,17]).*

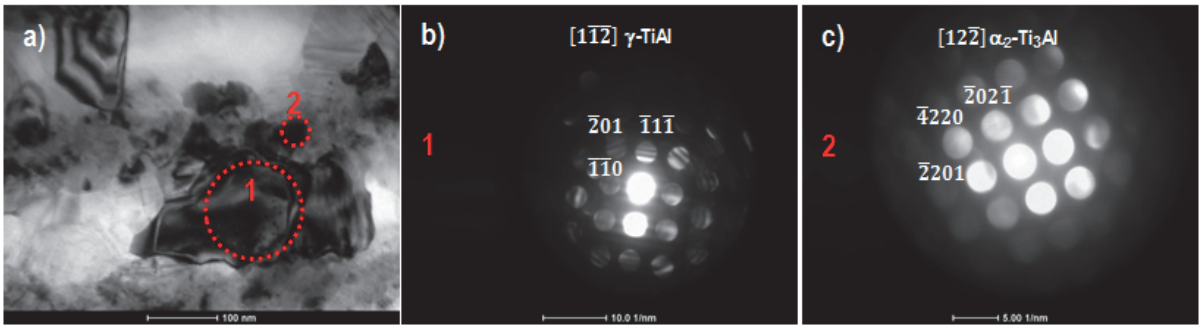


Rys. 2. *Obraz TEM mikrostruktury (a) oraz dyfrakcja CBED (b) z powłok Ti/Al wygrzanych do 400°C [16].*



Rys. 3. *Obraz TEM mikrostruktury (a) oraz dyfrakcja CBED (b) z powłok Ti/Al. wygrzanych do 500°C [16].*

Obserwacje mikrostruktury w czasie grzania wielowarstw Ti/Al w transmisyjnym mikroskopie elektronowym ze stałą prędkością równą 20ºC/min pozwoliło stwierdzić, że już po przekroczeniu 100ºC rozpoczyna się anihilacja części dyslokacji. Natomiast, zarodkowanie pierwszych faz międzymetalicznych (przy wyżej wymienionej szybkości grzania) na granicach międzyfazowych stwierdzono dopiero po przekroczeniu 350ºC (Rys.2a) Po okresie inkubacji następuje ich szybki wzrost do wnętrza warstw aluminium. Refleksy na dyfrakcjach w wiązce zbieżnej (ang. *convergent beam electron diffraction CBED*) cechuje symetria i odległości odpowiadające fazie Al_3Ti o komórce kubicznej. Dalszy wzrost temperatury do 500ºC wpłynął na zamianę typu komórki elementarnej zajmującej coraz większy obszar fazy Al_3Ti z kubicznej na tetragonalną, przy jednoczesnym pocienieniu warstw tytanu (Rys.3). Dopiero osiągniecie 600ºC umożliwia uzyskanie dwufazowej struktury złożonej z dużych równoosiowych ziaren fazy γ-TiAl narastających w obszarze warstw Ti oraz mniejszych odpowiadających fazie α_2-Ti_3Al utworzonych już wcześniej w obszarze warstw Al (Rys.4).

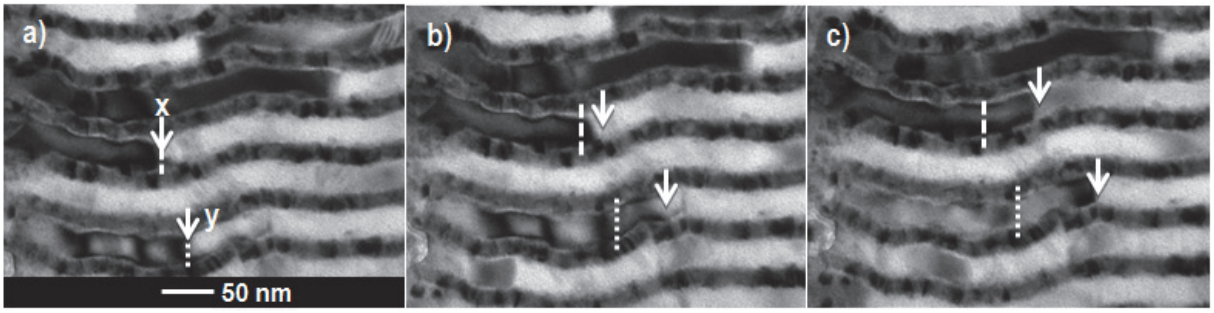


***Rys. 4.** Obraz TEM mikrostruktury (a) oraz dyfrakcje CBED (b, c) uzyskane z powłok wielowarstwowych Ti/Al wygrzanych do 600ºC [16].*

Sumarycznie, sekwencja przemian fazowych obserwowana dla powłok wielowarstwowych Ti/Al o okresie Λ=200 nm przedstawia się następująco:

$$Al + Ti \rightarrow Al + Ti + c\text{-}Al_3Ti \rightarrow Al + Ti + t\text{-}Al_3Ti \rightarrow \gamma\text{-}TiAl + \alpha_2\text{-}Ti_3Al$$

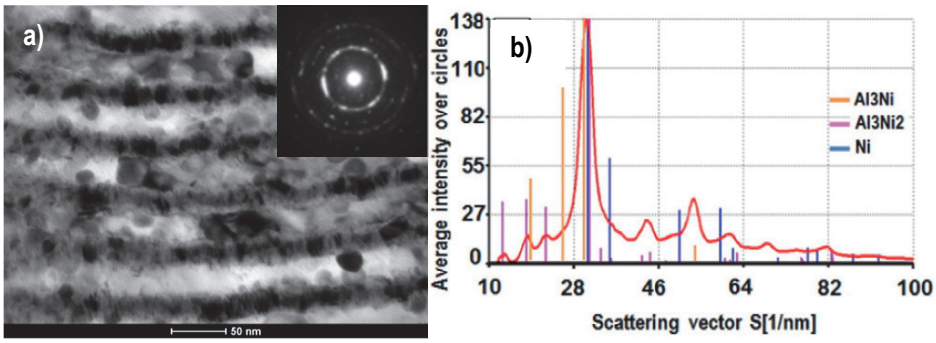
Analogiczne do poprzednich obserwacje mikrostruktury w czasie grzania wielowarstw Ni(V)/Al w transmisyjnym mikroskopie elektronowym z ta samą stałą prędkością równą 20ºC/min powodowało najpierw anihilację defektów. Natomiast, zarodkowanie pierwszej z sekwencji faz intermetalicznych, tj. fazy Al_3Ni następowało znacznie wcześniej niż w przypadku powłok Ti/Al, bo już w 220ºC przy jednoczesnym zmniejszeniu grubości warstw Ni. Również, w odróżnieniu od faz zarodkujących w układzie Ti/Al, wzrost fazy Al_3Ni następuje w formie frontu, propagującego wzdłuż warstw aluminium ze średnią prędkością ok. 25 nm/min (Rys. 5).



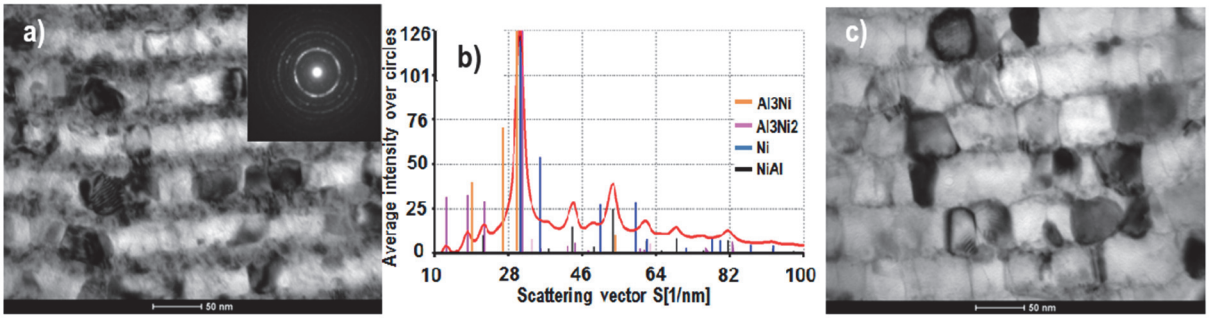
***Rys. 5.** Obrazy TEM mikrostruktury powłok Ni/Al wygrzanych do 220ºC przedstawiające przemieszczenie frontu fazy Al_3Ni rosnącej wzdłuż warstw Al [18].*

Dalsze grzanie wielowarstw doprowadziło do zarodkowania w obszarze fazy Al_3Ni kolejno dwóch nowych faz międzymetalicznych, tj. Al_3Ni_2 oraz NiAl odpowiednio w temperaturach 280ºC oraz 430ºC. Małe rozmiary zarodków tych faz spowodowały, że do oceny składu fazowego wykorzystano dyfrakcje w wiązce równoległej obejmującej kilka warstw co umożliwiło uzyskanie reprezentatywnych dyfrakcji kołowych (ang. *Selected Aarea Electron Diffraction SAED*) – Rys.6b, 7b. Z kolei grzanie powłok do ~600ºC spowodowało powstanie struktury złożonej z sześciennych krystalitów fazy NiAl (Rys.7c) o średniej wielkości ziarna zbliżonej do nominalnego okresu wyjściowej wielowarstwy (~50nm). Z powyższych obserwacji wynika, że sekwencja przemian fazowych zachodzących w układzie Ni(V)/Al o okresie Λ=50 nm i szybkości grzania 20K/min. przebiega następująco:

$$Al + Ni(V) \rightarrow Ni(V) + Al_3Ni \rightarrow Al_3Ni_2 + Ni(V) + Al_3Ni \rightarrow NiAl + Al_8V_5 + Al_3Ni + Al_3Ni_2$$



Rys. 6. *Obraz TEM mikrostruktury (a) oraz dyfrakcje SAED (b, c) uzyskane z powłok Ni(V)/Al grzanych do 280ºC [18].*



Rys.7. *Obraz TEM mikrostruktury (a) oraz dyfrakcje SAED (b, c) uzyskane z powłok Ni(V)/Al grzanych do 430ºC wraz z finalną mikrostrukturą po wygrzaniu do 600ºC (c) [18].*

Zaprezentowane powyżej eksperymenty oparte o grzanie powłok Ti/Al oraz Ni(V)/Al w TEM pozwoliły wykazać, że zarodkowanie większości faz międzymetalicznych w obu układach odbywa się w granicach międzyfazowych, a wzrost następuje w obrębie warstw aluminium. Wyjątkiem jest jedynie faza Al_3Ni, która zarodkuje i rozrasta się wzdłuż pierwotnych warstw aluminium. Kolejną istotną obserwacją uzyskaną w ramach tych eksperymentów jest potwierdzenie występowanie fazy Al_3Ti o dwóch różnych symetriach, tj. w niższej temperaturze o symetrii regularnej oraz w wyższej o symetrii tetragonalnej.

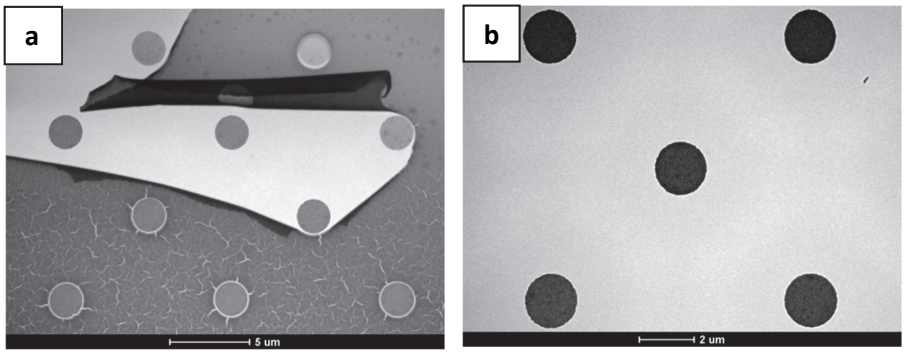
OTRZYMYWANIE NANO- DRUTÓW NiSi2

Rozwój elementów składających się na obwody elektroniczne, oprócz obniżenia kosztów ich wytwarzania, nakierowany jest na zwiększanie szybkości ich działania oraz obniżenie energochłonności. Ten ostatni wymóg, powodowany jest nie tylko ogólną tendencją do zmniejszania zużycia energii, ale umożliwia on również zwiększenie upakowania tych układów przy utrzymaniu akceptowalnego dla układów krzemowych temperaturowego zakresu ich pracy.

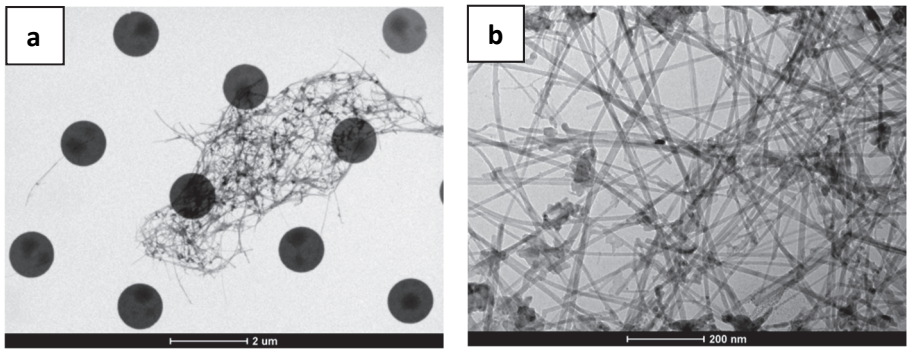
Pierwsze układy scalone produkowane w technologii TTL (ang. Transistor Transistor Logic) cechowała duża szybkość działania, ale też duży pobór energii. Ten drugi aspekt spowodował zainteresowanie wolniejszymi, ale prądowo znacznie oszczędniejszymi układami CMOS (ang. Complementary Metal Oxide Semiconductor), które dobrze przyjęły się przemyśle elektronicznym. Obecnie rozpatrywana jest możliwość realizacji tych ostatnich układów z wykorzystaniem nano-drutów Si oraz $NiSi_2$ [19,20]. Technologia wytwarzania pierwszej z grup nano-drutów, tj. Si jest już dość dobrze opracowana w oparciu o metody para – ciecz - ciało stałe VLS (Vapor-Liquid-Solid). Wydaje się, że uzyskanie ich odpowiedników w postaci dwu-krzemku niklu będzie również możliwe poprzez reakcję nano-drutów Si z niklem [21]. Dlatego, koniecznym jest rozpoznanie przebiegu takiej reakcji w warunkach ograniczeń skali i geometrii elementów biorących udział w takiej reakcji, co jak dotychczas pozostawało kwestią otwartą.

W obecnym eksperymencie najpierw nano-druty krzemowe uzyskane techniką VLS przeniesiono na utlenione podłoża krzemowe (rozkład nano- drutów przypadkowy). Następnie, podłoża z nałożonymi nano-drutami pokryto metodą odparowania wiązką elektronów EBD (ang. Elektron Beam Deposition) oraz z wykorzystaniem odpowiedniej maski układem wyspowych warstw niklu o wymiarach ~ 2 μm odległych od siebie o ~5μm. Obserwacje preparatów w stanie wyjściowym potwierdziły, że zastosowanie metody litografii umożliwiło uzyskanie układu nano- krystalicznych (ϕ od 5 nm do 15 nm) wysp niklowych, przy czym oddzielenie maski od preparatów zakończyło się powodzeniem jedynie na części obszarów (Rys. 8). Wybranie miejsca do dalszych badań wiązało się z odszukaniem obszarów na których wyspy niklu znalazły się w bezpośrednim kontakcie z nano-drutami Si (Rys. 9a). Należy zaznaczyć, że w kłębkach przeniesionych na podłoża z utlenionego krzemu występowały nano-druty o wąskim rozrzucie grubości (ϕ w przedziale od 10 do 30 nm) oraz formy zdegenerowane, tj. cząstki o kształtach nieregularnych (Fig. 9b). Nano-druty Si, z wyjątkiem końców, pokrywała cienka ~5 nm powłoka amorficznego SiO_2 (Rys. 10).

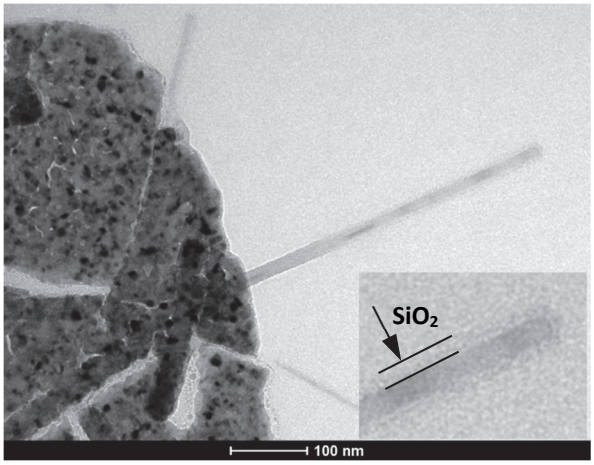
Grzanie preparatów powyżej 400^{o}C powodowało uruchomienie procesów rozrostu ziaren niklu (Rys. 11). Równocześnie, rozpoczęło się poszerzanie wszystkich pęknięć oraz rzadzizn (powstających w czasie nanoszenia niklu w miejscach przesłanianych przez nano-pręty krzemowe) powłoki niklowej. Zajście reakcji pomiędzy niklem, a nano- prętami Si, tj. ich przemiana do fazy $NiSi_2$, widoczne jest praktycznie tylko poprzez wzrost kontrastu dyfrakcyjnego (miejscach oznaczone strzałkami). Tylko w części przypadków w nano- prętach fazy $NiSi_2$ pojawiają się charakterystyczne układy defektów i związane z nimi zafalowania na ścianach bocznych (Rys. 12).



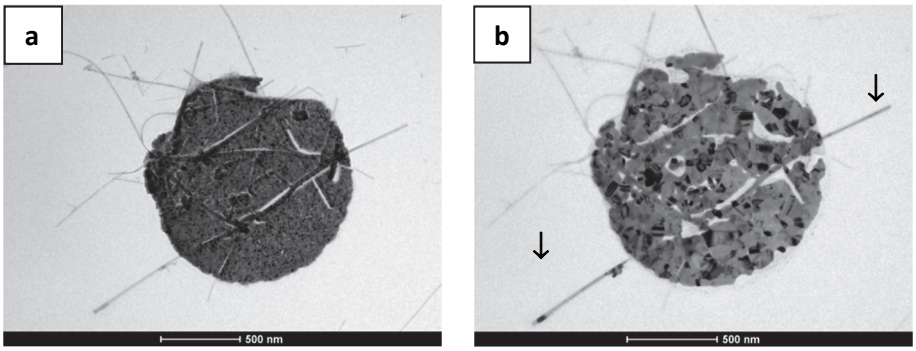
Rys. 8. Obrazy TEM warstw niklu przed (a) i po usunięciu maski (b)



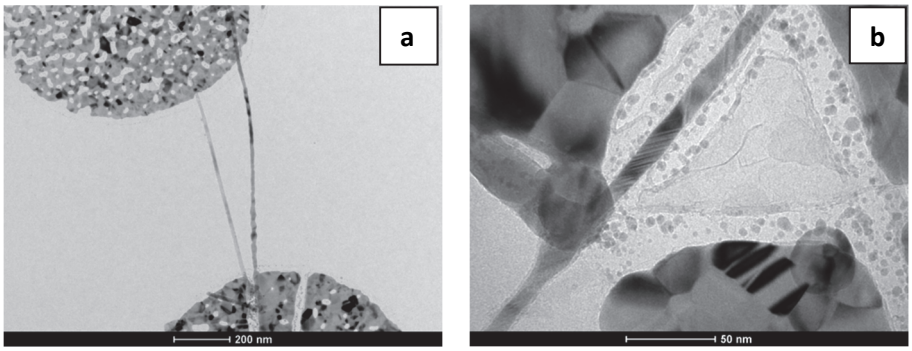
Rys. 9. Obrazy TEM nano-drutów Si z nałożonymi wyspami niklu (a) oraz rozkład wielkości nano-drutów z łączącymi je cząstkami o nieregularnych kształtach (b)



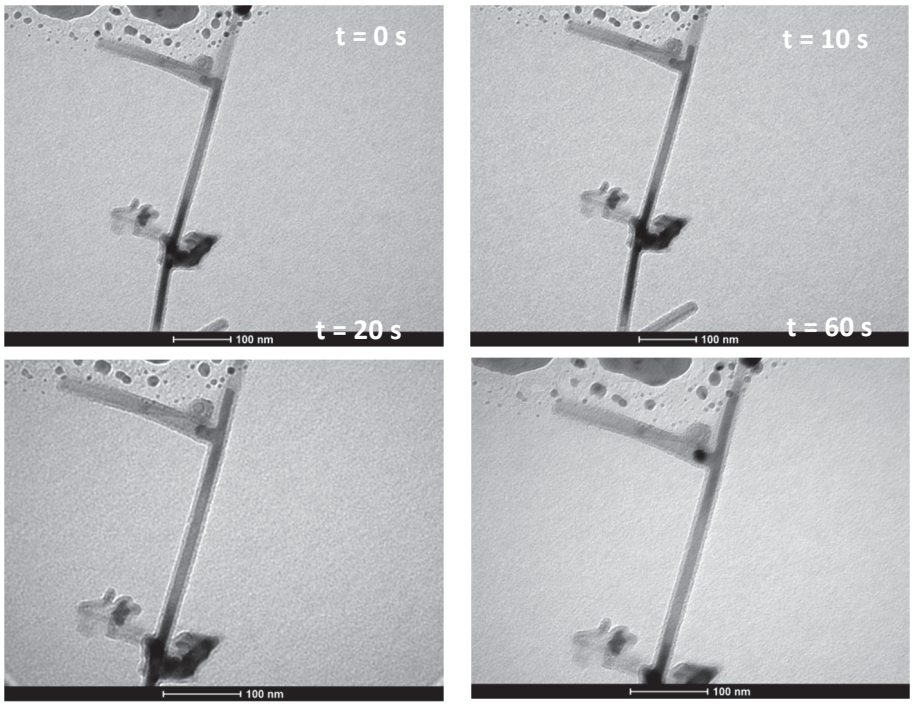
Rys. 10. Obraz TEM mikrostruktury nano-drutów Si z uwidocznieniem powłoki SiO_2.



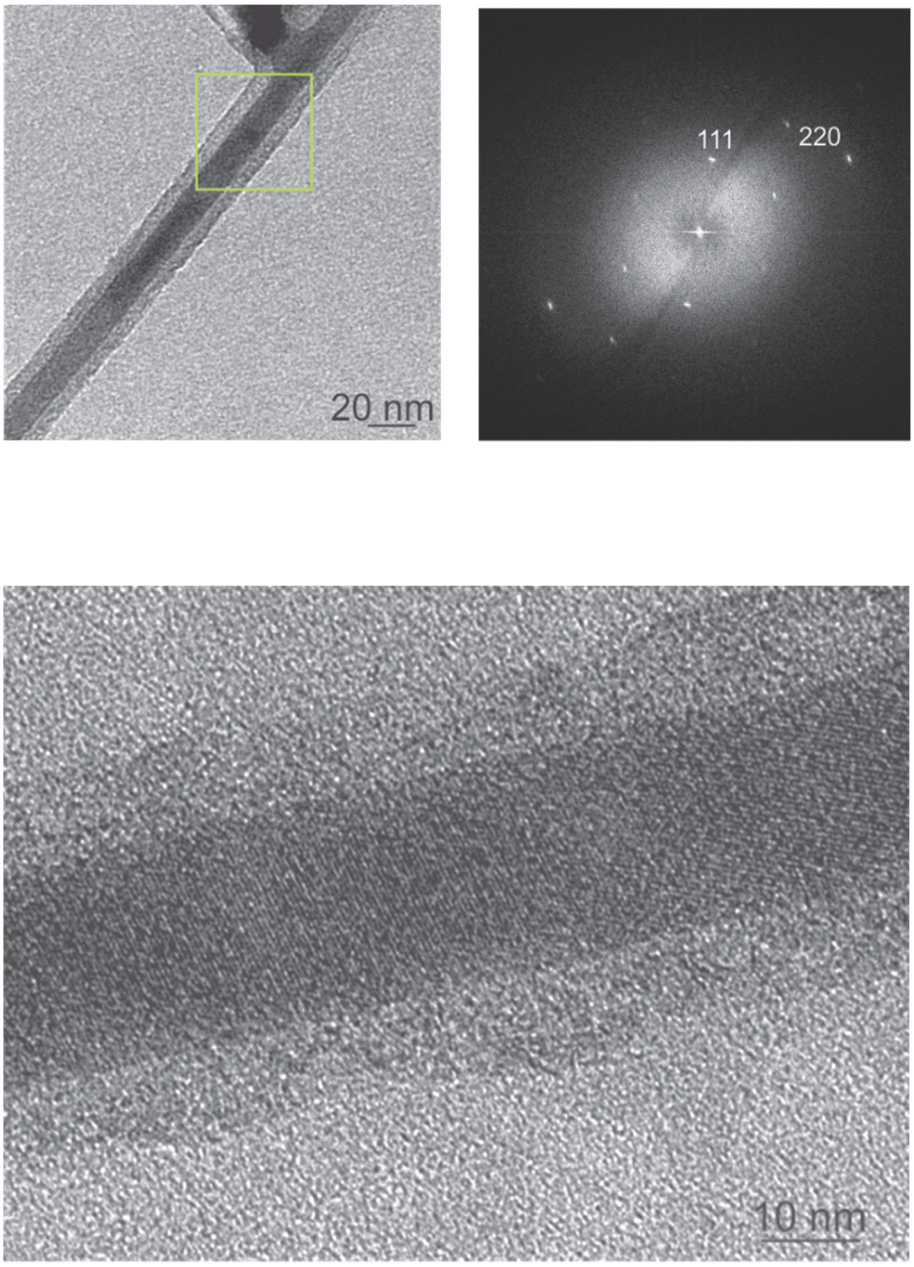
Rys. 11. Obrazy TEM nano-drutów Si z nałożoną wyspą niklu w temperaturze a) pokojowej oraz b) 600°C.



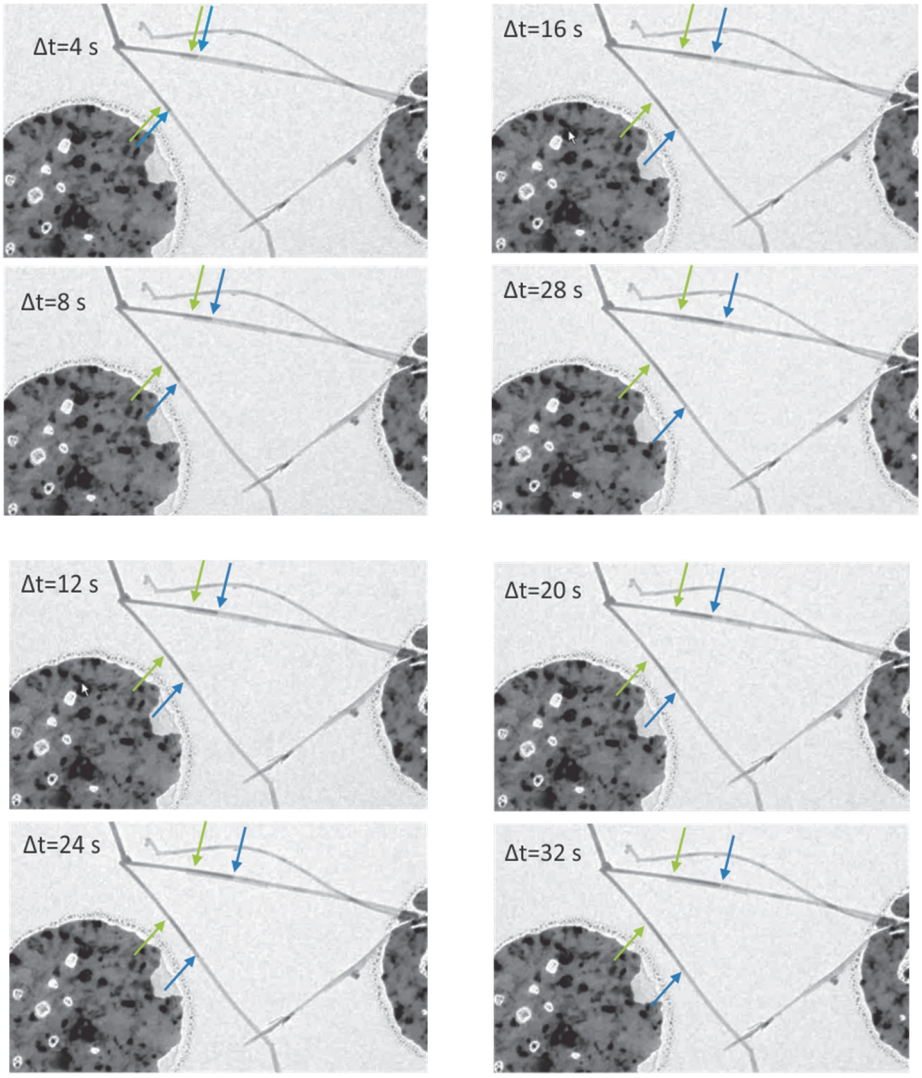
Rys. 12. Obrazy TEM nano-drutów $NiSi_2$ (600 °C) przedstawiające: a) sfalowanie powierzchni bocznych oraz b) układy defektów płaskich



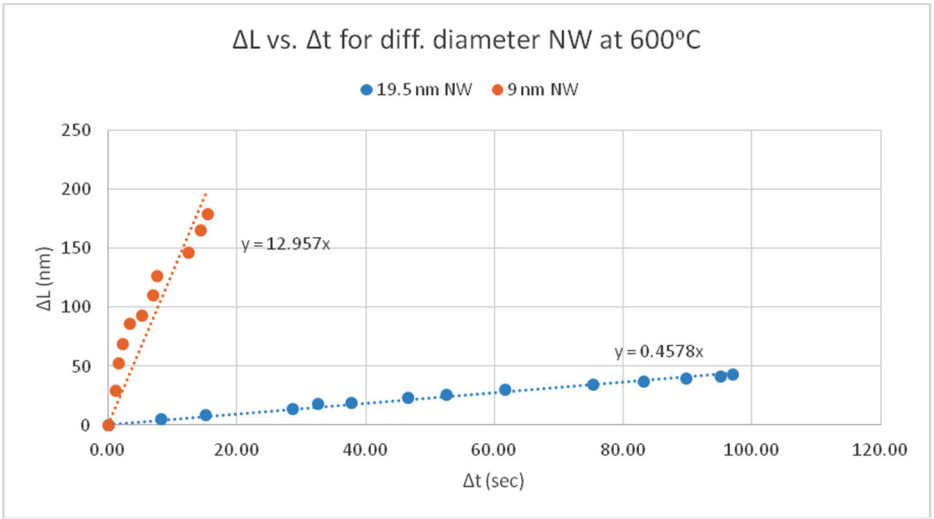
Rys. 13. Obrazy TEM uzyskane w temperaturze 650 °C przedstawiające przemieszczanie się frontu narastającego pręta $NiSi_2$: a) 0 s, b) 10 s, c) 20 s, c) 60 s.



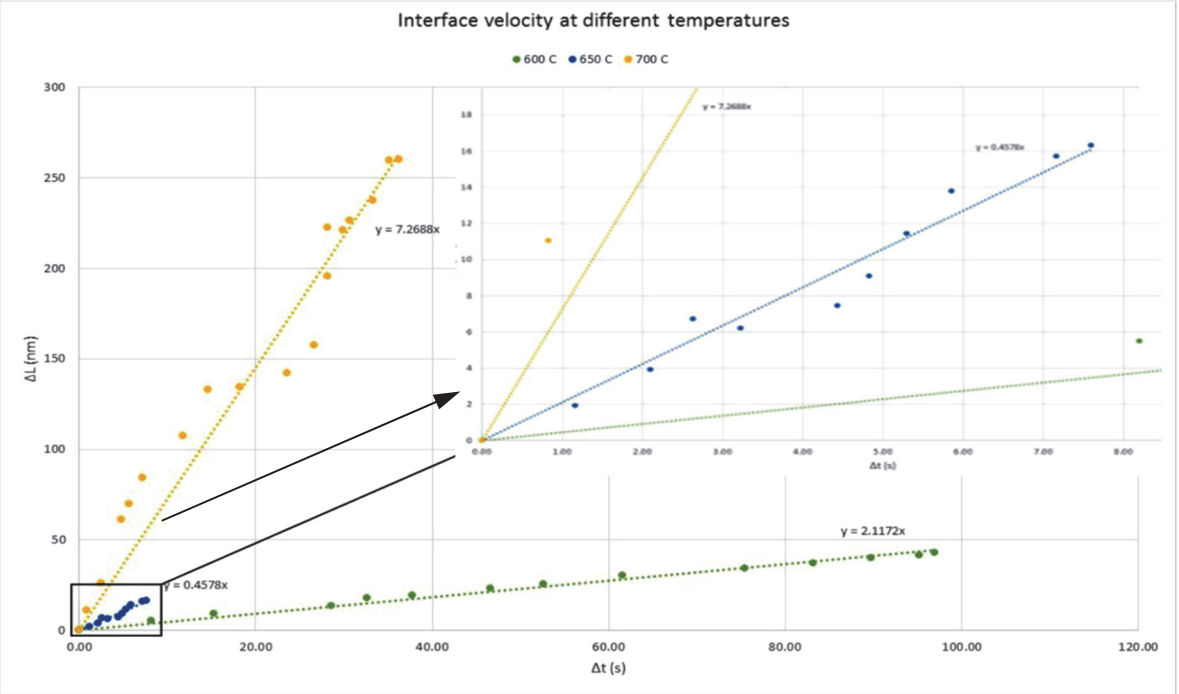
Rys. 14. Obrazy TEM /HREM nano-pręta $NiSi_2$ wraz odpowiadająca transformatą Fouri



Rys. 15. Obrazy TEM dokumentujące dynamikę wzrostu nano-pręta $NiSi_2$ w 600°C.



***Rys.** 16. Wykres szybkości wzrostu nano- prętów $NiSi_2$ w temp. 600, 650 i 700°C [22].*



Rys. 17. *Wykres szybkości wzrostu nano- prętów $NiSi_2$ w temp. 600, 650 i 700°C [22].*

Wytrzymywanie preparatów w temperaturach z zakresu 500°C – 700°C pozwoliło na zarejestrowanie szybkości ruchu frontu przemiany Si +Ni → $NiSi_2$ (Rys. 13). Skład fazowy powstających nano-prętów został potwierdzony poprzez analizę transformat Fouriera z uzyskanych obrazów wysokorozdzielczych (14). Wykorzystanie do pomiarów obrazów zrzucanych z kamery w trybie przeglądania, tj. tzw. „pre-view" oprogramowania typu „frame - grabber" pozwoliło na większą dokładność w ocenie szybkości ruchu frontu tej przemiany, ale niestety przy znaczącym obniżeniu rozdzielczości prowadzonych obserwacji (Rys. 15). Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły, że szybkość przemieszczania się frontu rośnie z temperaturą, ale jednocześnie wskazały, że maleje ze średnicą nano – prętów (Rys. 16, 17). Pierwsza z tych relacji odpowiada wzrostowi dyfuzji z temperaturą, natomiast druga z nich wskazuje, że elementem kontrolującym szybkość przemieszczania się frontu reakcji jest dyfuzja po granicy $NiSi_2/SiO_2$.

PODSUMOWANIE

Badania in-situ ewolucji mikrostruktury w czasie grzania cienkich folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym pozwoliły nie tylko na przedstawienie kompletnej sekwencji przemian dla danych warunków, ale umożliwiły określenie szybkości przemieszczania się frontów przemian fazowych. Uzyskanie obydwu grup danych z wykorzystaniem metod ex-situ jest nie tylko zawsze znacznie bardziej pracochłonne, ale tak jak w przypadku określania dynamiki przemieszczania frontu reakcji wręcz niemożliwe.

LITERATURA

[1] A.S. Rogachev, *Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms*, Russian Chemical Reviews 77(1) (2008) 21-37.

[2] T.W. Barbee, T.P. Weihs, *Ignitable, Heterogeneous, Stratified Structures for the Propagation of an Internal Exothermic, Chemical Reaction along an Expanding Wavefront*, US Patent 5538795A, 1996.

[3] E. Besnoin, O. Knio, J. Weng, T.P. Weihs, *Nanostructured soldered or brazed joints made with reactive multilayer foils*, U.S. Patent 7,361,412, 2008.

[4] J. Wang, E. Besnoin, A. Duckham, S. J. Spey, M. E. Reiss, O. M. Knio, T. P. Weihs, *Joining of Stainless-steel Specimens with Nanostructured Al/Ni Foils*, Journal of Applied Physics 95(1) (2004) 248-256.

[5] P. Bhattacharya, K. Chattopadhyay, P. Bellona, K.N. Ishihara*, Phase evolution and microtwins in the Ni-Al multilayers upon annealing and laser mixing*, Materials Science and Engineering: A 375–377 (2004) 1277–1284.

[6] A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, F. Baras, O. Politano, S. Rouvimov, N.V. Sachkova, A.S. Mukasyan, *Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofoils*, Acta Materialia 66 (2014) 86–96.

[7] J.C. Trenkle, L.J. Koerner, M.W. Tate, N. Walker, S.M. Gruner, T.P. Weihs, T.C. Hufnagel, *Time-resolved x-ray microdiffraction studies of phase transformations during rapidly propagating reactions in Al/Ni and Zr/Ni multilayer foils*, Journal of Applied Physics 107 (2010) 113511.

[8] J.S. Kim, T. LaGrange, B.W. Reed, M.L. Taheri, M.R. Armstrong, W.E. King, N.D. Browning, G. H. Campbell, *Imaging of transient structures using nanosecond in situ TEM*, Science 321 (2008) 1472-1475.

[9] J. Noro, A.S. Ramos, M.T. Vieira, *Intermetallic phase formation in nanometric Ni/Al multilayer thin films*, Intermetallics 16 (2008) 1061–1065.

[10] A.S. Ramos, M.T. Vieira, J. Morgiel, J. Grzonka, S. Simões, M.F. Vieira, *Production of intermetallic compounds from Ti/Al and Ni/Al multilayer thin films—A comparative study*, Journal of Alloys and Compounds 484 (2009) 335-340.

[11] J. Morgiel, M. Szlezynger, M. Pomorska, Ł. Maj, K. Marszałek, R. Mania, *In-situ TEM heating of Ni/Al multilayers*, International Journal of Materials Research 106(7) (2015) 703-710.

[12] A.S. Ramos, A.J. Cavaleiro, M.T. Vieira, J. Morgiel, G. Safran, *Thermal stability of nanoscale metallic multilayers*, Thin Solid Films 571(2014) 268-274.

[13] A.J. Cavaleiro, A.S. Ramos, R.M.S. Martins, F.M. Braz Fernandes, J. Morgiel, C. Baehtz, M.T. Vieira, *Phase transformations in Ni/Ti multilayers investigated by synchrotron radiation-based x-ray diffraction*, Journal of Alloys and Compounds 646 (2015) 1165-1171.

[14] C. Michaelsen, K. Barmak, T.P. Weihs, *Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry*, Journal of Physics D: Applied Physics 30 (1997) 3167–3186.

[15] A.J. Gavens, D. Van Heerden, A.B. Mann, M.E. Reiss, T.P. Weihs, *Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils*, Journal of Applied Physics 87(3) (2000) 1255-1263.

[16] J. Morgiel, K. Marszałek, M. Pomorska, Ł. Maj, R. Mania, J. Kanak, P. Rutkowski*, In-situ TEM observation of reaction of Ti/Al multilayers*, Archives of Civil and Mechanical Engineering 17(1) (2017) 188-198.

[17] Ł. Maj, J. Morgiel, M. Szlezynger, P. Bała, G. Cios, *Effect of low and high heating rates on reaction path of Ni(V)/Al multilayer*, Materials Chemistry and Physics 193 (2017) 244-252.

[18] Ł. Maj, J. Morgiel, *In-situ transmission electron microscopy observations of nucleation and growth of intermetallic phases during reaction of Ni(V)/Al multilayers*, Thin Solid Films 621 (2017) 165–170.

[19] C. Lavoie, F.M. Heurle, C. Detavernier, C. Cabral Jr., *Towards implementation of a nickel silicide process for CMOS technologies*, Microelectronic Engineering 70 (2003) 144-149.

[20] W.M. Weber, A. Heinzig, J. Trommer, D. Martin, M. Grube, T. Mikolajick, *Reconfigurable nanowire electronics – A review*, Solid-State Electronics 102 (2014) 12–24.
[21] S. Banerjee, U. Muehle, M. Löffler, A. Heinzig, J. Trommer, E. Zschech, *Preparation and characterization of silicon nanowires using SEM/FIB and TEM*, International Journal of Materials Research 106 (2015) 697-702.
[22] S. Banerjee, M. Leoffler, U. Muehle, K. Berent, A. Heinzig, J. Trommer, W. Weber, E. Zschech, *TEM Study of Schottky Junctions in Reconfigurable Silicon Nanowire Devices*, Advanced Engineering Materials, 18 (2016) 180-184.
[23] S. Banerjee, Ph.D. thesis, TU Dresden, 2017.

WIELOSKALOWA CHARAKTERYSTYKA STREF POŁĄCZENIA W UKŁADACH WARSTWOWYCH WYTWARZANYCH METODĄ ZGRZEWANIA WYBUCHOWEGO

W. Skuza, D. Fronczek, M. Miszczyk, K. Berent, R. Chulist, J. Wojewoda-Budka, H. Paul

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Pod względem historycznym pierwsze opracowania naukowe oraz prace nad przemysłowym zastosowaniem techniki zgrzewania wybuchowego do łączenia metali sięgają lat pięćdziesiątych XX wieku. Jednakże, już kilka dekad wcześniej - w okresie Wielkich Wojen zaobserwowano efekt powstawania trwałego złącza pomiędzy pancerzami, a odłamkami pocisków [1]. Z kolei w Polsce systematyczne badania nad tą technologią zainicjowane zostały w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej przez prof. W. Babula, a Jego prace po dziś dzień stanowią doskonały fundament teoretyczny dla młodych naukowców zainteresowanych tą tematyką. Ogromny potencjał naukowy, ale przede wszystkim praktyczny tej technologii sprawił, że zainteresowali się nią badacze z najlepszych polskich ośrodków naukowych, spośród których wymienić można m.in. Wojskową Akademię Techniczną, Politechnikę Gdańską, Politechnikę Częstochowską, Politechnikę Opolską oraz Politechnikę Warszawską. Do tego znamienitego grona od kilku lat, dzięki ścisłej współpracy z firmą EXPLOMET, zaliczyć można także Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk z Krakowa.

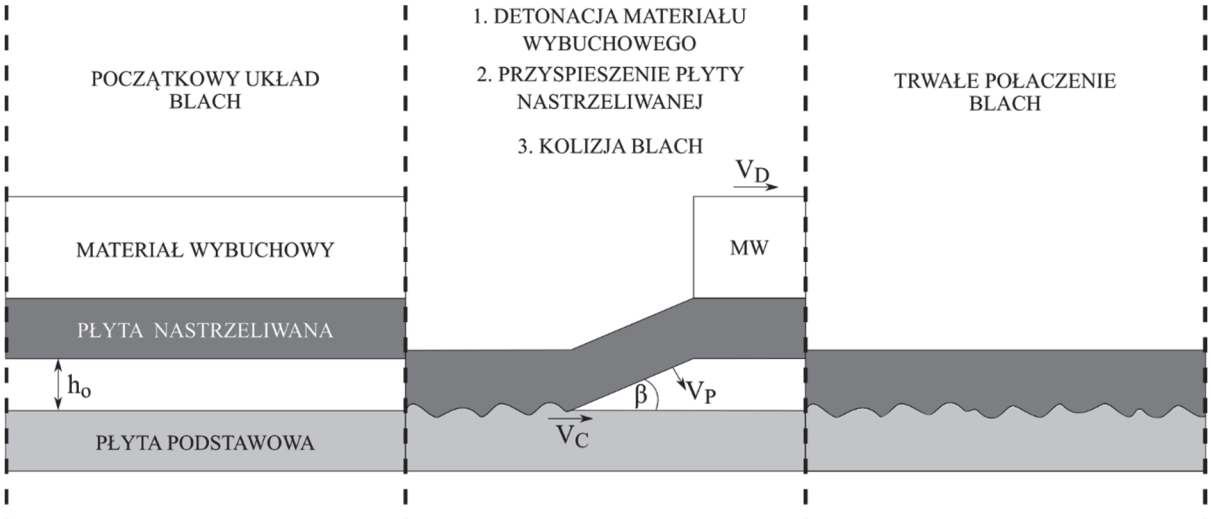
Współpraca z partnerami przemysłowymi stanowi niezwykle istotny filar działalności IMIM PAN. W szczególności jest ona cenna, kiedy prowadzone prace posiadają wysoki potencjał o charakterze badań zarówno podstawowych, jak i aplikacyjnych. Doskonałym przykładem, wieloletniej już współpracy są układy warstwowe wytworzone przez firmę EXPLOMET z Opola - jedynego producenta tego typu wyrobów w Polsce. Współpraca pomiędzy firmą EXPLOMET, reprezentowaną przez Zygmunta Szulca oraz Aleksandra Gałkę, została zawiązana w 2008 roku.

ZGRZEWANIE WYBUCHOWE

Technologia zgrzewania wybuchowego metali zyskuje coraz większą popularność w zastosowaniach przemysłowych, co wynika przede wszystkim z możliwości efektywnego łączenia metali istotnie różniącymi się własnościami fizycznymi i fizyczno-chemicznymi (m.in. temperaturą topnienia, wytrzymałością itd.), w przypadkach, dla których inne metody łączenia zawodzą [1-2]. Co więcej, daje ona możliwość wytwarzania nie tylko blach dwuwarstwowych (tzw. bimetali), ale także układów wielowarstwowych o przemysłowych gabarytach. Proces wybuchowego zgrzewania polega na udarowym docisku płyty wierzchniej, zwanej nastrzeliwaną, do płyty podstawowej (bazowej), przebiegającym przy dużych prędkościach zderzenia. Zostaje ono wywołane kontrolowaną detonacją materiału wybuchowego nakładanego (pośrednio lub bezpośrednio) na płytę nastrzeliwaną. W rezultacie w obszarze kolizji blach następuje silny wzrost zarówno temperatury, jak i ciśnienia, dzięki czemu uzyskane zostaje trwałe połączenie. Schematycznie przebieg procesu zgrzewania

wybuchowego, wraz z określeniem najważniejszych parametrów geometrycznych i technologicznych procesu przedstawiono na Rys. 1.

Wpływ ekstremalnych warunków temperatury oraz ciśnienia obserwowany jest przede wszystkim w obrębie strefy połączenia. Dlatego też metoda ta zaliczana jest do metod łączenia na zimno.



Rys. 1. *Schemat procesu zgrzewania wybuchowego dla przypadku równoległego ustawienia blach, h_o – odległość pomiędzy zgrzewanymi płytami, V_D – prędkość detonacji materiału wybuchowego (MW), V_P – prędkość (zderzenia) płyty nastrzeliwanej, V_C – prędkość w obszarze kolizji, β – kąt zderzenia (ugięcia) płyty nastrzeliwanej.*

Niemniej jednak w wyniku krótkiego aktu zderzenia, trwającego zaledwie ułamki sekundy, zachodzi szereg interesujących zjawisk i zmian mikrostrukturalnych, nie tylko na granicy rozdziału platerów, ale także w materiałach łączonych. W przypadku łączenia różnych układów, opracowanie odpowiednich parametrów technologicznych jest pierwszym, niezbędnym, ale nie jedynym etapem badań. Współpraca firmy EXPLOMET z Instytutem Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN owocuje znacznym poszerzeniem wiedzy o wspomnianych zjawiskach towarzyszących łączeniu tą technologią i jednocześnie wchodzi w obszar modyfikacji uzyskanych już połączeń w wyniku obróbki cieplnej pod konkretne zastosowania, o czym będzie mowa później.

WIELOSKALOWY OPIS STREFY POŁĄCZENIA

Wieloskalowy opis strefy połączenia, jako jeden z pierwszych zastosował Song [3] analizując zgrzewane metodą wybuchową platery tytan-stal. Taki sposób opisu zakłada, że do pełnej i poprawnej charakterystyki uzyskanego połączenia niezbędne jest wykorzystanie jak najszerszego spektrum metod badawczych, rozpoczynając od skali *makro*, poprzez *mikro*, aż do *nano*. Umożliwia to pełny i prawidłowy opis zjawisk odpowiedzialnych za formowanie się złącza. Szczególnie istotne jest to w przypadkach, kiedy pewne cechy charakterystyczne strefy połączenia nie są w ogóle widoczne w danej skali, co może prowadzić do błędów w opisie i późniejszej ich interpretacji. Dzięki ścisłej współpracy pomiędzy IMIM PAN a firmą EXPLOMET przebadano bardzo szeroką gamę różnorodnych układów zgrzewanych wybuchowo, zarówno typowych układów bimetalicznych, m.in. Al/Cu , Ti/Cu, Ti/stal, Ti/Ni, Ti/Al) [4-10], w tym również na bazie metali reaktywnych - Zr/stal, Ta/stal) [8, 11-16], jak i układów wielowarstwowych,

m.in. Al/Al/Ti, Al/Ti/Al, Al/Mg/Al, stal/Cu/Ta, stal/Ti/Ti) [17-21]. W zależności od badanego przypadku stosowano różne rodzaje stali (węglowa, stopowa), czy też różne stopy tytanu (m.in. Gr1, Gr5, czy też Gr12), tak aby uzyskać jak najlepsze własności platerów dla konkretnego zastosowania.

W pierwszej kolejności ocenie - w skali makro/mezo – poddawana jest morfologia strefy połaczenia, w celu określenia charakteru powstającego złącza (płaskie, faliste), jego podstawowych parametrów geometrycznych, czy ilości występujących obszarów przetopionych. Analizy te wykonuje się z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej, ewentualnie skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Dokładniejsze (w skali mikro) obserwacje zjawisk występujących w bezpośrednim sąsiedztwie złącza wykonywane są przede wszystkie z wykorzystaniem technik SEM. Klasyczne obrazowanie w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (SEM/BSE) niesie wstępną informację o fluktuacjach składu chemicznego, którą dodatkowo weryfikuje spektroskopia promieniowania X z dyspersją energii. Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) pozwala z kolei przeprowadzić analizę zmian wielkości ziarna w materiałach łączonych, a także dokonać weryfikacji odnośnie występowania uprzywilejowanych orientacji oraz opisu charakteru granic ziaren. Należy jednak nadmienić, że i w tym przypadku mikroskopia świetlna okazuje się być do pewnego stopnia pomocna, jak np. dla celów uwidocznienia gradientu odkształcenia na trawionych zgładach metalograficznych. Wykorzystanie mikroskopii skaningowej pozwala na identyfikację szeregu zjawisk towarzyszących zgrzewaniu wybuchowemu, których widoczne efekty, jak na przykład rozdrobnienie ziarna lub ‘amorfizacja’ materiału w pobliżu granicy połączenia, obecność bliźniaków, czy pasm poślizgu [6, 12]. Charakterystyce poddawane są także, tzw. strefy przetopione i ich mikrostruktura. Obszary przetopione ze względu na dynamiczne warunki procesu zgrzewania wybuchowego przyjmować mogą różne formy – poczynając od nieregularnych stref lokalnie formujących się w obszarze zawinięcia fali lub na jej grzbiecie, aż do ciągłych międzywarstw, których określenie składu chemicznego i fazowego bywa wyzwaniem.

Intensywne mieszanie łączonych metali lub stopów w warunkach wysokiego ciśnienia panującego w obszarze punktu/linii kolizji prowadzi do formowania się faz nierównowagowych, często kruchych i mogących pogarszać własności wytrzymałościowe uzyskanych platerów. Analiza tych obszarów pod względem budowy oraz składu chemicznego okazuje się być krytycznym zagadnieniem, w szczególności jeśli podczas procesu zgrzewania wybuchowego przyjmują one formę grubej, ciągłej warstwy (poza wyjątkami, o których będzie mowa dalej). Mikrostruktura obszarów przetopionych również może przyjmować odmienne formy (np. budowę dendrytyczną, krystaliczną, amorficzną, itd.) często współistniejące w obrębie jednego obszaru. Fluktuacje składu chemicznego tych stref widoczne są już na etapie obserwacji SEM/BSE w oparciu o często bardzo dobrze widoczne różnice w kontraście poszczególnych składników. Dużo lepiej jednak, charakter tych zmian uwidocznić można prowadząc analizę składu chemicznego SEM/EDX - punktową, liniową, czy też w formie map rozkładu badanych pierwiastków. Bardzo często wskazuje ona, iż zmiany w obrębie stref przetopionych są efektem właśnie nadtopienia i wymieszania łączonych metali (a nie, np. dyfuzji) oraz, że koncentracja poszczególnych pierwiastków jest niezależna od odległości od łączonych blach. Mowa tu oczywiście o przypadkach platerów w stanie po spojeniu. W przypadku złączy poddanych wygrzewaniu po procesie zgrzewania obserwuje się sytuację odmienną – pomiędzy łączonymi metalami tworzy się warstwa dyfuzyjna (czasem zbudowana z podwarstw), której skład chemiczny i fazowy zmienia się w sposób sekwencyjny, a zmiany te zgodne są z odpowiednimi układami równowagi fazowej. Z kolei fazy badane w stanie

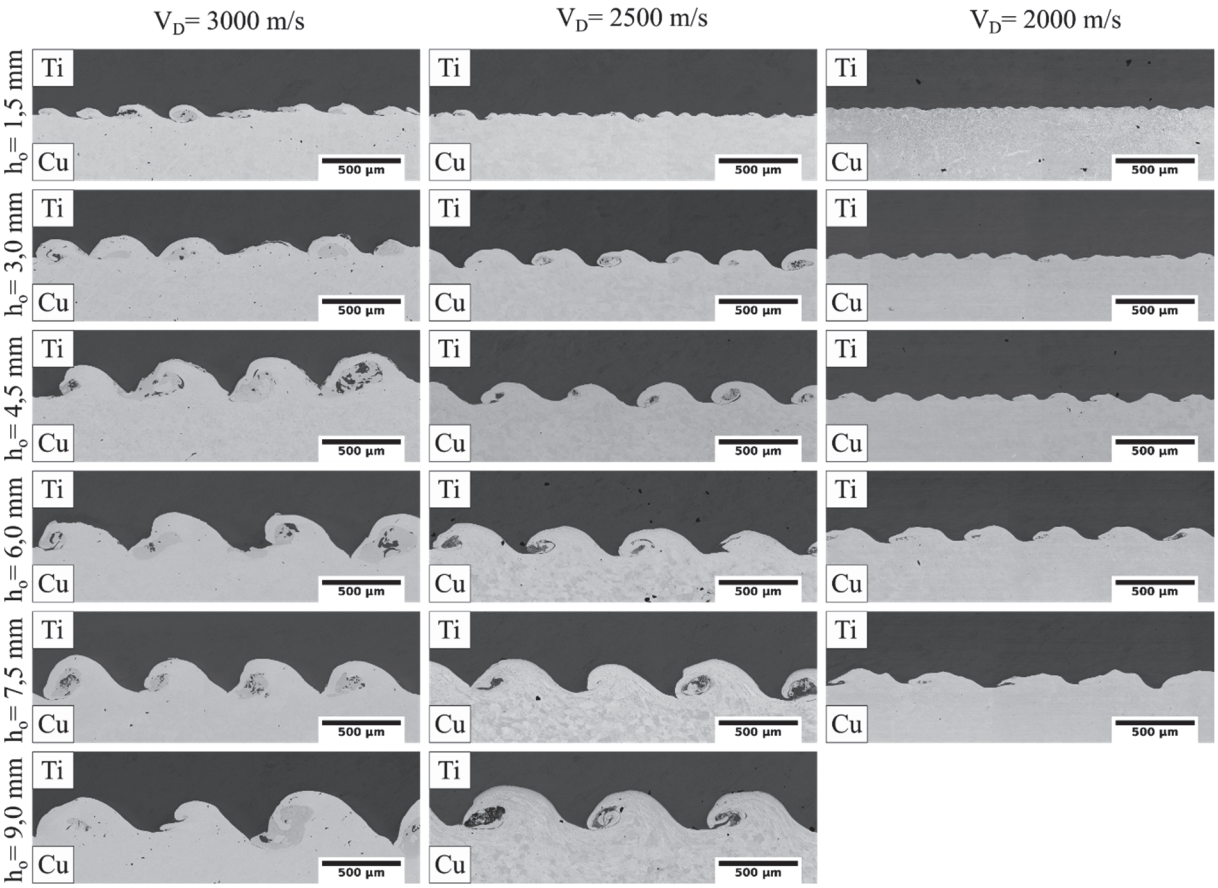
bezpośrednio po zgrzewaniu wybuchowym często trudno jest zidentyfikować na postawie układów równowagi fazowej. Z tego względu utrudniona staje się analiza techniką SEM/EBSD obszarów powstałych w efekcie przetopienia. Precyzyjna informacja o składzie fazowym może zostać uzyskana wykorzystując odziaływanie promieniowania synchrotronowego na próbkę. Zgromadzona w ten sposób wiedza z kolei zostaje pogłębiona o charakterystykę mikrostrukturalną na poziomie nano dzięki obserwacjom z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) cienkich folii. Te ostanie wykonywane są techniką wycinania zogniskowaną wiązką jonów galu (FIB). Technika ta umożliwia pokonanie podstawowej trudności w rutynowym przygotowywaniu cienkich folii z precyzyjnie wybranego obszaru połączenia metali o silnie odmiennych właściwościach elektrochemicznych (zagadnienie niezwykle trudne do pokonania przy wykorzystaniu tradycyjnych technik wykonywania cienkich folii metodą polerowania elektrolitycznego). Badania przemian dokonujących się w strefach przetopień z ich wpływem na własności plateru prowadzone są w IMIM PAN od początku współpracy z firmą EXPLOMET

Pełna charakterystyka uzyskanych połączeń wymaga rozszerzenia stosowanych technik badawczych o metody numeryczne oraz mechaniczne. Te ostatnie, pozwalające określić własności wytrzymałościowe to przede wszystkim badania nano i mikrotwardości na przekroju badanych platerów, ale także pomiary wytrzymałości na rozciąganie, zginanie czy też ścinanie. Pomiary dodatkowe są w dużej mierze wykonywane we współpracy z innymi ośrodkami takimi jak Politechnika Opolska (Dr Mariusz Prażmowski), Wojskowa Akademia Techniczna (dr hab. inż. Lucjan Śnieżek, prof. WAT), czy też AGH (dr hab. inż. Łukasz Madej, prof. AGH; dr inż. Agnieszka Radziszewska; dr inż. Sławomir Kąc). Przykłady zastosowania opisanej metodyki badawczej przedstawione zostaną w kolejnym rozdziale, gdzie prezentowane wyniki podparte zostaną publikacjami publikowanymi na przestrzeni lat przez pracowników i doktorantów IMIM PAN.

PRZYKŁADY OBSERWOWANYCH ZJAWISK NA STREFACH POŁĄCZEŃ ZGRZEWANYCH WYBUCHOWO

Jak zostało już wspomniane na początku niniejszego opracowania, prace badawcze prowadzone w IMIM PAN nad układami zgrzewanymi wybuchowo dotyczą bardzo szerokiej gamy kombinacji różnych materiałów. Jako przykład pierwszego etapu charakterystyki, tj. zmian morfologicznych w strefie połączenia widocznych w skali makro/meso, wywołanych poprzez zmianę paramentów technologicznych procesu zgrzewania wybuchowego posłużyć mogą platery miedź-tytan (Cu DHP oraz Ti Gr1) [7]. Dla tego konkretnego bimetalu przeanalizowanych zostało 25 przypadków połączeń wykonanych przy zmiennych wartościach prędkości detonacji V_D materiału wybuchowego (2000, 2500 i 3000 m/s) oraz odległości h_o pomiędzy łączonymi płytami (w zakresie 1,5 - 9,0 mm, zmiennej co 1,5 mm). Zestawienie fragmentów analizowanych połączeń, obserwowanych w płaszczyźnie równoległej do kierunku rozchodzenia się fali detonacji przedstawiono na Rys. 2. Jak widać we wszystkich przypadkach połączenie miało charakter falisty. Jednakże poszczególne mikrostruktury w sposób widoczny i zależny od zastosowanych paramentów technologicznych procesu różnią się między sobą. Najogólniej mówiąc dla analizowanych przypadków wzrost wartości V_D oraz h_o powodował wzrost wysokości oraz odległości pomiędzy grzbietami powstałych fal. Dodatkowo zaobserwowano, iż wzrost prędkości detonacji sprzyja także wzrostowi powierzchni formujących się stref przetopień.

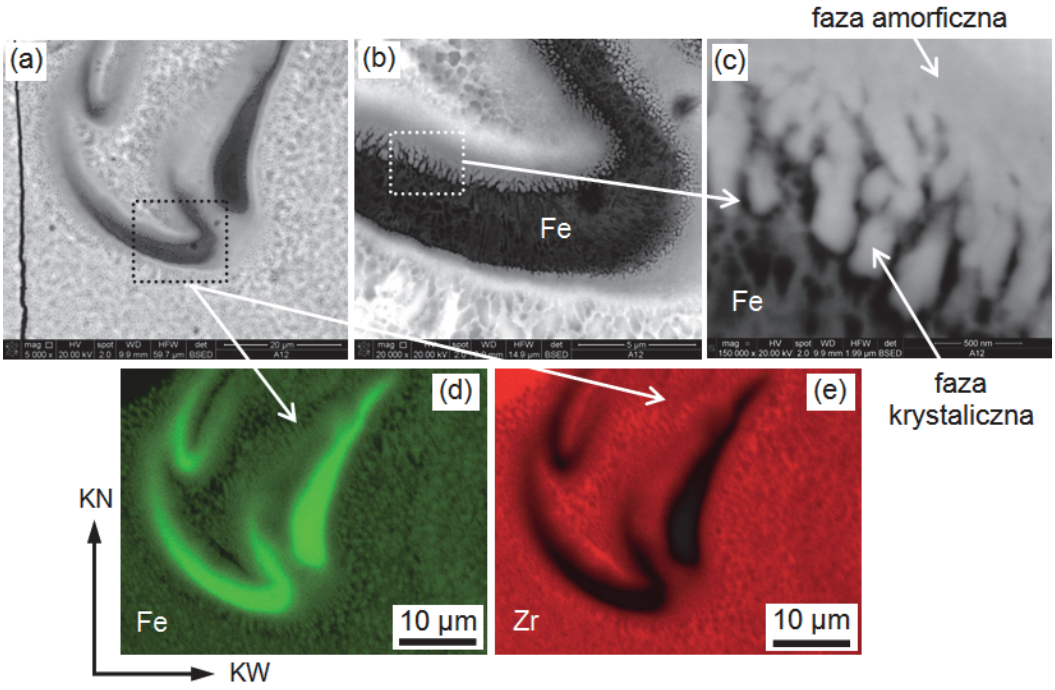
Obszary przetopień, formujące się w strefie połączenia stanowią jeden z najintensywniej analizowanych obecnie elementów powstającego złącza. Warto tu jednak nadmienić, że dzięki obserwowanemu w ostatnich latach rozwojowi mikroskopii elektronowej (a w szczególności TEM) zdecydowanie zmieniła się metodyka oraz skala, w jakiej prowadzi się opis tych obszarów.



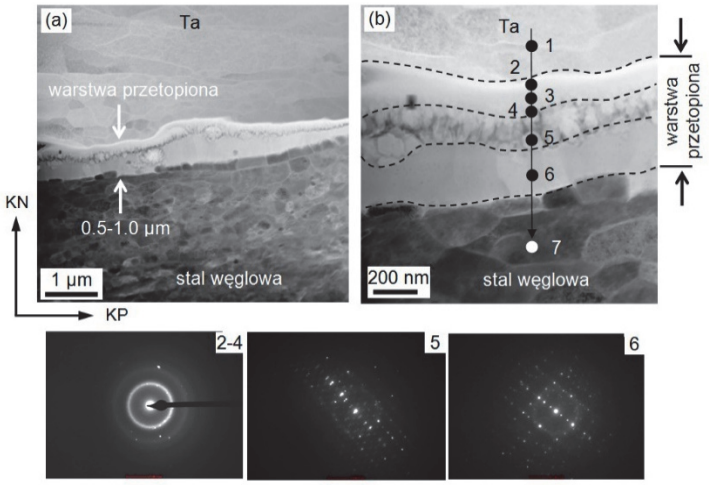
Rys. 2. *Wpływ zastosowanej prędkości detonacji oraz początkowej odległości pomiędzy blachami na zmianę morfologii złącza (SEM/BSE) [7].*

W szeregu pracach prowadzonych w IMIM PAN udokumentowano, że mikrostruktura wnętrza strefy przetopień w stanie po spojeniu uzależniona jest od rodzaju łączonych metali. Zwykle złożona jest z faz o silnie zróżnicowanym składzie chemicznym. W niektórych przypadkach to zróżnicowanie składu chemicznego odzwierciedla wirowy charakter mieszania składników w fazie (pół)ciekłej (Rys. 4) [8, 15]. Zmiana kontrastu przy obrazowaniu w elektronach wstecznie rozproszonych oraz charakter dystrybucji głównych pierwiastków dokumentuje, że procesy deformacji wynikające z intensywnego ścinania warstw przy powierzchni połączenia prowadzą do intensywnego mieszania stopionych metali. Analiza ta wskazuje także, że formowanie się stref, w których identyfikowano pierwiastki z obydwu łączonych płyt, wynika z lokalnego nadtopienia, co prowadzi do konkluzji, że procesy dyfuzji w fazie stałej nie odgrywają praktycznie żadnej roli w procesie formowania się stref przetopień [4, 7, 15]. Z morfologicznego punktu widzenia dominującym elementem struktury wnętrza strefy przetopionej formującej się w zawinięciu fali są ziarna o charakterze dendrytów, z dobrze zarysowanym rdzeniem i ramionami np. w układzie Cu/Al [4, 6]. Natomiast ultra drobne, w przybliżeniu równoosiowe ziarna wewnątrz zakrzepłej cieczy (np. w układzie stal/Ti, stal/Zr czy

stal/Ta) [8, 12, 15] występują w cienkiej, ciągłej warstwie na granicy rozdziału. Fazy w tym obszarze mogą przyjmować formę warstw usytuowanych równolegle do powierzchni rozdziału (w pobliżu jednej z łączonych płyt). Tak jest w przypadku układu stal/Ta [8], gdzie warstwy złożone z faz o charakterze amorficznym w uprzywilejowany sposób lokowały się w pobliżu płyty tantalowej (Rys. 5). Wraz ze wzrostem odległości od płyty Ta obserwowano zarodkowanie ziaren o osi głównej wydłużonej, w kierunku odprowadzania ciepła (krystality o charakterze kolumnowym).



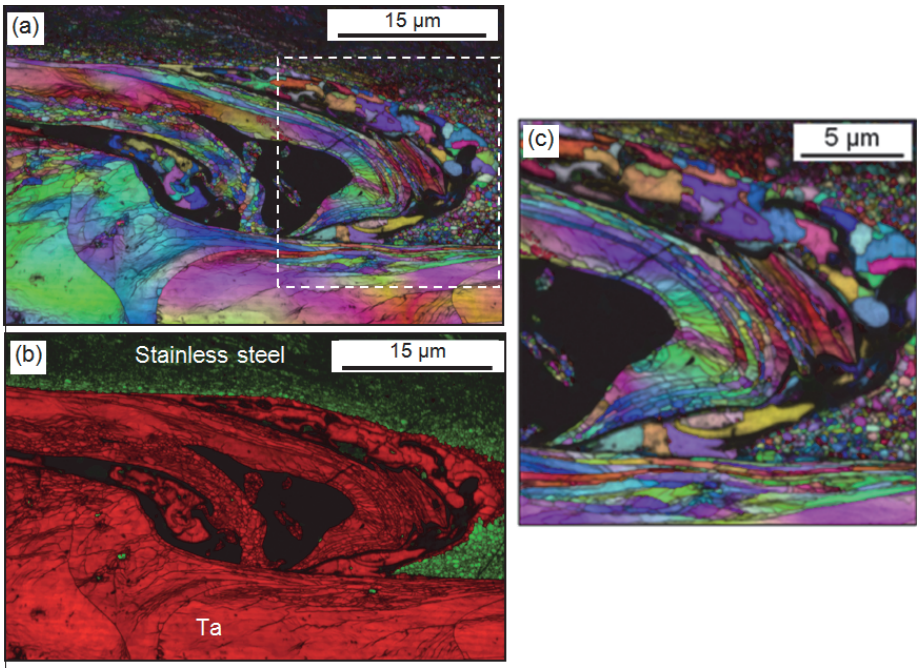
Rys. 4. *Mikrostruktura wnętrza strefy przetopionej w platerze (stal węglowa)/Zr700 obrazująca wirowy charakter zmian składu chemicznego: obrazowanie BSE/SEM (a-c) oraz pomiary EDX/SEM (d, e) [15].*



No/at.%	Cr	Fe	Ni	Ta
1	0,1	1,8	0,0	98,1
2	13,0	46,1	0,0	40,9
3	15,8	52,5	5,4	26,3
4	14,1	48,3	6,9	30,7
5	15,9	54,7	10,8	18,6
6	16,6	59,8	12,2	11,4
7	23,6	71,3	3,7	1,4

Rys. 5. *Zmiany mikrostrukturalne obserwowane w platerze (stal 304L)/Ta w pobliżu strefy przetopionej oraz towarzyszące im zmiany składu chemicznego (obserwacje na przekroju KN/KP) (a) i (b) obrazowane z wykorzystaniem techniki HAADF/STEM [12].*

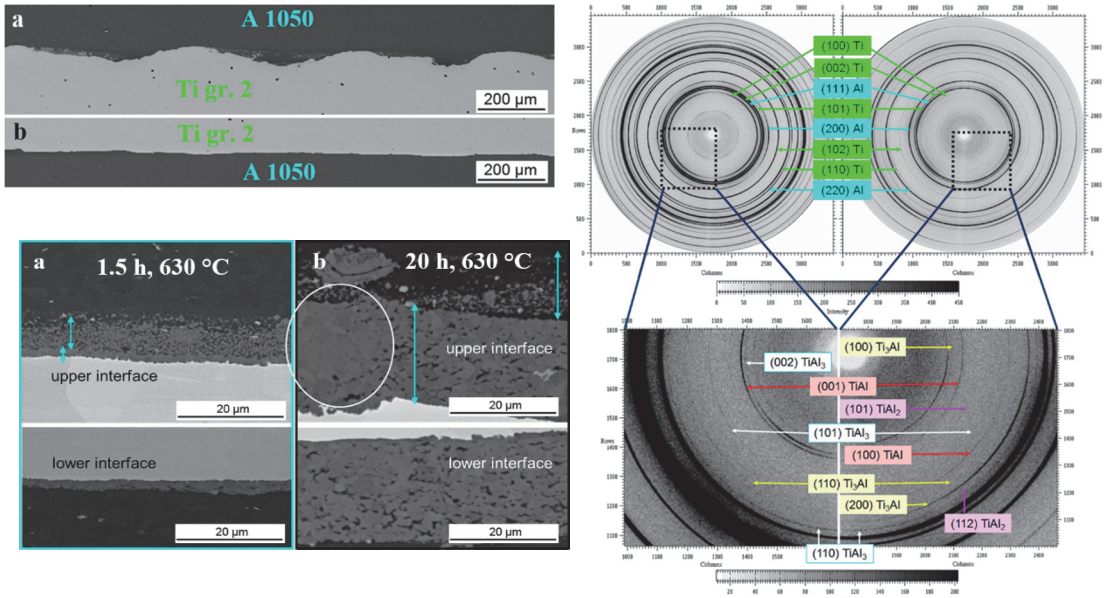
Silne zmiany strukturalne wynikające z intensywnego odkształcenia zachodzą także w warstwach łączonych blach w pobliżu strefy połączenia. Niezależnie od analizowanego układu plateru i badanego miejsca, obserwowane struktury dyslokacyjne w łączonych metalach były jakościowo podobne. Warstwy metalu bezpośrednio przylegające do powierzchni rozdziału pokazują typowe efekty wynikające z zadania dużego odkształcenia plastycznego, tj. silne rozdrobnienie strukturalne, formowanie się struktury komórek dyslokacyjnych wydłużonych w kierunku przemieszczania się fali wybuchu, (mikro)bliźniaki (w Cu, Ti, Zr lub SS), a nawet pasma ścinania (stal, Ti i Zr) [6, 12]. Efekty wynikające z umocnienia często stowarzyszone są z efektami wynikającymi z wpływu wysokiej temperatury (zdrowienie i rekrystalizacja). W strefach silnego odkształcenia plastycznego długość wydłużonych komórek dyslokacyjnych zwykle osiąga rozmiar kilku mikrometrów, podczas gdy ich szerokość - kilkadziesiąt lub kilkaset nanometrów. W obszarze grzbietu fali silnie wydłużone (pod)ziarna przybierają charakterystyczny kształt odzwierciedlający wirowy charakter przemieszczenia się materiału w procesie spajania (Rys. 6). Jednakże ta kierunkowość bardzo szybko zanika w miarę oddalania się od powierzchni rozdziału. Silnie wydłużone (pod)ziarna i obecność dyslokacji zgromadzonych we wnętrzu komórek jasno pokazują, że podczas spajania procesy deformacji dominują nad procesami zmiękczenia (zdrowienia i rekrystalizacji) [8].



Rys. 6. *Mapa EBSD (a) grzbietu fali obrazująca wirowy charakter przemieszczenia warstw przy powierzchni połączenia w platerze (stal austenityczna)/Ta wraz z mapą EDS całego analizowanego obszaru (b) oraz powiększeniem obszaru ograniczonego przerywaną linią (c) [8].*

Badania prowadzone na układach trójwarstwowych stopów aluminium i tytanu (A1050/Ti gr 2/A1050) wykazały, że poszczególne granice rozdziału w materiałach wielowarstwowych mogą mieć nie tylko różną morfologię, ale i skład fazowy (Rys. 7) [17, 21]. W przypadku granicy połączenia umiejscowionej bliżej materiału wybuchowego obserwowano uprzywilejowane tworzenie się faz międzymetalicznych, ze względu na bardziej drastyczne warunki podczas procesu łączenia. Na górnej granicy rozdziału A1050/Ti gr. 2 (bliżej ładunku wybuchowego)

zidentyfikowano obecność czterech faz międzymetalicznych: stabilnych - $TiAl_3$, TiAl, Ti_3Al i metastabilnej -$TiAl_2$, natomiast na dolnej granicy trzy fazy stabilne, tj. $TiAl_3$, TiAl, Ti_3Al (Rys. 7).



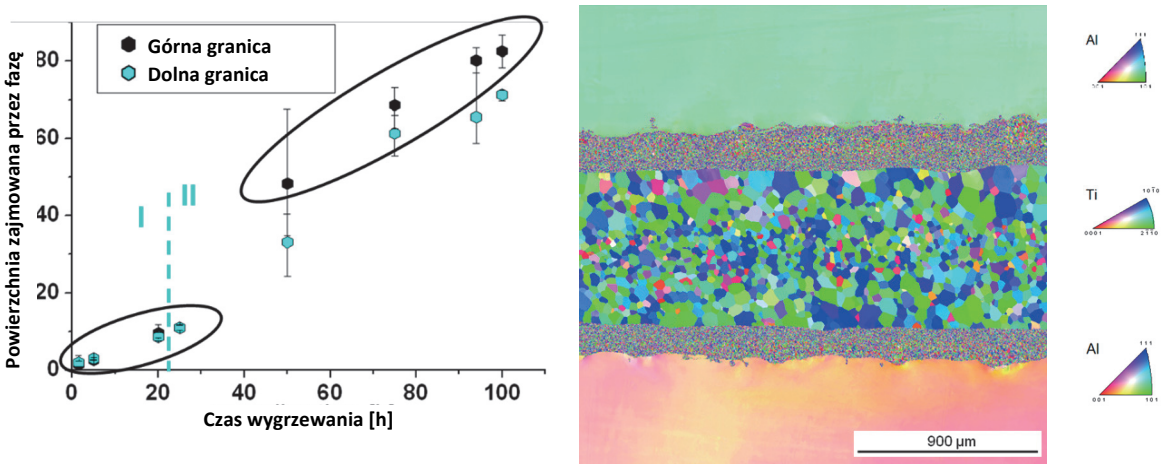
Rys. 7. *Porównanie morfologii górnej i dolnej granicy połączenia A1050/Ti gr 2/A1050 uzyskanego w wyniku zgrzewania wybuchowego. Zmiany obu stref połączenia wywołane wyżarzaniem w próżni w 630 °C oraz identyfikacja składu fazowego (promieniowanie synchrotronowe) każdej z granic rozdziału [17].*

Najbardziej jednak znaczące różnice między dwoma granicami rozdziału ujawniły się po wyżarzaniu uzyskanych połączeń. Fazy międzymetaliczne charakteryzowały się różnymi prędkościami wzrostu w zależności od lokalizacji interfejsu. Po 100 godzinach wyżarzania w 630 °C ciągła warstwa międzymetaliczna fazy $TiAl_3$ była znacznie szersza na górnym połączeniu niż na dolnym, osiągając odpowiednio 235,3 ± 23,9 µm lub 167,4 ± 19,9 µm (Rys. 8b) [21].

Badania kinetyki wzrostu faz międzymetalicznych (Rys. 8) dla każdego interfejsu osobno wykazały, że na połączeniu usytuowanym bliżej materiału detonacyjnego, obok zwartej warstwy fazy $TiAl_3$ obserwowano strefę luźno rozrastających się ziaren tejże fazy [17, 18]. W związku z powyższym, do prawidłowego opisu kinetyki wzrostu takiej fazy zastosowano zmiany powierzchni przez nią zajmowanej, zamiast szerokości warstwy fazy międzymetalicznej, stosując następujący wzór $S = k*t^n$ [22]. W równaniu tym S oznacza względną powierzchnię fazy, czyli obszar zajmowany przez fazę międzymetaliczną w odniesieniu do całkowitego analizowanego obszaru obrazu zarejestrowanego na SEM. Równanie pozwala na obliczanie wartości współczynnika *n* określającego mechanizm wzrostu fazy i stałej szybkości wzrostu *k*.

Obliczenia przeprowadzone dla górnego interfejsu wykazały, że wzrost fazy międzymetalicznej $TiAl_3$ był kontrolowany wyłącznie przez dyfuzję po granicach ziaren. Ponadto po upływie 25 godzin wyżarzania wzrost był silnie przyspieszony i odnotowano znaczną zmianę wartości *k* (od 0,95 do 2,29 $1/h^n$). Ta zmiana prędkości wzrostu korelowała ze zmianami mikrostrukturalnymi, które wystąpiły po 25 godzinach wyżarzania, gdy strefa rozrastających się ziaren fazy $TiAl_3$ przekształciła się w zwartą warstwę. Z drugiej strony, wzrost fazy międzymetalicznej na dolnym połączeniu był kontrolowany przez dwa mechanizmy

wzrostu, a zmianę mechanizmu z dyfuzji po granicach ziaren do dyfuzji objętościowej obserwowano między 20 i 25 godziną wyżarzania. Ponadto w odróżnieniu od górnej granicy zaobserwowano także znaczne spowolnienie wzrostu fazy międzymetalicznej (od k=1,36 do k=0,15 $1/h^n$). Te wyniki, opisane szczegółowo w pracach [17-18, 21] wyraźnie pokazują silny wpływ lokalizacji interfejsu na mechanizm i szybkość wzrostu faz międzymetalicznych, co będzie miało istotne znaczenie w przypadku prób kontrolowanego wzrostu faz w materiałach wielowarstwowych.



Rys. 8. *Zmiany powierzchni względnej zajmowanej przez fazę $TiAl_3$ na górnej i dolnej granicy połączenia A1050/Ti gr. 2/A1050 po wygrzewaniu w 630 °C przez różne okresy czasu. Mapa rozkładu orientacji krystalograficznych połączenia A1050/Ti gr. 2/A1050 po 100 godzinach wyżarzania w 630 °C w próżni [17].*

UPOWSZECHNIANIE UZYSKANYCH WYNIKÓW BADAŃ

Uzyskane wyniki zostały rozpowszechnione w formie licznych artykułów naukowych, wiele z nich w wysoko punktowanych czasopismach [4-6, 8-16, 18-21], ale także w postaci licznych wystąpień konferencyjnych oraz posterowych. Co więcej, przygotowane i obronione zostały dwie rozprawy doktorskie dotyczące tej tematyki: *Wieloskalowa charakterystyka połączeń w platerach Ti/Cu spajanych metodą wybuchową* (2016) [7] oraz *Microstructural and kinetic characterization of the phenomena occuring at the clads' interfaces manufactured by explosive welding* (2017) [17]. W roku 2017 finansowanie uzyskał ponadto projekt w ramach Pierwszego Konkursu w Programie „Doktorat Wdrożeniowy" na lata 2017-2021, w ramach którego jedna praca doktorska będzie realizowana właśnie we współpracy z firmą EXPLOMET.

Współpraca z firmą EXPLOMET bez wątpienia stanowi istotny motor napędowy rozwoju badań nad układami platerowanymi wybuchowo w IMIM PAN. Jednakże rozwój ten nie byłby możliwy bez odpowiedniego finansowania. W dominującym stopniu finansowanie badań możliwe jest dzięki projektom badawczym Narodowego Centrum Nauki pozyskiwanym przez prof. Henryka Paula. W latach 2012-2016 prowadzone były 2 projekty finansowane z funduszy NCN dotyczące tej tematyki pt. *Przemiany fazowe oraz zmiany mikrostrukturalne w strefie połączenia dwu- i trójwarstwowych układów platerów na bazie metali reaktywnych wytwarzanych metodą spajania wybuchowego* (konkurs HARMONIA, 2012-2015) oraz *Przemiany fazowe w strefie połączenia dwu- i trój- warstwowych platerów na bazie miedzi wytworzonych metodą spajania wybuchowego* (konkurs OPUS, 2013-2016). Obecnie przyznano finansowanie na kolejny już projekt z tej tematyki – *Mechanizmy formowania się*

warstw dyfuzyjnych w wielowarstwowych układach platerów na bazie metali o zwiększonej odporności udarowej (konkurs OPUS 11 na lata 2017-2020). Ścisła współpraca z Uniwersytetem Paris-Sud z Orsay (Francja) dodatkowo zaowocowała w latach 2010-2015 międzynarodowym projektem - *Badania struktury i właściwości materiałów dla przemysłu nuklearnego, w szczególności stopów Zr i Ti, a także materiałów kompozytowych na bazie Zr i Ti, wytwarzanych z wykorzystaniem technologii wybuchowego spajania* (prof. Thierry Baudin/prof. Henryk Paul).

O wysokim stopniu zaawansowania badań nad tą tematyką w IMIM PAN oraz o znaczącej pozycji Instytutu na arenie międzynarodowej, świadczy również fakt, iż w 2014 roku Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej był współorganizatorem (rys. 8a) międzynarodowej konferencji *XII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations* (EPNM-2014). Jest to cykliczna i jedna z najważniejszych konferencji dotyczących tej tematyki. Odbyła się ona w Krakowie w dniach 25-31 maja 2014, gromadząc niemal 130 uczestników z całego świata (rys. 8b), m.in Rosji, Ukrainy, Białorusi, Czech, Słowacji, Niemiec, Francji, Portugalii, Włoch, Hiszpanii, Bułgarii, Gruzji, USA, Turcji, Japonii, Korei, Chin oraz Polski. Konferencja EPNM 2014 stanowiła doskonałą okazję do wymiany wiedzy nie tylko teoretycznej (zgłoszonych zostało niemal 70 wystąpień ustnych oraz 32 prezentacje posterowe), ale również praktycznej dzięki udziałowi partnerów przemysłowych m.in. z USA, Rosji oraz Polski.



Rys. 8. *XII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (EPNM-2014): (a) przedstawiciele komitetu organizacyjnego, od lewej: prof. Henryk Paul (IMIM PAN), Zygmunt Szulc (EXPOMET), prof. Paweł Zięba (IMIM PAN), Olga O. Likhanova (ISMAN RAS), Paweł Czaja (IMIM PAN), prof. Mikhail Ivanovich Alymov (ISMAN RAS); (b) uczestnicy konferencji (źródło zdjęć: strona internetowa konferencji - http://www.ism.ac.ru/events/EPNM2014).*

LITERATURA

[1] T. Z. Blazynski (red.), *Explosive Welding, Forming and Compaction*, Applied Science Publishers (1983) 189-281.

[2] W. Walczak, *Zgrzewanie Wybuchowe Metali*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne 1989.

[3] J. Song, A. Kostka, M. Veehmayer, D. Raabe, *Hierarchical microstructure of explosive joints: Example of titanium to steel cladding*, Materials Science and Engineering A 528 (2011) 2641–2647.

[4] H. Paul, L. Lityńska-Dobrzyńska, M. Miszczyk, *Microstructure and phase transformations near the bonding zone of Al/Cu clad manufactured by explosive welding*, Archives of Metallurgy and Materials, 57 (2012) 1151-1162.
[5] H. Paul, M. Faryna, M. Prażmowski, R. Bański, *Changes in the bonding zone of explosively welded sheets*, Archives of Metallurgy and Materials, 56 (2011) 463-474.
[6] [H. Paul, L. Lityńska-Dobrzyńska, M. Prażmowski, *Microstructure and phase constitution near the interface of explosively welded aluminum/copper plates*, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, vol. 44, (2013) 3836-3851.
[7] W. Skuza, *Wieloskalowa charakterystyka połączeń w platerach Ti/Cu spajanych metodą wybuchową*, Praca doktorska, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN 2016.
[8] H. Paul, J. Morgiel, T. Baudin, F. Brisset, M. Prazmowski, M. Miszczyk, *Characterization of explosive weld joints by TEM and SEM/EBSD*, Archives of Metallurgy and Materials, 59 (2014) 1129-1136.
[9] [D.M. Fronczek, J. Wojewoda-Budka, R. Chulist, A. Sypień, A. Korneva, Z. Szulc, N. Schell, P. Zięba, *Structural properties of Ti/Al clads manufactured by explosive welding and annealing*, Materials and Design, 91 (2016) 80–89.
[10] D.M. Fronczek, R. Chulist, L. Lityńska-Dobrzyńska, Z. Szulc, P. Zięba, J. Wojewoda-Budka, *Microstructure Changes and Phase Growth Occurring at the Interface of the Al/Ti Explosively Welded and Annealed Joints*, Materials Engineering and Performance, 25 (2016) 3211–321.
[11] M. Prażmowski, H. Paul, *The effect of stand-off distance on the structure and properties of zirconium – carbon steel bimetal produced by explosion welding*, Archives of Metallurgy and Materials, 57 (2012) 1201-1210.
[12] H. Paul, *Interfacial reactions during explosive bonding*, Materials Science Forum, 783-786 (2014) 1476-1481.
[13] M. Prażmowski, D. Rozumek, H. Paul, *Static and fatigue tests of bimetal Zr-steel made by explosive welding*, Engineering Failure Analysis, 75 (2017) 71-81.
[14] M. Prażmowski, H. Paul, D. Rozumek, E. Marcisz, *Influence of the microstructure near the interface on the fatigue life of explosively welded (carbon steel)/Zr clads*, Key Engineering, 592-593 (2014) 704-707.
[15] H. Paul, J. Morgiel, M. Faryna, M. Prażmowski, *Microstructure and interfacial reactions during explosive bonding of carbon or stainless steels to zirconium*, International Journal of Materials Research, 106 (2015) 782-792.
[16] M. Prażmowski, H. Paul, D. Rozumek, *Influence of the microstructure on the fatigue cracks growth in the joint zirconium-steel made by explosive welding*, Solid State Phenomena, 258 (2017) 619-622.
[17] D. M. Fronczek, *Microstructural and kinetic characterization of the phenomena occurring at the clads' interfaces manufactured by explosive welding*, Praca doktorska, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN 2017.
[18] D.M. Fronczek, R. Chulist, Z. Szulc, J. Wojewoda-Budka, *Growth kinetics of $TiAl_3$ phase in annealed Al/Ti/Al explosively welded clads*, Materials Letters, 198 (2017) 160–163.
[19] R. Chulist, D.M. Fronczek, Z. Szulc, J. Wojewoda-Budka, *Texture transformations near the bonding zones of the three-layer Al/Ti/Al explosively welded clads*, Materials Characterization, 129 (2017) 242–246.
[20] D.M. Fronczek, R. Chulist, L. Litynska-Dobrzynska, S. Kąc, N. Schell, Z. Szulc, Z. Kania, J. Wojewoda-Budka, *Microstructural and kinetics characterization of three-layered*

A1050/AZ31/A1050 clads prepared by explosive welding combined with subsequent annealing, Materials and Design, 130 (2017) 120–130.

[21] D.M. Fronczek, R. Chulist, L. Litynska-Dobrzynska, G.A. Lopez, A. Wierzbicka-Miernik, N. Schell, Z. Szulc, J. Wojewoda-Budka, *Microstructural and phase composition differences across the interfaces in Al/Ti/Al explosively welded clads*, Metallurgical and Materials Transactions A, 48/9 (2017) 4154-4165.

[22] A. Wierzbicka-Miernik, K. Miernik, J. Wojewoda-Budka, K. Szyszkiewicz, R. Filipek, L. Litynska-Dobrzynska, A. Kodentsov, P. Zieba, *Growth kinetics of the intermetallics phase in diffusion-soldered (Cu+5at.%Ni)/Sn/(Cu+5at.%Ni) interconnections*, Materials Chemistry and Physics, 142 (2013) 682-685.

MAGNETYCZNE STOPY HEUSLERA JAKO MATERIAŁY INTELIGENTNE DLA ZAAWANSOWANYCH ZASTOSOWAŃ

P. Czaja, R. Chulist, W. Maziarz

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Efekt cieplarniany stanowi jeden z najbardziej palących problemów współczesnego świata. Potwierdzają to rozliczne badania oraz ekspertyzy [1]. W ubiegłym stuleciu w skali globalnej odnotowano średni wzrost temperatury o około 0,6 K. Przewiduje się, że do roku 2100 średnia temperatura wzrośnie o dalsze 1,4 - 4,5 K. Zmiany temperatury tego rzędu wywołują poważne reperkusje środowiskowe. Są w stanie np. zaburzyć równowagę występowania pór deszczowych, zmienić szlaki migracji wielu zwierząt wędrownych czy też zwiększyć częstotliwość występowania kataklizmów pogodowych [1]. Kluczową kwestią staje się więc konieczność opracowania nowych technologii sprzyjających złagodzeniu skutków zmian klimatycznych oraz takich, które wprost niwelują ich przyczyny. Jedną z takich technologii jest chłodzenie w oparciu o innowacyjne materiały w postaci ciała stałego. Tradycyjnie w technologii chłodzenia wykorzystuje się gazy ściśliwe. Metoda ta jednak jest uciążliwa dla środowiska z uwagi na zużywane w niej substancje szkodliwe oraz niską wydajność energetyczną procesu (<60%). Wagę tego problemu podnosi dodatkowo fakt, iż przemysł chłodniczy jest jednym z głównych odbiorców energii elektrycznej w państwach wysokorozwiniętych i rozwijających się. Wysoka podaż energii elektrycznej sprzyja z kolei wzmożonej emisji CO_2, a tym samym potęguje zmiany klimatyczne. Praca badawcze prowadzone intensywnie w wielu ośrodkach naukowych na świecie mają zatem na celu opracowanie wydajniejszych energetycznie i przyjaźniejszych środowisku rozwiązań technicznych bazujących na szeregu zjawisk fizycznych w tym na efekcie magnetokalorycznym (EMK) oraz efekcie elastokalorycznym (EEK), pozwalającymi na osiąganie wydajność do ok 83,7% wydajności teoretycznej. W istocie efekt elastokaloryczny w ocenie Departamentu Energii USA stanowi obecnie najpoważniejszą alternatywę dla konwencjonalnych chłodziarek sprężarkowych [2].

Unikalnymi dla ww. kalorycznych zastosowań są tzw. inteligentne materiały o strukturze stopów Heuslera na osnowie Ni-Mn, które wykazują oba te zjawiska, tj. EMK oraz EEK. W sposób ilościowy EMK oraz EEK można opisać poprzez izotermiczną zmianę entropii ($\Delta S_{T=const.}$) lub adiabatyczną zmianę temperatury ($\Delta T_{ad.}$). Wielkość zmian ΔS w funkcji stymulującego je czynnika np. zewnętrznego obciążenia ($\Delta\sigma$) powodującego odwracalne odkształcenie ($\Delta\varepsilon$), EEK, można wyrazić równaniem:

$$dS = -\int_0^{\sigma} \left(\frac{\delta\varepsilon}{\delta T}\right)_{\sigma} d\sigma,$$

gdzie człon $\left(\frac{\delta\varepsilon}{\delta T}\right)$ wynika ze specyfiki danego materiału i może różnić się np. w zależności od składu chemicznego stopu. Poprzez analogię do powyższego w przypadku efektu magnetokalorycznego, gdzie czynnikiem stymulującymi zmiany entropii jest pole magnetyczne ($\mu_0 \cdot H$) nie zaś σ jak w przypadku EEK, natomiast odpowiedzią materiału w miejsce ε jest zmiana namagnesowania (M) powyższy wzór wyraża więc się jak poniżej:

$$dS = -\int_0^H \left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H dH.$$

Z kolei na podstawie termodynamiki klasycznej:

$$dS = \frac{dQ}{dT},$$

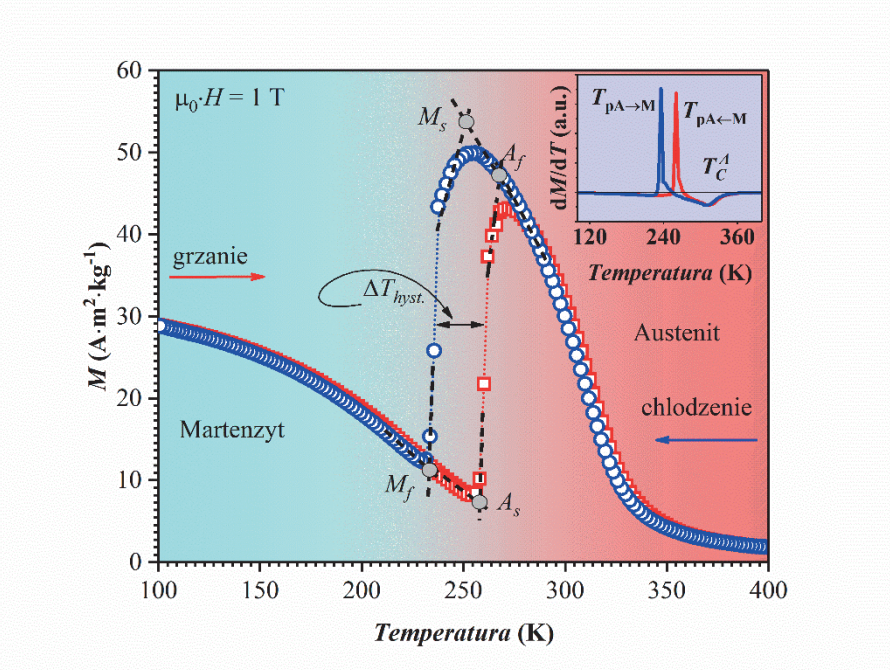
z czego wynika, że wraz ze wzrostem zmian wielkości Δ*S* wzrasta wielkość ciepła (Q) wymienionego przez układ z otoczeniem a tym samym w warunkach adiabatycznych wzrasta $\Delta T_{ad.}$, co stanowi podstawowy cel pracy naukowców i inżynierów kształtujących właściwości materiałów magnetokalorycznych.

W przypadku stopów Heuslera zmiana Δ*S* uwarunkowana jest występowaniem odwracalnej przemiany martenzytycznej pomiędzy fazą macierzystą o wyższej symetrii typu $L2_1$ (grupa przestrzenna: $Fm\bar{3}m$) a niżej-symetryczną fazą martenzytyczną o złożonej mikrostrukturze (Rys. 1). Przemiana ta ma charakter bez-dyfuzyjny i termosprężysty, co gwarantuje jej odwracalność. Jak schematycznie pokazano na Rys. 1 przemiana martenzytyczna dla przykładowego stopu o składzie $Ni_{49.6\pm1}Mn_{37.3\pm0.7}Cr_{0.7\pm0.3}Sn_{12.4\pm0.5}$ jest poprzedzona przemianą magnetyczną. W tym wypadku w toku chłodzenia od temperatury 400 K w pierwszej kolejności austenit porządkuje się ferromagnetycznie ($T_C^A = 308\ K$), a następnie w okolicach temperatury 252 K (M_s) ulega przemianie do słabo magnetycznej fazy martenzytycznej, w temperaturze 239 K stopień zaawansowania transformacji wynosi około 50%. Faza niskotemperaturowa z kolei porządkuje się magnetycznie około temperatury 225 K, często jednak cechuje się złożoną i kompleksową naturą odziaływań wymiennych. W toku grzania sekwencja przemian zostaje odwrócona. Cztery charakterystyczne temperatury początku i końca przemiany bezpośredniej austenit→martenzyt tj. M_s i M_f oraz przemiany odwrotnej martenzyt→austenit tj. A_s i A_f zostały schematycznie zaznaczone na Rys. 1. Wkładka do Rys. 1 w prawym, górnym rogu przedstawia wykresy pierwszej pochodnej d*M*/d*T* w funkcji temperatury wyznaczonej na podstawie krzywych M(*T*) zarejestrowanych w polu magnetycznym o natężeniu 1 T w cyklu grzania i chłodzenia z krokiem 10 K/min [3]. Z krzywych d*M*/d*T* vs. *T* można odczytać temperatury piku przemiany bezpośredniej i odwrotnej, a także temperaturę T_C^A. Z uwagi na fakt, iż przemiana martenzytyczna jest przemianą pierwszego rodzaju cechuje ją występowanie pętli histerezy, schematycznie zaznaczonej na Rys. 1; $\Delta T_{hyst.} = A_f - M_s$. Występowanie pętli histerezy wpływa ujemnie na wytrzymałość zmęczeniową materiału, a tym samym ogranicza liczbę dostępnych dlań cykli pracy. Na podstawie ogólnej teorii przemiany martenzytycznej lokalna zmiana energii swobodnej wyraża się równaniem:

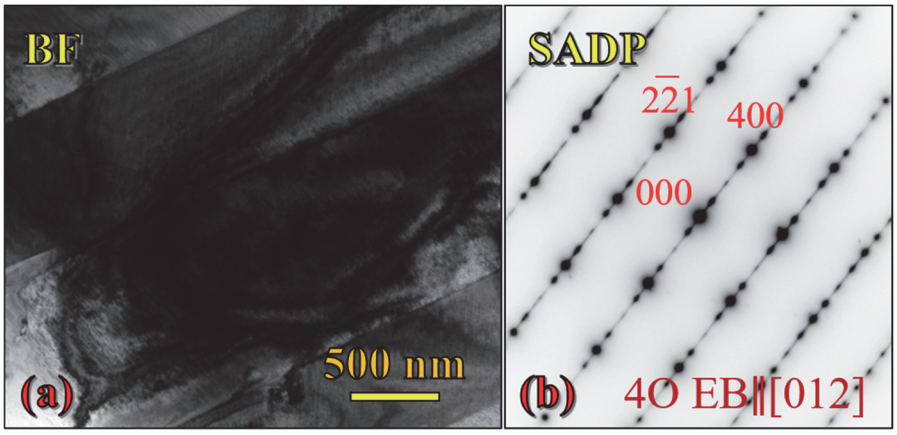
$$\Delta\psi_{chem.}^{aust.\rightarrow mart.} + \Delta\psi_{elast.}^{aust.\rightarrow mart} + E_{irr.} = 0,$$

gdzie $\Delta\psi_{chem,}^{aust.\rightarrow mart.}$ oznacza różnicę energii chemicznej pomiędzy austenitem i martenzytem stanowiącą siłę pędną przemiany, zaś $\Delta\psi_{elast.}^{aust.\rightarrow mart.}$ wiąże się z zakumulowaną mikrostrukturalnie energią sprężystą, podczas gdy $E_{irr.}$ oznacza rozproszoną nieodwracalnie energię wskutek tarcia sieci krystalicznej odpowiadającą pętli histerezy. Z przedstawionego wzoru jasno wynika, że gdyby nie drugi i trzeci człon równania przemiana martenzytyczna była by idealną przemianą pierwszego rodzaju z temperaturą równowagi $T_0 = A_f + M_s/2$. Z praktycznego punktu widzenia dąży się więc do minimalizacji $\Delta T_{hyst.}$, dzięki czemu żywotność materiału może ulec znaczącemu wydłużeniu. Drugi człon powyższego równania, pochodzący od energii sprężystej, wskazuje na istotny wkład mikrostruktury do ogólnego bilansu energetycznego. Udział mikrostruktury w ogólnym bilansie energii związany jest z akomodacją

naprężeń sieci krystalicznej, które towarzyszą procesowi zarodkowania i wzrostu fazy martenzytycznej. Typowo odzwierciedla się to złożoną mikrostrukturą martenzytyczną, zorganizowaną na kilku poziomach obejmujących min. kolonie makropłytek martenzytycznych, mikropłytki występujące w obrębie makropłytek, granice sprzężone, granice modulacji itp. [4]. Przykładowa mikrostruktura martenzytyczna w stanie samozaakomodowanym zobrazowana w trybie jasnego pola (BF) przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawiona jest na Rys. 2a wraz z odpowiadającą jej dyfrakcją elektronową (SADP) – Rys. 2b. Mikrostruktura na Rys. 2a ma charakterystyczny dla fazy martenzytycznej płytkowy charakter. Dyfrakcja elektronowa potwierdza, że jest to martenzyt o strukturze modulowanej typu 4O.



***Rys. 1**. Namagnesowanie (M) w funkcji zmian temperatury mierzone w polu magnetycznym o natężeniu $\mu_0 \cdot H$ = 1 T dla przykładowego czteroskładnikowego stopu Heuslera o składzie: $Ni_{49.6\pm1}Mn_{37.3\pm0.7}Cr_{0.7\pm0.3}Sn_{12.4\pm0.5}$.*

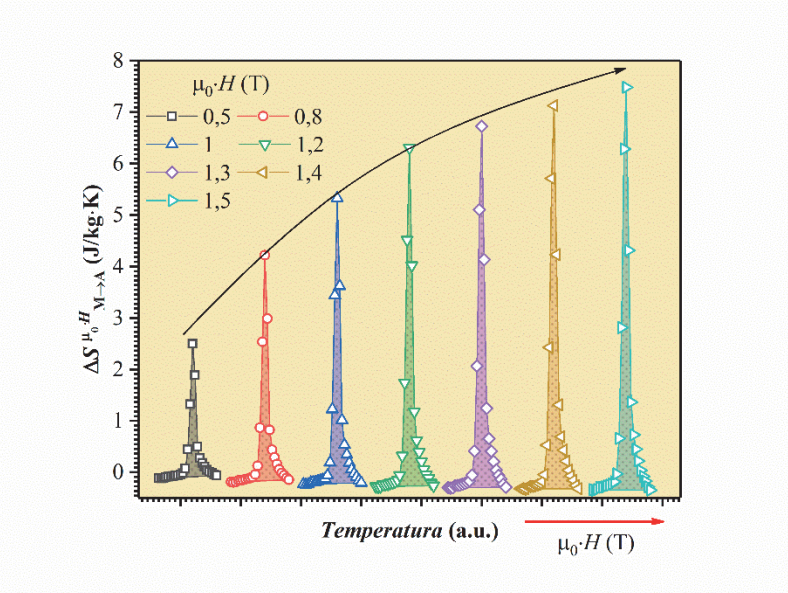


***Rys. 2.** Obraz płytek martenzytu w jasnym polu wykonany przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego (a) oraz odpowiadająca mu dyfrakcja elektronowa w osi pasa [012] (b) wykonana dla stopu $Ni_{49}Co_1Mn_{37.5}Sn_{6.5}In_6$ po procesie kierunkowej krystalizacji.*

Znacząca różnica namagnesowania pomiędzy austenitem i martenzytem (ΔM) tj. w zakresie temperatur M_s i A_f jest podstawą zjawiska indukowanej polem magnetycznym odwrotnej przemiany martenzytycznej. Na podstawie równania Clausiusa-Clapeyrona:

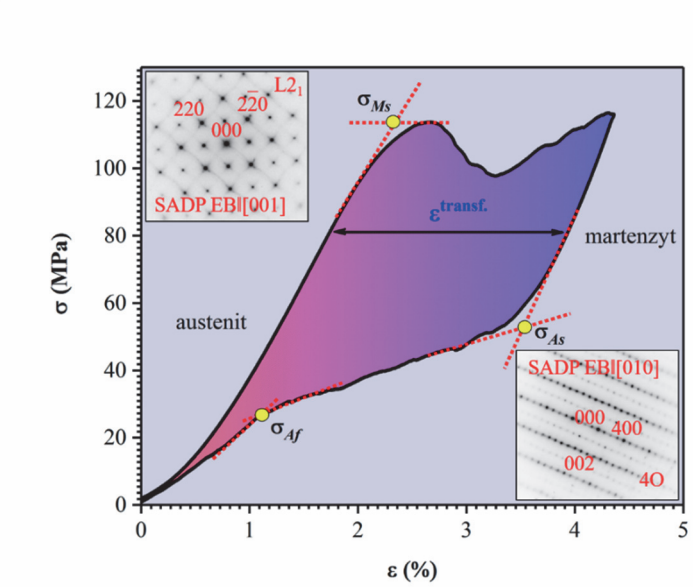
$$\Delta T^{mart.\rightarrow aust.} = -\mu_0 \cdot \left(\frac{\Delta M(T)^{mart.\rightarrow aust.}}{\Delta S(T)^{mart.\rightarrow aust.}}\right) H,$$

gdzie $\Delta M(T)$ oraz $\Delta S(T)$ oznaczają różnicę namagnesowania oraz różnicę entropii pomiędzy austenitem i martenzytem w zakresie przemiany, podczas gdy H oznacza natężenie pola magnetycznego, można określić wielkość zmian temperatury przemiany martenzytycznej ($\Delta T^{aust.\leftrightarrow mart.}$) wskutek działania pola magnetycznego o określonym natężeniu $\mu_0 \cdot H$. Pole magnetyczne stabilizuje fazę ferromagnetyczną o większym namagnesowaniu nasycenia I_s. Z równania widocznym jest, iż wzrost $\Delta M^{aust.\leftrightarrow mart.}$ powoduje znaczące przesunięcie się temperatury M_s w kierunku niższych wartości przy założeniu, że w przemianie uczestniczą ferromagnetyczny austenit i słabo magnetyczny/paramagnetyczny martenzyt. Równanie powyższe pozwala też określić dla jakich warunków wystąpić może indukowana polem magnetycznym odwrotna przemiana martenzytyczna, tj. wtedy kiedy $A_f^{\mu_0 \cdot H} << M_s$. Wzrost $\Delta M^{aust.\leftrightarrow mart.}$ w obrębie przemiany martenzytycznej skutkuje też znaczącymi wartościami zmian entropii wynikającymi z ciepła utajonego tej przemiany. Schematycznie wielkość zmian entropii towarzyszącej odwrotnej przemianie martenzytycznej wywołanej zadanym polem magnetycznym o zmiennym i wzrastającym natężeniu $\mu_0 \cdot H$ dla stopu o składzie $Ni_{49.6\pm1}Mn_{37.3\pm0.7}Cr_{0.7\pm0.3}Sn_{12.4\pm0.5}$ przedstawiono na Rys. 3. Wszystkie piki występują w tym samym zakresie temperatur M_f i A_s, na Rys. 3. Dla lepszej ilustracji poszczególne piki zostały jednak przesunięte w fazie o 60 K. Należy zauważyć, że obserwowane na Rys. 3 piki wykazują $\Delta S>0$, co wskazuje, że obserwowany efekt to tzw. odwrotny efekt magnetokaloryczny ($\Delta T_{ad.}<0$), stanowiący efekt komplementarny dla bezpośredniego efektu magnetokalorycznego ($\Delta S <0$, $\Delta T_{ad.}>0$) występującego w tego typu stopach około temperatury T_C^A.



Rys. 3. Wielkość zmian entropii odwrotnej przemiany martenzytycznej ($\Delta S_{mart.\rightarrow aust.}^{\mu_0 \cdot H}$) wywołanej polem magnetycznym o zmiennym natężeniu dla przykładowego stopu Heuslera o składzie $Ni_{49.6\pm1}Mn_{37.3\pm0.7}Cr_{0.7\pm0.3}Sn_{12.4\pm0.5}$.

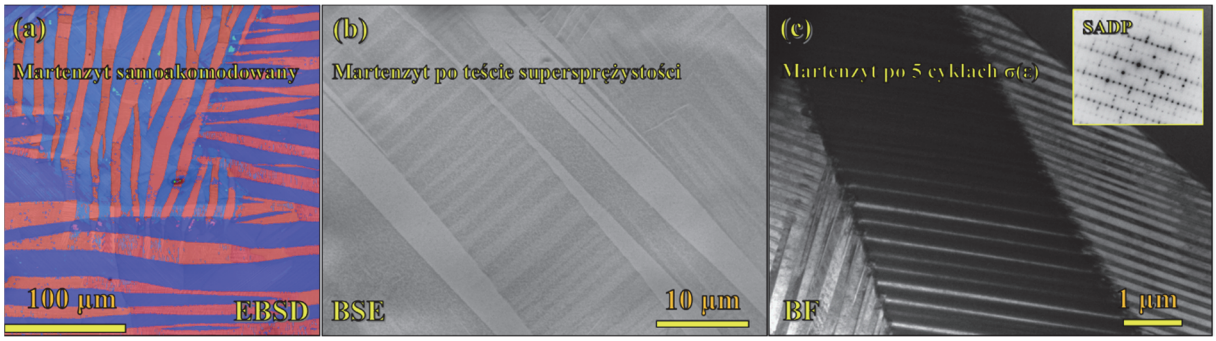
Dzięki swej termosprężystej naturze przemiana martenzytyczna w stopach Heuslera podatna jest na działanie zewnętrznego pola mechanicznego. Przyłożenie zewnętrznego obciążenia poniżej progu odkształcenia plastycznego tj. w zakresie sprężystym i w temperaturze powyżej $>A_f$ powoduje indukowaną mechanicznie przemianę austenit→martenzyt, która jest w pełni odwracalna po odjęciu obciążenia mechanicznego. Efekt ten nazywany jest efektem super-sprężystym. Współwystępujący wraz z nim EEK może osiągać wartości ΔT_{ad} rzędu kilkudziesięciu stopni K, z uwagi na skojarzoną z nim przemianę martenzytyczną a tym samym znaczące ΔS. Schematycznie efekt super-sprężysty zaprezentowano na Rys. 4. Rycina przedstawia efekt super-sprężysty w monokrysztale o nominalnym składzie $Ni_{50}Mn_{37.5}Sn_{12.5}$ i orientacji [001]. Z rysunku widocznym jest, iż w początkowym zakresie do naprężenia σ_{Ms} austenit ulega odkształceniu sprężystemu. Następnie przy obciążeniu zewnętrznym 114 MPa austenit zaczyna transformować do martenzytu, σ_{Ms} na wykresie znamionuje początek przemiany martenzytycznej. Powyżej σ_{Ms} martenzyt ulega procesowi odbliźniaczenia stąd obserwowany na wykresie spadek σ. Próbę przerwano znacznie poniżej progu elastycznego odkształcenia martenzytu. Zarejestrowane odkształcenie wynosiło 2.2%. Po zdjęciu obciążenia monokryształ wrócił do stanu wyjściowego, tj. do austenitu, potwierdzając odwracalność zaobserwowanego odkształcenia. We wkładkach do Rys. 4 zamieszczono dyfrakcje elektronowe typowe dla fazy austenitycznej o strukturze $L2_1$ oraz martenzytycznej o strukturze 4O obecnej w temperaturze pokojowej w badanej próbce monokryształu. Izotermiczną próbę $\sigma(\varepsilon)$ prowadzono w temperaturze 353 K.



Rys. 4. *Wykres naprężenie (σ) odkształcenie (ε) dla monokryształu stopu o nominalnym składzie $Ni_{50}Mn_{37.5}Sn_{12.5}$ i orientacji [001].*

W czasie próby super-sprężystości mikrostruktura martenzytyczna ulega procesowi treningu prowadzącego efektywnie do zmniejszenia stopnia jej złożoności. Na Rys. 5 a przedstawiono samozaakomodowaną mikrostrukturę monokryształu $Ni_{50}Mn_{37.5}Sn_{12.5}$ uzyskaną w wyniku chłodzenia monokryształu. Rys. 5 b oraz c przedstawiają z kolei obrazy mikrostruktury po próbie ściskania w jednoosiowym stanie naprężenia. Widocznym z mikrofotografii jest znaczące uproszczenie mikrostruktury. Granice płytek posiadają ostrzejszy i bardziej prostoliniowy kształt. Widoczne w obszarze płytek są również granice modulacji,

których gęstość jest znacznie większa aniżeli w próbce wyjściowej. Tego typu modyfikacje mikrostruktury wprowadzają dodatkowy stopień swobody związany z akomodacją naprężeń sprężystych i tworzeniem się frontu fazowego martenzyt-austenit.

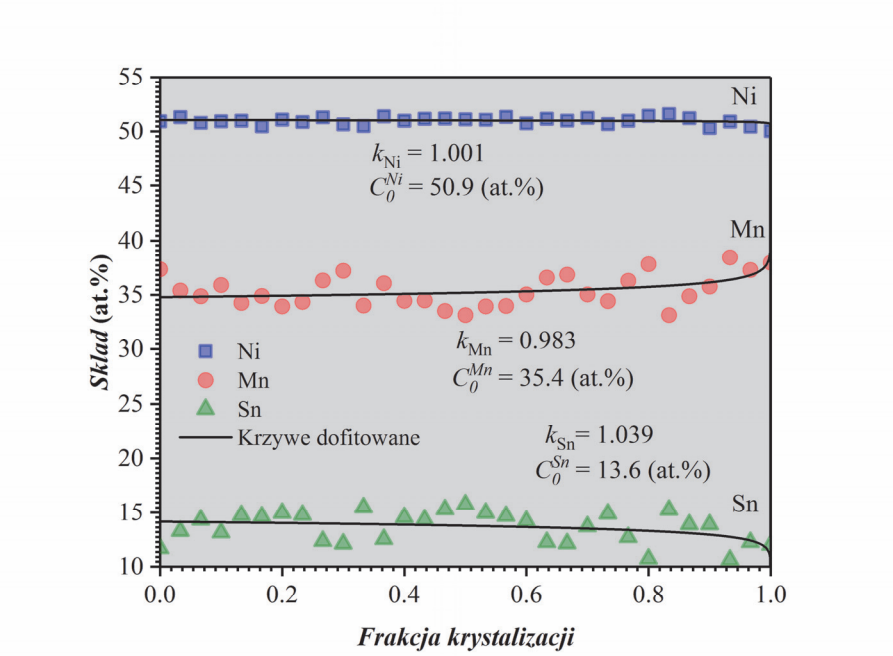


Rys. 5. *Mikrofotografia wykonana w trybie dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD z powierzchni monokryształu $Ni_{50}Mn_{37.5}Sn_{12.5}$ w stanie samozaakomodowanym mikrostruktury (a); obraz w trybie elektronów wstecznie rozproszonych po próbie ściskania (b); obraz w jasnym polu (BF) oraz odpowiadająca mu dyfrakcja (SADP) z monokryształu stopu poddanego pięciokrotnej próbie ściskania (c).*

Zarówno temperatura przemiany martenzytycznej i magnetycznej jak również i mikrostruktura stopów Ni-Mn są silnie uzależnione od składu chemicznego, w tym jednorodności stopu po procesie krystalizacji, której często towarzyszy zjawisko segregacji chemicznej. Znacząca segregacja wymusza dobór odpowiednich warunków obróbki cieplnej. Z tego względu istotną jest znajomość przebiegu procesu krystalizacji dla stopów o wybranym składzie, ze szczególnym uwzględnieniem analizy zasięgu i stopnia segregacji chemicznej. Na ostatnim rysunku przedstawiono skalę segregacji chemicznej towarzyszącej procesowi kierunkowej krystalizacji stopu trójskładnikowego o nominalnym składzie $Ni_{48}Mn_{39.5}Sn_{12.5}$. Analizę wykonano przy pomocy spektrometrii promieniowania-X (EDX). Próbki składu pobrano wzdłuż osi wlewka, w kierunku postępu procesu krystalizacji. Zróżnicowanie składu chemicznego przedstawione jest w funkcji skrystalizowanej frakcji. Na podstawie rysunku można zaobserwować, iż skład chemiczny Ni nie zmienia się znacząco wzdłuż osi wlewka. Inaczej jest w przypadku Mn i Sn. Stężenie Mn wzrasta im bliżej końca wlewka, natomiast równolegle stężenie Sn maleje. Na podstawie równania Scheila:

$$C_i = k \cdot C_0(1 - f_s)^{(k-1)},$$

gdzie C_i oznacza stężenie *i*-tego składnika wzdłuż osi wlewka, C_0 oznacza średnie stężenie składnika w stopie, f_s oznacza frakcję skrystalizowaną, natomiast k oznacza współczynnik rozdziału danego składnika pomiędzy ciecz i ciało stałe, możne wyznaczyć k oraz C_0 poprzez dopasowanie równania do krzywych profilu rozkładu stężenia składników na Rys. 6. Określone na podstawie dopasowania współczynniki rozdziału dla poszczególnych składników wynoszą odpowiednio: k_{Ni} = 1.001; k_{Mn}=0,983; k_{Sn}=1.039, natomiast C_0 wynosi: C_0^{Ni}=50,9; C_0^{Mn}=35,4; C_0^{Sn}=13,6. Na tej podstawie można stwierdzić, że skala segregacji składu nie jest znacząca i w warunkach obróbki cieplnej, polegającej na wytrzymaniu stopu w temperaturze 1220 K w czasie 72 h, uzyskuje się dostatecznie ujednorodnienie składu chemicznego.



Rys. 6. *Profil rozkładu składu chemicznego dla poszczególnych pierwiastków w trójskładnikowym stopie Ni-Mn-Sn po procesie kierunkowej krystalizacji wyznaczony za pomocą techniki EDS wzdłuż osi wlewka. Czarne krzywe wynikają z dopasowania równania Scheila do profilu wyznaczonych eksperymentalnie krzywych.*

W podsumowaniu można stwierdzić, że magnetyczne stopy na osnowie Ni-Mn stanowią fascynującą pod względem naukowym ale i zarazem funkcjonalnym grupę materiałów inteligentnych z potencjałem wykorzystania w wielu dziedzinach gospodarki, w tym w szczególności w rozwijanej intensywnie nowej technologii chłodzenia. Swoje unikalne właściwości stopy te zawdzięczają sprzężeniu przemiany martenzytycznej ze zmianą właściwości magnetycznych oraz sprzężeniu magneto-sprężystemu, dzięki czemu reagują na bodźce zewnętrzne objawiające się zmianą temperatury, natężenia pola magnetycznego i pola sił mechanicznych. Właściwości stopów można szeroko kształtować poprzez modyfikację składu chemicznego, rafinację mikrostruktury w drodze treningu mechanicznego, dobór odpowiednich warunków obróbki cieplnej czy techniki wytwarzania. Szczególnym zainteresowaniem w ostatnim czasie cieszą się stopy Heuslera wykazujące znaczący efekt magnetokaloryczny i elastokaloryczny. Prace badawcze zmierzają w kierunku maksymalizacji $\Delta T_{ad.}$ przy równoczesnej poprawie właściwości mechanicznych, w szczególności wytrzymałości zmęczeniowej. W tym też kierunku prowadzone są aktualnie wysiłki badawcze w ramach tematu zadania statutowego Z-10 w IMIM PAN.

Podziękowania

P. Czaja dziękuje Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe w ramach projektu nr 2012/07/N/ST8/03918.

LITERATURA

[1] A. Chauhan, S. Patel, R. Vaish, Ch. R. Bowen, *A review and analysis of the elasto-caloric effect for solid-state refrigeration devices: Challenges and opportunities, MRS Energy & Sustainability: A Review Journal* 2 (2015) 1-18.

[2] W. Goetzler, R. Zogg, J. Young, C. Johnson, *Energy Savings Potential and RDD Opportunities for Non-Vapor-Compression HVAC Technologies,* prepared for U.S. Department of Energy, Navigant Consulting Inc, 2014.

[3] P. Czaja, M. J. Szczerba, R. Chulist, M. Bałanda, J. Przewoźnik, Y. I. Chumlyakov, N. Schell, Cz. Kapusta, W. Maziarz, *Martensitic transition, structure and magnetic anisotropy of martensite in Ni-Mn-Sn single crystal,* Acta Materialia 118 (2016) 213-220.

[4] P. Czaja, R. Chulist, M. Szlezynger, W. Skuza, Y. I. Chumlyakov, M. J. Szczerba, *Self-accommodated and pre-strained martensitic microstructure in single crystalline, metamagnetic Ni-Mn-Sn Heusler alloy,* Journal of Materials Science 52 (2017) 5600-5610.

[5] [5] P. Czaja, R. Chulist, M. J. Szczerba, J. Przewoźnik, E. Olejnik, A. Chrobak, W. Maziarz, E. Cesari, *Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in highly textured Ni-Mn-Sn alloy,* Journal of Applied Physics 119 (2016) 165102-1-6.

RÓWNOWAGI FAZOWE I MIKROSTRUKTURA W WIELOFAZOWYCH STOPACH Z UKŁADU Ni-Sn-V, WYTWORZONYCH METODAMI LEWITACJI CCLM I SZYBKIEJ KRYSTALIZACJI MELT SUCTION CASTING

Tomasz Czeppe, Anna Sypień, Lidia Lityńska –Dobrzyńska, Anna Wierzbicka-Miernik, Grzegorz Garzeł, Anna Góral, Marek Kopyto.

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra KrupkowskiegoPolskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Struktura i właściwości stopów wielofazowych, zwłaszcza tych, w których istnieją fazy międzymetaliczne o strukturze uporządkowanej, wysokotopliwe i o specyficznych własnościach mechanicznych, pozostają jednym z ważnych kierunków badań w inżynierii materiałów metalicznych. Badania nad nimi obejmują mikrostrukturę wytworzoną „in situ" poprzez procesy termiczno-mechaniczne, często bardzo specyficzną, jak też właściwości mechaniczne i zużyciowe oraz stabilność termiczną struktury. Znaczącą dziedziną badań jest modelowanie termodynamiczne układów równowag fazowych, szczególnie pomocne w uzyskiwaniu planowanej mikrostruktury wielofazowej w przypadku stopów wieloskładnikowych. Układy równowagi pozostają podstawą badań pomimo wyraźnego zainteresowania strukturami i fazami o charakterze metastabilnym, a często skrajnie metastabilnym, jak w przypadku szkieł metalicznych. Stwarza to szereg problemów badawczych dotyczących odniesienia do układów równowagi faz, często irracjonalnego składu fazowego, zakresu czasowego i temperaturowego stabilności termicznej mikrostruktury, a co za tym idzie właściwości mechanicznych.

Biorąc pod uwagę najczęściej badane stopy można wyróżnić kilka głównych kierunków badawczych w tym zakresie. Jednym z nich jest technologia otrzymywania stopów TiAl zawierających fazy β+γ, wykorzystywanych na turbiny niskociśnieniowe, w tym obróbka termiczno - mechaniczna prowadząca do mikrostruktury wielofazowej i odpornej na pełzanie, ale podatnej na przeróbkę plastyczną. Drugim obszarem zainteresowań są fazy międzymetaliczne o bardzo wysokiej stabilności termicznej. Moją one zastosowanie jako potencjalne wykładziny urządzeń wykorzystywanych w wysokich temperaturach. Są to np. fazy z układu Mo-Si, o bardzo wysokich temperaturach topnienia, ale o złych właściwościach mechanicznych. Kolejnym kierunkiem są poszukiwania nowych dodatków poprawiających właściwości relatywnie lekkich superstopów niklu, wywodzących się z fazy Ni_3Al. Tworzy się w ten sposób nowe generacje stopów na turbiny wysokotemperaturowe i wysokociśnieniowe. Dalej, prowadzone są badania nad fazami supertwardymi, przeznaczonymi na narzędzia skrawające. Są to fazy o bardzo wysokich temperaturach topnienia i wysokiej twardości, często wcześniej nieznane. W zakresie faz o temperaturach relatywnie niskich kontynuowane są badania nad nowymi generacjami lutów bezołowiowych, ponieważ wytworzenie faz międzymetalicznych w spoinie może rozszerzyć zakres stabilności termicznej.

Zachodzące w trakcie chłodzenia stopu przemiany fazowe określają skład fazowy i mikrostrukturę w temperaturze eksploatacji i determinują właściwości mechaniczne, np. odporność na pełzanie, odkształcalność i kruchość oraz właściwości zużyciowe. Czasem okazuje się, że wytworzony skład fazowy i makrostruktura nie odpowiadają ściśle oczekiwaniom wynikającym z analizy diagramów równowagi faz na skutek zawartości faz

metastabilnych strukturalnie, ilościowo lub morfologicznie, nawet po długotrwałym wyżarzeniu. Pokazały to już prace dotyczące układu Ni_3Al - Ni_3V [1,2,3]. Z tego względu w Pracowni Fizykochemii Materiałów Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN prowadzone są badania nad wzajemnymi relacjami pomiędzy kontrolowanymi termicznie przemianami fazowymi, ewolucją mikrostruktury, układami równowagi faz oraz procesem krystalizacji stopów o tej samej formule A_3B, ale o innej strukturze krystalograficznej, połączonych na diagramie fazowym wspólnym polem równowagi. Dotychczas zbadano układy Ni_3Al - Ni_3V, $Ni_3Al(Ti)$-$Ni_3V(Ti)$ oraz $Ni_3Al(Zr)$-$Ni_3V(Zr)$. Niniejsze opracowanie poświęcone jest układowi Ni-Sn-V przy zawartości Ni 75% at. i większej. Badano stopy w stanie odlewniczym, t.j. bezpośrednio po krystalizacji i relatywnie szybkim chłodzeniu, po długotrwałym wyżarzeniu w celu osiągniecia stanu równowagi i otrzymane przy zastosowaniu szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej. Przedstawiono wyniki badań składu fazowego i mikrostruktury otrzymanych w próbkach mających rożną historię termiczną i wyciągnięto wnioski dotyczące mechanizmu krystalizacji i równowag fazowych. Stopy z badanego układu, z zakresu zawartości 75% at. Ni i wyższej są mało znane. W przeciwieństwie do wielu innych układów posiadających temperaturowe przekroje przez diagram równowag fazowych, nie ma takich przekrojów dla układu Ni_3V-Ni_3Sn, w związku z tym nie wiadomo, czy w niskich temperaturach należy oczekiwać np. rozpadu eutektoidalnego. Znany jest natomiast przekrój izotermiczny, dla temperatury 800^{o}C [4].W literaturze naukowej z zakresu inżynierii materiałowej, wydanej po roku 1989, prace dotyczące badanych stopów nie są autorom znane, a nawet zakres istnienia i ewolucja struktury fazy Ni_3Sn pozostają przedmiotem dyskusji [5,6].

Badania przeprowadzono przy użyciu metod elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM), rentgenowskiej analizy składu fazowego i różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. Dla identyfikacji faz o wysokiej dyspersji zastosowano transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM).

PRZEMIANY FAZOWE W UKŁADACH PODWÓJNYCH I UKŁADZIE POTRÓJNYM Ni-Sn-V

Metastabilny skład fazowy musi być odnoszony do układu równowagi faz. Podstawowe informacje dotyczące podwójnych układów równowagi Ni-Sn i Ni-V (Rys.1, 2) oraz jedynego znanego autorom przekroju izotermicznego przez potrójny układ równowagi Ni-V-Sn [4] przedstawiono poniżej (Rys.1, 2).

Układ Ni-Sn

W układzie Ni-Sn [5,6], (Rys.1a) faza o składzie nominalnym Ni_3Sn przyjmuje dwie formy strukturalne: wysoko- i niskotemperaturową (oznaczone HT i LT na Rys.1a). Według Schmettera i in. [5], wysokotemperaturowa faza Ni_3Sn_{HT} ma strukturę regularną, o uporządkowaniu $D0_3$ (cF16, Fm^-3m), faza niskotemperaturowa Ni_3Sn_{LT} strukturę heksagonalną (a = 0,52966~0,52896 nm, c = 0,42480~0,42437 nm) o uporządkowaniu $D0_{19}$ (hP8, $P6_3/mmc$). Zakres stabilności struktury Ni_3Sn_{HT} obejmuje przedział temperatur 850 – 1174^{o}C, struktura Ni_3Sn_{LT} tworzy się poniżej temperatury 920,5^{o}C [5]. Przemiana pomiędzy obu strukturami polimorficznymi jest przemianą pierwszego rodzaju, która zachodzi poprzez dwie różne reakcje perytektoidalną i eutektoidalną [5]. Reakcja perytektoidalna $(Ni)+Ni_3Sn_{HT}\leftrightarrow Ni_3Sn_{LT}$ zachodzi w temperaturze 948^{o}C, reakcja eutektoidalna $Ni_3Sn_{HT}\leftrightarrow Ni_3Sn_{LT}+Ni_3Sn_2$, w temperaturze 911^{o}C [5]. W wyniku reakcji stopy o zawartości Sn bliskiej granicznej rozpuszczalności Sn w Ni dla fazy Ni_3Sn_{LT}, przy szybkim chłodzeniu z fazy

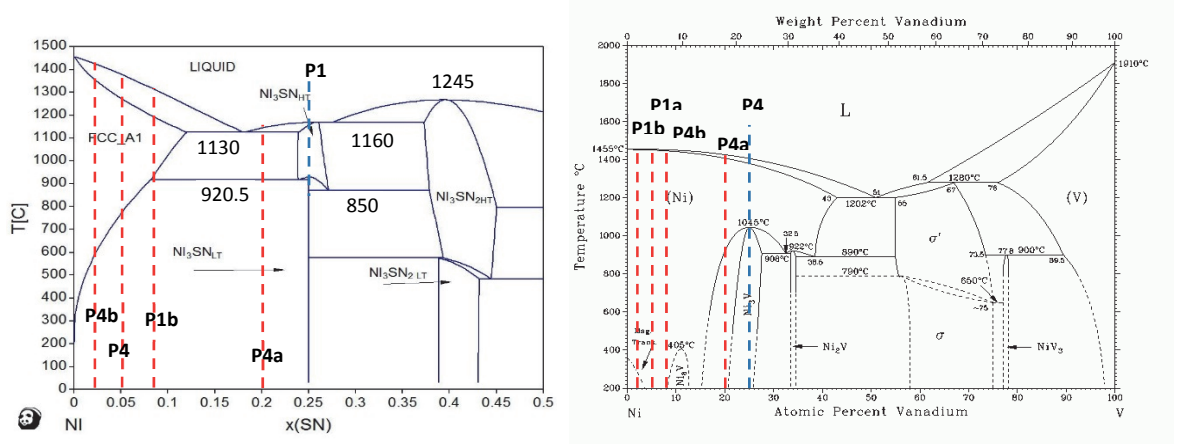
ciekłej mogą, w temperaturach niskich, zawierać metastabilne wydzielenia roztworu Ni(Sn). Odchylenie składu stopu w kierunku większej zawartości niklu prowadzi do wytworzenia, obok dendrytycznej lub ziarnistej struktury fazy Ni_3Sn, eutektyki regularnej, nieregularnej lub mieszanej, zależnie od wartości przechłodzenia [6].

Układ Ni-V

Z układu równowagi faz w systemie Ni-V [7] (Rys.1b) widać, że skład zawierający 75% at. Ni, w temperaturach niskich, zbliża się do granicznej rozpuszczalności wanadu w fazie Ni_3V. Zwiększa to możliwość wydzielania się fazy Ni_2V. W temperaturach wysokich z kolei, faza Ni_3V pozostaje trwała do temperatury 1045°C, w której ulega przemianie w roztwór niklu. Temperatura likwidus tego roztworu przy tym składzie wynosi około 1440°C. Natomiast faza Ni_3V ma strukturę I4/mmm (139) z parametrami a = 0,354 i c = 0,722 nm. Faza Ni_2V ma strukturę Immm (71), o parametrach sieci a = 0,2559, b = 0,7641 i c = 0,3549 nm [4].

Izotermiczny przekrój przez układ Ni-Sn-V w temperaturze 800°C

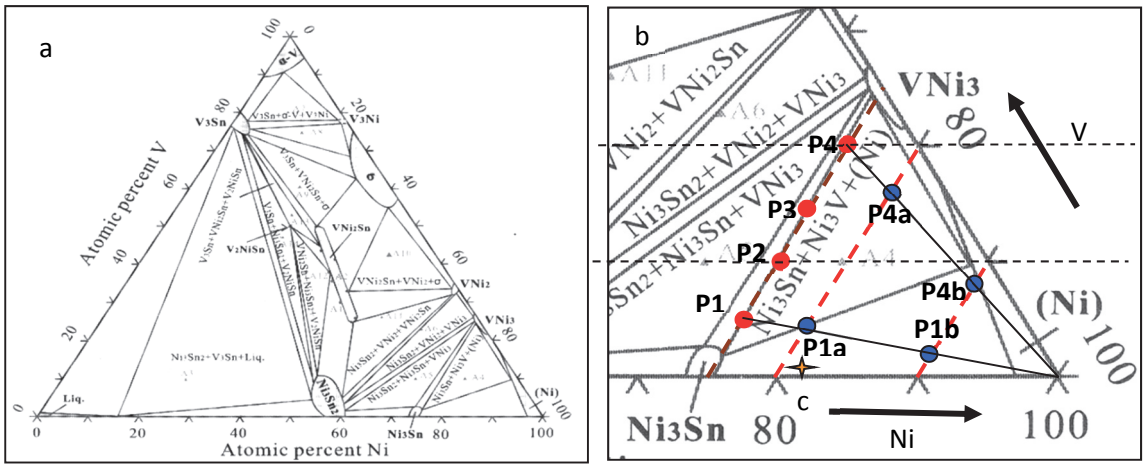
Na Rys. 2 przedstawiono izotermiczny przekrój przez diagram równowagi faz dla układu Ni-Sn-V w temperaturze 800°C wg. [4]. Na podstawie diagramu, dla stopów zawierających 75%at. Ni i zmienną zawartość Sn i V, należy oczekiwać mieszaniny faz (Ni_3Sn + Ni_3V). Zwiększenie szybkości chłodzenia, nawet przy dokładnej zawartości 75%at. niklu, może prowadzić do powstania składu trójfazowego lub nawet czterofazowego, z udziałem metastabilnych faz: roztworu Ni i fazy Ni_3Sn_2. Jest to efekt wynikający z kształtu pola fazy Ni_3V, zwężającego się wraz ze wzrostem zawartości V i z obniżeniem temperatury oraz temperatury krystalizacji fazy Ni_3Sn_2, wyższej niż fazy Ni_3Sn. Zwiększenie zawartości niklu ponad 75%at. Prowadzi do zwiększenia zawartości równowagowego roztworu Ni(Sn,V) obok odpowiedniego udziału faz Ni_3Sn i Ni_3V. W publikacji [4] autorzy podkreślili trudności w doprowadzeniu stopów z układu Ni-V-Sn do stanu równowagi w temperaturze 800°C. Stwierdzili także, że w zakresie wysokich zawartości Ni fazy potrójne nie występują [4].



Rys. 1. *Podwójne diagramy równowag fazowych dla układów a)Ni-Sn [1] i b) Ni-V [7]. Zaznaczono składy stopów serii P1i P4 rzutowane na oś Ni-Sn i Ni-V odpowiednio.*

METODY WYTWORZENIE STOPÓW I ICH SKŁAD NOMINALNY

Do wytworzenia stopów macierzystych zastosowano metodę lewitacji CCLM [8], z koncentratorem miedzianym o średnicy 44 mm. Metoda ta, pomimo braku rzeczywistej lewitacji zapewnia wysoką czystość, brak parowania składników i intensywne ich mieszanie. Stwierdzono, że zastosowanie masywnego koncentratora chłodzonego wodą zapewnia relatywnie szybkie chłodzenie, które może prowadzić do zachowania metastabilnego składu fazowego. Wytwarzano w ten sposób stopy o masie 9 g i kształcie nieregularnej kropli. Dla uzyskania równowagowego składu fazowego były one wyżarzane w temperaturze 900°C 40 dni w przypadku stopów z przekroju Ni_3Sn-Ni_3V, a 7 i 60 dni w przypadku stopów o wysokiej zawartości Ni, w ampułach kwarcowych, w atmosferze argonu wysokiej czystości i chłodzone wolno do temperatury pokojowej. Dla porównania, wykonano także próbki szybko chłodzone metodą „melt suction" poprzez ponowne przetopienie w piecu łukowym, w atmosferze czystego argonu i zassanie do wlewnicy miedzianej, o przekroju kołowym i średnicy 3 mm. W ten sposób uzyskano serie próbek o tym samym składzie, ale różniących się szybkością chłodzenia w trakcie krystalizacji.



Rys.2. *(a) Trójkąt równowagi faz dla układu Ni-Sn-V w temperaturze 800°C wg. [4] i (b) fragment dotyczący składu badanych stopów.*

Do badań wytworzono cztery stopy z przekroju Ni_3Sn-Ni_3V w układzie równowagi Ni-Sn-V (Rys.1, 2), oznaczone symbolami P1- P4, które można opisać formułą $Ni_{75}Sn_{25-x}V_x$ (Tab.1). W tej serii zawartość Sn była stopniowo zastępowana przez V, ze wzrostem 5% at., przy zachowaniu stałej, 75 %at. zawartości Ni. Druga seria stopów, dotyczyła składów o wzrastającej zawartości Ni od 75 do 100%at.. Składy stopów wybrano wg. linii łączących składy P1 i z P4 o najniższych i najwyższych zawartościach Sn i V z metalicznym Ni na trójkącie składów (Rys. 1, 2) (Tab.1). Stopy te oznaczono jako P1a, P1b, P4a i P4b. W przypadku tej serii stopów badano stopy poddane procedurze wyżarzania przez 7 i 60 dni.

Weryfikacja składu stopów metoda EDS, w technice okna, wykazała bardzo dobra zgodność uzyskanych średnich składów z nominalnymi. Była ona lepsza niż 0.5% dla zawartości Sn i V i poniżej 0.1% dla zawartości Ni.

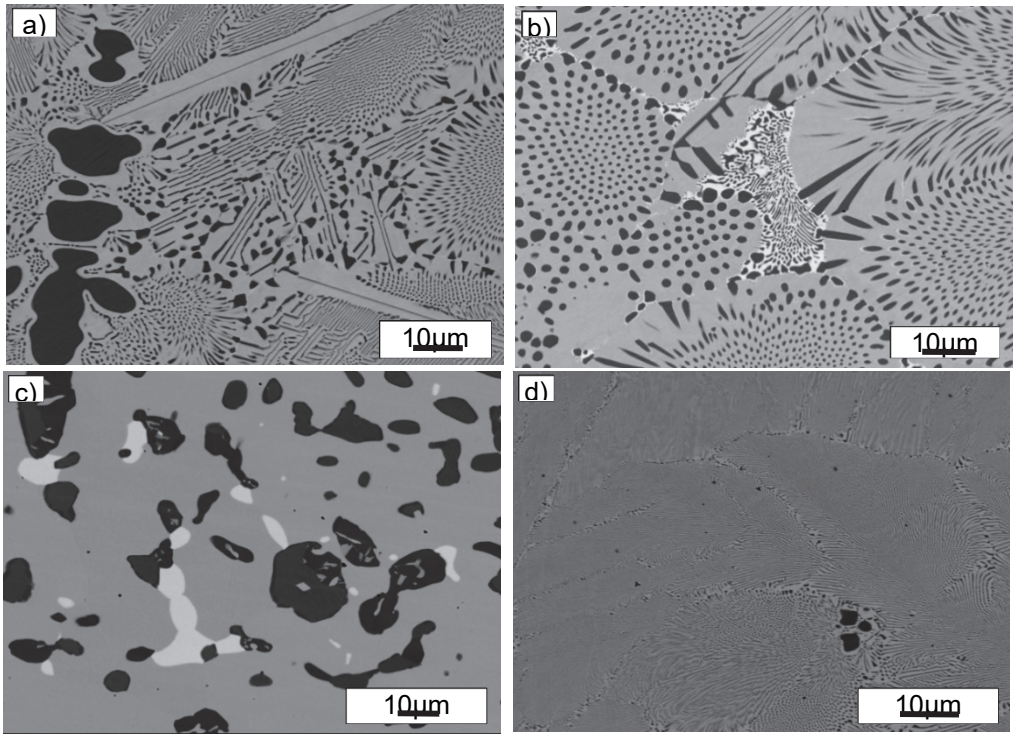
Tabela 1. *Nominalny skład stopów należących do przekrojów Ni_3Sn-Ni_3V i $Ni_3(Sn,V)$-Ni*

Stop	Ni (% at.)	Sn (% at.)	V (% at.)
P1	75	20	5
P1a	*80*	*16*	*4*
P1b	*90*	*8*	*2*
P2	75	15	10
P3	75	10	15
P4	75	5	20
P4a	*80*	*4*	*16*
P4b	*90*	*2*	*8*

SKŁAD FAZOWY I MIKROSTRUKTURA STOPÓW Z PRZEKROJU Ni_3Sn-Ni_3V METODA SEM

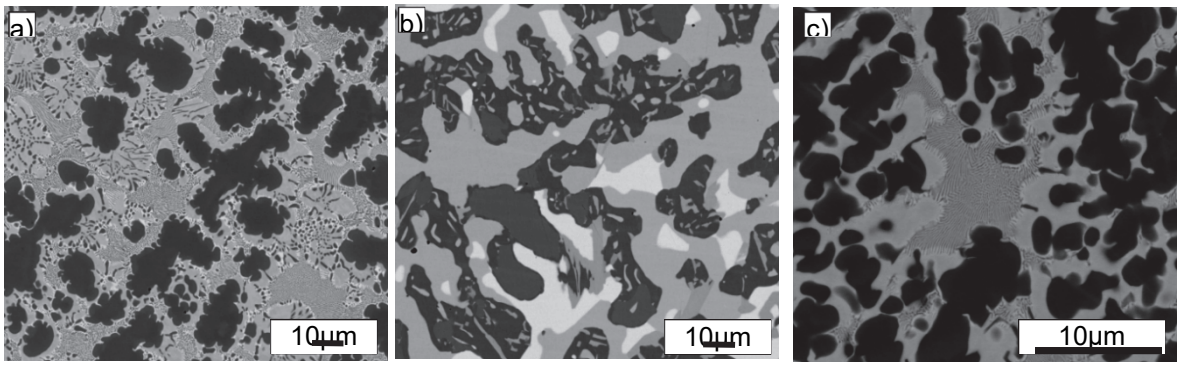
Zgodnie z diagramem równowagi faz, stop P1, zawierający jedynie dodatek 5% at. Sn powinien być jednofazowy i zawierać fazę Ni_3Sn lub także niewielki udział fazy Ni_3V. Bezpośrednio po krystalizacji w koncentratorze CCLM w składzie fazowym stwierdzono jednak dominującą eutektykę roztworu Ni, zawierającego do 12 %at. V i 6% at. Sn, oraz fazy $Ni_3Sn(V)$ z zawartością V do 4%at. Mniejszościową fazą okazała się faza Ni_3Sn w postaci wydzieleń masywnych. Na granicach eutektyki Ni_3Sn-Ni(V, Sn) stwierdzono także występowanie mikrostruktury typu bardzo drobnej eutektyki o innym kontraście, trudnej do zidentyfikowania ze względu na rozdrobnienie. Jej średni skład wykazywał nieco mniejszą zawartość Ni i większą, do 7% at., wanadu niż dominująca eutektyka (Rys.3a,b). Wyżarzenie stopu doprowadziło do całkowitego rozpuszczenia eutektyk i wytworzenie matrycy w postaci fazy Ni_3Sn, jednak z wydzieleniami roztworu Ni(V, Sn), wzbogaconego dodatkowo w wanad, wykazującego także początkowy etap wtórnego wydzielania fazy Ni_3Sn. Wskazuje to, że zawartość wanadu jest czynnikiem stabilizującym metastabilny roztwór niklu, podczas gdy Sn wydziela się w postaci fazy równowagowej Ni_3Sn, z bardzo niewielką domieszka V. W mikrostrukturze zaobserwowano jednak także znaczną zawartość masywnych wydzieleni o jasnym kontraście (Rys.3c), nie zawierających V i o proporcji Ni/Sn odpowiadającej fazie Ni_3Sn_2 (Rys.1a). Można zatem wnioskować, że niezidentyfikowana mikrostruktura typu eutektyki w stanie po odlaniu zawiera te fazę a jej homogenizacja prowadzi do względnie stabilnych termodynamicznie wydzieleń fazy Ni_3Sn_2.

Zastosowanie szybkiej krystalizacji w metodzie „melt suction” spowodowało bardzo silne rozdrobnienie struktury oraz silne zmniejszenie zawartości roztworu. Dominującą fazą pozostała eutektyka o składzie średnim fazy Ni_3Sn, z 5% at. udziałem wanadu (Rys.3d). Fazy Ni_3Sn_2 nie stwierdzono, co pozostaje zgodne z zaplanowanym i eksperymentalnie potwierdzonym składem stopu.



Rys. 3. *SEM, stop P1, mikrostruktura a), b) po krystalizacji w lewitatorze, c) po wygrzewaniu w 900°C przez 40 dni, d) po szybkiej krystalizacji metodą „melt*

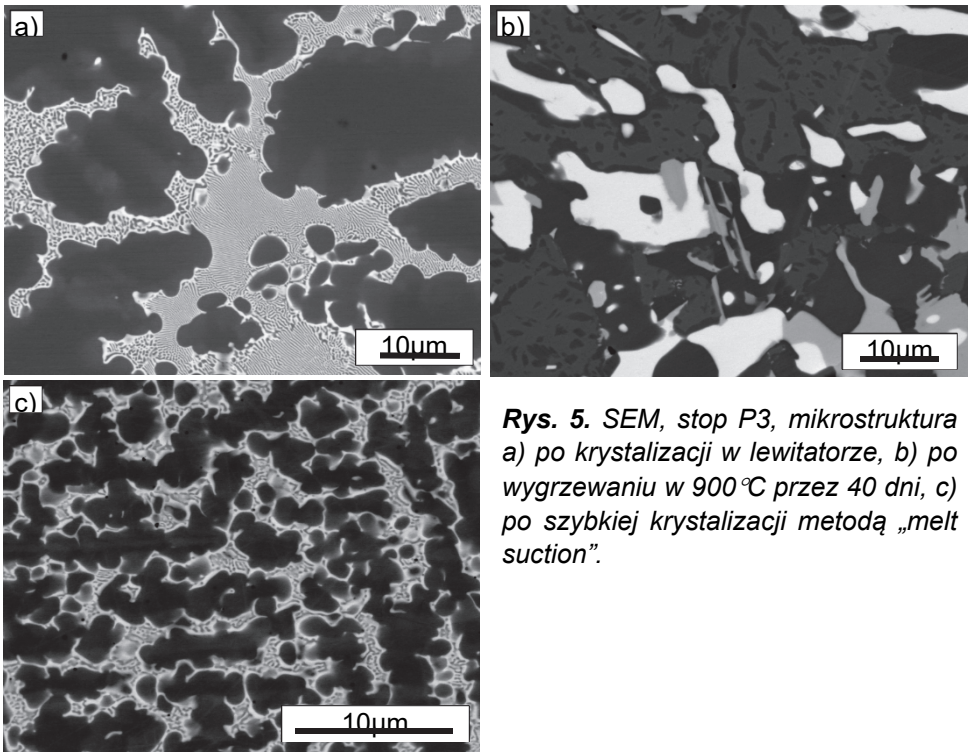
Zwiększenie zawartości wanadu do 10 i 15% at. w stopach P2 i P3 spowodowało znaczne zwiększenie udziału roztworu stałego Ni(V,Sn), z duża 14-18% zawartością wanadu i mniejszą, 2-5% at. cyny. Ponadto w stopie P2 wystąpiła dominująca ilość fazy Ni_3Sn w postaci masywnej i mała ilość eutektyki (Rys.4a). W stopie P3 dominująca stała się eutektyka. W obu przypadkach skład roztworu i fazy Ni_3Sn ulega wahaniom, wykazując zawartość Sn w roztworze na poziomie 5-7% at., a V w fazie Ni_3Sn na poziomie 2-3% at. (Rys.5a). Po wyżarzeniu eutektyka ulega rozpuszczeniu i mikrostruktura stopu P2 zawiera trzy fazy, roztwór Ni ze znaczną zawartością V i małą Sn, fazę Ni_3Sn i fazę Ni_3Sn_2, fazy bogate w Sn zawsze występujące razem (Rys.4b).



Rys. 4. *SEM, stop P2, mikrostruktura a) po krystalizacji w lewitatorze, b) po wygrzewaniu w 900°C przez 40 dni, c) po szybkiej krystalizacji metodą „melt suction”.*

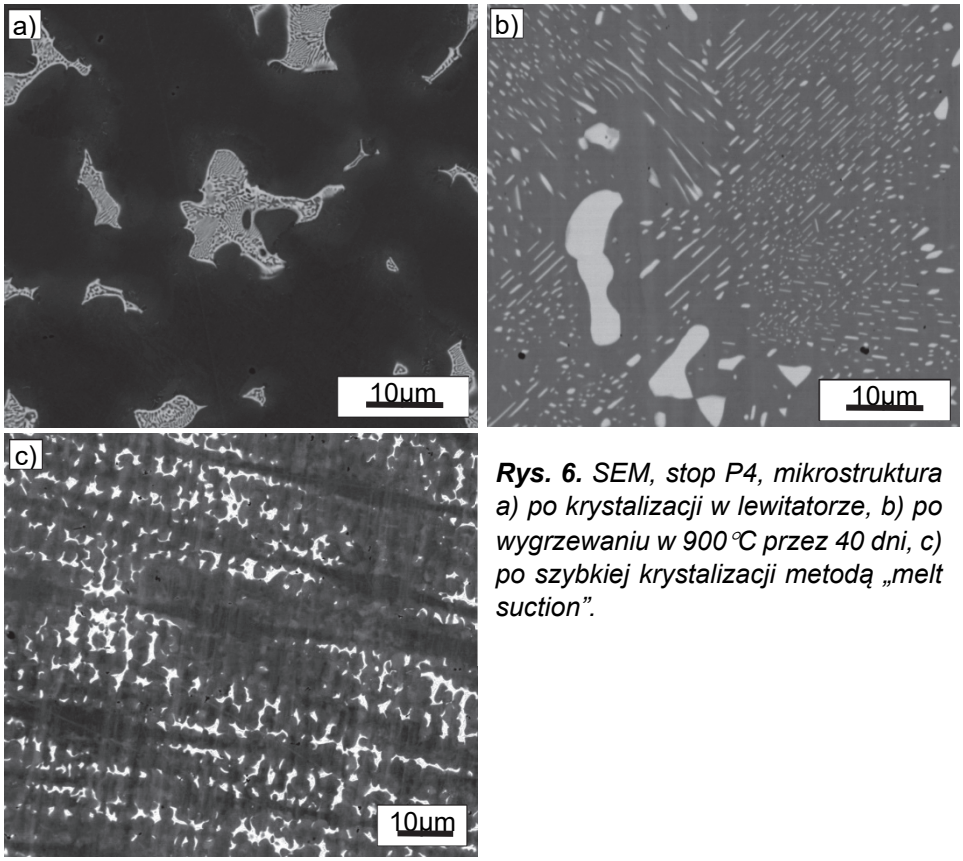
W przypadku stopu P3 roztwór staje się dominującym składnikiem mikrostruktury, a ilość fazy Ni_3Sn_2 przewyższa ilość fazy Ni_3Sn (Rys.5). Analiza punktowa składu roztworu nie pozwala także wykluczyć istnienia wydzieleń fazy Ni_3V w roztworze, nie wyróżniających się jednak ani kontrastem ani granicami fazowymi.

Jak w przypadku stopu P1, szybka krystalizacja doprowadziła do silnego rozdrobnienia elementów struktury, utrudniając wiarygodną analizę składu EDS. Podstawowy skład fazowy próbek wydaje się analogiczny do składu po krystalizacji w koncentratorze lewitatora, t.j., w przypadku stopu P2 stwierdzono występowanie roztworu Ni(V,Sn) z podobną zawartością V ok. 14% at., fazy o składzie bliskim $Ni_3Sn(V)$, jednak wzbogaconym w V i zubożonym w Ni oraz eutektyki, której skład sugerowałby udział faz Ni_3Sn-Ni_3Sn_2, a nie Ni(V,Sn)-Ni_3Sn_2 (Rys.4c). W przypadku stopu P3 eutektyki nie stwierdzono, natomiast zaobserwowano dwie fazy, z dużą i mała zawartością Sn oraz o zawartości V 10-17% at., a zatem o składach metastabilnych, sugerujących brak zakończonego rozpadu metastabilnych roztworów Ni(Sn, V) poprzez dyfuzję Sn i V do faz równowagowych (Rys.5c).



Rys. 5. *SEM, stop P3, mikrostruktura a) po krystalizacji w lewitatorze, b) po wygrzewaniu w 900℃ przez 40 dni, c) po szybkiej krystalizacji metodą „melt suction”.*

W przypadku stopu P4 zawierającego 20% at. V i tylko 5% at. Sn, zarówno w próbce odlewniczej (Rys.6a) jak i po wyżarzeniu (Rys.6b) dominuje faza o składzie Ni_3V z dodatkiem ok. 2% at. Sn. Ponadto w próbce po krystalizacji występuje eutektyka, która po wyżarzeniu rozpuszcza się w wydzieleniem fazy Ni_3Sn_2, w postaci małych i dużych wydzieleń masywnych. W próbce wytworzonej poprzez szybką krystalizację eutektyki nie stwierdzono, a jedynie fazę Ni_3V z niewielkim 2% at. dodatkiem Sn oraz roztwór Ni(Sn,V) zubożony w Ni a wzbogacony w V i Sn, o charakterze metastabilnym (Rys.6c).



Rys. 6. *SEM, stop P4, mikrostruktura a) po krystalizacji w lewitatorze, b) po wygrzewaniu w 900°C przez 40 dni, c) po szybkiej krystalizacji metodą „melt suction”.*

RENTGENOWSKA ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO STOPÓW Z PRZEKROJU Ni_3Sn-Ni_3V

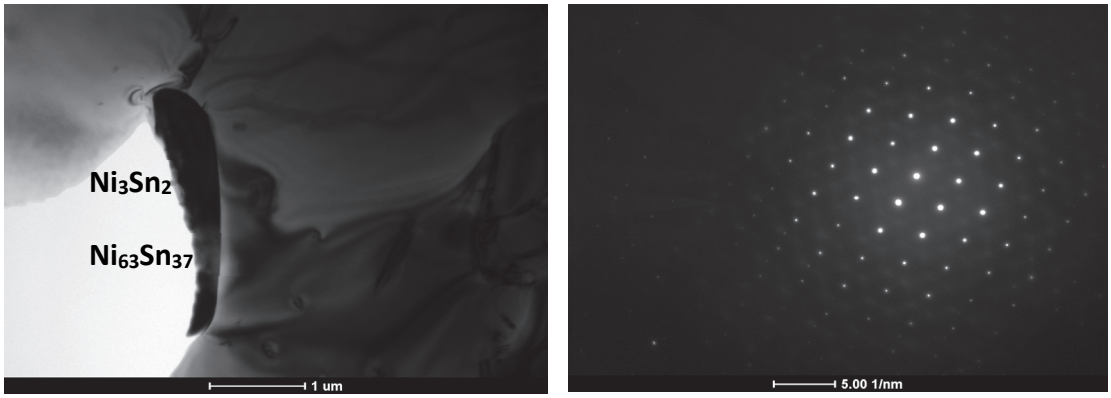
Badania składu fazowego metodą analizy rentgenowskiej pozwoliły zidentyfikować następujące fazy: Ni_3Sn, Ni_3Sn_2, Ni_3V i roztwór Ni(V,Sn). Analiza rentgenowska potwierdziła, że w próbkach bezpośrednio po krystalizacji zawartość fazy Ni_3Sn maleje od próbki P1 do próbki P2, a w próbkach P3 i P4 ta faza nie występuje, fazy Ni_3V nie stwierdzono, natomiast zawartość roztworu Ni(V,Sn) rośnie do próbki P3, a maleje w próbce P4. Potwierdza to rolę wzrastającej zawartości V w stabilizacji metastabilnego roztworu względem wydzielania fazy Ni_3V na etapie krystalizacji. Faza Ni_2Sn_3 została zidentyfikowana we wszystkich stopach, a jej zawartość rośnie od stopu P1 do P3, t.j. wraz ze wzrostem zawartości V, ale przy dostatecznej zawartości Sn, 5-15% at., i maleje w stopie P4 ze względu na małą zawartość Sn, jedynie 5% at. Wyżarzenie w temperaturze 900°C prowadzi do dodatkowego wydzielania fazy Ni_3Sn, wydzielania z roztworu Ni(V,Sn) fazy Ni_3V oraz do zmniejszenia względnej zawartości fazy Ni_3Sn_2. Wszystkie wnioski wyciągnięte na podstawie analizy składu EDS i mikrostruktury wydają się w ten sposób potwierdzone. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej podsumowano w Tab.2. Również badania rentgenowskie próbek szybko krystalizowanych stopów P2 i P3 potwierdziły brak fazy Ni_3V, udział obu faz bogatych w Sn, Ni_3Sn i Ni_3Sn_2 w strukturze obu stopów i brak tej pierwszej fazy w stopie P3. Poszerzone piki świadczą w tym przypadku o bardzo dużym rozdrobnieniu elementów struktury.

Tabela 2. *Fazy zidentyfikowane w próbkach w stanie odlanym, po wyżarzeniu 40 dni w temperaturze 900°C i po szybkiej krystalizacji metoda „melt suction".*

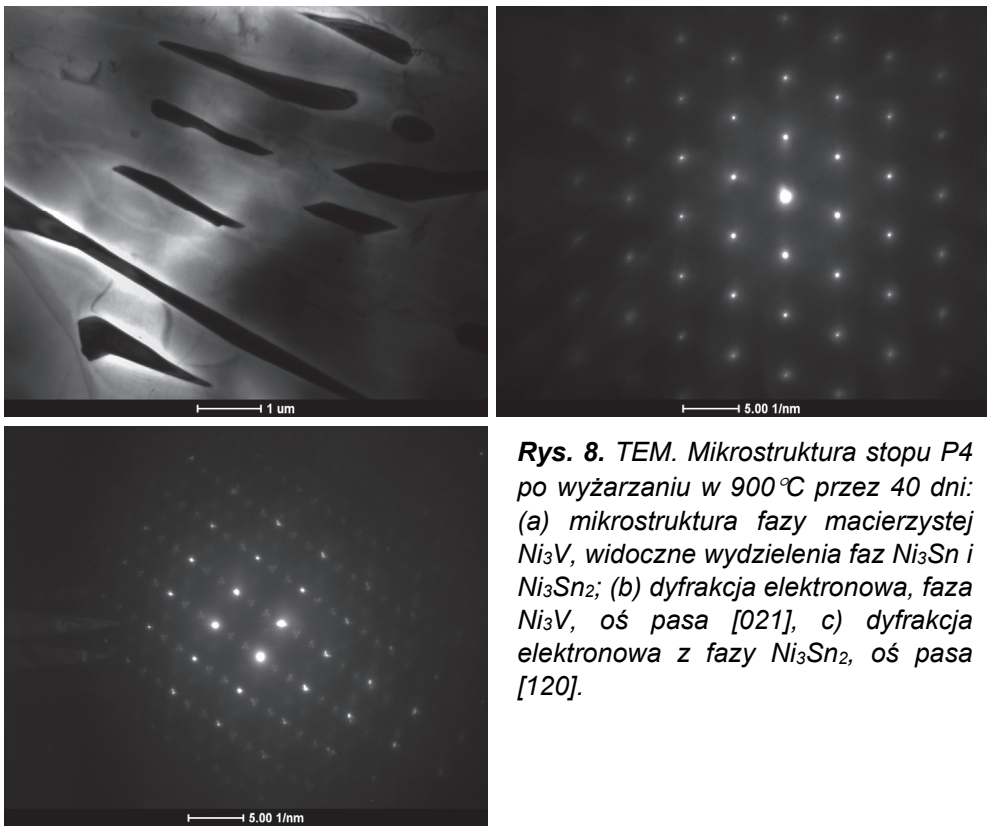
Stop	Faza			
P1	Ni_3Sn	Ni_3Sn_2	-------	Ni(V,Sn)
P1 900 °C, 40 dni	Ni_3Sn	Ni_3Sn_2	Ni_3V	Ni(V,Sn)
P2	Ni_3Sn	Ni_3Sn_2	-------	Ni(V,Sn)
P2 900 °C, 40 dni	Ni_3Sn	Ni_3Sn_2	Ni_3V	Ni(V,Sn)
P2 po szybkiej krystalizacji	Ni_3Sn	Ni_3Sn_2	-------	Ni(V,Sn)
P3	-------	Ni_3Sn_2	Ni_3V	Ni(V,Sn)
P3 900 °C, 40 dni	Ni_3Sn	Ni_3Sn_2	Ni_3V	Ni(V,Sn)
P3 po szybkiej krystalizacji	------	Ni_3Sn_2	-------	Ni(V,Sn)
P4	-------	Ni_3Sn_2	Ni_3V	Ni(V,Sn)
P4 900 °C, 40 dni	---------	Ni_3Sn_2	Ni_3V	Ni(V,Sn)

ANALIZA STRUKTURY STOPÓW Z PRZEKROJU Ni_3Sn-Ni_3V METODĄ TRANSMISYJNEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

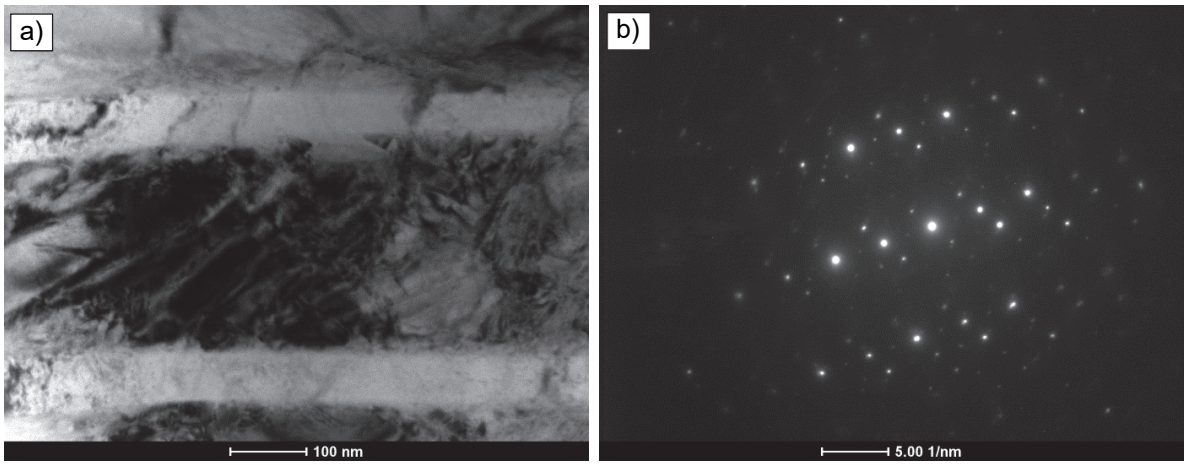
Ze względu na bardzo drobną strukturę eutektyk oraz możliwy rozpad metastabilnego roztworu, trudne do identyfikacji przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), badania mikrostruktury uzupełniono metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), dla stopów P1 i P4 po wyżarzeniu w 900°C (Rys. 7 i 8) oraz próbek po szybkiej krystalizacji (Rys. 9 i 10). Obraz uzyskany metodą TEM dla stopu P1 potwierdził, że matryca ma strukturę i skład fazy Ni_3Sn i zawiera masywne cząstki roztworu Ni (Rys. 7). Ujawniła jednak także cząstkowy rozpad roztworu poprzez wydzielenia fazy Ni_3V, niewidoczne w metodzie SEM i rentgenowskiej analizie fazowej. Analiza punktowa składu roztworu pokazała wysoką zawartość wanadu i niską cyny. Potwierdzono także występowanie cząstek o wielkości 2-3μm fazy Ni_3Sn_2 w matrycy Ni_3Sn. W przypadku szybkiej krystalizacji mikrostruktura stopu P1 (Rys. 9) zdominowana była eutektyką Ni_3Sn i roztworu Ni(V, Sn), który jednak w skali transmisyjnego mikroskopu elektronowego wykazywał obecność pojedynczych cząstek o strukturze Ni_3V, podczas gdy matryca Ni_3Sn wykazywała cechy rozpadu na małe wydłużone cząstki Ni_3Sn_2 i Ni_3Sn. W przypadku stopu P4 po wyżarzeniu (Rys. 8), w matrycy o składzie i strukturze fazy Ni_3V stwierdzono występowanie podłużnych wydzieleń. Większe cząstki tego kształtu okazały się fazą Ni_3Sn podczas gdy mniejsze- fazą Ni_3Sn_2. Zawartość V w obu fazach nie przekraczała1% at.. Matryca Ni_3V w próbce po szybkiej krystalizacji (Rys. 10) wykazywała silny niejednorodny kontrast, wskazujący na zachodzenie procesu segregacji i rozpadu. Faza Ni_3Sn występowała w postaci wydzieleń masywnych, a faza Ni_3Sn_2 w postaci drobnych (2-.5μm) wydzieleń fazy Ni_3Sn_2.



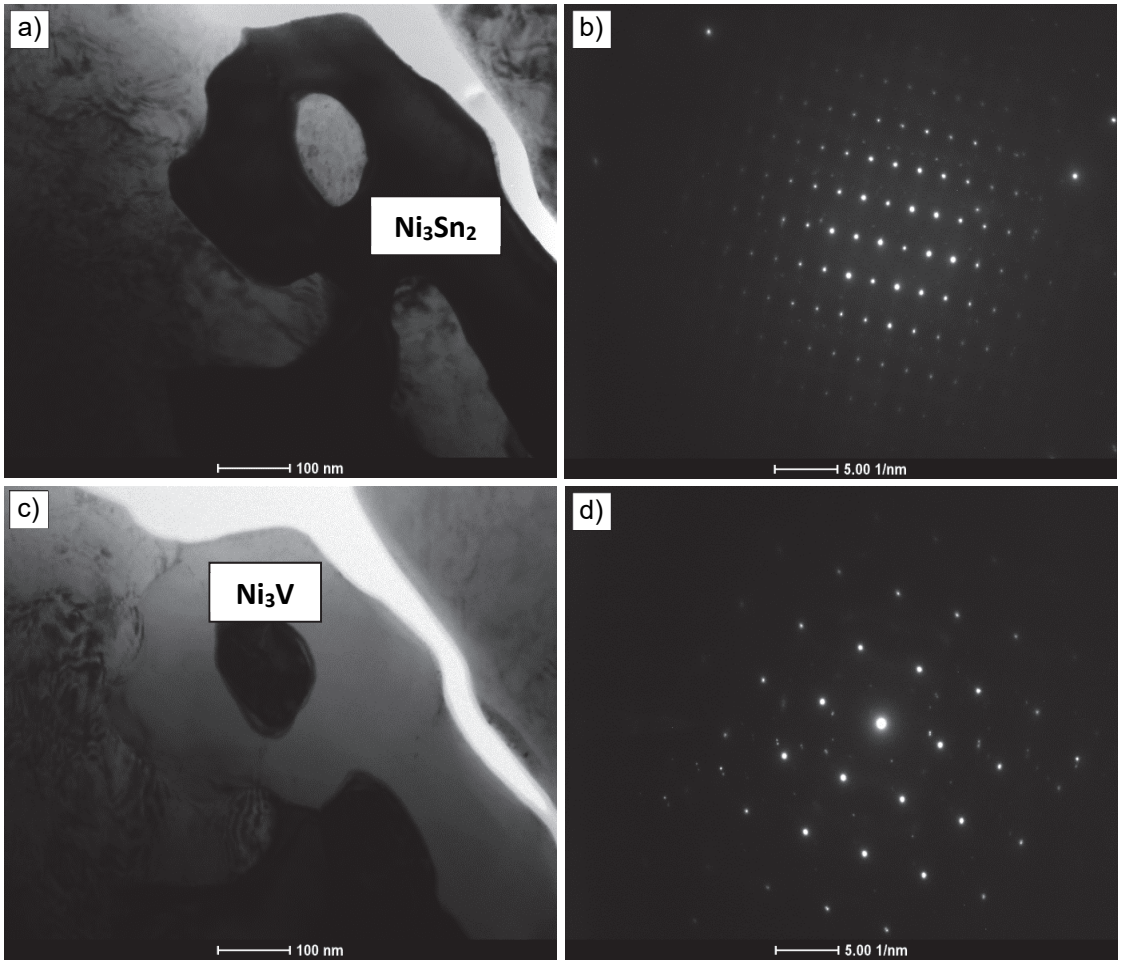
Rys. 7. *TEM. Mikrostruktura stopu P1 po wyżarzaniu w 900°C przez 40 dni: (a) wydzielenie fazy Ni_3Sn_2 (bf) oraz (b) dyfrakcja elektronowa z tej fazy, os pasa [021]. Zaznaczono skład fazowy wyznaczony metodą EDS.*



Rys. 8. *TEM. Mikrostruktura stopu P4 po wyżarzaniu w 900°C przez 40 dni: (a) mikrostruktura fazy macierzystej Ni_3V, widoczne wydzielenia faz Ni_3Sn i Ni_3Sn_2; (b) dyfrakcja elektronowa, faza Ni_3V, oś pasa [021], c) dyfrakcja elektronowa z fazy Ni_3Sn_2, oś pasa [120].*

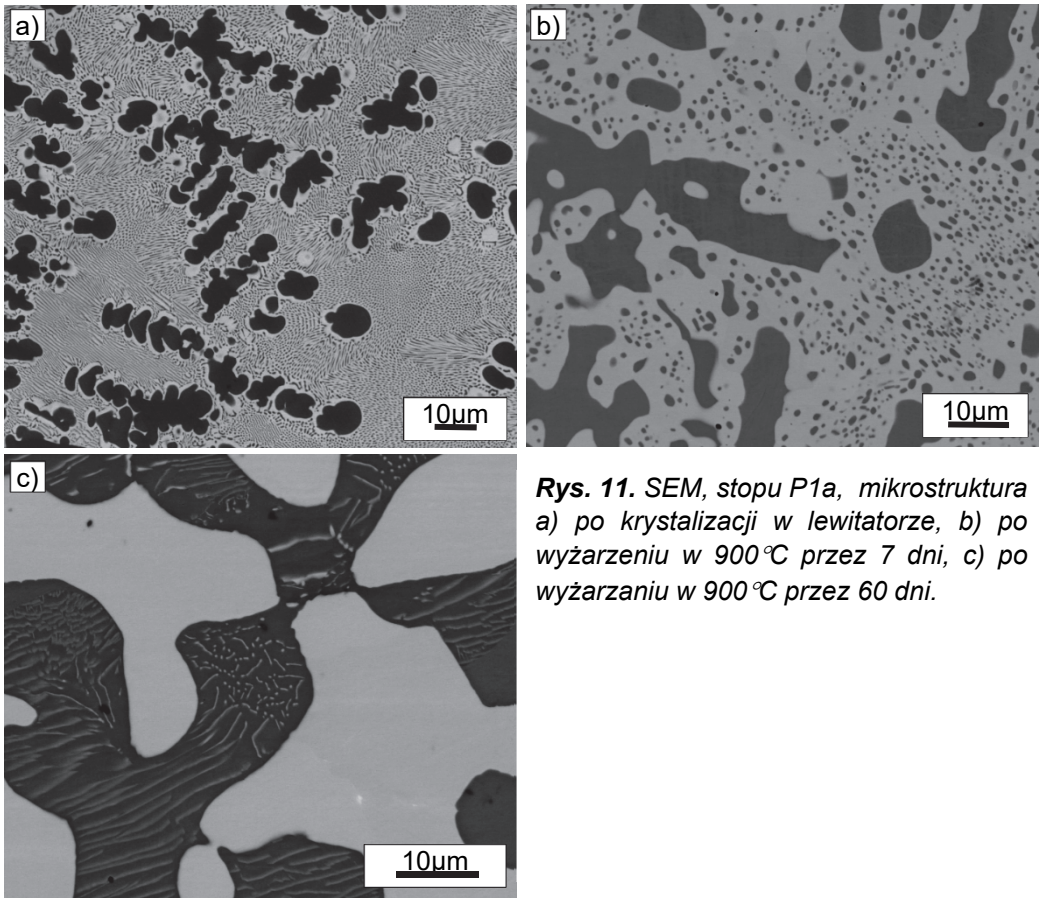


Rys. 9. *TEM. Mikrostruktura stopu P1 otrzymanego metodą „suction": a) mikrostruktura elektronowa oraz b) dyfrakcja z obszaru. Widoczna metastabilna faza Ni_3Sn_2 w postaci płytkowych wydzieleni w fazie Ni_3Sn. Większe wydzielenie soczewkowate jest jednak fazą Ni_3V. Dyfrakcja elektronowa od heksagonalnej fazy Ni_3Sn_2, oś pasa [130].*



Rys. 10. *TEM. Mikrostruktura stopu P4 otrzymanego metodą „suction": a), c) mikrostruktura elektronowa oraz b), d) dyfrakcja z obszaru. Widoczna metastabilna faza Ni_3Sn_2 w postaci ciągłych wydzieleń (a) w fazie Ni_3V. Większe wydzielenie soczewkowate (c) jest jednak fazą Ni_3V. Dyfrakcja elektronowa: (b) od heksagonalnej fazy Ni_3Sn_2, oś pasa [130], d) od heksagonalnej fazy Ni_3V, oś pasa [021].*

Wyniki badań metodą TEM potwierdzają zarówno zachodzenie rozpadu metastabilnego roztworu poprzez wydzielanie faz równowagowych Ni_3Sn i Ni_3V w skali niedostępnej do obserwacji metoda SEM jak i udział w tym procesie fazy Ni_3Sn_2. Ta ostatnia faza nie ulega całkowitej transformacji w fazę Ni_3Sn nawet w wyniku długotrwałego wyżarzenia i powolnego schłodzenia stopów.

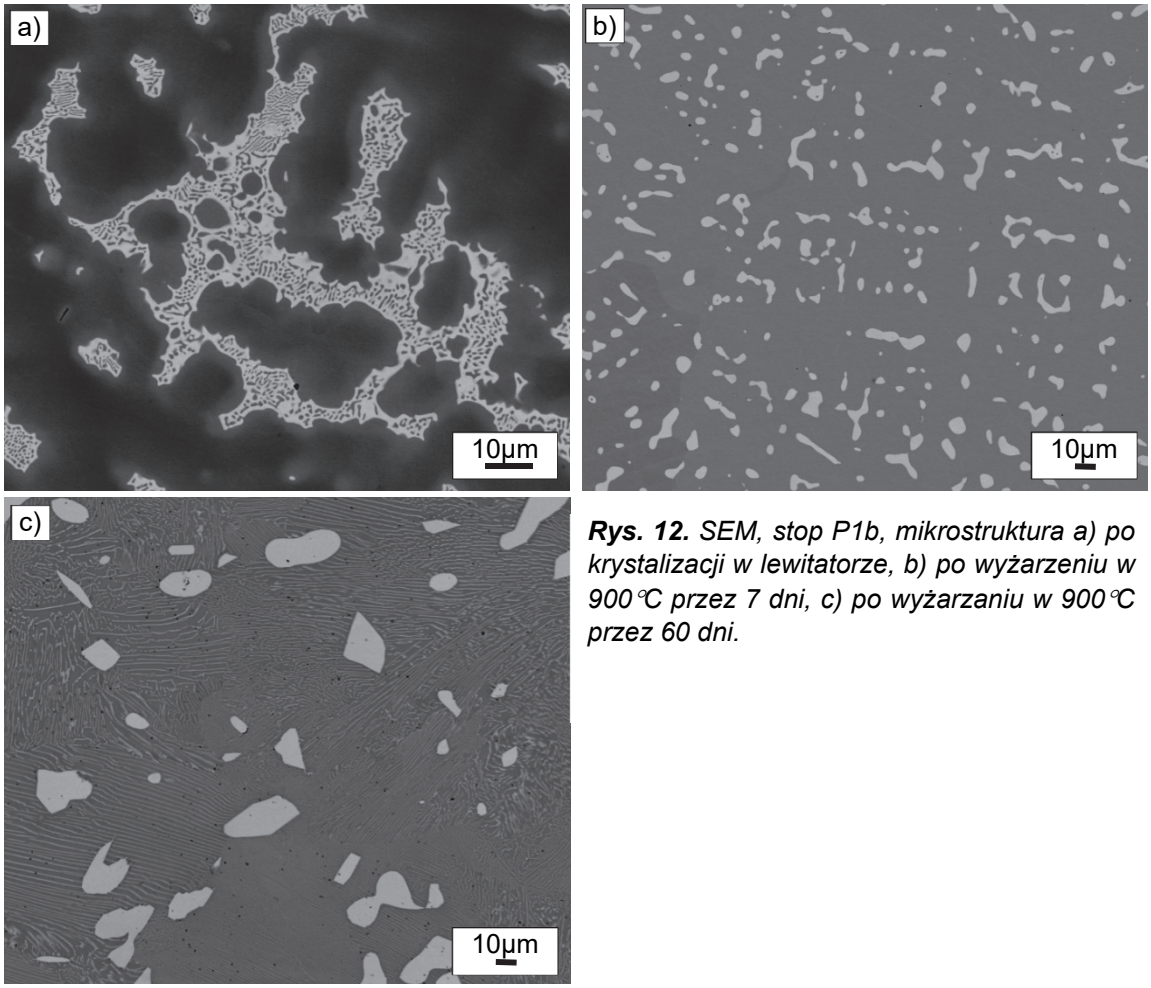


Rys. 11. *SEM, stopu P1a, mikrostruktura a) po krystalizacji w lewitatorze, b) po wyżarzeniu w 900°C przez 7 dni, c) po wyżarzaniu w 900°C przez 60 dni.*

SKŁAD FAZOWY I MIKROSTRUKTURA STOPÓW Z PRZEKROJÓW Ni-Ni_3(Sn, V)

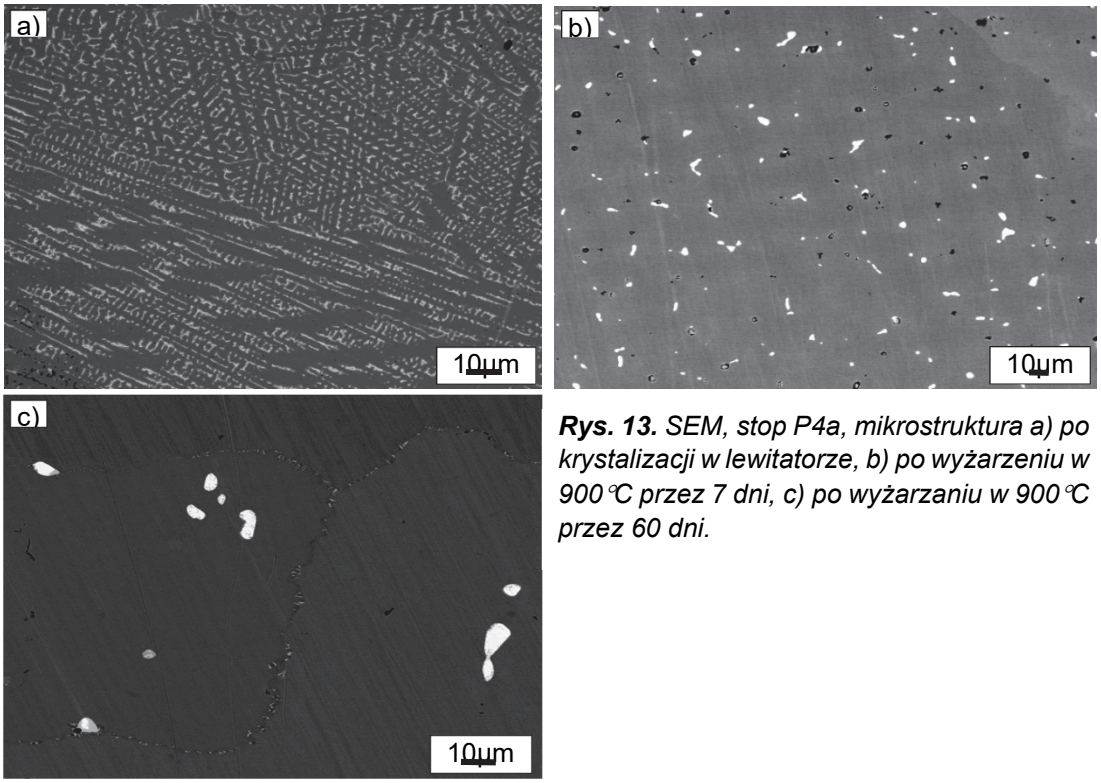
Stopy P1a,b i P4a,b zawierające 80 i 90% at. Ni (Tab.1) badane były w stanie odlewniczym i po wyżarzeniu przez 7 i 40 dni, w temperaturze 900°C. Mikrostruktura stopu P1a, o zawartości Sn 16% at. i V 4% at., zawierająca drobne dendryty w dominującej eutektyce przypominała strukturę stopu P1 bezpośrednio po krystalizacji (Rys.11a). Skład dendrytów świadczy, o tym że jest to roztwór Ni(V, Sn), o podobnej zawartości obu dodatków. Skład ogólny eutektyki odpowiada fazie Ni_3Sn, z 20% at. zawartością Sn i ok.2% zawartością V. Wyżarzenie przez 168 godzin w 900°C doprowadziło do rozpuszczenia eutektyki, dyfuzji nadmiarowego Ni i V do roztworu i homogenizacji fazy Ni_3Sn jako fazy matrycy (Rys.11b). Długie, 1440 godzinne wyżarzenie w tej samej temperaturze spowodowało pojawienie się w roztworze wydzieleń lamelarnych, świadczących o jego dalszym rozpadzie związanym z dalszym wydzieleniem fazy wzbogaconej w Sn (Rys.11c). Dalszy wzrost zawartości Ni w stopie P1b kosztem zmniejszenia zawartości zarówno Sn jak i V dał w wyniku mikrostrukturę podobną jak dla stopu P1a, ale z mniejszą zawartością eutektyki, której skład globalny

odpowiada fazie Ni_3Sn maksymalnie wzbogaconej w Ni (Rys.12a). Jak poprzednio, wyżarzenie stopu P1b doprowadziło do rozpuszczenia eutektyki i wydzielenia fazy bogatej w Sn a długotrwałe wyżarzenie do wtórnego wydzielenia jasnej fazy w postaci lameli, w homogenicznym roztworze (Rys.12b,c). W obu przypadkach wydzielenia fazy mają skład graniczny fazy Ni_3Sn z układu równowagi, zubożony w Sn, a matryca ma skład roztworu Ni(Sn) z udziałem V na poziomie 2%.at. Wyniki te wydają się zgodne z przekrojem przez diagramem fazowym dla 800°C , ponieważ składy obu stopów P1a i P1b znajdują się w podwójnym polu fazowym Ni_3Sn-Ni(Sn, V) odpowiednio (Rys.2b).

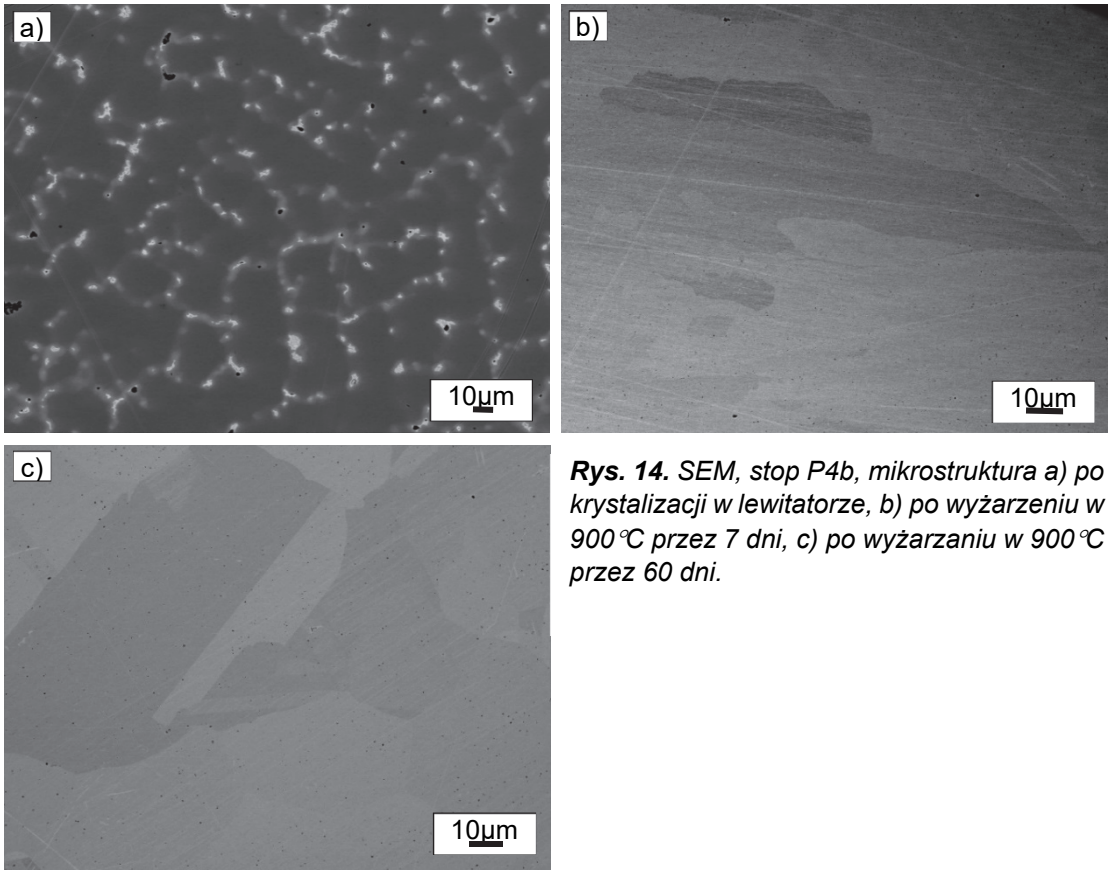


Rys. 12. *SEM, stop P1b, mikrostruktura a) po krystalizacji w lewitatorze, b) po wyżarzeniu w 900°C przez 7 dni, c) po wyżarzaniu w 900°C przez 60 dni.*

Stopy P4a i P4b po krystalizacji zawierają jako matrycę roztwór Ni(Sn, V), o morfologii dendrytycznej, z niewielką ilością eutektyki na granicach dendrytów (Rys.13a, 14a). Roztwór ten jest niejednorodny, z zawartością Sn od 1 -2% at., która wzrasta w sąsiedztwie eutektyki. Zawartość V jest natomiast bliska nominalnej. Średni skład eutektyki jest różny, zawiera Sn od 19 do 25% at. a V od 2 do 8% at. Krótszy czas wyżarzenia stopu P4a prowadzi do rozpuszczenia eutektyki i wydzielenia niewielkich ilości fazy $Ni_3Sn(V)$, o znacznej zawartości V, do 7% at. i do homogenizacji roztworu Ni(V, Sn) z zawartością Sn 4% at., a V bliską nominalnej (Rys.13b). Długie wyżarzenie nieznacznie zwiększa zawartość V w roztworze ale zmienia skład wydzieleń fazy bogatej w Sn z $Ni_3Sn(V)$ na Ni_3Sn_2 (Rys.13c). W przypadku stopu P4b oba czasy wyżarzania doprowadziły do homogenizacji roztworu Ni(V, Sn) poprzez rozpuszczenie całego dodatku Sn w roztworze (Rys.14b,c).



Rys. 13. *SEM, stop P4a, mikrostruktura a) po krystalizacji w lewitatorze, b) po wyżarzeniu w 900°C przez 7 dni, c) po wyżarzaniu w 900°C przez 60 dni.*

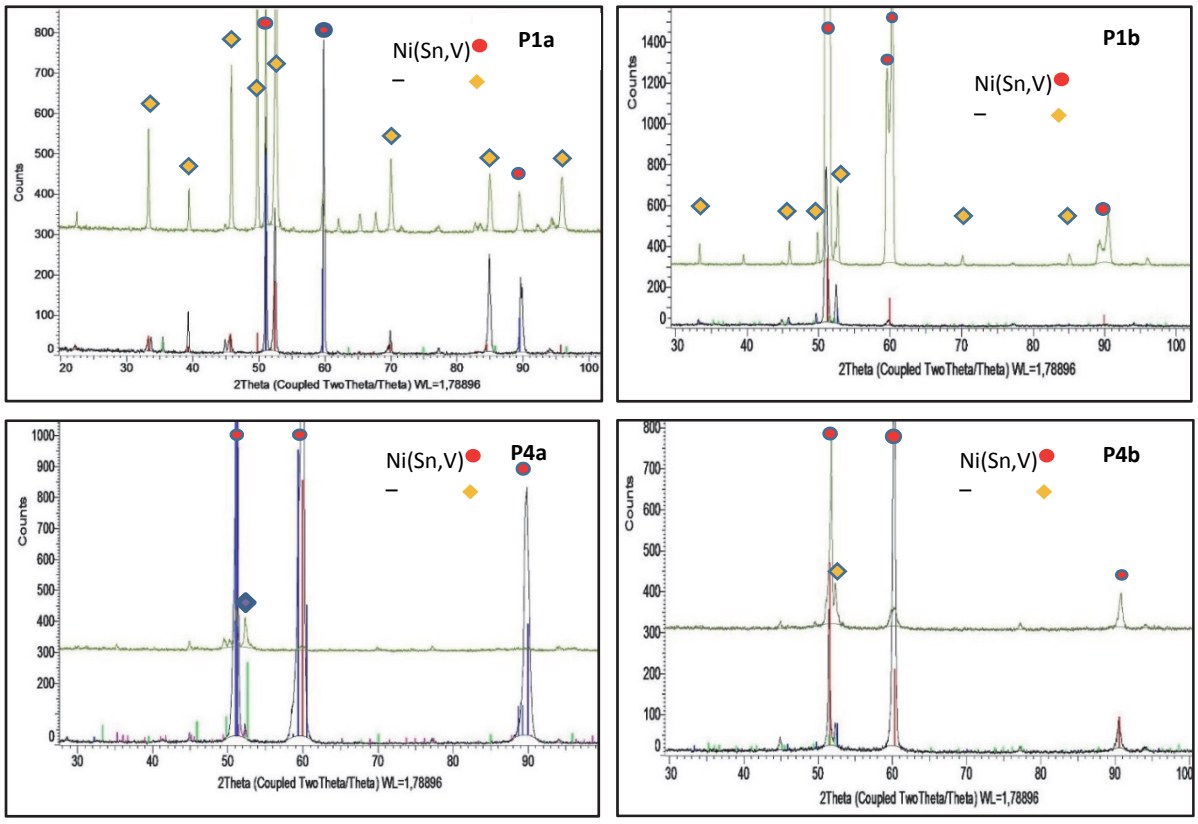


Rys. 14. *SEM, stop P4b, mikrostruktura a) po krystalizacji w lewitatorze, b) po wyżarzeniu w 900°C przez 7 dni, c) po wyżarzaniu w 900°C przez 60 dni.*

W przypadku obu stopów, na skutek wyżarzenia, nastąpiła ewolucja od metastabilnego składu fazowego wytworzonego po relatywnie szybkiej krystalizacji, zawierającego roztwór Ni i eutektykę, do układu równowagowego w przypadku stopu P4b, zawierającego roztwór Ni(V) z dodatkiem 2% at. Sn i nadal metastabilnego składu fazowego stopu P4a, zawierającego zamiast faz Ni(V)-Ni_3V-Ni_3Sn, roztwór Ni(V, Sn) i fazę Ni_3Sn_2.

RENTGENOWSKA ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO STOPÓW Z PRZEKROJU Ni- Ni3(Sn, V)

Rentgenowska analiza fazowa potwierdziła wnioski z badań mikrostruktury. Wykazała obecność fazy Ni_3Sn w stopach bezpośrednio po krystalizacji i dominujący udział roztworu stałego niklu. Potwierdziła także silne zmniejszenie udziału fazy Ni_3Sn po długim wyżarzeniu. Natomiast nie potwierdziła jednoznacznie udziału faz Ni_3V i Ni_3Sn_2 w składzie fazowym stopów (Rys.15).

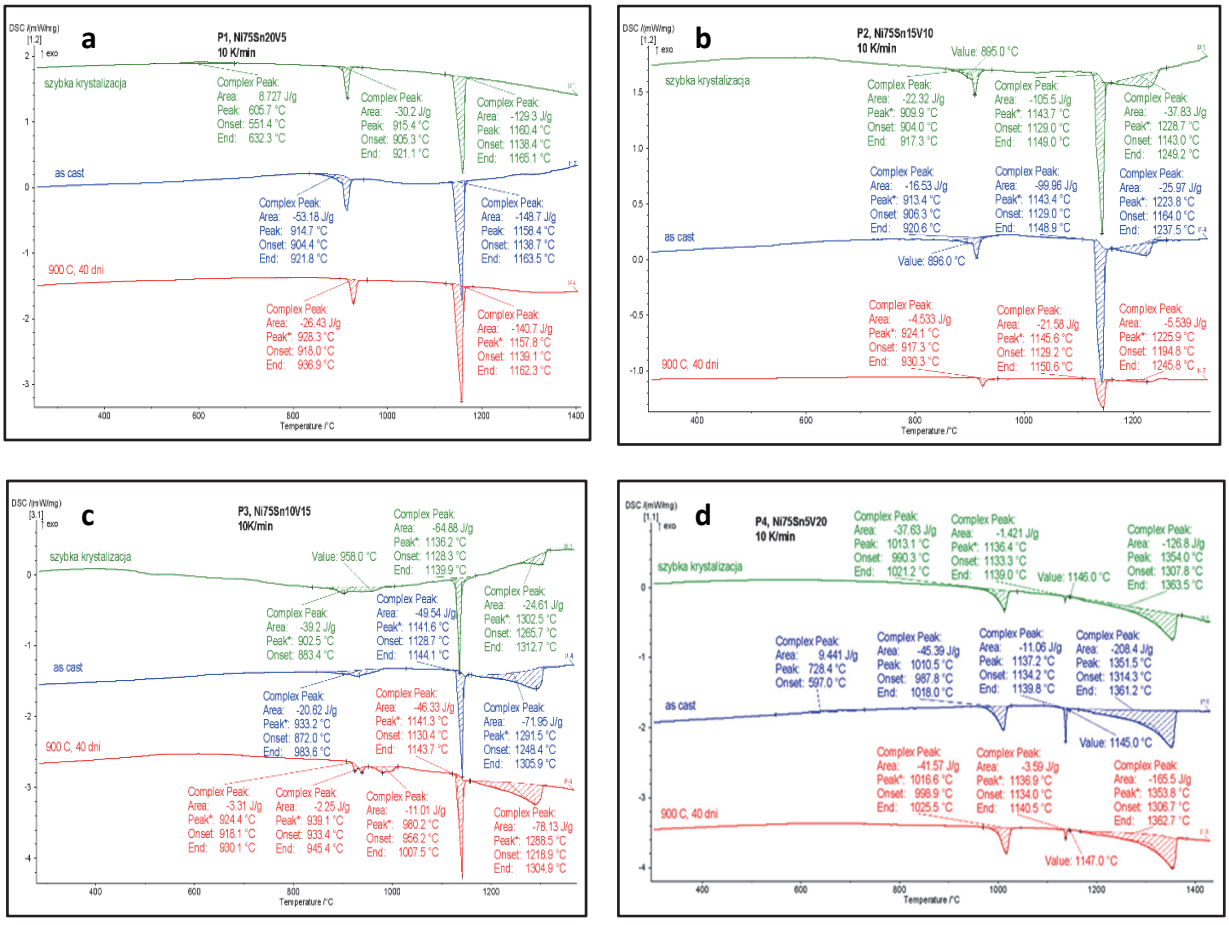


Rys. 15. *Rentgenowska analiza fazowa stopów a wysoką zawartością Ni, 80 i 90% at. Krzywe górne: próbki po krystalizacji w lewitatorze, krzywe dolne: próbki po wyżarzeniu w 900°C przez 60 dni. Zidentyfikowano roztwór stały Ni(Sn,V) i fazę Ni_3Sn.*

ANALIZA PRZEMIAN FAZOWYCH PRZY OGRZEWANIU METODĄ KALORYMETRII RÓŻNICOWEJ SKANINGOWEJ DSC

Identyfikacja przemian fazowych zachodzących przy ogrzewaniu pozwala na pełniejszą charakteryzacja zarówno wyjściowego składu fazowego jak i dążenia stopu do stanu równowagi. W przypadku wszystkich badanych stopów o zawartości fazy Ni_3Sn świadczy zachodzenie przemiany strukturalnej pomiędzy strukturą niskotemperaturową (LT) i wysoko temperaturową (HT) tej fazy w temperaturze nieco wyższej niż 920°C (Rys.1a).

Identyfikacja przemian fazowych zachodzących przy ogrzewaniu pozwala na pełniejszą charakteryzację zarówno wyjściowego składu fazowego jak i dążenia stopu do stanu równowagi. W przypadku wszystkich badanych stopów o zawartości fazy Ni_3Sn świadczy zachodzenie przemiany strukturalnej pomiędzy strukturą niskotemperaturową (LT) i wysoko temperaturową (HT) tej fazy w temperaturze nieco wyższej niż 920°C (Rys.1a).



***Rys. 16** Kalorymetria DSC. Przemiany fazowe w stopie: a) P1, b) P2, c) P3, d) P4 przy szybkości grzania 10°C/min dla próbek po krystalizacji z cieczy („melt suction"), po krystalizacji w koncentratorze, w metodzie CCLM i po wyżarzeniu w temperaturze 900°C przez 40 dni.*

W przypadku stopu P1, na krzywych DSC (Rys. 16a) można zidentyfikować istotne różnice zależne od historii termicznej próbki. W przypadku stopu krystalizowanego w koncentratorze miedzianym endotermiczny efekt odpowiadający przemianie Ni_3Sn_{LT} w strukturę Ni_3Sn_{HT} (Rys.1a) występuje w zakresie temperatury 905-922°C, nieco niższym niż dla składu N_3Sn zawierającego 75% at. Ni, co świadczy o składzie tej fazy odpowiadającym

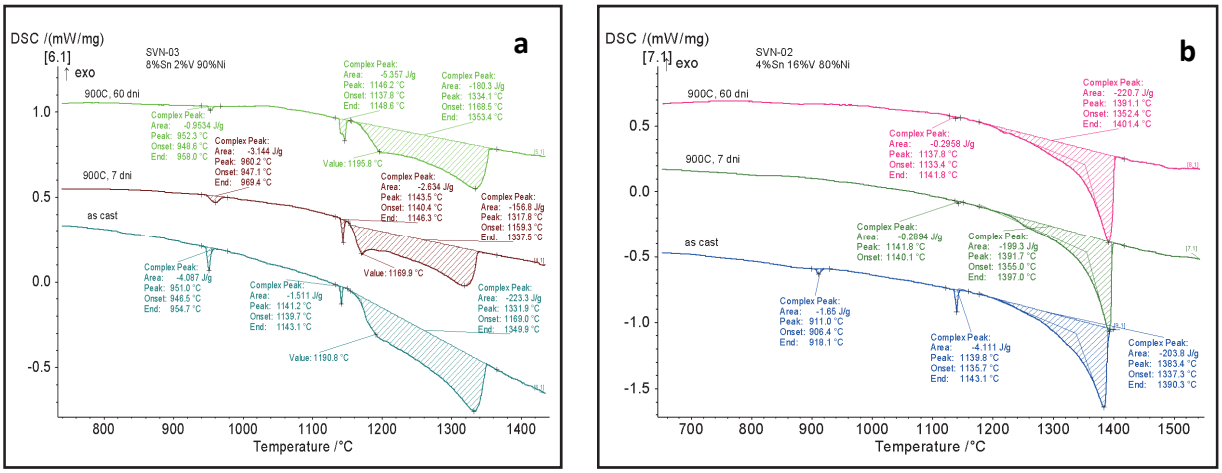
eutektyce Ni(Sn, V)–Ni_3Sn. Ponadto, poprzedzony jest efektem egzotermicznym przechodzącym w endotermiczny, prawdopodobnie odpowiadającym transformacji metastabilnej fazy Ni_3Sn_2 w fazę równowagową Ni_3Sn i rozpuszczeniu metastabilnej eutektyki Ni(Sn, V) - Ni_3Sn razem z transformacją Ni_3Sn_{LT-HT}. Ponieważ temperatura likwidus wyznaczona z pojedynczego efektu topnienia (Rys.16a) odpowiada fazie Ni_3Sn o zawartości Ni 75% at., poprzedzający go rozmyty efekt endotermiczny powinien odpowiadać rozpuszczeniu wydzieleni roztworu stałego w fazie Ni_3Sn. Interpretację taką potwierdza krzywa kalorymetryczna stopu po wyżarzeniu w 900°C (Rys.16a). Nie zawiera ona efektów poprzedzających endotermiczny efekt transformacji Ni_3Sn_{LT-HT}, ani rozmytego efektu poprzedzającego topnienie, a jedynie efekt polimorficznej transformacji fazy Ni_3Sn i efekt topnienia tej fazy, dokładnie odpowiadający próbce stopu P1 bezpośrednio po krystalizacji. Efekt transformacji Ni_3Sn_{LT-HT} jest przesunięty do wyższych temperatur, świadczących o składzie fazy Ni_3Sn z 75% at. Ni. Podobna jest krzywa dotycząca stopu otrzymanego przez szybkie chłodzenie z fazy ciekłej (Rys.16a), nie zawiera ona dodatkowych efektów cieplnych, a tylko endotermiczny efekt przemiany Ni_3Sn_{LT-HT}, który jest przesunięty do temperatur niższych, co potwierdza, że rozpuszczenie eutektyki przebiega w jednym procesie z transformacją Ni_3Sn_{LT-HT}. Krzywe DSC po wyżarzeniu i po szybkiej krystalizacji nie zawierają żadnych efektów dotyczących faz Ni_3Sn_2 lub Ni_3V.

W porównaniu ze stopem P1, krzywe kalorymetryczne dla stopu P2 różni się głównie endotermicznym efektem topnienia roztworu stałego niklu (Rys.16b). Z zakresu temperaturowego i wyników badań zamieszczonych powyżej można wnioskować, że jest to roztwór bogaty w Sn, z małą zawartością V. Ponadto efekt odpowiadający transformacji Ni_3Sn_{LT-HT} ma charakter złożony, świadczący, jak w przypadku stopu P1, o nakładaniu się dwóch przemian fazowych: Ni_3Sn_{LT-HT} i Ni_3Sn-Ni_3Sn_{HT}. W przypadku stopu P2 krzywe kalorymetryczne próbki krystalizowanej w koncentratorze i przez szybkie chłodzenie z fazy ciekłej nie wykazują różnic, poza większą zawartością faz Ni_3Sn i Ni_3Sn_2 w próbce szybko krystalizowanej (Rys.16b). Podobnie jak w przypadku stopu P2, krzywe kalorymetryczne dla stopu P3 pokazują w zakresie temperatur wysokich zarówno topnienie fazy Ni_3Sn jak i roztworu stałego Ni, ale z wyższą temperatura likwidus (1288-1302°C), co wynika z większej zawartości wanadu. W zakresie temperatur efektu przemiany Ni_3Sn_{LT-HT}, występuje rozmyty, złożony efekt endotermiczny, który, obok rozpuszczania metastabilnej fazy Ni_3Sn_2 i przemiany Ni_3Sn_{LT-HT}, zawiera także rozpuszczanie fazy Ni_3V w roztworze niklu, w zakresie temperatur 956-1007°C (Rys16c).

Krzywa kalorymetryczna dla stopu P4, zgodnie ze składem, zawiera dwa efekty endotermiczne, rozpuszczenia fazy Ni_3V w roztworze Ni(V, Sn), w temperaturze 1010-1016°C i topnienia roztworu Ni bogatego w wanad z temperaturą likwidusu 1354°C (Rys.16d). Na krzywych wstępuje jednak jeszcze jeden, wąski efekt endotermiczny, w temperaturze 1137°C, który na podstawie składu można interpretować jako rozpuszczanie w roztworze metastabilnej fazy Ni_3Sn_2. Jej zawartość jest znikoma w próbkach wyżarzonej w 900°C i krystalizowanej z fazy ciekłej, a większa w próbce po krystalizacji w lewitatorze, t.j. przy średniej szybkości chłodzenia (Rys.16d).

Badania stopów z zakresu składów Ni- $Ni_3(Sn, V)$ potwierdziły zachodzenie przemiany $Ni_3Sn_{LT} \Leftrightarrow Ni_3Sn_{HT}$ w zakresie temperatur 946-951°C, dla stopów P1a i P1b, zarówno po krystalizacji w lewitatorze jak i po wyżarzeniu 7 i 60 dni w 900°C. Wyżarzenie nie zmienia zawartości tej fazy w przypadku stopu P1a ale zmniejsza jej zawartość w stopie P1b, co wynika ze zmniejszenia zawartości Sn. Również endotermiczne piki topnienia tej fazy w temperaturze 1159 - 1161°C dla stopu P1a i 1141 - 1146°C dla stopu P1b potwierdzają obecność tej fazy,

jako fazy równowagowej. W przypadku stopu P4a niewielki efekt endotermiczny w temperaturze 911°C odpowiada rozpuszczaniu metastabilnej eutektyki wraz z wydzielaniem niewielkiej ilości fazy Ni_3Sn_{HT}, która następnie rozpuszcza się w temperaturze 1140°C. Po wyżarzeniu pozostają znikome ilości tej fazy. W stopie P4b efekty termiczne odpowiadające tej fazie nie występują. Efekty topnienia roztworu Ni(Sn, V), widoczne na krzywych kalorymetrycznych w temperaturach wysokich (Rys. 17), również są zgodne z wynikami badan strukturalnych i diagramem równowagi (Rys.2b). Stop P1a zawiera niewielką ilość roztworu, stop P1b dominującą, w obu przypadkach temperatury topnienia i likwidus są niższe niż w przypadku stopów P4a i P4b zawierających większy dodatek wanadu, w których topnienie następuje w temperaturach wyższych, a temperatura likwidus pozostaje zależna od zawartości dodatków, przy czym zawartość Sn ja obniża, a V podwyższa. Brak efektów termicznych świadczących o obecności fazy Ni_3V lub jej wydzielaniu z roztworu niklu jest zgodny zarówno z badaniami mikrostrukturalnymi jak i z rentgenowską analizą fazową.



***Rys. 17.** Kalorymetria DSC. Przemiany fazowe w stopach P1b (a) i P4b (b) przy grzaniu z szybkością 10°C/min po krystalizacji oraz po wyżarzeniu w temperaturze 900°C przez 7 i 60 dni.*

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zarówno mikrostruktura jak i skład fazowy stopów z układu Ni-Sn-V, z zakresu składów zawierających od 75 do 90% at. Ni wykazują dużą zależność od szybkości chłodzenia w procesie wytwarzania oraz procesu wyżarzenia homogenizującego, zastosowanego po krystalizacji. Relatywnie szybkie chłodzenie na etapie krystalizacji prowadzi do rosnącego z szybkością chłodzenia udziału eutektyki Ni_3Sn-N(Sn,V) w mikrostrukturze, w przypadku stopów z przekrojów Ni_3Sn-Ni_3V i Ni_3(Sn,V)- Ni(V,Sn), od stronu Ni-Sn układu równowagi faz. W przypadku przekroju Ni_3(V, Sn)- Ni(V,Sn) od strony Ni-V układu równowagi faz, rośnie udział roztworu stałego niklu, o metastabilnej zawartości Sn i V. Stosując wyżarzenie homogenizujące, zależnie od temperatury i czasu, można uzyskiwać różne modyfikacje mikrostruktury wraz ze zmianą zawartości fazy Ni_3Sn i roztworu niklu poprzez rozpuszczenie metastabilnej eutektyki i koagulację wydzieleń. W przypadku stopów o dużej zawartości Ni wyżarzenie w temperaturze 900°C przez 60 dni prowadzi w zasadzie do równowagowego składu fazowego, przewidywanego przez układ równowagi faz, dla temperatury 800°C. W przypadku stopów z przekroju Ni_3Sn-Ni_3V w składzie fazowym po krystalizacji jak i po

wyżarzeniu znajduje się faza Ni_3Sn_2, o charakterze metastabilnym. Mimo to pozostaje ona stabilna nawet po zastosowanej procedurze homogenizacji faz. Skład fazowy stopów o wysokiej zawartości wanadu pokazuje, że faza Ni_3Sn_2 wydziela się preferencyjnie z roztworu Ni(V, Sn) zamiast fazy Ni_3Sn, co może świadczyć o wolnej dyfuzji Ni do wydzieleń w przypadku zawartości V w roztworze. Wyniki wszystkich badań potwierdzają, że o ile występuje silna tendencja do dyfuzji całości dodatku Sn do faz podwójnych z układu Ni-Sn, to wydzielanie fazy Ni_3V z roztworu przebiega wolno i jest kompletne, przy zastosowanych warunkach wyżarzania. Pomijając mikrostrukturę, skład fazowy najbliższy równowagowemu, w zakresie przekroju Ni_3Sn-Ni_3V uzyskano metodą szybkiej krystalizacji z cieczy „melt suction", nie uzyskano go natomiast długotrwałą homogenizacją składu fazowego po krystalizacji w lewitatorze. Analiza cieplna metodą kalorymetrii DSC potwierdziła zachodzenie przemian fazowych w kierunku równowagowym, pokazała także zależność wyznaczonych temperatur przemian oraz temperatur likwidus od zawartości Sn i V.

LITERATURA

[1] Y. Nanomura, Y. Kenno, H. Tsuda, T. Takasugi, *Dual multi-phase intermetallic alloys composed of geometrically close-packed Ni_3X (X: Al, Ti and V) type structures – I. Microstructures and their stability,* Acta Materialia, 54 (2006) 851-860.

[2] S. Shibuya, Y. Kenno, M. Yoshida, T. Takasugi, *Dual multi-phase intermetallic alloys composed of geometrically close packed Ni_3X (X: Al, Ti and V) type structures – II. Mechanical properties*, Acta Materialia, 54 (2006) 861-870.

[3] S. Shibuya, Y. Kenno, H. Tsuda, T. Takasugi, *Microstructural evolution of dual multi-phase intermetallic alloys composed of geometrically close packed Ni_3X (X: Al and V) type structures,* Intermetallics, 15 (2007) 338-348.

[4] C. Wu, X. Su, J. Wang, Y. Liu, H. Tu, Y. Zhang, *Phase Equilibria of the Sn-Ni-V System at 800°C,* Journal of Electronic Materials, 43 (2014) 4111-4118.

[5] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K. W. Richter, U. Saeed, M. Kauffman, P. Roussel, H. Ipser, *A new investigation of the system Ni–Sn*, Jntermetallics, 15 (2007) 869-884.

[6] C. Yang, J. Gao, Y.K. Zhang, M. Kolbe, D.M. Herlach, *New evidence for the dual origin of anomalous eutectic structures in undercooled Ni–Sn alloys: In situ observations and EBSD characterization*, Acta Materialia, 59 (2011) 3915-3926.

[7] Binary Alloys Phase Diagrams, ed. T.B. Massalsi (1986) str. 1773.

[8] A. Sypien, W. Przybyllo, *Preparation of Ti–Ni–Fe phase by levitation and its structural characterisation*, Journal of Material Science and Technology 26, 1, (2010) 31-35.

BADANIA TERMODYNAMICZNE STOPÓW Z LITEM JAKO MATERIAŁÓW DO MAGAZYNOWANIA ENERGII

A. Dębski, S. Terlicka, W. Gąsior

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, 30-059 Kraków ul. Reymonta 25

Coraz większe zapotrzebowanie na energię elektryczną przyczynia się do intensywnych badań nad bardziej wydajnymi sposobami magazynowania i gospodarowania energią. Poszukiwane są materiały mogące sprostać nieustannie zwiększającym się wymaganiom przemysłu i gospodarstw domowych. Badania eksperymentalne oraz wytwarzanie stopów na bazie metali alkalicznych takich jak lit wymagają wysokiej czystości atmosfery ochronnej, ze względu na ich wysoką reaktywność z głównymi składnikami powietrza tj. azot, tlen, para wodna czy dwutlenek węgla. W związku z tym dane literaturowe dla układów z litem są często bardzo ograniczone, a wczesne badania tych układów są często niedokładne ze względu na ograniczenia techniczne i wymagają weryfikacji. Uzyskane dane termodynamiczne układów na bazie litu pozwalają na opracowanie wykresów fazowych (lub weryfikację istniejących) niezbędnych przy projektowaniu i produkcji nowych materiałów w procesach technologicznych.

METODY EKSPERYMENTALNE

Do pomiarów właściwości termodynamicznych stopów na bazie litu zastosowano metody kalorymetryczne oraz pomiary sił elektromotorycznych ogniw stężeniowych.

Pomiary sił elektromotorycznych (EMF) ogniw stężeniowych

Właściwości termodynamiczne ciekłych stopów z litem tj. aktywność, zostały określone za pomocą ogniwa stężeniowego, które można schematycznie przedstawić w następujący sposób:

$$\text{Elektroda referencyjna (s, l)} \mid \text{Elektrolit } Li^{+} \mid \text{Elektroda badana (s, l)} \qquad (1)$$

W pomiarach EMF jako elektrodę referencyjną zastosowano stop dwufazowy Bi, $BiLi_3$, ze względu na jego niższy potencjał litu niż potencjał elektrody wykonanej z czystego litu, w związku z czym ograniczone jest rozpuszczenie elektrody w elektrolicie. Ponadto elektroda Bi, $BiLi_3$ w stałej temperaturze ma stałą aktywność litu w szerokim zakresie stężeń (np. T= 773 K od X_{Li}= 0.45 do X_{Li}= 0.75). Zależność EMF od temperatury dla elektrody referencyjnej może być opisana za pomocą poniższego równania [1]:

$$E_{\mathrm{Bi,Li_3Bi}} = -1683.2 - 0.903T + 465.66\ln(T) \qquad (2)$$

Elektrolitem w badaniach EMF jest mieszanina eutektyczna soli LiCli-LiF lub KCl-LiCl, kiedy temperatura prowadzonych pomiarów jest poniżej 773 K.

Wszystkie ogniwa do pomiarów sił elektromotorycznych, ze względu na wysoką reaktywność litu z głównymi składnikami powietrza (N_2, O_2, H_2O, CO_2), przygotowano w komorze manipulacyjnej w atmosferze ochronnej czystego argonu (Air products BIP® 5.7), gdzie zawartość zanieczyszczeń jest poniżej 1 ppm. Szczegółowy schemat i zasada pomiaru właściwości termodynamicznych z użyciem ogniwa stężeniowego zostały przedstawione m.in. w pracy Trybuła i in. [2].

Złożone ogniwa umieszczano w piecu oporowym, a pomiar sterowany był komputerowo. Badania EMF prowadzone są w dwojaki sposób. Pierwszy sposób polega na wyznaczeniu zależności siły elektromotorycznej od temperatury. W tych badaniach stop o konkretnym składzie nagrzewany jest do wybranej początkowej temperatury, potem kolejno, sekwencyjnie chłodzi się i następnie grzeje ogniwo z ciągłym mierzeniem wartości EMF. Druga metoda polega na wyznaczeniu zależności siły elektromotorycznej od stężenia litu w stałej temperaturze, tzn. metodą titrowania (miareczkowania) kulometrycznego. W przypadku miareczkowania kulometrycznego, ogniwa nagrzewa się do wybranej temperatury, a następnie po uzyskaniu stabilizacji wartości temperatury i EMF przepuszcza się przez ogniwo prąd o zmiennym natężeniu przez określony czas. Stężenie litu w badanym stopie określa się w oparciu o prawo Faradaya. Metoda titrowania kulometrycznego pozwala na wyznaczenie zakresu homogeniczności występujących faz oraz granic fazowych w badanym układzie.

W celu wyznaczenia wartości zmian funkcji termodynamicznych ciekłych stopów na bazie Li należy przeprowadzić pomiar zależności wartości siły elektromotorycznej badanego ogniwa od temperatury. Kiedy uzyskana zależność EMF(*T*) ma charakter liniowy to można przedstawić ją za pomocą równania (3). W przypadku gdy zależność ta jest krzywoliniowa wyraża się ją wielomianem.

$$E = A + BT \tag{3}$$

gdzie, E to siła elektromotoryczna; A to wyraz wolny, decydujący o punkcie przecięcia wykresu funkcji z osią Y; B to współczynnik kierunkowy określający kąt nachylenia wykresu funkcji liniowej do osi X.

Na podstawie równania 3 można bezpośrednio wyznaczyć zmiany funkcji termodynamicznych tj. energia Gibbsa (Δ*G*), nadmiarowa energia Gibbsa litu (G_{Li}^{ex}), aktywność litu w badanym stopie (a_{Li}), cząstkowa entropia litu (ΔS_{Li}), nadmiarowa entropia litu (S_{Li}^{ex}) lub cząstkowa molowa entalpia Li (ΔH_{Li}) w następujący sposób:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \tag{4}$$

$$G_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{ex}} = -n \cdot F \cdot E - R \cdot T \cdot lnx_{\mathrm{Li}} \tag{5}$$

$$a_{\mathrm{Li}} = exp\left(\frac{-n \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \tag{6}$$

$$\Delta S_{\mathrm{Li}} = n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{x,p} = n \cdot F \cdot B \tag{7}$$

$$\Delta H_{\mathrm{Li}} = -n \cdot F \cdot \left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{x,p}\right] = -n \cdot F \cdot A \tag{8}$$

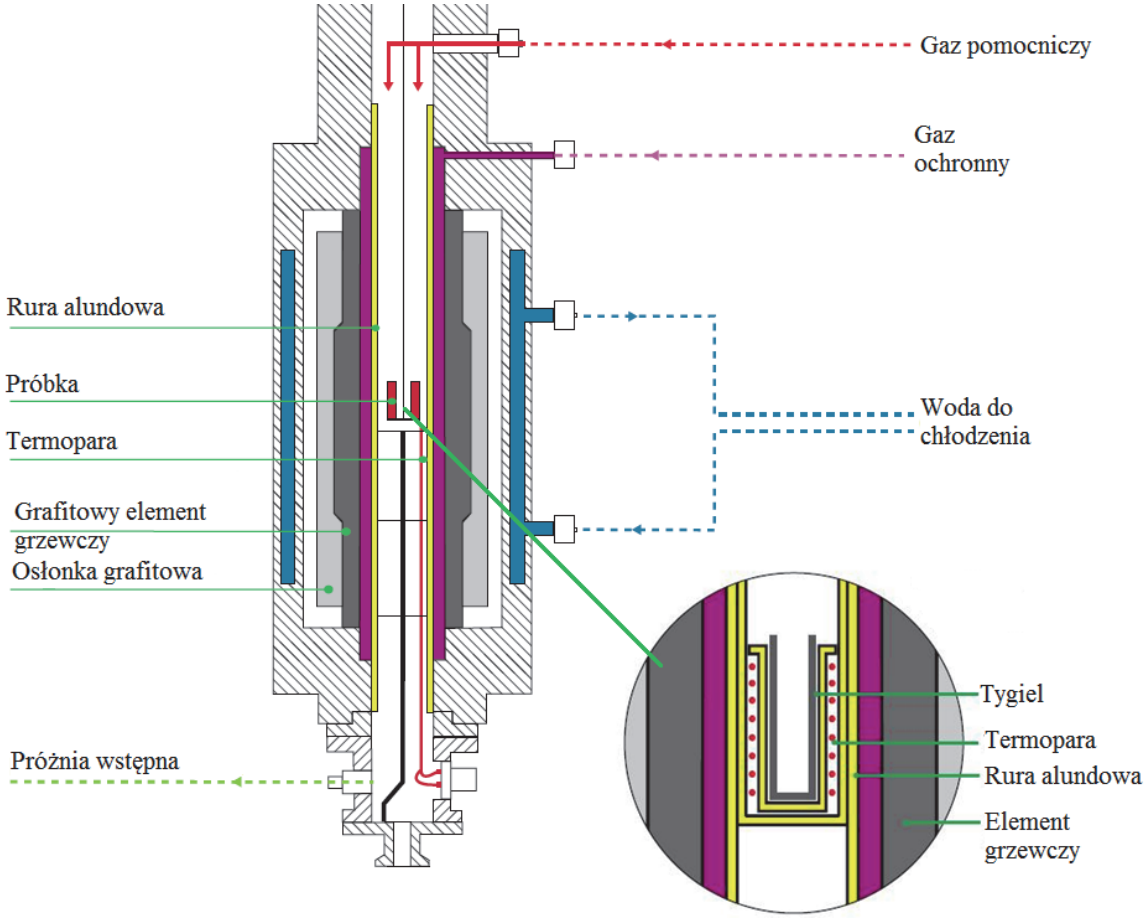
$$S_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{ex}} = -\frac{d(\Delta G_{Li})}{dT} = n \cdot F \cdot B + \mathrm{R} \cdot lnx_{\mathrm{Li}} \tag{9}$$

gdzie, *n* to liczna wymienionych elektronów (w przypadku Li *n* = 1), *F* to stała Faradaya (96,485 C·mol^{-1}), *R* to uniwersalna stała gazowa (8,3145 J·K^{-1}·mol^{-1}), X_{Li} ułamek molowy Li, *T* temperatura przeprowadzonego pomiaru.

METODY KALORYMETRYCZNE

Pomiary kalorymetryczne wykonano na wysokotemperaturowym kalorymetrze Setaram MHTC 96 Line Evo. Kalorymetr ten, schematycznie pokazany na rys. 1, posiada stos termoparowy zbudowany z 20 termopar oraz grafitowego pieca oporowego pozwalającego na

pomiary w temperaturze do 1723 K. Do rejestracji efektów cieplnych wykorzystano komercyjny program CALISTO software.



Rys. 1. *Schemat kalorymetru Setaram MTHC 96 Line Evo.*

Kalorymetryczna metoda rozpuszczania

Dla układów dwuskładnikowych, entalpię tworzenia określa się z wykorzystaniem następującej zależności:

$$\Delta_f H = X_A \Delta H^{ef}_{A_{X_A}} + X_B \Delta H^{ef}_{B_{X_B}} - \Delta H^{ef}_{A_{X_A}B_{X_B}} \tag{10}$$

a w przypadku układów trójskładnikowych równanie (10) ulega modyfikacji do równania

$$\Delta_f H = X_A \Delta H^{ef}_{A_{X_A}} + X_B \Delta H^{ef}_{B_{X_B}} + X_C \Delta H^{ef}_{C_{X_C}} - \Delta H^{ef}_{A_{X_A}B_{X_B}C_{X_C}} \tag{11}$$

gdzie: $\Delta_f H$ – entalpia tworzenia mola atomów danej fazy, X_A, X_B, X_C – ułamki molowe składników w związku międzymetalicznym, $\Delta H^{ef}_{A_{X_A}}$, $\Delta H^{ef}_{B_{X_B}}$, $\Delta H^{ef}_{C_{X_C}}$ – efekty cieplne towarzyszące rozpuszczaniu w kąpieli jednego mola atomów składników oraz mola atomów związku.

Kalorymetryczna metoda rozpuszczania bazuje na porównaniu efektów cieplnych podczas rozpuszczenia w kąpieli metalicznej odpowiednich ilości metali wchodzących w skład fazy międzymetalicznej oraz wytworzonej fazy międzymetalicznej. Podstawową wielkością wyznaczaną w tej metodzie jest efekt energetyczny towarzyszący tworzeniu się faz

międzymetalicznych z badanego układu. Rejestrowany efekt cieplny obejmuje: podgrzanie, stopienie i rozpuszczenie próbki w kąpieli metalicznej.

Bardzo istotne w tej metodzie jest odpowiednie dobranie właściwego metalu pełniącego rolę rozpuszczalnika oraz eksperymentalne wyznaczenie współczynnika kalibracji. Ze względu na szeroki zakres temperaturowy między temperaturą topnienia i wrzenia oraz niską prężność par w temperaturze pomiaru (najczęściej niższej niż 1400 K) najczęściej stosuje się jako rozpuszczalnik ciekłe aluminium lub ciekłą cynę. Ponadto w wielu przypadkach, jako kąpiel metaliczną, wykorzystuje się jeden z metali wchodzących w skład fazy międzymetalicznej, co powoduje zmniejszenie liczby pomiarów ciepła rozpuszczania o jeden i w związku z tym zwiększenie dokładności pomiarowej entalpii tworzenia.

Kalorymetryczna metoda bezpośredniej reakcji

W układach dwuskładnikowych, podstawową wielkością, która jest wyznaczana przy pomocy kalorymetrycznej metody bezpośredniej reakcji jest efekt energetyczny towarzyszący reakcji materiałów składowych (*A* i *B*) przy tworzeniu faz międzymetalicznych z badanego układu. Oczekiwaną syntezę stopu przedstawia następujące równanie:

$$nA_{(Tp)} + mB_{(Tk)} = A_nB_{m(Tk)} + \Delta H^{ef} \tag{12}$$

gdzie: T_p, T_k są odpowiednio temperaturami pokojowymi oraz temperaturą tygla reakcyjnego w kalorymetrze, ΔH^{ef} – efekt cieplny zmierzony kalorymetrem, *n* jest liczbą moli składnika *A*, *m* liczbą moli składnika *B*.

Ponieważ ilość ciepła ΔH^{ef} mierzona kalorymetrycznie jest sumą algebraiczną entalpii tworzenia w temperaturze kalorymetru przeliczoną na 1 mol atomów oraz ciepła podgrzania składników stopu od temperatury pokojowej do temperatury tygla reakcyjnego kalorymetru, entalpię tworzenia oblicza się z następującego wzoru:

$$\Delta_f H = \Delta H^{ef} - (X_A \Delta H_A + X_B \Delta H_B) \tag{13}$$

w którym; X_A i X_B są ułamkami molowymi składników *A* i *B,* a ΔH_A, ΔH_B są zmianami entalpii składników *A* i *B* związanymi z podgrzaniem ich od temperatury pokojowej do temperatury reakcji.

Metoda bezpośredniej reakcji należy do metod szybkich, w porównaniu z metodą rozpuszczania czy roztwarzania, jednak w odróżnieniu od nich, uzyskane za jej pomocą wyniki można uznać za prawidłowe tylko w wtedy, gdy otrzymany w procesie syntezy produkt jest oczekiwaną fazą lub gdy jej ilość w produkcie reakcji jest w zdecydowanej większości. Zatem zawsze po wykonaniu badań kalorymetrycznych omawianą metodą, produkt reakcji syntezy otrzymany w kalorymetrze, powinien zostać poddany analizie strukturalnej dla potwierdzenia istnienia badanej fazy. W przeciwnym przypadku, wynik pomiaru nie jest wiarygodny, gdyż nie wiadomo jakiego produktu reakcji dotyczy.

Kalorymetryczna metoda pomiaru entalpii mieszania

W celu wyznaczenia entalpii mieszania ciekłych stopów na bazie Li stosuje się następujące równania:

$$H_{\mathrm{R}} = (\Delta H_{\mathrm{S}} \cdot K) - \left(H_X^{\mathrm{T_O}\rightarrow\mathrm{T_P}} \cdot n_{\mathrm{X}}\right) \tag{14}$$

$$K = \frac{H_x^{T_{\mathrm{D}}\rightarrow T_{\mathrm{M}}} \cdot \mathrm{n}_x}{\Delta H_{\mathrm{K}}} \tag{15}$$

$$\Delta_{\mathrm{mix}}H = \frac{\sum H_{\mathrm{R}}}{\sum n_{\mathrm{X}}} \tag{16}$$

gdzie: ΔH_S jest zarejestrowanym efektem cieplnym pochodzącym od wrzucanego metalu z badanego układu; K - stała kalibracyjna; T_O - temperatura otoczenia (298 K); T_P - temperatura pomiaru kalorymetrycznego; $H_X^{T_O \rightarrow T_P}$ - zmiana entalpii metalu od temperatury otoczenia do temperatury pomiaru, która została wyznaczona za pomocą programu Pandat 2013; n_x są liczbami moli składników; H_R to entalpia rozpuszczania składników; ΔH_K to efekt cieplny pochodzący od wrzucanego metalu zarejestrowany podczas kalibrowania kalorymetru.

Kalorymetryczna metoda roztwarzania

W kalorymetrycznej metodzie roztwarzania pomiar entalpii tworzenia faz międzymetalicznych polega na porównaniu efektów cieplnych towarzyszących roztwarzaniu w kąpieli wodnej lub innym rozpuszczalniku wytworzonej fazy międzymetalicznej oraz odpowiednich ilości metali wchodzących w skład fazy i wyliczenia z nich entalpii tworzenia zgodnie z poniższym wyprowadzeniem.

W układach dwuskładnikowych, entalpia tworzenia określonej fazy zdefiniowana jest poniższym równaniem (17):

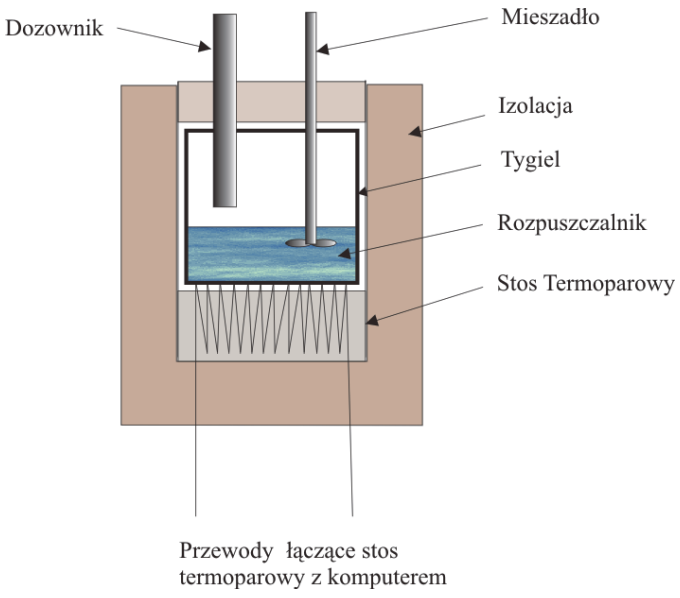
$$\Delta_f H_{A_{X_A}B_{X_B}} = H_{A_{X_A}B_{X_B}} - \left(X_A H_A^0 + X_B H_B^0\right) \tag{17}$$

w którym wartość entalpii związku międzymetalicznego $H_{A_{X_A}B_{X_B}}$ wylicza się z równanie (18):

$$H_{A_{X_A}B_{X_B}} = X_A(H_A^0 + H_A^p) + X_B(H_B^0 + H_B^p) \tag{18}$$

Wartości: H_A^0, H_B^0, H_A^p, H_B^p, X_A oraz X_B są odpowiednio standardowymi i cząstkowymi entalpiami składników A i B oraz ich ułamkami molowymi.

Pomiary przeprowadzono na zaprojektowanym i zbudowanym w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN prototypie kalorymetru przeznaczonym do pomiarów entalpii tworzenia faz międzymetalicznych na bazie litu, którego schemat został przedstawiony na rysunku 2.



***Rys. 2**. Schemat kalorymetru do pomiaru ciepła tworzenia faz międzymetalicznych.*

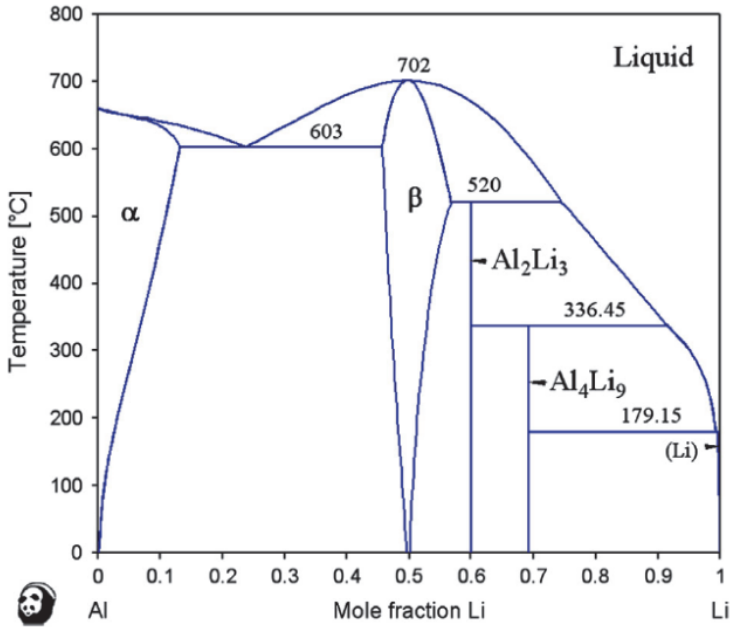
WYNIKI BADAŃ

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie prowadził badania właściwości termodynamicznych stopów dwuskładnikowych Li-X gdzie X to Ag, Al, B, Bi, Ca, Cu, Ga, Mg, Si, Sn, Sb, Pb lub Zn oraz trójskładnikowych Li-Y-Zn, gdzie Y to Al lub Ga. Ponadto w celu uzupełnienia danych termodynamicznych badanych układów trójskładnikowych przeprowadzono również pomiary układów niezawierających litu tj. Al-Zn czy Ga-Zn.

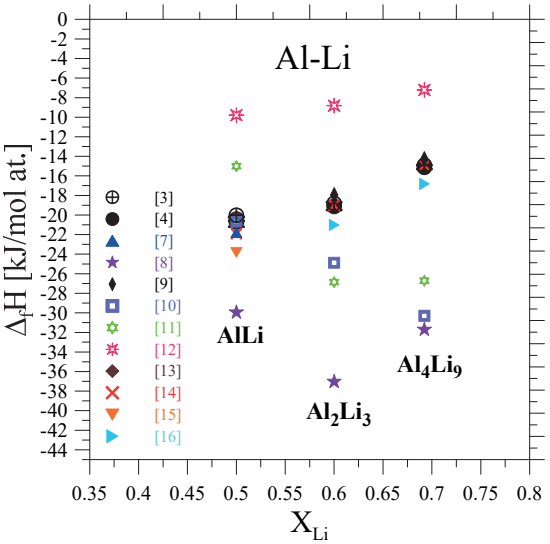
Termodynamiczna charakterystyka układu Al-Li-Zn oraz układów dwuskładnikowych wchodzących w skład układu trójskładnikowego

Układ Al-Li

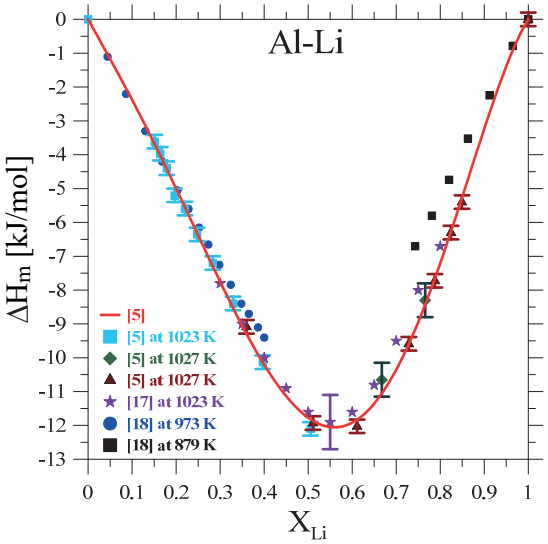
Wartości entalpii tworzenia stopów z układu Al-Li (Rys. 3) przedstawione graficznie na Rys. 4 zostały zmierzone za pomocą dwóch metod kalorymetrycznych rozpuszczania i bezpośredniej reakcji w temperaturze 956 K. Przeprowadzone pomiary pokazały, że fazy Al_2Li_3 i Al_4Li_9, w porównaniu do fazy AlLi, można uzyskać tylko poprzez stopienie odpowiednio składników, a następnie powolne chłodzenie. Przygotowanie innych faz z tego układu wymaga dodatkowego wygrzewania w temperaturze niższej niż reakcja perytektyczna widoczna na rysunku 3. Wartości entalpii tworzenia dla fazy AlLi są w bardzo dobrej zgodności z danymi literaturowymi. Natomiast ze względu na bardzo wolną dyfuzję Li w Al i stopach Al-Li w temperaturze poniżej temperatury przemiany perytektycznej, pomiary entalpii tworzenia faz Al_2Li_3 i Al_4Li_9 za pomocą metody bezpośredniej reakcji są niemożliwe. Ponadto dla tego układu przeprowadzono pomiary entalpii mieszania ciekłych stopów w całym zakresie stężeń w dwóch temperaturach 1023 K i 1027 K. Otrzymane wartości entalpii mieszania były ujemne w całym zakresie stężeń i zostały przedstawione na rysunku 5. Uzyskane wyniki są w bardzo dobrej zgodności z danymi literaturowymi dla tego układu. Powyższe rezultaty ukazały się w publikacjach [4, 5].



Rys. 3. *Wykres fazowy dla układu Al-Li [3].*



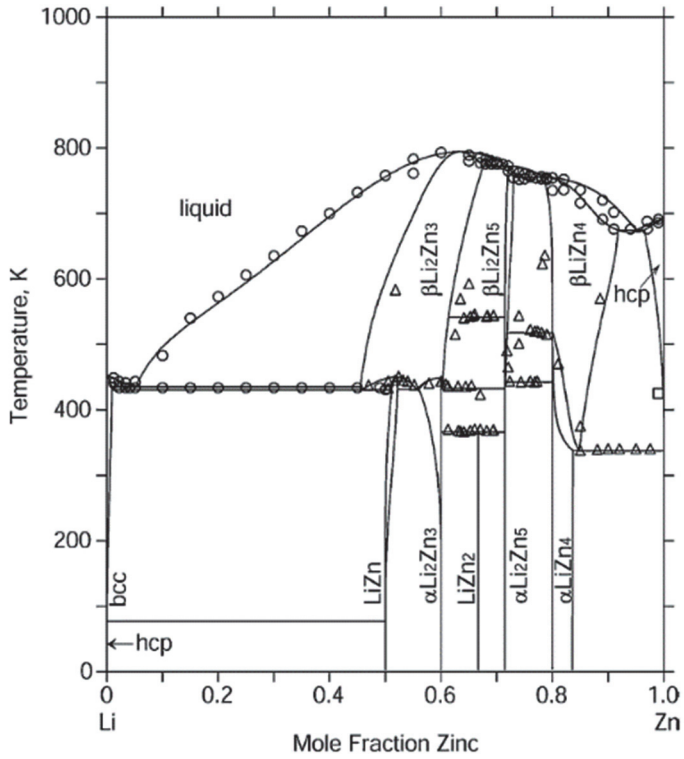
Rys. 4. *Entalpia tworzenia faz międzymetalicznych z układu Al-Li [3, 4, 7-16].*



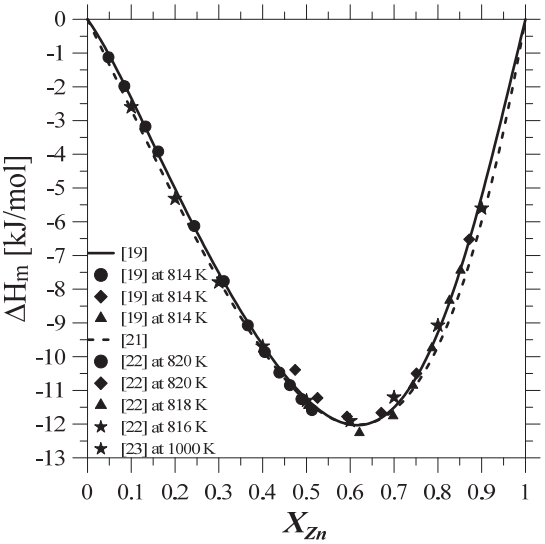
Rys. 5. *Entalpia mieszania ciekłych stopów z układu Al-Li [5, 17, 18].*

Układ Li-Zn

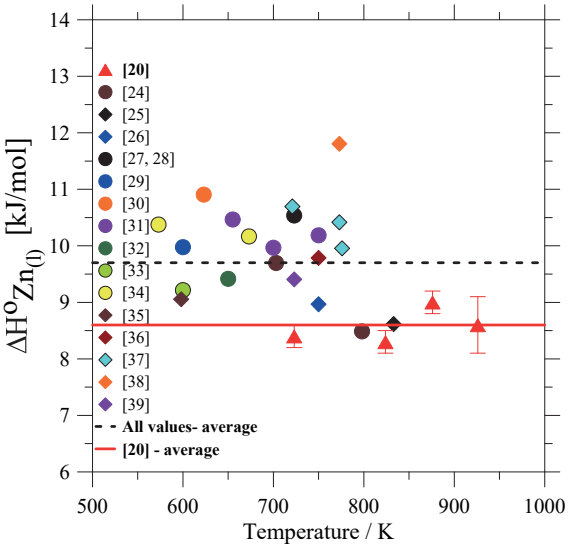
Dla układu Li-Zn przeprowadzono badania entalpii mieszania [19], tworzenia faz międzymetalicznych oraz ciepła rozpuszczania cynku w cynie, które to zostało po raz pierwszy wyznaczone w temperaturze wyższej niż 833 K [20]. Wykres fazowy układu Li-Zn przedstawiono na rysunku 6. Entalpia mieszania ciekłych stopów z układu Li-Zn była ujemna w całym zakresie stężeń. Natomiast uzyskana wartość ciepła rozpuszczania ciekłego Zn w ciekłej Sn potwierdziła brak zależności temperaturowej w zakresie 723 K – 926 K. Otrzymane wyniki ukazały się w publikacjach [19, 20].



Rys. 6. *Wykres fazowy układu Li-Zn [21].*



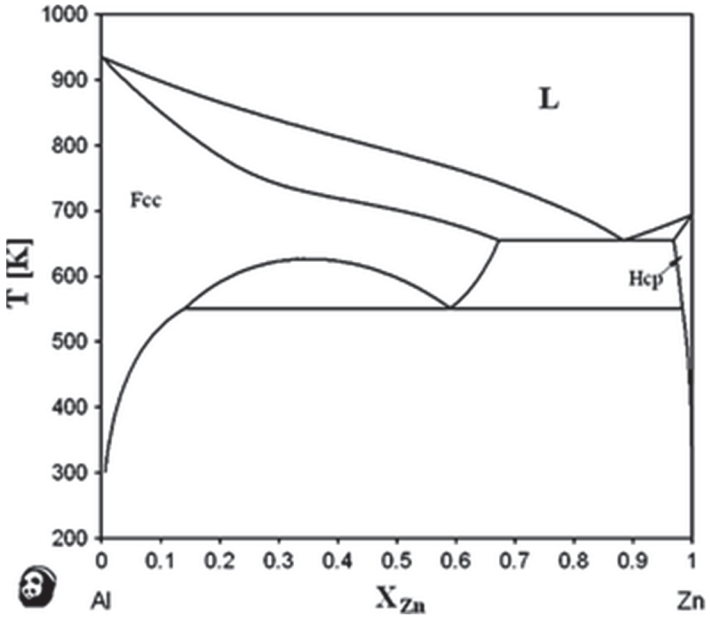
Rys. 7. *Badania własne entalpia mieszania ciekłych stopów z układu Li-Zn [19, 21, 22, 23].*



Rys. 8. *Porównanie wyników własnych entalpii rozpuszczania ciekłego Zn w ciekłej Sn (Δ) [20] z dostępnymi w literaturze [24-39].*

Układ Al-Zn

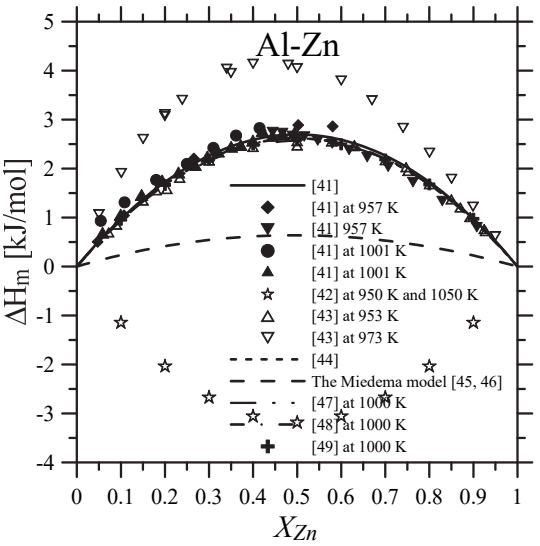
Al-Zn jest układem eutektycznym z reakcją monotektoidalną i luką niemieszalności w stanie stałym. Wykres fazowy dla tego układu przedstawiono na Rys. 9.



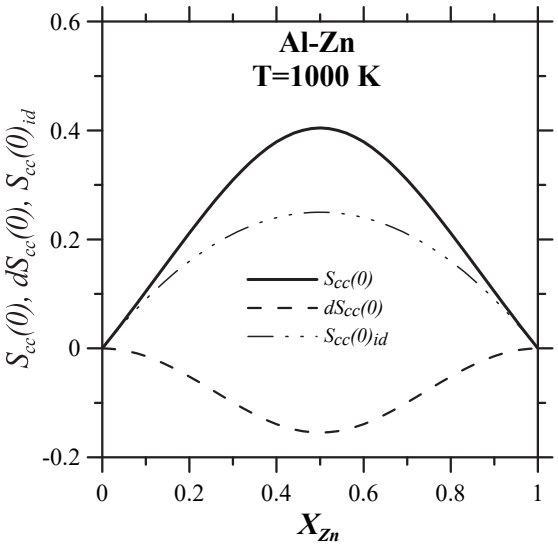
Rys. 9. *Wykres fazowy układu Al-Zn [40].*

W Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie prowadzono badania entalpii mieszania tego układu dwuskładowego. Otrzymane wyniki porównano z modelem Miedemy i danymi dostępnymi w literaturze (Rys. 10). Pomiary prowadzono w dwóch temperaturach: 957 K i 1001 K w całym zakresie stężeń. W oparciu o uzyskane eksperymentalne dane oraz te dostępne w literaturze wyznaczono parametry oddziaływania z równania Redlicha-Kistera dla fazy ciekłej układu Al-Zn. Obliczona energia swobodna Gibbsa,

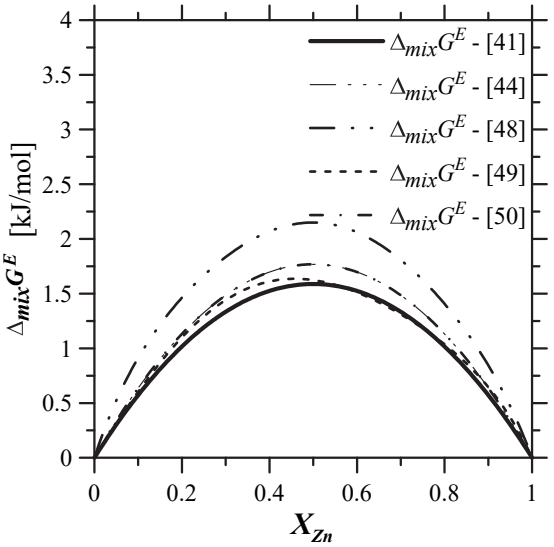
entalpia i entropia oraz nadmiarowe cząstkowe wartości tych funkcji zostały zaprezentowane graficznie na rysunkach 11-15. Uzyskane wyniki zostały zaprezentowane w publikacji [41]. Otrzymane wartości entalpii mieszania w badanych temperaturach są praktycznie identyczne i wykluczają występowanie zależności temperaturowej. Ponadto są one w bardzo dobrej zgodności z danymi literaturowymi. Nadmiarowa entropia mieszania oraz entalpia mieszania prezentują dodatnie odstępstwa od stanu idealnego, co oznacza, że roztwory ciekłe z układu Al-Zn mają tendencję do osiągania idealności wraz ze wzrostem temperatury. Przebieg molowej nadmiarowej energii Gibbsa jest niemal we wszystkich prezentowanych w literaturze oraz uzyskanych w tych badaniach symetryczny (rysunek 12).



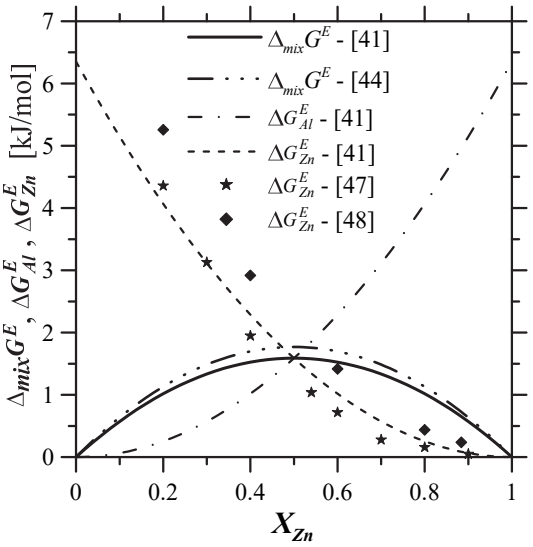
Rys. 10. *Entalpia mieszania ciekłych stopów z układu Al-Zn [41-49].*



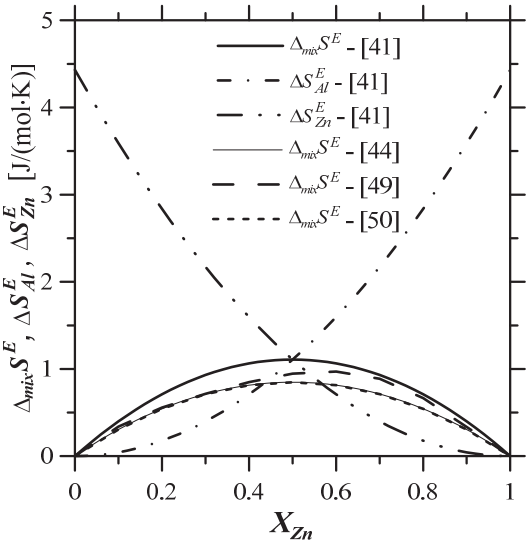
Rys. 11. *Porównanie czynnika struktury (S_{cc}) dla ciekłych roztworów rzeczywistych i idealnych z układu Al-Zn [41].*



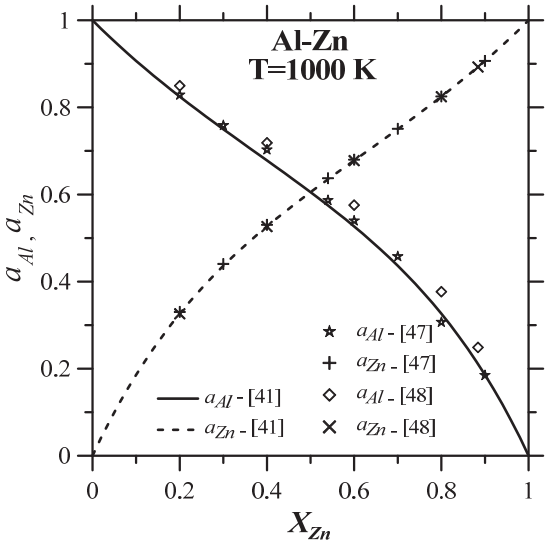
Rys. 12. *Molowa energia Gibbsa dla układu Al-Zn w temperaturze T= 1000 K obliczona na podstawie dostępnych danych [41, 44, 48, 49, 50].*



Rys. 13. *Molowa i cząstkowa nadmiarowa energia Gibbsa dla układu Al-Zn w temperaturze T= 1000 K obliczona na podstawie dostępnych danych za pomocą równania Redlicha-Kistera [41, 44, 47, 48].*



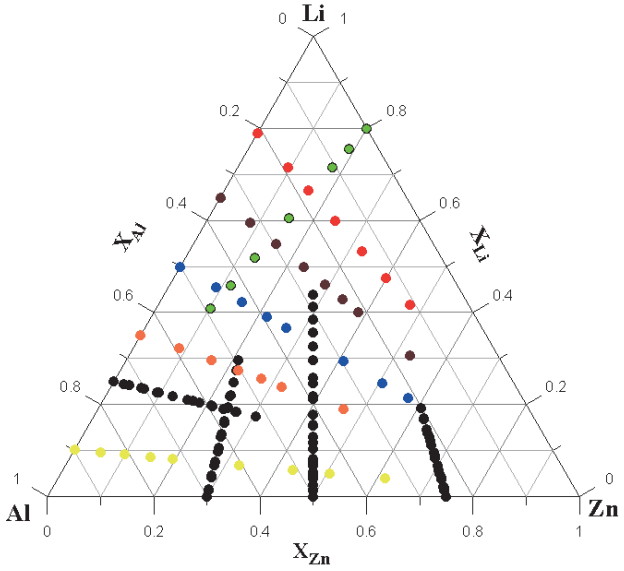
Rys. 14. *Nadmiarowa molowa i cząstkowa entropia układu Al-Zn obliczona za pomocą równania Redlicha-Kistera [41, 44, 49, 50].*



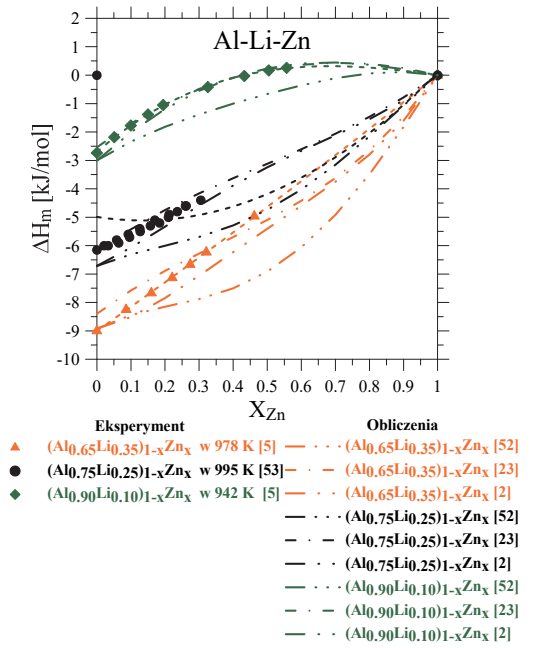
Rys. 15. *Aktywności aluminium i cynku w fazie ciekłej w T= 1000 K [41, 47, 48].*

Układ Al-Li-Zn

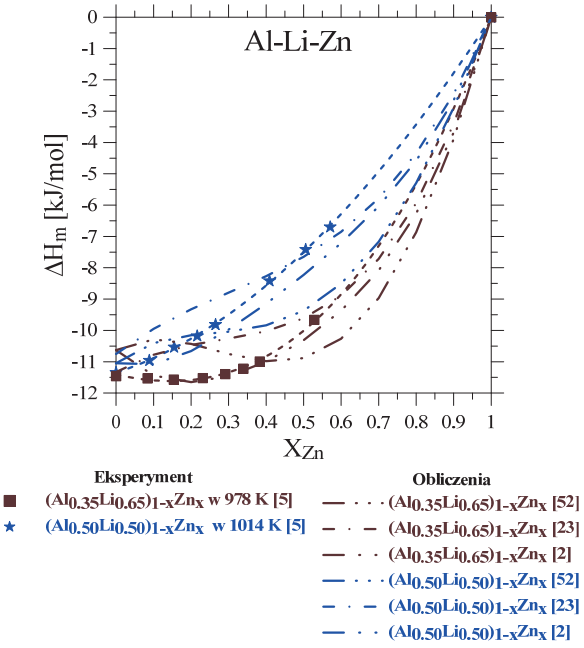
W ramach badań nad układem Al-Li-Zn skupiono się na pomiarach entalpii mieszania ciekłych stopów Al-Li-Zn oraz pomiarze sił elektromotorycznych tego układu. Uzyskane wyniki wraz z danymi literaturowymi posłużyły do optymalizacji danych termodynamicznych tego układu, które zostały przedstawione w pracach [5 i 51]. Na rysunku 16 przedstawiono zakresy stężeń, w których prowadzono pomiary entalpii mieszania układu Al-Li-Zn. Badania kalorymetryczne były prowadzone w trzech różnych temperaturach: 942 K dla stopów $(Al_{0.90}Li_{0.10})_{1-x}Zn_x$ oraz $(Al_{0.80}Li_{0.20})_{1-x}Zn_x$, 978 K dla stopów $(Al_{0.35}Li_{0.65})_{1-x}Zn_x$, $(Al_{0.65}Li_{0.35})_{1-x}Zn_x$ oraz $(Li_{0.80}Zn_{0.20})_{1-x}Al_x$, a także 1014 K dla $(Al_{0.50}Li_{0.50})_{1-x}Zn_x$. Otrzymana entalpia mieszania ciekłych stopów z układu Al-Li-Zn została przedstawiona na rysunku 17 oraz 18. Uzyskane rezultaty były w dobrej zgodności z dostępną literaturą i wykazały brak zależności temperaturowej w układzie Al-Li-Zn w badanym zakresie stężeń i temperaturze.



Rys. 16*. Punkty odpowiadające badanym stężeniom stopów w układzie Al-Li-Zn [51].*

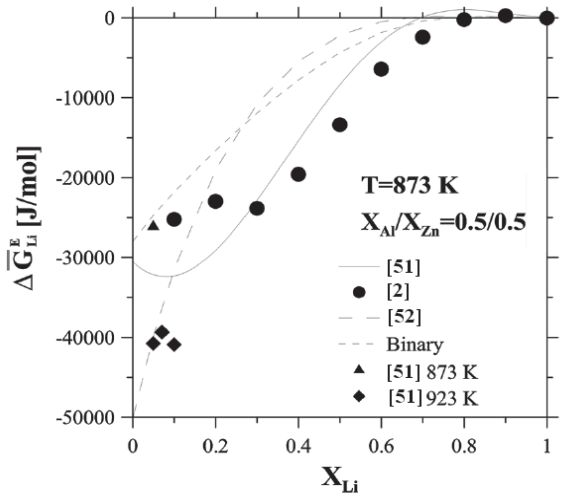


Rys. 17. *Entalpia mieszania ciekłych stopów $(Al_{0.65}Li_{0.35})_{1-x}Zn_x$, oraz $(Al_{0.75}Li_{0.25})_{1-x}Zn_x$ i $(Al_{0.90}Li_{0.10})_{1-x}Zn_x$ [2, 5, 23, 52].*

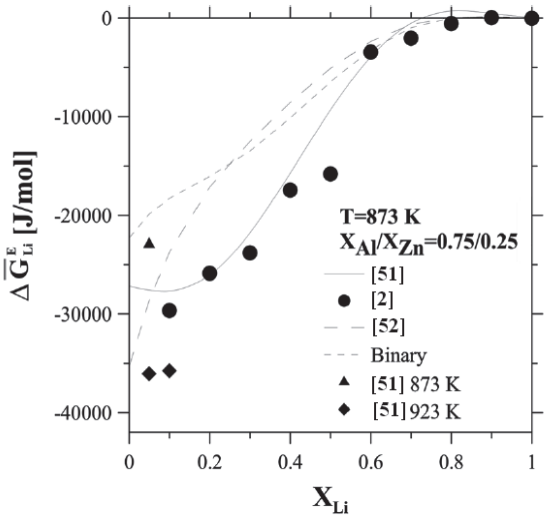


Rys. 18. *Entalpia mieszania ciekłych stopów $(Al_{0.35}Li_{0.65})_{1-x}Zn_x$ i $(Al_{0.50}Li_{0.50})_{1-x}Zn_x$ [2, 5, 23, 52].*

Pomiary sił elektromotorycznych wykonano w dwóch temperaturach 873 oraz 923 K. Uzyskane wartości sił elektromotorycznych dla ciekłych stopów z układu Al-Li-Zn dla różnych stopów startowych X_{Al}/X_{Zn} i dla X_{Li}= 0.05 zostały opisane liniową zależnością temperaturową Na rysunkach 19-20 przedstawiono obliczoną nadmiarową energię Gibbsa dla wybranego cięcia $(Al_{0.50}Zn_{0.50})_{1-x}Li_x$, $(Al_{0.75}Zn_{0.25})_{1-x}Li_x$. W oparciu o uzyskane wyniki obliczono parametry oddziaływania oraz porównano otrzymane rezultaty z dostępną literaturą.



Rys. 19. *Nadmiarowa energia Gibbsa dla stopów $(Al_{0.50}Zn_{0.50})_{1-x}Li_x$ obliczona na podstawie różnych modeli i porównana z literaturą [2, 51, 52].*



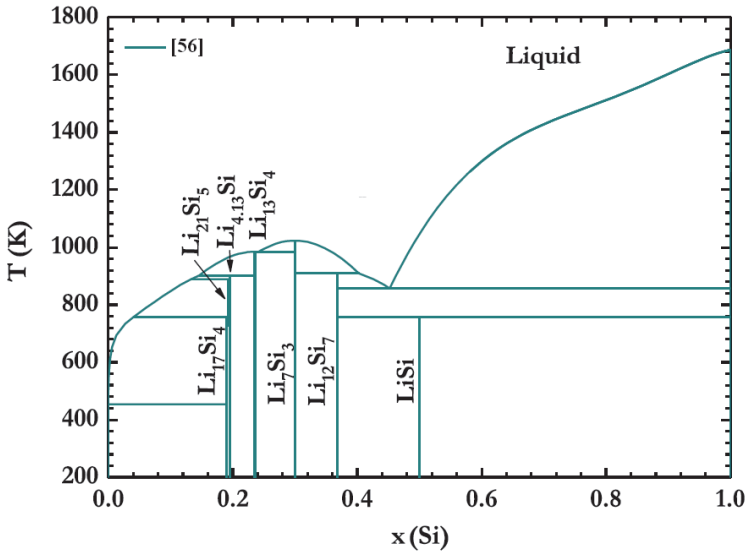
Rys. 20. *Nadmiarowa energia Gibbsa dla stopów $(Al_{0.75}Zn_{0.25})_{1-x}Li_x$ obliczona na podstawie różnych modeli i porównana z literaturą [2, 51, 52].*

Przedstawione eksperymentalne wyniki z pomiaru sił elektromotorycznych dla stopów $(Al_{0.50}Zn_{0.50})_{1-x}Li_x$ i $(Al_{0.75}Zn_{0.25})_{1-x}Li_x$ charakteryzują się S-kształtnym przebiegiem krzywej nadmiarowej energii Gibbsa, co sugeruje, analogicznie do układów dwuskładnikowych, że w ciekłych roztworach Al-Li-Zn istnieją asocjaty o składzie zbliżonym do jednej, z któryś z trójskładnikowych faz międzymetalicznych istniejących w tym układzie.

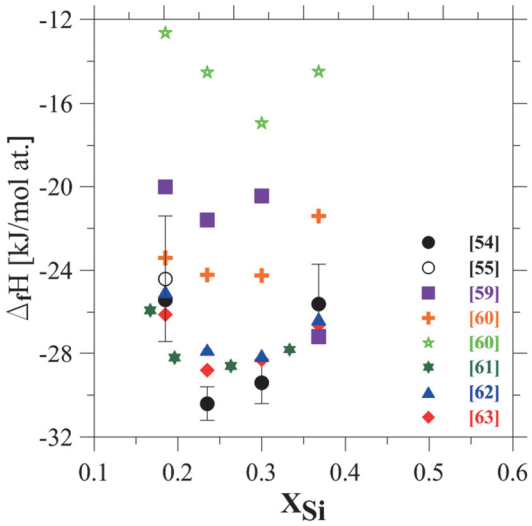
Termodynamiczna charakterystyka układu Li-Si oraz optymalizacja wykresu fazowego

Badania entalpii tworzenia faz międzymetalicznych rozpoczęto od pomiarów roztwarzania faz międzymetalicznych z układu Li–Si w wodzie. Niestety zastosowanie kąpieli wodnej w przypadku faz międzymetalicznych z badanego układu nie powiodło się, ponieważ w wyniku reakcji faz z wodą następowała bardzo silna reakcja egzotermiczna i tworzenie się SiO_2 oraz innych związków chemicznych. Dlatego jako rozpuszczalnik zastosowany został lodowaty kwas octowy. Uzyskane dane entalpii tworzenia faz międzymetalicznych z układu Li–Si były i są do chwili obecnej pierwszymi zmierzonymi przy pomocy techniki kalorymetrycznej [54, 55].

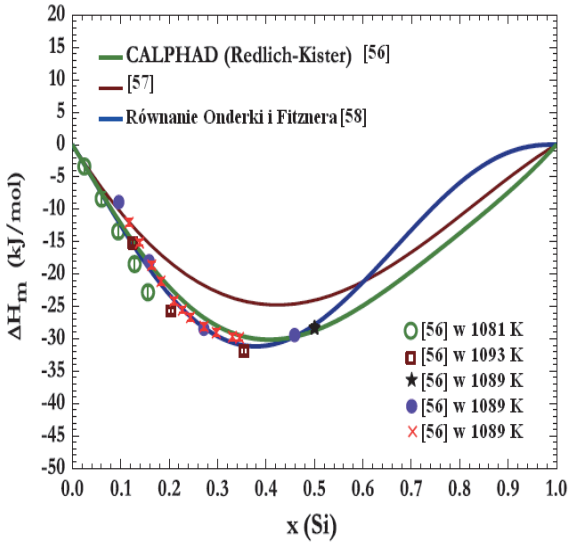
Dodatkowo wyznaczono po raz pierwszy entalpię mieszania ciekłych stopów Li–Si oraz wykonano pomiary DTA, a wyniki tych badań posłużyły do nowego opracowania właściwości termodynamicznych tego układu oraz wyliczenia równowag fazowych [56]. Uzyskana entalpia mieszania była ujemna w całym badanym zakresie stężeń.



Rys. 21. *Wykres fazowy dla układu Li-Si [56].*



Rys. 22. *Entalpia tworzenia faz z układu Li-Si [54, 55, 59-63].*



Rys. 23. *Entalpia mieszania ciepłych stopów z układu Li-Sn [56, 57,58].*

PODSUMOWANIE

Badania właściwości termodynamicznych stopów z litem wykonywane w IMIM PAN w większości przypadków są nowatorskie i pierwsze tego typu w skali światowej. Zgromadzone eksperymentalne dane termodynamiczne dla tego typu układów, posłużą do opracowania wykresów fazowych lub do weryfikacji już istniejących. Uzyskane wyniki badań zostały opublikowanie w 20 artykułach w prestiżowych czasopismach z Listy Filadelfijskiej tj. Journal of Alloys and Compounds, The Journal of Chemical Thermodynamics czy Thermochimica Acta. Wszystkie prace realizowane były w ramach czterech projektów badawczych (NCN, MNiSW) oraz są przedmiotem dwóch prac doktorskich i jednej pracy magisterskiej.

LITERATURA

[1] W. Gąsior, Z. Moser, *Thermodynamic study of liquid lithium–lead alloys using the EMF method*, Journal of Nuclear Materials, 294 (2001) 77–83.

[2] M. Trybula, P. Fima, W. Gąsior, *Thermodynamic properties of liquid Al–Li–Zn alloys determined from electromotive force measurement*, Thermochimica Acta, 588 (2014) 16–21.

[3] B. Hallstedt, O. Kim, *Thermodynamic assessment of the Al–Li system*, International Journal of Materials Research, 98, (2007) 961–969.

[4] W. Gąsior, A. Dębski, A. Góral, R. Major, *Enthalpy of formation of intermetallic phases from Al–Li system by solution and direct reaction calorimetric method*, Journal of Alloys and Compounds, 586 (2014) 703–708.

[5] [5] A. Dębski, S. Terlicka, *Calorimetric measurements of liquid (Al+Li+Zn) alloys,* The Journal of Chemical Thermodynamics, 92 (2016) 91–96.

[6] N. P. Yao, L.A. Herédy, R.C. Saunders, *Emf Measurements of Electrochemically Prepared Lithium-Aluminum Alloy*, Journal of The Electrochemical Society 118 (1971) 1039–1042.

[7] M.-L. Saboungi, C.C. Hsu, Computation of Isothermal Sections of the Al-Li-Mg System, Calphad, 1 (1977) 237–251.

[8] N. Saunders, *Calculated Stable and Metastable Phase Equilibria in Al-Li-Zr Alloys*, Zeitschrift für Metallkunde, 80 (1989) 894–903.

[9] C. Sigli, J.M. Sanchez, *Calculation of phase equilibrium in Al-Li alloys,* Acta Metallurgica, 34 (1986) 1021–1028.

[10] A.J. McAlister, *The Al-Li (Aluminum-Lithium) System,* Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 3 (1982) 177–183.
[11] S.-W. Chen, C.-H. Jan, J.-C. Lin, Y. A. Chang, *Phase equilibria of the Al-Li binary system*, Metallurgical and Materials Transactions A, 20A (1989) 2247–2258.
[12] N.E. Christensen, *Structural phase stability of B2 and B32 intermetallic compounds*, Physical Review B, 32 (1985) 207–228.
[13] X.Q. Guo, R. Podloucky, A.J. Freeman, *Structural and electronic structural properties of ordered LiAl compounds*, Physical Review B, 40 (1989) 2793–2800.
[14] G. P. Das, A. Arya, H. G. Salunke, S. Banerjee, C*ohesive and electronic properties of ordered Li-Al intermetallic compounds*, Journal of Physics: Condensed Matter, 6 (1994) 3389–3402.
[15] M.H. F. Sluiter, Y. Watanabe, D. de Fontaine, Y. Kawazoe, *First-principles calculation of the pressure dependence of phase equilibria in the Al-Li system*, Physical Review B, 53 (1996) 6137–6151.
[16] V.D. Bushmanov, S.P. Yatsenko, *Thermodynamic properties of binary systems of lithium, sodium, potassium with aluminium, gallium, indium, thallium*, Zhurnal Fizicheskoi Khimii, A55 (1981) 2951–2952.
[17] Z. Moser, F. Sommer, B. Predel, *Calorimetric studies of liquid Al-Li alloys*, Zeitschrift für Metallkunde, 79 (1988) 705–707.
[18] A. Dębski, W. Gąsior, *Calorimetric measurements of the Li–Zn system. Direct reaction method and mixing enthalpy,* The Journal of Chemical Thermodynamics, 98 (2016) 111–117.
[19] A. Dębski, S. Terlicka, W. Gąsior, A. Góral, *Calorimetric study of the Li-Zn system,* The Journal of Chemical Thermodynamics, 103 (2019) 374–380.
[20] Y. Liang, Z. Du, C. Guo, C. Li, *Thermodynamic modeling of the Li–Zn system,* Journal of Alloys and Compounds, 455 (2008) 236–242.
[21] Z. Moser, F. Sommer, J.J. Lee, B. Predel, *Calorimetric studies of liquid Li-Zn Alloys*, Thermochimica Acta 142 (1989) 117–125.
[22] A.G. Morachevskii, T.V. Butukhanova, E.N. Val'Kovskaya, *Thermodynamic analysis of liquid alloys of the system aluminum-lithium-zinc*, Russian Journal of Applied Chemistry, 85 (2012) 1955–1958.
[23] O.J. Kleppa, *A Thermodynamic Study of Liquid Metallic Solutions. VI. Calorimetric Investigations of the Systems Bismuth–Lead, Cadmium–Lead, Cadmium–Tin and Tin–Zinc*, The Journal of Physical Chemistry, 59 (1955) 354–361.
[24] B. Predel, H. Ruge, *Untersuchung der bildungsenthalpien in den systemen MgCuZn, MgCuAl und MgCuSn als beitrag zur klärung der bindungsverhältnisse in Laves-Phasen, Materials* Science and Engineering, 9 (1972) 141–151.
[25] Z. Moser, K. Rzyman, S. Randzio, *Calorimetric Studies on Zn-Sn Liquid Solutions*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences, 35 (1987) 461–464.
[26] M. Kawakami, *The heat of mixing of metals,* Science Reports of the Tohoku Imperial University, 16 (1927) 915–935.
[27] M. Kawakami, *The Heat of Mixing of Metals,* Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 167 (1927) 345–363.
[28] R.L. Orr, J. Rovel, *Thermodynamics of the structural modifications of AgZn*, Acta Metallurgica, 10 (1962) 935–939.
[29] O.J. Kleppa, R.C. King, *Heat of formation of the solid solutions of zinc, gallium and germanium in copper*, Acta Metallurgica, 10 (1962) 1183–1186.
[30] M.J. Pool, *Calorimetric Investigation of Cadmium Silver and Zinc Tellurides*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 233 (1965) 1711–1715.
[31] R.L. Orr, B.B. Argent, *Heats of Formation of the α-Brasses,* Transactions of the Faraday Society articles, 61 (1965) 2126–2131.
[32] R.W. Carpenter, R.L. Orr, R. Hultgren, *Heats of Formation of Au_3Zn and AuZn,* Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239 (1967) 107–109.
[33] G.R. Blair, D.B. Downie, *A Calorimetric Study of Silver–Zinc and Copper–Zinc Alloys*, Metal Science Journal, 4 (1970) 1–5.

[34] R. Boom, Thesis, University of Amsterdam, The Netherlands, (1974).
[35] Z. Moser,W. Gasior, *Thermodynamic Studies on Zn-Sn Liquid Solutions*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences, 31 (1983) 19–25.
[36] N.W. Taylor, *The Activities of Zinc, Cadmium, Tin, Leads and Bismuth in Their Binary Liquid Mixtures*, Journal of the American Chemical Society, 45 (1923) 2865–2890.
[37] M. Fiorani, V. Valenti, *Termodinamiche su Sistemi Metallici - Nota III. Sistema Liquido Zonco-Stango*, Gazzetta Chimica Italiana, 85 (1955) 607–615.
[38] M. Génot, R. Hage`ge, *Etude thermodynamique du systeme etainzinc*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, 18 (1960) 2901–2903.
[39] S. A. Mey, *Reevaluation of the Al-Zn system*, Zeitschrift für Metallkunde, 84 (1993) 451-455.
[40] A. Dębski, W. Gąsior, K. Szmit*, Calorimetric Measurements of Liquid Al-Zn Alloys,* Metallurgical and Materials Transactions A, 47 (2016) 4933.
[41] G. J. Lutz, A. F. Voigt, *A radioactive tracer dew point method for measuring vapor pressures of binary alloys. the zinc-aluminum system*, The Journal of Physical Chemistry, 67 (1963) 2795–2799.
[42] F.E. Wittig, G. Keil, *Heats of mixing of binary liquid aluminum–B-metal alloys (zinc, cadmium, indium, thallium, tin, lead and bismuth),* Zeitschrift für Metallkunde, 54 (1963) 576–590.
[43] S. A. Mey, *Reevaluation of the Al-Zn system*, Zeitschrift für Metallkunde Zeitschrift für Metallkunde, 84 (1993). 451–455.
[44] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen, *Cohesion in Metals: Transition Metal* Alloys (North-Holland, Amsterdam [etc], 1989).
[45] A. Dębski, R. Dębski, W. Gąsior, *New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies*, Archives of Metallurgy and Materials, 59 (2014) 1337–1343.
[46] B. Predel, U. Schallner, *Thermodynamic Properties of Molten Binary Alloys of Aluminium With Gallium and Zinc*, Zeitschrift für Metallkunde, 60 (1969) 869–877.
[47] L. Balanović, D. Živković, D. Manasijević, D. Minić, V. Ćosović, N. Talijan, *Calorimetric investigation of Al–Zn alloys using Oelsen method*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 118 (2014) 1287–1292.
[48] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M.Gleiser, K.K. Kelley.Selected *Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals; 1973.
[49] Springer Materials, The Landolt-Börnstein Database, www.springermaterials.com.
[50] W. Gąsior, A. Dębski, S. Terlicka, *Calorimetric and Electromotive Force Measurements of Al-Li-Zn Liquid Solutions,* Journal of Phase Equilibria and Diffusion 37 (2016) 481–490.
[51] C. Guo, Y. Liang, C. Li, Z. Du, *Thermodynamic description of the Al–Li–Zn system,* Calphad, 35 (2011) 54–65.
[52] Y.B. Kim, F. Sommer, *Calorimetric measurement of liquid aluminium-lithium-zinc alloys,* Thermochimica Acta 291 (1997) 27–34.
[53] A. Dębski, W. Gąsior, A. Góral, *Enthalpy of formation of intermetallic compounds from the Li–Si system,* Intermetallics, 26 (2012) 157–161.
[54] A. Dębski, W. Zakulski, Ł. Major, A. Góral, W. Gąsior, *Enthalpy of formation of the $Li_{22}Si_5$ intermetallic compound,* Thermochimica Acta, 551 (2013) 53–56.
[55] M. H. Braga, A. Dębski, W. Gąsior, *Li–Si Phase Diagram: Enthalpy of Mixing, Thermodynamic Stability, and Coherent Assessment,* Journal of Alloys and Compounds, 616 (2014) 581–593.
[56] P. Wang, A. Kozlov, D. Thomas, F. Mertens, R. Schmid-Fetzer, *Thermodynamic analysis of the Li–Si phase equilibria from 0 K to liquidus temperatures*, Intermetallics, 42 (2013) 137–145.
[57] B. Onderka, K. Fitzner, *General Method of Interpreting Compound-Forming Molten Binary Alloys*, Archiwum Hutnictwa, 30 (1985) 443–449.
[58] H. Okamoto, *The Li-Si (Lithium-Silicon) System,* Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 11 (1990) 306–312.
[59] M. H. Braga, L. F. Malheiros, I. Ansara, *Thermodynamic assessment of the Li-Si system*, Journal of Phase Equilibria, 16 (1995) 324–330.

[60] S. C. Lai, *Solid Lithium-Silicon Electrode*, Journal of The Electrochemical Society, 123 (1976) 1196–1197.
[61] R. A. Sharma, R. N. Seefurth, *Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System*, Journal of The Electrochemical Society, 123 (1976) 1763–1768.
[62] V. P. Nikolaev, A. G. Morachevskii, A. I. Demidov, E. V. Bairachnyi, *Thermodynamic properties of solid alloys in the lithium-silicon system,* The Russian Journal of Applied Chemistry, 53 (1980) 2088–2090.

FIRMY WSPÓŁPRACUJĄCE Z INSTYTUTEM

explomet®
HIGH ENERGY TECHNIQUES WORKS

EXPLOSIVE CLADDING OF METALS



WYBUCH, KTÓRY TWORZY...



Nasza oferta skierowana jest do producentów urządzeń procesowych chemicznych i energetycznych a także wytwórców urządzeń dla elektrochemii, elektrometalurgii, hydrometalurgii oraz elektroenergetyki. Wytwarzane przez nas materiały platerowane znajdują liczne zastosowania także w wielu innych gałęziach przemysłu.

UNIKALNA TECHNOLOGIA PLATEROWANIA METALI

Wybuch powszechnie kojarzy się z działaniem destrukcyjnym.

Technologia platerowania wybuchowego wykorzystuje zjawisko eksplozji w twórczy sposób. Wybuchowe platerowanie metali ma ogromne znaczenie technologiczne w produkcji zaawansowanych kompozytów metalowych.

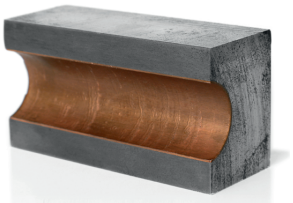
Uzupełnia konwencjonalne metody wytwarzania elementów platerowanych, takie jak napawanie czy walcowanie. Szczególną cechą tej technologii jest to, iż umożliwia ona łączenie metali i ich stopów niemożliwych do połączenia innymi, przemysłowymi metodami. Tą metodą produkujemy platerowane blachy i odkuwki, a także w ramach odrębnych zamówień elementy osiowo-symetryczne jak platerowane pręty lub rury.

Z takich materiałów przy wykorzystaniu wszystkich dostępnych technologii wytwarzania, wykonuje się ściany sitowe wymienników ciepła, tłoczone na zimno i gorąco różnego rodzaje dna aparatów i zbiorników, zwijane na walcach platerowane płaszcze aparatów i inne elementy. Platerowane metodą wybuchową materiały służą także wytwarzaniu różnego typu złączy i zestyków prądowych, łączników spawalniczych oraz wielu innych elementów, stosowanych w wielu dziedzinach techniki.

Doskonale wykwalifikowana i doświadczona kadra inżynierów i specjalistów czuwa nad produkcją oraz jakością. Dysponujemy także profesjonalnym zapleczem naukowo-badawczym pozwalającym na prowadzenie prac rozwojowych w obszarze wytwarzania kompozytów metalicznych oraz ich aplikacji.

TECHNOLOGIA O WIELU ZALETACH

1. Platerowanie wybuchowe pozwala wytwarzać bimetale i wielowarstwowe kompozyty metaliczne w najszerszym przedziale gatunków metali i ich stopów oraz w najszerszym zakresie grubości warstw.
2. Materiały składowe zachowując swoje właściwości mechaniczne, technologiczne, korozyjne i prądowe, poprzez ich połączenie w kompozycie uzyskują nowe, oczekiwane cechy konstrukcyjne i funkcjonalne.
3. W określonych przypadkach stosowanie materiałów platerowanych pozwala uzyskać oszczędności wynikające ze zmniejszenia zużycia drogich metali i ich stopów.
4. Technologia wybuchowego platerowania umożliwia produkcję materiałów platerowanych w różnych, nielimitowanych ilościach, od bardzo małych do dużych serii wyrobów, przy dowolnie zróżnicowanych wielkościach jednostkowych elementów.





Zakład Technologii Wysokoenergetycznych EXPLOMET Gałka, Szulc sp. jawna
Poland, 45-641 Opole, ul. Oświęcimska 100H, tel.: +48 /77/ 451 78 17-19, fax: +48 77 456 25 11, e-mail: biuro@explomet.pl

www.explomet.pl

Rozszerz swój zakres obrazowania

Mikroskop konfokalny
ZEISS LSM 800



// PRECISION
MADE BY ZEISS

Twój wszechstronny mikroskop konfokalny do badań materiałowych

ZEISS LSM 800 to laserowy mikroskop konfokalny do analizy materiałów. Umożliwia on precyzyjne, trójwymiarowe obrazowanie, analizę nanomateriałów, metali, polimerów i półprzewodników. Doskonała jakość obrazu i intuicyjne oprogramowanie sprawiają, że praca z mikroskopem staje się prawdziwą przyjemnością.

www.zeiss.com/lsm800-mat

ZEISS

Siedziba firmy:
ul. Gdańska 2
40-719 Katowice
Tel: +48 32 428 38 20
Fax: +48 32 428 38 30
comef@comef.com.pl
https://www.comef.com.pl/

Firma COMEF - od przeszło 20 lat - należy do ścisłego grona wiodących dystrybutorów aparatury naukowo-badawczej w Polsce, zapewniając swoim Klientom dostęp do najnowocześniejszych technologii i rozwiązań w zakresie aplikacji naukowych, przemysłowych oraz medycznych.

Oferujemy szeroki asortyment urządzeń czołowych producentów aparatury wykorzystywanej przez instytucje naukowe, ośrodki badawcze oraz firmy produkcyjne na całym świecie. Do grona reprezentowanych przez nas firm należą m.in.: Hitachi High Technologies, Horiba Scientific, JANIS Research Company, Newport, Bruker-microCT, Cameca, Neaspec, Hysitron, Plasma-Therm, Riber, Spectra-Physics, Thermo Scientific, Ultratech, Solartron.

Naszym Klientom zapewniamy również profesjonalną obsługę posprzedażową w zakresie doradztwa technicznego oraz usług serwisowych.

- **Hitachi:** mikroskopy elektronowe SEM, TEM, STEM, FIB oraz mikroskopy sił atomowych AFM;
- **Horiba Scientific**: spektrometry Ramana, spektrometry emisyjne: ICP, GD-OES, GD-MS, monochromatory, siatki dyfrakcyjne, elipsometry spektroskopowe, spektrometry VUV;
- **Newport:** fotonika, kontrola drgań i ruchu, optyka i opto-mechanika;
- **Neaspec:** spektrometry FTIR, SNOM
- **Hysitron**: urządzenia do pomiarów własności mechanicznych materiałów w skali nanometrycznej;
- **JANIS Research Company:** kriosystemy;
- **Riber**: systemy MBE;
- **Thermo Fisher Scientific**: spektrometry AUGER i ESCA, spektrometry EDS, WDS oraz EBSD do mikroskopów elektronowych;
- **Bruker-microCT:** mikrotomografy komputerowe do badań z zakresu Material Science i Life Science (in-vivo i ex-vivo);
- **Cameca:** spektroskopy mas jonów wtórnych SIMS i mikrosondy elektronowe EPMA, APT (Atom Probe Tomography);
- **Solartron:** potencjostaty,
- **Spectra-Physics:** systemy laserowe,
- **Ultratech:** systemy do ALD,
- **Plasma-Therm:** technologia plazmowa.

DRIVEN BY INNOVATION



Fideltronik

MISSION

We support our Customers success through continuous development of our Employees and the Company.

Success of our Customers drives our development.

VISION

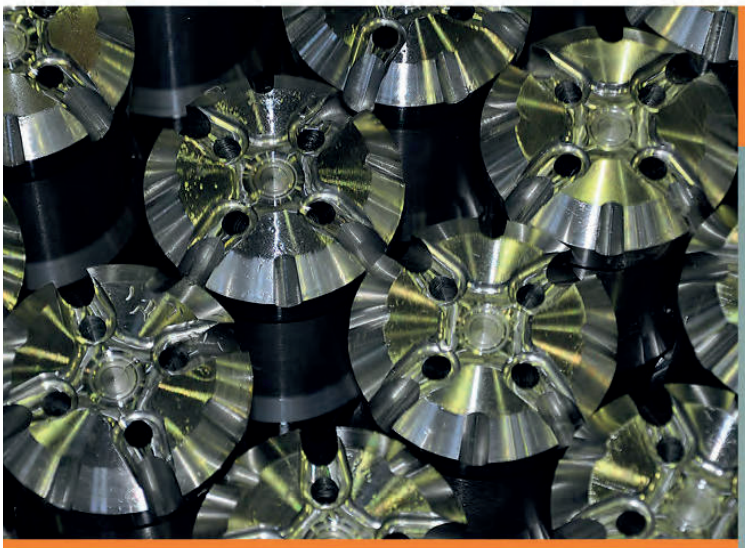
Fideltronik will be the leading company in 4th industrial revolution.

BENCH DRILLING

CATALOGUE

qonar

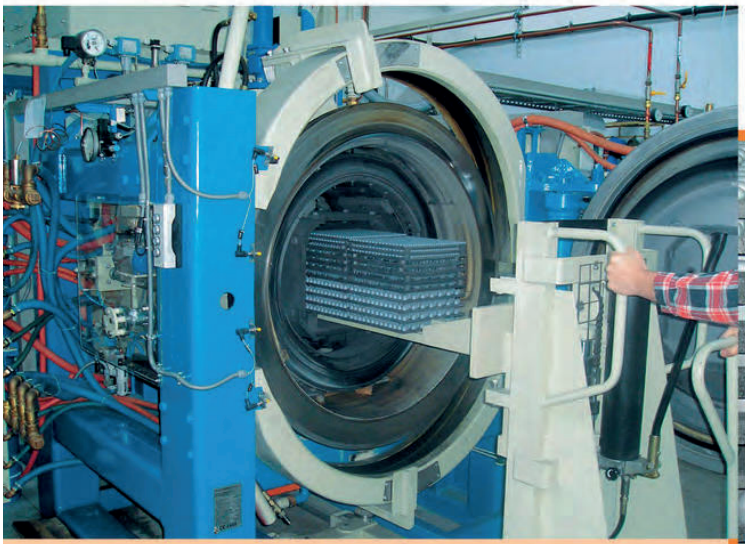






GONAR Co. Ltd. has been operating on the international market since 1974. We have 40 years of expertise in manufacturing of mining, tunnelling & geotech tools. Using raw materials only from certified suppliers in combination with high-tech innovative production facilities, we can guarantee high quality of fully carburised drill steels. Our R&D Department equipped with a testing lab and our Sinter Plant producing carbides in controlled vacuum ovens, assure high manufacturing quality.

We offer a wide range of products with carbide sinters and have the possibility to quickly turn around on prototype tooling and urgent requirements. To sum up we are a dynamic company with an aim to become leaders in technology and product innovation.





Współpracując z nami możesz tylko zyskać

KBH AKORD®

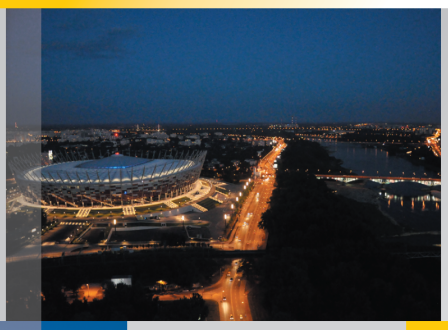
SPRZEDAŻ HURTOWA

KRAKÓW	+48 12 643 11 75
POZNAŃ	+48 61 832 16 77
RZESZÓW	+48 17 863 64 21
PIEKARY ŚL.	+48 32 384 35 30
ŁÓDŹ	+48 667 444 778

SPRZEDAŻ DETALICZNA

KRAKÓW	+48 12 422 96 25
ŁÓDŹ	+48 42 253 73 62
TARNÓW	+48 14 627 87 05

Korona Stadionu Narodowego
Elewacja wykonana z aluminiowej siatki cięto-ciągnionej dostarczonej przez KBH Akord



ALUMINIUM

Profile:
- pręty • rury i profile zamknięte • kątowniki i ceowniki
- teowniki i dwuteowniki
- profile reklamowe i wystawiennicze
- profile specjalnego przeznaczenia

Blachy i taśmy:
- gorąco i zimnowalcowane
- ryflowane i stucco
- lakierowane i anodowane
- do głębokiego tłoczenia





Zaufaj nam!
Łączymy profesjonalizm z wieloletnim doświadczeniem

STAL

Blachy i taśmy stalowe:
- gorącowalcowane i zimnowalcowane
- ocynkowane ogniowo
- ocynkowane elektrolitycznie
- alucynkowe
- powlekane organicznie

Blachy i profile ze stali nierdzewnej



System profili montażowych do fotowoltaiki
- profile konstrukcyjne
- profile dociskowe
- akcesoria



METALE NIEŻELAZNE

Blachy i taśmy:
- miedziane • mosiężne
- cynkowo-tytanowe
- ołowiane

Profile, pręty i wałki:
- miedziane • mosiężne
- z brązu





Systemy transportowe
Profile aluminiowe i akcesoria do produkcji zabudów samochodów dostawczych i ciężarowych

SYSTEMY TRANSPORTOWE

Asortyment:
- systemy profili aluminiowych
- części i akcesoria do zabudów
- drzwi do zabudów i naczep
- zestawy do montażu zabudów
- zabudowy specjalne

Usługi:
- remonty i naprawy zabudów
- projektowanie • doradztwo



KBH Akord
Zmieniamy się dla Ciebie i dostosowujemy do Twoich potrzeb



USŁUGI

Cięcie poprzeczne z kręgów:
- aluminium gr. 0,4 mm – 3 mm
- stal nierdzewna gr. 0,4 mm – 2 mm
- szerokość kręgu max. 1530 mm
- waga kręgu max. 15000 kg

Obróbka profili na centrach CNC

solidna firma BIAŁA LISTA

www.kbhakord.pl

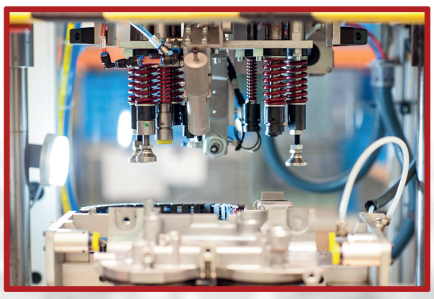
Fundusze Europejskie
Inteligentny Rozwój

Unia Europejska
Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego

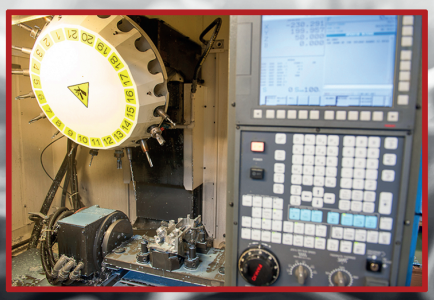
Limatherm S.A. od ponad 40 lat pracuje na pozycję wysokiej klasy producenta odlewów ciśnieniowych, specjalizując się w produktach w dla branży automatyki pomiarowej i motoryzacyjnej. Na powierzchni ponad 10 tysięcy metrów kwadratowych firma zbudowała prężnie działającą fabrykę spełniającą najwyższe światowe standardy jakości i bezpieczeństwa.

Obecnie miło nam poinformować, że w dniu 1 stycznia 2016 roku przedsiębiorstwo Limatherm S.A. rozpoczęło realizację projektu **Utworzenie centrum B+R wykonywania odlewów specjalnego przeznaczenia ze stopów aluminium metodą wysokociśnieniową zimnokomorową, charakteryzujących się podwyższoną szczelnością i bezpieczeństwem użytkowania (Projekt Nr POIR.02.01.00-00-0097/15).** W wyniku tego przedsięwzięcia utworzone zostało Centrum Badawczo-Rozwojowe. W agendzie badawczej projektu, który będzie realizowany do maja 2019 roku, przyjęto następujące cele:

1) obniżenie kosztów wytwarzania i zmniejszenie brakowości
2) stabilizację jakościową procesu technologicznego
3) skrócenie czasu uruchomienia nowych produktów (leadtime)
4) wdrożenie innowacji produktowych, w tym odlewów precyzyjnych poddanych obróbce.



LIMATHERM S.A. LIMANOWA www.limatherm.pl

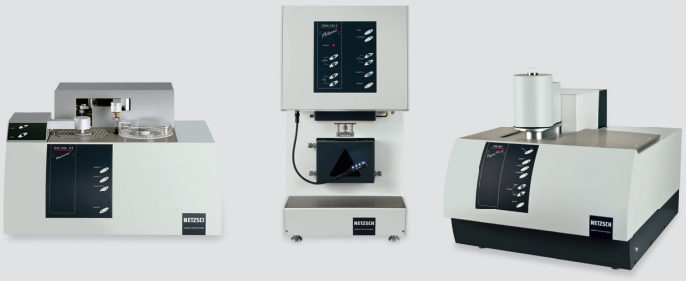
Leading Thermal Analysis



Aparatura NETZSCH do analizy termicznej

NETZSCH oferuje kompleksowe rozwiązania w zakresie aparatury do analizy termicznej. Możliwość wykonywania pomiarów w niskich i wysokich temperaturach (- 260°C do 2800°C) oraz w specjalnych atmosferach gazowych, pozwala na charakterystykę – nawet najbardziej zaawansowanych materiałów. Unikalne rozwiązania stwarzają szerokie możliwości aplikacji naszej aparatury w dziedzinach, takich jak kosmonautyka, nanotechnologia, nadprzewodnictwo czy energetyka jądrowa.





NETZSCH

NETZSCH Instrumenty Sp. z o. o.
ul. Halicka 9
31-036 Kraków
Tel.: 012 424 0925
Fax: 012 424 0939
E-Mail biuro@netzsch.com
www.netzsch.com.pl

pikinstruments

WWW.PIK-INSTRUMENTS.PL



Najnowszej generacji układ analityczny do mikroskopów SEM - łączący 5 technik w 1 systemie

+

RAZEM TWORZYMY
PRZYJAZNE LABORATORIUM

MICRO SHOP

MIKROSKOPY SEM I TEM | ANALIZATORY NANOCZĄSTEK | MIKROSKOPY AFM I SPM | PREPARATYKA MIKROSKOPOWA
MIKROANALIZA EDS/WDS/EBSD | ANALIZA µXRF | PROFILOMETRY | MATERIAŁY EKSPLOATACYJNE

WWW.MICRO-SHOP.PL

LABSOFT® nanotechnology experts

LABSOFT is a trustworthy and reliable provider of research and technological equipment made by highly-esteemed manufacturers. These tools are indispensable for nanotechnology, materials science, and life sciences. For over 25 years, together with our customers and partners, we have actively participated in several fascinating technology milestones. Capitalizing on the vast experience, we offer a unique customer approach including a complete field-proven service and application support.

Od lat niezmiennie z nami

ThermoFisher SCIENTIFIC *formerly FEI*




SEM
FIB DualBeam™
TEM

BRUKER




AFM/SPM
Profilometry

Leica MICROSYSTEMS




Mikroskopy świetlne (LM)
Preparatyka LM, SEM, TEM

SENTECH




Elipsometry
Reaktory ALD, (ICP) RIE, (IC) PECVD

Nowości w ofercie na jubileusz firmy

POMIARY NANOMECHANICZNE

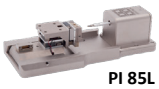
Platformy Stand Alone



Triboindenter TI 980

Nanoindentery do mikroskopów elektronowych

SEM PicoIndenter®



PI 85L



PI 88

TEM PicoIndenter®



PI 95

BRUKER HYSITRON

BADANIA IN-SITU W KOMORACH MIKROSKOPÓW TEM

Holdery TEM

Wildfire



Zmiany strukturalne w podwyższonych temperaturach

Lightning



Piezoelektryki
ReRAM
Ogniwa słoneczne

Climate



Reakcje katalityczne
Wzrost nanomateriałów
Procesy korozyjne

Ocean



Nanocząstki
Biologia komórki
Nanobiotechnologia

DENS solutions

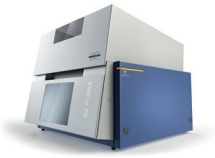
ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO I CHEMICZNEGO

Dyfraktometry XRD



D8 ADVANCE

Spektrometry XRF



S2 PUMA

Spektrometry micro-XRF i TXRF



S4 T-STAR



BRUKER

OD ĆWIERĆ WIEKU Z PASJĄ POMAGAMY NASZYM KLIENTOM

TRACE INTERMEDIARY MEMBER

LABSOFT
ul. Puławska 469
02-844 Warszawa

Tel./fax: +48 22 853 27 93
info@labsoft.pl

LABSOFT
www.labsoft.pl

SILVERCON
Smart Silver Solutions

Srebrzenie termiczne farbami SilverCon

Farby do srebrzenia termicznego aluminium i miedzi

Farba SilverCon to nowatorski, jedyny taki produkt na świecie wykorzystywany w nieskomplikowanym procesie srebrzenia termicznego (thermal silver plating) aluminium, miedzi i innych powierzchni. **Technika ta z powodzeniem zastępuje galwanizację**. Wysoka jakość nałożonej warstwy otwiera nowe możliwości dla producentów z sektora energetycznego, umożliwiając obniżkę kosztów produkcyjnych i jednocześnie ochronę środowiska naturalnego. Dodatkowo farba umożliwia wykonywanie srebrzenia oraz napraw srebrzonych styków na miejscu, bez niepotrzebnego transportu.

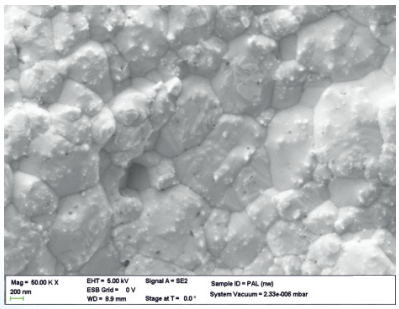
Farby SilverCon do srebrzenia termicznego dostępne są w kilku wariantach:

- FNAL farba niepolarna do srebrzenia aluminium,
- FNCU farba niepolarna do srebrzenia miedzi,
- FPCU farba polarna (wodna) do srebrzenia miedzi.

Aplikacja farb jest prosta (stosujemy aerograf lub pistolet natryskowy), a po ich spieczeniu (przy użyciu palnika lub piec) uzyskujemy warstwę 0,5-20 µm w zależności od ilości użytej farby. Prawidłowo spieczona warstwa ma bardzo dobrą adhezję (m.in. klasa 0 według normy ISO 2409) oraz wysokie przewodnictwo elektryczne i cieplne (zbliżone do przewodnictwa litego srebra). Farby SilverCon nadają się do długiego przechowywania (do pół roku od daty produkcji).



Warstwa srebra na aluminium - test adhezji zgodnie z PN ISO 2409: klasa 0



Obraz SEM spieczonej warstwy srebra na aluminium

Charakterystyka farby FNCU-SD:

- wysokie przewodnictwo elektryczne oraz cieplne uzyskanych warstw,
- wysoka adhezja do powierzchni, w tym aluminium
  - klasa 0 zgodnie z PN ISO 2409,
- adhezja warstwy przy odrywaniu wg normy ASTM D4541
  - średnia siła: 755,23 N, średnie naprężenie: 9,62 MPa,
- adhezja warstwy przy ścinaniu wg normy ASTM D1002
  - średnia siła: 3 430,75 N, średnie naprężenie: 3,12 MPa
- warstwy o grubości od 0,5 do 20µm po spieczeniu,
- szeroki zakres temperatury spiekania,
- doskonała stabilność, nadaje się do długiego przechowywania,
- wysoka jakość, trwałość i wydajność.

Helioenergia sp. z o.o.
44-238 Czerwionka-Leszczyny,
ul. Rybnicka 68, POLAND

tel.: +48 603 068 423
silvercon@helioenergia.com
www.silvercon.com.pl

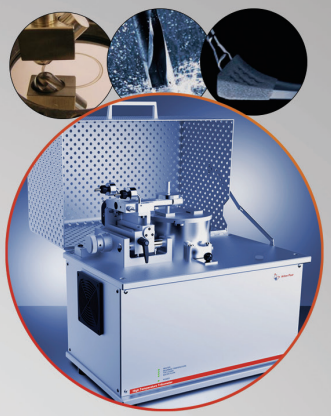
SILVERCON
Smart Silver Solutions



TESTERY
ZARYSOWAŃ



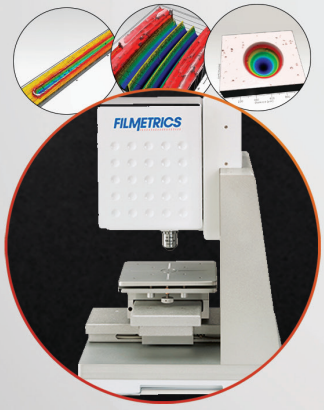
TWARDOŚCIOMIERZE



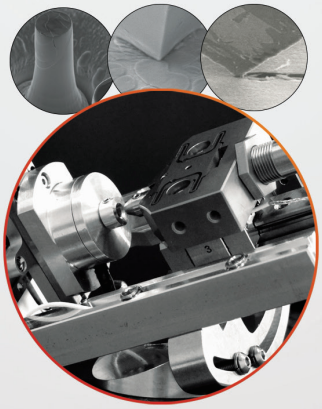
TRIBOTESTERY

TECHNOLUTIONS

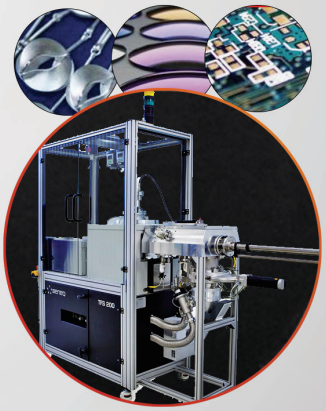
solutions for sci-tech



PROFILOMETRY
OPTYCZNE



SEM INDENTER



NANOSZENIE
POWŁOK

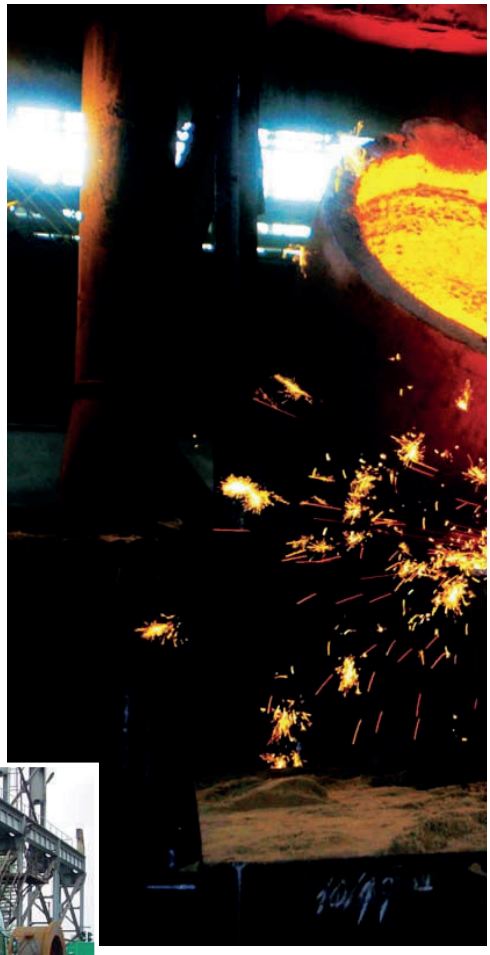
Urządzenia i technologia dla inżynierii materiałowej

www.technolutions.pl

Siła tkwi

we współpracy

Praca w pojedynkę może przynieść sukces, jednak kiedy wiele podmiotów zacznie działać pod wspólnym szyldem, ich zarządcy mają więcej sił, aby zdobywać szczyty. Doskonałym tego przykładem jest Klaster Innowacyjne Odlewnictwo



Klaster Innowacyjne Odlewnictwo założono w roku 2011 celem tworzenia dogodnych warunków do rozwoju przedsiębiorstw przemysłu odlewniczego w regionie. Środkiem do tego miała być budowa platformy współpracy w zakresie innowacyjnych technologii odlewniczych, która umożliwi efektywne połączenie i wykorzystanie potencjału osób, przedsiębiorstw, uczelni wyższych, jednostek naukowo-badawczych oraz instytucji otoczenia biznesu. W chwili obecnej klaster zrzesza 17 podmiotów branży odlewniczej, w tym: 14 przedsiębiorstw (Dr Ząber Sp. z o.o., Krakodlew S.A., Ośrodek Innowacyjno-Wdrożeniowy Technologii Odlewniczych TECHODLEW, Przedsiębiorstwo Wielobranżowe MAT Arkadiusz Włodarczak, Przedsiębiorstwo Wielobranżowe PROMET Jerzy Żurański, Prec-Odlew Sp. z o.o, Ferrus Sp. z o.o., Odlewnia Silum Sp. z o.o., Kancelaria Prawna Grzegorz Orman, Matech Zbigniew Cieloch, MTM Modele Sp. z o.o., Metalodlew S.A., Pol-Steel Sp. z o.o., Technologiczny Klaster Odlewniczy Modern Cast Sp. z o.o.), dwie uczelnie wyższe (Wydział Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie oraz Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk), a także instytucja otoczenia biznesu (Krakowski Park Technologiczny). Łącznie zatrudniają oni blisko tysiąc pracowników oraz stanowią istotny udział w rynku odlewniczym w Polsce i w Europie (uczestnikami klastra są dwie



duże odlewnie, będące liderami rynku krajowego w swoim asortymencie produktowym, tj. Krakodlew S.A. oraz Metalodlew S.A.).

Koordynatorem klastra jest TKO Modern Cast Sp. z o.o., która zawiaduje działaniami powiązania, tak aby sprzyjać wzmacnianiu konkurencyjności i innowacyjności tworzących go podmiotów. Lider powiązania jest podmiotem not for profit, wypracowany zysk w całości przeznacza na rzecz rozwoju powiązania i jego uczestników. W ostatnich latach spółka Modern Cast zrealizowała dwa projekty, których celem było utworzenie i rozwój platformy współpracy przedsiębiorców oraz instytucji otoczenia biznesu branży odlewniczej w ramach Klastra Innowacyjne Odlewnictwo oraz w dalszym etapie wzmocnienie powiązań kooperacyjnych pomiędzy jego członkami w celu opracowania wspólnych produktów klastra o charakterze innowacyjnym i wprowadzenie ich na rynek. Łączna wartość całkowita obu projektów to ponad 32 mln zł.

Klaster Innowacyjne Odlewnictwo ma formułę otwartą, mogą do niego dołączyć przedsiębiorstwa, uczelnie wyższe, jednostki naukowo-badawcze oraz instytucje otoczenia biznesu.

Klaster Innowacyjne Odlewnictwo ma formułę otwartą, mogą do niego dołączyć przedsiębiorstwa, uczelnie wyższe, jednostki naukowo-badawcze oraz instytucje otoczenia biznesu. Zachęcamy do zapoznania się z ofertą powiązania i dołączenia do współpracy.

Wiarygodny Dostawca

Polska firma o światowym zasięgu (1995)

Mart Diamonds
SPÓŁKA AKCYJNA
DIAMENTY & BRYLANTY & DIAMENTY INWESTYCYJNE
www.martdiamonds.com



Warszawa, Katowice
Ramat Gan, Hong Kong
Antwerpia, Bombaj
Londyn, New York



Kopalnia Diamentów w Ghanie
Największy hurtownik
w Europie Środkowo - Wschodniej



Ekspert rynku diamentowego
Zapraszany do mediów, TV



Klienci o wysokim prestiżu rynkowym
Usługa MART DIAMONDS CONCIERGE