https://doi.org/10.62753/ctp.2003.28.7.7

Natalia Sobczak[1]

Instytut Odlewnictwa, Zakład Fizykochemii Metali i Stopów, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

ZWILŻALNOŚĆ, STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI GRANIC ROZDZIAŁU W UKŁADZIE Al/Al_2O_3

Na podstawie danych literaturowych i badań własnych przeprowadzono analizę czynników wpływających na wiarygodność i powtarzalność wyników badań wielkości kąta zwilżania w układzie Al/Al_2O_3. Badania przeprowadzono metodą kropli leżącej, stosując różne procedury wytwarzania kropli (CH - próbki Al i podłoża znajdują się w kontakcie podczas nagrzewania do temperatury badań, CP - osobne nagrzewanie próbek połączone z wyciskaniem kropli metalu z kapilary w momencie osiągnięcia temperatury badań) oraz różne procedury grzania (szybkie i powolne) przed testem zwilżalności. W celu określenia właściwości mechanicznych utworzonego połączenia kropla/podłoże schłodzone próbki po badaniach zwilżalności poddawano badaniom na ścinanie według udoskonalonej procedury sposobu *push-off shear test*. Otrzymane wyniki dowodzą, że oddziaływanie fizykochemiczne w układzie Al/Al_2O_3 jest procesem złożonym, który w zależności od temperatury jest zdominowany albo przez obecność powłoki tlenkowej na kropli Al (T < 1173 K), albo przez rozpuszczanie się podłoża Al_2O_3 w ciekłym Al (T > 1173 K). Dla sposobu CH zwiększenie temperatury przy takim samym czasie kontaktu polepsza zarówno zwilżalność, jak i wytrzymałość na ścinanie połączeń Al/Al_2O_3, natomiast przy T < 1173 K decydującą rolę w kształtowaniu mechanicznych właściwości połączenia odgrywa czas kontaktu. Usuwanie powłoki tlenkowej w sposobie CP efektywnie polepsza niskotemperaturową zwilżalność, a wytrzymałość na ścinanie jest porównywalna z wytrzymałością próbek wytworzonych sposobem CH w wysokiej temperaturze. Obróbka termocykliczna zwiększa trwałość połączeń otrzymanych przy T < 1173 K, natomiast dla warunków testu zwilżalności T > 1173 K wytrzymałość na ścinanie po obróbce termocyklicznej maleje wraz ze wzrostem temperatury testu zwilżalności.

Słowa kluczowe: ceramika strukturalna, kompozyty ceramiczne, twardość Vickersa, odporność na kruche pękanie

WETTING, STRUCTURE AND PROPERTIES OF Al/Al_2O_3 INTERFACES

The paper discusses the literature data and results of own research on wettability in the Al/Al_2O_3 system. The wettability tests were curried out by the sessile drop method using different testing procedures (CH - contact heating of Al and substrate samples up to the test temperature, CP - capillary purification technique which allows the separate heating of the samples while a drop is produced by squeezing a metal through capillary directly at the test temperature) and heating procedure (fast and slow heating) before wettability test. In order to examine the mechanical properties of Al/Al_2O_3 joints the improved procedure of *push-off shear test* was applied on solidified sessile drop samples. The results demonstrate that among different phenomena, affecting physico-chemical interaction and resulting wetting and bonding properties in Al/Al_2O_3 system, the presence of oxide film on Al drop is the most important factor at T < 1173 K, while at T > 1173 K the dissolution of the substrate in molten Al becomes a leading one. For CH technique and the same contact time, increasing temperature results in improvement of both wetting and shear strength, while at T < 1173 K the contact time is responsible for mechanical properties of Al/Al_2O_3 interfaces. The removal of oxide film from Al drop in CP technique effectively improves low temperature wetting, resulting in high shear strength, comparable to the samples produced by CH at high temperature. Thermo-cycling improves mechanical properties of Al/Al_2O_3 couples produced at T < 1173 K, but for those obtained at T >1173 K the shear strength of thermo-cycled samples decreases with increasing temperature of wettability test.

Key words: wettability, interfaces, composites, Al/Al_2O_3

WPROWADZENIE

Zjawisko zwilżania materiałów ceramicznych przez ciekłe metale odgrywa ważną rolę w wielu procesach technologicznych z udziałem fazy ciekłej, zarówno takich, gdzie jest ono korzystne (wytwarzanie połączeń metalowo-ceramicznych metodami spajania, otrzymywanie materiałów kompozytowych, nanoszenie warstw metalicznych), jak i wówczas, kiedy zjawisko to nie jest pożądane (np. dla zwiększenia trwałości użytkowej materiałów ogniotrwałych stosowanych na tygle i inne oprzyrządowanie metalurgiczne).

Najczęściej stosowaną charakterystyką stopnia zwilżania ceramiki (C) przez ciekły metal (Me) jest wielkość kąta zwilżania θ (rys. 1a) [1, 2]. Stanowi on ważny parametr niezbędny do analizy zjawisk zachodzących na granicy kontaktu Me/C w oparciu o trzy fundamentalne równania teorii kapilarności, tj.:

równanie Younga [3] $\sigma_{sg} - \sigma_{ls} = \sigma_{lg}\cos\theta$ (1)

równanie Dupré [4] $W_a = (\sigma_{sg} - \sigma_{ls}) + \sigma_{lg}$ (2)

równanie Younga-Dupré, wynikające z połączenia równań (1) i (2) $W_a = \sigma_{lg}(1 + \cos\theta)$ (3)

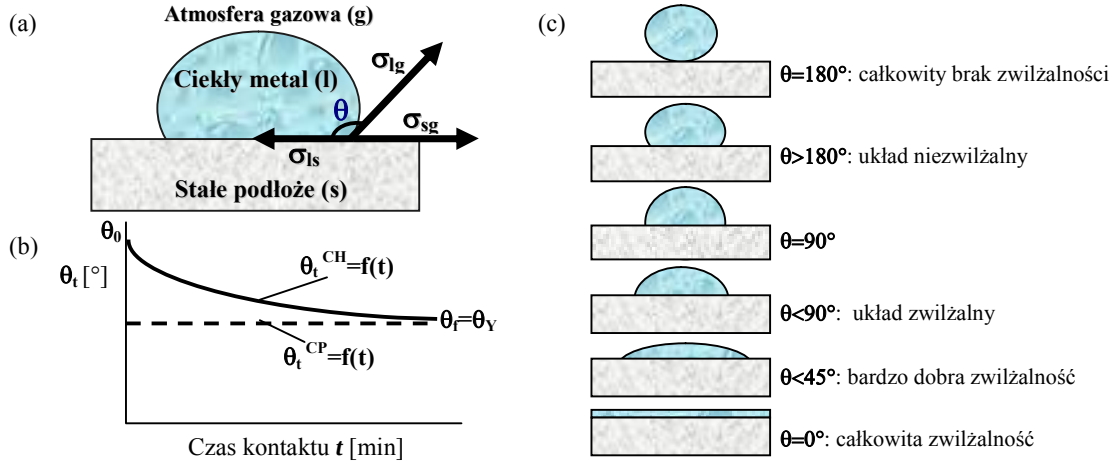
[1] dr inż.

gdzie: σ_{sg}, σ_{ls}, σ_{lg} - odpowiednio napięcia powierzchniowe na granicy podłoże/atmosfera, kropla/podłoże, kropla/atmosfera, W_a - termodynamiczna praca adhezji, szeroko stosowana do oceny potencjalnych właściwości mechanicznych połączenia metalowo-ceramicznego.

Umownie układy Me/C są dzielone na *układy zwilżalne* ($\Theta < 90°$) i *układy niezwilżalne* ($\Theta > 90°$), co schematycznie przedstawiono na rysunku 1b. Ten sam układ może przejść ze stanu *niezwilżalnego* do stanu *zwilżalnego* ($\Theta = 90°$: *non-wetting to wetting transition*) przy ściśle określonych warunkach, na przykład: temperaturze $T^{\Theta=90°}$, czasie $t^{\Theta=90°}$, ciśnieniu atmosfery gazowej $P^{\Theta=90°}$, parcjalnym ciśnieniu tlenu $p_{O_2}{}^{\Theta=90°}$.

taktu pomiędzy ciekłym Al a tlenkiem glinu, ale również utrudnia opracowanie właściwych zaleceń o charakterze aplikacyjnym. Przykładowo, w 1100 K skrajne wartości kąta zwilżania dla Al/Al_2O_3 wynoszą: $\theta = 162°$ [8] i $\theta = 88°$[9]. Wyliczone dla tych danych wartości W_a stanowią odpowiednio 879,8 i 41,6 mJ/m^2, to jest różnią się o rząd wielkości, prawie o 2000% (sic!).

Niestety, pomimo istotnego znaczenia wielu czynników o charakterze metodologicznym, decydujących o powtarzalności i wiarygodności pomiarów θ, są one zazwyczaj pomijane w publikacjach. W wielu przypadkach jest to postępowanie celowe, wynikające ze znaczenia takiej informacji typu *know-how*. Jednak główną przyczyną jest brak norm na wysokotemperaturowy test



Rys. 1. Schematy ilustrujące: a) relację pomiędzy Θ, σ_{sg}, σ_{sl} i σ_{lg} dla kropli metalu na podłożu stałym w metodzie kropli leżącej, b) kinetykę zwilżania w niereaktywnym układzie Me/C według dwóch metod CH i CP (wyjaśnienia w tekście), c) charakterystykę układów Me/C w zależności od wielkości kąta zwilżania

Fig. 1. Schematic presentations for: a) the relation between Θ, σ_{sg}, σ_{sl} and σ_{lg} for a drop placed on a substrate in the sessile drop wettability test, b) wettability kinetics in non-reactive Me/C system reordered by CH and CP (see explanation in the text), c) the types of Me/C systems depending on the Θ value

Należy podkreślić, że równania (1)-(3) dotyczą układów Me/C znajdujących się zarówno w warunkach równowagi mechanicznej, jak i termodynamicznej (*układy niereaktywne*). W przypadku występowania reakcji chemicznych (*układy reaktywne*) w pracach [5-7] zaproponowano szereg modyfikacji dla równań (1)-(3), uwzględniających termodynamiczne charakterystyki powstawania nowego produktu reakcji.

Ze względu na ważne aspekty praktyczne zastosowań połączeń metalowo-ceramicznych na bazie układu Al/Al_2O_3 badaniom zwilżalności tlenku glinu przez ciekłe aluminium poświęcono wiele prac, których wyniki z ostatnich 50 lat zestawiono na rysunku 2 w postaci zależności θ od temperatury. Występujący duży rozrzut danych eksperymentalnych, zwłaszcza w zakresie temperaturowym, zwykle stosowany w praktyce ($T < 1150$ K), przyczynia się nie tylko do rozbieżności w interpretacji zjawisk, zachodzących na granicy kon-

zwilżania oraz brak standardowej aparatury pomiarowej. Ogromna różnorodność konstrukcji aparatury i stosowanych technik pomiarowych wraz z brakiem systematycznej analizy wpływu różnych czynników na wyniki pomiarów θ sprawia, że pewne istotne szczegóły samego testu i historii próbek nie zawsze są brane pod uwagę (dotyczy to zwłaszcza publikacji sprzed 10 lat). Niemniej jednak z biegiem czasu autorzy „odkrywają" tajemnice swoich badań, informując o udoskonaleniach procedur przygotowania próbek, konstrukcji aparatury i metod pomiarowych, o stosowaniu bardziej czystych materiałów, których wytwarzanie wcześniej było niemożliwe.

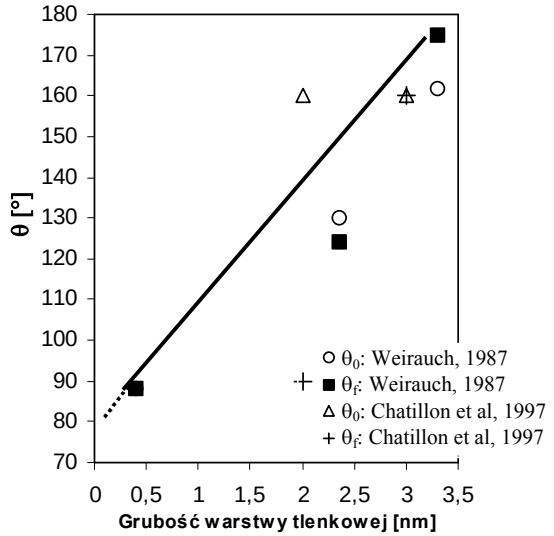
W niniejszej pracy w oparciu o dane literaturowe oraz badania własne przedstawiono analizę wpływu różnych czynników na zwilżalność tlenku glinu przez ciekłe Al oraz wyjaśniono rolę tego zjawiska w kształtowaniu struktury i właściwości połączenia typu Al/Al_2O_3.

ASPEKTY METODOLOGICZNE

W badaniach zjawiska zwilżania szerokie zastosowanie znalazła metoda kropli leżącej. Pomimo wielu problemów metodologicznych, szczegółowo omówionych w pracach [1, 2], w porównaniu do innych, metoda ta jest stosunkowo łatwa w realizacji i pozwala na określenie kinetyki zwilżania, stanowiącej ważną informację o charakterze praktycznym. Ze względu na rozbieżności terminologiczne istniejące w literaturze, zwłaszcza krajowej, dla dalszej analizy danych eksperymentalnych wydaje się konieczne wprowadzenie następujących wyjaśnień.

Rys. 2. Wpływ temperatury na wielkość kąta zwilżania w układzie Al/Al_2O_3 (opracowano na podstawie danych literaturowych z lat 1955-2002)

Fig. 2. Effect of temperature on contact angle values in Al/Al_2O_3 (from literature data published in 1955-2002)



Rys. 3. Wpływ grubości powłoki tlenkowej, pokrywającej kroplę Al, na wielkość początkowego θ_0 i końcowego θ_f kątów zwilżania w układzie $Al/Al_2O_3^{SC}$ (T = 1100 K)

Fig. 3. Effect of the thickness of oxide layer covering Al drop on initial θ_0 and final θ_f contact angle values in $Al/Al_2O_3^{SC}$ (T = 1100 K)

W metodzie kropli leżącej kąt zwilżania, mierzony w porównywalnych odstępach czasu, odpowiada *kontaktowemu kątowi zwilżania* θ_t (*contact angle*), utworzonemu przez ciecz po określonym czasie t kontaktu z podłożem. Jego wielkość zmienia się od maksymalnej wartości θ_0, odpowiadającej początkowi kontaktu (t = 0 s), do minimalnej wartości θ_Y, po osiągnięciu której θ_t nie ulega zmianie, tj. $\theta_0 < \theta_t < \theta_Y$. Właśnie parametr θ_Y, nazywany w literaturze angielskojęzycznej równowagowym kątem zwilżania lub kątem Younga (w literaturze polskiej jest to „skrajny kąt zwilżania" [10]), wchodzi w skład fundamentalnych równań teorii kapilarności i powinien być brany pod uwagę w analizie zjawiska zwilżalności. Fakt ten jest często pomijany lub wręcz lekceważony i stanowi główną przyczynę rozbieżności pomiarów uzyskanych przez różnych autorów. Innymi słowy, literaturowe dane eksperymentalne, zestawione na rysunku 2 dla podłoży monokrystalicznych (*single crystal* $Al_2O_3^{SC}$) i polikrystalicznych (*polycrystal* $Al_2O_3^{PC}$) w przeważającej części nie są wartościami θ_Y, a ich duży rozrzut wynika z różnicy pomiędzy θ_Y i mierzoną wartością θ, która może być zawyżona (*advanced angle* θ_a) lub zaniżona (*receding angle* θ_r).

Na podstawie przeprowadzonej analizy danych literaturowych [5-22] oraz badań własnych można stwierdzić, że wspomnianą różnicę głównie warunkują następujące czynniki:

1) Skład chemiczny podłoża ceramicznego

Ten czynnik ma szczególne znaczenie dla podłoży polikrystalicznych, ponieważ do ich wytwarzania są stosowane dodatki aktywujące proces spiekania, których nawet niewielkie ilości zmieniają wartości θ, przyczyniając się jednocześnie do większych rozrzutów danych pomiarowych na skutek występującego niejednorodnego składu chemicznego badanej powierzchni podłoża.

2) Chropowatość powierzchni *Ra*

Realne powierzchnie nigdy nie są idealnie gładkie. Wynika to ze sposobu wykonania podłoża oraz przygotowania jego powierzchni do badań. Ogólnie rzecz ujmując, chropowatość podłoża (mierzona wskaźnikiem *Ra*) polepsza „dobrą" zwilżalność i pogarsza „złą", tj. $\theta_Y > \theta_{Ra} = \theta_r$ dla $\theta < 90°$ oraz $\theta_Y < \theta_{Ra} = \theta_a$ dla $\theta > 90°$. Laurent i in. [11] stwierdzili, że przy $Ra < 10$ nm wpływ chropowatości jest znikomy. Jednak w praktyce tak gładkie powierzchnie można uzyskać jedynie na monokryształach. Należy brać pod uwagę fakt, że w trakcie pomiarów kąta zwilżania chropowatość może ulegać zmianie. Powinno się rozróżniać *chropowatość pierwotną,* wynikającą z niedoskonałości przygotowania

powierzchni na skutek wyjściowej porowatości podłoża lub niewystarczającego stopnia jego polerowania przed testem zwilżalności, oraz *chropowatość wtórną*, która pojawia się w wysokiej temperaturze na skutek następujących procesów: 1) niejednorodnego rozpuszczania się podłoża w ciekłym Al; 2) zjawiska „otwierania" się porów w przypowierzchniowej warstwie podłoża w warunkach wysokiej próżni, opisanego w pracy [12]; 3) powstawania warstwy produktów reakcji (dla stopów reaktywnych) [13]; 4) zjawiska typu *grooving* [14], występującego tylko w przypadku podłoży polikrystalicznych.

3) Porowatość podłoża V

Czynnik ten ma istotne znaczenie dla $Al_2O_3^{PC}$, zwłaszcza wytwarzanych spiekaniem bez lub aktywatorów z ich obniżoną zawartością. Porowatość przyczynia się do zawyżonej chropowatości powierzchni ($\theta_V \approx \theta_{Ra}$). Przy porowatości powyżej 5÷8% obj. kąty zwilżania są zaniżone θ_r, ponieważ podczas badań ciekły metal wypełnia pory i zmniejsza się objętość kropli (szczególnie, jeżeli ma miejsce zjawisko infiltracji).

4) Obecność powłoki tlenkowej na kropli ciekłego metalu

W przypadku aluminium jest to najważniejszy czynnik decydujący o mierzonej wartości θ. Ponieważ układ $Al\text{-}Al_2O_3$ charakteryzuje się wyjątkowo niską wartością parcjalnego ciśnienia tlenu ($p_{O_2} = 10^{-43}$ Pa przy T = 1073 K [11]), Al ma wysoką zdolność do utleniania się, tworząc ciągłą i zwartą powłokę tlenkową nawet w temperaturze pokojowej. Obecność takiej powłoki stanowi barierę hamującą powstawanie prawdziwego kontaktu (*true contact*) kropli z podłożem i, utrudniając oddziaływanie pomiędzy nimi, przyczynia się do większych wartości θ w porównaniu z „czystymi" kroplami. Na podstawie danych literaturowych [8, 15], zestawionych na rysunku 3, można przepuszczać, że w temperaturze 1100 K idealnie czysta kropla Al na podłożu $Al_2O_3^{SC}$ powinna utworzyć θ_Y = 78°. Monomolekularna warstwa tlenku glinu na Al powstaje w ciągu 10^{-23} s, a jej efektywne usuwanie w temperaturze topnienia Al jest niemożliwe nawet w wysokiej próżni (zgodnie z obliczeniami przedstawionymi na rysunku 4 dla usunięcia tylko monomolekularnej warstwy tlenkowej z powierzchni ciekłego Al w temperaturze topnienia potrzeba kilku dni). Dlatego praktycznie nie jest możliwe otrzymywanie czystych kropli Al, stosując różne sposoby usuwania powłoki z powierzchni stałej próbki aluminiowej przed jej umieszczeniem w komorze próżniowej (polerowanie mechaniczne, elektrochemiczne lub chemiczne). Jedynie skutecznym rozwiązaniem jest stosowanie metody oczyszczania kropli bezpośrednio podczas testu zwilżalności poprzez wyciskanie kropli z kapilary (CP - *capillary purification technique* [1]) lub poprzez trawienie jonowe próbki aluminiowej (IBE - *iron beam etching*) [16]. Jednak w porównaniu z omawianą wcześniej tradycyjną metodą wspólnego nagrzewania (CH - *contact heating*) są to metody stosowane rzadko ze względu na trudności w realizacji takich testów. W tabeli 1 zestawiono dane eksperymentalne uzyskane w Instytucie Odlewnictwa dla dwóch metod pomiarowych: CH i CP. Wraz z danymi przedstawionymi na rysunkach 3 i 4 sugerują one, że struktura i grubość warstwy tlenkowej zależy od wielu czynników kinetycznych, takich jak szybkość nagrzewania, skład chemiczny atmosfery i szybkość jej przepływu (lub szybkość pompowania, czyli tempo usuwania gazów z komory pomiarowej), które w sposób znaczny mogą wpływać zarówno na charakter krzywych kinetyki zwilżania, jak i początkową θ_0 oraz końcową wartość θ_f. Nawet takie warunki badań, określane jako „atmosfera dynamiczna" (ciągłe pompowanie - *dynamic vacuum* lub gaz przepływowy - *flowing gas*) albo „atmosfera statyczna" (praca w próżni z wyłączoną pompą próżniową lub przy stałym ciśnieniu gazu w szczelnie zamkniętej komorze) mogą przyczyniać się do znacznych różnic w wartościach θ. W oparciu o zdobyte doświadczenia własne należy zauważyć, że w przypadku Al realizacja badań w warunkach przepływowego gazu bez wstępnego wytwarzania próżni rzędu 10^{-1} Pa jest niewskazana.

TABELA 1. **Wpływ warunków badań zwilżalności na wartość θ w zależności od temperatury i poziomu próżni (30 min)**

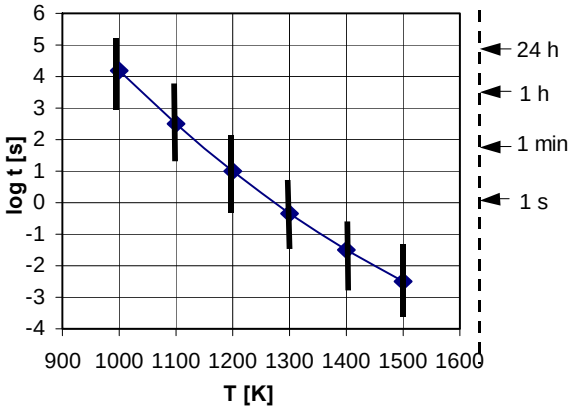
TABLE 1. **Effect of the testing procedure on θ at different temperatures and vacuum level (30 min)**

T, K	P, Pa	Kąt zwilżania θ, °		
		CH		CP
		lsch	hsch	
953	$2x10^{-4}$	122	127	94
1023	$2x10^{-4}$	121	124	80
	$3x10^{-4}$			83
1123	$2x10^{-4}$	96	124	
	$4x10^{-4}$			98
1223	$2x10^{-4}$	79	109	

lsch - stopniowe nagrzewanie (8 K/min)
hsch - powolne nagrzewanie (40 K/min)
lsch - low speed contact heating (8 K/min)
hsch - high speed contact heating (40 K/min)

Rys. 5. Wpływ atmosfery (*P* - ciśnienie argonu lub próżnia), parcjalnego ciśnenia tlenu p_{O_2} oraz temperatury *T* na wielkość kąta zwilżania (dane literaturowe dotyczą podłoży $Al_2O_3^{SC}$; badania własne otrzymano dla podłoży $Al_2O_3^{PC}$)

Fig. 5. Effect of atmosphere (*P* - argon pressure or vacuum), oxygen partial pressure p_{O_2} and temperature *T* on contact angle value (literature data for $Al_2O_3^{SC}$; our data – for $Al_2O_3^{PC}$)



Rys. 4. Wpływ temperatury na czas usuwania monomolekularnej warstwy tlenku z powierzchni ciekłej kropli Al (na podstawie obliczeń [11])

Fig. 4. Effect of temperature on the time of removal of monomolecular layer of oxide from Al drop (based on calculations by [11])

5) Atmosfera gazowa

Typ stosowanej atmosfery, a zwłaszcza parcjalne ciśnienie tlenu p_{O_2} w niej, mają bezpośredni wpływ nie tylko na napięcie powierzchniowe ciekłego aluminium σ_{lg}, ale przede wszystkim na skłonność do powstawania i zdolność do usuwania już powstałych powłok tlenkowych. Dlatego pomiary w atmosferze gazów obojętnych dają wyższe wartości kątów zwilżania w porównaniu z badaniami w próżni i dla tych samych warunków temperaturowo-czasowych Al lepiej zwilża tlenek glinu w wysokiej próżni (rys. 5). Efekt ten staje się bardziej zauważalny wraz ze wzrostem temperatury oraz czasu kontaktu i jest związany ze zjawiskiem „samooczyszczania się" kropli w próżni w wyniku kilku procesów, występujących jednocześnie, tj.: 1) rozpuszczania się powłoki tlenkowej w ciekłym Al (ponieważ wzrasta rozpuszczalność w nim tlenu); 2) pękania i utraty ciągłości powłoki na skutek różnic współczynników rozszerzalności cieplnej ciekłego Al i Al_2O_3; 3) powstawania gazowego produktu Al_2O na skutek następującej reakcji (szczególnie przy $T > 1150$ K): $4Al + Al_2O_3 = 3Al_2O\uparrow$.

6) Zanieczyszczenia

Obecność zanieczyszczeń w badanym aluminium zmienia zarówno napięcie powierzchniowe ciekłego Al, jak i strukturę oraz właściwości warstwy tlenkowej na jego powierzchni. Ogólnie, mniejsze wartości kąta zwilżania są charakterystyczne dla Al o najwyższej czystości.

7) Czas kontaktu

Ponieważ czas oddziaływania stanowi najważniejszy czynnik, decydujący o możliwości realizacji zgodności kinetycznej w układzie Me/C (nawet jeżeli zgodność termodynamiczna w nim nie występuje), musi on być zawsze brany pod uwagę w analizie charakterystyk zwilżalności. Ze względu na złożoność przebiegu oddziaływania fizykochemicznego w układzie Al/Al_2O_3 w zależności od warunków badań (temperatury i parcjalnego ciśnienia tlenu) wymiana masy może przebiegać w różnych kierunkach jednocześnie: (1) tlenu - z kropli do atmosfery (parowanie Al_2O); (2) tlenu - z atmosfery do kropli (wysokie parcjalne ciśnienie tlenu); (3) Al - z kropli do atmosfery (parowanie Al w wysokiej temperaturze, zwłaszcza w próżni); (4) Al i tlenu - z podłoża do kropli (rozpuszczanie się podłoża w ciekłej kropli w wysokiej temperaturze).

Wymienione procesy przebiegają jednocześnie, ale w zależności od warunków jeden z nich lub dwa z nich są wiodące, maskując efekt pozostałych. Właśnie ten fakt

jest główną przyczyną bardzo charakterystycznego kształtu rozrzutu literaturowych danych dla θ, przedstawionych na rysunku 1. Wyraźne jest również występowanie „zawężenia" danych w temperaturze ok. 1150 K, odpowiadającej temperaturze „samooczyszczania się" kropli w próżni. Dlatego można wnioskować, że przy $T < 1150$ K decydujący wpływ na wiarygodność pomiaru θ odgrywa obecność powłoki tlenkowej, a rozrzut wyników (tak samo jak grubość powłoki) maleje wraz z temperaturą. Przy $T > 1150$ K decydującą rolę zaczyna odgrywać rozpuszczanie się samego podłoża w ciekłym aluminium oraz parowanie aluminium. Efekty tych dwóch procesów stają się bardziej zauważalne po dłuższych czasach kontaktu i nasilają się wraz z temperaturą. Wyraża się to w ponownym wzroście rozrzutu danych θ w zakresie $T > 1150$ K, przy czym najmniejsze wartości θ odpowiadają długim czasom eksperymentu. Jednak nie są to wartości θ_Y, a jedynie pozorne kąty zwil- żania θ^*, ponieważ w tych warunkach granica rozdziału *kropla/podłoże* obniża się poniżej poziomu obserwacji wizualnej na skutek powstawania krateru pod kroplą.

8) Inne specyficzne czynniki towarzyszące wybranym warunkom lub procedurze badań, tj.:

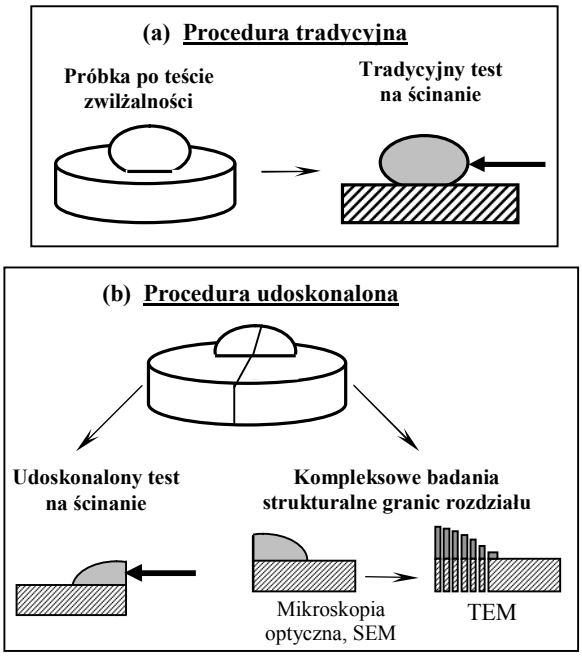
- niedoskonałość pomiaru temperatury, wynikająca na przykład z niewłaściwej lokalizacji termopary (nieza- leżnie od pozostałych czynników wielkość kąta zwil- żania zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury);
- metoda pomiaru/obliczenia θ (np. pomiar na „zimnych" kroplach daje większy rozrzut; metoda komputerowej analizy obrazu i wyliczenia θ na podstawie równań Laplace'a lub Dorseya wymaga większej precyzji przygotowania próbek; zastosowanie równania Dorseya daje większy błąd pomiaru niż w przypadku równania Laplace'a);
- procedura otrzymywania ciekłej kropli oraz historia próbki przed testem;
- sposób nagrzewania (szybko lub wolno, wspólnie lub osobno z podłożem), sposób usuwania (CP, IBE) lub niszczenia powłoki tlenkowej (szoki cieplne, przegrzanie);
- procedura grzania (*single test* - jeden test w stałej temperaturze na osobnej próbce; *step test* - kilka pomiarów w różnych temperaturach na tej samej próbce, stosując nagrzewanie „krokami", jeden krok odpowiada jednej temperaturze) [1, 2].

ASPEKTY NAUKOWE

W procesach technologicznych z udziałem fazy ciekłej w celu uzyskania połączenia metalowo-ceramicznego wymagane jest zwilżanie pomiędzy kontaktującymi się materiałami. W tym przypadku θ stanowi przede wszystkim parametr technologiczny, którego wielkość decyduje o możliwości zarówno realizacji danego procesu, jak i o otrzymaniu trwałego połączenia. Wynika to z faktu, że mniejszy kąt zwilżania sprzyja zwiększeniu powierzchni kontaktu pomiędzy ciekłym metalem a materiałem ceramicznym na skutek: 1) lepszego wypełnienia ciekłym metalem porów i nierówności powierzchni ceramiki oraz 2) eliminacji pęcherzy gazowych z powierzchni rozdziału, których powstawanie często ma miejsce w przypadku występowania lokalnej niezwilżalności. Z drugiej jednak strony, zgodnie z równaniem (3), zwiększeniu zwilżalności, to jest zmniejszeniu θ, towarzyszy zwiększenie pracy adhezji W_a, co powinno sprzyjać wzrostowi trwałości połączenia metalowo-ceramicznego. Dlatego w oparciu o badania mające na celu ustalenie relacji pomiędzy zwilżalnością a właściwościami mechanicznymi metalowych materiałów kompozytowych w pracy [2] zaproponowano rozpatrywanie θ nie tylko jako **charakterystyki technologicznej** (*technological characteristic*) danego układu Me/C, ale również jako **czynnika, bezpośrednio decydującego o mechanicznych właściwościach** połączenia (***strength-related factor***).

W owym czasie takie stwierdzenie nie miało jednoznacznego eksperymentalnego potwierdzenia, ponieważ W_a jest wartością teoretyczną, wyliczaną z równania (3), i nie są znane metody pozwalające na jej bezpośredni pomiar. Pomimo obiektywnych problemów metodologicznych wiele grup badawczych podejmowało różne próby wyjaśnienia korelacji pomiędzy wielkością kąta zwilżania a trwałością połączenia Me/C. Na szczególną uwagę zasługuje metoda znana jako *push-off test*, zaproponowana przez Suttona [23]. Jej zasada polega na realizacji testu ścinania bezpośrednio na schłodzonych próbkach po badaniach zwilżalności i określeniu wytrzymałości na ścinanie τ połączenia *kropla/podłoże* (rys. 6a). Jednak wyniki prac z wykorzystaniem tej metody w różnych laboratoriach [23-29] nie były jednoznaczne. Co więcej, w oparciu o dane eksperymentalne dla dużej grupy układów metal/Al_2O_3 Nicolas i in. [25] postawili tezę sugerującą, że przy wielkościach $\theta < 108°$ zjawiska zwilżalności nie odgrywają istotnej roli w kształtowaniu mechanicznych właściwości połączenia metalowo-ceramicznego. Prawdopodobnie tak kontrowersyjny i w swojej istocie sprzeczny z fundamentalnym równaniem (3) wniosek, wysunięty przez jeden z wiodących zespołów, sprawił, że zaniechano dalszych badań według metody *push-off test*. Powrócono do niej w Instytucie Odlewnictwa pod koniec lat 90. podczas realizacji jednego z projektów badawczych [30]. Postawiono wówczas tezę, że rozbieżność danych eksperymentalnych prac [25] z równaniem (3) wynika z niedoskonałości metody *push-off test*, ponieważ: (1) realizacja „czystego" ścinania kropli jest utrudniona ze względu na krzywiznę powierzchni kropli; (2) charakter rozkładu

naprężeń podczas ścinania nie jest jednakowy i zależy od krzywizny powierzchni kropli, wynikającej z wielkości kąta zwilżania; (3) wiarygodny pomiar τ dla układów zwilżanych ($\theta < 90°$) jest utrudniony lub wręcz niemożliwy. Dlatego zaproponowano nowe rozwiązanie [28], które stanowiło udoskonalenie znanej metody *push-off test* poprzez jego realizację nie na całej kropli (rys. 6a), stosowanej dotychczas, lecz tylko na jej części (rys. 6b). Przecinając kroplę w przekroju prostopadłym do powierzchni podłoża, uzyskuje się próbki nie tylko o porównywalnym charakterze rozkładu naprężeń podczas ścinania (ponieważ „sztucznie" uzyskuje się taki sam „pozorny" kąt zwilżania, $\theta^* = 90°$), ale jednocześnie staje się możliwa realizacja testu ścinania kropli dla układów o szerokim zakresie wielkości $45° < \theta < 170°$.



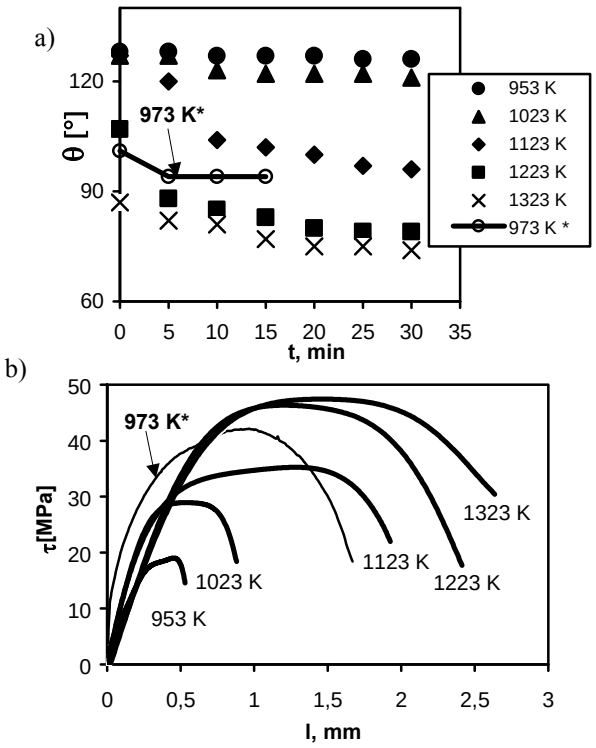
Rys. 6. Schemat ilustrujący procedurę i metodę oceny trwałości połączenia na próbkach po badaniach zwilżalności sposobem ścinania zakrzepłej kropli: a) tradycyjny test Suttona [24], b) udoskonalony test zaproponowany przez Sobczak i in. [30]

Fig. 6. Schematic presentations of *push-off test* according to: a) conventional procedure proposed by Sutton [23], b) improved procedure proposed by Sobczak et al. [30]

Dodatkową zaletą udoskonalonej procedury jest możliwość realizacji całego kompleksu badań na jednej próbce (identyczne warunki wytwarzania), łącznie ze szczegółowymi badaniami strukturalnymi granic rozdziału. Ułatwia to analizę danych wzajemnej korelacji typu:

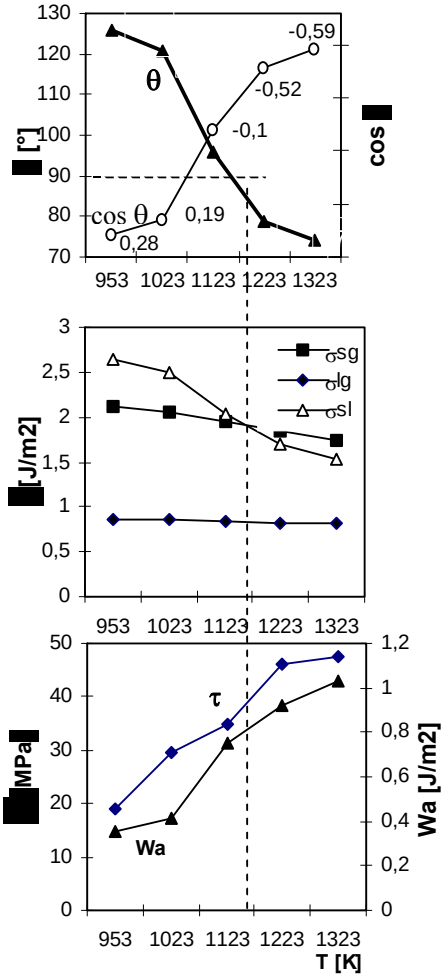
kąt zwilżania↔struktura i skład chemiczny granic rozdziału↔wytrzymałość połączenia.

Według udoskonalonej metody w Instytucie Odlewnictwa przeprowadzono badania dla szerokiej grupy układów Al/ceramika, dla których uzyskane wyniki stanowią eksperymentalne potwierdzenie, że wytrzymałość na ścinanie, tak samo jak praca adhezji, jest funkcją wielkości kąta zwilżania [30-33], tj. jednocześnie potwierdzają one zależność Younga-Dupré (3). Na rysunku 7 przedstawiono wyniki badań zwilżalności oraz testu na ścinanie próbek Al/Al_2O_3 otrzymanych dla Al (99,9999%) i podłoży α - $Al_2O_3^{PC}$ o zerowej porowatości, wytworzonych metodą spiekania (1923 K) z proszku tlenku glinu, zawierającego poniżej 0,1% zanieczyszczeń (0,009% CaO, 0,053% SiO_2, 0,0029% MgO, 0,023% Fe_2O_3, 0,0036% Na_2O). Podłoża miały chropowatość $Ra \approx 100$ μm. Badania zwilżalności wykonano metodą kropli leżącej w próżni ok. 2 mPa według procedury CH (stosując powolne grzanie 8 K/min do temperatury badań) oraz CP (stosując wyciskanie kropli z kapilary w temperaturze ok. 973 K). W obydwu przypadkach po teście zwilżalności stosowano powolne chłodzenie (5 K/min). Po schłodzeniu i przecięciu próbek wykonywano test na ścinanie na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 1115 przy prędkości ścinania 1 mm/min, stosując komputerową rejestrację wartości siły obciążającej (ścinającej) w funkcji przemieszczenia. Uzyskane wyniki (rys. 7) wykazują, że zarówno kąt zwilżania, jak i wytrzymałość na ścinanie próbek Al/Al_2O_3 zwiększają się wraz ze wzrostem temperatury. Próbka otrzymana sposobem CP w 973 K wykazuje znacznie lepszą zwilżalność niż próbka otrzymana sposobem CH w tej samej temperaturze. Dla tej próbki kinetyka zwilżania i charakter krzywej ścinania są porównywalne do próbek otrzymanych sposobem CH w znacznie wyższej temperaturze 1223 K. Jest to eksperymentalny dowód na to, że obecność powłoki tlenkowej jest naturalną przeszkodą w ustaleniu ciągłego kontaktu w trakcie oddziaływania pomiędzy kroplą Al a podłożem. Dlatego jej usunięcie efektywnie poprawia zwilżalność, a wraz z nią i właściwości mechaniczne połączenia Al/Al_2O_3.



Rys. 7. Wpływ temperatury testu zwilżania na kinetykę zwilżania (a) i charakter krzywych ściania (b) dla próbek $Al/Al_2O_3^{PC}$: dane dotyczą sposobu CH z pracy [31]; dane oznaczone (*) - dla CP

Fig. 7. Effect of temperature of wettability test on wetting (a) and shear behavior (b) in Al/Al_2O_3 ^{PC}: data from [31] for CH; data marked by (*) - for CP



Rys. 8. Wpływ temperatury testu zwilzania na zależność pomiędzy θ, cos θ, σ_{sg}, σ_{sl}, σ_{lg}, W_a i τ (σ_{lg} i σ_{sg} według danych [11] i [34])

Fig. 8. Effect of temperature of wettability test on relationship between θ, cos θ, σ_{sg}, σ_{sl}, σ_{lg}, W_a and τ (σ_{lg} and σ_{sg} from [11] i [34])

Rysunek 8 prezentuje wpływ temperatury na wzajemną relację pomiędzy eksperymentalnymi danymi θ, σ_{lv}, σ_{sv} a wartościami σ_{ls} oraz W_a, wyliczonymi według równań (2) i (3). Z przedstawionych zależności wynika, że parametrem, który decyduje o potencjalnej trwałości połączenia Al/Al_2O_3, jest θ (a nie σ_{lg}), natomiast charakter zmian wielkości σ_{lg}, σ_{sg} i σ_{ls} świadczy o tym, że zmniejszenie kąta zwilżania wraz z temperaturą, a tym samym i termodynamicznej pracy adhezji W_a, jest związane ze zmniejszeniem energii międzyfazowej na granicy rozdziału Al/Al_2O_3. Należy podkreślić, że przedstawione wyniki pomiarów τ na próbkach po testach zwilżalności według zaproponowanego udoskonalonego testu na ścinanie wykazują dobrą zgodność: 1) z danymi [28, 29], uzyskanymi według tradycyjnego testu na ścinanie próbek wytworzonych sposobem CH; 2) z wynikami wytrzymałości na ścinanie standardowych próbek połączeń Al/Al_2O_3, wytworzonych w pracy [35] metodą *squeeze casting*; oraz 3) z wynikami pracy [36] dla standardowych próbek, otrzymanych drogą zgrzewania dyfuzyjnego (*diffusion bonding*) bez udziału fazy ciekłej.

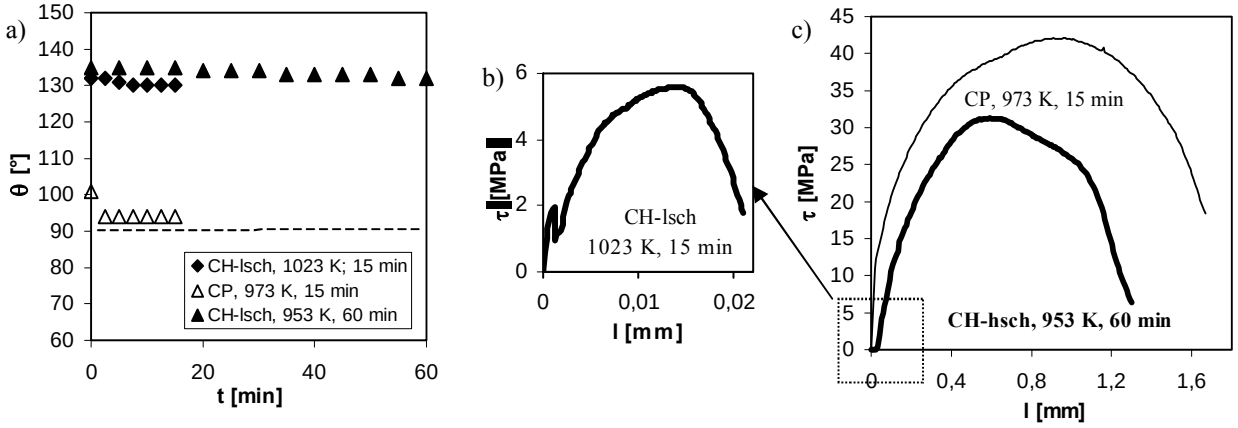
W dalszych badaniach wykorzystano zaproponowaną udoskonaloną procedurę testu na ścinanie do wyjaśnienia roli, jaką ma temperatura i czas kontaktu oraz procedura grzania (hsch, lsch) i wytwarzania kropli (CH, CP) na relację pomiędzy zwilżalnością a wytrzymałością na ścinanie, jak również do oceny wpływu obróbki termocyklicznej na trwałość połączenia metalowo-ceramicznego. Wyniki uzyskane dla nowej serii próbek (15, 30 i 60 min kontaktu) przy badaniach zwilżalności pokazano na rysunkach 9 i 10. Należy zauważyć, że rysunek 10 przedstawia dane dla próbek, dla których jedna połówka była wykorzystana do testu na ścinanie bezpośrednio po badaniach zwilżalności, natomiast druga połówka była dodatkowo poddawana obróbce termocyklicznej (TC), polegającej na cyklicznym grzaniu i chłodzeniu (200 cykli) próbki Al/Al_2O_3 według metodyki opisanej w pracy [37] i zgodnie ze schematem pokazanym na rysunku 10. Interesujący jest fakt, że przy niskiej temperaturze testu zwilżalności (T = 953÷1123K), według sposobu CH, próbki nie wykazują istotnej różnicy w wielkościach kąta zwilżania dla stosowanych 15, 30 i 60 min kontaktu, jednak cha-

rakter krzywych ścinania tych próbek różni się w sposób znaczny: przy porównywalnych wielkościach kątów zwilżania w temperaturze 953 i 1023 K, 4-krotne zwiększenie czasu kontaktu z 15 do 60 min daje prawie 6-krotny wzrost wytrzymałości na ścinanie. Jest to dowód, że metoda ścinania kropli jest bardziej czuła na różnice w warunkach wytwarzania próbek Al/Al_2O_3 niż sam test zwilżalności.

Wpływ temperatury i czasu kontaktu w teście zwilżalności oraz rola zastosowanej procedury grzania (która bezpośrednio wpływa na czas kontaktu) są jeszcze bardziej zauważalne po wykonaniu obróbki termocyklicznej (rys. 10). W obydwu przypadkach można to wyjaśnić jedynie niejednakową strukturą granic rozdziału, odpowiedzialną za mechaniczne właściwości połączenia Al/Al_2O_3. W celu weryfikacji takiego stwierdzenia przeprowadzono szczegółowe badania strukturalne powierzchni podłoża po teście zwilżalności, wykonanym na podłożach zarówno polikrystalicznych $Al_2O_3^{PC}$, jak i monokrystalicznych $Al_2O_3^{SC}$ (szafir).

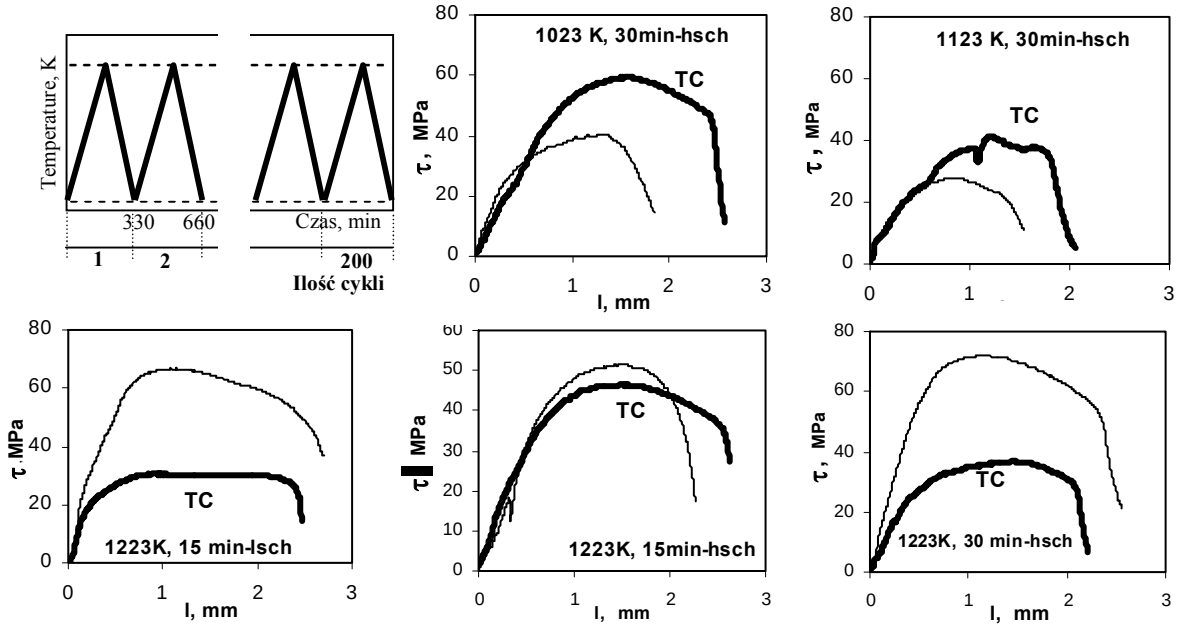
Pod pojęciem granicy rozdziału metal/ceramika (*metal/ceramic interface* Me/C) najczęściej ma się na myśli obszar obejmujący grubość warstwy ok. kilkudziesięciu nanometrów. W zależności od typu układu (*zwilżalny-nieżwilżalny, reaktywny-niereaktywny*) struktura i skład tej warstwy może być niejednorodny lub wręcz bardzo złożony. Dla ułatwienia dalszej analizy wpływu różnych czynników na strukturę i właściwości granic rozdziału Me/C proponuje się rozróżnienie następujących jej części:

1) $[Me/C]^{Me}$ - strefa granicy rozdziału od strony kropli (metalu) (*drop-side interface*);
2) $[Me/C]^{C}$ - strefa granicy rozdziału od strony podłoża (ceramiki) (*substrate-side interface*);



Rys. 9. Wpływ warunków badań na kinetykę zwilżania (a) oraz na charakter krzywych ścinania (b, c) w układzie Al/ $Al_2O_3^{PC}$

Fig. 9. Effect of testing conditions on wettability kinetics (a) and shear behavior (b, c) in Al/$Al_2O_3^{PC}$ system



Rys. 10. Wpływ obróbki termocyklicznej na charakter krzywych ścinania próbek Al/Al_2O_3 po teście zwilżalności w temperaturze 1023, 1123 i 1223 K w ciągu 15 i 30 min (CH): hsch - szybkie nagrzewanie (40 K/min); lsch - powolne nagrzewanie (8 K/min), wytłuszczone krzywe odpowiadają badaniom na ścinanie próbek po obróbce termocyklicznej (200 cykli według schematu pokazanego w górnej lewej części rysunku)

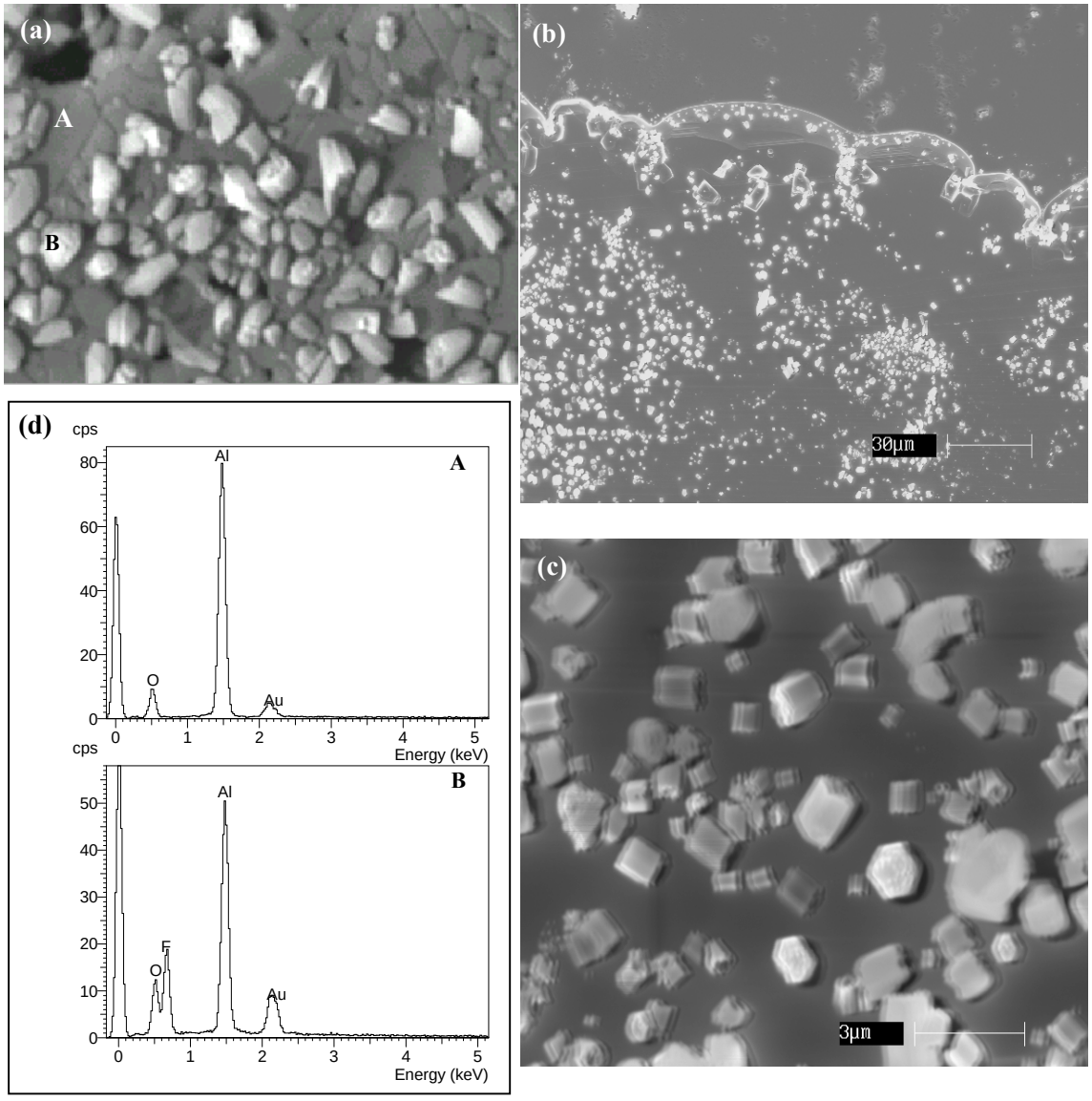
Fig. 10. Effect of thermocycling on shear behaviour of the Al/Al_2O_3 sessile drop samples produced at 1023, 1123, 1223 K in 15 and 30 min (CH): hsch - high speed contact heating (40 K/min); lsch - low speed contact heating (8 K/min), bold line corresponds to thermocycled samples (200 cycles according to the procedure shown in the left upper corner)

3) $[Me/C]_{in}^{Me}$ - pierwotna warstwa od strony metalu, utworzona na skutek oddziaływania pomiędzy Me i C w danej temperaturze;
4) $[Me/C]_{sec}^{Me}$ - wtórna warstwa od strony metalu, najczęściej powstała na skutek krystalizacji podczas chłodzenia próbki (analogicznie po stronie podłoża - $[Me/C]_{in}^{Me}$ oraz $[Me/C]_{sec}^{Me}$).

Obserwacja struktury powierzchni podłoża po oddziaływaniu z ciekłą kroplą w temperaturze 1223 K (rys. 11) wykazuje obecność licznych kryształów Al_2O_3. Powstawanie wydzieleń Al_2O_3 jest możliwe na skutek krystalizacji ze stanu ciekłego podczas chłodzenia kropli, przesyconej w tlen w wyniku rozpuszczania się w ciekłej kropli Al_2O_3 (głównie podłoża, w mniejszym stopniu - powłoki tlenkowej) w trakcie testu zwilżalności w wysokiej temperaturze. Zarodkowanie wydzieleń Al_2O_3 ma miejsce bezpośrednio na powierzchni podłoża, są one trwale z nim połączone i stanowią swego rodzaju zbrojenie strefy $[Me/C]^{Me}$. Dlatego, poza czynnikami fizykochemicznymi w konkretnym przypadku struktura granic rozdziału odgrywa istotną rolę

w kształtowaniu właściwości otrzymanego połączenia metalowo-ceramicznego. Przy powiększeniach do 8000x nie stwierdzono występowania żadnych wydzieleń w próbkach otrzymanych w niższej temperaturze, co wcale nie wyklucza możliwości ich powstawania w skali nano, jednak obecność na powierzchni podłoża rys, powstałych podczas polerowania podłoża przed testem zwilżalności, świadczy o tym, że w niskiej temperaturze proces rozpuszczania się podłoża w ciekłym Al jest nieznaczny.

Porównując wyniki badań strukturalnych z danymi badań na ścinanie próbek po obróbce termocyklicznej można wnioskować, że temperatura $T^* = 1173$ K jest temperaturą krytyczną, w której wpływ powłoki tlenkowej staje się znikomy i zaczyna dominować proces rozpuszczania się Al_2O_3 w Al. W tym przypadku pozytywny wpływ obróbki termocyklicznej na wzrost wytrzymałości na ścinanie przy $T < T^*$ można wytłumaczyć destrukcją powłoki tlenkowej, co prowadzi do zwiększenia powierzchni kontaktu Me/C, powodując jednocześnie efekt zbrojenia strefy $[Me/C]^{Me}_{sec}$ rozdrobnionymi resztkami pierwotnej powłoki tlenkowej. Przy $T > T^*$ ciągły kontakt, odpowiadający $[Me/C]^{Me}_{in}$, powstaje już podczas testu zwilżalności, natomiast ulega on osłabieniu w trakcie obróbki termocyklicznej na skutek tworzenia się mikropęknięć w wyniku dużej różnicy we współczynnikach rozszerzalności cieplnej Al i Al_2O_3 (tj. w trakcie obróbki termocyklicznej powstaje nowa mniej korzystna struktura $[Me/C]^{Me}_{sec}$).



Rys. 11. Wyniki badań SEM struktury powierzchni podłoża z tlenku glinu (a-c) po oddziaływaniu z ciekłym Al w trakcie testu zwilżalności (T = = 1223 K, 30 min), ilustrujące obecność wydzieleń zarówno na powierzchni $Al_2O_3{}^{PC}$ (a), jak i $Al_2O_3{}^{SC}$(b, c), EDS spektra (d) wzięte z punktów zaznaczonych jako A i B świadczą o tym, że wydzieleniami są Al_2O_3 (refleks Au pochodzi od napylonej warstwy Au, refleks F pojawia się na skutek rozpuszczania kropli Al w odczynniku zawierającym kwas HF)

Fig. 11. SEM results for substrate surface characterization made for the sessile drop samples after wettability test (T = 1223 K, 30 min) showing the presence of fine crystals at both the $Al_2O_3{}^{PC}$ (a) and $Al_2O_3{}^{SC}$(b, c) substrate surface; EDS spectra taken from the points marked as A and B, suggest Al_2O_3 (Au signal is from Au thin film used for the preparation of SEM samples, F signal is from solution containing HF, used the dissolution of Al drop)

W przypadku $T < T^*$ różnica we współczynnikach rozszerzalności cieplnej Al i Al_2O_3 sprzyja „zagęszczaniu" obszaru $[Me/C]^{Me}$ i usuwaniu nieciągłości kontaktu. Zjawisko to wraz z efektem zbrojenia strefy $[Me/C]^{Me}$ może dodatkowo przyczyniać się do wzrostu wytrzymałości na ścinanie po obróbce termocyklicznej próbek Al/Al_2O_3 wytworzonych w temperaturze $T < T^*$. Nie ulega wątpliwości, że otrzymane wyniki badań jedynie pośrednio sugerują prawidłowość przedstawionych wyjaśnień, których weryfikacja wymaga dalszych szczegółowych badań granic rozdziału na poziomie nanostrukturalnym.

WNIOSKI

1. Rozbieżność danych literaturowych, dotyczących charakterystyk zwilżalności w układzie Al/Al_2O_3 wynika z metodologicznych różnic stosowanych procedur i technik pomiarowych.
2. Zjawisko zwilżalności jest głównym czynnikiem kształtującym strukturę i właściwości materiałów metalowo-ceramicznych typu Al/Al_2O_3.
3. Oddziaływanie fizykochemiczne w układzie Al/Al_2O_3 jest procesem złożonym, zdominowanym przez obecność powłoki tlenkowej na Al w przypadku niskiej temperatury oraz przez rozpuszczanie się podłoża Al_2O_3 w Al w przypadku temperatury wysokiej.
4. Uzyskanie wysokich mechanicznych właściwości połączenia Al/Al_2O_3 jest możliwe w niskiej temperaturze procesu, poprzez zastosowanie wykorzystywanej obróbki termocyklicznej wytworzonych połączeń.

Podziękowania

W artykule przedstawiono wyniki otrzymane podczas realizacji projektów badawczych Nr 7 T08B 003 20 (KBN) [38] i INT-0002341-#9911017 (NAS&NSF) [39] oraz pracy Nr 8029/00 [40], realizowanej w ramach działalności statutowej Instytutu Odlewnictwa.
Autorka wyraża specjalne podziękowanie dla współpracowników z Instytutu Odlewnictwa, dr inż. M. Książek i inż. W. Radziwiłła, za pomoc przy realizacji badań zwilżalności oraz dla profesora B. Mikułowskiego z AGH za pomoc w realizacji testów na ścinanie.

LITERATURA

[1] Sobczak N., Prace Instytutu Odlewnictwa, Kraków 1994, XLIV, 4, 221-238.
[2] Sobczak N., in Interfacial Science in Ceramic Joining, eds. A. Bellosi, T. Kosmac, A.P. Tomsia, NATO ASI Series, High Technology, 1998, vol. 58, Kluwer Academic Publishers, 27-42.
[3] Young T., Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. 1805, 94, 65.
[4] Dupré A., Theorie Mecanique de la Chaleur, Chapter IX, Actions moleculairess (suite), Gauthier-Villars, Paris 1869.
[5] Naidich Ju.V., in Progress in Surface and Membrane Science, eds. D.A. Cadenhead, J.F. Danielli, Academic Press, NY 1981, 353-484.
[6] Aksay I.A., Hoge C.E., Pask J.A., J. Phys. Chem. 1974, 78, 1178-1183.
[7] Eustathopoulos N., in Proc. High Temperature Capillarity, ed. N. Eustathopoulos, Bratislava 1995, 11-17.
[8] Weirauch D.A., in J.A. Pask, A.G. Evans (eds.), Ceramic Microsctuctures'86: Role of Interfaces, Plenum Press, New York London 1987, 329-339.
[9] Landry K., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N., Mat. Sci. Eng. A 1998, A254 (1-2), 99-111.
[10] Missol W., Energia powierzchni rozdziału faz w metalach, Wyd. Śląsk, Katowice 1975.
[11] Laurent V., Chatain D., Chatillon M., Eustathopoulos N., Acta Metall. 1988, 36, 1797-1803.
[12] Sobczak N., Asthana R., in Recent Research Developments in Materials Science, vol. 2 (Book series), Research Signpost 2001, 135-160.
[13] Sobczak N., Pietrzak K., Wojciechowski A., Radziwill W., Ksiazek M., Stobierski L., Trans. JWRI, Japan 2001, Special Issue 30, 173-178.
[14] Saiz E., Tomsia A.P., Cannon R.M., in Ceramic Microstructure: Control at the atomic level, eds. A.P. Tomsia, A. Glaeser, Plenum Press, New York 1998, 65-82.
[15] Chatillion C., Coudurier L., Eustathopoulos N., Mat. Sci. Forum 1977, 251-254, 701-708.
[16] Levi G., Kaplan W.D., Acta Mater. 2002, 50, 75-88.
[17] Coudurier L., Adorian A., Pique D., Eustathopoulos N., Rev. Int. Temper. Refract. 1984, 21, 81-93.
[18] Jung W., Song H., Park S.H., Kim D-Y., Metall. Trans. B 1996, 27B, 51-55.
[19] Kaplan W.D., in Interfacial Science for Ceramic Joining, eds. A. Bellosi, T. Kosmak, A.P. Tomsia, NATO ASI Series, High Technology, Kluwer Academic Publishers, 1998, 58, 153-160.
[20] John H., Hausner H., J. Mat. Sci. Lett. 1986, 5, 549-551.
[21] John H., Hausner H., Int. J. High Tech. Ceramics 1986, 2, 73-78.
[22] Goumir L., Joud J.C., Acta Metall. 1982, 30, 1937-1405.
[23] Sutton W.H., Report R-64SD44, GE Space Sciences Lab., Philadelphia 1964.
[24] Nicholas M., J. Mater. Sci. 1968, 3, 571-576.
[25] Nicholas M., Forgan R.R., Poole D.M., J. Mater. Sci. 1968, 3, 9-14.
[26] Nicholas M.G., Materials Science Forum 1988, 29, 127-150.
[27] Crispin R.M., Nicholas M., J. Mater. Sci. 1976, 11, 17-21.
[28] Dawihl W., Federmann H., Aluminium 1974, 50(9), 574-577.
[29] Wolf S.M., Levitt A.P., Brown J., Chem. Eng. Progr. 1966, 62, 74-78.
[30] Sobczak N., Stobierski L., Ksiażek M., Sprawozdanie końcowe projektu badawczego Nr 7 T08B 04112 pt. Stabilność i reaktywność azotków w kontakcie z ciekłymi metalami, finansowany przez KBN (1997-2000), Instytut Odlewnictwa, Kraków 2000.
[31] Sobczak N., Asthana R., Ksiazek M., Radziwill W., Mikulowski B., Surowiak I., in State of the Art in Cast MMC's in the Next Millennium, ed. P.K. Rohatgi, TMS Publications 2000, 129-142.

[32] Sobczak N., Ksiazek M., Radziwill W., Stobierski L., Miku- lowski B., Trans. JWRI, Japan 2001, Special Issue 30, 125-130.

[33] Sobczak N., Stobierski L., Ksiazek M., Radziwill W., Morgiel J., Mikulowski B., Trans. JWRI, Japan 2001, Special Issue 30, 39-48.

[34] Nocopoulos P., J. Mater. Sci. 1985, 20, 3993-4000.

[35] Ziv I., Weinberg F., Poole W.I., Scripta Mater. 1999, 40 (11), 1243-1248.

[36] Derby B., in J.A. Pask, A.G. Evans (eds.) Ceramic Microsctuctures'86: Role of Interfaces, Plenum Press, New York and London, 1987, 319-329.

[37] Sobczak J., Slawinski Z., Sobczak N., Darlak P., Asthana R., Rohatgi P., Thermal fatigue resistance of discontinuously reinforced cast aluminium-matrix composites, J. Mater. Eng. Perf. 2002, 11(6), 595-602.

[38] Sobczak N., Książek M., Formanek B., Projekt badawczy Nr 7 T08B 003 20 pt. Fizykochemiczne podstawy wytwarzania kompozytów odlewanych in situ typu $Al-Al_2O_3$, finansowany przez KBN, 2000-2002.

[39] Asthana R., Sobczak N., Wetting, adhesion, and interfacial phenomena in alumina/NiAl couples, Project INT-0002341, #9911017, realized under COBASE Program, financed by National Academy of Sciences & National Science Foundation (USA), 2001-2002.

[40] Sobczak N., Książek M., Radziwiłł W., Sprawozdanie 8029/00 pt. Opracowanie efektywnego sposobu zwiększenia trwałości połączenia i odporności na szoki cieplne w układzie Al-tlenek glinu, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2000.

Recenzent
Michał Szweycer