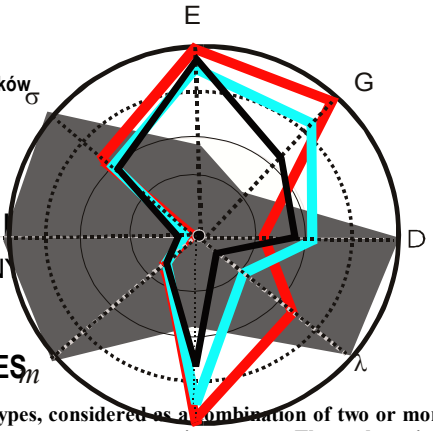
https://doi.org/10.62753/ctp.2002.01.3.3

Roman Pampuch[1]
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

KOMPOZYTY CERAM
(ARTYKUŁ ZAMAWIAN

CERAMIC COMPOSITES



The paper is a review of ceramic matrix composites (CMC) of various types, considered as a combination of two or more phases in the form of grains, layers, and fibres, which dimensions range from nanometers to micrometers. The author gives a general description of problems in the area of these composites followed by a more detailed discussion concerning the investigation range of his direct interest.

The paper presents four types of ceramic composites. The grain composites schematically shown in Figure 2 consist of the brittle ceramic matrix with dispersed grains of the second ceramic phase, also brittle, of dimensions varying from nanometers to micrometers, and are obtained by typical technological process (Fig. 3). CMC reinforced with fibres are described mainly as materials in which both the matrix and the reinforcing fibres are ceramic, e.g. carbon-carbon fibres or silicon carbide-silicon carbide fibres (Fig. 13). Laminates are considered as materials composed of ceramic layers of various properties and thickness (from nanometers to millimeters). Cracking of laminates has been analyzed (Fig. 20) for the case of strong brittle layers (e.g. SiC) separated with the less rigid material (graphite). The last group of the presented materials are composites based on zirconium oxide, among which the standard ones are Al_2O_3-ZrO_2 grain composites.

WSTĘP

Właściwości jednofazowych materiałów ceramicznych, tj. trwałych termicznie faz nieorganiczno-niemetalicznych, nie spełniają wszystkich wymogów stawianych materiałom i celowe jest sięgnięcie do materiałów o bardziej złożonej budowie. W układach typowych dla ceramiki występują bardzo rzadko roztwory stałe o dostatecznie szerokim zakresie homogeniczności. Ogranicza to możliwość tworzenia tu gamy stopów, które pozwalają na odpowiednie do zastosowań zmodyfikowanie właściwości, jak to ma miejsce w metalach. Charakterystyczna dla większości faz ceramicznych struktura typu przestrzennego polimeru powiązanego siecią silnych pierwszorzędowych wiązań kowalencyjnych i jonowych nie stwarza także możliwości, jakie istnieją w dziedzinie polimerów organicznych, mianowicie: możliwości wbudowywania do struktury całych fragmentów o odmiennej budowie molekularnej i tworzenia kopolimerów.

Rozwiązania tych problemów szuka się więc przez rozwój kompozytów, które są kombinacją dwu i więcej celowo dobranych faz w postaci ziaren, warstw i włókien o wymiarach od mikrometrów do nanometrów. Jednym z ważniejszych obszarów, gdzie stosuje się albo przewiduje wykorzystanie kompozytów ceramicznych, jest obszar, w którym materiały te spełniają głównie funkcje mechaniczne, zarówno w niskich, jak i wysokich temperaturach (tab. 1). Unikalnym i eksploatowanym tu właściwościom materiałów ceramicznych, takim jak trwałość termiczna i chemiczna, mała gęstość, twardość, sztywność, odporność na zużycie i niezła wytrzymałość mechaniczna σ_c, towarzyszy jednak stosunkowo niewysoka niezawodność tych materiałów. Przejawia się to niską odpornością na kruche pękanie K_{Ic} i dużym rozrzutem właściwości mechanicznych odzwierciedlanym przez niskie wartości modułu Weibulla m (rys. 1). Wytwarzając materiały ceramiczne w postaci kompozytów, można te niekorzystne właściwości poprawić. Ma to znaczenie także w przypadku zastosowania materiałów ceramicznych, które są przeznaczone do spełniania funkcji innych niż mechaniczne, ponieważ i tu konieczne jest zachowanie postaci i spoistości materiałów.

Literatura dotycząca kompozytów ceramicznych jest bardzo obfita. Stąd każda pojedyncza publikacja, która nie jest obszerniejszą książką, może dać tylko cząstkowy obraz całości zagadnienia. Taki też charakter ma niniejsza publikacja, która omawia przede wszystkim aspekty ogólne, a zagłębia się w zagadnienia bardziej szczegółowe tylko w tych zakresach, które wiążą się bliżej z wynikami badań, w których autor brał bezpośredni udział.

[1] prof. zw. dr hab. inż.

Rys. 1. Wykres polarny przeciętnych właściwości faz, z których wytwarza się materiały ceramiczne, i metali trudno topliwych, przedstawionych na wykresie kołowym. Perymetr wykresu odpowiada maksymalnym wartościom danej właściwości wśród porównywanych faz, niższe wartości dla pozostałych faz są wyrażone w procentach wartości maksymalnej. Uwagi: σ - wytrzymałość mechaniczna; E - moduł Younga; G - moduł ścinania (sztywności poprzecznej); D - gęstość; λ - przewodność cieplna; m - moduł Weibulla; K_{Ic} - odporność na kruche pękanie, temp. topn. - temperatura topnienia

Fig. 1. Polar plot of average properties of ceramic phases and high melting metals. The perimeter corresponds to maximum values of a given property among the compared materials, lower values of this property are expressed in percentages of the maximum value. Remarks: σ - ultimate strength; E - Young's modulus; G - shear modulus; D - density; λ - thermal conductivity; m - Weibull modulus; K_{Ic} - fracture toughness; temp. topn. - melting point

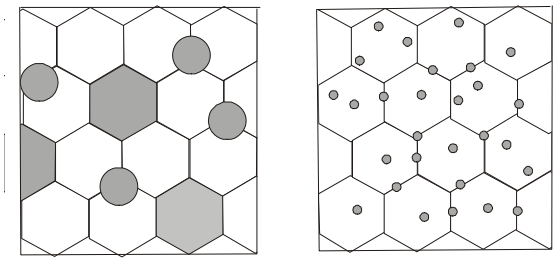
TABELA 1. **Aktualne zastosowania konstrukcyjnej ceramiki zaawansowanej**

TABLE 1. **Present applications of structural ceramic materials**

Dziedzina	Zastosowania
Metalurgia	Operowanie stopionymi metalami i ich transport
Obróbka metali	Prowadnice do walcowania blach, narzędzia skrawające, ciągadła do przeciągania drutów, mufle do pieców
Energetyka i inne przemysły ogniowe	Wysokotemperaturowe wymienniki ciepła, palniki rekuperacyjne
Silniki spalinowe (diesel) i turbiny	Rotory turboładowarek, zawory i ich gniazda, denka tłoków, wirniki, łopatki, stojany
Technologia kosmiczna	Dysze rakiet, płytki ochronne
Pomiary temperatury	Izolatory termoelementów
Gospodarstwo domowe	Płyty grzejników, noże
Urządzenia kruszące i mielące	Wykładziny młynów, mielniki
Agrotechnika	Dysze do rozpylania proszków nawozów
Elementy maszyn	Hybrydowe łożyska kulkowe
Pompy i transport cieczy	Wykładziny pomp, zamknięcia, kule zaworów zwrotnych
Przemysł tekstylny i papierniczy	Ostrza maszyn papierniczych, końcówki urządzeń nawijających
Formowanie polimerów i elastomerów	Matryce i trzpienie do wyciskania i tłoczenia, noże do cięcia
Filtracja i oczyszczanie gazów i cieczy	Filtry i membrany, podłoża katalizatorów do oczyszczania spalin
Ochrona przed pociskami	Pancerze ceramiczne, kamizelki kuloodporne
Medycyna	Biomateriały (implanty, dozatory leków)

KOMPOZYTY ZIARNISTE

Kompozyty ziarniste, znane także pod nazwą kompozytów o osnowie ceramicznej albo CMC (ceramic matrix composites), to kompozyty o kruchej osnowie ceramicznej (Al_2O_3, SiC, sialon, AlN itd.), w której rozprowadzone są ziarna również kruchej, drugiej fazy ceramicznej o wymiarach zarówno mikrometrów, jak i nanometrów (rys. 2). W ogromnej większości wytwarza się je drogą typowej technologii ceramicznej (rys. 3). W kompozytach tych udało się uzyskać wzrost wytrzymałości i/lub odporności na kruche pękanie w porównaniu z jednofazowymi polikryształami. Z obydwu powodów kompozyty ziarniste stały się jedną z ważniejszych dziedzin badań w zakresie materiałów ceramicznych.



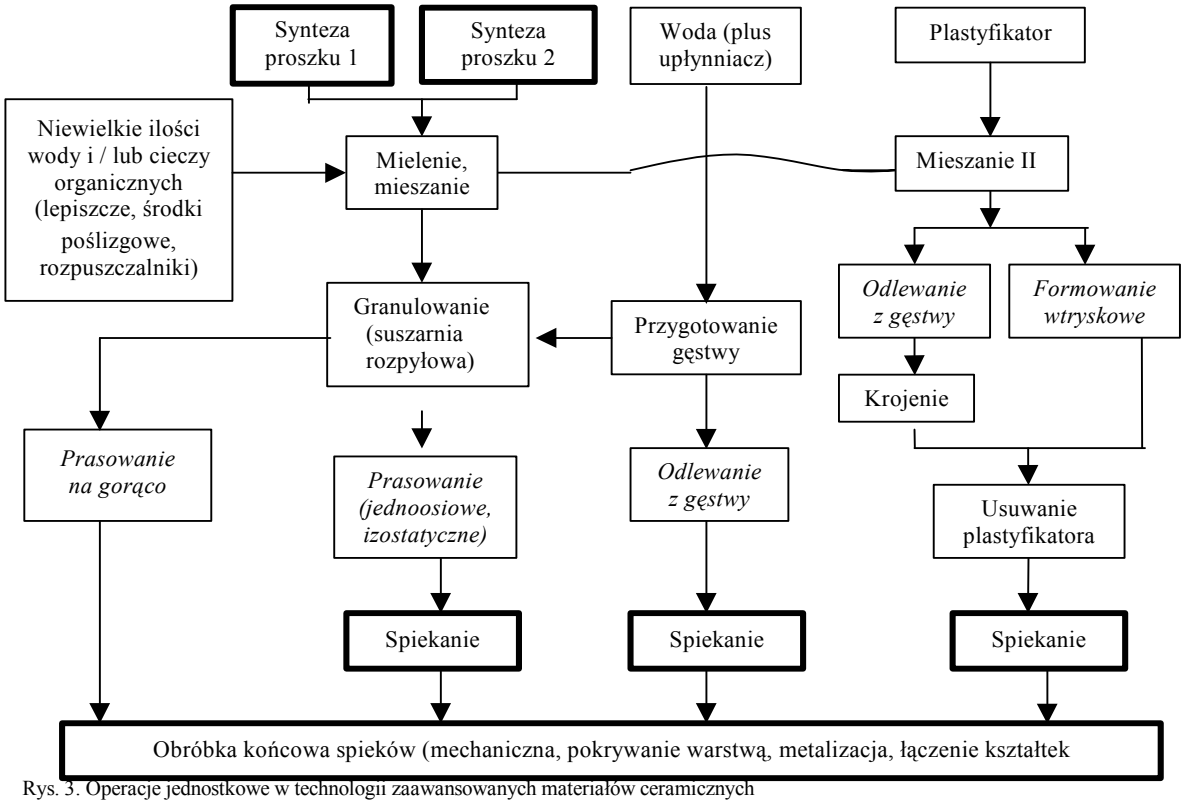
Rys. 2. Schematy mikrostruktury kompozytów ziarnistych o osnowie ceramicznej. Lewy schemat - ziarna osnowy i rozproszone ziarna drugiej fazy o wymiarach mikrometrów, prawy schemat - ziarna osnowy o wymiarach mikrometrów, rozproszone ziarna drugiej fazy o wymiarach nanometrów

Fig. 2. Microstructure of ceramic matrix particulate composites (schematic). Left-hand schema: grains of the matrix and dispersed particles having a micrometer size; right-hand schema: grains of the matrix having a micrometer size, dispersed particles - a nanometer size

W odróżnieniu od szkieł i większości monokryształów faz ceramicznych kompozyty ziarniste charakteryzują się wzrostem oporności materiału na rozprzestrzenianie się pęknięcia R [N/m] z długością pęknięcia, czyli tzw. zachowaniem się według krzywej R. Wzrost R wynika stąd, że obok oporności związanej z konieczno-

ścią wkładu na tworzenie nowych powierzchni o nadmiarowej entalpii swobodnej, rozprzestrzenianie się pęknięcia powoduje wystąpienie szeregu dalszych zjawisk pochłaniających energię.

W idealnie kruchym ciele raz zapoczątkowane rozgdzie: K_I - współczynnik intensywności naprężeń u wierzchołka pęknięcia; $\sigma_{śr}$ - średnie naprężenie w próbce, równe zewnętrznemu obciążeniu; a - połowiczna długość pęknięcia; $Y(a/h)$ - stała zależna od kształtu i położenia pęknięcia oraz grubości próbki,



Rys. 3. Operacje jednostkowe w technologii zaawansowanych materiałów ceramicznych

Fig. 3. Unit operations in the technology for advanced ceramic materials

przestrzenianie się pęknięcia rozwija się dalej w sposób katastrofalny, prowadząc do zniszczenia spoistości materiału. Tutaj pęknięcie staje się niestabilne i rozprzestrzenia się w sposób katastrofalny dopiero wtedy, kiedy przyrost siły rozprzestrzeniającej pęknięcie G z długością pęknięcia a stanie się równy przyrostowi oporności R z tą długością. Innymi słowy $G = G_c$, gdy

$$\left.\frac{\partial G}{\partial a}\right|_{\sigma=\text{const}} = \frac{dR}{da} \tag{1}$$

Zanim to nastąpi, możliwe jest stabilne zwiększanie się długości pęknięcia, tj. bez zapoczątkowania jego katastrofalnego rozprzestrzeniania się.

Źródłem siły G jest rozładowanie energii odkształceń sprężystych wywołanych przez obciążenie materiału. W warunkach stwarzających największe ryzyko wystąpienia dekohezji materiału, tj. przy obciążeniu I rodzaju (rozwierającego pęknięcie), siłę tę wiąże z innymi parametrami ważnymi w analizie kruchego pękania równanie

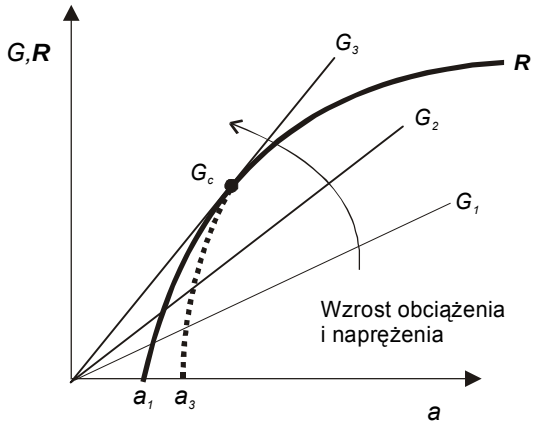
$$G_I = K_I^2/E = \sigma_{sr}^2 aY(a/h) \tag{2}$$

bliska jedności; E - moduł Younga. Na rysunku 4 przedstawiono za [1] zmiany siły G z długością pęknięcia a dla trzech różnych obciążeń; współczynniki kierunkowe prostych $G = f(a)$ są - zgodnie z równaniem (2) - proporcjonalne do kwadratu średniego naprężenia w próbce (i obciążenia). Tak np. siła G, odpowiadająca naprężeniu σ_1 (linia G_1 na rysunku 4), jest większa od R przy długości pęknięcia $a_1 < a_2$. Stąd pęknięcie to może rozprzestrzeniać się stabilnie do długości a_2. Krytyczną wartość $G = G_c$, przy której spełnione są warunki określone w równaniu (1), osiąga się dopiero przy dalszym wzroście obciążenia, a więc i naprężenia do $\sigma_3 > \sigma_1$, któremu odpowiada linia G_3 na rysunku.

Ziarna i osnowa kompozytów ziarnistych są tworzone przez różne fazy stałe i mają odmienne immanentne właściwości. Wśród nich najbardziej interesujące są różnice współczynników rozszerzalności cieplnej osnowy $\alpha(m)$ oraz ziaren $\alpha(p)$. Różnica ta powoduje, że przy schłodzeniu kompozytu z wysokiej temperatury - w której się go otrzymuje - do temperatury pokojowej w materiale pozostają resztkowe naprężenia cieplne (pierwszego rodzaju) σ_{int}. Modyfikują one w sposób istotny siłę rozprzestrzeniającą pęknięcia G_I i współ-

czynnik intensywności naprężeń K_I [2, 3]. W tym przypadku podstawowe dla mechaniki pękania równanie (2) można dla ograniczonych obszarów i pęknięć o długości 75÷100 μm zapisać w postaci

$$G_I = K_I^2/E = (\sigma_{sr} + \sigma_{int})^2 aY(a/h) \qquad (3)$$

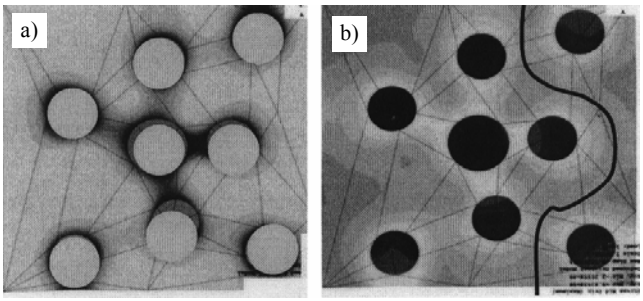


Rys. 4. Zachowanie się materiału podczas obciążenia przedstawione w układzie współrzędnych: G - siła rozprzestrzeniająca pęknięcie [N/m], a - długość pęknięcia. Gruba linia przedstawia oporność na rozprzestrzenianie pęknięcia R [N/m] dla materiału, w przypadku którego występuje szereg zjawisk zwiększających R w toku pękania

Fig. 4. Behaviour of a loaded material represented in the system of co-ordinates: crack propagating force, G - crack dimension, a the thick line represents the resistance of the material for crack propagation R for a material where R increases with the crack length

Zgodnie z równaniem (3), wartość siły rozprzestrzeniającej pęknięcie ulega obniżeniu, gdy główne składowe resztkowych naprężeń cieplnych mają charakter naprężeń ściskających: $\sigma_{int} < 0$, i podwyższeniu, gdy składowe mają charakter naprężeń rozciągających: $\sigma_{int} > 0$. Innymi słowy, w tych ostatnich obszarach istnieje większe prawdopodobieństwo rozprzestrzeniania się pęknięć niż w obszarach o wypadkowym naprężeniu ściskającym.

Modelowe rozmieszczenie obszarów naprężeń o dominujących, odpowiednio, składowych rozciągających i ściskających przedstawia rysunek 5 (por. też [4, 5]). Rysunek 5a odnosi się do przypadku $\alpha(m) > \alpha(p)$, zaś rysunek 5b do przypadku $\alpha(m) < \alpha(p)$. Stopień zaciemnienia pól odzwierciedla wzrost udziału rozciągających składowych naprężeń. Wskutek takiego rozmieszczenia resztkowych naprężeń cieplnych w układach, gdzie $\alpha(m) > \alpha(p)$, powinno przeważać tworzenie się krótkich pęknięć wzdłuż prostych łączących dwa ziarna, a w układach, gdzie α(m) < α(p), tworzenie się długich pęknięć o kształcie meandra, omijających ziarna, co zaznaczono na rysunku 5b (por. też [6, 7]). Wzrost udziału objętościowego ziaren powinien w pierwszym przypadku spowodować zmniejszanie się długości pęknięć zdolnych do rozprzestrzeniania się, zaś w drugim - jej zwiększanie. W układzie współrzędnych: G-a pierwszej sytuacji odpowiada lewy schemat na rysunku 6a,

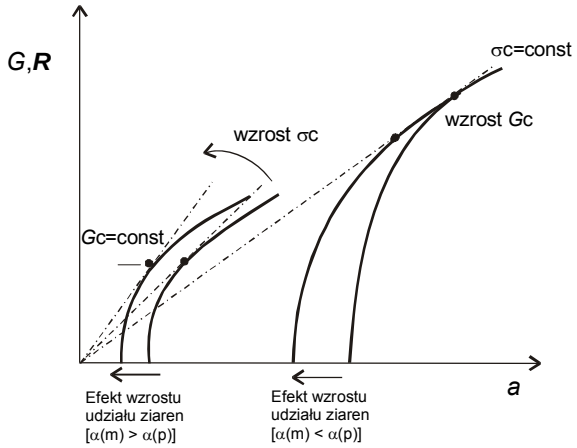


drugiej - schemat prawy.

α(m) > α(p) α(m) < α(p)

Rys. 5. Mapy obszarów resztkowych naprężeń cieplnych o różnym udziale składowych ściskających i rozciągających; wzrost udziału tych ostatnich wyrażony jest przez zwiększenie zaciemnienia obszaru. Mapy odpowiadają naprężeniom w kompozytach ziarnistych o współczynniku rozszerzalności cieplnej osnowy większym (a) i mniejszym (b) od współczynnika ziaren drugiej, rozproszonej fazy

Fig. 5. Maps of residual thermal stresses in ceramic matrix composites where the thermal expansion coefficient of the matrix is either larger (a) or smaller (b) than the one of the dispersed particles. The grey becomes darker with increasing tensile character of the stress



Rys. 6. Zmiana oporności materiału na rozprzestrzenianie się pęknięcia R (gruba linia) ze wzrostem udziału objętościowego rozproszonych ziaren w kompozytach ziarnistych, w układzie współrzędnych: siła rozprzestrzeniająca pęknięcie G - długość pęknięcia: a) przypadek krótkich pęknięć w układach, gdzie $\alpha(m) > \alpha(p)$, b) przypadek f długich pęknięć w układach, gdzie $\alpha(m) < \alpha(p)$. Uwagi: współczynnik kierunkowy wychodzących z początku układu stycznych do krzywych R jest proporcjonalny do kwadratu wytrzymałości mechanicznej σ_c materiału, zaś punktami zaznaczono wynikające z równania (1) krytyczne wartości siły rozprzestrzeniającej pęknięcie: $G_{Ic} = K_{Ic}^2/E$, gdzie K_{Ic} - odporność na kruche pękanie; E - moduł Younga

Fig. 6. Changes of resistance to crack propagation R of particulate composites with increase of the volume fraction of dispersed particles represented in the system of co-ordinates: crack propagating force, G - crack length, a. Left-hand schema: short cracks in composites where $\alpha(m) > \alpha(p)$, right-hand schema long cracks in composites where $\alpha(m) < \alpha(p)$. Remarks: the slopes of straight lines tangent to the R curves are proportional to the square of strength of the material σ_c the values of the critical crack propagating force $G_{Ic} = K_{Ic}^2/E$, where E - is the Young's modulus, are indicated by points

Rysunek 6 wskazuje, że ze zwiększeniem udziału ziaren w kompozytach, gdzie $\alpha(m) > \alpha(p)$, należy oczekiwać

wzrostu wytrzymałości σ_c, przy stałym lub prawie niezmiennym G_c (i tym samym K_{Ic}). Natomiast w kompozytach, gdzie $\alpha(m) < \alpha(p)$, zgodnie z rysunkiem 6, powinien wystąpić wzrost odporności na kruche pękanie przy stałej lub prawie niezmiennej wytrzymałości.

TABELA 2. **Właściwości kompozytów ziarnistych otrzymanych drogą prasowania na gorąco (przy gęstości ok. 99% gęstości teoretycznej)**

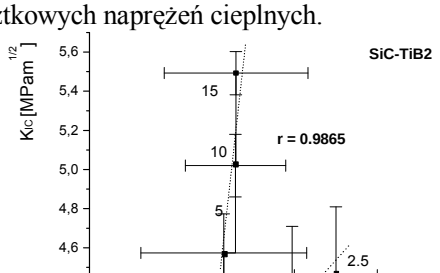
TABLE 2. **Properties of about 99% dense CMC's produced by hot pressing**

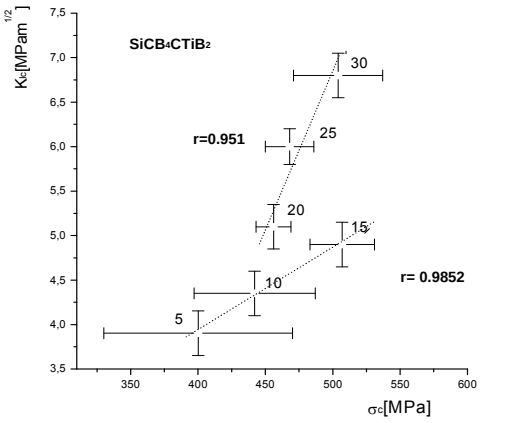
Kompozyt Composite	Średni współczynnik rozszerzalności cieplnej Average thermal expansion coefficient (20÷1200°C)			Zmiany z udziałem ziaren*) Changes with volume fraction of particles	
Osnowa matrix (*m*)	Ziarna particle (*p*)	$\alpha(m)$ x10^6 K^{-1}	$\alpha(p)$ x10^6 K^{-1}	K_{Ic}	σ_c
SiC	C	4,3÷4,6	2 (⊥ do osi c–)	**const**	++
Al_2O_3	**const**	++	4,3÷4,6	**const**	++
Si_3N_4	SiC[1)]	3÷5	4,3÷4,6		
SiC	B_4C[2)]	4,3÷4,6	2,6÷3,2	**const**	++
Sialon	SiC[3)]	3÷5	4,3÷4,6	+	+
AlN	TiB_2	4÷5	8	++	+
SiC	TiB_2	4,3÷4,6	8	++	**const**
SiC	20v/o B_4C+TiB_2	4,3÷4,6	8 (TiB_2)	++	**const**

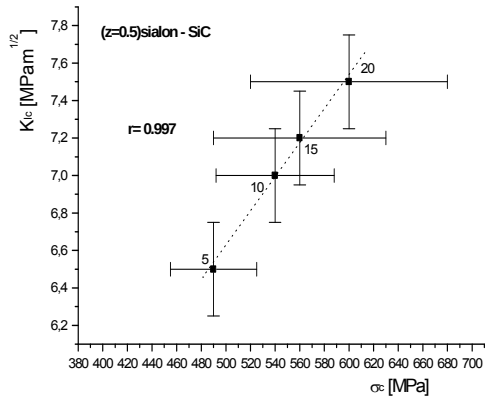
uwagi: *) do udziałów objętościowych ziaren, przy których tworzą się aglomeraty (up to volume fraction at which agglomerates are formed); [1]) dane (data) według (after) [11];
[2]) dane (data) według (after)[9]; [3]) dane (data) według (after) [10]; pozostałe dane według (remaining data after) [8];
const - małe względne zmiany ze wzrostem udziału ziaren drugiej fazy (small relative changes with particle volume fraction); + - przyrost; ++ - duży względny przyrost ze wzrostem udziału ziaren drugiej fazy (respectively, increase and substantial relative increase with particle volume fraction)

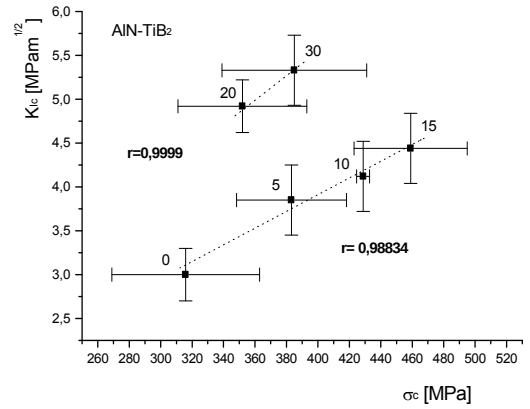
W tabeli 2 zestawiono średnie współczynniki rozszerzalności cieplnej faz tworzących ziarna i osnowę w szeregu kompozytów ziarnistych o gęstości bliskiej gęstości teoretycznej, a otrzymanych za pomocą prasowania na gorąco zarówno w naszym zespole [8-10], jak i przez innych autorów [11]. Relacje odporności na kruche pękanie K_{Ic} i wytrzymałości na zginanie σ_c, przy różnych udziałach objętościowych ziaren drugiej fazy w kompozytach, przedstawiają rysunki 7 i 8. Ponieważ bezwzględne wartości K_{Ic} i σ_c w poszczególnych przypadkach różnią się, dla lepszego uwidocznienia relacji K_{Ic} i σ_c dane z rysunków 7 i 8 zestawiono w jednolitej skali na rysunku 9. Stwierdzone zależności zmian K_{Ic} i σ_c od udziału objętościowego ziaren zaznaczono też w tabeli 2.

Z tabeli 2 i rysunków 7-9 wynika, że dane eksperymentalne potwierdzają teoretycznie oczekiwaną rolę resztkowych naprężeń cieplnych.



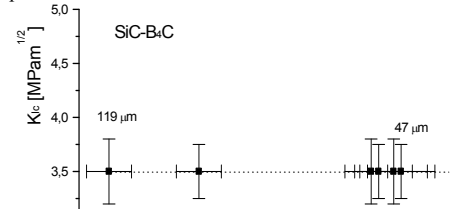


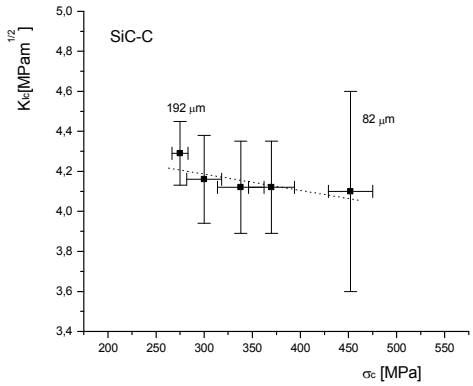




Rys. 7. Zależność odporności na kruche pękanie K_{Ic} i wytrzymałości na zginanie σ_c dla kompozytów ziarnistych o współczynniku rozszerzalności cieplnej osnowy mniejszym od współczynnika rozproszonych ziaren drugiej fazy

Fig. 7. Fracture toughness K_{Ic} vs. bending strength σ_c of CMC's where the matrix has a lower thermal expansion coefficient than the one of the particles





Rys. 8. Zależność odporności na kruche pękanie K_{Ic} i wytrzymałości na zginanie σ_c dla kompozytów ziarnistych o współczynniku rozszerzalności cieplnej osnowy większym od współczynnika rozproszonych ziaren drugiej fazy

Fig. 8. Fracture toughness K_{Ic} vs. bending strength σ_c of CMC's where the matrix has a higher thermal expansion coefficient than the one of the particles

Rys. 9. Zbiorczy wykres zależności K_{Ic} i σ_c dla kompozytów ziarnistych, oparty na danych z rysunków 7 i 8

Fig. 9. Cumulative plot of K_{Ic} vs. σ_c based on the data from Figs. 7 and 8

Pomijając kompozyty, gdzie średnie współczynniki rozszerzalności cieplnej ziaren i osnowy są do siebie zbliżone i gdzie rola resztkowych naprężeń cieplnych powinna być niewielka, można stwierdzić, co następuje: W grupie kompozytów, gdzie $\alpha(m) < \alpha(p)$, obserwuje się z reguły zwiększanie się odporności na kruche pękanie z udziałem objętościowym ziaren przy niewielkich lub żadnych zmianach wytrzymałości. Wytrzymałość zwiększa się natomiast z udziałem objętościowym ziaren, przy prawie stałej odporności na kruche pękanie, w grupie kompozytów, gdzie $\alpha(m) > \alpha(p)$. Warto zauważyć, że podobne relacje występują w stopach żelaza, tytanu i aluminium, gdzie zwiększeniu wytrzymałości towarzyszy zmniejszenie odporności na kruche pękanie i na odwrót.

Rys.10. Zależność modułu Weibulla m i odporności na kruche pękanie K_{Ic} dla kompozytów ziarnistych o współczynniku rozszerzalności cieplnej osnowy mniejszej lub w przybliżeniu równej współczynnikowi rozproszonych ziaren drugiej fazy. Zaznaczono krytyczne długości pęknięć oszacowane z danych K_{Ic} i σ_c przy wykorzystaniu równ. (2)

Fig.10. Weibull modulus m vs. fracture toughness K_{Ic} found with composites where the thermal expansion coefficient of the matrix phase is higher than or equal to the coefficient of the particles. The critical crack size, estimated from the K_{Ic} and σ_c data by equation (2) is indicated

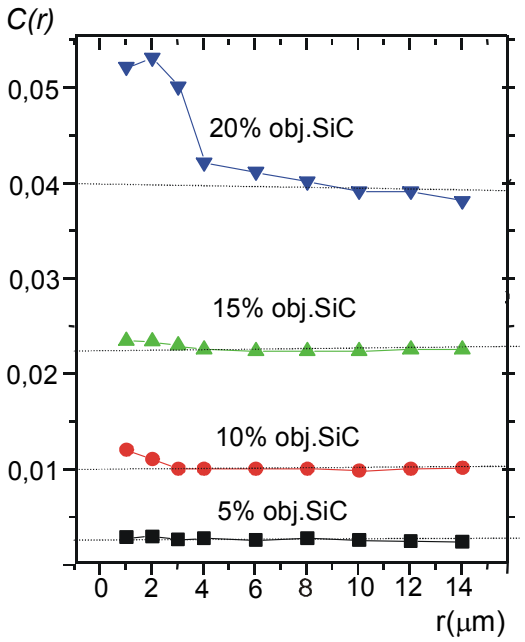
Zwiększenie odporności na kruche pękanie powinno mieć wpływ na rozrzut wartości wytrzymałości mechanicznej, a więc i na moduł Weibulla m. Niekiedy sądzi się, że wzrost K_{Ic} prowadzi do zwiększenia m, a więc i do zwiększenia niezawodności materiałów. Teoretyczna analiza [12] sugeruje jednak, że powinno to być możliwe tylko w przypadku, gdy długość pęknięć zdolnych do rozprzestrzeniania się w materiale jest mała. Oczekiwania te są spełniane w przypadku kompozytów ziarnistych zestawionych w tabeli 2, na co wskazują dane z rysunku 10. Na rysunku tym przedstawiono zależ- ność modułu Weibulla m od K_{Ic} dla grupy kompozytów ziarnistych z układów, gdzie $\alpha(m) < \alpha(p)$ a więc układów, gdzie możliwy jest wzrost długości pęknięć do dużych wartości bez ich katastrofalnego, niekontrolowanego rozprzestrzeniania się. Jak wynika z rysunku, początkowo ob-

serwuje się istotnie wzrost m z K_{Ic}, ale tylko do wartości K_{Ic}, odpowiadającej pewnej granicznej długości pęknięć a, którą to długość, oszacowaną na podstawie równania (2), zaznaczono na rysunku. Powyżej tej wartości obserwuje się spadek m ze wzrostem K_{Ic}.

Rys.11. Względne zmiany wytrzymałości na zginanie (a) i odporności na kruche pękanie (b) ze wzrostem udziału objętościowego ziaren SiC (o wymiarach nanometrów) w kompozycie o osnowie Si_3N_4 (lub sialonu) otrzymanym drogą prasowania na gorąco z różnych proszków. Wytrzymałość i odporność czystej osnowy przyjęto jako równą 100%

Fig. 11. Relative changes of bending strength (a) and fracture toughness (b) with volume fraction of SiC nanoparticles in the Si_3N_4 (sialon) - SiC particulate composite obtained by hot pressing of different powders. The strength and toughness of the matrix has been taken as equal to 100%

Omówione dotąd kierunki zmian właściwości możliwe są tylko do określonych udziałów objętościowych wtrąconych ziaren, a ściślej do udziałów, przy których ziarna rozprowadzone są stosunkowo jednorodnie w osnowie. A więc do udziałów, przy których nie występuje aglomeracja ziaren albo, krótko mówiąc, dopóki układ nie osiąga progu perkolacji. W przypadku ziaren, których rozmieszczenie jest równomierne, teoria przewiduje, że próg ten występuje przy udziale objętościowym ziaren od 18 do 22% [13]. W praktyce jednak przy słabym ujednorodnieniu składników zagęszczanego proszku aglomerację obserwuje się także przy udziałach objętościowych ziaren poniżej tego progu. Można to zilustrować na przykładzie kompozytu ziarnistego o osnowie Si_3N_4 (lub sialonu) z wtrąceniami ziaren SiC o wymiarach nanometrów. W kompozycie o takim składzie fazowym mikrostruktura, w sensie rozprowadzenia ziaren (część występuje na granicach ziarnowych osnowy, część wewnątrz tych ziaren), jest przy udziałach objętościowych ziaren poniżej 20% objętościowych podobna, niezależnie od rodzaju wyjściowego proszku i metody otrzymywania [9, 14, 15]. Jeśli dodatkowo ograniczyć się do kompozytów o gęstości zbliżonej do teoretycznej, otrzymanych metodą prasowania proszków na gorąco przy zastosowaniu prawie identycznych warunków, to porównanie ich właściwości tylko w małym stopniu obarczone jest wpływem przypadkowych czynników.



Rys. 12. Wartości funkcji kowariancji $C(r)$ w zależności od odległości między ziarnami r wyznaczone na zgładach kompozytu Si_3N_4 (sialon)-SiC przy różnych udziałach objętościowych rozproszonych ziaren SiC, V_{SiC}. Uwagi: dla niezaglomerowanych ziaren rozprowadzonych równomiernie w osnowie $C(r) \cong V^2_{SiC}$; $C(r) > V^2_{SiC}$ oznacza obecność zaglomerowanych ziaren (p. też [18])

Fig. 12. Values of the covariance function $C(r)$ vs. the distance between particles r determined in Si_3N_4 (sialon)-SiC composites containing different volume fractions of SiC nanoparticles V_{SiC}. In case of not agglomerated particles $C(r) \cong V^2_{SiC}$; $C(r) > V^2_{SiC}$ means that the particles are agglomerated (see also [18])

Rysunek 11 (według poz. [16]), który przedstawia wyniki takiego porównania, wskazuje, że wzrost wytrzymałości oraz odporności na kruche pękanie aż do 20%

objętościowych ziaren można osiągnąć tylko w przypadku kompozytów Si_3N_4-nSiC, otrzymanych przez prasowanie na gorąco kompozytowych proszków uzyskanych drogą spalania w fazie stałej oraz proszków z prekursorów organicznych. W tych pierwszych już w ziarnach wyjściowego proszku współwystępują Si_3N_4 i SiC, dla tych drugich typowe jest równomierne rozprowadzenie Si, C i N [15]. Stwierdzono także, iż próg równy 20% objętościowych ziaren zbiega się z rozpoczynającą się przy tym udziale aglomeracją ziaren SiC (rys. 12, według poz. [17]). Natomiast przy otrzymaniu tego kompozytu także przez prasowanie na gorąco, ale ze zmieszanych mechanicznie: bardzo drobnego proszku Si_3N_4 i nanometrycznego proszku SiC, zarówno wytrzymałość na zginanie, jak i odporność na kruche pękanie zmniejszają się już przy bardzo niskich udziałach objętościowych SiC. Jest to zgodne z oczekiwaną tu małą jednorodnością mieszaniny proszków.

CERAMICZNE KOMPOZYTY ZBROJONE WŁÓKNAMI

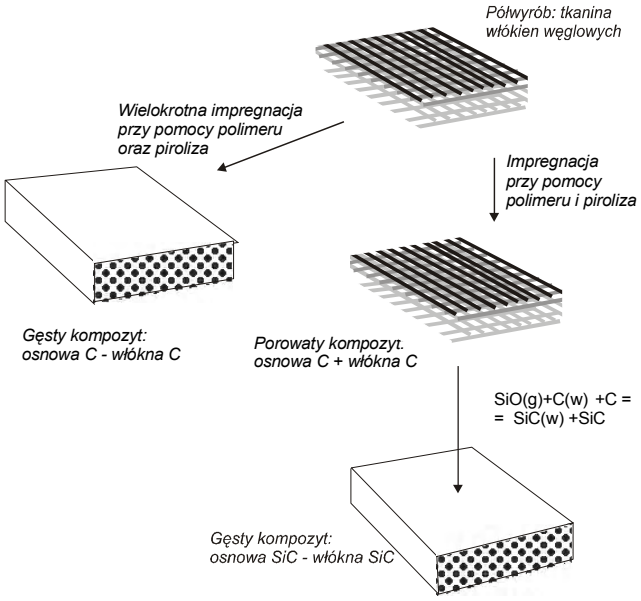
Trwałe termicznie fazy ceramiczne, takie jak SiC, Al_2O_3, węgiel oraz szkło krzemionkowe, otrzymywane w postaci włókien polikrystalicznych i monokrystalicznych (wiskerów) zawierają mało nieciągłości koncentrujących naprężenia. Stąd odznaczają się wysoką wytrzymałością oraz relatywnie dużym odkształceniem przy zniszczeniu (tab. 3). To spowodowało, że włókna te stosowane są szeroko do zbrojenia kompozytów o osnowie z polimerów organicznych i - rzadziej - kompozytów o osnowie metalowej. Ponieważ kompozytom o osnowie polimerowej i metalowej poświęcone są dwa inne artykuły, temat włókien ceramicznych do zbrojenia osnów w tych kompozytach nie będzie tu rozwijany szerzej.

TABELA 3. **Typowe właściwości mechaniczne materiałów węglowych o strukturze atomowej wywodzącej się z grafitu**

TABLE 3. **Mechanical properties of carbon materials with a graphite-like structure**

Materiał	Gęstość x 10^3 kg/m^3	Wytrzymałość na rozciąganie w 20°C, MPa	Moduł Younga GPa	Odkształcenie przy zniszczeniu, %
Węgiel szklisty	1,4	124	32	-
Grafit polikrystaliczny	1,9	42	12	-
Pirografit	2,2	120	25	-
Włókna węglowe wysoko wytrzymałe*)	1,74	2900	215	3,5
Włókna węglowe wysokomodułowe**)	1,95	2200	390	1,8
Uwagi: *) o krystalitach słabo uporządkowanych; **) o krystalitach uporządkowanych				

Uwaga będzie natomiast skupiona na kompozytach, w których zarówno osnowa, jak i zbrojące włókna są ceramiczne. W ich przypadku dąży się do uzyskania materiałów o mniejszej kruchości niż standardowa ceramika, drogą osiągnięcia odkształcenia względnego przy zniszczeniu większego od typowej wartości około 0,1%. Pierwszym kompozytem tego typu były kompozyty o osnowie węglowej zbrojone włóknami węglowymi (kompozyty: węgiel-węgiel). Kompozyty te rozwijano w przewidywaniu ich zastosowań w technice (np. w tarczach hamulców samolotów) i w medycynie (np. jako implantów). Metodę otrzymywania kompozytów węgiel-węgiel przedstawia lewy schemat na rysunku 13. Dla uzyskania większej odporności na utlenianie niż w przypadku kompozytów węgiel-węgiel rozwinięto kompozyty o osnowie z węglika krzemu zbrojone włóknami węglika krzemu (schemat prawy na rysunku 13).

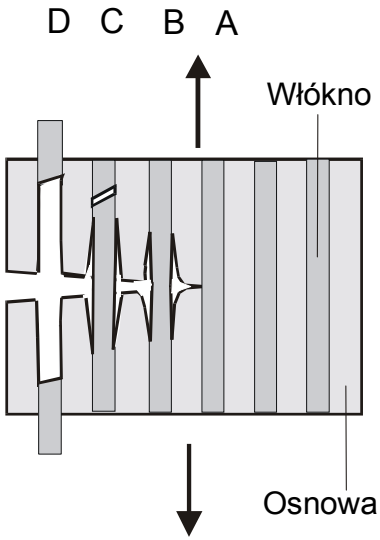


Rys. 13. Przykładowe metody otrzymywania ceramicznych kompozytów zbrojonych włóknami: kompozytu węgiel-węgiel (lewy schemat) i SiC-SiC (prawy schemat). Infiltracja cieczy zastępowana jest często przez proces infiltracji z fazy gazowej (CVI), który jest odmianą chemicznej krystalizacji z fazy gazowej, CVD

Fig. 13. Typical methods for production of ceramic fibre re-inforced composites: carbon-carbon composite (left-hand schema) and SiC-SiC (right-hand schema). Instead of liquid infiltration often used is infiltration from the gaseous phase, CVI, which is a modification of CVD

W zbrojonych włóknami kompozytach o osnowie metalowej i polimerów organicznych odkształcenie osnowy przy zniszczeniu ε_m^R jest większe niż odkształcenie włókien ε_f^R, natomiast w czysto ceramicznych kompozytach występuje sytuacja odwrotna $\varepsilon_m^R < \varepsilon_f^R$. Trzeba zatem ich budowę wykształcić tak, aby pękanie osnowy pod obciążeniem nie powodowało zniszczenia

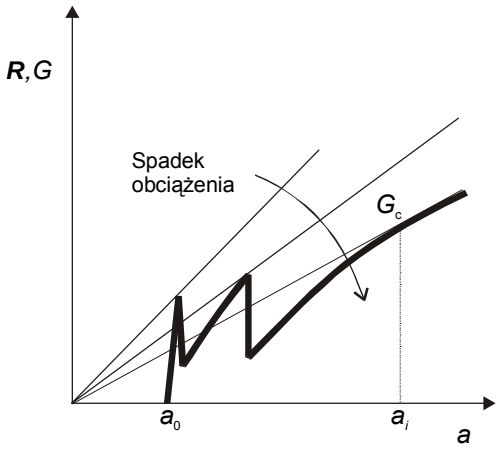
całego kompozytu już przy niewielkich odkształceniach. Kluczem do osiągnięcia tego celu stała się koncepcja konieczności ukształtowania słabych granic rozdziału: włókno-osnowa [19, 20]. Dzięki mało wytrzymałym granicom, po dojściu pierwotnego pęknięcia w osnowie do granicy osnowa-włókno, oporność materiału na rozprzestrzenianie się pęknięć R obniża się; na granicy powstaje rozwarstwienie (rys. 14 poz. B), u wierzchołka którego występują mniejsze naprężenia niż w przypadku prostopadłego do niego pierwotnego pęknięcia osnowy. Ilustruje to w układzie współrzędnych G, R - a rysunek 15. Rysunek pokazuje także, iż katastrofalne rozprzestrzenianie się pęknięć, przy spełnieniu warunku określonego w równaniu (1), może nastąpić dopiero po wielokrotnym powtórzeniu się kroku tworzenia się rozwarstwień. Ponieważ wystąpienie wielokrotnych rozwarstwień jest równoznaczne



z przyrostem odkształcenia kompozytu, osiąga się w ten sposób zwiększenie odkształcenia względnego przy zniszczeniu.

Rys. 14. Kolejne stadia dekohezji kompozytu o osnowie zbrojonej włóknami (A-B-C-D)

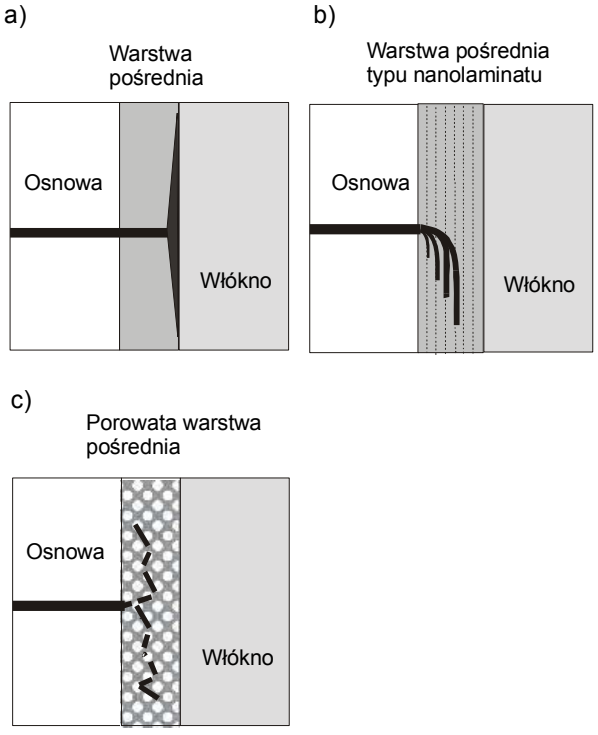
Fig. 14. Successive stages of decohesion of a fibre reinforced composite (A-B-C-D)



Rys. 15. Krzywa R dla kompozytu zbrojonego włóknami przedstawiona w układzie współrzędnych: G - siła rozprzestrzeniająca pęknięcie, a - długość pęknięcia

Fig. 15. The R-curve of fibre reinforced composite in the system of coordinates: G - crack propagating force, a - crack length

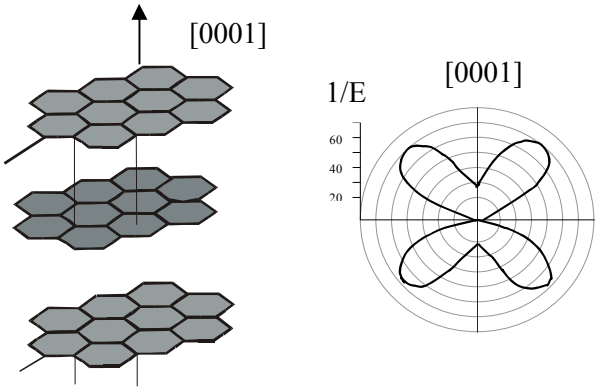
W rzeczywistości sprawa jest jednak nieco bardziej złożona. Granice rozdziału włókno-osnowa muszą być nie tylko na tyle słabe, aby mogły na nich występować rozwarstwienia, ale także odpowiednio wytrzymałe, aby zapewnić przenoszenie obciążenia z osnowy na włókna. Ponadto, aby nie obniżyć wytrzymałości włókien, muszą być one chronione przed tworzeniem się karbów przy zetknięciu się z twardą, sztywną osnową ceramiczną. Wreszcie, trzeba uwzględniać wpływ resztkowych naprężeń cieplnych, wywołanych przez różnicę współczynników rozszerzalności cieplnej włókien i osnowy. Te liczne, często sprzeczne, wymogi można spełnić, wprowadzając między włókna a osnowę pośrednią warstwę innej substancji. Warstwa ta albo powstaje w toku procesu otrzymywania kompozytu w wysokiej temperaturze albo też jest osadzana na powierzchni włókien przed procesem infiltracji [19, 21]. Na rysunku 16 podano, za [19], różne sposoby kształtowania granicy włókno-osnowa, które pozwalają na spełnienie wymienionych poprzednio wymogów. Jednym z bardziej efektywnych sposobów okazało się tu utworzenie warstwy pośredniej z substancji, których struktura krystaliczna jest warstwowa. W porównaniu z prostym przypadkiem słabej granicy włókno-osnowa (warstwa pośrednia jak na schemacie a), obserwuje się tu wielokrotne rozwarstwienia już w samej warstwie (schemat b). Wrócimy do tego w następnym punkcie niniejszego referatu.



Rys. 16. Pękanie kompozytu zbrojonego włóknami oddzielonymi od osnowy warstwą pośrednią: a) prosta słaba granica rozdziału włókno-osnowa (warstwa pośrednia), b) warstwa pośrednia o strukturze warstwowej (nanolaminat), c) porowata warstwa pośrednia; według [19]

Fig. 16. Cracking of a composite reinforced by fibres coated by an interphase: a) simple weak fibre-matrix interface; b) interphase with a layered structure (nanolaminate); c) porous weak interphase

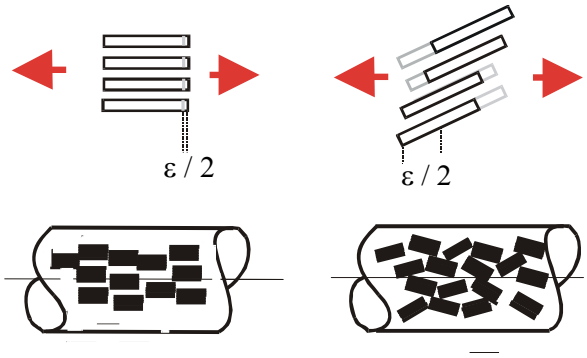
W przypadku kompozytów węgiel-węgiel istnieją dalsze, specyficzne możliwości kształtowania budowy i właściwości dla zwiększenia odkształcenia względnego kompozytu przy zniszczeniu. Struktura włókien węglowych w skali atomowej (nanometrów) wywodzi się z grafitu. Heksagonalne warstwy atomów węgla, które występują w strukturze grafitu, są bardzo sztywne i wytrzymałe w płaszczyźnie warstw dzięki wyjątkowo dużej sile wiązań σ C-C. Energia (potrzebna do rozerwania) tych wiązań wynosi 335 kJ/mol. Jeśli pakiety tych warstw są ułożone w przybliżeniu równolegle do osi włókien, to przy rozciąganiu włókien wzdłuż ich osi notuje się zarówno dużą sztywność, jak i małą podatność na odkształcenie sprężyste, tj. wysoki moduł Younga.



Rys. 17. Struktura grafitu (schemat lewy) i podatność na odkształcenie sprężyste tej struktury w zależności od kierunku krystalograficznego (schemat prawy); podatność na odkształcenie wyrażona jest przez odwrotność modułu Younga 1/*E*

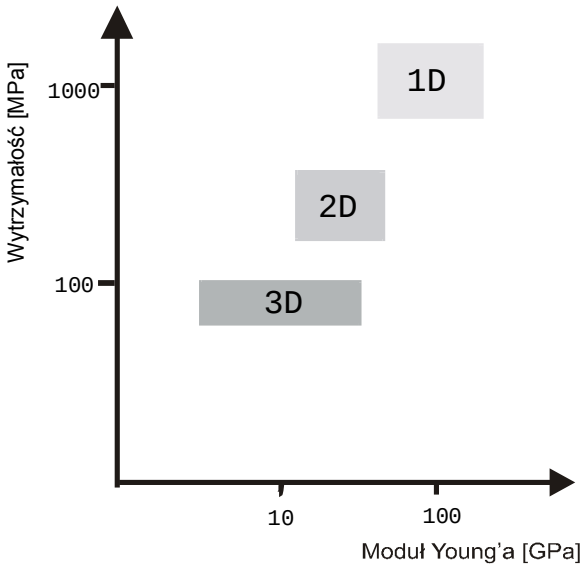
Fig. 17. The structure of graphite (left-hand schema) and compliance to elastic stress in different crystallographic directions; the compliance is represented by the reciprocal of Young's modulus

Właściwości włókien węglowych można jednak modyfikować, ingerując w ich budowę w skali większej od atomowej (odpowiadającej mniej więcej strukturze nadmolekularnej w polimerach organicznych). Mianowicie, podatność na odkształcenie pakietów heksagonalnych warstw węglowych jest bardzo duża pod kątem 45÷52 stopni do płaszczyzny tych warstw (rys. 17), a to dzięki znacznemu udziałowi odkształcenia wskutek ścinania. Jeśli więc włókna wytworzyć tak, aby pakiety warstw atomów węgla nie były zorientowane równolegle do osi włókien (prawy schemat na rysunku 18), to przy rozciąganiu włókien można osiągnąć większe odkształcenie sprężyste i wytrzymałość na rozciąganie, a także mniejszą ich kruchość, która wynika ze zwiększenia wartości odkształcenia względnego przy zniszczeniu [22, 23]. W większej skali na właściwości kompozytu węgiel-węgiel można wpływać przez sposób ułożenia włókien węglowych w osnowie [24]. Mianowicie, przez ułożenie włókien w jednym kierunku (1D), w dwu (2D) w trzech (3D) i więcej kierunkach można otrzymać kompozyty węgiel-węgiel, których wytrzymałość mechaniczna i moduł Younga różnią się między sobą o jeden rząd wielkości (rys. 19).



Rys. 18. Budowa nadmolekularna i odkształcenie przy rozciąganiu wzdłuż osi włókien dla włókien węglowych wysokomodułowych (schemat lewy) i wysoko wytrzymałych (schemat prawy)

Fig. 18. Supermolecular constitution and tensile deformation along the fibre axis of high modulus (left-had schema) and high strength (right-hand schema) carbon fibres



Rys. 19. Wytrzymałość na zginanie i moduł Younga kompozytu węgiel-węgiel przy jednokierunkowej (1D), dwukierunkowej (2D) i trójkierunkowej (3D) orientacji włókien w osnowie; według [24]

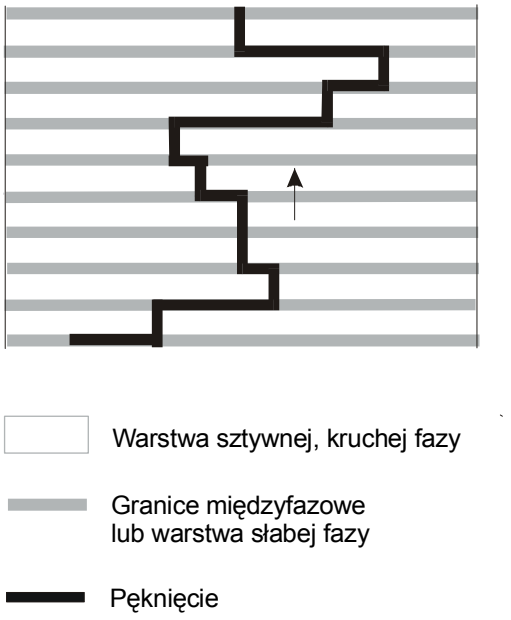
Fig. 19. Bending strength vs. Young's modulus of a carbon-carbon composite with carbon fibres oriented unidirectionally (1D), bidirectionally (2D) and in three directions (3D); according to [24]

LAMINATY

Kolejnym rodzajem kompozytów ceramicznych, gdzie uzyskano polepszenie właściwości mechanicznych są laminaty. Chodzi tu o materiały, które są złożone z

warstw o różnych właściwościach, wynikających najczęściej z różnego składu fazowego warstw. Warstwy mogą mieć grubość rzędu nanometrów (nanolaminaty), mikrometrów oraz milimetrów.

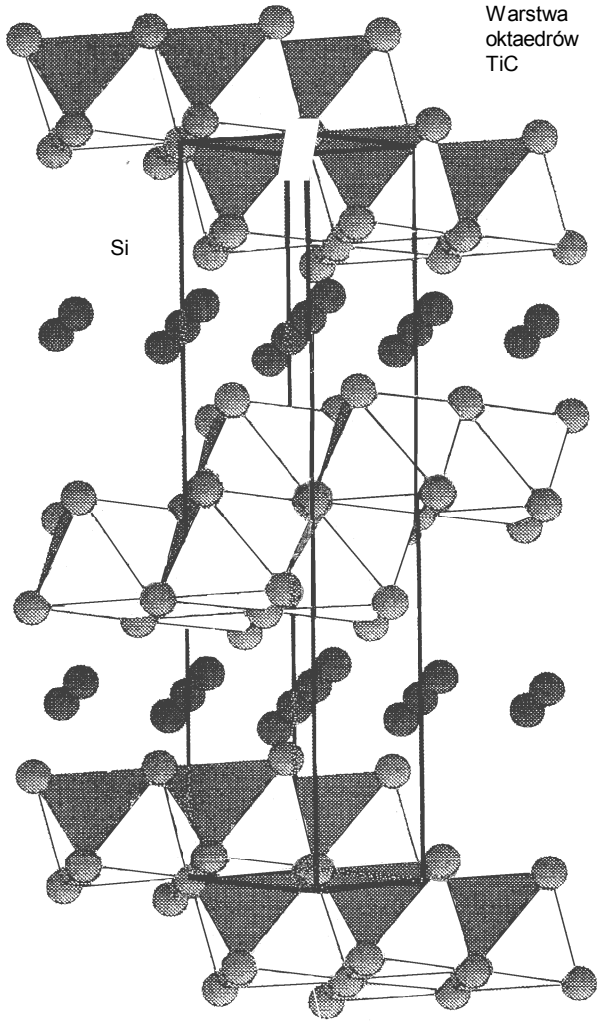
Rysunek 20 przedstawia przebieg pękania w obciążonym laminacie złożonym z bardziej wytrzymałych, lecz sztywnych, kruchych warstw (np. SiC), rozdzielonych przez warstwy słabszego, mniej sztywnego materiału (np. grafitu); rolę słabych ogniw laminatu mogą też spełniać granice międzywarstwowe. Laminat zaczyna pękać w miejscu występowania defektów w sztywnej warstwie o wysokim module Younga E. Mianowicie, przy danym odkształceniu ε w warstwie tej naprężenie σ jest największe, zgodnie z relacją $\sigma = E\varepsilon$. Pęknięcie dochodzi następnie do warstwy mniej sztywnej i słabszej mechanicznie lub do słabej granicy rozdziału faz i w nich rozprzestrzenia się. Lokalny zanik spójności umożliwia wzajemne przemieszczenie sąsiednich warstw; oznacza to zmniejszenie oporności materiału R. Dalsze rozprzestrzenianie się pęknięcia - ponownie przez bardziej sztywną i wytrzymałą warstwę - wiąże się ze wzrostem R; wymaga to wzrostu obciążenia i naprężenia. Powtarzanie się tych kroków można przedstawić podobnie jak na rysunku 15 dla kompozytów zbrojonych włóknami. Innymi słowy, zmiany właściwości laminatów w porównaniu z właściwościami składowych warstw są podobne jak w przypadku kompozytów zbrojonych włóknami. Mianowicie, obserwuje się podwyższenie odporności na kruche pękanie K_{Ic} (i G_{Ic}) oraz wzrost odkształcenia względnego przy zniszczeniu.



Rys. 20. Pękanie laminatu złożonego z wytrzymałych, lecz sztywnych i kruchych warstw, np. SiC, rozdzielonych przez warstwy słabszego, mniej sztywnego materiału, np. grafitu; rolę słabego ogniwa spełniają też granice międzywarstwowe

Fig. 20. Cracking of a laminate constisting of strong but stiff and fragile layers, e.g. of SiC, separated by layers of a weak but less stiff material, e.g. graphite; also interfaces can constitute the weak link

Interesującym przypadkiem nanolaminatów jest Ti_3SiC_2 [25-27]. Heksagonalna struktura tego trwałego do powyżej 1400°C związku złożona jest ze sztywnych warstw oktaedrów Ti-C, rozdzielonych przez warstwy krzemu, co przedstawia - za [28] - rysunek 21. W przypadku tego nanolaminatu zaobserwowano znaczny wzrost odkształcenia względnego przy zniszczeniu. Niejasne jest, czy wynika to z mikroplastycznego odkształcenia drogą poślizgu dyslokacji w płaszczyźnie warstw czy też z mikropękania ziaren w płaszczyźnie warstw, tak jak to dla skali mikrometrów przedstawiał rysunek 20. Pierwszy z mechanizmów wydaje się mniej prawdopodobny, ponieważ w Ti_3SiC_2 występuje tylko jeden system poślizgu. Za drugim mechanizmem przemawia natomiast fakt, iż materiał ten można łatwo ciąć i obrabiać, co zachodzi drogą łuszczenia.



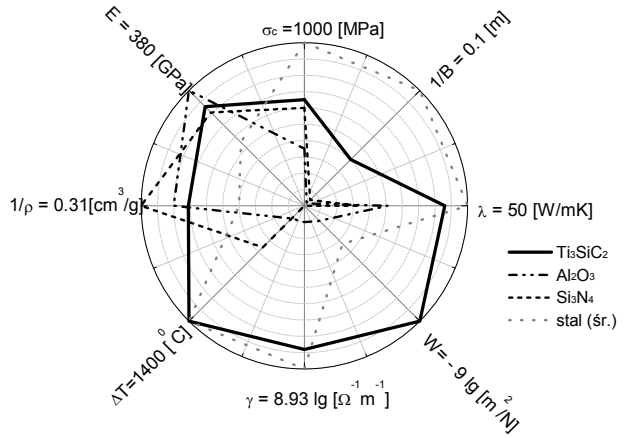
Rys. 21. Struktura Ti_3SiC_2

Fig. 21. The structure of Ti_3SiC_2

Jak pokazano na rysunku 22, z punktu widzenia kruchości Ti_3SiC_2 zbliżony jest raczej do stopów metali lekkich niż do polikrystalicznych materiałów ceramicznych. Także z punktu widzenia zespołu swych właściwości Ti_3SiC_2 jest bliższy stopom metali niż typowym materiałom ceramicznym (rys. 23).

Rys. 22. Parametr kruchości B różnych materiałów ceramicznych i sto-pów metali. Uwagi: $B = H_{vc}E/K_{Ic}^2$ gdzie: H_{vc} - twardość Vickersa zmierzona w punkcie przegięcia pomiędzy wartościami twardości zależnymi i niezależnymi od obciążenia; E - moduł Younga; K_{Ic} - odporność na kruche pękanie

Fig. 22. The brittleness parameter B of various ceramic materials and metallic alloys. Remarks: $B = H_{vc}E/K_{Ic}^2$ where: H_{vc} - the Vickers hardness measured at the transition from load dependent to load independent hardness values; E - Young's modulus; K_{Ic} - fracture toughness

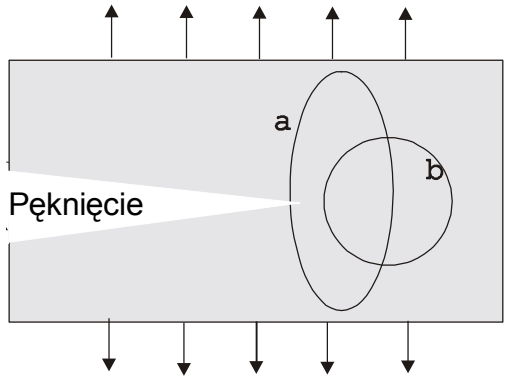


Rys. 23. Przeciętne właściwości Ti_3SiC_2, Al_2O_3, Si_3N_4 i stali przedstawione na wykresie kołowym (objaśnienie jak w podpisie rysunku 1). Uwagi: σ_c - wytrzymałość mechaniczna; E - moduł Younga; $1/\rho$ - odwrotność gęstości; λ - przewodność cieplna; γ - przewodność elektryczna; W - ujednorodniony współczynnik zużycia; ΔT - maksymalna różnica temperatury w warunkach wstrząsu cieplnego, przy której nie powstają jeszcze pęknięcia; $1/B$ odwrotność parametru kruchości (definicja B w podpisie rysunku 22)

Fig. 23. Polar plot of average properties of Ti_3SiC_2, Al_2O_3, Si_3N_4 and steel (description as in the caption of Fig. 1). Remarks: σ_c - mechanical strength; E - Young's modulus; $1/\rho$ - reciprocal of density; λ - thermal conductivity; γ - electrical conductivity; W - unified wear coefficient; ΔT - maximum temperature difference under thermal shock conditions

KOMPOZYTY OPARTE NA DWUTLENKU CYRKONU

Kompozyty ceramiczne oparte na dwutlenku cyrkonu wyodrębniono w osobną grupę z uwagi na specyficzne przyczyny uzyskiwania tu dość wysokich wartości odporności na kruche pękanie. Rozwój prac, zapoczątkowany przez publikację cytowaną w poz. [29], doprowadził do opracowania całej rodziny kompozytów opartych na dwutlenku cyrkonu [30]. Obok polikryształów złożonych całkowicie lub częściowo z ziaren metatrwałej w temperaturze pokojowej odmiany tetragonalnej roztworu stałego ZrO_2 (określanych nazwą, odpowiednio, TZP i PSZ) do standardowych kompozytów tej rodziny należą kompozyty ziarniste Al_2O_3-ZrO_2. Prowadzi się także badania nad wykorzystaniem osnowy ZrO_2 dla wytwarzania kompozytów z wtrąceniami węglików i metali [31]. Zaletą omawianej rodziny kompozytów jest możliwość ich otrzymywania za pomocą typowej technologii ceramicznej oraz wysoka trwałość termiczna dwutlenku cyrkonu. Mają one jednak i wady, do których należy np. duża wrażliwość na wilgoć i wysoka, jak na materiał ceramiczny, gęstość.

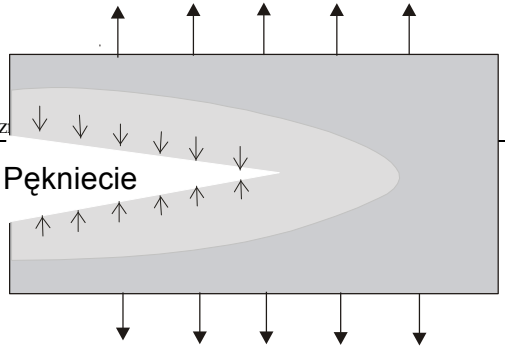


Rys. 24. Pola maksymalnych naprężeń rozciągających (a) oraz ścinających (b) w pobliżu wierzchołka pęknięcia w przekroju materia- łu poddanego obciążeniu rozciągającemu (I sposób obciążania)

Fig. 24. Fields of maximum tensile (a) and shear (b) stresses ahead of a crack tip under a load tending to open the crack (I mode of loading)

Przyczyną wysokich wartości odporności na kruche pękanie K_{Ic} jest tu występowanie bezdyfuzyjnej, martenzytycznej przemiany odmiany tetragonalnej roztworu stałego ZrO_2 w jego trwałą (w temperaturze pokojowej

i zbliżonej) odmianę jednoskośną. Przemiana ta - która jest ogólnie związana ze ścinaniem struktury - pod obciążeniem zachodzi w wyprzedzającym wierzchołek pęknięcia obszarze, w którym na pole znacznych naprężeń rozciągających nakłada się pole maksymalnych naprężeń ścinających (rys. 24). Odmiana jednoskośna ma większą objętość właściwą od odmiany tetragonalnej. Ponieważ sprężyste otoczenie przeciwdziała przyrostowi objętości, zatem w obszarze, w którym zaszła przemiana, powstają naprężenia o dominującej składowej ściskającej (rys. 25). Pęknięcie musi teraz rozprzestrzeniać się w polu naprężeń ściskających. Ponieważ naprężenia te przeciwdziałają rozwieraniu się pęknięcia, oporność *R* materiału zwiększa się i potrzebne są duże obciążenia, aby siła rozprzestrzeniająca pęknięcia *G* uzyskała znaczne wartości, przy których zachodzi jego katastrofalne rozprzestrzenianie się.



Rys. 25. Pole naprężeń wokół pęknięcia w materiale opartym na roztworze stałym ZrO_2, w którym przed wierzchołkiem rozprzestrzeniającego się pęknięcia (w polu b na rys. 24) wystąpiła przemiana fazowa: jednoskośna odmiana - tetragonalna odmiana r.s. ZrO_2

Fig. 25. Stress field surrounding a crack in a ZrO_2 s.s. - based material where the transformation: tetragonal - monoclinic ZrO_2 s.s. took place ahead of the advancing crack

LITERATURA

[1] Pampuch R., Właściwości kompozytów ziarnistych, Ceramics 2001, 64, Polish Academy of Science - Kraków Division, Papers of the Commission on Ceramic Science.

[2] Chawla K.K., Ceramic Matrix Composites, Chapman & Hall, London 1998.

[3] Kovalev S., Ohji T., Yamauchi Y., Sakai M., Thermal residual micro-stress concentration and strength of SiC-alumina nanocomposites, Key Engineering Materials, Switzerland, TransTech Publications 1999, 161-163, 397-400.

[4] Pampuch R., Budowa i właściwości materiałów ceramicznych, Wyd. AGH, Kraków 1995.

[5] Rudnik T., Stobierski L., Lis J., Naprężenia cieplne pierwszego rodzaju w spiekanych tworzywach ceramicznych, Prace Komisji Nauk Ceramicznych O/PAN Kraków, Ceramika 2000, 60, 351-356.

[6] Yasuda K., Sekiguchi Y., Tatami J., Matsuo Y., Derivation of crack path in particle-dispersed ceramic composites by finite element method, Key Engineering Materials, Switzerland, TransTech Publications 1999, 161-163, 577-580.

[7] Ohji T., Fracture behaviour of ceramic based nanocomposites, Key Engineering Materials, Switzerland, TransTech Publications 1999, 161-163, 391-396.

[8] Pampuch R., Stobierski L., Lis J., Niektóre kierunki rozwoju ceramicznych materiałów konstrukcyjnych, Materiały XLVII Konf. Naukowej Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN, Opole-Krynica 2001, 233-243.

[9] Kata D., Praca doktorska, Wydział IMiC AGH, Kraków 1997.

[10] Stobierski L., Thevenot F., SiC-B_4C composites obtained by SHS, Trans. Mat. Res. Soc. Japan 1994, 14A, 823-826.

[11] Davidge R.W., Brook R.J., Cambier F. i in., Fabrication, properties and modelling of engineering ceramics reinforced with nanoparticles of silicon carbide, J. Europ. Ceram. Soc. 1996, 16, 799-802.

[12] Cook F., Clarke D.F., Fracture strength variability and R-curves, Acta Metall.1986, 34, 555-562.

[13] Skorokhod V.V., Structural-percolation effects in the theory of generalised conductivity of ceramics and ceramic composites, Prace Kom. Nauk Ceramicznych O/PAN Kraków,
Ceramika 1995, 47, 39-46.

[14] Hirano T., Niihara K., Microstructure and mechanical proper- ties of Si_3N_4/SiC composites, Mater. Lett. 1995, 22, 249-254.

[15] Sternicke M., Structural ceramic nanocomposites, J. Europ. Ceram. Soc. 1997, 17, 1061-1097.

[16] Pampuch R., Stobierski L., Lis J., Use of SHS powders in synthesis of complex ceramic materials, Intern. J. of SHS 2001, 10, 100-115.

[17] Rożniatowski K., Kata D., dane nieopublikowane.

[18] Kurzydłowski K.J, Rożniatowski K., Ralph B., Methods for quantifying microstructure of ceramic matrix composites, British Ceram. Trans. 1996, 95, 246-249.

[19] Naslain R.R., Ceramic matrix processed by CVI: highly tailorable non-brittle ceramics for thermostructural applications, The Art of Ceramics ed. N. Claussen, Techna-Monographs in Materials and Society, Faenza 2001, 13-83.

[20] Aveston J., Cooper G., Kelly A., Single and multiple fracture, (w:) The Properties of Composites, IPC Science and Technology Press, Guildford 1971, 15-26.

[21] Pampuch R., Słomka W., Chłopek J., Determination of the Influence of Matrix-Ceramic Fibre Reactions on Strength of Composites, Ceramic. Intern. 1985, 12, 9-13.

[22] Błażewicz S., Wpływ wstępnego utleniania prekursora poliakrylonitrylowego na właściwości mechaniczne włókien węglowych, praca doktorska, AGH, Kraków 1980.

[23] Pampuch R., Materiały i procesy zainspirowane przez systemy organiczne, Inżynieria Biomateriałów - Biomaterials Engineering 2000.

[24] Chłopek J., Kompozyty węgiel-węgiel, Prace Kom. Nauk Ceramicznych O/PAN Kraków, Ceramika 1997, 52, 5-112.

[25] Pampuch R., Lis J., Stobierski L., Solid Combustion Synthesis of Ti_3SiC_2, J. Europ. Ceram. Soc. 1989, 5, 412-417.

[26] Pampuch R., Lis J., Ti_3SiC_2: a pseudoplastic material, Ceramics Charting the Future ed. P. Vincenzini, Techna, Faenza 1995, 345-360.

[27] Barsoum M.W., El Raghy T., Synthesis and characterisation of a remarkable ceramic Ti_3SiC_2, J. Asm. Ceram. Soc. 1996, 79, 1953-1956.

[28] Jeitschko W., Novotny H., Ti-Si-C Verbindungen, -Mh. Chemie 1967, 98, 329-345.

[29] Garvie R.C., Hannink R.H.J., Pascoe R.T., Ceramic Steel, Nature 1975, 258, 703-704.

[30] Claussen N., Ruehle M., Heuer A.H., (wyd.), Advances in Ceramics, 30, Amer. Ceram. Soc. Columbus 1984, 733-740.

[31] Pietrowski W., Pędzich Z., Haberko K., Wpływ morfologii struktury na mechaniczne i elektryczne właściwości ceramiki specjalnej, Prace Kom. Nauk Ceramicznych O/PAN Kraków, Ceramika 2000, 60, 337-349.