

Anna Świdarska-Środa¹, Stanisław Gierlotka², Ewa Grzanka³, Grzegorz Kalisz⁴, Svetlana Stelmakh⁵, Bogdan F. Pałosz⁶
Instytut Wysokich Ciśnień PAN, ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

NANOKOMPOZYTY OTRZYMYWANE METODĄ WYSOKOCIŚNIENIOWEJ INFILTRACJI STREFOWEJ

Wysokociśnieniowa infiltracja strefowa nanokrystalicznych proszków ceramicznych prowadzona jest w komórce toroidalnej pod ciśnieniem do 8 GPa i w temperaturze do 2000°C. Kluczowe znaczenie dla powodzenia procesu mają morfologia proszku matrycy oraz warunki infiltracji. W pracy testowano różne proszki ceramiczne, głównie SiC i diament. W przypadku proszków z cząstkami o wielkości do kilkunastu nanometrów infiltracja zachodziła tylko wtedy, gdy proszek miał strukturę fraktalną. Proszki infiltrowano metalami, półprzewodnikami, szklami jonowymi, tworzywami sztucznymi. Mikrostruktura i właściwości nanokompozytów danej fazy wtórnej zależały od typu osnowy i warunków procesu. Udział objętościowy fazy wtórnej, dla danej fazy osnowy, zawierał się w przedziale 20÷45% obj. w zależności od rodzaju materiału infiltrującego. W kompozytach otrzymanych w tych samych warunkach średnia wielkość krystalitów fazy wtórnej była mniejsza w proszkach o większej dyspersji. Wzrost ciśnienia i obniżenie temperatury procesu powodowały zmniejszenie średniej wielkości krystalitów fazy wtórnej oraz wzrost mikrotwardości HV02 kompozytów.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, infiltracja, wysokie ciśnienie

NANOCOMPOSITES OBTAINED USING HIGH-PRESSURE ZONE INFILTRATION METHOD

The high-pressure zone infiltration of the nanocrystalline powders of SiC and diamond was used to obtain two-phase nanocomposites. The processes were carried out in toroidal cell (Fig. 1) under pressure up to 8 GPa at temperature up to 2000°C. We used different type of powders; with crystalite size 5÷60 nm and particle size from single to hundreds of nanometers (Fig. 2, Tab. 1). The experiments indicated that the powder morphology was the dominant factor for efficiency of the infiltration process. The porosity studies of the green bodies prepared (2 and 8 GPa, room temperature) from the investigated powders showed that: (i) in all samples open porosity was maintained, (ii) in the powder with fine particle size (in the range of several nanometers) fractal structure promoted infiltration (Tab. 1). We tested the infiltration method to obtain nanocomposites with metals, semiconductors, ionic glasses, and polymers. In the successful experiments we obtained the composites with a homogenous, two nano-phase microstructure (Fig. 3). The volume fraction, crystal size of the second phase and mechanical properties of the composites were dependent on the process conditions and powder granularity (Tab. 2, 3). The volume fraction of different second phases varied from 20÷45% for the particular matrix. However, the volume fraction of the given second phase was constant for given matrix phase, independently of powder morphology and *p-T* conditions (Tab. 2). The crystal size of the second phase was smaller in the composites with finer matrix, obtained under higher pressure at lower temperature (Tab. 3). The same factors caused increase of the nanocomposites microhardness HV02 (Tab. 3).

Key words: nanocomposites, infiltration, high pressure

WSTĘP

W materiałach nanometrowych obserwowane są zjawiska związane z nanorozmiarami elementów mikrostruktury, na przykład zmiana mechanizmów odkształcenia plastycznego w metalach, obniżenie temperatury topnienia itp. Nietypowe właściwości różnych faz nanometrowych mogą być w sposób intencjonalny zestawiane w materiałach kompozytowych. Metody otrzymywania takich materiałów (np. mechanical alloying, SHS) są przedmiotem licznych prac badawczych.

Oryginalną metodą wytwarzania nanokompozytów z osnową ceramiczną jest infiltracja nanokrystalicznych proszków ceramicznych prowadzona pod wysokim ciśnieniem 2÷8 GPa w temperaturze do 2000°C (HP-HT) [1]. Przeprowadzone próby uzyskania nanokompozytów z osnową SiC lub diamentu z metalami, półprzewodni-

kami, szklami jonowymi, tworzywami sztucznymi wykazały, że we wszystkich procesach, w których zaszedł proces infiltracji otrzymane kompozyty miały strukturę homogenicznej mieszaniny nanofaz. Stwierdzono również perkolację fazy infiltrującej z nanościeżkami pomiędzy nanoobszarami ceramicznej osnowy.

W pracy przedstawiono podstawowe informacje o technice infiltracji HP-HT, jak również wyniki badań strukturalnych, reprezentatywne dla nanokompozytów uzyskiwanych tą metodą.

INFILTRACJA STREFOWA HP-HT

W Instytucie Wysokich Ciśnień PAN opracowano technikę infiltracji matryc ceramicznych, w których pory

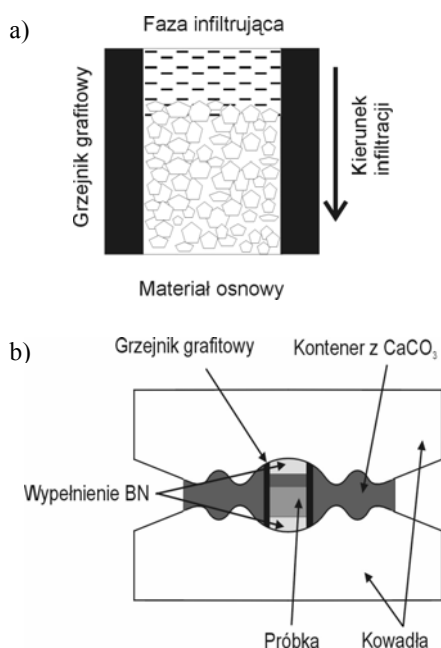
^{1,2,5} dr, ^{3,4} mgr, ⁶ prof. dr hab.

mają wymiary rzędu nanometrów. Metoda ta pozwala uzyskać dwufazowe materiały objętościowe z rozmiarem krystalitów obu faz w granicach $10\div 100$ nm [2]. Rozdrobnienie mikrostruktury kompozytów zależy tak od warunków procesu, jak i od ziarnistości infiltrowanego proszku ceramicznego.

Synteza nanokompozytów prowadzona jest w wysokociśnieniowej komórce typu toroidalnego pod ciśnieniem do 8 GPa i w temperaturze do 2000°C . Podstawowe etapy opisywanej metody to: (i) otrzymanie porowatej matrycy ceramicznej, w której krystality proszku i pory mają rozmiar rzędu nanometrów, (ii) wypełnienie porów fazą infiltrującą, (iii) krystalizacja wtórnej fazy nanokrystalicznej (w przypadku gdy jest to infiltracja fazą ciekłą) w porach osnowy ceramicznej.

Nanokrystaliczny proszek osnowy ceramicznej jest wstępnie zagęszczany w prasie ręcznej pod ciśnieniem 1000 MPa w próżni $4 \cdot 10^{-8}$ MPa. Tak otrzymane cylindryczne kompaktki (średnica i wysokości do 5 mm) wraz z odpowiednią ilością materiału infiltrującego (rys. 1a) umieszczane są w układzie, którego schemat przedstawiono na rysunku 1b.

Pomiędzy dwoma kowadłami z węgla wolframu, wzmocnionymi pierścieniami stalowymi, zaciskany jest kontener z kamienia litograficznego (CaCO_3). W centrum kontenera znajduje się cylindryczny grzejnik grafitowy z próbką, a pozostałą objętość komórki wypełnia materiał obojętny, zazwyczaj sprasowany heksagonalny BN. W początkowej fazie procesu, przez nacisk jednoosiowy, w komórce wytwarzane jest ciśnienie quasi-hydrostatyczne, następnie przeprowadza się cykl grzania i chłodzenia wsadu z zadanymi czasami narastania, wytrzymania i opadania temperatury.



Rys. 1. Schemat układu stosowanego w procesach infiltracji wysokociśnieniowej: a) próbka, b) komórka wysokociśnieniowa

Fig. 1. Scheme of the set used in the high-pressure infiltration processes: a) sample, b) high-pressure cell

Wykorzystanie metody infiltracji tak w mikro-, jak i w nanomateriałach jest uwarunkowane wzajemnym oddziaływaniem osnowy i fazy infiltrującej (dobra zwilżalność, ograniczona reaktywność), właściwościami fizycznymi obu składników (temperatura topnienia, plastyczność) oraz strukturą porowatości matrycy. W układach o właściwych parametrach fizyczno-chemicznych infiltracja zachodzi tylko wtedy, gdy w matrycy występuje porowatość otwarta, umożliwiająca penetrację fazy wtórnej w objętość kształtki. W pracy testowano różne proszki ceramiczne, głównie SiC i diament, w zmiennych warunkach p - T . Stwierdzono, że ich mikrostruktura ma kluczowe znaczenie dla struktury porowatości matrycy i tym samym dla efektywności procesu infiltracji.

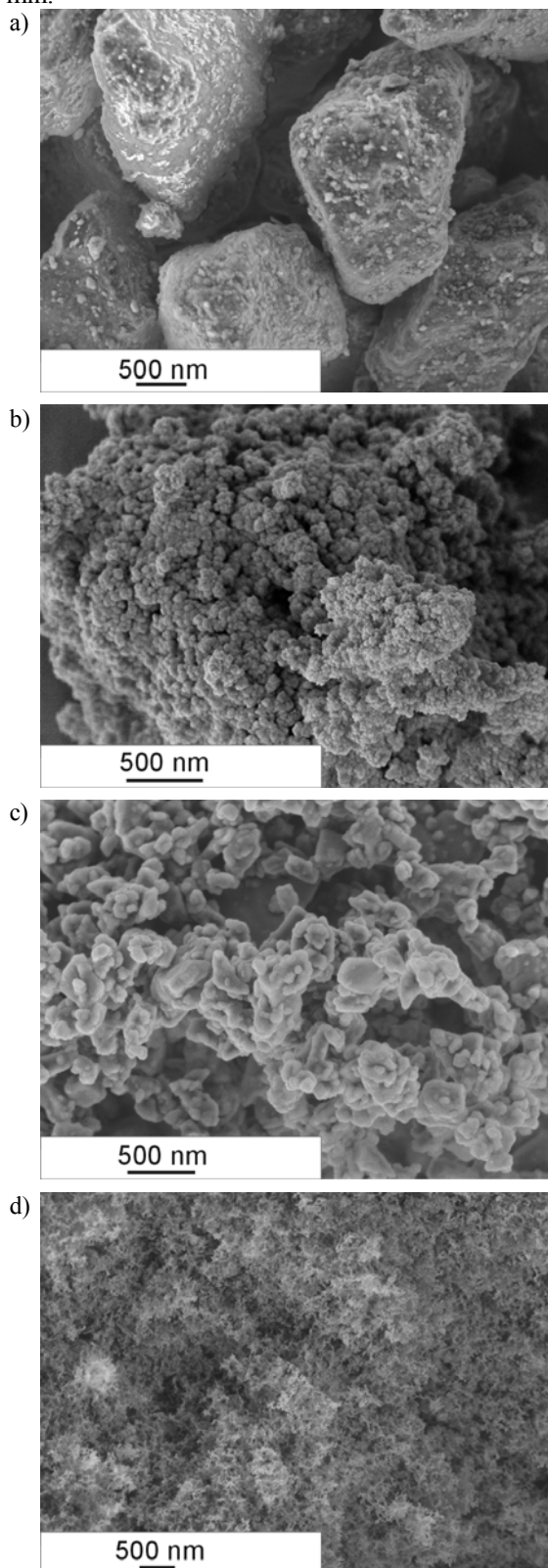
WPŁYW BUDOWY PROSZKU OSNOWY CERAMICZNEJ NA PROCES INFILTRACJI HP-HT

Próby infiltracji prowadzono dla nanoproszków faz ceramicznych (głównie diament, SiC) o różnej budowie krystalicznej i ziarnistości. Charakteryzacja tych materiałów obejmowała: obserwacje mikrostruktury z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM GEMINI LEO 1530), (ii) rentgenowską analizę fazową, na podstawie której wyznaczano wielkość średnią krystalitów (dyfraktometr SIEMENS D5000), (iii) wyznaczanie powierzchni właściwej z izotermy BET (aparatury GEMINI 2360, Instrument ID), na podstawie której określano średnią wielkość cząstek. Ponadto dla wybranych proszków przeprowadzono analizę porowatości kompaktów zagęszczanych w prasie wysokociśnieniowej (w układzie jak na rys. 1b), w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 2 i 8 GPa. Badania porowatości wykonano metodą porozymetrii gazowej (ASAP 2010). Średni rozmiar porów określono metodą BJH (adsorpcja).

Badania struktury porowatości matrycy wykonano dla proszków: (i) diamentu MD z submikronowymi cząstkami o strukturze nanokrystalicznej, (ii) diamentu U90, złożonego z monokrystalicznych nanocząstek, tworzących luźne aglomeraty, (iii) SiC UF25 o submikronowych, monokrystalicznych cząstkach, (iv) dwóch proszków SiC o strukturze fraktalnej (SiC CEA 217 i SiC EI-04), różniących się wielkością monokrystalicznych nanocząstek. Obrazy SEM mikrostruktury czterech typów proszków przedstawiono na rysunku 2, zaś parametry strukturalne podano w tabeli 1.

Wykonane próby infiltracji badanych matryc pokazały, że jedynie drobnodispersyjny diament U90 nie infiltrował się w ogóle. Infiltracja najdrobniejszego z proszków SiC (EI-04) była wolniejsza (kilka-, kilkanaście minut wygrzewania) w porównaniu z pozosta-

łymi węglnikami, które w tych samych warunkach (p - T) ulegały infiltracji w czasie wygrzewania trwającego 1 min.



Rys. 2. Mikrostruktura nanokrystalicznych proszków: a) diamentu MD, b) diamentu U90, c) SiC UF25, d) SiC CEA 217

Fig. 2. Microstructure of the nanocrystal powders: a) diamond MD, b) diamond U90, c) SiC UF25, d) SiC CEA 217

Wyniki analizy porowatości kompaktów pokazały, że:

- bez względu na stopień dyspersji proszku nawet dla najwyższych ciśnień prasowania zachowana jest porowatość otwarta (powierzchnia właściwa wypraski analogiczna jak w proszku), umożliwiającą zajście infiltracji,
- kompakt diamentowy U90 z ciśnienia 2 GPa miał większy średni wymiar porów niż SiC EL-04 z 8 GPa, a mimo to w przeciwieństwie do węglika nie infiltrował się.

TABELA 1. Powierzchnie właściwe oraz średnie rozmiary porów w kompaktach otrzymanych pod ciśnieniem 2 i 8 GPa

TABLE 1. Specific surface area and mean pore size in the compacts obtained under pressure 2 and 8 GPa

Proszek		Powierzchnia właściwa m^2/g			Średnia wielkość porów nm		
		Średnia wielkość krystalitu/cząstki nm	proszek	wypraska		2 GPa	8 GPa
				2 GPa	8 GPa		
Diamant	MD 15/320	7	–	3,4	–	12,9	
	U90 4-5/9	285	285	232	4,4	2,8	
SiC	UF25 62/104	24	24	23	19,7	19,0	
	CEA 217 11/29	86	83	77	13,1	7,3	
	EL-04 7/15	166	183	172	5,1	3,7	

Uwaga! Należy zaznaczyć, że infiltracja wyprasek ma miejsce w warunkach wysokiego ciśnienia, zatem wymiary porów w czasie infiltracji mogą być mniejsze od wartości wyznaczonych w eksperymencie.

W układach spełniających wymagane parametry fizyczno-chemiczne infiltracja zachodzi tylko wtedy, gdy w matrycy występuje porowatość otwarta. Przeprowadzone przez nas badania pokazały, że nie jest to jednak warunek wystarczający. Równie istotnym parametrem jest struktura porowatości otwartej, wynikająca z morfologii proszku. W przypadku proszków o wielkości cząstek rzędu kilku-, kilkunastu nanometrów infiltracja pod ciśnieniem zachodziła tylko wtedy, gdy proszek miał strukturę fraktalną. Wyjaśnienie tego zjawiska będzie przedmiotem dalszych badań.

WPŁYW MORFOLOGII PROSZKU I WARUNKÓW PROCESU NA MIKROSTRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW

Nanokrystaliczne proszki ceramiczne infiltrowano fazami o zróżnicowanych właściwościach fizyczno-chemicznych: metalami (aluminium, cynk, miedź, cyna, złoto), półprzewodnikami (GaAs, CdTe, Ge), szklami jonowymi, tworzywami sztucznymi. Stwierdzono, że mi-

nimalna temperatura, w której zachodziła infiltracja, zmieniała się wraz ze wzrostem ciśnienia procesu: dla metali rosła, dla półprzewodników malała, analogicznie do zmiany temperatury topnienia. Miękkie metale Zn i Sn wypełniały matrycę ceramiczną nawet w temperaturach niższych od ich temperatur topnienia. We wszystkich procesach, w których zaszedł proces infiltracji (bez reakcji chemicznych i przemian fazowych), otrzymane kompozyty miały strukturę homogenicznej mieszaniny nanokrystalicznej.

Przeprowadzono analizę wpływu składu fazowego, budowy proszku osnowy, warunków procesu infiltracji na mikrostrukturę i właściwości nanokompozytów. Systematyczne badania obejmowały: (i) obserwację SEM, (ii) rentgenowską analizę fazową, na podstawie której wyznaczano udziały objętościowe i wielkości krystalitów obu faz, (iii) pomiary mikrotwardości metodą Vickersa pod obciążeniem 2 N. Reprezentatywne wyniki badań przedstawiono w tabelach 2 i 3 oraz na rysunkach 3 i 4.

TABELA 2. Średnie wielkości krystalitów i udziały objętościowe fazy wtórnej uzyskane w tej samej osnowie SiC pod ciśnieniem 3 GPa, 50±100°C powyżej temperatury topnienia fazy infiltrującej

TABLE 2. Mean crystal size and volume fraction of the second phase obtained in the same SiC matrix, under 3 GPa, at temperature 50±100°C above the melting point of the infiltrating phase

Osnowa	Faza wtórna		
	Typ	Średnia wielkość krystalitu nm	Udział % obj.
SiC 217	Ge	19	43
	GaAS	32	33
	Mg	11	22
	Ag	20	25
	Sn	25	35
	Zn	26	22
	Al	31	25

Wyniki przeprowadzonych analiz pokazały, że:

- Udziały fazy wtórnej i osnowy w kompozytach o danym składzie fazowym zmieniały się nieznacznie bez względu na morfologię proszku i warunki procesu. Na przykład udział Zn w osnowie SiC zmieniał się w zakresie 18÷20% obj. (tab. 3).
- Udział fazy wtórnej w osnowie SiC zawierał się w przedziale 20÷45% obj. w zależności od rodzaju materiału infiltrującego, np. w proszku SiC 217 udziały Zn i Ge wynosiły odpowiednio 20 i 43% obj. (tab. 2).
- Wielkość krystalitów fazy wtórnej dla tej samej matrycy zmieniała się w zależności od materiału infiltrującego i od warunków procesu (tabele 2 i 3, rys. rys. 3a i 4).

- Wzrost ciśnienia powodował zmniejszenie średniego rozmiaru krystalitów fazy wtórnej (tab. 3).
- Wzrost temperatury procesu powodował zwiększenie średniego rozmiaru krystalitów fazy wtórnej (tab. 3). Jednocześnie obserwowano poszerzenie rozkładu wielkości krystalitów (zmniejszenie minimalnego i wzrost maksymalnego rozmiaru) spowodowane: (i) wypełnianiem mniejszych porów na skutek zmniejszenia lepkości fazy infiltrującej, (ii) rozrostem krystalitów w relatywnie dużych porach.
- Dla kompozytów otrzymanych w tych samych warunkach p - T w proszkach o większej dyspersji średnia wielkość krystalitów fazy wtórnej była mniejsza (tab. 3, rys. 3).
- Mikrotwardość kompozytów o danym składzie fazowym była zależna od warunków procesu infiltracji oraz od morfologii proszku osnowy (tab. 3).
- Wzrost ciśnienia i temperatury procesu powodował wzrost mikrotwardości kompozytów (tab. 3).
- Generalnie, kompozyty z proszków o większej dyspersji (uzyskane w tych samych warunkach p - T) miały większą mikrotwardość (tab. 3).
- W układach, w których możliwa była infiltracja poniżej temperatury topnienia fazy wtórnej (SiC-Zn, Sn), w kompozytach uzyskiwanych w zakresie niskich ciśnień nie obserwowano istotnego wpływu stopnia rozdrobnienia proszku na mikrotwardość (tab. 3).

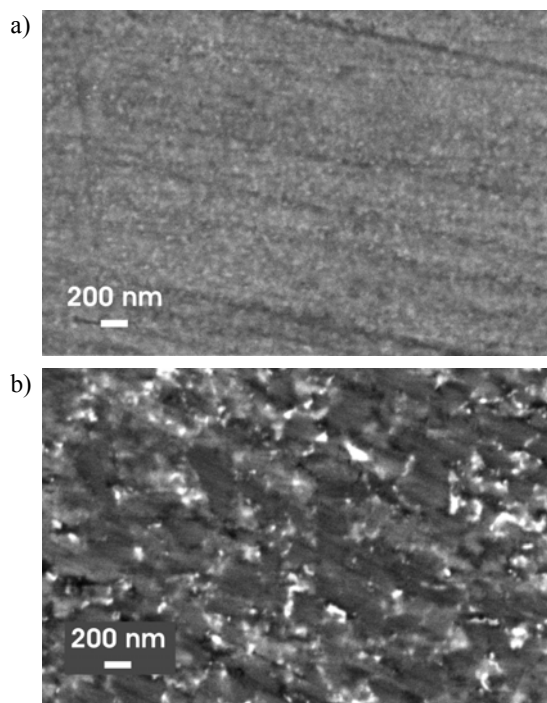
TABELA 3. Średnie wielkości krystalitów i udziały objętościowe Zn oraz mikrotwardości HV02 nanokompozytów otrzymanych w dwóch różnych osnowach SiC, w różnych warunkach p - T

TABLE 3. Mean crystal size of Zn and microhardness HV02 of nanocomposites obtained in two different SiC matrixes in different p - T conditions

Proszek osnowy SiC	Warunki procesu p - T GPa/°C <i>Temperatura homologiczna</i>	Faza wtórna Zn		Mikrotwardość HV02
		* Średnia wielkość krystalitów nm	Udział % obj.	
CEA 217	2,5/500 (0,83)	26	20	635 ±33
	2,5/680 (1,13)	34	19	867 ±31
	6/480 (0,6)	24/20	18	1316 ±60
	6/840 (1,05)	28/26	19	1592 ±76
	8/1000 (1,05)	31/26	19	2172 ±82
UF25	2,5/480 (0,8)	63/81	19	621 ±15
	2,5/700 (1,17)	84/82	19	677 ±18
	6/480 (0,6)	54/58	18	999 ±26

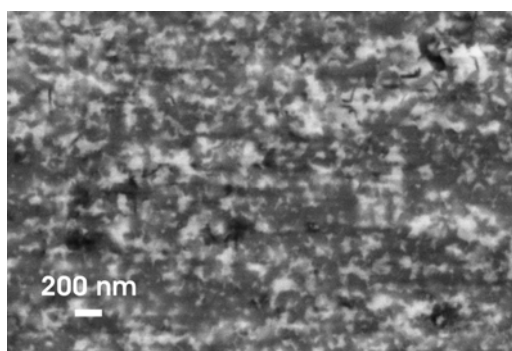
	6/840 (1,05)	67/66	19	1128 ±31
	7,7/980 (1,03)	53/59	18	1547 ±49

* **Uwaga!** Średnie wielkości krystalitów wyznaczano dla dwóch równoległych płaszczyzn próbki, prostopadłych do kierunku infiltracji.



Rys. 3. Obrazy SEM mikrostruktur nanokompozytów SiC-Zn (6 GPa/840°C) w osnowie: a) o strukturze fraktalnej SiC CEA 217, b) submikro-nowej UF25. Średnie wielkości krystalitów Zn, odpowiednio 27 i 67 nm

Fig. 3. SEM pictures of SiC-Zn nanocomposites microstructures (6 GPa/840°C) in the matrix: a) with fractal structure SiC CEA 217, b) submicron UF25. The mean crystal size of Zn, properly, 27 and 67 nm



Rys. 4. Obraz SEM nanokompozytu SiC-GaAs (3 GPa/13 000°C) w osnowie o strukturze fraktalnej SiC CEA 217. Średnia wielkość krystalitów GaAs 62 nm

Fig. 4. SEM picture of the SiC-GaAs nanocomposite (3 GPa/13 000°C) in the powder SiC CEA 217 with fractal structure. The mean crystal size of GaAs 62 nm

PODSUMOWANIE

Wysokociśnieniowa infiltracja strefowa nanokrystalicznych matryc ceramicznych jest nowatorską techniką otrzymywania materiałów objętościowych o strukturze homogenicznej mieszaniny dwóch nanofaz. Przeprowadzone badania wykazały, że kluczowe znaczenie dla powodzenia procesu infiltracji fazą wtórną mają morfologia ceramicznego proszku matrycy oraz warunki procesu. Dobór odpowiedniego rodzaju osnowy oraz warunków procesu pozwala na optymalizację mikrostruktury i właściwości otrzymywanych nanokompozytów.

Autorzy pracy mają nadzieję, że opracowana w Instytucie Wysokich Ciśnień technika znajdzie w przyszłości zastosowanie do otrzymywania materiałów o nie-standardowych parametrach wytrzymałościowych, nowoczesnych materiałów funkcjonalnych, np. nanokropek w twardej ceramicznej osnowie, jonowych i elektronowych przewodników o nietypowych parametrach użytkowych itp.

Praca finansowana była w ramach projektu badawczego KBN 4T08E05223 oraz Programu Współpracy z Zagranicą POLONIUM NR 4956.II/2003

LITERATURA

- [1] Gierlotka S., Pałosz B.F., Świdarska-Środa A., Grzanka E., Kalisz G., Fietkiewicz K., Stelmakh S., Lathe Ch., Synthesis of metal-ceramic nanocomposites by high-pressure infiltration, *Solid State Phenomena* 2005, 101-102, 157-164.
- [2] Ekimov E.A., Gromnitskaya E.L., Gierlotka S., Lojkowski W., Pałosz B., Swiderska-Sroda A., Kozubowski J.A., Naleto A.M., Mechanical behaviour and microstructure of nano-diamond-based composite materials, *Journal of Materials Science Letters* 2002, 21, 1699-1702.

Recenzent
Grzegorz Róg