

Modyfikacja połączenia osnowa – wzmocnienie w kompozytach Ni-SiC w celu poprawy ich właściwości tribo-mechanicznych

Rozprawa doktorska
mgr inż. Piotr Jencyk

promotor
dr hab. inż. Dariusz Jarząbek
Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

promotor pomocniczy
dr inż. Szymon Nosewicz
Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN



Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk
02-106 Warszawa, ul. Adolfa Pawińskiego 5B

WARSZAWA 2024

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania Panu Promotorowi dr. hab. inż. Dariuszowi Jarząbkowi oraz Panu Promotorowi Pomocniczemu dr. inż. Szymonowi Nosewiczowi za opiekę naukową, pomoc i przede wszystkim cierpliwość, bez których ta praca by nie powstała.

Dziękuję również moim Rodzicom Katarzynie Jenczyk i Wojciechowi Jenczykowi oraz mojemu Bratu Markowi Jenczykowi za nieustające wsparcie i wyrozumiałość.

Część wyników prezentowanych w rozprawie doktorskiej została uzyskana przez autora w ramach realizacji projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, w którym był kierownikiem:

Preludium 2021/41/N/ST8/02521 -

„Badanie właściwości tribo-mechanicznych kompozytów o osnowie metalicznej ze wzmocnieniem cząstkami ceramicznymi wytworzonych metodą współelektroosadzania oraz możliwości ich polepszenia poprzez zwiększenie wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie”

Część wyników prezentowanych w rozprawie doktorskiej została uzyskana przez autora w ramach realizacji projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, w którym był wykonawcą:

Opus 2020/37/B/ST8/03907-

„Wieloskalowa analiza deformacji oraz zniszczenia nowych hybrydowych kompozytów na osnowie metalowej. Badania doświadczalne oraz modelowanie numeryczne”

Nie wiedza, lecz jej brak skłonił ich do zrobienia tego, co zrobili

Philip K. Dick i R. Zelazny, *Deus Irae*

Przeł. Paweł Kruk

Streszczenie

Inspiracją dla podjęcia badań przeprowadzonych w niniejszej rozprawie było wypełnienie luki pomiędzy badaniami podstawowymi i stosowanymi w zakresie powłok współelektroosadzanych. Obszerna literatura dotycząca tych powłok umożliwia zrozumienie ich tribo-mechanicznych właściwości, ale równolegle istnieje potrzeba polepszania tych właściwości.

W tej rozprawie zaproponowano modyfikację procesu wytwarzania powłok kompozytowych Ni-SiC w celu zwiększenia ich odporności na zużycie. Modyfikacja polega na wytworzeniu dodatkowej, cienkiej, metalicznej warstwy ochronnej na cząstkach SiC w procesie chemicznego, bezprądowego osadzania.

Główne hipotezy badawcze w tej rozprawie są następujące:

- Warstwa ochronna na wzmocnieniu zwiększy odporność na zużycie całej powłoki kompozytowej
- Warstwa ochronna na wzmocnieniu zwiększy wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie
- Wytrzymałość tego połączenia może zostać wyznaczona poprzez połączenie metod eksperymentalnych i numerycznych

Procesy wytwarzania wykorzystane w tej pracy to chemiczne, bezprądowe osadzanie niklu oraz współelektroosadzanie powłok kompozytowych Ni-SiC. Następnie do charakteryzacji zastosowano skaningową mikroskopię elektronową, dyfrakcję rentgenowską oraz test odporności na zużycie oraz test zginania mikrobelek. Test zginania mikrobelek składał się z eksperymentalnego zginania mikrobelek wytworzonych przy pomocy skupionej wiązki jonów, pomiaru geometrii przełomu przy pomocy mikroskopii sił atomowych oraz zastosowaniu tych wyników do modelu numerycznego przygotowanego przy pomocy metody elementów skończonych z elementami kohezyjnymi. Dodatkowymi technikami wykorzystanymi w tej pracy są nanoindentacja, spektroskopia z dyspersją energii, dyfrakcję elektronów wstecznie rozproszonych oraz polerowanie mechaniczne i jonowe.

Głównym wynikiem w tej rozprawie jest wzrost odporności powłoki kompozytowej Ni-SiC na zużycie spowodowany dodaniem warstwy ochronnej. Jednocześnie warstwa ochronna nie zwiększyła wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie. Dodatkowo zaobserwowano spadek wielkości ziaren niklu wraz ze wzrostem zawartości wzmocnienia w kompozycie, wzrost wielkości ziaren niklu w otoczeniu cząstek wzmocnienia, w tym wpływ warstwy ochronnej na wielkość ziaren. Kolejną obserwacją jest zależność wyników zginania mikrobelek od zamocowania obecna dla zakresu sprężystego.

Na podstawie wykonanych badań podsumowano, że warstwa ochronna zapewnia korzystniejszy rozkład cząstek wzmocnienia w kompozycie przez co wzrasta odporność na zużycie, nawet przy spadku wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie.

Abstract

The idea of the research conducted in this dissertation was to fill in the gap between fundamental and applied science concerning co-electrodeposited composite coatings. Extensive literature in this topic provides fruitful insights and deep understanding of tribo-mechanical properties of such composites. Yet, there is a constant need to improve those properties.

In this work, a modified fabrication process was introduced with the aim of increasing wear resistance of Ni-SiC co-electrodeposited coating. As this modification, a thin, metallic protective layer was chemically deposited onto SiC reinforcement.

The main research hypotheses in this dissertation are:

- Protective layer on reinforcement will increase wear resistance of co-electrodeposited composite coating
- Protective layer will increase matrix-reinforcement interfacial strength
- Interfacial strength will be evaluated based on combination of experimental and numerical methods

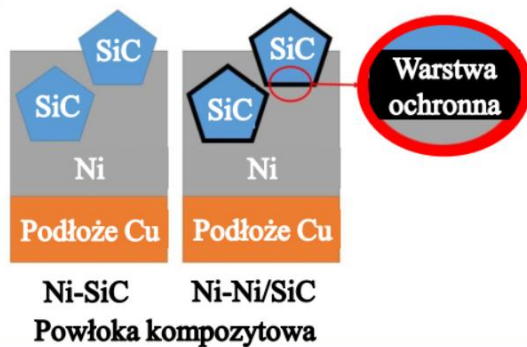
Electroless chemical deposition of Ni on SiC particles and co-electrodeposition of Ni-SiC composite coatings were used as means of fabrication of samples in this work. Next, characterization of those samples were provided by scanning electron microscopy, X-Ray diffraction, wear resistance tests and micro-beam bending tests. Micro-beam bending tests consisted of experimental bending of Focus-Ion-Beam-milled beams, Atomic Force Microscope scanning of fracture surface and applying results of those into numerical model prepared Finite Element Method combined with Cohesive Elements. Additional techniques include nanoindentation, energy dispersion spectroscopy, electron backscatter diffraction and mechanical and ion polishing.

The main result is the increase of wear resistance of co-electrodeposited composite coating due to addition of protective layer onto SiC reinforcement. Also, protective layer did not increase matrix-reinforcement interfacial strength. Additionally, it was observed that Ni grain size decreased with increase of SiC fraction and increase of Ni grain size surrounding SiC reinforcement due to protective layer. It was also noted that beam bending was influenced by the geometry of fixed end, even for elastic regime.

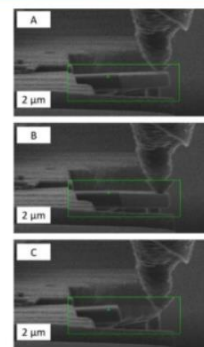
It was summarized that protective layer provides a better reinforcement distribution hence increase in wear resistance, even if matrix-reinforcement interfacial strength is not improved.

Streszczenie graficzne

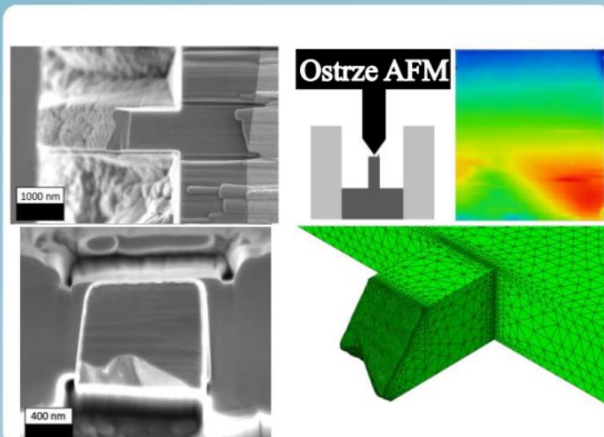
Przygotowanie próbek



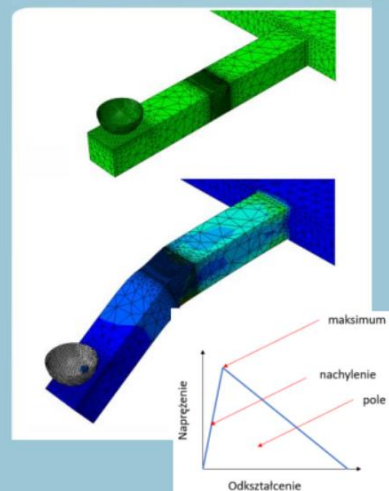
Zginanie mikro-belek



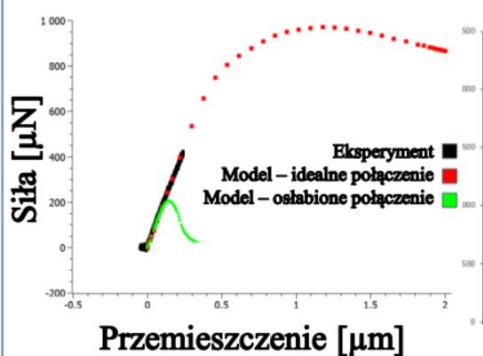
Powierzchnia przełomu



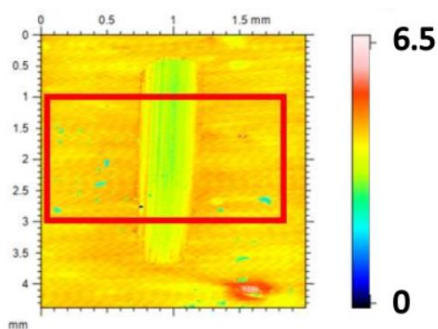
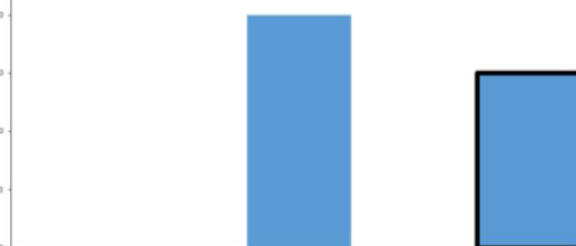
Model elementów skończonych



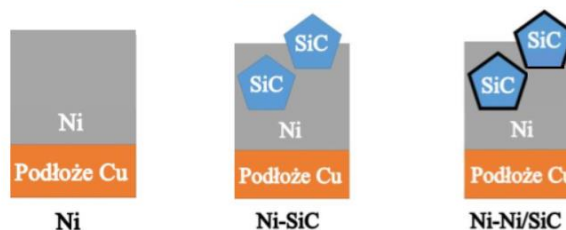
Wyniki



Wytrzymałość połączenia



Odporność na zużycie



Spis skrótów:

1. **AFM** - Mikroskopia Sił Atomowych (*Atomic Force Microscopy*)
2. **BCC** - Sieć Przestrzennie Centrowana (*Body-Centered Cubic*)
3. **DFT** - Teoria Funkcjonałów Gęstości (*Density Functional Theory*)
4. **EBSD** - Dyfrakcja Elektronów Wstecznie Rozproszonych (*Electron Backscatter Diffraction*)
5. **EDS** - Spektroskopia Dyspersji Energii (*Energy Dispersive Spectroscopy*)
6. **E** - Moduł Sprężystości (*Elastic Modulus*)
7. **FEM** - Metoda Elementów Skończonych (*Finite Element Method*)
8. **FIB** - Wiązka Jonowa o Skupionej Wiązce (*Focused Ion Beam*)
9. **FCC** - Sieć Ściennie Centrowana (*Face-Centered Cubic*)
10. **H** - Twardość (*Hardness*)
11. **MMC** - Kompozyt o podstawie metalowej (*Metal Matrix Composite*)
12. **OM** - Mikroskopia Optyczna (*Optical Microscopy*)
13. **PVD** - Osadzanie z Fazy Gazowej (*Physical Vapor Deposition*)
14. **R_{pi}** - różnica wysokości najwyższego wierzchołka i linii średniej w i-tym profilu wysokości
15. **R_p** – średnie R_{pi}
16. **SE2** - Detektor Wtórnych Elektronów (*Secondary Electron Detector 2*)
17. **SEM** - Mikroskopia Elektronowa Skaningowa (*Scanning Electron Microscopy*)
18. **TEM** - Mikroskopia Elektronowa Transmisyjna (*Transmission Electron Microscopy*)
19. **UTS** - Wytrzymałość na Rozciąganie (*Ultimate Tensile Strength*)
20. **WDS** - Spektroskopia Dyspersji Fali (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*)
21. **XPS** - Spektroskopia Fotoelektronów Rentgenowskich (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)
22. **XRD** - Dyfrakcja Rentgenowska (*X-Ray Diffraction*)

Spis treści

Streszczenie	5
Abstract.....	6
Streszczenie graficzne	7
Spis treści	9
1. Wstęp	11
1.1. O badaniach naukowych.....	11
1.2. Motywacja.....	11
1.3. Zdefiniowanie tematu.....	12
1.4. Struktura pracy	13
1.5. Stan wiedzy	13
1.6. Problemy do rozwiązania & wcześniejsze prace grupy badawczej.....	21
1.7. Hipoteza badawcza.....	22
2. Metody badań	25
2.1. Wstęp	25
2.2. Metody badań - wytwarzanie - skala makro	36
2.3. Metody badań - charakteryzacja - skala makro	38
2.4. Metody badań - wytwarzanie - skala mikro	40
2.5. Metody - badań - charakteryzacja - skala mikro	42
2.6. Metody badań - metody numeryczne - zginanie mikro-belek.....	45
3. Wyniki	49
3.1. Wyniki - wytwarzanie - skala makro	49
3.2. Wyniki - charakteryzacja - skala makro	56
3.3. Wyniki - wytwarzanie - skala mikro	67
3.4. Wyniki - charakteryzacja - skala mikro	74
3.5. Wyniki - metody numeryczne	81
4. Dyskusja i wnioski	100
4.1. Dyskusja – wytwarzanie – skala makro	100
4.2. Dyskusja – charakteryzacja – skala makro	102
4.3. Dyskusja – wytwarzania – skala mikro	106
4.4. Dyskusja – charakteryzacja – skala mikro	107
4.5. Dyskusja – metody numeryczne	108
4.6. Wnioski – błędy i niepewności pomiarowe.....	110
4.7. Pomysły badawcze.....	112
5. Podsumowanie	113
6. Bibliografia, spis rysunków i tabel	115

1. Wstęp

1.1. O badaniach naukowych

Naukowe badania podstawowe są podejmowane dla wyjaśniania zjawisk odkrywania praw naukowych, bez bezpośredniego nastawienia na praktyczne zastosowanie. Ich kontynuacją mogą być badania stosowane, które koncentrują się na rozwiązaniu konkretnego problemu technicznego lub aplikacyjnego, zazwyczaj w skali i warunkach laboratoryjnych. Inaczej mówiąc, zmierzają one do wykorzystania wyników w praktyce. Trzecim i ostatnim etapem tego procesu są badania wdrożeniowe, które polegają na wykorzystaniu otrzymanych wcześniej wyników w praktyce w skali i warunkach przemysłowych. Ustalenie ostrych granic pomiędzy tymi fazami bywa trudne, jednakże planując badania naukowe należy świadomie decydować, w którym miejscu tego procesu znajdą się rozważane działania. Wybór ten wpływa na zadawane pytania, stawiane hipotezy badawcze oraz wybierane metody.

Badania materiałowe mogą być prowadzone w każdym z trzech etapów powyższego procesu. Na etapie badań podstawowych przykładowe pytanie badawcze mogłoby brzmieć „Jaki mechanizm w rozważanym materiale odpowiada za deformację plastyczną?”. Na etapie badań stosowanych powyższe pytanie mogłoby się przerodzić w rozważania bardziej praktyczne: „W jaki sposób można zwiększyć wytrzymałość rozważanego materiału?” – w szczególności jeśli te rozważania byłyby prowadzone w kontekście konkretnego wykorzystania tego materiału (np. wał napędowy), z czego wynikają warunki w jakich rozważamy to zwiększenie wytrzymałości (geometria, obciążenie, warunki pracy). Faza badań wdrożeniowych polega na kreatywnym dostosowywaniu wyników wcześniejszych etapów do warunków produkcji w danym kraju, zakładzie czy dla danego rynku.

W powyższym rozumieniu niniejsza praca sytuuje się na granicy badań podstawowych i stosowanych. Zaczynając od rozważań podstawowych („Jakie zjawiska zachodzą w połączeniu metal-ceramika w trakcie odkształcania tego połączenia?”) docieramy do pytań typowych dla badań stosowanych („W jaki sposób zmienić technologię wytwarzania, aby polepszyć właściwości mechaniczne materiału kompozytowego?”), a następnie wracamy do zakresu podstawowego („Dlaczego właściwości mechaniczne uległy zmianie po modyfikacji procesu technologicznego?”). Kontekst badań wdrożeniowych będzie jedynie wspomniany jako ogólne tło motywacji dla tej pracy.

Z drugiej strony, funkcjonując w polskim systemie naukowym należy również zwrócić uwagę na formalny podział prawny wprowadzony ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Zgodnie z powyższym badania dzielimy na podstawowe i aplikacyjne, przy czym według w art. 4 ust. 2 pkt 1 badania podstawowe to „prace empiryczne lub teoretyczne mające przede wszystkim na celu zdobywanie nowej wiedzy o podstawach zjawisk i obserwowalnych faktów bez nastawienia na bezpośrednie zastosowanie komercyjne”. W tym sensie poniższa praca jednoznacznie leży w zakresie badań podstawowych, gdyż zastosowanie komercyjne jest jedynie pewnym punktem odniesienia.

1.2. Motywacja

Główną motywacją podjęcia tematyki połączeń metal-metal i metal-ceramika w warstwach kompozytowych jest chęć zapełnienia luki pomiędzy badaniami podstawowymi i stosowanymi

w zakresie powłok współelektroosadzanych. Pomysł na zapełnienie tej luki polega na analizie procesu technologicznego wytwarzania danego materiału, zaproponowaniu jego zmian przy zachowaniu składu chemicznego oraz zbadaniu wpływu tych zmian na właściwości tribo-mechaniczne połączeń i całego kompozytu. Od strony badań podstawowych motywacją jest opisanie (ilościowe i jakościowe) mechanizmu zerwania połączenia osnowa-wzmocnienie w zależności od procesu wytwarzania oraz próba zrozumienia wpływu wytrzymałości tego połączenia (skala mikro) na odporność na zużycie (skala makro). Od strony badań stosowanych, motywacją jest znalezienie sposobu na zwiększenie odporności na zużycie materiału, który jest stosowany w tym celu (handlowa nazwa Nikasil) przy zachowaniu jego składu chemicznego.

Kolejnym aspektem motywacji jest chęć ulepszenia dotychczasowych rozwiązań problemu wytrzymałości połączenie-osnowa przy jednoczesnym udoskonaleniu metod badawczych stosowanych w tym celu. W szczególności, modyfikacja powierzchni wzmacnienia przed jego dodaniem do kompozytu nie jest podejściem nowym - stosowano je w kompozytach spiekanych jako bariery dyfuzyjne. Jednakże w kompozytach współelektroosadzanych motywacja dla modyfikacji powierzchni jest inna - ochrona powierzchni wzmacnienia przez potencjalnie negatywnymi (z punktu widzenia mechanicznego) skutkami niekontrolowanej zmiany składu chemicznego tej powierzchni (np. utlenianie). W tym celu zastosowano fizyczne osadzanie z fazy gazowej, co jest procesem drogim i wymagającym zaawansowanego urządzenia. Zatem kolejną motywacją do wykonania tej pracy jest chęć sprawdzenia procesu chemicznego osadzania zamiast wspomnianego fizycznego osadzania. Jest to potencjalnie szybsze, tańsze i łatwiejsze do przeskalowania do produkcji masowej.

1.3. Zdefiniowanie tematu

W kontekście tematu tej rozprawy doktorskiej słowo „połączenie” wydaje się mieć kluczowe znaczenie. „Połączenie” jest tutaj traktowane jako kontakt, styk mechaniczny, co może mieć naturę fizyczną lub chemiczną. Nie są rozważane „połączenia” magnetyczne, jądrowe, ani grawitacyjne. Z kolei, modyfikacja połączenia jest rozumiana jako część procesu wytwarzania materiału zapewniająca pewną kontrolowaną zmianę w tym połączeniu. Wytworzony materiał jest powłoką kompozytową, czyli cały system składa się z podłoża oraz kompozytu, który jest na to podłoże naniesiony. W tak określonym systemie można wyróżnić następujące połączenia:

(1) Połączenie podłoże – warstwa kompozytowa w skali makro

(2) Połączenie podłoże – warstwa kompozytowa w skali mikro:

a. Połączenie podłoże – osnowa

b. Połączenie podłoże – wzmacnienie

(3) Połączenie osnowa – wzmacnienie w skali mikro

Przez skalę makro rozumie się cechy dotyczące całego kompozytu, przez skalę mikro - cechy dotyczące pojedynczych cząstek wzmacnienia i ich najbliższego otoczenia.

W obu skalach można rozważać takie wielkości tribo-mechaniczne jak m.in. twardość, moduł Younga, wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na ścinanie, odporność na zużycie, współczynnik tarcia (w danej parze trącej i zadanych parametrach otoczenia) oraz adhezja warstwy do podłoża. Jednak związek tych właściwości w skali mikro i makro nie jest oczywisty.

Inaczej mówiąc, wartość makro-wytrzymałości na rozciąganie warstwy kompozytowej zależy w nietrywialny sposób od mikro-wytrzymałości na rozciąganie poszczególnych składowych materiału.

W tej pracy wytworzono warstwy kompozytowe nikiel-cząstki węgliku krzemu na podłożu z miedzi metodą współelektroosadzania. Modyfikacja połączenia metal-ceramika (Ni-SiC) polegała na dodaniu do procesu wytwarzania etapu pokrywania cząstek ceramiki SiC cienką powłoką z niklu metodą chemicznego, bezprądowego osadzania. W badaniach skupiono się na połączeniu osnowa-wzmocnienie (wytrzymałość tego połączenia - skala mikro) oraz właściwościach tribo-mechanicznych powłoki kompozytowej w skali makro (odporność na zużycie).

1.4. Struktura pracy

Struktura pracy jest następująca: w Rozdziale 1 przedstawiono stan wiedzy o warstwach kompozytowych dotyczący procesów wytwarzania, struktury oraz właściwości mechanicznych ze szczególnym uwzględnieniem współelektroosadzonych kompozytów nikiel-węgiel krzemu (Ni-SiC). Przedstawiono również podstawy metod numerycznych wykorzystanych w tej rozprawie. Ponadto, opisano istniejące problemy oraz luki w stanie wiedzy, wybrano i zdefiniowano zagadnienia, których próbę rozwiązania podjęto w poniższej pracy. Rozdział 1 kończy się postawieniem hipotez badawczych. W Rozdziale 2 przedstawiono szczegółowe metody eksperymentalne i numeryczne i ich parametry dla wykonanych badań. W Rozdziale 3 przedstawione są wyniki tych badań. W Rozdziale 4 przeprowadzono dyskusję i wyciągnięto wnioski na podstawie aktualnego stanu wiedzy oraz uzyskanych wyników. Całą rozprawę kończy Rozdział 5, na który składa się podsumowanie wraz z wyznaczeniem kierunku dla kontynuacji badań oraz komentarzem jakich błędów należy wystrzegać się w przyszłości realizując badania w zbliżonej tematyce.

1.5. Stan wiedzy

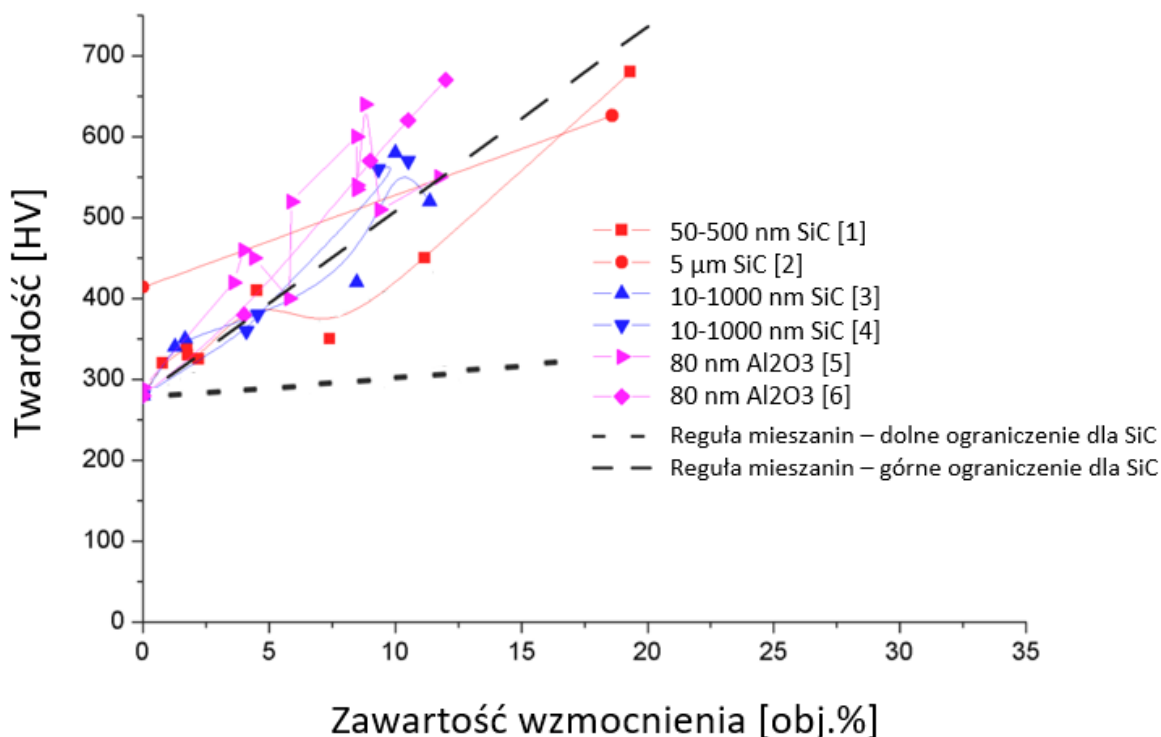
W poniższym rozdziale zostaną przedstawione podstawowe pojęcia i wytłumaczone ich znaczenie związane z rozprawą. Zostanie opisany również aktualny stan wiedzy tworzący kontekst niniejszej pracy.

1.5.1. Stan wiedzy - badania o zakresie podobnym do rozprawy

W poniższym podrozdziale przedstawione zostaną badania tworzące kontekst dla tej pracy.

1.5.1.1. Elektroosadzane kompozyty metal – ceramika – właściwości tribo-mechaniczne

Twardość jest powszechnie mierzonym parametrem mechanicznym materiałów. Dla kompozytu wynik liczbowy zależy przede wszystkim od materiału osnowy i wzmacnienia. W przypadku względnie miękkiej osnowy metalicznej i twardych cząstek wzmacnienia obserwuje się wzrost mierzonej twardości wraz ze wzrostem zawartości wzmacnienia. Zestawienie przykładowych wyników z literatury przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Zależność twardości od zawartości wzmocnienia w kompozytach [1], [2], [3], [4], [5], [6]

Warto jednak zwrócić uwagę, że są to deklarowane wyniki twardości dla całego kompozytu. Nie jest jasne jak zmienia się twardość samej osnowy w zależności od obecności cząstek wzmocnienia. Dodatkowo przedstawiono zakres przewidywanych twardości uzyskany za pomocą podejścia tzw. rule of mixtures (reguła mieszanin) zakładający jednolite naprężenia (dolne oszacowanie) oraz jednolite odkształcenia (górne oszacowanie)[7] .

Co więcej, często nie jest jasne, czy parametry pomiaru indentacji zapewniają właściwe uśrednienie wyniku. Inaczej mówiąc – czy wielkość i głębokość odcisku jest wystarczająco duża w stosunku do wielkości cząstek. Problem ten został przedyskutowany w pracy [8], niestety jedynie w zakresie symulacji. W pracy[9] zastosowano cząstki o wielkości 100 nm, a głębokość odcisku wynosiła zaledwie 1300 nm. Dla kompozytu uzyskano zwiększenie twardości względem próbki z samego materiału osnowy. Dalsze zwiększenie twardości udało się uzyskać w wyniku dodatkowej obróbki cieplnej. Z kolei w pracy[10] zastosowano pulsowe współelektroosadzanie. Umożliwiło to zwiększenie zawartości SiC w kompozycie. Co więcej, początkowo zaobserwowano zwiększenie twardości kompozytu wraz ze wzrostem tej zawartości. Jednak dla większych wartości zawartości, twardość zaczęła maleć. Zostało to wytłumaczone przejściem od efektu Halla-Petcha do odwrotnego efektu Halla-Petcha. Jest to o tyle ciekawe, że zmiana twardości kompozytu jest tłumaczona zmianą twardości osnowy (z powodu zmiany wielkości ziaren). Wydaje się, że rzeczywistość może być bardziej skomplikowana, ponieważ jednocześnie występuje dyskutowany efekt, ale również nadal następuje rosnące umocnienie Orowana. We wspomnianej pracy przeprowadzono również obserwację TEM połączenia osnowa-wzmocnienie zauważając, że pozbawione jest ono porowatości i pęknięć i wskazując, że przyczynia się to dobrych właściwości mechanicznych. Niestety nie porównano połączeń dla różnych próbek, również nie przeprowadzono pomiarów mechanicznych tych połączeń. W pracy[1] zwrócono uwagę na wzajemne powiązanie zawartości cząstek oraz rozdrobnienia mikrostruktury osnowy. Dodatkowym elementem wykazany w tej pracy jest udowodnienie, że umocnienie Orowana jest bardziej korzystne dla mniejszych cząstek wzmocnienia przy takiej samej zawartości względem kompozytu z większymi cząstkami ze względu na mniejszą odległość między tymi cząstkami, co może dodatkowo utrudniać poślizg dyslokacji i zapewniać dodatkowe umocnienie. Kolejną pracą, w

której wskazano na tę zależność jest [11] , gdzie przygotowano hybrydowy kompozyt Ni-W-SiC. Zastosowanie mieszaniny mikro- i nano- cząstek wzmocnienia zwiększyło twardość, jednocześnie pokazano, że zły dobór zawartości i proporcji tej mieszaniny może spowodować spadek twardości nawet poniżej referencyjnej twardości materiału czystej osnowy. Ostatecznie w pracy [12] zastosowano zmodyfikowaną metodę Clyne'a do przewidzenia twardości na podstawie wpływu wielkości ziarna, gęstości dyslokacji, umocnienia Orowana i zawartości cząstek. Podsumowano, że zawartość cząstek ma kluczowe znaczenie dla twardości kompozytu. Nie brano pod uwagę jakości i parametrów mechanicznych połączenia osnowa-wzmocnienie.

Kolejnym często mierzonym parametrem mechanicznym materiałów jest wytrzymałość na rozciąganie. Jednakże w przypadku elektroosadzanych kompozytów nie jest to typowy test ze względu na konieczność usunięcia podłoża, na którym osadzony jest materiał. Z jednej strony można osadzić warstwę na tyle grubą, żeby następnie przy wycinaniu próbki odciąć również podłoże [13] , z drugiej strony można wytrawić chemicznie podłoże [14] . Wadą pierwszego rozwiązania jest konieczność uzyskania wystarczająco grubej warstwy, aby cięcie było możliwe, przy czym mikrostruktura i właściwości mogą się zmieniać wraz z narastaniem grubości. Jednym z przykładów może być malejąca zawartość cząstek wzmocnienia w elektrolicie w wyniku współosadzenia, co może spowodować mniejsza zawartość cząstek w górnych częściach warstwy. Drugą wadą tego rozwiązania jest wprowadzenie znacznym naprężeń w wyniku cięcia. Wadą drugiego rozwiązania jest konieczność zapewnienia selektywności trawienia – należy usunąć podłoże nie naruszając badanej warstwy. Nie będzie to możliwe dla dowolnej pary materiałów podłoże-warstwa. Nie mniej, należy zwrócić uwagę, że dla kompozytów metal-cząstki ceramiki uzyskuje się zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie w wyniku dodania cząstek do materiału czystej osnowy, a następnie właściwości pozostają na względnie stałym poziomie lub wręcz dalej spadają [15] . Duże znaczenie dla właściwości na rozciąganie ma dobra dyspersja cząstek w kompozycie, tak aby uniknąć dużej koncentracji naprężeń [16].

Następnym właściwością, ważną z punktu widzenia tej pracy, jest odporność na zużycie. Niestety ze względu na mnogość parametrów tego pomiaru zazwyczaj trudno jest porównywać wyniki różnych prac bezpośrednio, jednak literatura w tym temacie jest bardzo bogata. Przede wszystkim należy zauważyć, że dodanie nawet niewielkiej ilości twardych cząstek wzmocnienia bardzo obniża zużycie względem czystego materiału osnowy. Zawartość wzmocnienia około 1% może prowadzić aż do dziesięciokrotnego zmniejszenia zużycia [17]. Jednakże dalsze zwiększanie zawartości wzmocnienia nie prowadzi do proporcjonalnego zmniejszenia zużycia. Zależność ta prawdopodobnie osiąga minimum, po którym dalsze zwiększanie zawartości prowadzi do wzrostu zużycia. W skrajnym przypadku może nastąpić nawet osiągnięcie zużycia większego niż dla materiału czystej osnowy. W niektórych badaniach nie obserwuje się wzrostu zużycia [18] , aczkolwiek położenie wspomnianego minimum może zależeć od dużej liczby czynników i dla niektórych par trących minimum może leżeć poza zakresem badanych zawartości wzmocnienia. Co więcej, taka sama zawartość wzmocnienia w kompozycie może prowadzić do różnej odporności na zużycie w zależności od parametrów osadzania [19] czy wielkości cząstek [20]. Jednym ze sposobów na zwiększenie odporności na zużycie jest również zastosowanie pulsacyjnego osadzania [21] , które prowadzi do bardziej równomiernej dyspersji cząstek oraz zmniejsza ziarna osnowy.

Następną właściwością jest współczynnik tarcia ślizgowego. Podobnie jak zużycie, tarcie zależy od dużej liczby czynników. Najbardziej ogólnie można je podzielić na parametry materiałowe (przede wszystkim właściwości osnowy i wzmocnienie, ale również rozmiar, kształt i zawartość wzmocnienia), mechaniczne (rodzaj geometrii pary trącej, obciążenie, prędkość) i fizyczne (temperatura, wilgotność i środowisko) [22] . Dodatkowo, z jednej strony mamy model tarcia Bowdena i Tabora (1950) oraz pochodne, które próbują opisać tarcie za

pomocą podziału tarcia na część adhezyjną oraz odkształceniową[23] . Z drugiej strony istnieją modele statystyczne, dzięki którym można ocenić wpływ poszczególnych składników na ostateczny współczynnik tarcia. Metody wykorzystywane w tych modelach to: metoda Taguchi[24] , model powierzchni odpowiedzi [25] , sieci neuronowe [26] , czy analiza wariancji ANOVA [27]. Podobna analiza może być stosowana również do projektowania materiałów [28]. Przy tarcia należy również zwrócić uwagę, że wraz ze zmniejszaniem skali pomiaru rośnie znaczenie składowej adhezyjnej w parze trącej. Oznacza to, że dla pomiarów w skali mikro zdarza się, że wartość współczynnika tarcia wielokrotnie przekracza wartość 1. Wskazuje to również na fakt, że podstawą do analizy wyników tarcia jest wykonanie pomiarów adhezji (wpływa na składową adhezyjną) oraz twardości (wpływa na składową odkształceniową).

1.5.1.2. Elektroosadzane kompozyty metal – ceramika – powierzchnie międzyfazowe

Rozważając właściwości elektroosadzanych kompozytów należy mieć na względzie fakt, że zależą one od zjawisk zachodzących na powierzchniach międzyfazowych oraz w ich pobliżu. W trakcie współelektroosadzania oraz dla gotowego materiału kompozytowej warstwy można wyróżnić kilka takich powierzchni. W trakcie osadzania elektroda jest zanurzona w elektrolicie, w którym rozproszone są cząstki ceramiczne. Istnieje więc powierzchnia międzyfazowa (1) cząstka-elektrolit oraz (2) elektroda-elektrolit. Z kolei po wytworzeniu warstwy mamy do czynienia z powierzchniami międzyfazowymi (3) ceramika-osnowa oraz (4) podłoże-osnowa.

1.5.1.2.1. Powierzchnia międzyfazowa cząstka-elektrolit

Mechanizm współosadzania cząstek z elektrolitu w warstwie elektroosadzanej uchodzi za skomplikowany [29], jednakże panuje zgoda co do zjawisk zachodzących na powierzchni międzyfazowej cząstka-elektrolit zanim zajdzie współosadzenie tej cząstki. Po pierwsze, dodanie cząstek do elektrolitu skutkuje otoczeniem tych cząstek przez jony. Szczegóły tego procesu zależą od właściwości powierzchni cząstek, w szczególności dodanie do elektrolitu środków powierzchniowo czynnych polepsza gęstość jonów na powierzchni cząstki. Jest to zjawisko polepszające dyspersję cząstek zarówno w elektrolicie, jak i osadzanej warstwie. Po drugie, w ten sposób naładowana cząstka zbliża się do katody. Głównie za pomocą dyfuzji, ale w przypadku mieszania elektrolitu siły hydrodynamiczne mają kluczowe znaczenie. Do zbliżenia się cząstki na odległość mniejszą niż szerokość elektrycznej warstwy podwójnej następuje adsorpcja, gdzie cząstka jest blokowana w osadzającej się warstwie metalu [30] . Wynika z tego, że właściwości powierzchni cząstki są kluczowe dla jakości powstałego połączenia cząstka-warstwa. Mierzalnymi wielkościami opisującymi właściwości powierzchni są zwilżalność oraz potencjał elektrokinetyczny.

Zwilżalność cząstki przez elektrolit określa hydrofobowość lub hydrofilność cząstki. Cząstki hydrofilowe z łatwością są otaczane cząsteczkami wody, w efekcie w trakcie współosadzania woda (elektrolit) znajduje się pomiędzy powierzchnią elektrody, a cząstką i powoduje osadzanie metalu. Skutkiem tego cząstka jest wypychana przez narastającą warstwę od elektrody. Odwrotne zjawisko ma miejsce dla cząstek hydrofobowych – zbliżenie się cząstki do elektrody powoduje wypchnięcie cieczy z przestrzeni pomiędzy elektrodą i cząstką. Cząstka zostaje obudowana narastającą metaliczną warstwą, a wspomniana przestrzeń tworzy porowatość [31] .

Z kolei potencjał elektrokinetyczny jest miarą liczby jonów zgromadzonych na powierzchni cząstki zanurzonej w elektrolicie. Wykazano, że potencjał ten można zwiększyć poprzez dodanie środków powierzchniowo czynnych do elektrolitu [3]. W rezultacie uzyskano zwiększenie zawartości wzmocnienia w kompozycie oraz zwiększenie mikrotwardości i odporności na zużycie. Jednocześnie wykazano, że środek CTAB (bromek heksadecylotrimetyloamoniowy) miał również wpływ na strukturę osnowy i zmieniał zniekształcenie sieci krystalicznej, co prawdopodobnie również wpłynęło na zmianę jej właściwości trybo-mechanicznych.

Następnym zjawiskiem, które należy wziąć pod uwagę przy analizie powierzchni międzyfazowej cząstka-elektrolit jest możliwość wystąpienia reakcji chemicznych. W pracy [32] pokazano, że hydrofobowe cząstki SiC poddane utlenianiu w H_2O_2 zmniejszają swoją zwilżalność, co w rezultacie zmniejsza ilość SiC współosadzonego w warstwie kompozytowej. Co więcej, zastosowanie HF do usunięcia utlenionej warstwy w dużej mierze przywraca właściwości SiC sprzed utlenienia. Pokazano również, że właściwości modyfikowanej powierzchni SiC są dalekie od typowych właściwości SiO_2 , co wskazuje, że warstwa utleniona jest bardzo cienka oraz składa się z różnych produktów utleniania SiC. Potwierdzono to za pomocą pomiaru XPS. Obliczono również, że grubość warstwy produktów utleniania nie przekracza 2 nm, nawet dla bardzo długich czasów ekspozycji cząstek na czynnik silnie utleniający (ponad 4 godziny). Co więcej, oprócz istnienia związków typu SiO_xC_y na utlenionej powierzchni, w pracy [33] wykazano również obecność grafitu. Według autorów wspomnianej pracy grafit ma być odpowiedzialny za częściowe przeciwdziałanie zmianie w kierunku hydrofilności z powodu obecności SiO_2 na powierzchni jako produktu utleniania. Oprócz zastosowania utleniacza w postaci H_2O_2 , wykazano bardzo podobne efekty dla SiC zanurzonego w kąpeli do elektroosadzania typu Wattsa (w elektrolicie). Aczkolwiek udowodniono również, że efekt utleniania w podwyższonej temperaturze powietrza jest różny od utleniania w kąpeli [34].

Z kolei, z punktu widzenia tej pracy wytworzenie grafitu na powierzchni cząstek SiC w elektrolicie może powodować zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej połączenia osnowa-wzmocnienie w współelektroosadzonym kompozycie Ni-SiC.

1.5.1.2.2. Powierzchnia międzyfazowa elektroda-elektrolit

Tuż przed rozpoczęciem procesu elektroosadzania istnieje powierzchnia międzyfazowa elektroda (katoda będąca przygotowanym podłożem dla warstwy osadzonej) – elektrolit. Warto zauważyć, że moment rozpoczęcia osadzania oznacza pojawienie się warstwy metalu osadzanego, co zmienia układ powierzchni międzyfazowych. Szczegółowe zjawiska zachodzące w tym obszarze (warstwy podwójnej) są celem szczegółowych elektrochemicznych badań [35]. W pracy [36] zaprezentowano metodę pomiaru sił w rozważanej powierzchni międzyfazowej przy użyciu AFMu, szczegółowy przegląd prac w tym temacie można znaleźć w [37]. Z punktu widzenia tej pracy ważne obserwacje powierzchni międzyfazowej elektroda-elektrolit to fakt odwzorowania podłoża przez osadzaną warstwę, nawet dla bardzo skomplikowanej geometrii [38]; dopasowanie sieci krystalicznej osadzonej warstwy do podłoża, a następna zmiana sieci do preferowanej przez osadzany materiał (również zależne od parametrów procesu) [39], wzrost chropowatości wraz ze wzrostem grubości warstwy [40]; wpływ pH elektrolitu na właściwości warstwy [41]. Co więcej, skład samego elektrolitu jest dobierany w zależności od potrzeb [42] [43].

1.5.1.2.3. Powierzchnia międzyfazowa cząstka-osnowa

Powierzchnia międzyfazowa cząstka-osnowa jest głównym obszarem zainteresowania niniejszej pracy, w szczególności jej wytrzymałość mechaniczna. Do czynników, które należy wziąć pod uwagę należą:

- Skład chemiczny powierzchni:

Skład chemiczny na powierzchni cząstki z powodu kontaktu z elektrolitem może się różnić od nominalnego składu cząstki. W przypadku obecności utlenionej powierzchni ściśle należałoby rozważać dwie powierzchnie międzyfazowe: cząstka-warstwa utleniona oraz warstwa utleniona-osnowa.

- Warstwa ochronna

Skład chemiczny powierzchni może również zostać zmieniony przez dodanie warstwy ochronnej. Początkowo warstwa ochronna była zastosowana jako bariera przeciw dyfuzji między osnową a wzmocnieniem w trakcie obróbki cieplnej kompozytu [44]. Znalazła również zastosowanie jako bariera przeciw dyfuzji w procesie spiekania [45]. W kontekście zwiększania wytrzymałości połączenia w elektroosadzanych kompozytach warstwa ochronna została zastosowana w pracy [46].

- Kierunek narastania warstwy

W pracy [47] pokazano, że sposób narastania warstwy metalu wokół cząstki zależy od zwilżalności tej cząstki przez elektrolit oraz dzięki zastosowaniu osadzania warstw kanapkowych udowodniono, że kierunek przyrostu warstwy zależy od obecności cząstki. Tuż pod cząstką powierzchnia warstwy jest styczna do kulistej cząstki, natomiast powyżej warstwa rośnie szybciej w pobliżu cząstki i jej powierzchnia w efekcie jest wzdłuż promienia. W przypadku hydrofobowych cząstek nie zaobserwowano porowatości na całej powierzchni międzyfazowej.

- Geometria

Powyżej cytowane badania brały pod uwagę cząstki kuliste w celu uproszczenia analizy zjawisk zachodzących w trakcie współosadzania. Typowy proszek SiC nie jest kulisty. Można go opisać jako wielościanny o ostrych krawędziach. Zdjęcie SEM przekroju elektroosadzonego kompozytu Ni-SiC z pracy [46] wskazuje, że geometria cząstki wpływa na osadzanie – zastosowanie hydrofobowych cząstek SiC powinno zapewnić osadzenie metalicznej warstwy wokół cząstki, ale w przytoczonej pracy pokazano, że powierzchnia międzyfazowa może być porowata. Równolegle opracowano metodę pomiaru wytrzymałości w kierunku normalnym połączenia osnowa-wzmocnienie, w której geometria tego połączenia jest sprowadzana do rzeczywistego pola powierzchni przełomu próbki zmierzonego za pomocą mikroskopu optycznego [48]

- Struktura krystaliczna

W celu zbadania zachowania materiałów w skali pojedynczych atomów przeprowadzane są zaawansowane obliczenia numeryczne [49]. Symulacje DFT dla połączenia Al-SiC w pracy [50] wskazują, że na poziomie atomowym obecność wakansu, atomu Si lub C w połączeniu z Al wpływa na wartość adhezji, modułu Younga i innych właściwości mechanicznych dla idealnych (lub quasi-idealnych) monokryształów. W praktyce eksperymentalnej osnowa jest nieidealnym polikryształem, w tej pracy ziarna są rozmiarów nanometrycznych. Dodatkowo, osnowa jest zanieczyszczona atomami związków obecnych w roztworze takimi jak B, S, Cl, K. Cząstki SiC są często również nanokrystaliczne. Ponadto, w osnowie obecne są naprężenia wewnętrzne spowodowane różnicami w sieci krystalicznej podłoża i warstwy, obecnością cząstek SiC oraz porów z uwięzionym wodorem i innymi zjawiskami powodującymi obecność dyslokacji [51], [52]. Powyższe czynniki mogą wpływać na

mechaniczne zachowanie połączenia. W tej pracy nacisk położony jest na mikroskalowe badania rzeczywistego kompozytu, w rezultacie wynik wytrzymałości połączenia w ścisłym znaczeniu nie będzie wytrzymałością połączenia Ni-SiC.

1.5.1.2.4. Powierzchnia międzyfazowa podłoże-osnowa

Za właściwości kompozytu odpowiadają właściwości osnowy, wzmocnienia i ich połączenie. Podobnie w układzie podłoże-powłoka na właściwości całości wpływają właściwości podłoża, powłoki i ich połączenie. Zatem powierzchnia międzyfazowa podłoże-osnowa jest ważną częścią układu podłoże-powłoka i z punktu widzenia potencjalnych zastosowań powłok kompozytowych Ni-SiC należy również zadbać o zwiększanie wytrzymałości mechanicznej połączenia powłoki z podłożem. Inaczej mówiąc, nawet najlepsza powłoka, np. przeciwzużyciowa, nie będzie spełniać swojej roli, jeśli łatwo będzie odspajać się od podłoża, które ma chronić. Większość badań współelektroosadzanych powłok kompozytowych koncentruje się na właściwościach kompozytu, jednak należy wspomnieć o kilku pracach opisujących zmiany w adhezji powłoki do podłoża w zależności od parametrów procesu. Przede wszystkim warto zwrócić uwagę, że w wyidealizowanym przypadku elektroosadzanie tworzy chemiczne wiązanie pomiędzy miedzią z podłożem (atomami Cu), a niklową powłoką (atomami Ni). Jednak w praktyce należy się spodziewać, że warstwa wierzchnia podłoża jest zmieniona w stosunku do materiału rdzenia[53]. W tym przypadku chodzi głównie o absorpcję i utlenianie powierzchni, które powodują, że faktyczne połączenie byłoby realizowane w układzie np. tlen-nikiel, zamiast miedź-nikiel. Jedną z metod zmiany adhezji podłoże-powłoka jest zmiana gęstości prądu przy osadzaniu [54]. Co istotne, wystarczy wytworzyć jedynie cienką warstwę zapewniającą odpowiednią adhezję, następnie gęstość prądu można zmienić do wartości potrzebnej do uzyskania pożądanych właściwości osnowy. Inną metodą jest zmiana chropowatości podłoża[55] – zmniejszenie R_a z poziomu 1,2 μm do 0,3 μm spowodowało pięćdziesięciokrotne zwiększenie siły potrzebnej do oderwania powłoki od podłoża. Popularną metodą na zmianę adhezji jest również chemiczne aktywacja powierzchni [56]. Skuteczność tego podejścia zależy od odpowiedniego doboru czynnika aktywacyjnego do układu podłoże-powłoka. W szczególności, w pracy [57] pokazano, że bardzo wytrzymałe połączenie w systemie podłoże Cu – powłoka Ni można uzyskać dzięki wytrawieniu powierzchni Cu i bezpośrednim osadzeniu niklu, bez możliwości zanieczyszczenia lub utlenienia powierzchni Cu. Zazwyczaj, nawet jeśli podłoże jest aktywowane trawieniem, transport podłoża w powietrzu do kąpeli do osadzania powłoki powoduje powstanie cienkiej warstwy tlenku. W powyższej pracy pokazano, że utrzymanie warunków aktywacji przez cały czas powoduje znaczny wzrost adhezji. Wyjaśnieniem tego wzrostu jest możliwość stworzenia dużej liczby silnych wiązań Cu-Ni z powodu braku obecności innych atomów. A w przypadku dopuszczenia utlenienia powierzchni występuje również słabe oddziaływanie van der Waalsa między niklem a tlenkami, co w rezultacie osłabia adhezję. Kolejnym dowodem na wagę przygotowania powierzchni jest znacząca różnica pomiędzy adhezją warstwy Ag osadzonej na podłożu Cu w stosunku do sytuacji odwrotnej, tj. warstwy Cu osadzonej na podłożu Ag w pracy [58]

Z punktu widzenia tej pracy należy wysnuć wniosek, że ilość parametrów i szczegółów procesu, która może mieć wpływ na wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie jest bardzo duża. Jednocześnie istnieje potrzeba bezpośredniego pomiaru tej wytrzymałości. Pośrednie pomiary mogą być silnie zakłócone przez zmianę właściwości osnowy, a nie zmianę wytrzymałości połączenia.

1.5.1.3. Pomiary wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie

Typowym testem właściwości mechanicznych kompozytu jest jednoosiowe rozciąganie [59]. Jednak w celu lepszego zrozumienia zjawisk zachodzących w obciążanym kompozycie potrzebne jest nie tylko poznanie właściwości uśrednionych dla całej próbki, ale również badanie zjawisk zachodzących dla pojedynczego elementu wzmacnienia. W wyidealizowanym przypadku próbka do jednoosiowego rozciągania składałaby się z części osnowy i części wzmacnienia z płaskim połączeniem prostym do osi próbki. Jednak w rzeczywistości połączenie będzie geometrycznie bardziej złożone. W szczególności w przypadku cząstek SiC o niepowtarzalnych kształtach, nie jest możliwe uzyskanie dwóch takich samych geometrii połączenia. W pracy [60] przedstawiono metodę pomiaru siły adhezji osnowa-wzmocnienie za pomocą testu rozciągania. Polega ona na wytrawieniu podłużnej próbki z cząstką wzmacnienia. Odsłonięcie cząstki jest kontrolowane przez przepływ prądu elektrycznego – brak przewodności próbki oznacza, że próbka zawiera osnowę po obu stronach cząstki. Następnie próbka jest rozciągana, pomiar wytrzymałości połączenia polega na obliczeniu stosunku siły zrywającej do pola kontaktu osnowy i cząstki. Pole to jest mierzone za pomocą mikroskopu optycznego. Wadą tego rozwiązania są techniczne trudności w miniaturyzacji (np. jeśli cząstki są mniejsze niż kilka mikrometrów) oraz konieczność uzyskania względnie płaskiego połączenia. Warto dodać, że metoda ta nie uwzględnia różnic w wartościach modułu Younga, współczynnika Poissona obu materiałów, krzywizny połączenia oraz odkształcenia materiałów. Parametry te mogą powodować zwiększenie lokalnie naprężeń w strefie połączenia osnowy i cząstki. Z tego powodu prawdopodobnie metoda zaniża wartości wytrzymałości połączenia. Z drugiej strony, nie jest zbadany wpływ roztworu trawiącego materiał osnowy na połączenie osnowa-wzmocnienie. Jest dość prawdopodobne, że roztwór ten pozostając w pobliżu połączenia osnowa-wzmocnienie osłabia je. Metoda ta została również zastosowana do pomiaru wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie z warstwą ochronną nałożoną metodą PVD dla kompozytów spiekanych w pracy [61]. Dla elektroosadzonych kompozytów opracowano inną metodę przygotowania próbek do rozciągania w pracy [62]. Polega ona na elektroosadzeniu niklu na próbce złożonej z miedzi i ceramiki, a następnie beznapięciowym ucięciu próbki zawierającej nikiel i ceramikę wraz z ich połączeniem. Wadą tego rozwiązania jest przygotowanie próbki z dużego kawałka ceramiki, który jest mechanicznie polerowany. Jest to taki rodzaj przygotowania powierzchni, który nie jest możliwy do powtórzenia dla cząstek ceramiki używanych do przygotowania elektroosadzonych warstw kompozytowych. Co więcej, inna jest również geometria osadzania niklu. Może to wpływać na mikrostrukturę oraz połączenie. Warto również zauważyć, że wynik otrzymany tą metodą jest zdecydowanie najniższy dla omawianych metod pomiaru wytrzymałości na rozciąganie. Wynosi jedynie 0,1 MPa, a wyniki z prac [60], [61] to odpowiednio 37-59 MPa oraz 54 MPa. Względnie wyższe wartości wynikają z zastosowania spiekania do wytworzenia kompozytu. W trakcie wysokotemperaturowego procesu dochodzi do wzajemnej dyfuzji materiałów osnowy i wzmacnienia [63], co może prowadzić do umocnienia połączenia względem współelektroosadzonego kompozytu. Jednak następnie w pracy [64] wytrzymałość połączenia z próby jednoosiowego rozciągania ceramika-metal osadzony metodą PVD wyznaczono na 58 MPa. Oznacza to, że z jednej strony metoda pomiarowa budzi pewne wątpliwości (pomiar pola kontaktu), a drugiej nie jest jasne, w jakim stopniu próbki elektroosadzone przygotowane dla dużego kawałka ceramiki odpowiadają próbkom, które byłyby wytworzone bezpośrednio z kompozytu.

1.6. Problemy do rozwiązania & wcześniejsze prace grupy badawczej

Ciągły wzrost wymagań stawianych materiałom generuje potrzebę projektowania nowych materiałów lub dopracowywania technik wytwarzania znanych materiałów. W tej pracy stosowane jest to drugie podejście w celu polepszenia właściwości mechanicznych powłok kompozytowych. Dopracowanie wybranej techniki wytwarzania może przebiegać jako optymalizacja parametrów tego procesu ze względu na pożądane cechy lub identyfikacja źródeł występowania niepożądanych zjawisk i modyfikacja tego procesu w celu zmniejszenia ich wpływu. W literaturze można znaleźć wiele publikacji na temat badania wpływu wybranych parametrów procesu współelektroosadzania, jak i również pojawiają się oryginalne pomysły na jego modyfikacje. Natomiast, szeroki przegląd literatury dotyczącej współelektroosadzania ujawnił niewiele kreatywnych rozwiązań, które na podstawie zidentyfikowanych problemów wychodziłyby poza samo elektroosadzanie. Jednym z takich podejść jest modyfikacja powierzchni, w tym przypadku powierzchni cząstek. W podobnym kontekście jest to idea obecna np. w kompozytach spiekanych, gdzie służy jako bariera dyfuzji. Warto jednak zauważyć, że zjawiska fizyczne zachodzące w obu procesach są różne. W trakcie spiekania wysoka temperatura i ciśnienie powodują zerwanie wiązania Si-C i wzajemną dyfuzję atomów węgla, krzemu i niklu, a nawet powstanie ich związków. Jest to efekt widoczny za pomocą mikroskopu elektronowego w trakcie standardowego obrazowania mikrostruktury – w zależności od parametrów procesu spiekania obserwuje się częściowy lub całkowity zanik cząstek SiC [63]. Z drugiej strony, w trakcie współelektroosadzania niklu i węgla krzemu zjawiska elektrochemiczne zapewniają osadzanie się atomów niklu na elektrodzie, a cząstki węgla krzemu są obudowywane tak powstającą warstwą. W trakcie całego procesu cząstki węgla krzemu są wystawione na działania kwaśnego środowiska (zazwyczaj pH wynosi około 4). W pracy Sochy [33] udowodniono, że takie warunki powodują oksydację na powierzchni węgla krzemu. Z punktu widzenia mechanicznego powoduje to, że połączenie nie jest bezpośrednio pomiędzy wzmocnieniem a osnową, ale jest zapośredniczone przez cienką warstwę (nie więcej niż dziesiątki nanometrów) różnych związków Si, C oraz O. Nie jest oczywiste, jaki jest wpływ tej warstwy na właściwości mechaniczne połączenia, jednakże jednym z powstających produktów jest czysty węgiel, który w innych kontekstach jest stosowany jako smar [65]. Jest to ważny argument za hipotezą, że wspomniana oksydacja negatywnie wpływa na wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie.

Praca nad wzrostem wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie jest osadzona w kontekście ogólnego założenia, że większa wytrzymałość w skali mikro (pojedyncze połączenie osnowa-wzmocnienie) przekłada się na lepsze właściwości mechaniczne (w szczególności trybologiczne) w skali makro (warstwa zawierająca wiele cząstek). Nie jest jednak oczywiste jak silna jest to zależność, biorąc pod uwagę licznosc zjawisk fizycznych zachodzących w parze trącej. Możliwa jest również sytuacja, w której powstająca cienka warstwa zwiększa wytrzymałość mechaniczną połączenia, ale ingerencja w mikrostrukturę osłabi materiał. Kolejną możliwością jest niewielki wpływ wytrzymałości połączenia na odporność na zużycie, co skutkowałoby brakiem zmian dla tej właściwości.

Podsumowując, w niniejszej pracy zostały postawione 2 problemy do rozwiązania:

- 1) W jaki sposób wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie przekłada się na odporność na zużycie?
- 2) Czy zastosowanie warstw ochronnych na powierzchni wzmocnienia zwiększy wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie?

Podobne problemy te zostały poruszone we wcześniejszych pracach grupy badawczej Opiekuna Naukowego niniejszej pracy, dra hab. inż. Dariusza Jarząbka. Problemy przedstawione i rozwiązane w pracach[45], [60], [61], [62], [64] są jednak dalekie od wyczerpania tematu, a jednocześnie w niniejszej pracy silniejszy nacisk jest położony na, po pierwsze, skalę mikro w badaniach właściwości mechanicznych, po drugie, w próbkach przygotowanych bezpośrednio w objętości kompozytu.

Wspomniane prace tej grupy rozwijały metody wyznaczania wytrzymałości połączenie osnowa-wzmocnienie, takie jak:

- (1) rozciąganie jednoosiowe drutu z połączeniem
- (2) ścinanie połączenia

Zaletami metod wykorzystanych w tej rozprawie w kontekście powyższych sposobów i ich wad są:

- (1) operowanie na połączeniu osnowa-wzmocnienie bezpośrednio obecnym w materiale kompozytowym
- (2) geometria pomiaru odpowiada rzeczywistemu, złożonemu stanowi naprężeń w mikro-skali; nie jest, obciążonym dużą ilością założeń, wyidealizowanym przypadkiem w skali makro
- (3) pomiar geometrii (rzeczywistego pola kontaktu) połączenia osnowa-wzmocnienie dla mikro-belki przy pomocy mikroskopu sił atomowych oraz mikroskopu elektronowego jest obciążony mniejszym błędem niż w przytoczonych powyżej metodach.

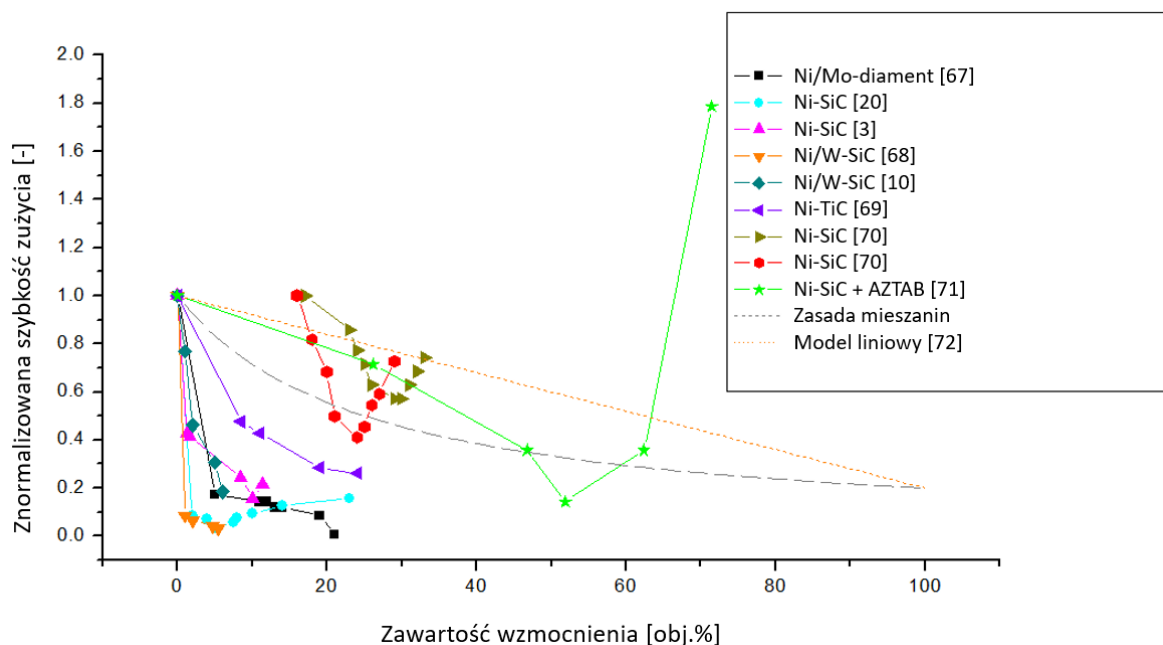
1.7. Hipoteza badawcza

1.7.1. Obserwacje

Głównym celem badawczym jest sprawdzenie możliwości poprawy właściwości tribo-mechanicznych kompozytów współelektroosadzanych nikiel-węgiel krzemu poprzez zastosowanie chemicznie osadzonej powłoki metalicznej tworzącej warstwę ochronną. Źródłem pomysłu zastosowania powłok ochronnych jest publikacja [33], w której pokazano, że w trakcie współelektroosadzania powierzchnia cząstek SiC podlega utlenianiu oraz tworzą się związki węgla, w tym grafit. Negatywny wpływ tych cienkich warstw na właściwości tribo-mechaniczne całego kompozytu jest podstawowym założeniem dla tego badania. Od dawna grafit jest znany i stosowany jako znakomity smar stały [66]. Z tego powodu przypuszcza się, że dodanie cienkich warstw ochronnych polepszy mechaniczną wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie, co z kolei zwiększy odporność na zużycie całej warstwy kompozytowej. W pracy[62] wskazano, że materiał czystej osnowy jest bardziej wytrzymały na rozciąganie niż kompozyt, co wskazuje, że połączenie osnowa-wzmocnienie nie jest idealne. Następnie w pracy[14] wykazano, że dodanie warstwy ochronnej Cu na cząstki SiC powoduje poprawę wytrzymałości kompozytu Ni-SiC na rozciąganie. Zmierzono również wytrzymałość połączenia wzmocnienie-metal w kierunkach normalnym i stycznym i otrzymane wyniki wskazują zwiększenie wytrzymałości dla warstwy ochronnej. Jednakże oba eksperymenty zostały wykonane na próbkach, gdzie in-situ połączenie osnowa-wzmocnienie zostało zastąpione ex-situ przygotowanymi eksperymentami.

Z drugiej strony, kompozyty są bardziej odporne na zużycie niż ich osnowy. Jednak ta zależność nie jest oczywista. Na Rys. 2 przedstawiono wpływ zawartości wzmocnienia na znormalizowaną szybkość zużycia dla kompozytów o osnowie niklowej. Znormalizowana

szybkość zużycia została wyznaczona jako stosunek danego wyniku pomiaru szybkości zużycia do szybkości zużycia dla materiału osnowy (lub w przypadku braku takiej referencyjnej wartości w cytowanym źródle – do szybkości zużycia dla najmniejszej zbadanej zawartości zużycia)



Rys. 2. Zależność znormalizowanej szybkości zużycia od zawartości cząstek na podstawie danych z literatury [67], [20], [3], [68], [10], [69], [70], [71], [72].

Wynik z Rys. 2. wskazuje, dla odpowiednio dużych zawartości wzmocnienia, że zużycie ma swoje minimum. Przekroczenie tej zawartości zwiększa zużycie, a w skrajnym przypadku może prowadzić do zużycia większego niż otrzymanego dla materiału osnowy. Taki wynik sugeruje, że polepszenie właściwości połączenia osnowa-wzmocnienie może mieć następujące skutki:

- Uniknięcie minimum zużycia i otrzymanie monotonicznej zależności zużycia od zawartości cząstek
- Obniżenie minimum zużycia
- Osiągnięcie mniejszego zużycia niż przed polepszeniem dla tej samej zawartości wzmocnienia

1.7.2. Pytania

Powyższe rozważania prowadzą do następujących pytań badawczych:

- Czy dzięki warstwom ochronnym na cząstkach SiC można zmniejszyć zużycie kompozytu Ni-SiC?
- Czy zmianę zużycia można powiązać ze zmianą wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie?
- Czy pomiar wytrzymałości tego połączenia może zostać wykonany in-situ z dużą dokładnością, z uwzględnieniem geometrii tego połączenia?
- Czy można zmienić wytrzymałość tego połączenia poprzez zastosowanie warstw ochronnych?

1.7.3. Hipotezy

- A. Chemicznie osadzona warstwa ochronna na cząstkach wzmocnienia zwiększy odporność na zużycie kompozytu współelektroosadzonego Ni-SiC
- B. Chemicznie osadzona warstwa ochronna na cząstkach wzmocnienia zwiększy wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie
- C. Wytrzymałość połączenia może zostać wyznaczona ze złożonego stanu naprężeń poprzez zastosowanie eksperymentalnych danych ze zginania mikrobelek do modelu numerycznego
 - a. W szczególności, wartość wyznaczonej wytrzymałości zależy od uwzględnienia eksperymentalnej geometrii połączenia osnowa-wzmocnienie

2. Metody badań

2.1. Wstęp

Połączenie osnowa-wzmocnienie występujące w kompozytach może mieć różną geometrię. W celu badania wytrzymałości takiego połączenia należy zdefiniować planowaną geometrię, tak aby móc określić jaki stan naprężeń występuje w próbce. W rzeczywistości eksperymentalnej, ta geometria będzie zawsze określona z pewnym błędem. Dla zminimalizowania wpływu tego błędu, pożyteczne jest rozpatrywanie geometrii, które z wystarczającą dokładnością będą generowały, wraz z danym obciążeniem, prosty stan naprężeń (jednoosiowe ściskanie lub rozciąganie, jednoosiowe ścinanie, zginanie proste lub skręcanie swobodne). W kompozytach z cząstkami o nieregularnym kształcie bardzo trudno byłoby uzyskać mikro-próbki, w których połączenie osnowa-wzmocnienie jest płaskie, tak aby przy jednoosiowym rozciąganiu otrzymać tylko naprężenia normalne, a przy zginaniu belki z takim połączeniem - tylko ścinanie jednoosiowe. Co więcej, nawet zapewnienie takiej geometrii połączenia nie byłoby ściśle wystarczające - naprężenia przekazywane przez połączenie generowałyby inne odkształcenie z powodu innych wartości modułów Younga i współczynników Poissona, co z kolei odchyłałoby lokalne naprężenia od tych nominalnych, w szczególności wprowadziłoby to złożony stan naprężeń.

W praktyce, często wystarczającą informacją jest rozstrzygnięcie porównawcze - gdy osnowa i wzmacnienie pozostaje to samo, jednak zmienia się proces technologiczny. Celem jest uzyskanie mocniejszego połączenia. Zakłada się, że mocniejsze połączenie w skali mikro będzie powodowało bardziej wytrzymały materiał w skali makro. Zostanie to zweryfikowane na podstawie testów odporności na zużycie.

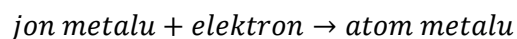
W tej części zostaną przedstawione szczegóły metod wykorzystanych w tej pracy. Można je podzielić ze względu na skalę analizowanych zjawisk na makro- i mikro-skalowe. W uproszczeniu przyjmuje się, że w skali makro zainteresowaniu podlega materiał jako całość, pewne uśrednienie właściwości osnowy i wzmacnienia. W skali mikro z kolei obiektem badanym jest pojedyncza cząstka wzmacnienia lub tylko jej część wraz z najbliższym otoczeniem materiału osnowy. Do metod makroskalowych zaliczyć można w zakresie wytwarzania próbek współelektroosadzanie wraz z chemicznym osadzaniem oraz polerowanie, a w zakresie charakteryzacji są to wyznaczenie składu chemicznego, struktury krystalograficznej, topografii powierzchni oraz pomiar zużycia. W skali mikro wytwarzane były mikro-belki z połączeniem osnowa-wzmocnienie w przekroju takiej belki, a następnie zginano te belki, po ułamaniu wolnego końca mierzono topografię przełomu, a następnie przeprowadzano symulacje numeryczne tego procesu.

2.1.1. Wytwarzanie - powłoki metalowe i kompozytowe

Kompozyt, materiał składający się z dwóch lub więcej faz, może zostać wytworzony na podłożu w postaci powłoki. Do najpopularniejszych technik umożliwiających uzyskanie takiego systemu powłoka-podłoże należą techniki galwaniczne, zanurzeniowe, natryskowe, krystalizacyjne i platerowanie. Każdą z tych technik można podzielić na podtypy. Ze względu na zakres tej pracy omówione zostanie wykorzystanie technik galwanicznych do wytwarzania powłok kompozytowych o osnowie metalicznej ze wzmacnieniem cząstkami ceramicznymi oraz proces chemicznego bezprądowego osadzania metalu.

2.1.1.1. Techniki galwaniczne - powłoki kompozytowe

Podstawową ideą galwanotechniki (elektroosadzania) jest osadzanie warstwy metalu poprzez redukcję jonów tego metalu znajdujących się w elektrolicie na powierzchni innego metalu (elektrody) pod wpływem przepływu prądu elektrycznego w układzie. Jest to zatem metoda umożliwiająca wytworzenie warstwy metalicznej na przewodniku. Cały proces odbywa się zgodnie z równaniem reakcji:



Reakcja ta zachodzi w strefie kontaktu podłoża (elektrody, metalu) i roztworu (elektrolitu) i skutkuje zarodkowaniem i dalszym wzrostem sieci krystalicznej osadzonego metalu. Jest możliwe równoczesne osadzanie więcej niż jednego metalu (czyli stopu) lub naprzemiennego osadzania metali (następujące po sobie warstwy) z jednego roztworu. Parametrami całego procesu są: skład elektrolitu i jego pH, materiał elektrod, temperatura elektrolitu, prędkość mieszania, stężenie tlenu oraz natężenie prądu i czas jego przepływu. Parametry te umożliwiają kontrolę kinetyki i mechanizmów osadzania. Skutkuje to bezpośrednim wpływem na wielkość ziaren, rodzaj sieci krystalicznej oraz jej teksturę [73].

W przypadku niklu możliwe jest osiągnięcie ziaren wielkości od pojedynczych nanometrów do pojedynczych mikrometrów. Typową strukturą uzyskiwaną w trakcie elektroosadzania jest struktura ściennie centrowana (fcc). Ziarna mają zazwyczaj kształt kolumnowy. Tekstura tych ziaren może być kontrolowana za pomocą zastosowanych parametrów prądowych, np. dla gęstości prądu 0,2; 2; 5 i 10 A/dm² można uzyskać odpowiednio tekstury <110>, <211>, <100> i <210>[74].

W celu wytworzenia kompozytu, do elektrolitu dodaje się cząstki (najczęściej ceramiczne, ale co do zasady nie ma ograniczeń materiałowych). Cząstki te podlegają współelektroosadzaniu. W zależności od właściwości fizycznych powierzchni tych cząstek zmienia się mechanizm współelektroosadzania. W przypadku nieprzewodzących cząstek w elektrolicie zostają one otoczone jonami w sposób przypadkowy (wynikający np. z lokalnej obecności niemobilnych ładunków na powierzchni cząstek) i są przyciągane do elektrody o przeciwnym potencjale. Siła tego przyciągania jest stosunkowo mała i w celu zwiększenia wydajności przemieszczania cząstek z objętości elektrolitu do powierzchni elektrody stosuje się mieszanie. Kiedy cząstki docierają do powierzchni elektrody jony (chmura jonów) na powierzchni cząstek uzyskują elektrony z powodu przepływu prądu i stają się atomami – redukują się na elektrodzie i wiążą z powierzchnią [75] - dookoła cząstki osadza się metaliczna powłoka. Przyrost grubości tej powłoki powoduje pokrycie cząstki uniemożliwiając jej oderwanie. Wynika z tego, że kontakt cząstki z podłożem musi być na tyle długi żeby ten proces zdążył zajść. Oznacza to, że parametrami kluczowymi dla finalnej zawartości cząstek w warstwie są właściwości fizyczne powierzchni cząstek, prędkość mieszania i szybkość osadzania. Pomimo wielkiej złożoności procesu współelektroosadzania, podejmowano próby jego matematycznego opisu. Pierwszą, wartą odnotowania, próbę podjął Guglielmi w 1972 roku[76], następnie Celis w 1987 [77] i Fransaer w 1992 [78].

Kluczowe właściwości powierzchni cząstek z punktu widzenia współosadzania to przewodność elektryczna i zwilżalność. Dobra przewodność powoduje, że w trakcie współelektroosadzania na powierzchni znajduje się więcej jonów i w kontakcie cząstki z elektrodą zwiększa się szansa na zatrzymanie cząstki w narastającej warstwie. Z kolei hydrofilowe cząstki współosadzają się trudniej niż te hydrofobowe. Wynika to z różnych zjawisk zachodzących pomiędzy elektrodą a cząstką w jej pobliżu. Dla cząstek hydrofilowych,

wodny elektrolit z łatwością otacza całą cząstkę. W szczególności oznacza to utworzenie cienkiej warstwy elektrolitu między cząstką a elektrodą, gdzie wciąż może osadzać się metal. W ten sposób cząstka jest niejako wypychana od powierzchni elektrody przez narastającą warstwę. W przeciwieństwie do cząstek hydrofobowych, które z tej małej przestrzeni pomiędzy cząstką a elektrodą wypychają elektrolit, tworzy się tam porowatość, a cząstka zostaje obudowana narastającą warstwą metalu [79]. Elektrolit nie musi być wodnym roztworem, zatem powyższe rozważanie można uogólnić – duży kąt zwilżania pomiędzy cząstką z elektrolitem będzie, co do zasady, ułatwiał osadzanie.

Dla niektórych cząstek ceramicznych, w tym SiC, osiągnięcie więcej niż kilku procent zawartości cząstek w warstwie jest z powyższych powodów bardzo trudne. Zazwyczaj rozwiązaniem tego problemu jest zwiększenie zawartości cząstek w elektrolicie, ale to powoduje kolejne utrudnienia. Jednym z nich jest aglomeracja cząstek. W rezultacie zwiększanie zawartości cząstek w kompozycie niekoniecznie prowadzi do proporcjonalnej poprawy właściwości mechanicznych, w tym odporności na zużycie. Ponadto, może nastąpić również nasycenie i dalszy wzrost zawartości cząstek w elektrolicie nie będzie powodował wzrostu zawartości cząstek w osadzonej warstwie [80]

Jednym z potencjalnych powodów tego zjawiska jest osłabienie połączeń osnowa-wzmocnienie oraz pojawienie się porowatości przy aglomeracjach cząstek.

W tej pracy elektroosadzanie jest wykorzystywane do wytworzenia warstwy kompozytu o osnowie niklowej i wzmocnieniu cząstkami ceramiki. Do tego celu wykorzystano zmodyfikowaną kąpiel Wattsa [81] ze związkiem SLS jako środkiem powierzchniowo czynnym.

2.1.1.2. Techniki bezprądowe (chemiczne) - powłoki metalowe

W odróżnieniu od technik galwanicznych, techniki bezprądowe nie wykorzystują zewnętrznego źródła prądu do wymuszenia reakcji chemicznej typu redoks skutkującej osadzeniem warstwy metalu. Techniki te są wykorzystywane do wytwarzania warstw metalicznych, jak i kompozytowych. Zaletą tych technik jest możliwość osadzenia metalu na pierwotnie nieprzewodzącej powierzchni poprzez wykorzystanie procesów pośrednich. Procesy te wytwarzają zarodki metaliczne na nieprzewodzącej (ściślej: niekatalitycznej) powierzchni. Jest to tzw. aktywacja (ang. Activation). Standardowo jest to wykonywane poprzez reakcję redoks z udziałem jonów Pd^{2+} oraz Sn^{2+} . W ten sposób właściwy proces osadzania może zostać zainicjalizowany na powstałych zarodkach. Oznacza to, że poza źródłem jonów (np. sól metalu) potrzebny jest jeszcze czynnik redukujący. W pracy [82] wykorzystano jako źródło jonów chlorek niklu a redukcję uzyskano dzięki podfosforynowi sodu, cytrynianowi sodu oraz chlorkowi amonu. Cząstki SiC pokryte cienką warstwą niklu zostały wykorzystane jako wzmocnienie w spiekany kompozycie o osnowie aluminiowej. We wnioskach z tej pracy zasugerowano wzrost wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie z warstwą względem czystych cząstek, jednakże nie przeprowadzono żadnego bezpośredniego pomiaru. Z kolei w pracy [83] pokryto cząstki SiC warstwą niklu oraz warstwą miedzi i użyto w spiekaniu kompozytu o osnowie z żelaza. Obie warstwy spowodowały poprawę wytrzymałości kompozytu na rozciąganie, jednakże większa poprawa została uzyskana dla miedzi. Przypisano to niższej temperaturze topnienia miedzi niż niklu, co spowodowało lepsze wypełnienie porowatości przez miedź w trakcie spiekania. W pracy [84] pokazano, że bezprądowe osadzanie niklu na cząstkach SiC prowadzi do amorficznej struktury powstałej warstwy.

Jedną z głównych motywacji wytwarzania powłok na cząstkach było polepszenie zwilżalności cząstek[85], co jest jednym z kluczowych parametrów w spiekaniu i odlewaniu kompozytów. Jednakże w kontekście niniejszej pracy dużo ważniejszym celem stosowania powłok jest zapobieganie reakcjom chemicznym w połączeniu osnowa-wzmocnienie. Przy spiekaniu i odlewaniu reakcje chemiczne zachodzą głównie z powodu wysokiej temperatury. Tworzą się nowe związki (np. Ni_3Si w kompozytach Ni-SiC) oraz zachodzą przemiany fazowe. W trakcie współelektroosadzania temperatura nie jest aż tak wysoka, ale reakcje chemiczne zachodzą na skutek oddziaływania elektrolitu na powierzchnię cząstek [33]. Zmodyfikowana chemicznie powierzchnia może znacząco wpływać na mechaniczną wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie w powstałej powłoce kompozytowej.

Celem zastosowania bezprądowego osadzania cienkiej warstwy niklu na cząstkach SiC w tej pracy jest zwiększenie odporności na zużycie kompozytu Ni-SiC poprzez zwiększenie mechanicznej wytrzymałości połączenia osnowa niklowa – wzmacnienie SiC we współelektroosadzonym kompozycie. Jednocześnie wybór niklu do pokrycia cząstek SiC powoduje, że końcowy kompozyt chemicznie utrzymuje ten sam skład.

2.1.1.3. Przygotowanie próbek

Proces przygotowania próbek do dalszej charakteryzacji i pomiarów jest bardzo ważny i może mieć znaczący wpływ na otrzymane wyniki. Jest to szczególnie istotne przy badaniach w skali mikro, gdzie pojedyncze błędy w procesie przygotowania nie mają możliwości się uśrednić. Jednym z przykładów jest nanoindentacja wypolerowanej powierzchni. Klasyczne szlifowanie i polerowanie wprowadza odkształcenia plastyczne oraz naprężenia w warstwie wierzchniej. Jeśli zmieniona w ten sposób warstwa jest grubości porównywalnej z głębokością nanoindentacji, to zmierzona twardość dotyczy tylko warstwy wierzchniej, nie będzie odpowiadać właściwościom osadzonego materiału.

2.1.1.4. Cięcie i Polerowanie

Zazwyczaj po wytworzeniu materiału istnieje potrzeba przygotowania próbek o odpowiednich wymiarach do planowanych testów. Należy mieć świadomość, że zwykle ucięcie próbki może zmienić mikrostrukturę materiału na wiele mikrometrów w głąb od płaszczyzny cięcia. Zmiany te mogą wynikać bezpośrednio z odkształcenia plastycznego, jak i ciepła wytworzonego przez tarcie. Z tego powodu cięcie próbek do precyzyjnych pomiarów przy krawędzi powinno odbywać się powoli (mniejsza generacja ciepła). Alternatywnym podejściem byłoby szlifowanie i polerowanie powierzchni do testu w kolejnych krokach z rosnącą gradacją cząstek ściernych (czyli zmniejszającym się ich rozmiarem). Orientacyjnie przyjmuje się, że przy klasycznym polerowaniu na suknie z zawiesziną cząstek ściernych warstwa umocniona wynosi do trójkrotności rozmiaru użytych cząstek. Oznacza to, że dla cząstek rozmiaru 60 nm grubość warstwy umocnionej może sięgać do 180 nm. Przy planie badania wierzchniej warstwy o grubości 1000 nm może to znacząco wpłynąć na wynik. W celu zmniejszenia grubości warstwy umocnionej można zastosować polerowanie vibracyjne – próbka po suknie z zawiesziną powoli przemieszcza się w wyniku vibracji. W ten sposób jest możliwe uzyskanie próbek o powierzchni odpowiedniej do pomiarów EBSD, co oznacza, że warstwa umocniona praktycznie nie występuje. Problemem tego podejścia w materiałach wielofazowych jest fakt różnej prędkości polerowania (zużywania materiału) faz, co skutkuje niepłaską powierzchnią.

W tej pracy cięcie wykonano obróbką elektro-erozyjną (ang. EDM – electro-discharge machining) w celu szybkiego uzyskania pożądanego kształtu (prostopadłościanów). Szacuje

się, że zmiany w warstwie wierzchniej mogły sięgać dziesiątek mikrometrów [86]. Następnie próbki mechanicznie szlifowano i polerowano, tak żeby zminimalizować warstwę umocnioną.

2.1.1.5. Polerowanie jonowe

Rozwiązaniem powyższego problemu jest zastosowanie polerowania jonowego. Metoda ta polega na wykorzystaniu wiązki jonów do wytrawienia zaplanowanej części materiału. Zaletą tego podejścia jest brak wprowadzania naprężeń mechanicznych, czas obróbki w porównaniu do wielostopniowego polerowania oraz niewiele zasobów eksploatacyjnych. Wadami jest wysoki koszt urządzenia, brak precyzyjnej kontroli trawionej geometrii oraz niekontrolowane nagrzewanie się próbki w trakcie procesu. Rozwiązaniem dwóch ostatnich problemów jest frezowanie skupioną wiązką jonów (FIB). Urządzenie to pozwala na bardzo precyzyjne trawienie jonowe oraz wykorzystuje dużo mniejsze prądy, co zdecydowanie ogranicza wzrost temperatury próbki.

W tej pracy polerowanie jonowe wykorzystano, aby wytworzyć dwie prostopadłe powierzchnie próbki z bardzo małym promieniem zaokrąglenia krawędzi. FIB zastosowano do wytworzenia mikro-belek o osi prostopadłej do krawędzi próbki.

2.1.2. Właściwości tribo-mechaniczne materiałów i metody ich pomiaru

2.1.2.1. Twardość

Twardość jest parametrem materiału określającym jego odporność na odkształcenie plastyczne spowodowane wciskaniem wgłębnika. Odporność ta z reguły jest badana w jednej z trzech podstawowych skal - makro, mikro oraz nano. Pomiary w skali makro zakładają, że wszystkie niejednorodności materiału się uśredniają ze względu na dużą objętość badanego materiału w stosunku do wielkości składników mikrostruktury. Mikroindentacja pozwala wprowadzić pomiary rozróżniające składniki mikrostruktury, w szczególności jeśli ich rozmiar jest większy niż 1 μm . Tym sposobem można ocenić osobno mikrotwardość różnych ziaren (faz lub kierunków) metalu lub faz kompozytu. Z kolei pomiar nanotwardości pozwala badać elementy mikrostruktury o nanometrycznych rozmiarach (np. nanoziarna, nanowytrącenia, cienkie warstwy).

Twardość jest mierzona przy pomocy wciskania wgłębnika w badany materiał. Wgłębniki mogą mieć różną geometrię (trójścienna piramida, czworościenna piramida, kula). Po wykonaniu odcisku obliczane jest pole rzutu powierzchni kontaktu na powierzchnię próbki. W większej skali obliczenia są wykonywane na podstawie np. zmierzonej bezpośrednio przekątnej odcisku (w przypadku kwadratowego odcisku) czy średnicy (w przypadku okręgu). Dla bardzo małych odcisków (niewyraźnych lub niewidocznych w mikroskopach optycznych) Oliver i Pharr zaproponowali metodę wyznaczania twardości na podstawie analizy krzywej odciążania i wyznaczania rzeczywistej głębokości odcisku[87].

Twardość jest wyznaczane ze wzoru:

$$H = \frac{F}{A}, \quad \text{Wzór nr (1)}$$

gdzie H to twardość, F maksymalna siła indentacji, A pole rzutu powierzchni kontaktu na powierzchnię próbki (w skrócie: pole kontaktu).

W skali makro twardość kompozytu o osnowie z miękkiego metalu i wzmocnieniu twardymi cząstkami ceramiki rośnie wraz ze wzrostem zawartości cząstek [88]. W skali mikro twardość

zarówno osnowy, jak i wzmocnienia może zależeć od procesu wytwarzania [89]. Z kolei w skali nano z jednej strony można badać np. wpływ granicy ziaren na twardość [90], z drugiej osobne problemy naukowe stanowią efekty skali w indentacji, w tym efekt Halla-Petcha [91]. Twardość jest podstawowym parametrem mechanicznym wyznaczanym dla warstwy wierzchniej materiałów. W tej pracy wyznaczenie twardości osnowy jest ważne, ponieważ znaczne różnice w twardości osnowy dla porównywanych kompozytów pod kątem odporności na zużycie mogą być ważnym czynnikiem analizy wyników trybologicznych. Inaczej mówiąc, zużycie zależy od twardości [92], co znajduje odzwierciedlenie już w klasycznych modelach zużycia (np. prawo Archarda) [93], gdzie zużycie jest odwrotnie proporcjonalnego do twardości.

2.1.2.2. Moduł Younga

Moduł Younga jest współczynnikiem sprężystości podłużnej - informuje on o tym jakie odkształcenie w zakresie sprężystym w kierunku występowania naprężenia rozciągającego/ściskającego jest spowodowane przez to naprężenie. Nie istnieje prosta zależność między twardością i modułem Younga, jednakże ten parametr również może być badany w analogicznych skalach jak twardość. Co ważne, metoda Olivera-Pharra umożliwia wyznaczenie tego modułu z krzywej odciażania uzyskanej w teście indentacji.

W tej pracy moduł Younga jest ważnym parametrem materiałowym, ponieważ może wpływać zarówno na zużycie [94], jak i odpowiedź mikrobelek na zginanie [95].

2.1.2.3. Wytrzymałość na rozciąganie

Wytrzymałość na rozciąganie jest jedną z najważniejszych, z punktu widzenia zastosowań mechanicznych, właściwością materiału. Można ją wyznaczyć przy pomocy np. (quasi-) statycznej próby jednoosiowego rozciągania. Odpowiada inżynierskim naprężeniom dla największej siły uzyskanej w trakcie próby. Tradycyjnie, test jest wykonywany w makroskali. Ze względu na znaczny postęp techniczny możliwe jest przeprowadzenie testów dla pozostałych dwóch skal. W przypadku mikroskali można mieć do czynienia z rozciąganiem drutu metalowego z mikrocząstką ceramiczną, z kolei w nanoskali można rozrywać pojedyncze ziarna. W tej pracy badane jest połączenie osnowa-wzmocnienie w geometrii mikro-belki. Zginanie takiej belki będzie generowało naprężenia rozciągające i ściskające w połączeniu, jednakże będą występowały także inne naprężenia, w szczególności zależne od geometrii połączenia - także będzie to złożony stan naprężeń. Analiza naprężeń będzie wykonywana przy pomocy metod numerycznych.

2.1.2.4. Odporność na zużycie

Odporność na zużycie ilościowo określa jak szybko materiał w parze trącej ubywa w danych warunkach. Dla dużej części zastosowań najważniejszym aspektem zużycia jest zmiana wymiarów geometrycznych układu - pojawienie się rowka zużycia zmienia wzajemne odległości części mechanicznych, co może skutkować istotną zmianą parametrów pracy. Jako przykład można podać pracę tłoka w cylindrze silnika spalinowego - tolerancje wymiarów średnicy zewnętrznej tłoka i średnicy wewnętrznej cylindra są ściśle określone dla uzyskania optymalnych parametrów spalania. Nadmierne zużycie (ubycie objętości) jednej z tych części doprowadzi do zwiększenia luzu i spadku parametrów silnika. Z tego powodu ważne jest, aby zastosować w takiej parze trącej materiały, których zmiana wymiarów spowodowana zużyciem, będzie bardzo mała nawet po wielu cyklach pracy tłoka.

W tej pracy odporność na zużycie jest parametrem makroskopowym służącym jako punkt odniesienia dla mechanicznych parametrów mikroskopowych - inaczej mówiąc, modyfikowane są połączenia osnowa-wzmocnienie i analizowany jest wpływ wytrzymałości tego połączenia na makro-zużycie.

2.1.3. Charakteryzacja materiałów i jej metody

2.1.3.1. Mikrostruktura

Podstawowe informacje o mikrostrukturze kompozytu o osnowie metalicznej i wzmocnieniu cząstkami ceramicznymi to: metal/stop osnowy, rozkład wielkości rozmiaru ziaren, kształt i tekstura; materiał, kształt i średni rozmiar wzmocnienia, zawartość i dystrybucja przestrzenna wzmocnienia, porowatość i zanieczyszczenia. Materiały osnowy i wzmocnienia najczęściej są definiowane przed procesem wytwarzania, ale zawartość domieszek i zanieczyszczeń nie jest oczywista - z tego powodu przeprowadza się analizę składu chemicznego (Por. Pkt. 2.3.2.). Wielkość ziaren powyżej pojedynczych mikrometrów można wyznaczyć za pomocą mikroskopu optycznego i analizy obrazu (również kształt). Dla ujawnienia granic ziaren w zakresie światła widzialnego najczęściej stosuje się trawienie lub elektrotrawienie. O rozkładzie cząstek wzmocnienia również można wnioskować ze zdjęć, jednak należy pamiętać, że w ogólnym przypadku rozkład może ulegać zmianie wzdłuż grubości próbki. W celu zmniejszenia tego ryzyka wykonuje się przekrój poprzeczny. Dla mniejszych rozmiarów ziaren i cząstek stosuje się obserwację SEM. Podstawowym sposobem pomiaru porowatości jest metoda Archimedesowa oparta na gęstości i wyporności mierzonego ciała. Natomiast w celu miejscowego scharakteryzowania chropowatości najczęściej stosuje się profilometrię stykową.

W tej pracy mikrostruktura jest charakteryzowana poprzez skład chemiczny, parametry cząstek wzmocnienia i wielkość ziaren osnowy i ich teksturę. Różnice w tych parametrach pomiędzy próbkami mogą wynikać z różnic w procesie wytwarzania oraz skutkować zmianą parametrów mechanicznych.

2.1.3.2. Skład chemiczny

Skład chemiczny informuje o związkach chemicznych obecnych w próbkach. Jest wnioskowany na podstawie pomiaru składu pierwiastkowego. Zawartość pierwiastków może być wyrażona w procentowym udziale atomowym lub masowym. Ze względu na możliwe duże różnice w masach atomowych pierwiastków obecnych w próbce te dwie zawartości mogą być liczbowo bardzo różne.

W tej pracy skład chemiczny jest wyznaczany dla potwierdzenia obecności niklu na cząstkach węgla krzemu oraz wyznaczenia zawartości cząstek w powłoce. Do wyznaczenia składu pierwiastkowego można wykorzystać metodę EDS lub WDS. EDS jest mniej dokładny (niższa rozdzielczość) i posiada niższy próg detekcji niż metoda WDS, jednakże zapewnia krótszy czas pomiaru, co jest szczególnie istotne dla pomiarów powierzchniowych [96]. W przeprowadzonym badaniu dokładna analiza ilościowa nie jest wymagana, więc zdecydowano wykorzystać metodę EDS. Dodatkowo, w przypadku proszków SiC pokrytych cienką warstwą niklu skład chemiczny określono za pomocą XRD, które umożliwia uśrednienie pomiaru dla objętości proszku nawet dla bardzo cienkich warstw.

2.1.3.3. Struktura krystalograficzna

Struktura krystalograficzna informuje o tym, w jaki sposób ułożone są atomy. Przy braku zorganizowanego ułożenia atomów (dokładnie: przy uporządkowaniu krótkiego zasięgu)

materiał jest amorficzny. Przy jednakowym, powtarzającym się ułożeniu atomów, materiał jest monokryształem. Występowanie w próbce wielu graniczących ze sobą monokryształów nazywa się materiałem polikrystalicznym, w szczególności gdy domeny te są nanometrycznych rozmiarów - materiałem nanokrystalicznym.

Znaczenie struktury krystalograficznej w tej pracy wynika z potencjalnie istotnego wpływu ułożenia ziaren na odpowiedź materiału na zadane obciążenie. Jest to zagadnienie często omijane w pracach z zakresu kompozytów o osnowie metalicznej, gdzie obecność wzmocnienia wpływa na strukturę osnowy, zmienia jej właściwości a uzyskane wyniki są wypadkową obecności wzmocnienia i zmiany parametrów materiału osnowy. W przypadku współelektroosadzanych kompozytów obecność cząstek zmniejsza ziarna osnowy. Powoduje to, że uzyskane wzrosty twardości kompozytu względem czystego materiału osnowy nie są tylko spowodowane obecnością twardego wzmocnienia, ale również po części umocnieniem osnowy np. związanym z efektem Halla-Petcha. Dodatkowo, znaczenie może mieć nie tylko wielkość ziaren, ale również ich ułożenie i kształt (np. struktura kolumnowa może mieć inne właściwości mechaniczne niż laminarna) oraz tekstura.

W tej pracy struktura krystalograficzna jest potrzebna do porównania osnowy próbek z różnymi cząstkami.

2.1.3.4. Chropowatość

Chropowatość to zbiorcze określenie parametrów charakteryzujących profil geometryczny powierzchni oraz samą geometrię powierzchni. Do najczęściej używanych zalicza się parametry R_a (średnie odchylenie od linii odniesienia dla danego profilu) oraz S_a (obliczane analogicznie, jednakże dla danej powierzchni).

W tej pracy chropowatość jest ważna w dwóch kontekstach. Po pierwsze, w trakcie elektroosadzania powstająca powłoka do pewnego stopnia powiela powierzchnię elektrody, na której się osadza. Różnice w chropowatości podłoża i końcowej powierzchni powłoki wynikają z faktu lokalnego gromadzenia się ładunku elektrycznego na wierzchołkach chropowatości podłoża, co zwiększa lokalną gęstość prądu elektrycznego i skutkuje szybszym narastaniem warstwy na wierzchołkach niż w przypadku dolin chropowatości. Na chropowatość powłoki kompozytowej znacznie wpływa również występowanie połowicznie złapanych cząstek wzmocnienia. W celu uzyskania wiarygodnej informacji o zawartości wzmocnienia, powłoka jest poddawana polerowaniu. W ten sposób słabo związane cząstki odpadają (należy zwrócić uwagę, że te bardzo słabo związane odpadają na etapie obfitego płukania próbki po procesie wytwarzania), a w pełni związane cząstki zostają odkryte. Po drugie, polerowanie do niskich wartości chropowatości umożliwia również wykonanie pomiaru dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych m. in. w celu wizualizacji struktury krystalograficznej oraz skuteczniejsze wykonanie mikro-belek.

W tej pracy chropowatość jest pochodną procesu polerowania mechanicznego i uzyskanie jej niskiej wartości umożliwia przygotowanie powierzchni próbek do testów zużycia i wyznaczenia zawartości cząstek w warstwie. Z kolei polerowanie jonowe umożliwia przygotowanie próbek do pomiarów EBSD w trybie transmisyjnym oraz wykonanie mikro-belek.

2.1.3.5. Inne

Adhezja - siła jaką należy przyłożyć (na jednostkę powierzchni), aby rozłączyć dwa różne ciała będące w kontakcie.

W tej pracy adhezja warstwy kompozytowej do podłoża nie jest analizowana, jako że spełnia minimalne wymaganie funkcjonalne - nie ulega rozłączeniu od podłoża w trakcie procesów przygotowania próbek oraz ich testowania. Z drugiej strony, w tej pracy analizowana jest adhezja cząstek wzmocnienia do osnowy kompozytu, jednakże z punktu widzenia eksperymentu zginania mikro-belek wielkością, która jest wyznaczana eksperymentalnie jest zależność siła-przemieszczenie końca belki. Ta zależność, przy pomocy metod numerycznych, jest używana do wyznaczenia pola naprężeń w połączeniu wzmocnienie-osnowa. Następnie wnioskuje się o wytrzymałości tego połączenia. Tę wytrzymałość można rozumieć jako adhezję materiału wzmocnienia do materiału osnowy.

Kohezja - siła jaką należy przyłożyć, aby rozdzielić jedno ciało na dwie części (na jednostkę nowopowstałej powierzchni).

W tej pracy zjawisko kohezji może mieć miejsce w trakcie pęknięcia mikro-belki. Nie jest oczywiste, czy propagacja pęknięcia nastąpi wzdłuż połączenia w taki sposób, że jeden koniec belki będzie wyłącznie materiałem osnowy, a drugi koniec wyłącznie materiałem wzmocnienia. Może dojść do sytuacji, w której adhezja wzmocnienie-osnowa jest tak duża, że dochodzi do dekohezji osnowy (lub wzmocnienia).

Wymiary geometryczne próbki i jej testowanych objętości - określa charakterystyczne wymiary próbki i jej składników, przede wszystkim te istotne z punktu widzenia planowanych pomiarów. W tej pracy do najważniejszych należą: grubość warstwy, wielkość cząstek wzmocnienia w kompozycie, wymiary mikro-belek i wymiary rowków zużyciowych

2.1.4. Metody numeryczne

Obok metod eksperymentalnych i analitycznych, metody numeryczne stanowią podstawę badań w inżynierii materiałowej i mechanicznej. Metody te pozwalają na rozwiązywanie szeregu problemów związanych z powiązaniem właściwości materiałów i ich strukturą. Struktura ta może być opisywana w wielu różnych skalach, od skali atomowej (analiza pojedynczych atomów, np. metody *ab initio* [97], dynamika molekularna [98]), przez mikroskalę (analiza mikrostruktury, np. metody typu Monte Carlo [99], metoda elementów skończonych[100], metoda elementów dyskretnych [101]), aż do makroskali (analiza konstrukcji i materiałów litych, głównie metoda elementów skończonych[102]). Dane wejściowe do modeli mogą mieć swoje źródło zarówno teoretyczne (np. potencjały międzyatomowe wykorzystywane w dynamice molekularnej), jak i doświadczalne (np. wytrzymałość na rozciąganie wykorzystywana w MES). Co więcej, stosuje się również modelowanie wieloskalowe[103], które w założeniu wykorzystuje wyniki modelowania z mniejszej skali jako dane wejściowe do modelu w wyższej skali. [104]

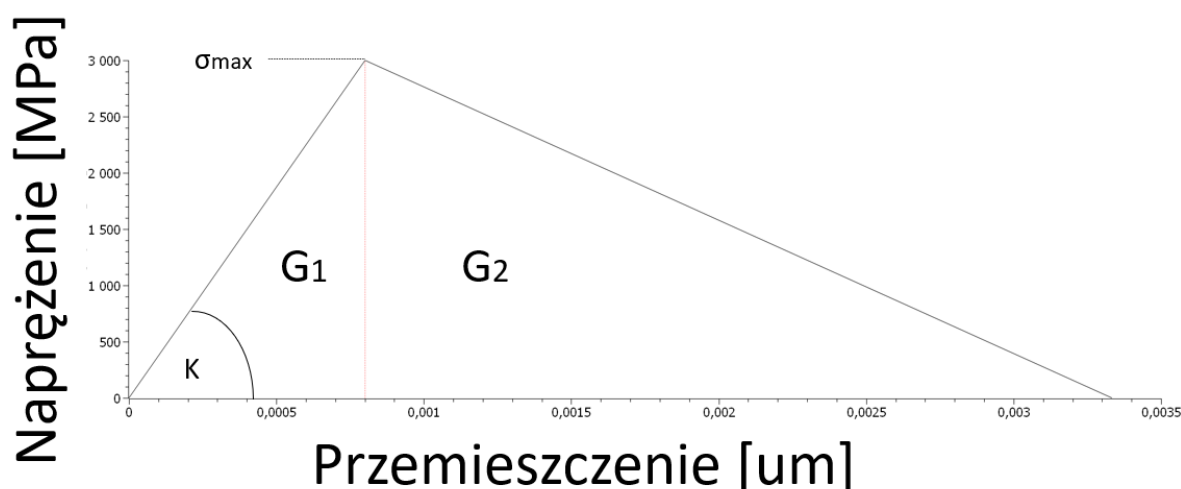
W tej pracy zastosowano metodę elementów skończonych z elementami kohezyjnymi w mikroskali. W celu analizy zerwania połączenia osnowa-wzmocnienie wyznaczono parametry, trudne lub niemożliwe do wyznaczenia doświadczalnie w czasie zginania mikro-belek. Podstawowym celem przeprowadzenia symulacji numerycznych jest wyznaczenie maksymalnego naprężenia w parze elementów kohezyjnych, które powodują zerwanie połączenia w trakcie zginania-mikro belek na podstawie rzeczywistej geometrii tego połączenia oraz eksperymentalnych krzywych siła-przemieszczenie końca belki. Inaczej mówiąc, łącząc możliwości eksperymentalne (siła, przemieszczenia, rzeczywista geometria) oraz numeryczne (wyznaczanie pola naprężeń i odkształceń) porównano wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie w zależności od procesu wytwarzania.

2.1.4.1. Metoda elementów skończonych

Metoda elementów skończonych (Metoda Elementów Skończonych - MES, ang. Finite Element Method - FEM) jest jedną z najczęściej używanych metod obliczeń inżynierskich i naukowych. W tym przypadku rozwiązanie numeryczne zastępuje rozwiązanie analityczne - dla MES są to rozwiązania układów równań różniczkowych. MES zakłada podział ciągłego modelu na wiele elementów. Elementy te powinny mieć stosunkowo małe wymiary i proste kształty, które umożliwią otrzymanie rozwiązania w postaci stosunkowo prostej funkcji. Elementy te są definiowane przez węzły. Tworzenie węzłów i elementów (podziału ciągłego modelu) nazywa się dyskretyzacją. Zazwyczaj połączenie elementów odbywa się poprzez wspólne węzły, ale możliwe jest zdefiniowanie połączenia na wspólnych krawędziach czy powierzchniach. Warunki brzegowe to zadane wartości wielkości fizycznych (np. przemieszczenie, temperatura) w węzłach (lub krawędziach czy powierzchniach). Następnie, numeryczne rozwiązania są wyznaczane dla węzłów, a za pomocą funkcji interpolacyjnych oblicza się wyniki dla pozostałych punktów elementu. [105]

2.1.4.2. Model strefy kohezyjnej

Jednym z ograniczeń metody elementów skończonych jest konieczność zapewnienia ciągłości i zgodności przemieszczeń. Oznacza to, że niemożliwym jest uzyskanie zmiany kształtu za pomocą pojawienia się pęknięcia. W celu uniknięcia tego ograniczenia stworzono szereg metod, które umożliwiają numeryczne zamodelowanie pęknięcia. Jedną z nich jest model strefy kohezyjnej. Idea tego modelu polega na obserwacji, że pęknięcie to nieodwracalna deformacja (strefa kohezyjna), która lokalnie osłabia materiał. Osłabienie następuje po przekroczeniu pewnego progu, wtedy też rozpoczyna się proces pęknięcia. W praktyce oznacza to, że właściwości mechaniczne połączenia pary elementów skończonych są opisane funkcją we współrzędnych naprężenie-przemieszczenie. Ta funkcja definiuje jaką jest początkowa sztywność tego połączenia K , warunek rozpoczęcia osłabienia $\sigma_{\max}$ oraz przebieg tego osłabienia. Po osiągnięciu maksymalnego przemieszczenia para elementów uległa dekohezji i w rezultacie elementy nie są dalej połączone. Przykładowy przebieg tej funkcji przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Charakterystyka naprężenia-przemieszczenia pary elementów kohezyjnych.

Definiowanie tej charakterystyki może nastąpić poprzez podanie nachylenia K , naprężenia maksymalnego $\sigma_{\max}$ oraz pola $G=G_1+G_2$. Nachylenie K opisuje jak szybko rośnie naprężenie przy zadawaniu obciążenia (a w zasadzie wzroście odległości między parą elementów

kohezyjnych). Po osiągnięciu wartości $\sigma_{\max}$ następuje osłabienie. W tym przypadku osłabienie jest funkcją liniową, ale można zastosować inne rodzaje funkcji. Pole G odpowiada współczynnikowi uwalniania energii. Dodatkowo, należy pamiętać, że w ten sposób definiuje się pękanie w trzech głównych typach. Warunki pękania mogą być rozpatrywane niezależnie lub w sposób mieszany.[106]

2.1.4.3. Motywacja

Motywacją do wykorzystania metod numerycznych w tej rozprawie jest zrozumienie wpływu warstwy ochronnej na cząstkach wzmocnienia na wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie. Wytrzymałość takiego połączenia może zostać zbadana za pomocą technik eksperymentalnych tylko w ograniczonym zakresie. Wynika to ze złożoności mikrostruktury tego typu połączeń i braku możliwości oddzielenia efektów geometrycznych od materiałowych, w szczególności dotyczy to eksperymentów mikroskalowych. Zastosowanie metod numerycznych umożliwi wzięcie pod uwagę geometrii mikrostruktury (geometrii połączenia osnowa-wzmocnienie). W ten sposób uzyska się dostęp do wielkości fizycznych (np. pole naprężeń) materiału niedostępnych za pomocą metod eksperymentalnych. Co więcej, geometria mikrostruktury będzie zrekonstruowana na podstawie eksperymentalnego pomiaru przelomu belki. Odzwierciedlenie rzeczywistej mikrostruktury umożliwi ocenę, które połączenie jest silniejsze.

W związku z faktem, że wszystkie eksperymentalne mikrobeleki cechują się inną geometrią połączenia, dodatkową motywację stanowi chęć zrozumienia wpływu kształtu i innych parametrów połączenia na właściwości mechaniczne mikrobelek.

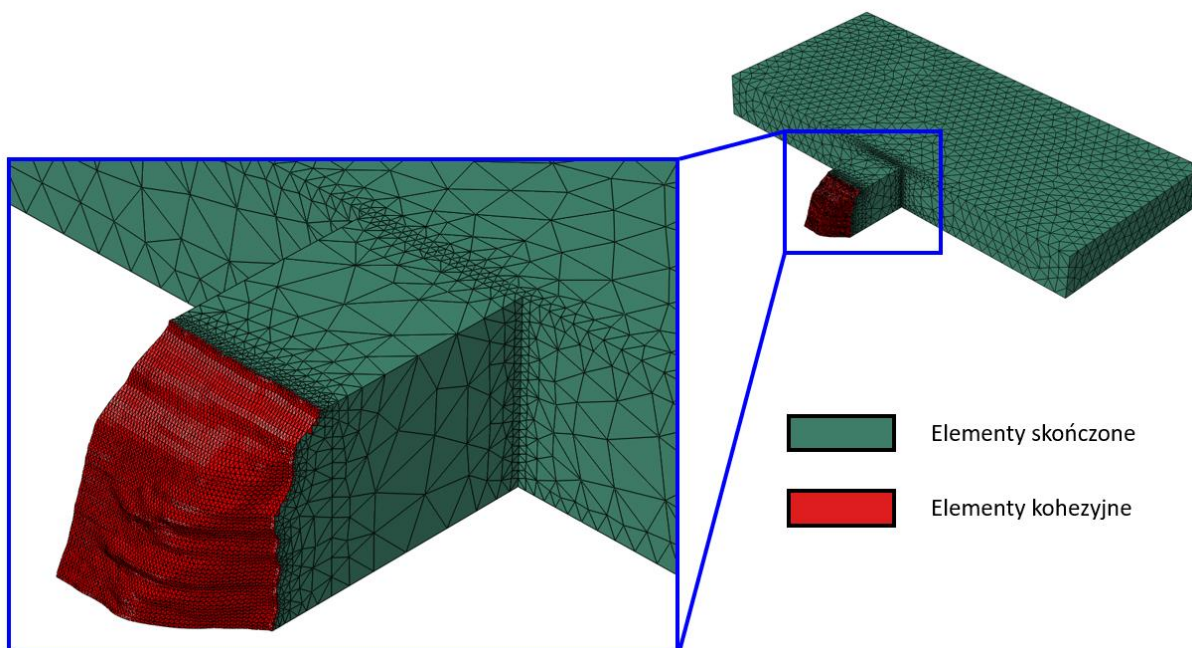
2.1.4.4. Cel

Głównym celem zastosowanie metod numerycznych w tej rozprawie jest porównanie wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie w mikro-belkach kompozytowych. Pierwszą serię próbek wytworzono dla kompozytu przygotowanego konwencjonalną metodą współelektroosadzania. Z kolei druga seria próbek ma dodatkowo przygotowaną warstwę ochronną na powierzchni cząstek wzmocnienia. Przygotowanie modelu umożliwi spełnienie celu poprzez wyznaczenie maksymalnego naprężenia $\sigma_{\max}$ w parze elementów kohezyjnych, które powoduje zerwanie połączenia w trakcie zginania-mikro belek na podstawie rzeczywistej geometrii tego połączenia oraz eksperymentalnych krzywych siła-przemieszczenie końca belki. Inaczej mówiąc, celem badania jest jak najwierniejsze odtworzenie warunków eksperymentu zginania mikro-belek. Łącząc możliwości eksperymentalne (siła, przemieszczenia, rzeczywista geometria) oraz numeryczne (wyznaczanie pola naprężeń i odkształceń) porównano wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie w zależności od procesu wytwarzania.

Dodatkowym celem jest zbadanie wpływu mikrostruktury na odpowiedź mechaniczną zginanej mikrobeleki przy zadanych, arbitralnych parametrach połączenia.

2.1.4.5. Zakres badań

W zakres badań numerycznych wchodzi przygotowanie modeli mikro-belek na podstawie pomiarów doświadczalnych dla każdej belki osobno. Do stworzenia modeli belek zastosowano elementy skończone, a do stworzenia połączenia osnowa-wzmocnienie użyto elementów kohezyjnych. Przykładowe zobrazowanie położenia elementów skończonych i kohezyjnych dla części SiC belki przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Część SiC belki wraz ze wskazaniem pozycji elementów skończonych i kohezyjnych.

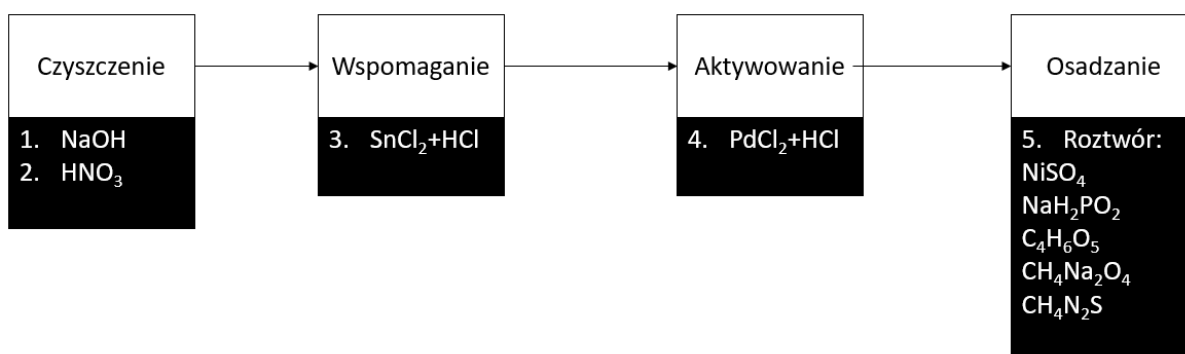
Następnie w zakresie badań jest przeprowadzenie symulacji, które odpowiadają warunkom eksperymentów i wyznaczenie maksymalnych dopuszczalnych naprężeń $\sigma_{\max}$. Dodatkowo, przeprowadzono symulacje zginania belek jednomateriałowych oraz kompozytowych o arbitralnie wybranych cechach połączenia (kształt, położenie).

2.2. Metody badań - wytwarzanie - skala makro

Wytworzono cztery serie próbek warstw kompozytowych o osnowie z niklu i wzmocnieniu z cząstek węgla krzemowego. Serie zawierają cząstki o średnim rozmiarze cząstek 20 μm lub 1 μm . Jedna seria z dużymi cząstkami i jedna seria z małymi cząstkami wzmocnienia zostały użyte bez modyfikacji po zakupie. Pozostałe serie to cząstki poddane przed procesem wytwarzania kompozytu dodatkowemu procesowi technologicznemu. Zastosowano proces bezprądowego chemicznego osadzania w celu pokrycia cząstek SiC cienką warstwą ochronną z niklu.

2.2.1. Chemiczne osadzanie warstwy Ni na cząstkach SiC

Przebieg chemicznego osadzania Ni – pięcioetapowego procesu - jest przedstawiony na Rys. 5.



Rys. 5. Schemat ciągu procesów chemicznego osadzania Ni.

Czyszczenie odbyło się w dwóch krokach. W pierwszym, 5 g proszku SiC zostało zdyspergowanych w 50 ml NaOH przez 20 minut w myjce ultradźwiękowej. Następnie zasadę usunięto pipetą, dodano wody i po wymieszaniu usunięto wodę, następnie ponownie dodano wodę i z użyciem wirówki odseparowano cząstki od płynu. Taka procedura płukania była powtarzana po każdym z 5 kroków. W drugim kroku dodano 50 ml HNO₃ i przez 20 minut mieszano w myjce ultradźwiękowej. Czyszczenie ma na celu usunięcie zanieczyszczeń z powierzchni cząstek w celu zapewnienia równomiernego osadzenia metalu. Po przeprowadzeniu procedury płukania dodano do cząstek 50 ml roztworu złożonego z 80 g/L SnCl₂ x H₂O oraz 80 g/L HCl i mieszano w myjce ultradźwiękowej przez 20 minut. Wspomaganie ma na celu uzyskanie małych zarodków Sn na powierzchni SiC. Po ponownym płukaniu, w czwartym kroku dodano 50 ml roztworu przygotowanego z 0,5 g/L PdCl₂ x H₂O oraz 30 m/L HCl i mieszano przez 20 minut w myjce ultradźwiękowej. Aktywowanie powiększa zarodki Sn o dodatkowe atomy Pd, gdzie w trakcie osadzania zacznie się wytrącać nikiel. Następnie cząstki wypłukano. Wszystkie powyższe czynności były wykonywane z użyciem składników w temperaturze pokojowej. Ostatnim krokiem było osadzanie cienkiej warstwy niklu, do cząstek dodano 30 ml roztworu podgrzanego do temperatury 95 °C przygotowanego z poniższych składników: NiSO₄ x 6H₂O 30 g/L; NaH₂PO₂ x H₂O 30 g/L; DL-C₄H₆O₅ 20 g/L; CH₄Na₂O₄ 20 g/L; CH₄N₂S <0,1 g.

2.2.2. Współelektroosadzona warstwa kompozytowa Ni-SiC

Następnym etapem było współelektroosadzanie na podłożu z wypolerowanej miedzi. Płaskownik z miedzi o wymiarach 50 mm x 30 mm x 10 mm został wyszlifowany na papierze ściernym o gradacji od 320 do 1200 przy użyciu Presi Mecatech 334 z prędkością obrotową 300 obrotów na minutę, następnie użyto sukna polerskiego ze smarem i zawiesiną z cząstkami diamentowymi o kolejnych rozmiarach 9, 3 i 1 µm i prędkością 200 obrotów na minutę. Każdy krok był zakończony obfitym płukaniem wodą dejonizowaną oraz alkoholem izopropylowym. Uzyskano chropowatość powierzchni 50 mm x 30 mm Ra = 10±5 nm zmierzoną przy użyciu profilometru stykowego T8000 Nanoscan. Tak przygotowane płaskowniki służyły jako katody, natomiast anodą był pręt niklowy o długości 80 mm i średnicy 10 mm. Odległość między elektrodami zamocowanymi pionowo wynosiła około 60 mm. Proces wytwarzania warstwy kompozytowej odbywał się przy zachowaniu parametrów dla wszystkich serii. Skład elektrolitu do osadzania niklu przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Zawartość odczynników chemicznych do elektroosadzania na 1 litr wody dejonizowanej

Składnik	NiSO ₄	NiCl ₂	H ₃ BO ₃	SLS	KCl	Sacharyna
g/L	300	45	45	0,075	6	2

Parametry osadzania to pH=4 otrzymane poprzez dodanie kilku kropel NaOH, osadzanie przeprowadzono z magnetycznym mieszaniem z prędkością 250 obrotów na minutę przy temperaturze 60 oC i czasie 120 minut przy gęstości prądu 1,8 A/dm². Czas osadzania dobrano tak, aby grubość warstwy wynosiła około 30 µm.

2.2.3. Polerowanie warstw kompozytowych

Współelektroosadzanie zostało przeprowadzone na katodzie będącej wypolerowanym kawałkiem miedzi. Hipotetyczna warstwa samego niklu miałaby chropowatość nieznacznie

większą od podłoża, jednakże z powodu obecności cząstek ta chropowatość jest zdecydowanie większa - wynika to zarówno z zaburzenia przez cząstki procesu "powlekania" niskiej chropowatości podłoża, jak i również wystawiania samych cząstek z powierzchni warstwy niklu. Zatem w celu skutecznego wytworzenia mikro-belek o stałym przekroju poprzecznym na górnej powierzchni warstwy kompozytowej, jak i na przekroju przeprowadzono kolejne kroki polerowania wg Tabela 2 na urządzeniu Presi Mecatech 334 (kroki 1-3) oraz wibropolerce (krok 4).

Tabela 2. Proces przygotowania powierzchni próbek

Nr procesu	Materiał polerski	Istotne parametry
1	Papier ścierny o gradacjach od 320 do 1200	Prędkość obrotowa = 300 obr/min
2	Sukno polerskie z diamentową zawiesiną 9 μm	Prędkość obrotowa = 200 obr/min dodatkowo lubrykant
3	Papier ścierny o gradacjach od 3000 do 5000	Prędkość obrotowa = 300 obr/min
4	Sukno polerskie z zawiesiną Al_2O_3 60 nm	Wibropolerka

Procesy wykorzystujące papier ścierny są przeprowadzone na zmianę z zawiesinami w celu zminimalizowania różnic wysokości między twardymi cząstkami wzmocnienia oraz względnie miękkiej osnowy. Brak dłuższego polerowania w zawieszynie pozwala również uniknąć efektu aglomeracji cząstek zawieszyny w pobliżu cząstek wzmocnienia. W innym przypadku generowałoby to względnie szybsze polerowanie (w sensie usuwania objętości próbki) w tych miejscach, co skutkowałoby niestającym przekrojem poprzecznym mikro-belki. W wyniku uzyskano chropowatość powierzchni osnowy niklowej na poziomie $Sa=3\pm1$ nm z cząstkami wzmocnienia wystającymi w różnym stopniu ponad tę powierzchnię - zmierzono kilka losowo wybranych cząstek i wystawały maksymalnie około $R_{pi}=1,5$ μm dla próbki z dużymi cząstkami, ale zazwyczaj około $R_p=100$ nm.

2.3. Metody badań - charakteryzacja - skala makro

Do charakteryzacji wytworzonych próbek zastosowano skanujący mikroskop elektronowy (Crossbeam 350, Zeiss, Niemcy) w celu zobrazowania powierzchni oraz określenia procentowej zawartości cząstek w warstwie. Wykonano obrazowanie z pomocą spektroskopii z dyspersją energii (EDS) w celu określenia składu chemicznego. Dodatkowo, obrazowanie umożliwia uzyskanie informacji o występowaniu mikroporowatości w połączeniu osnowa-wzmocnienie. Próbki zostały poddane dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) w celu poznania struktury krystalograficznej oraz wykorzystano również dyfrakcję elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) do jej zobrazowania w okolicy cząstek SiC.

2.3.1.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Mikroskopem elektronowym wykonano zdjęcia wypolerowanej powierzchni warstwy oraz przekroju poprzecznego w celu wzrokowej oceny jednorodności rozłożenia cząstek (na powierzchni i wzdłuż grubości), zmierzenia grubości warstwy oraz wstępnej charakteryzacji połączenia wzmocnienie-osnowa przy napięciu przyspieszającym 3 kV oraz aperturze 30 μm .

Następnie wykonano obrazowanie z pomocą spektroskopii z dyspersją energii (EDS) w celu pomiaru zawartości cząstek w warstwie przy 20 kV oraz większej aperturze 60 μm . Przyjęto, że miarą zawartości cząstek SiC jest odczytana z oprogramowania zawartość Si. Celem takiego podejścia jest możliwość porównania zawartości SiC między badanymi próbkami, a uzyskane wyniki liczbowe mogą się różnić, gdyby zastosować inną metodę (np. pomiar masowy poprzez zważenie kompozytu, a następnie wytrawienie niklu i zważenie uwolnionych cząstek SiC). Pomiary zawartości SiC wykonano w dwóch trybach. Po pierwsze, pomiary wzdłuż szerokości osadzonej próbki, tak aby uzyskać informację o rozkładzie cząstek. Po drugie, w związku ze zmienną zawartością, wykonano pomiary dla każdego rowka powstałego po zużyciu. Wykonano również typowe obrazowanie SEM rowków zużyciowych. Spektroskopia EDS została również wykorzystana do określenia obecności niklu na cząstkach węgliku krzemu dla potwierdzenia uzyskania warstwy ochronnej wytworzonej metodą chemicznego osadzania. Wykonano zarówno zbiorcze spektrogramy, jak i mapowanie. Podjęto również próbę wykonania map rozkładu orientacji krystalograficznych na powierzchni kompozytu metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD). Z powodu bardzo małych ziaren (20 nm i mniej) nie udało się uzyskać satysfakcjonującej jakości sygnału. Analizę krystalograficzną wykonano przy pomocy wyników dyfrakcji rentgenowskiej oraz EBSD wykonanego w trybie transmisyjnym dla próbki w postaci cienkiej warstwy.

2.3.2. Dyfrakcja rentgenowska

Eksperymenty dyfrakcji rentgenowskiej zostały wykonane przez dr inż. Elżbietę Gadalińską w jednostce: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Lotnictwa przy mojej obecności. Analiza wyników została wykonana przeze mnie z pomocą dr Gadalińskiej.

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej zostały wykonane wykorzystując geometrię Bragga-Brentana zrealizowany został z zastosowaniem promieniowania K_{α_1} lampy o anodzie miedziowej. Długość fali użytego w pomiarze promieniowania wynosi $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1.540598 \text{ \AA}$. Plamka pomiarowa miała wymiary $1 \times 2 \text{ mm}$. Zastosowano następujące parametry pomiarowe:

detektor	PIXcel
rozmiar plamki pomiarowej	1 mm $\times$ 2 mm
2 θ początkowy [°]	5,05252113
2 θ końcowy [°]	152,21672937
2 θ krok [°]	0,1050422
czas pomiaru dla jednego kroku [s]	4788,135

Pomiar tekstury faz niklu zrealizowany został z wykorzystaniem refleksów 111 oraz 200.

Wykonano również pomiary składu fazowego dla proszków SiC pokrytych chemicznie niklem. Wykorzystano tę samą lampę, jednak zmieniono parametry pomiaru na następujące:

detektor	PIXcel
rozmiar plamki pomiarowej	10 mm $\times$ 10 mm
2 θ początkowy [°]	20
2 θ końcowy [°]	152,1694
2 θ krok [°]	0,0131303

czas pomiaru dla jednego kroku [s]	900,15
---------------------------------------	--------

2.3.3. Indentacja

Wykonano indentację osnowy dla każdej próbki, aby wziąć pod uwagę ewentualną zmianę twardości i modułu Younga. Wykonano nano-indentację przy użyciu wgłębnika Berkovicha. Kalibracja wgłębnika została wykonana na szkłe kwarcowym. Wybór tego materiału wynika z jego parametrów mechanicznych, które w szerokim zakresie są niezależne od prędkości odkształcania oraz siły. Kalibracja ma na celu zniwelowanie odchylenia rzeczywistego kształtu wgłębnika od idealnego. Indentacja została wykonana na materiale osnowy, jako tym składniku kompozytu, którego właściwości mogły ulec zmianie dla różnych próbek.

Indentację wykonano przy pomocy urządzenia firmy Alemnis. Ze względu na występowanie efektów skali [107], indentację wykonano tak, aby głębokość strefy odkształcenia plastycznego była porównywalna z wysokością mikro-belek. Maksymalną siłę indentacji eksperymentalnie dobrano tak, aby głębokość maksymalna odcisku wynosiła około 100 nm (10% wysokości belki).

Maksymalna siła indentacji wynosiła 3 mN, prędkość zadawania siły oraz odciążania to 0,1 mN/s przy kontroli siły. Po uzyskaniu maksymalnej siły następowało 5 s wstrzymania w celu wyeliminowania znaczącego wpływu pełzania. Twardość i moduł Younga został wyznaczony metodą Olivera-Pharra [87]. Wpływ dryftu temperaturowego wraz z podatnością układu został odjęty przy pomocy oprogramowania dedykowanego dla nanoindentera. Wyznaczenie stycznej potrzebnej do obliczenia modułu Younga zostało wykonane dla krzywej odciążania w zakresie od 2 do 60% mierzonej siły w czasie odciążania.

2.3.4. Pomiar odporności na zużycie

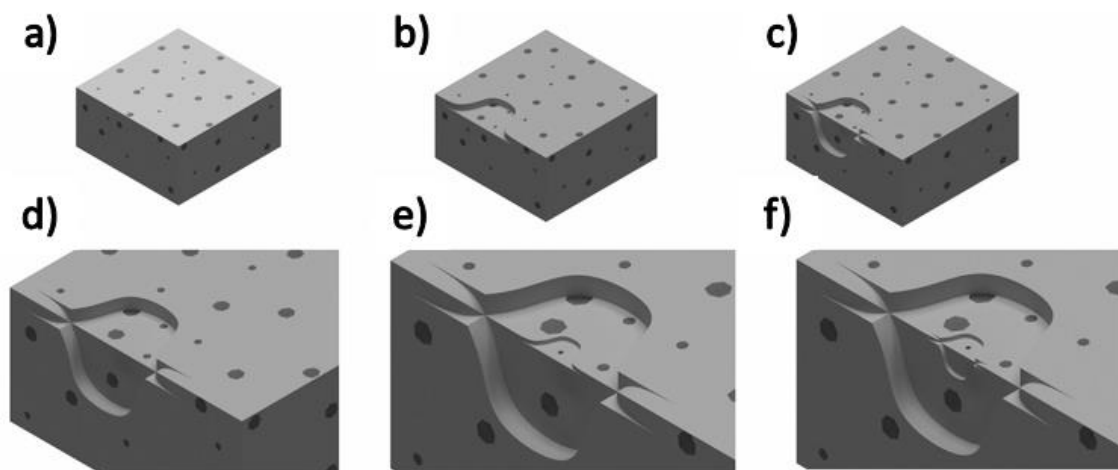
Pomiar odporności na zużycie został wykonany na trybometrze w geometrii kula-na-płaszczyźnie w ślizgowym ruchu posuwisto-zwrotnym. Zadane obciążenie zrealizowane poprzez ciężarek o znanej masie wynosiło 5,16 N. Przeciwpórką była kulka szafirowa (Al_2O_3) o średnicy 5 mm. Długość posuwu to 3 mm. Czas pomiaru wynosił 8 godzin, ilość cykli była równa. Czas ten został eksperymentalnie dostosowany tak, aby głębokość rowka zużycia nie przekraczała 10% grubości warstwy. Rowek zużycia był mierzony za pomocą profilometru stykowego T8000 nanoscan. Dedykowane oprogramowanie umożliwiło pomiar zużytej objętości oraz maksymalnej głębokości rowka. Dodatkowo dla każdego rowka zużyciowego zostały wykonane pomiary zawartości SiC w rowku oraz po obu jego stronach.

2.4. Metody badań - wytwarzanie - skala mikro

2.4.1.1. Przygotowanie eksperymentów zginania mikrobelek

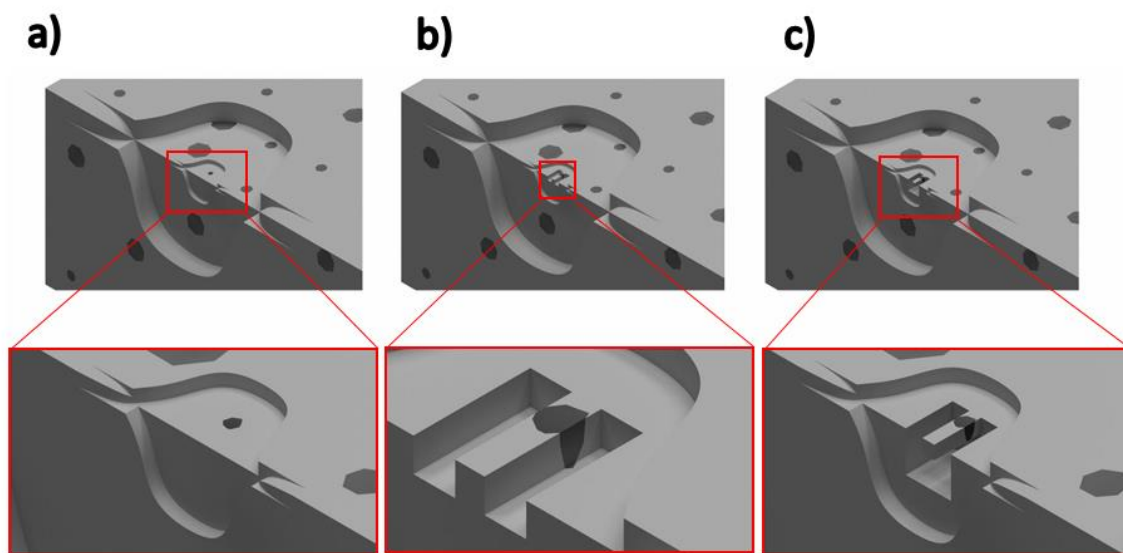
Na Rys. 6. przedstawiono pierwsze kroki procesu przygotowania mikrobelek w kompozycji Ni-SiC. Kolor jasnoszary obrazuje osnowę Ni, a ciemnoszary to cząstki SiC. Pierwszym krokiem było wykonanie procesu trawienia wiązką jonów za pomocą polerki jonowej. Proces ten został wykonany tak, aby uzyskać przekrój. Nominalny efekt jest widoczny na Rys. 6b. Ma to na celu usunięcie warstwy utwardzonej po polerowaniu oraz uzyskaniu ostrej krawędzi. Następnie analogiczny proces powtórzono na tej samej krawędzi, ale prostopadłej ścianie z

efektem wg Rys. 6c. Rys. 6d to powiększenie Rys. 6c. Widać tutaj, że rozmieszczenie cząstek jest losowe oraz należy zwrócić uwagę, że dla cząstek widocznych na powierzchni istnieje pewna szansa, że większość oryginalnej cząstki została już wytrawiona. Rys. 6e przedstawia efekt trawienia skupioną wiązką jonów (FIB), co odsłoniło nową cząstkę, w całości wciąż obecną w materiale. Rys. 6f ukazuje analogiczne trawienie FIB na prostopadłej ścianie. Umożliwia to zminimalizowanie ryzyka bardzo bliskiej obecności drugiej cząstki oraz umożliwia dostosowanie odległości od cząstki do końca przygotowywanej belki. Dodatkową zaletą wstępnego wytrawienia wg Rys. 6 e i f jest usunięcie warstwy zmodyfikowanej przez trawienie wiązką jonów.



Rys. 6. Schemat przygotowania powierzchni próbki do wytworzenia mikro-belki: a) próbka po polerowaniu mechanicznym b) próbka po trawieniu polerką jonową – pierwsza powierzchnia c) i d) próbka po trawieniu polerką jonową – druga powierzchnia e) próbka po trawieniu FIB – pierwsza powierzchnia f) próbka po trawieniu FIB – druga powierzchnia.

Efektem powyższych kroków jest wstępny wybór cząstki, w miejscu której zostanie przygotowana mikro-belka. Rys. 7 pokazuje kolejne kroki, w jaki sposób powstaje belka.



Rys. 7. Schemat wytworzenia belek: a) próbka po przygotowaniu obu powierzchni b) próbka po wytrawieniu FIB bocznych ścian belki c) próbka po wytrawieniu FIB dolnej ściany belki.

Rys. 7a jest powtórzeniem ostatniego Rys. 6f. Rys. 7b przedstawia efekt wytrawienia długości belki. Kluczowe jest potwierdzenie obecności cząstki w głąb materiału, tak żeby możliwe było uzyskanie połączenia osnowa-wzmocnienie w całym przekroju belki. Kolejnym etapem jest wytrawienie pod belką wg Rys. 7c. Należy zwrócić uwagę, że powyższe rozważania są wyidealizowane.

Przygotowanie powierzchni zostało wykonane z dużym prądem 30 nA i napięciem przyspieszającym 30 kV. Następnie zgrubnie przygotowano kształt belki przy prądzie 3 nA. Precyzyjne docięcie przeprowadzono z prądem 700 pA. Ostateczną obróbkę (dostosowanie wymiarów, zminimalizowanie warstwy zaimplantowanej jonami galu) to 50 pA.

Powyższy proces został zobrazony dla małych cząstek SiC. Ich nominalny rozmiar odpowiada wymiarowi przekroju poprzecznego belek. Analogiczny proces przeprowadzono do wytworzenia belek dla próbek z dużymi cząstkami SiC. Końcowy efekt zobraowano na Rys. 8.



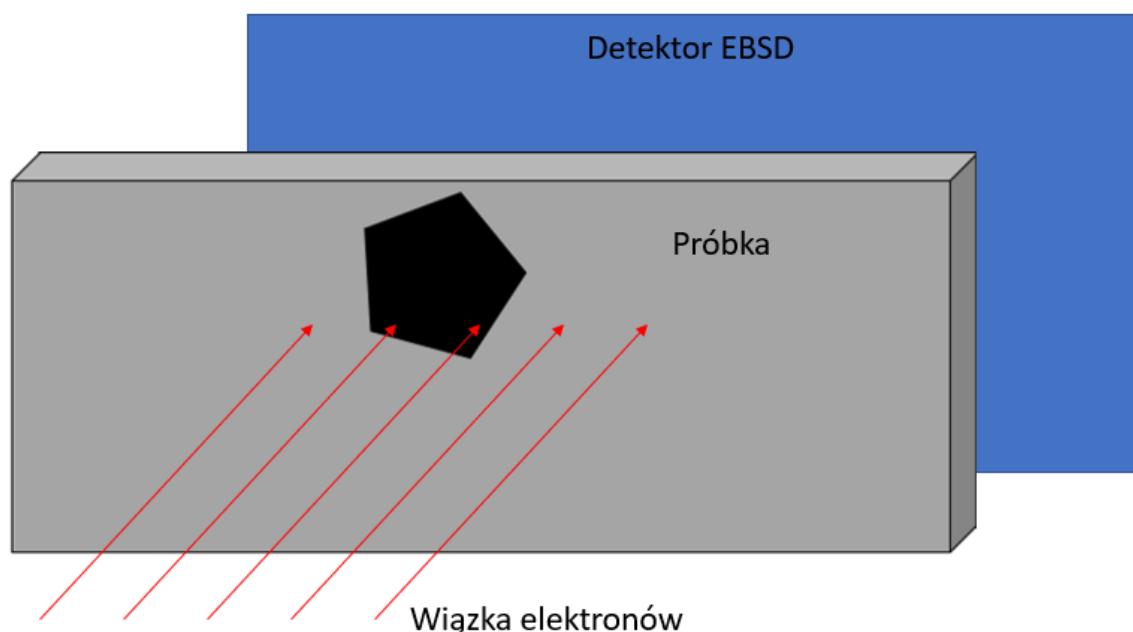
Rys. 8. Schemat wytworzonej belki dla kompozytu z cząstkami 20 μm .

Widoczna różnica polega na tym, że cząstka SiC tworzy podstawę belki i jej otoczenie. W trakcie pomiaru zginania należy sprawdzić, czy część cząstki tworząca podstawę belki nie ulega dekohezji od niklowej osnowy.

2.5. Metody - badań - charakteryzacja - skala mikro

2.5.1. EBSD

Typowo pomiary EBSD wykonuje się na powierzchni lub przekroju próbki. W przypadku próbek o nanometrycznych ziarnach rozdzielczość tego pomiaru jest zbyt mała (wielkość powierzchni interakcji wiązki elektronów z próbką zbyt duża). Dla zwiększenia tej rozdzielczości stosuje się pomiar EBSD w trybie transmisyjnym. Schemat eksperymentu



Rys. 9. Schemat pomiaru EBSD w trybie transmisyjnym – praktyczna realizacja wymaga, aby próbka była ustawiona pod odpowiednim kątem do wiązki elektronów.

W tym celu wytworzono bardzo cienką próbkę, typową dla pomiarów transmisyjnym mikroskopem elektronowym (TEM). Wykonano mapę EBSD bezpośrednio pod częścią wzmacnienia.

2.5.2. Zginanie mikrobelek – eksperymenty

Próbka z mikrobełkami wytworzonymi na powierzchni została zamontowana w uchwycie in-situ nanoindentera firmy Alemnis. Oznacza to, że obrazowanie mikroskopem elektronowym jest używane w celu precyzyjnego ustawienia ostrza indentera na końcu mikrobełki wraz z zapisaniem obrazów z całego procesu. Do zginania mikrobelek użyto ostrza o zmodyfikowanym końcu w celu zminimalizowania wpływu lokalnego odkształcenia materiału mikrobełki w strefie kontaktu z ostrzem. Wyznaczono eksperymentalnie, że siła normalna rzędu 100 uN przekłada się na pojedyncze nanometry głębokości indentacji i w związku z powyższym zostaje pominięta z dalszych rozważań. Z powodu wykonania belek prostopadle do krawędzi próbki uzyskano pustą przestrzeń pod belką. W celu oszacowania ugięcia materiału w podstawie belki wykonano również indentację w tym miejscu.

Dodatkowo, przy pomocy FIB kształt końcówki ostrza został tak zmieniony, aby ułatwić przesunięcie ostrza w trakcie zginania belki bez ryzyka kontaktu z pozostałą częścią próbki. Przed zmianą ostrze było ściętym stożkiem o kącie rozwarcia 60°. Prędkość zadawania przemieszczenia wynosiła 10 nm/s. Eksperymenty przeprowadzono do złamania belki lub do osiągnięcia kontaktu ostrza z próbką w miejscu innym niż końcówka belki (nominalne miejsce zadawania siły).

Dane uzyskane z eksperymentów zostały poprawione o uwzględnienie dryftu termicznego oraz podatność nanoindentera. Czynność ta jest quasi-automatyzowana w oprogramowaniu nanoindentera dostarczonym przez producenta.

2.5.3. Zginanie mikrobelki – obliczenia

Wynik eksperymentu zginania mikrobelki to dane czas-przemieszczenie-siła. Dane te posłużyły do wyznaczenia analitycznie krzywych naprężenie σ -odkształcenie ϵ dla mikrobelki referencyjnych z czystego niklu i czystego SiC wg wzorów z teorii belek:

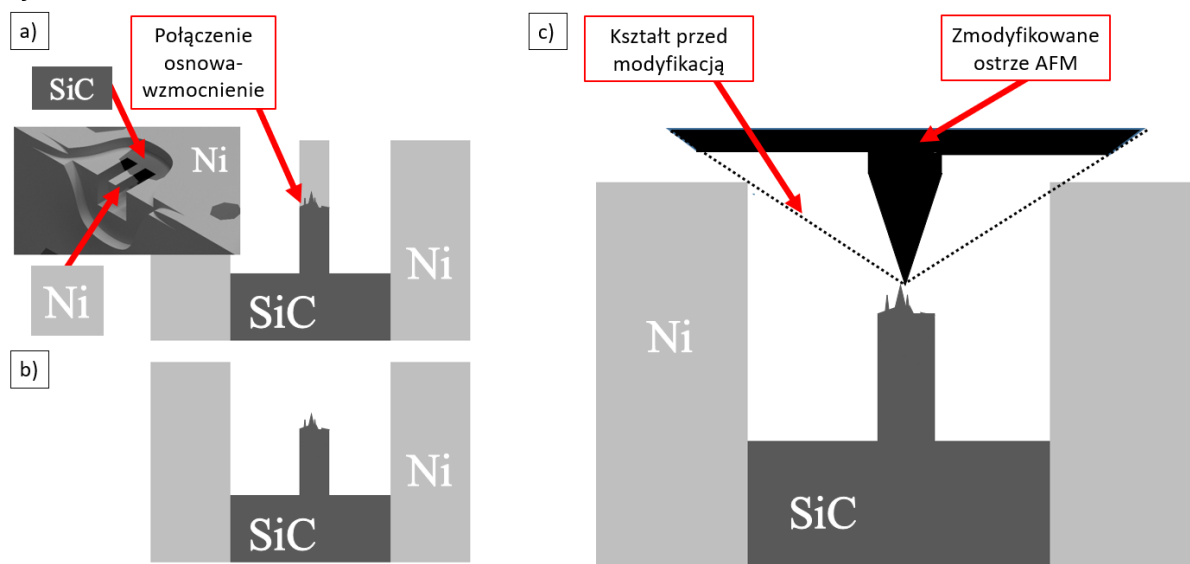
$$\sigma = \frac{6F \cdot l}{w \cdot t^2} = F \cdot C_g, \quad (2)$$

$$\epsilon = \frac{3d \cdot t}{2 \cdot l^2}, \quad (3)$$

gdzie w i t to , odpowiednio, szerokość i grubość mikrobelki, l to długość. Wprowadzono również oznaczenie C_g (czynn timer geometryczny), który zależy tylko od geometrii belki. Wartość ta pomoże w porównaniu belek ze względu na różnice w ich szerokości, grubości i długości.

2.5.4. Pomiar powierzchni przełomu AFM

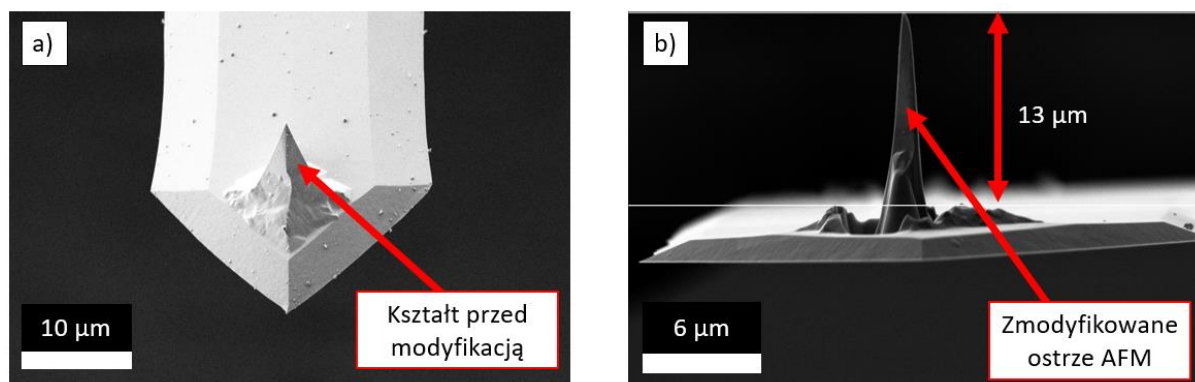
Po zakończeniu eksperymentów zginania mikro-belki i zobrazowaniu przełomów za pomocą SEM, następnym krokiem była rekonstrukcja geometrii połączenia osnowa-wzmocnienie przy wykorzystaniu mikroskopu AFM. Zakłada się, że z powodu kruchego pęknięcia geometria połączenia jest taka sama jak geometria przełomu po stronie twardego SiC. Idea pomiaru polega na zmierzeniu topografii przełomu przy pomocy sondy AFM z krzemowym ostrzem. Typowy pomiar AFM jest wykorzystywany do pomiarów topologii względnie płaskich powierzchni i obrazowania ich chropowatości. W pomiarze przełomu belki istnieje dodatkowa trudność w postaci geometrii przełomu oraz jego okolic. Schematycznie przedstawiono to na Rys. 10.



Rys. 10. Schemat pomiaru AFM powierzchni przełomu: a) przygotowana belka przed zginaniem b) belka po zginaniu i pęknięciu c) sposób pomiaru powierzchni przełomu za pomocą AFM.

Rys. 10a przedstawia przygotowaną belkę przed eksperymentem zginania i pęknięciem. Rys. 10b. z kolei pokazuje geometrię próbki po odspojeniu wolnego końca belki. Z kolei na Rys. 10c. Widoczny jest schemat pomiaru AFM powierzchni przełomu. Kształt ostrza został zmodyfikowany za pomocą FIB, tak by zmniejszyć szerokość ostrza przy utrzymaniu stałej

długości – w ten sposób końcówka ostrza może dotrzeć do powierzchni przełomu bez kontaktu z niklową częścią próbki. Rzeczywiste ostrze AFM wraz z fragmentem belki przed i po modyfikacji pokazuje Rys. 11.



Rys. 11. Zdjęcia SEM: a) ostrza sondy AFM przed modyfikacją b) po modyfikacji.

Długość ostrza wynosi 10-15 μm . Na tej podstawie zdecydowano o przygotowaniu belek o długości mniejszej niż 10 μm . Typowe parametry pomiaru AFM wynosiły 1 s na linię, 512 punktów na linię, 512 linii na obraz, wartości regulatora PID $P=1000$; $I=700$; $D=100$, używano sond AFM CSC17AL/BS. Wykonywano serię obrazów od dużych rozmiarów (100 μm x 100 μm) do coraz mniejszych, tak aby zlokalizować położenie przełomu. Ostateczny obraz przełomu uzyskiwano poprzez ucięcie obrazu o wymiarach zgodnych z wymiarami przełomu uzyskanymi przy obrazowaniu SEM.

2.6. Metody badań - metody numeryczne - zginanie mikro-belek

Poniższy rozdział przedstawia metodologię dotyczącą modelowania numerycznego zginania belek w mikroskali z uwzględnieniem wyników doświadczalnych.

Z indentera, podczas zginania mikrobeleek, uzyskano informację o przebiegu siły i przemieszczenia ostrza w czasie. Wymiary geometrii belek zmierzono przy pomocy SEM. Rekonstrukcje geometrii połączenia osnowa-wzmocnienie przeprowadzono przy pomocy AFM.

Dodatkowo, zakłada się, że:

- Wymiary geometrii belek odpowiadają prostopadłocianowi zamocowanemu w ścianie, która również jest prostopadłocianem o grubości równej grubości belki.
- Szerokość i długość rekonstrukcji geometrii połączenia jest równa pomiarom SEM przełomu danej belki i wyznacza przekrój poprzeczny dla całej belki.

2.6.1. Metodologia ogólna

Metodologia zastosowana do analizy numerycznej składała się z następujących etapów:

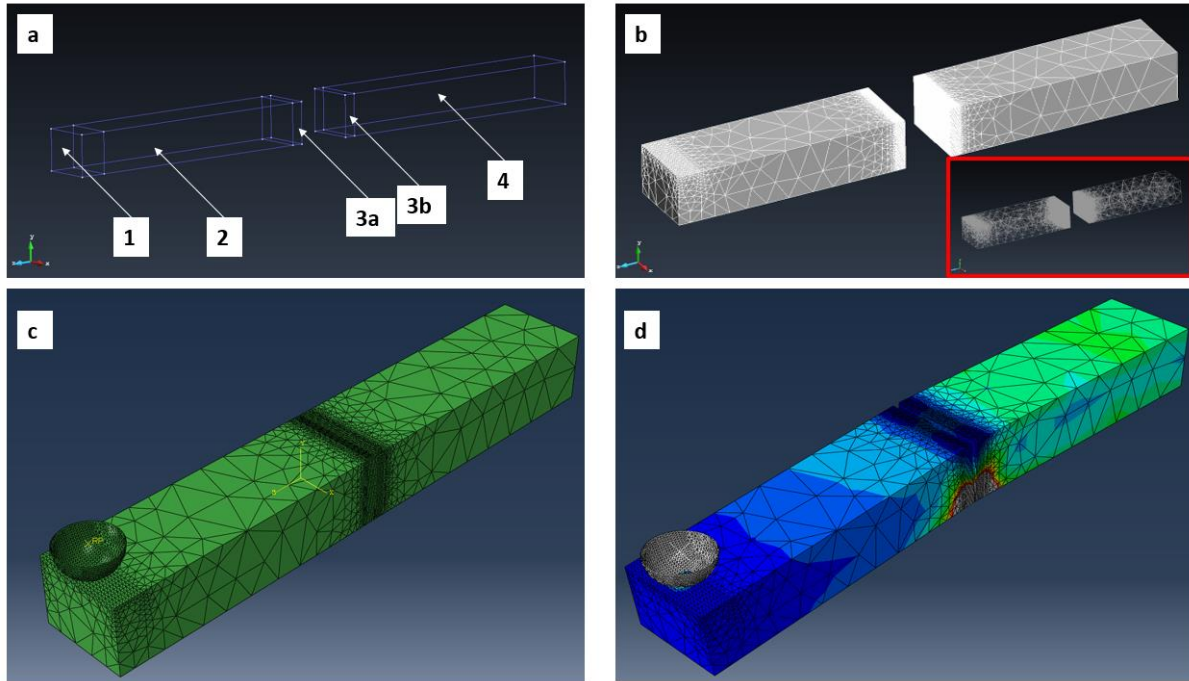
- 1) Przygotowanie obrazu geometrii połączenia osnowa-wzmocnienie zmierzonych za pomocą AFM
- 2) Obliczenie współrzędnych punktów charakterystycznych dla każdej belki wyznaczających gabaryty części Ni (od wolnego końca) i SiC (od zamocowanego końca) oraz wymiary części kontaktu z półsferą
- 3) Dodanie punktów geometrii połączenia, stworzenie siatki elementów skończonych czworobocznych oraz par elementów kohezyjnych
- 4) Przeniesienie wygenerowanej geometrii modelu do programu Abaqus

- 5) Nadanie parametrów symulacji i jej wykonanie
- 6) Kalibracja
- 7) Wyznaczenie wytrzymałości połączenia

2.6.2. Opis poszczególnych etapów

- 1) Geometria połączenia osnowa-wzmocnienie uzyskana za pomocą pomiaru AFM została wyeksportowana do pliku .xyz w postaci chmury punktów o współrzędnych przestrzennych XYZ

2-5) Schemat przygotowania symulacji w programie GiD i Abaqus przedstawiono na Rys. 12.



Rys. 12. Sposób przygotowania symulacji: a) punkty charakterystyczne tworzące geometrię belki b) belka z siatką elementów skończonych c) model belki d) model belki po zakończonej symulacji.

- Rys. 12a przedstawia punkty o współrzędnych charakterystycznych dla danej belki, zobrazowane w programie GiD. Punkty te wyznaczają strefy ważne dla przebiegu symulacji. Strefa 1 jest stworzona z punktów dla obszaru, gdzie belka będzie w kontakcie z półsferą, która odpowiada ostrzu indentera w eksperymencie. Strefy 1, 2 i 3a w sumie tworzą niklową część belki. Strefa 3a jest stworzona z punktów dla obszaru przy połączeniu osnowa-wzmocnienie w celu zagęszczenia elementów skończonych. Analogicznie powstała strefa 4. Strefy 3b i 4 tworzą długość ceramicznej części belki. Długości i przekrój poprzeczny belki jest równy wartościom z eksperymentu. Zakłada się stały i prostokątny przekrój poprzeczny na całej długości belki zmierzony eksperymentalnie na przełomie po złamaniu belki.
- Rys. 12b przedstawia siatkę elementów. Na ścianie strefy 3a od strony strefy 3b węzły elementów skończonych oraz kohezyjnych odpowiadają punktom pomiarowym uzyskanym przez pomiar AFM zaimportowanym z pliku .xyz. Analogiczne działanie wykonano w strefie 3b. Na miniaturce przedstawiono zagęszczenie elementów. Jest ono największe w miejscu zadawania obciążenia oraz połączenia osnowa-wzmocnienie. Typowy rozmiar siatki wynosi 300 nm, w strefie 1 - 50 nm, w połączeniu

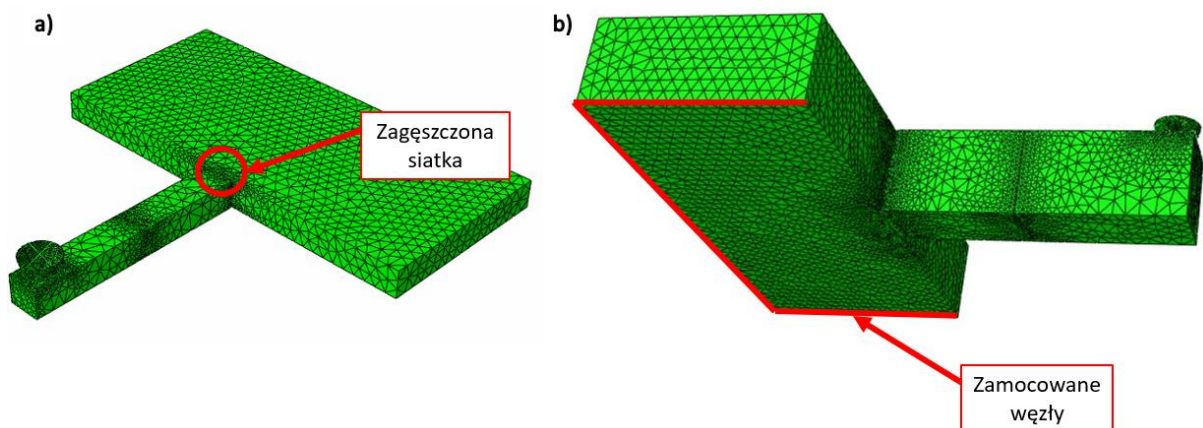
– 20 nm. Następnie tak uzyskana geometria modelu jest eksportowana do programu Abaqus.

- Rys. 12c przedstawia model wygenerowany w programie Abaqus. Przerwa pomiędzy strefami 3a i 3b jest usuwana i tworzone jest połączenie osnowa-wzmocnienie dokładnie odpowiadające eksperymentowi za pomocą elementów kohezyjnych o zerowej grubości. Usunięcie tej przerwy oznacza, że elementy kohezyjne są parami w dokładnie tych samych miejscach. Pary są tworzone przez jeden element od strony niklowej części belki oraz jeden od strony ceramicznej. Grubość pojedynczego elementu kohezyjnego wynosi zero.
- Rys. 12d przedstawia przykładowy wynik symulacji w postaci rozkładu naprężeń po zadaniu wymaganych parametrów modelu i symulacji.

Najważniejsze parametry symulacji zginania mikro-belek w programie Abaqus były następujące:

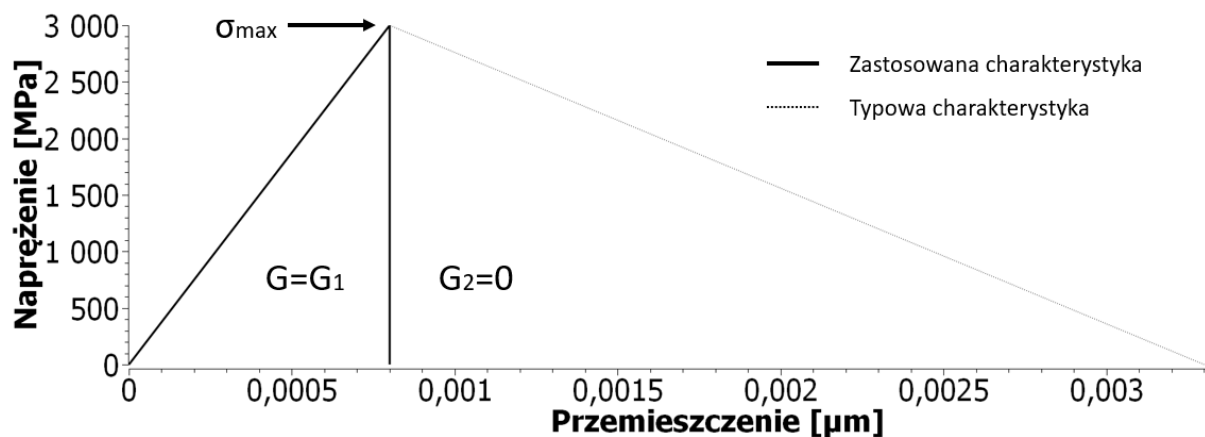
- Stałe dla wszystkich symulacji
 - Statyczne zadawanie obciążenia za pomocą przemieszczania półsfery modelującej ostrze nano-indentera
 - Ruch pionowo w dół, z zablokowanym ruchem półsfery w innych osiach
 - Kontakt półsfery i górnej powierzchni belki zdefiniowany poprzez:
 - Możliwy kontakt wszystkich elementów półsfery z elementami belki na górnej powierzchni strefy 1
 - Współczynnik tarcia w kierunku stycznym: 0,2
 - W kierunku normalnym „twardy” kontakt z możliwością separacji powierzchni
 - Domyślne właściwości geometrii
 - Współczynnik Poissona: 0,35
- Zmienne
 - Moduł Younga oraz granica plastyczności wraz z umocnieniem
 - Parametry połączenia osnowa-wzmocnienie
 - Dyskretyzacja

- 6) Dla wykonania kalibracji parametrów materiałowych przygotowano również belki jednomateriałowe osobno Ni i SiC. Skalibrowano moduł Younga oraz granicę plastyczności wraz z umocnieniem– te parametry symulacji dobrano tak, aby odpowiadały wynikom eksperymentalnym. Wyniki kalibracji wskazały na konieczność zmiany geometrii modelu poprzez dodanie fragmentu ściany, w której zamocowana jest belka wg Rys. 13.



Rys. 13. Geometria belek wraz z fragmentem ściany: a) widok od góry ze wskazaniem zagęszczenia siatki w zamocowaniu b) widok od dołu ze wskazaniem zamocowanych węzłów.

- 7) Wyznaczenie wytrzymałości połączenia - w trakcie eksperymentalnego zginania belek kruche pękanie połączenia osnowa-wzmocnienie następowało tak szybko, że niemożliwa była obserwacja propagacji pęknięcia. Jednocześnie celem badania jest porównanie wytrzymałości połączenia w zależności od sposobu otrzymania tego połączenia (połączenie z i bez warstwy ochronnej). Z powyższych powodów zdecydowano się przyjąć w badaniach numerycznych $G=G_1$ oraz jako wartość siły, przy której pęka połączenie, wyznaczono siłę, dla której zaczyna się osłabiać (osiąga $\sigma_{\max}$) pierwsza para elementów kohezyjnych. Zastosowaną charakterystykę elementów kohezyjnych przedstawiono na Rys. 14:



Rys. 14. Porównanie zastosowanej i typowej charakterystyki elementów kohezyjnych.

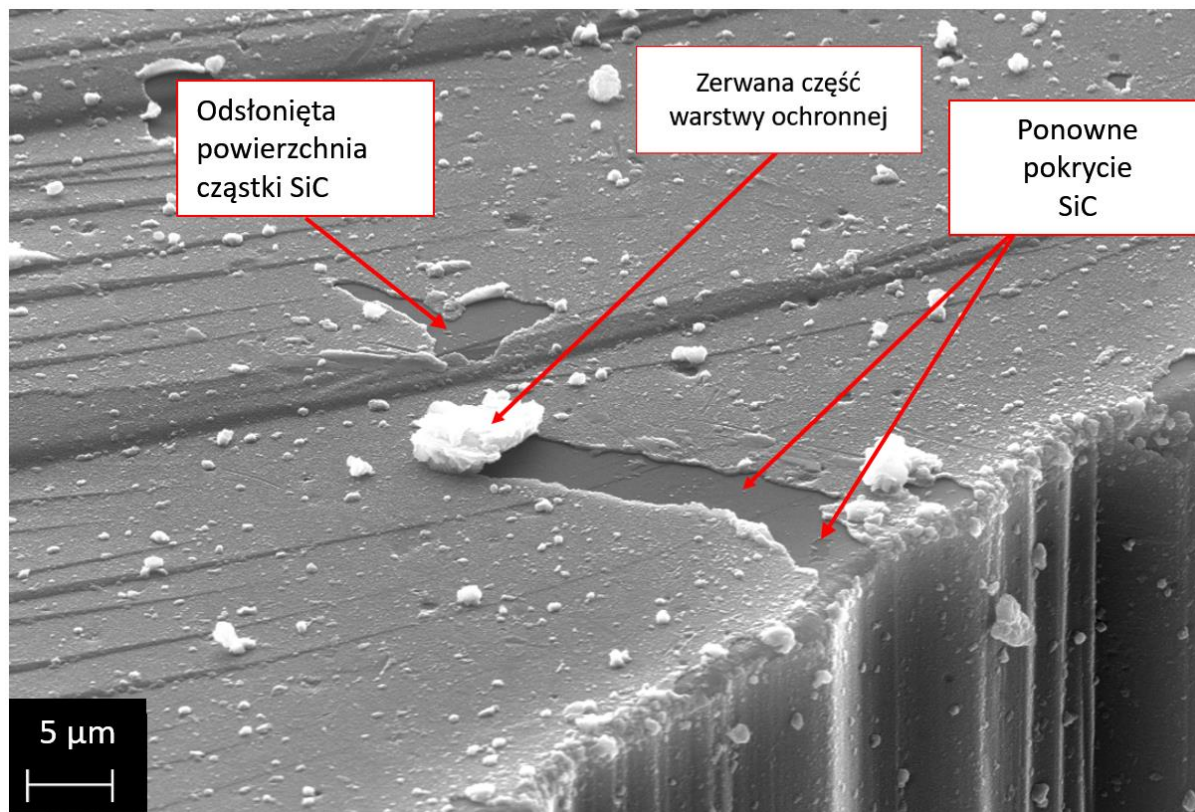
3. Wyniki

3.1. Wyniki - wytwarzanie - skala makro

W tym podrozdziale zostaną omówione wyniki procesu wytwarzania próbek do dalszych badań. Będą to odpowiedzi na pytania: co zostało wytworzone w procesie chemicznego osadzania, współelektroosadzania oraz polerowania.

3.1.1. Chemiczne osadzanie warstwy Ni na cząstkach SiC

Skuteczność procesu osadzania chemicznego warstwy Ni na cząstkach SiC oceniono na podstawie charakteryzacji SEM oraz dyfrakcji rentgenowskiej proszku. Rozpoczęto od testów naniesienia warstwy ochronnej na proszek o rozmiarze 300 μm stosunkowo grubą warstwą niklu. Wynik tego eksperymentu przedstawiono na Rys. 15.



Rys. 15. Warstwa ochronna na dużych cząstkach SiC 300 μm .

Zdjęcie pokrytej cząstki ukazuje kilka ważnych aspektów osadzania chemicznego. Po pierwsze, warstwa precyzyjnie pokrywa całą powierzchnię cząstki SiC, tworząc ciągłą powłokę. Po drugie, może się zdarzyć, że część warstwy ochronnej zostaje zerwana i odsłania powierzchnię SiC. Co więcej, dzieje się to w trakcie procesu osadzania, ponieważ widać, że nowa, cienka warstwa niklu ponownie pokrywa, odsłoniętą po zerwaniu, powierzchnię SiC. Niestety zastosowanie tych cząstek przy osadzaniu kompozytu Ni-SiC nie przyniosło zamierzonego skutku – cząstki były zbyt duże, aby się współosadzić. Zdecydowano o zastosowaniu mniejszych cząstek – o rozmiarach 1 i 20 μm .

Przygotowano około 5 g proszku SiC o rozmiarze 1 μm pokrytego niklem oraz analogiczną ilość dla SiC o rozmiarze 20 μm . Do procesu osadzania wykorzystano 5 g proszku każdego rozmiaru, ale z powodu wielostopniowego procesu chemicznego osadzania pewna ilość proszku została utracona (przede wszystkim w efekcie wielokrotnego płukania). Z drugiej strony, pokryty proszek został bezpośrednio, bez suszenia, po ostatnim kroku płukania wykorzystany do współelektroosadzania kompozytu Ni-SiC, tak aby zminimalizować wpływ spontanicznych procesów mogących zajść na powierzchni proszku pod wpływem kontaktu z

powietrzem (przede wszystkim utleniania). Zatem nie było możliwości bezpośredniego pomiaru masy proszku – proszek tworzył wodną zawiesinę.

Wytworzone i dalej badane kompozyty zawierały cząstki o rozmiarach 1 μm lub 20 μm .

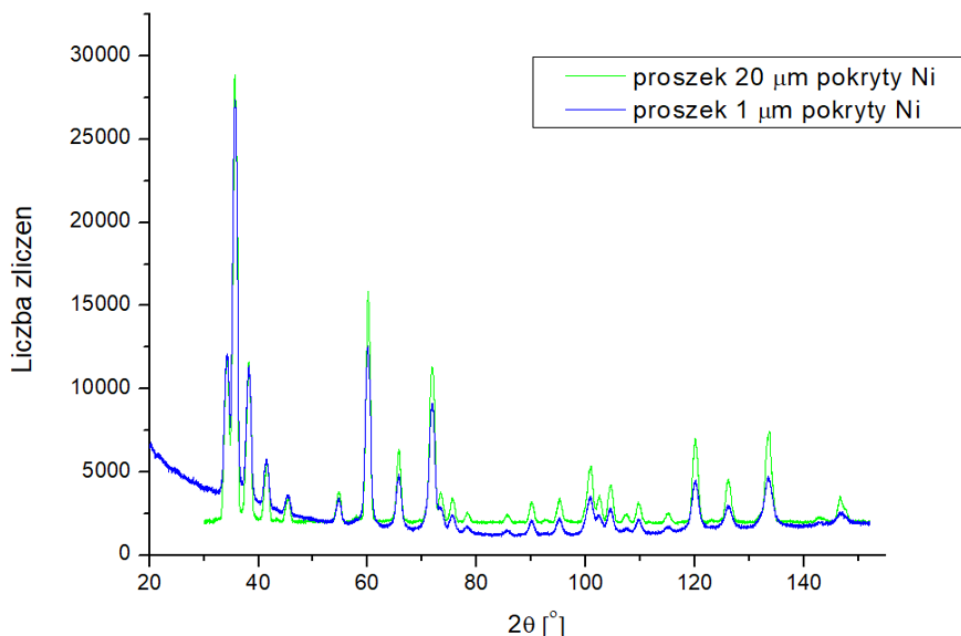
W Tabeli 3 przedstawiono przykładowy wynik pomiaru EDS określającego skład chemiczny powierzchni cząstki SiC po pokryciu warstwą ochronną niklu - .

Tabela 3. Wynik pomiaru EDS – skład pierwiastkowy powierzchni SiC pokrytej warstwą ochronną.

Pierwiastek	Zawartość masowa [%]	Zawartość atomowa[%]
Si	99.2	99.6
Pozostałe pierwiastki (Ni, Pd, Sn i zanieczyszczenia)	0.8	0.4

Wyniki wskazują na obecność, poza Si, pierwiastków takich jak Pd, Sn i Ni. Są to śladowe ilości, na granicy wykrywalności dla tej metody pomiarowej i nie należy ufać liczbowym wynikom. Niemniej jednak, wszystkie trzy pierwiastki pochodzą z procesu chemicznego osadzania niklu, gdzie chlorki Sn i Pd są wykorzystywane w procesach pomocniczych przed zasadniczym osadzaniem Ni. Do analizy zignorowano sygnał od węgla, zarówno z powodu obecności taśmy węglowej, na której leżał proszek, jak i braku wiarygodności pomiaru tego pierwiastka metodą EDS [108].

Wynikiem tego pomiaru jest jakościowe potwierdzenie obecności niklu, bez ambicji na precyzyjne określenie jego ilości. W celu dodatkowej charakteryzacji proszku przeprowadzono również XRD. Dyfrakcję rentgenowską przeprowadzono na dwóch próbkach proszku SiC pokrytego niklem w celu potwierdzenia jego obecności i identyfikacji fazy. Dodatkowo określono wielkość krystalitów w cząstkach SiC. Wyniki przedstawiono na Rys. 16.



Faza	nr karty ICDD	struktura	stałe sieci z karty ICDD [Å]	Proszek SiC 20 μm pokryty Ni		Proszek SiC 1 μm pokryty Ni	
				udział %	wielkość ziarn [Å]	udział %	wielkość ziarn [Å]
SiC	04-010-5697	heksagonalna P63/mmc 186	$a_0=b_0=3.0815$ $c_0=10.0614$	50.5	87.9	31.5	93.8
SiC	01-089-2230	romboedryczna R3m 160	$a_0=b_0=3.073$ $c_0=422.1799$	10.3	81.1	34.3	208.6
SiC	04-002-9070	sześcienna F-43m 216	$a_0=4.348$	37.9	160.2	33.5	261.5
Ni	04-008-4279	heksagonalna P63/mmc 194	$a_0=b_0=2.62$ $c_0=4.31$	1.4	137.0	0.7	324.9

Rys. 16. Wyniki XRD na proszkach SiC pokrytym Ni.

Wyniki wskazują, że zawartość niklu jest bardzo mała, a co za tym idzie – warstwa niklu jest bardzo cienka. Sam proszek SiC składa się z różnych, bardzo małych ziaren. Udział poszczególnych faz SiC w proszkach 20 μm oraz 1 μm różni się. Mniejsze cząstki mają więcej ziaren z fazy romboedrycznej i mniej heksagonalnej przy względnie takiej samej zawartości fazy sześcienniej.

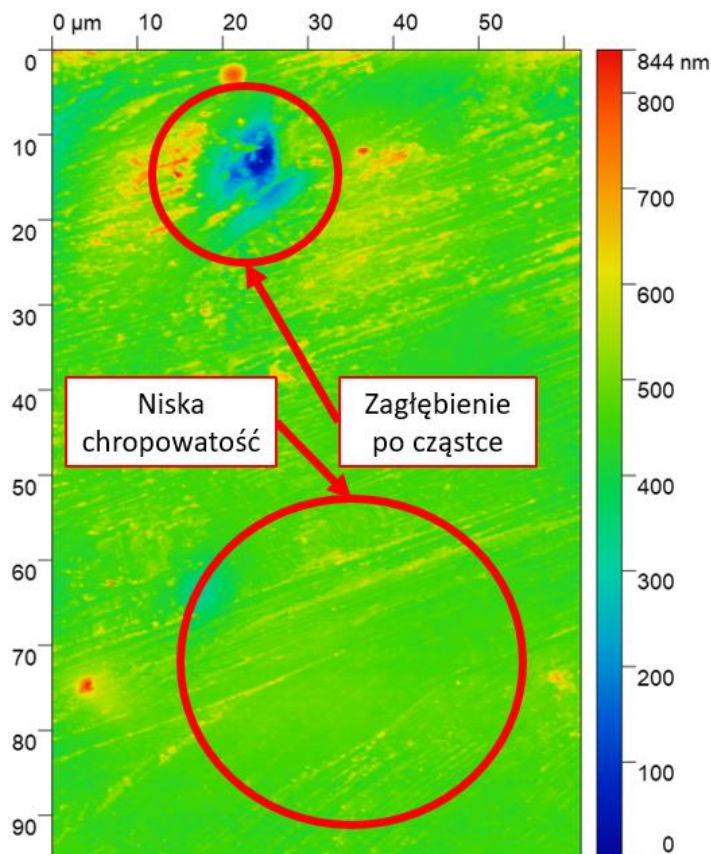
3.1.2. Współelektroosadzanie warstwy kompozytowej Ni-SiC

Na podłożu z miedzi o powierzchni 50 mm x 30 mm wytworzono współelektroosadzoną warstwę Ni z cząstkami SiC. Przygotowano cztery takie próbki z różnymi cząstkami SiC – pokrytymi Ni i niepokrytymi o rozmiarze 1 μm lub 20 μm. Tak uzyskane próbki pocięto w celu dalszej obróbki i przygotowania do wytwarzania mikro-belek oraz wykonania testów zużycia. Nominalna grubość warstwy to 50 μm, ale ze względu na poniżej opisane polerowanie końcowa grubość wynosi około 20 μm.

3.1.3. Polerowanie warstw kompozytowych Ni-SiC

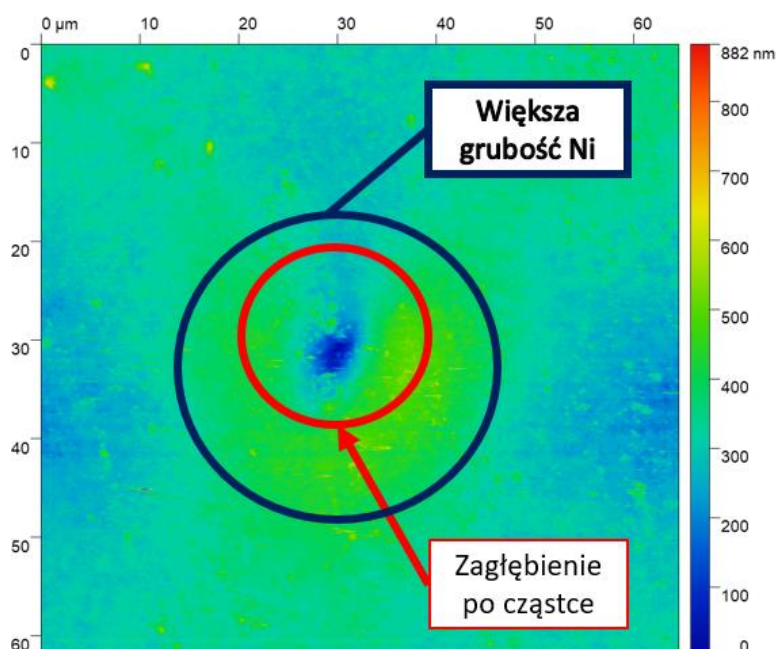
Chropowatość powierzchni próbek zmierzono bezpośrednio po procesie osadzania oraz po polerowaniu. Zgodnie z oczekiwaniami chropowatość osadzonej warstwy wzrosła w stosunku do chropowatości podłoża z $Sa=5$ nm do $Sa=20$ nm dla obszaru bez wystającej cząstki. Jeśli do wyznaczenia chropowatości wliczona została również powierzchnia z wystającymi

cząstkami to dla próbek z cząstkami 20 μm wartość S_a rośnie do pojedynczych mikrometrów, a dla próbek z cząstkami 1 μm do setek nanometrów. Również zaobserwowano różnice w procesie osadzania dla cząstek czystych oraz tych pokrytych przewodzącą warstwą ochronną Ni. Na Rys. 17 przedstawiono topografię powierzchni miejsca, z którego cząstka czystego SiC odspoiła się prawdopodobnie na etapie płukania po osadzaniu oraz obszar o niskiej chropowatości.



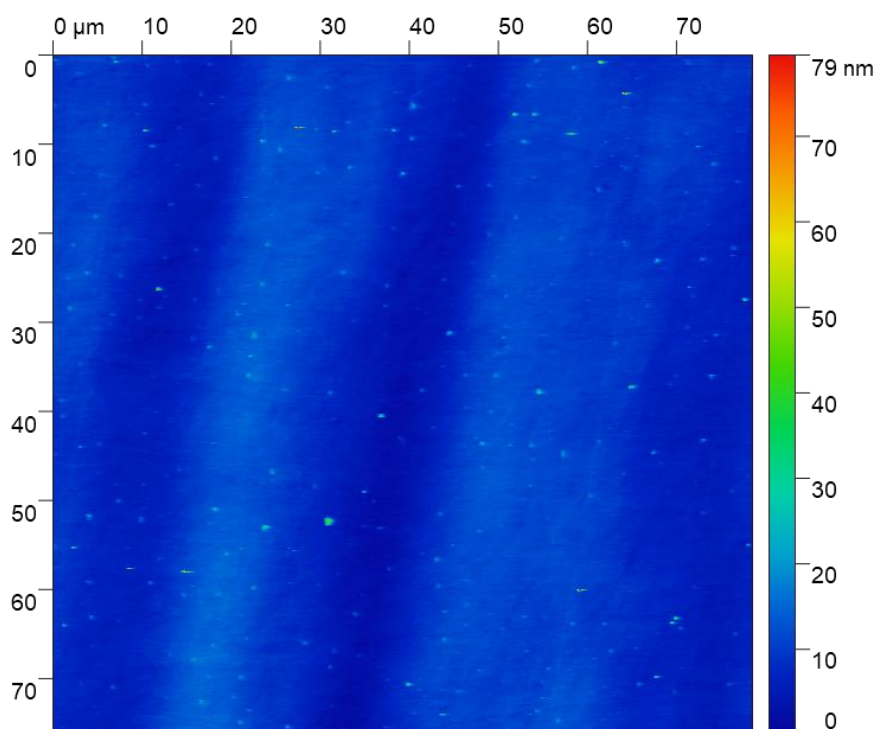
Rys. 17. Obraz powierzchni próbki z cząstkami bez warstwy ochronnej po osadzaniu uzyskany przy pomocy AFM.

W przypadku próbki z czystymi cząstkami mamy do czynienia z zasadniczo równą powierzchnią, która ma wgłębienie wynikające z obecności cząstki - oznacza to, że cząstka spowolniła narastanie powłoki w miejscu kontaktu, jednakże poza tym nie wpłynęła na sposób przyrostu niklu w swoim otoczeniu. Z kolei analogiczny profil dla próbki z pokrytymi cząstkami ma inny charakter – widoczne na Rys. 18 jest lokalne zwiększenie prędkości narastania warstwy wokół zagłębienia, gdzie znajdowała się pokryta cząstka.



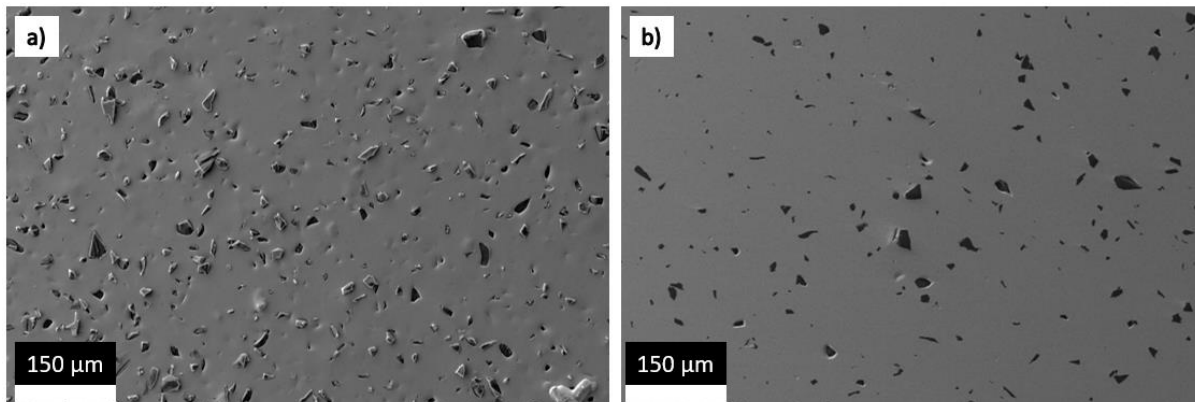
Rys. 18. Obraz powierzchni próbki z cząstkami z warstwą ochronną po osadzeniu uzyskany przy pomocy AFM.

Prawdopodobnie oznacza to, że pokryta cząstka, która weszła w kontakt z podłożem była na tyle jednorodnie pokryta przewodzącą warstwą ochronną, że nikiel w procesie elektroosadzania zaczął również narastać wokół cząstki. Proces osadzania jednak został zakończony w momencie, w którym ta cząstka nie była wystarczająco silnie związana z podłożem, by nie odpaść. Nie oznacza to jednak, że połączenie nikiel-cząstka było bardzo słabe - biorąc pod uwagę stosunek wymiaru cząstki (około 20 μm) do zagłębienia (co najwyżej setki nanometrów) należy ocenić, że nie jest to wystarczająca informacja do jakościowej oceny wytrzymałości połączenia. Wypolerowana powierzchnia osnowy ma chropowatość $S_a=3\pm 1$ nm i jej obraz przedstawiono na Rys. 19.



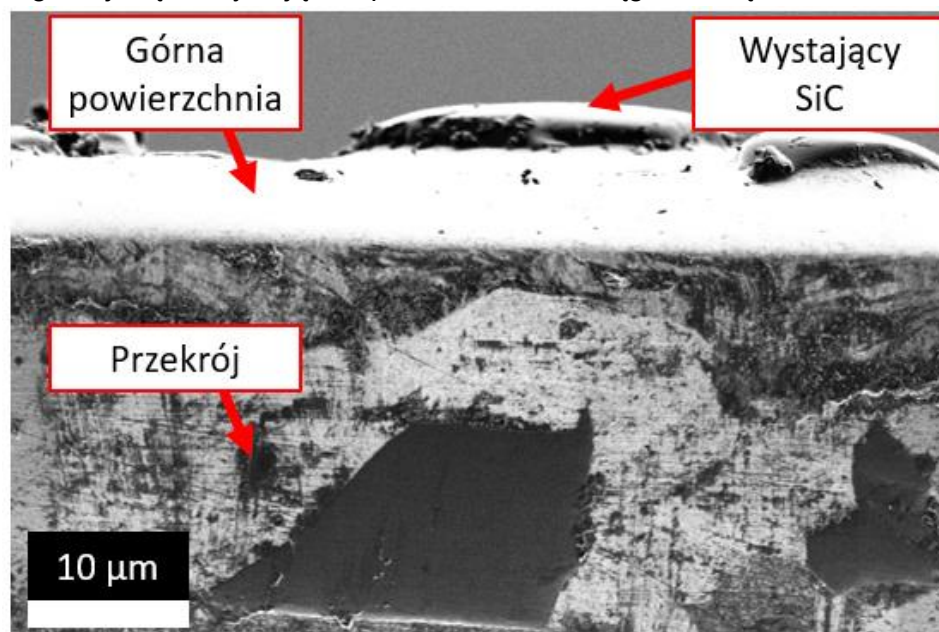
Rys. 19. Obraz powierzchni próbki po polerowaniu uzyskany przy pomocy AFM.

Powierzchnia osadzonej warstwy Ni-SiC bezpośrednio po wytworzeniu oraz po procesie polerowania jest przedstawiona na Rys. 20.



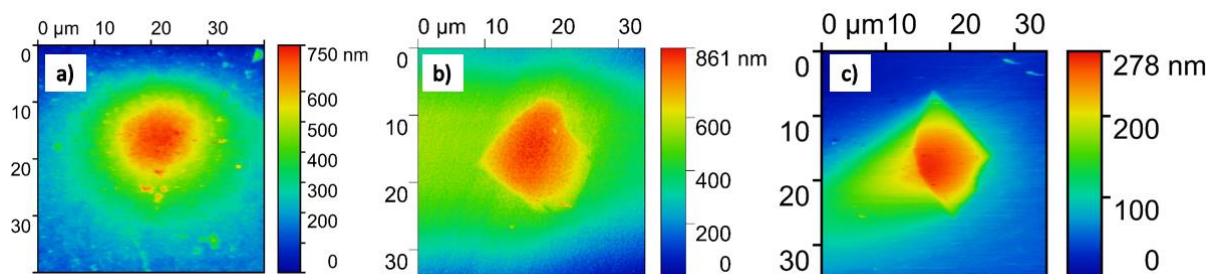
Rys. 20. Powierzchnia kompozytu a) bezpośrednio po współelektroosadzaniu b) po polerowaniu (ciemnoszare – cząstki SiC, jasnoszare – osnowa Ni).

Na Rys. 20a widoczne są słabo związane cząstki na powierzchni warstwy, takie które w momencie zakończenia procesu wytwarzania nie zdążyły zostać wbudowane w warstwę, jednocześnie na tyle silnie związane, że w trakcie płukania nie odłączyły się. Z kolei na Rys. 20b widoczna jest powierzchnia kompozytu po polerowaniu, gdzie zostały tylko cząstki całkowicie obudowane osnową. Głównym celem polerowania było pozbycie się nie w pełni związanych cząstek z powierzchni oraz zapewnić niską chropowatość próbki, tak aby warstwa umocniona była mała w stosunku do wielkości mikro-belek i nie wpływała na pomiar ich zginania. Należy zwrócić uwagę, że polerowanie materiału kompozytowego z miękką osnową i twardym wzmocnieniem skutkuje szybszym ubytkiem objętości miękkiej fazy. Przykład takiego efektu jest przedstawiony na Rys. 21 - jest to widok z boku na przekrój warstwy, widać w górnej części wystające, spłaszczone i zaokrąglone cząstki SiC.



Rys. 21. Widok od boku na przekrój i górną powierzchnię próbki.

Cząstki wzmocnienia wystają znacznie ponad powierzchnię - może to wynikać to z faktu zbyt długiego polerowania powierzchni w zawiesinie cząstek ściernych. Aby uniknąć takiego efektu, wydłużono czas szlifowania na papierze ściernym (płaska powierzchnia papieru zapewnia relatywnie równomierne zużycie osnowy i wzmocnienia) oraz skrócono czas polerowania na suknie polerskiej z zawieszinami. W efekcie uzyskano mniejsze wystawanie cząstek ponad powierzchnię osnowy. Porównanie otrzymanych geometrii uzyskano przy pomocy mikroskopu sił atomowych (AFM) i przedstawiono na Rys. 22.



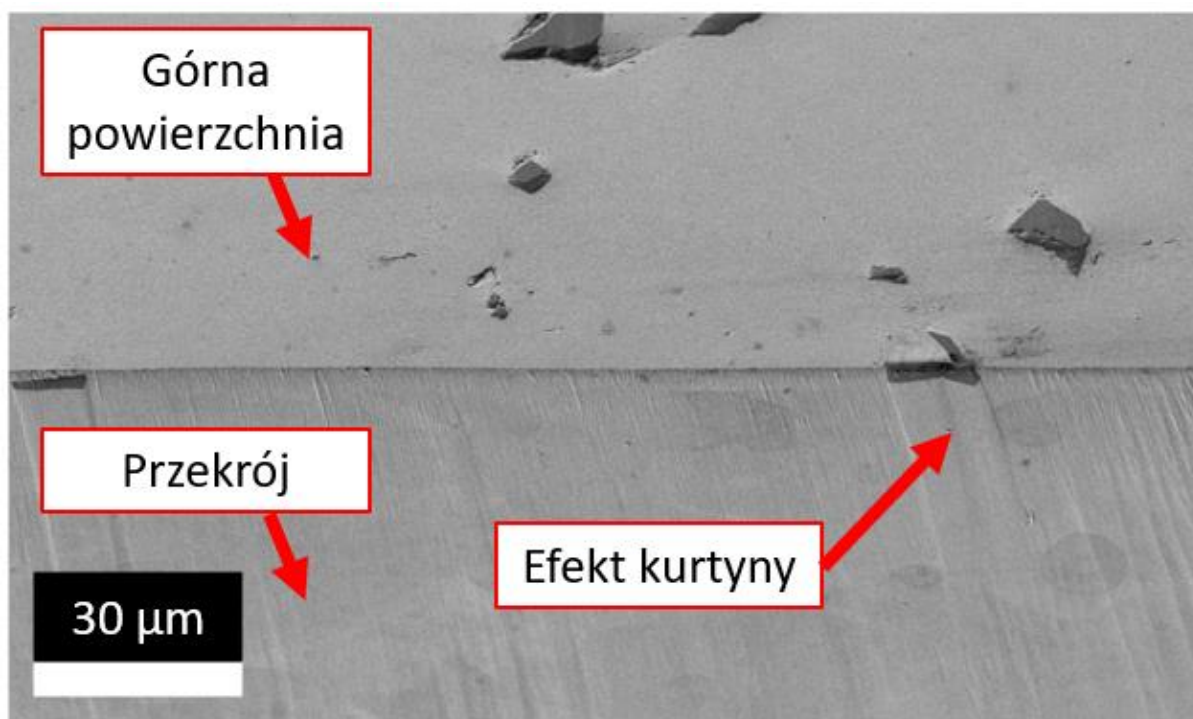
Rys. 22. Porównanie topologii powierzchni kompozytu: a) po osadzeniu b) po długim czasie polerowania z zawiesiną c) po krótkim czasie polerowania z zawiesiną. Ten sam zakres kolorów dla każdego rysunku ma inną skalę.

Na Rys. 22 pokazane są topografie pojedynczych cząstek i otaczająca je powierzchnia osnowy. Rys. 22a bezpośrednio po procesie elektroosadzania i płukania wodą dejonizowaną, Rys. 22b po pierwotnym procesie polerowania i Rys. 22c po docelowym procesie polerowania. Warto zwrócić uwagę, że docelowy proces polerowania (dłuższe szlifowanie na papierach ściernych i krótsze w zawieszinie cząstek ściernych) skutkowało mniejszym wystawianiem cząstek ponad powierzchnię osnowy. Widoczne jest również spłaszczenie (starcie) górnych powierzchni cząstek na Rys. 22 b) i c) w stosunku do a). Ostateczny proces mechanicznego przygotowania powierzchni jest przedstawiony w Tabeli 4.

Tabela 4. Proces przygotowanie powierzchni próbek.

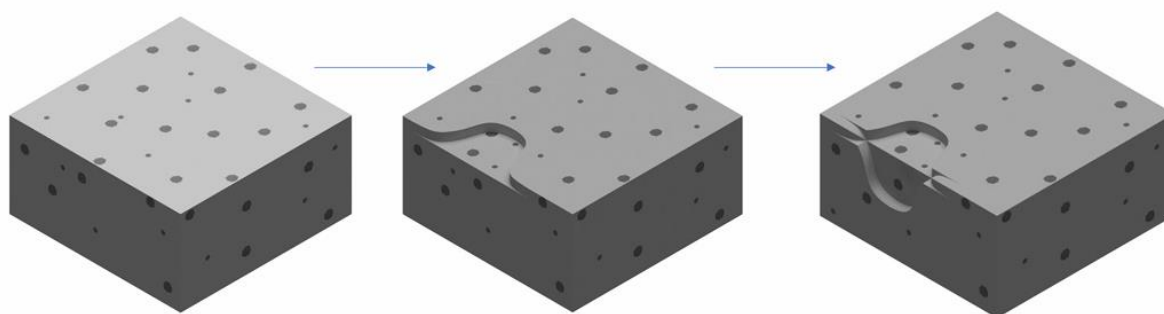
Nr procesu	Proces	Istotne parametry	Czas
1	Papier ścierny o gradacjach od 320 do 1200	Prędkość obrotowa = 300 obr/min	5 min
2	Sukno polerskie z diamentową zawiesiną 9 μm	Prędkość obrotowa = 200 obr/min dodatkowo lubrykant	30 min
3	Papier ścierny o gradacjach od 3000 do 5000	Prędkość obrotowa = 300 obr/min	5 min
4	Sukno polerskie z zawiesiną Al_2O_3 250 nm	Wibropolarka	60 min

Przedstawiony powyżej proces umożliwił zmniejszenie problemu wystawiania cząstek ponad powierzchnię osnowy, jednakże nie zlikwidował go. Z tego względu do przygotowania mikro-belek zastosowano kolejny krok polerowania – polerowanie jonowe. Efekt tego procesu jest przedstawiony na Rys. 23.



Rys. 23. Zdjęcie SEM krawędzi próbki po polerowaniu jonowym.

Polerowanie jonowe jest procesem analogicznym do trawienia skupioną wiązką jonów (FIB), jednakże na większą skalę. W tym przypadku przeprowadzono proces wzdłuż obu ścian próbki przy jednej krawędzi wg schematu z Rys. 24.



Rys. 24. Schemat zmiany geometrii próbki w wyniku użycia polerki jonowej.

W efekcie uzyskano równą powierzchnię zarówno na osnowie jak i wzmocnieniu. W kolejnym kroku wytwarzania umożliwiło to wykonanie mikro-belek o powtarzalnych kształtach przy pomocy trawienia FIB.

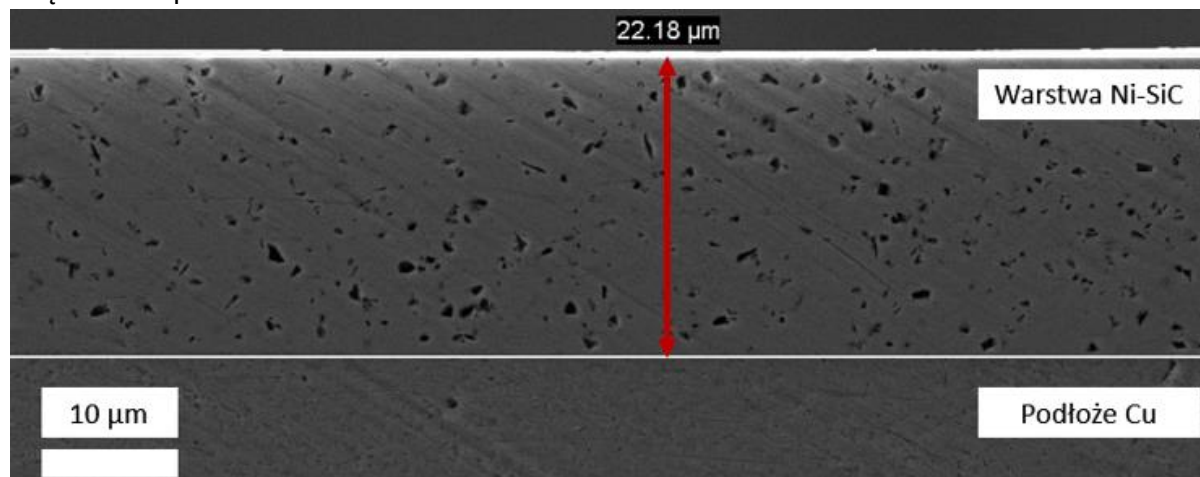
3.2. Wyniki - charakteryzacja - skala makro

W tym podrozdziale zostaną przedstawione wyniki charakteryzacji w skali makro wytworzonych próbek za pomocą SEM, XRD i testu odporności na zużycie.

3.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

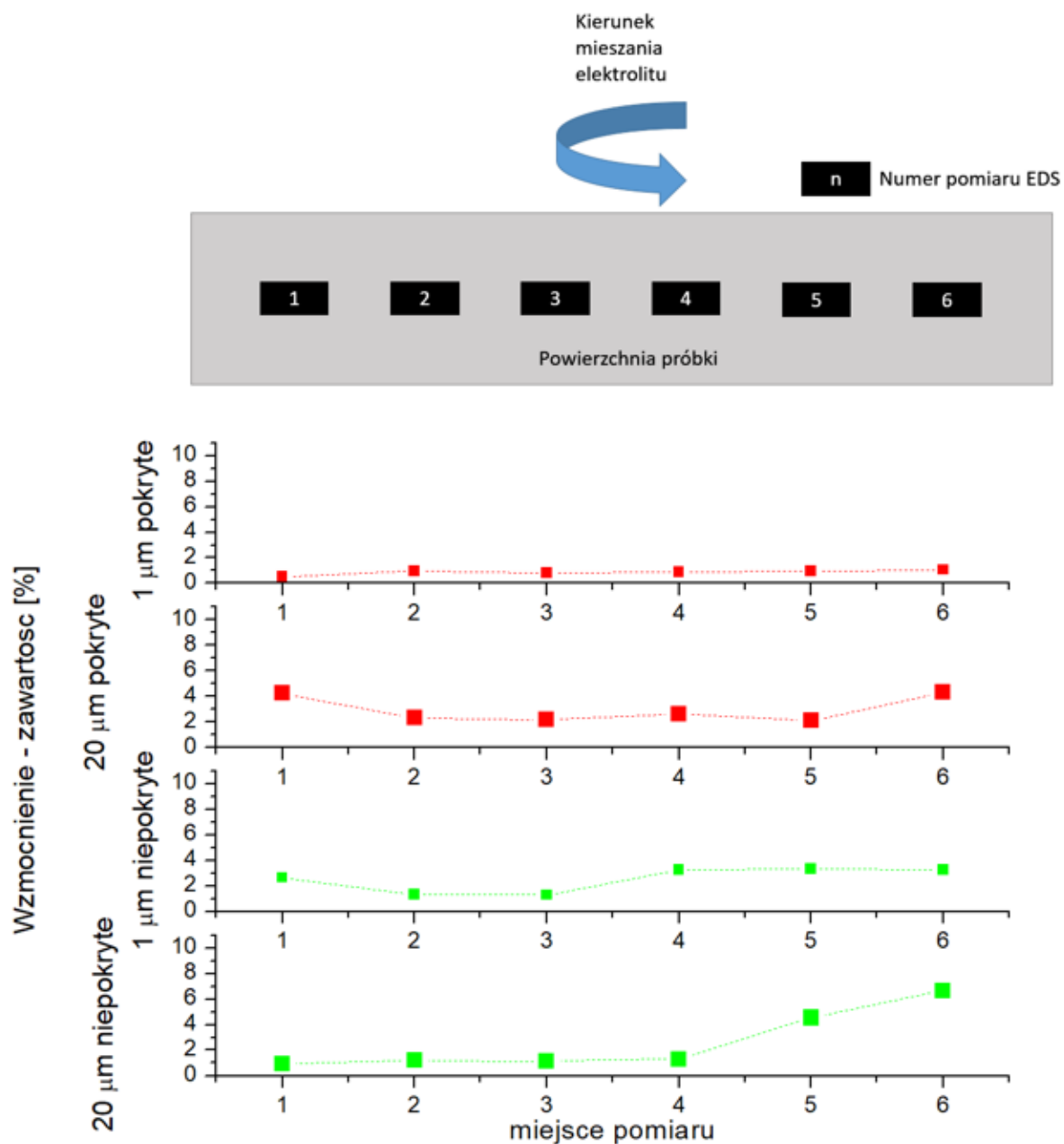
SEM wykorzystano do obrazowania współelektroosadzonych kompozytów Ni-SiC

Podstawowymi danymi uzyskanymi za pomocą mikroskopu elektronowego są zawartość cząstek SiC oraz grubość warstwy. Grubość wszystkich warstw po polerowaniu mieści się w przedziale od 20 do 25 μm . Przykładowy pomiar przedstawiono na Rys. 25 dla próbki z cząstkami 1 μm :



Rys. 25. Przekrój poprzeczny warstwy kompozytowej Ni-SiC z niepokrytymi cząstkami 1 μm wraz z pomiarem grubości.

Na podstawie obrazowania wykorzystanego do pomiarów grubości stwierdzono również stałą zawartość cząstek w funkcji grubości warstwy dla próbek z mniejszymi cząstkami (1 μm). Dla próbek z większymi cząstkami (20 μm) zgodnie z oczekiwaniami uzyskano pojedyncze cząstki wzdłuż grubości, gdyż wielkość cząstek i grubość warstwy jest porównywalna. Na Rys. 26 przedstawiono wyniki pomiaru EDS zawartości cząstek w próbkach po polerowaniu.



Rys. 26. Zawartość SiC w zależności od miejsca pomiaru EDS.

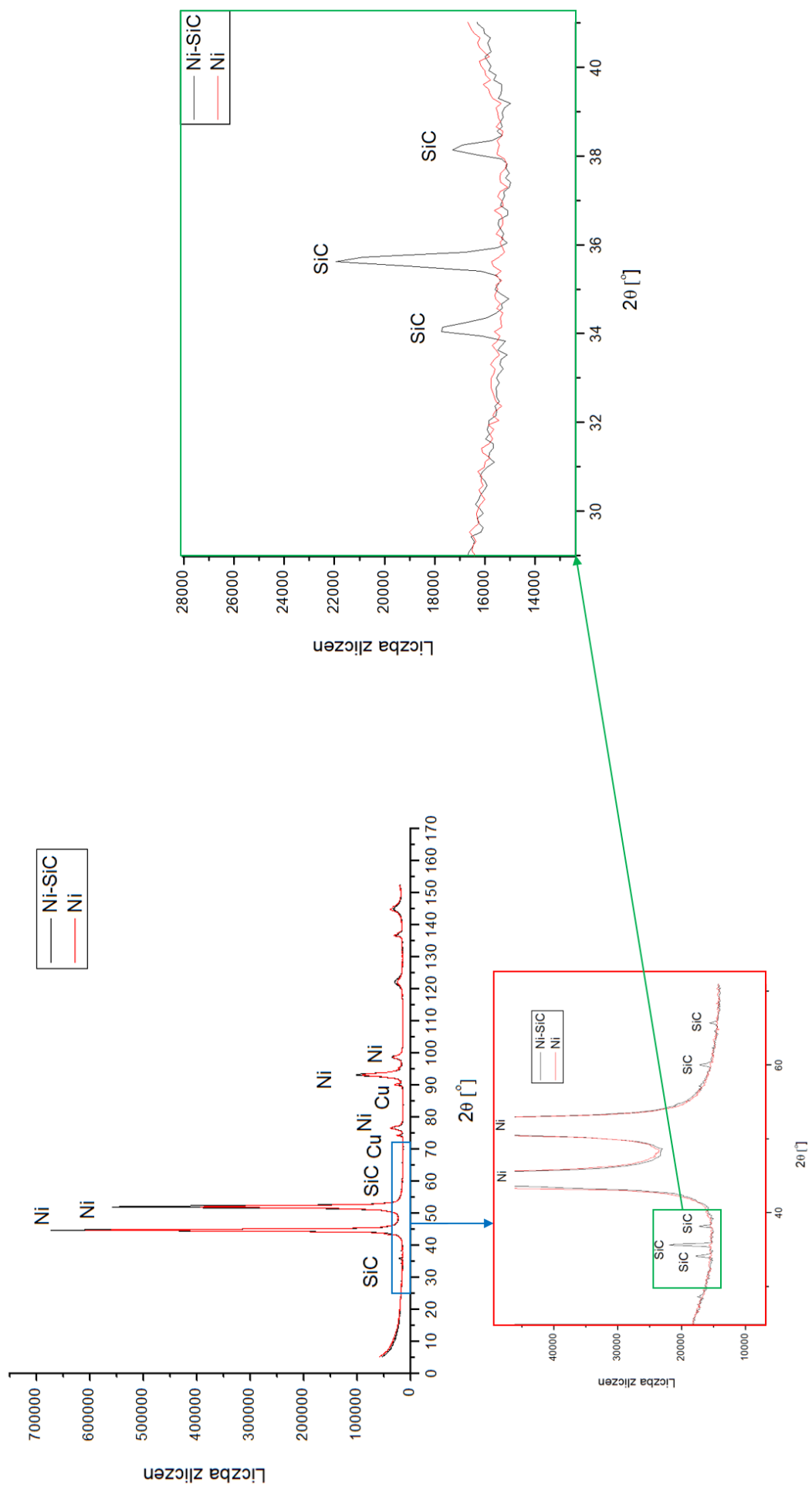
Uzyskane wyniki wskazują, że większa zawartość cząstek występuje w miejscu, gdzie uderzają w powierzchnię podłoża. Największa niejednorodność zawartości cząstek występuje dla dużych niepokrytych SiC. Wyniki również sugerują, że pokrycie cząstek ułatwia ich współosadzanie, ponieważ rozkład jest bardziej jednorodny.

Niestety trudno jest porównać zawartości SiC w próbkach z cząstkami pokrytymi i niepokrytymi. Wynika to z faktu, że zawartość cząstek w elektrolicie w trakcie osadzania była różna. To z kolei jest skutkiem procesu chemicznego osadzania niklu na cząstkach SiC - proces ten wymagał wielokrotnego płukania, przez co część cząstek została utracona. Z punktu widzenia głównego celu tej pracy nie jest to jednak problem, ponieważ (1) zakłada się, że w skali mikro, przy pomiarze jednego połączenia osnowa-cząstka, jednej mikro-belki zawartość cząstek w całej warstwie nie ma znaczenia. Założenie to przestałoby być spełnione w przypadku aglomerowania cząstek - tego zjawiska w próbkach użytych w tej pracy nie zaobserwowano; (2) przy testach odporności na zużycie dokładnie zobrazowano miejsca

wykonania pomiarów, tak by zawartość cząstek odpowiadała miejscu wykonania pomiaru, a nie uśrednionej wartości.

3.2.2. Dyfrakcja rentgenowska

Dyfraktogramy wykonano dla warstw kompozytowych w celu określenia struktury krystalograficznej osnowy, określenia wielkości jej ziaren i tekstury oraz dla czystego niklu. Wyniki porównawcze dla czystego niklu i kompozytu Ni-SiC przedstawiono na Rys. 27.



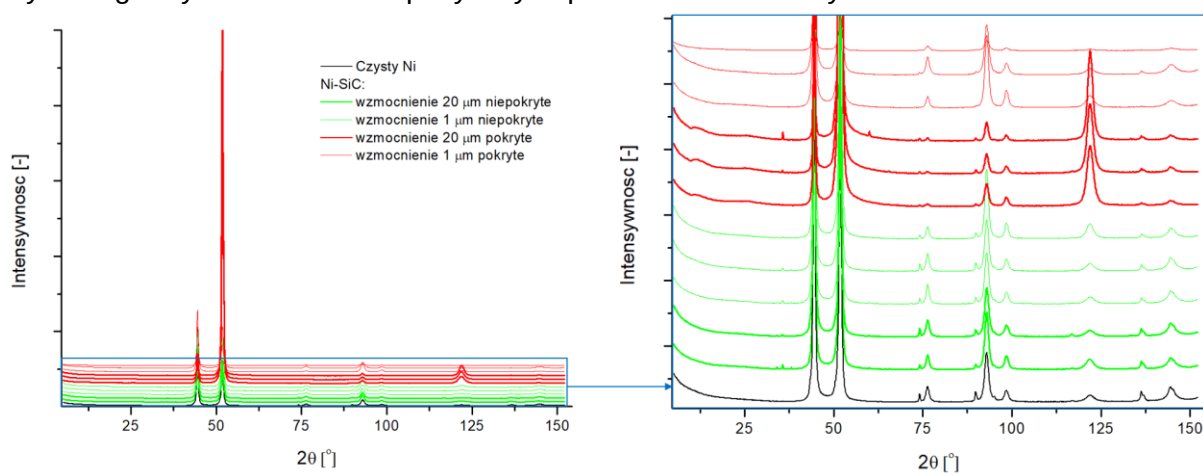
Rys. 27. Wyniki XRD dla próbek Ni oraz Ni-SiC.

Podstawową obserwacją z porównania dyfraktogramów jest fakt, że w kompozycie obserwowalne są piki od SiC co potwierdza ich obecność w powłoce. Kolejną obserwacją jest to, że liczba zliczeń dla SiC jest dużo mniejsza niż dla Ni. Wynika to przede wszystkim z faktu, że Ni jest dużo więcej niż SiC, ale również z faktu, że refleksy dla SiC istnieją dla niskich kątów padania, gdzie głębokość wnikania promieniowania jest najmniejsza.

Wyniki dla warstw kompozytowych wskazują typową dla niklu strukturę FCC [109]. Kolejną obserwacją jest różnica w stosunkach wysokości refleksów dla niklu, wskazuje to na różnice w teksturze. Szczegółowe wyniki zostaną podane dalej.

Na podstawie informacji o promieniu atomu niklu, wynikającej z tego jego objętości oraz objętości komórki elementarnej FCC (dane z bazy ICDD, karta 04-010-6148) oszacowano zakres głębokości wnikania od 3,2 μm (najniższe wartości 2θ) do 71,4 μm (najwyższe wartości 2θ). Z jednej strony oznacza to, że zawartość SiC może być niedoszacowana, z drugiej dla dużych kątów obecne będą piki od miedzianego podłoża.

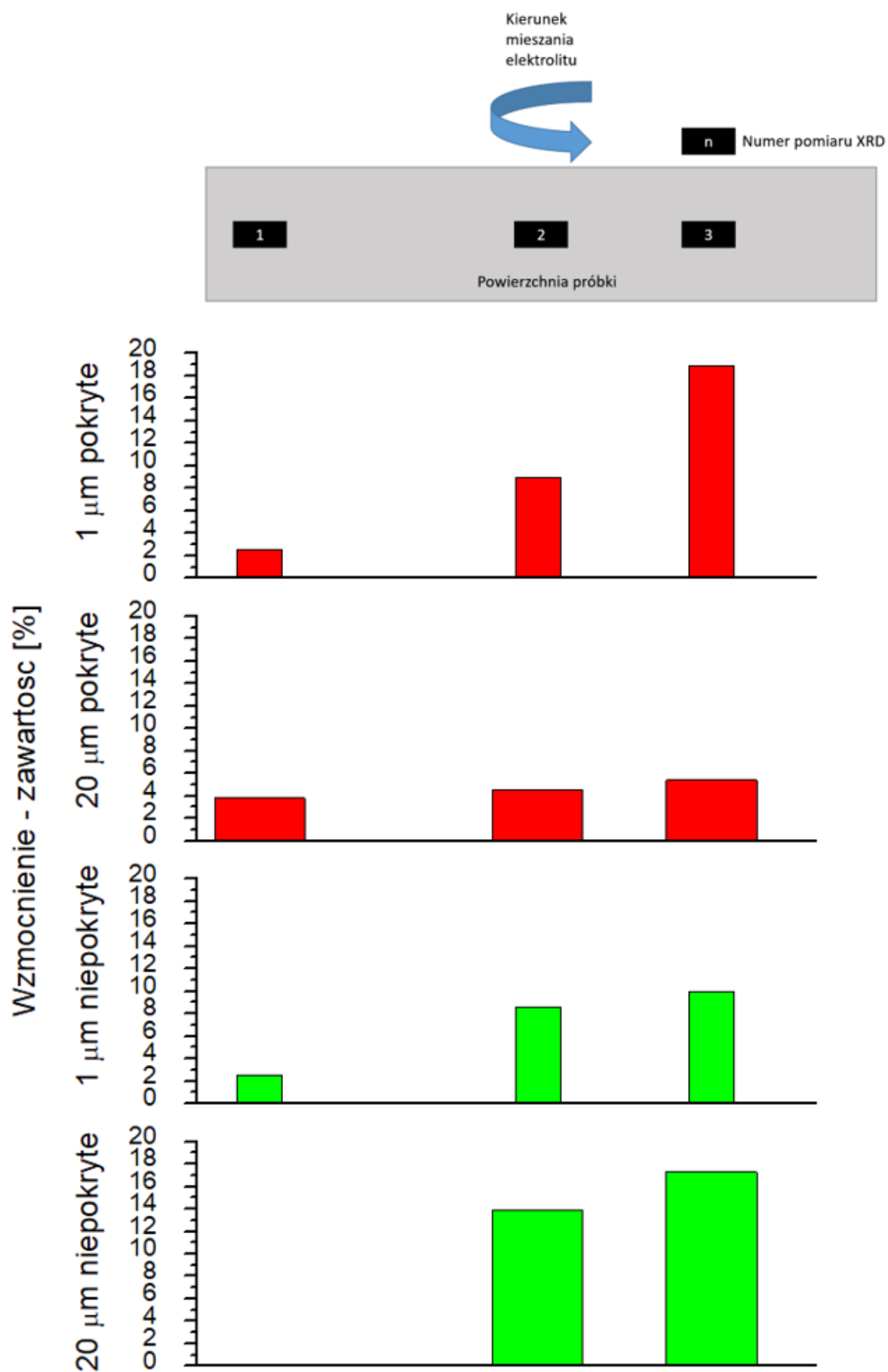
Dyfraktogramy dla warstw kompozytowych przedstawiono na Rys. 28.



Rys. 28. Dyfraktogramy dla wszystkich próbek.

Uzyskane wyniki pokazują, że wszystkie próbki są zbudowane z tej samej fazy Ni – FCC. Ponadto, zaobserwowano również dla próbki z większymi, pokrytymi cząstkami udział fazy HCP dla niklu, która pochodzi od warstwy ochronnej. Brak tych pików dla próbki z mniejszymi cząstkami prawdopodobnie wynika ze zbyt małego stosunku sygnału do szumu dla tego pomiaru (zbyt małej zawartości cząstek). Różnice występują w teksturze, zawartości SiC oraz wielkości ziaren.

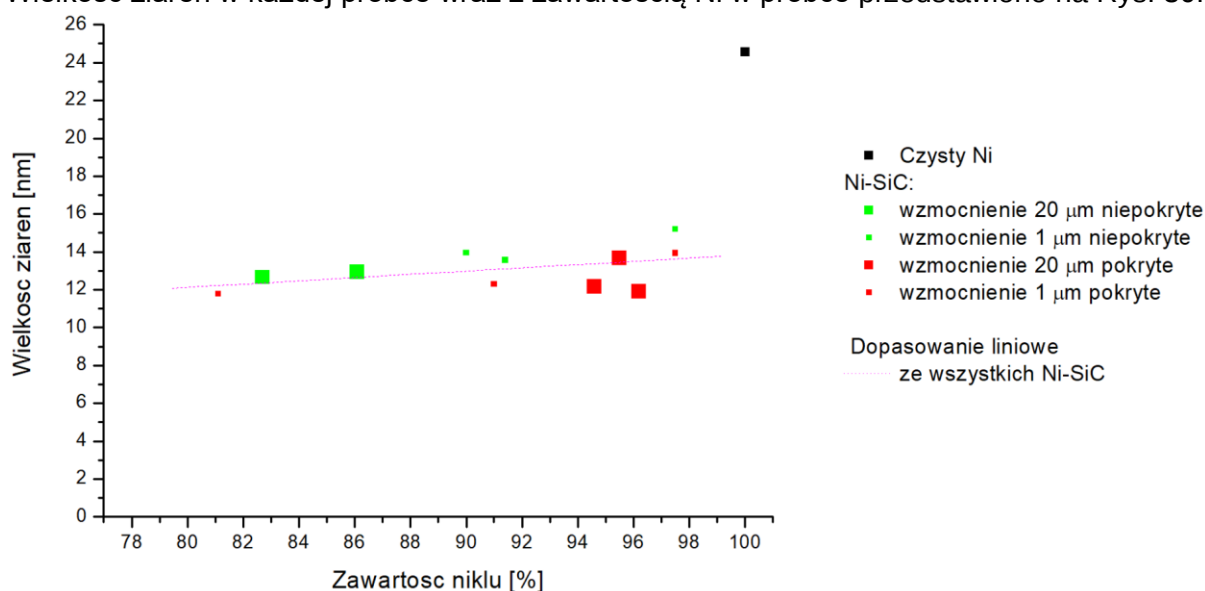
Zawartość SiC wg pomiarów XRD szacuje się od 0 do 19% fazowo w zależności od próbki oraz miejsca pomiaru na próbce. Szczegółowe wyniki przedstawia Rys. 29.



Rys. 29. Zawartość SiC w Ni-SiC wg wyników XRD.

Osadzanie wykonano w takim ułożeniu, że powierzchnia próbki była styczna do wiru tworzonego przez mieszanie. Oznacza to, że spodziewanym wynikiem jest różna zawartość SiC w próbce w zależności od miejsca. Najmniejszą zawartość SiC uzyskano w próbce z dużymi cząstkami w miejscu, gdzie siła hydrodynamiczna działa w kierunku od próbki (pozycja nr 1). Największe zawartości uzyskano zawsze najbliżej krawędzi, gdzie cząstki niesione siłą hydrodynamiczną uderzają w powierzchnię próbki (pozycja nr 3). Pośrednie wartości zawartości występują w pozycji nr 2, gdzie siła hydrodynamiczna jest styczna do powierzchni próbki. Co więcej, widoczny jest wpływ pokrycia cząstek SiC. Na pozycji nr 1 dla kompozytu z dużymi cząstkami praktycznie nie występuje SiC, jednak pokrycie ich warstwą ochronną niklu ułatwia współosadzanie. Rozkład zawartości SiC dla dużych, pokrytych cząstek jest daleki od jednorodnego, ale cząstki występują na całej powierzchni. Dla małych cząstek bez pokrycia rozkład jest bardziej jednorodny niż dla dużych cząstek bez pokrycia, co oznacza, że względnie łatwiej się współosadzają. Jednak dopiero pokrycie tych cząstek warstwą ochronną pozwala na uzyskanie jednorodnego rozkładu cząstek w warstwie. Wyniki te są komplementarne do wyników EDS. XRD umożliwiło wzięcie pod uwagę całej grubości próbek, z kolei EDS został wykonany w większej liczbie miejsc.

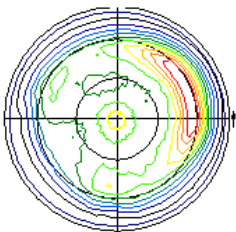
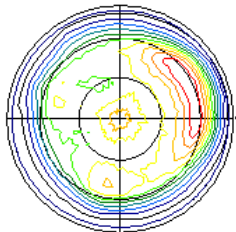
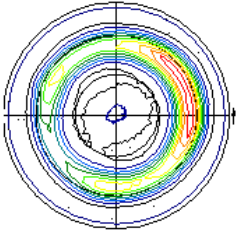
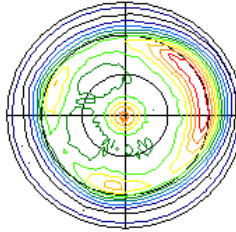
Wielkość ziaren w każdej próbce wraz z zawartością Ni w próbce przedstawiono na Rys. 30.



Rys. 30. Wielkość ziaren w próbkach Ni i Ni-SiC.

Najważniejszą obserwacją z tych wyników jest zmniejszenie ziaren niklu z powodu dodania cząstek SiC do roztworu do elektroosadzania. Dla czystego niklu uzyskano średni rozmiar 25 nm, a dla próbek kompozytowych pomiędzy 11 a 16 nm. Jednocześnie można zaobserwować, że wraz ze wzrostem zawartości cząstek w obszarze pomiarowym maleje wielkość ziaren. Ten spadek jest odzwierciedleniem faktu, że cząstki wzmocnienia działają jako inhibitory wzrostu ziaren [110].

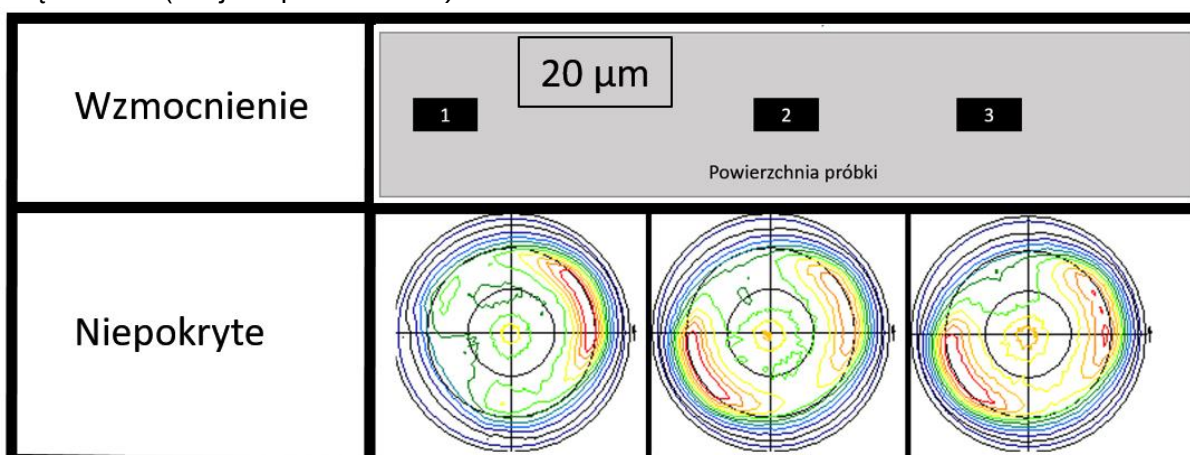
Wyniki wyznaczenia tekstury wyznaczono dla refleksów o największej intensywności na dyfraktogramie – orientacji 111 i przedstawiono na Rys. 31.

Tekstura – wyniki z wykorzystaniem refleksów 111		
Wzmocnienie	20 μm	1 μm
Niepokryte		
Pokryte		

Rys. 31. Wyniki pomiaru tekstury dla wszystkich próbek.

XRD potwierdza istnienie silnej tekstury w kierunku 111 dla wszystkich próbek.

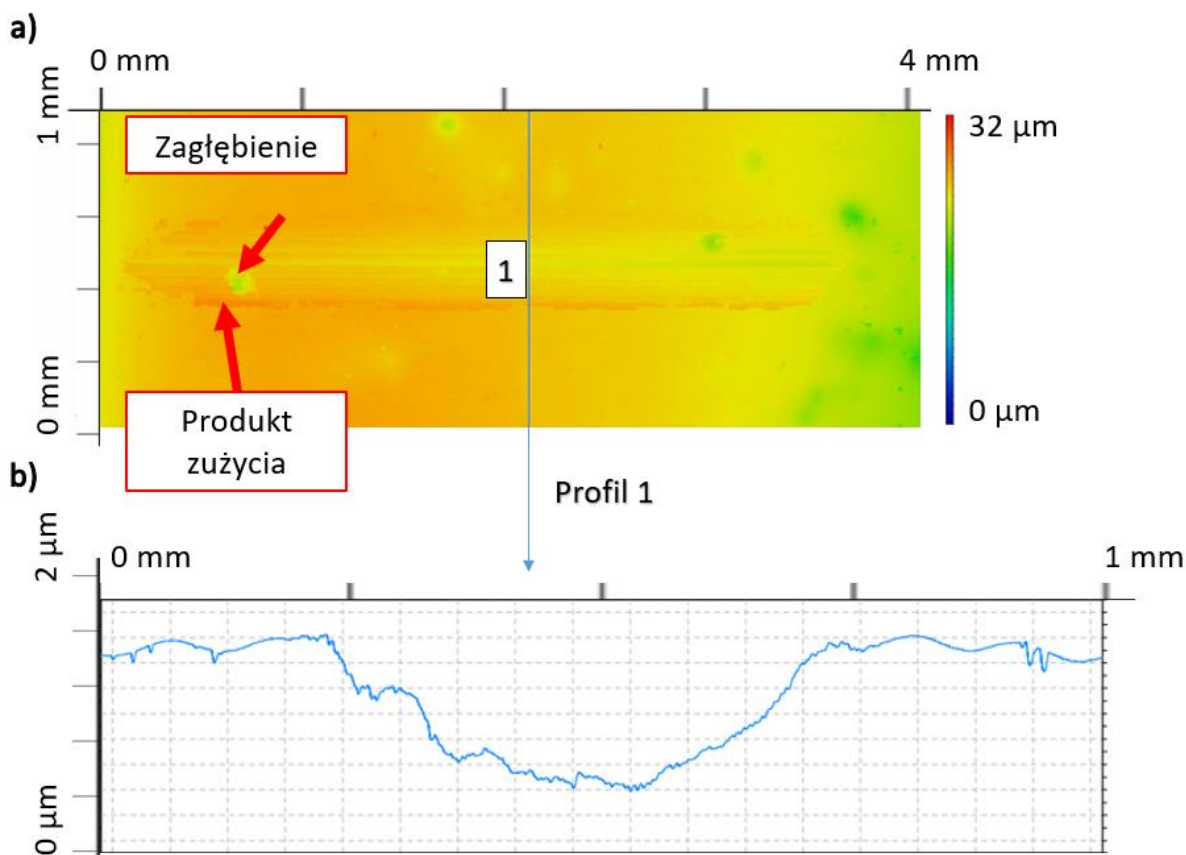
Szczegółowa analiza figur polowych w zależności od miejsca (Rys. 32) wykonaniu pomiaru wskazuje również, że najsilniejsza tekstura występuje w miejscach o najmniejszej zawartości cząstek SiC (miejsce pomiaru nr 1).



Rys. 32. Wyniki pomiaru tekstury dla próbki z cząstkami 20 μm bez warstwy ochronnej w zależności od miejsca pomiaru.

3.2.3. Pomiar odporności na zużycie

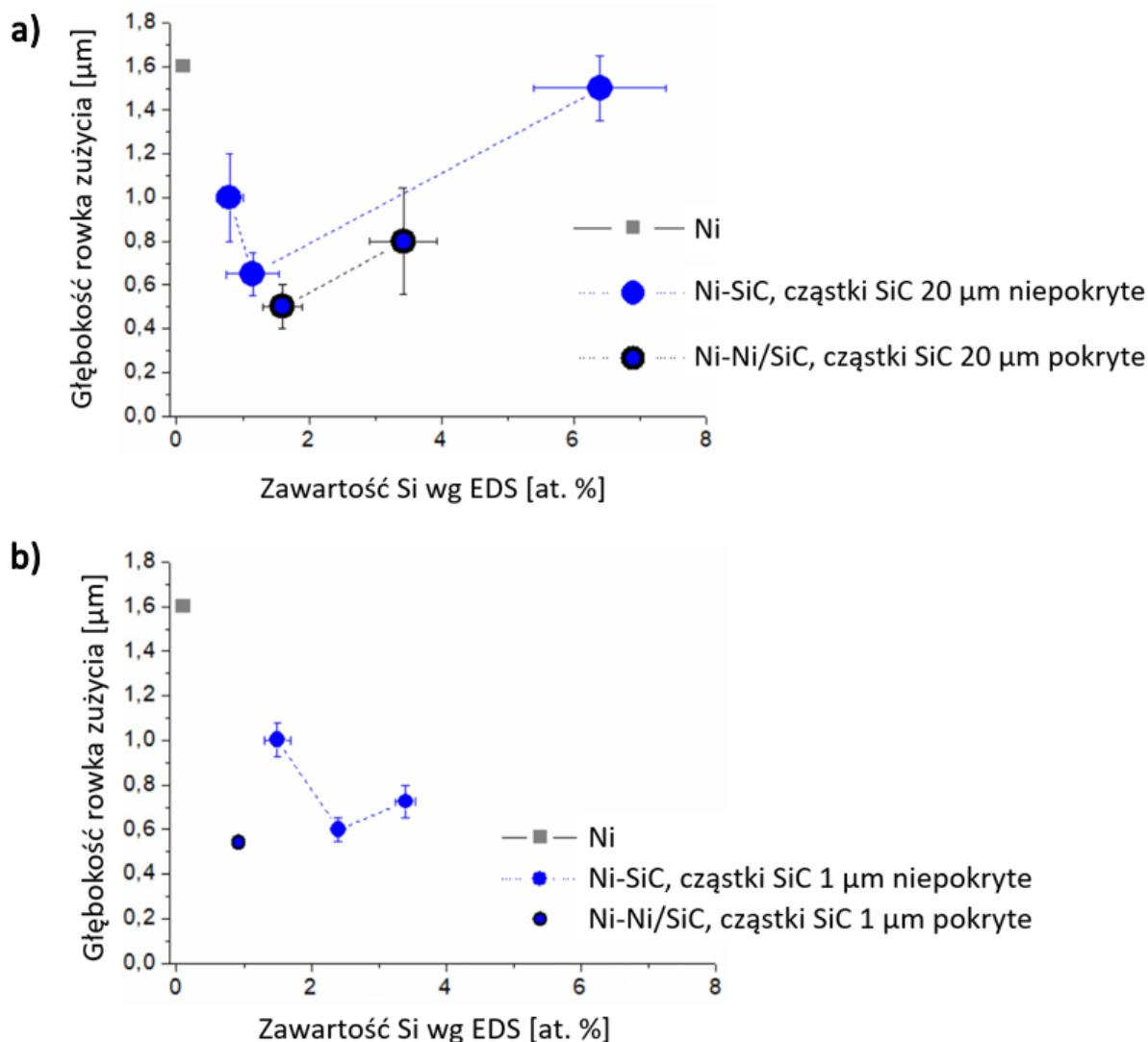
Pomiar odporności na zużycie przeprowadzono w sumie na pięciu próbkach – nanokrystalicznym niklu oraz czterech próbkach kompozytowych Ni-SiC. Wykonano również pomiary zawartości SiC dla każdego rowka zużyciowego. Przykładowy wynik skanowania rowka zużycia za pomocą profilometru przedstawiono na Rys. 33.



Rys. 33. Rowek zużycia: a) obraz całego rowka uzyskany przy pomocy profilometru stykowego b) przekrój nr 1.

Przedstawiony wynik pokazuje, że testowana próbka była stosunkowo płaska na długości rowka. Kolejnym widocznym elementem zobrazonej powierzchni jest fragment wystający ponad nominalną powierzchnię (ciemno pomarańczowy) – produkt zużycia. Co do zasady, rowki były czyszczone przed skanowaniem, ale część produktu zużycia jest mocno związana z powierzchnią. Wyniki EDS wskazują, że jest to cienka warstwa utlenionego niklu. Widoczne są również zagłębienia w powierzchni, prawdopodobnie jest to efekt wyrwania cząstek w trakcie polerowania. W szczególności może to dotyczyć cząstek, które w momencie zakończenia elektroosadzania nie były całkowicie pokryte warstwą niklu (osnowy). W celu uniknięcia wpływu tych zagłębień na wynik objętości zużycia zdecydowano, aby miarą zużycia była uśredniona głębokość rowka z 5 pomiarów.

Na **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** Rys. 34 przedstawiono wyniki testów zużycia.



Rys. 34. Głębokość rowka zużycia w zależności od zawartości Si wg pomiaru EDS: a) porównanie dla czystego Ni i kompozytu Ni-SiC z cząstkami 20 μm b) porównanie dla czystego Ni i kompozytu Ni-SiC z cząstkami 1 μm

Uzyskane wyniki dla cząstek 20 μm na Rys. 34a sugerują, że zużycie może być nieznacznie mniejsze dla próbki z pokrytymi cząstkami SiC względem próbki z niepokrytymi cząstkami. Widać również, że dla kompozytu z pokrytymi cząstkami udało się uzyskać bardziej jednorodny rozkład cząstek, z mniejszą różnicą pomiędzy skrajnymi zawartościami wzmocnienia. Z powodu niewielkiej ostatecznej liczby punktów pomiarowych nie można z całkowitą pewnością określić trendów dla tych wyników, ale prawdopodobnie, zgodnie z przeglądem literatury, zużycie kompozytu spada względem zużycia materiału osnowy, a po przekroczeniu minimum zaczyna wzrastać, może nawet przekroczyć zużycie osnowy.

Na Rys. 34b przedstawiono analogicznie uzyskane wyniki dla kompozytów z mniejszymi cząstkami. Tutaj wpływ pokrycia warstwą ochronną jest bardziej jednoznaczny.

Kompozyty z niepokrytymi cząstkami ponownie tworzą trend z minimum zużycia. Z kolei, dla cząstek z pokryciem warstwą ochronną wszystkie pięć pomiarów zostało wykonanych dla zawartości około 1% Si, ponieważ rozkład cząstek SiC dla tej próbki jest zdecydowanie najbardziej jednorodny.

Po pierwsze, porównanie wyników między próbkami jest utrudnione ze względu na różną zawartość SiC w próbkach. Dotyczy to zarówno globalnie całej próbki – różnice między największą a najmniejszą zawartością dla całej próbki są mniejsze dla próbek z pokrytymi

cząstkami. Jak i lokalnie dla rowka zużycia – rowki na próbkach z pokrytymi cząstkami mają mniejszą zmienność zawartości SiC.

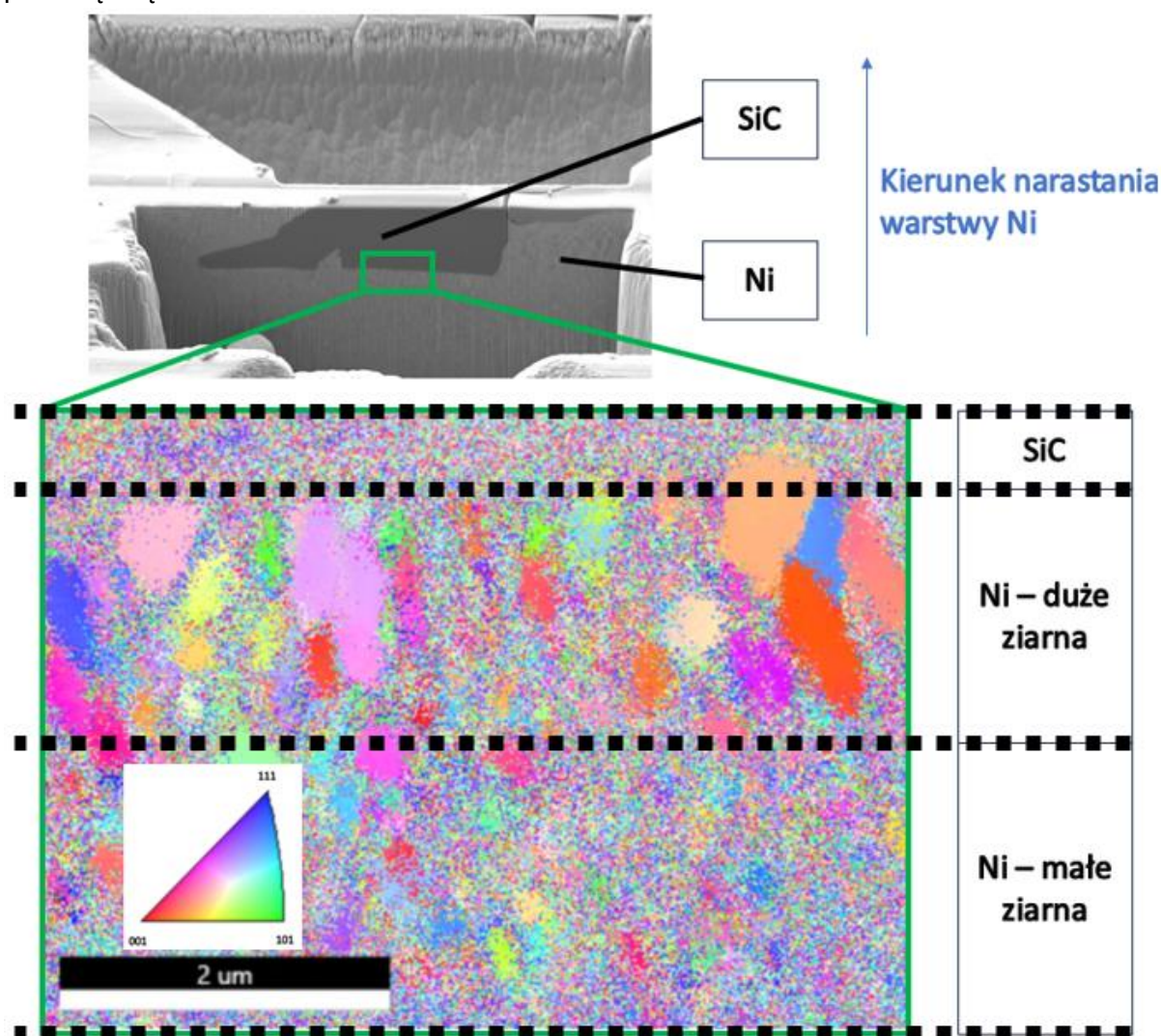
Podstawowa obserwacja jest zgodna z wynikami literaturowymi[88] – kompozyty mają pewne maksimum odporności na zużycie (najmniejszą głębokość rowka) w funkcji zawartości wzmocnienia. Dodanie małej ilości wzmocnienia drastycznie zmniejsza zużycie względem czystego materiału osnowy. Dalsze zwiększanie zawartości wzmocnienia dalej zmniejsza zużycie aż do osiągnięcia minimum. Jeszcze większa zawartość cząstek nie polepsza właściwości trybologicznych.

3.3. Wyniki - wytwarzanie - skala mikro

W tym podrozdziale zostaną przedstawione wyniki wytwarzania mikro-belek do testów zginania.

3.3.1. EBSD

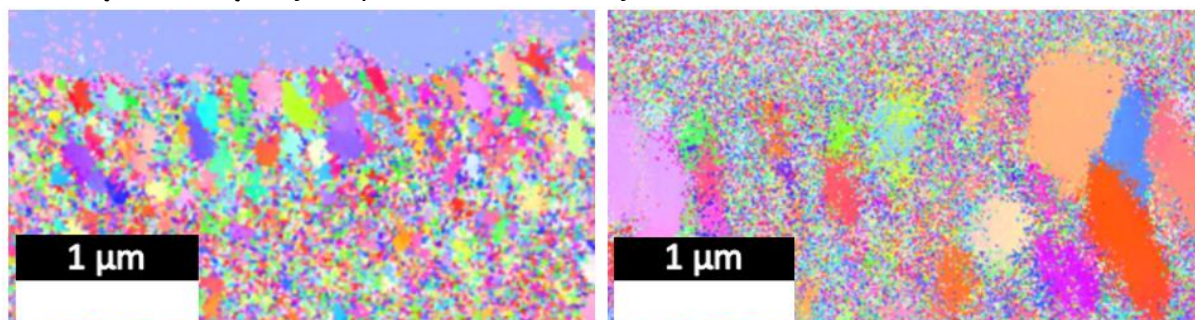
Mapowanie EBSD wykonano w celu określenia mikrostruktury niklu. Na Rys. 35 przedstawiono wynik mapowania w okolicy połączenia osnowa-wzmocnienie zlokalizowanego pod cząstką SiC.



Rys. 35. Wynik mapowania EBSD w połączeniu osnowa-wzmocnienie.

Uzyskany wynik pokazuje, że ziarna cząstki SiC oraz ziarna Ni z dala od cząstki są nanometrycznych rozmiarów, co jest w zgodzie z wynikami uzyskanymi dla XRD – gdzie rozmiar ziaren niklu wyznaczono na 12-16 nm.

Następnie dokonano porównania rozkładu ziaren Ni wokół cząstki niepokrytej i pokrytej warstwą ochronną – wyniki przedstawiono na Rys. 36.

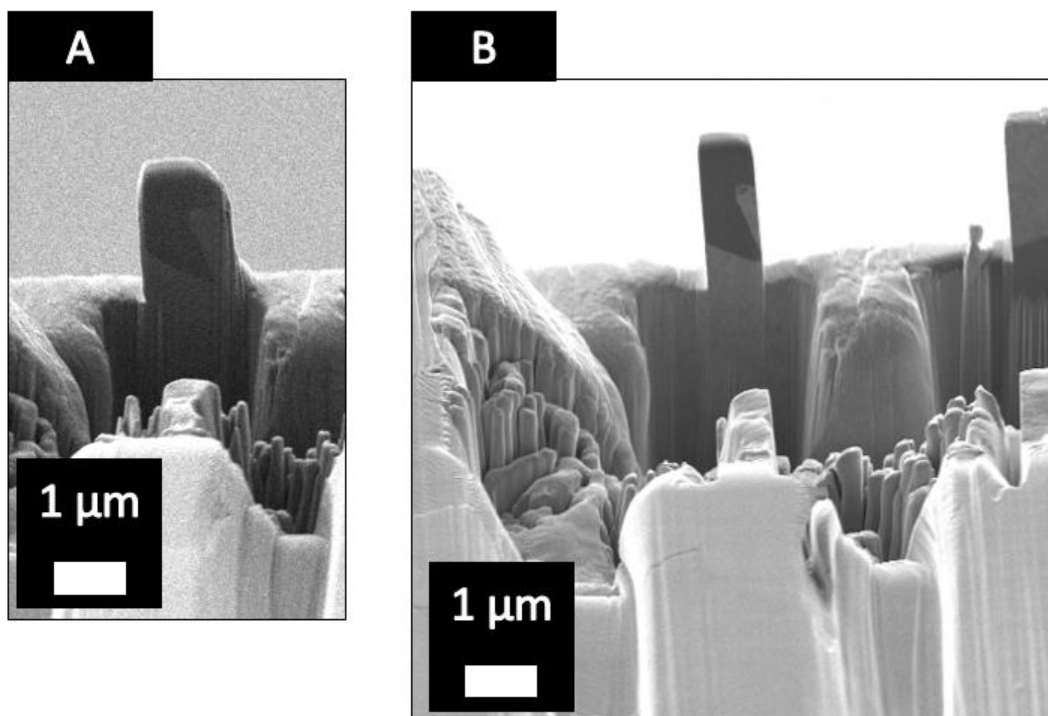


Rys. 36. Wynik EBSD - porównanie połączenia dla cząstek niepokrytych i pokrytych: a) połączenie osnowy z cząstką 20 µm bez warstwy ochronnej b) połączenie osnowy z cząstką 20 µm z warstwą ochronną.

W obu przypadkach ziarna niklu w dalszej odległości od SiC są rozmiarów poniżej 20nm, jednak mapowanie EBSD pokazuje, że mikrostruktura niklu w pobliżu połączenia osnowa-wzmocnienie zależy od obecności warstwy ochronnej. Bez warstwy ochronnej ziarna niklu przy cząstce SiC rosną do rozmiaru około 200 nm i ta strefa powiększonych ziaren wynosi około 500 nm. Z kolei, dla cząstki z warstwą ochronną maksymalny zaobserwowany rozmiar ziaren niklu to nawet 1000 nm i wielkość strefy zwiększonych ziaren dochodzi do 2 µm. Widać również, że te duże ziarna nie występują dokładnie na całej długości połączenia, co sugeruje, że jednym z czynników jest lokalny stan chemiczny powierzchni cząstki SiC.

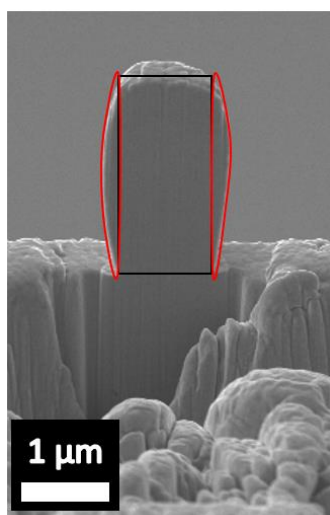
3.3.2. Wytwarzanie mikro-belek

Wytwarzanie mikro belek zostało wykonane trawieniem skupioną wiązką jonów po wykonaniu procesu polerowania jonowego. Mikro belki mają wymiary w zakresie 0,5-2 µm x 0,5-2 µm x 5-13 µm (szerokość x grubość x długość). Dla każdej belki dokładne wymiary zależą od położenia cząstki zostały dobrane tak, żeby połączenie między cząstką a wzmocnieniem w objętości belki przechodziło przez cały przekrój poprzeczny belki. Belki są trawione prostopadłe do krawędzi próbki w celu umożliwienia pomiaru ich topografii za pomocą mikroskopii sił atomowych. W tym celu długość belki nie może być powyżej 13 mikrometrów – jest to typowa wysokość ostrzy w standardowych sondach AFM. Wytworzenie każdej belki rozpoczyna się od zgrubnego trawienia przy prądzie 3 nA. Na Rys. 37A widać, że użycie tak wysokiego prądu nie generuje ostrych krawędzi próbki i potrzebne jest dokładniejsze wytrawienie mniejszym prądem. W tym celu w pośrednim procesie użyto prądu 300 pA – na Rys. 37B widoczne są ostre krawędzie przygotowane przy tych parametrach wiązki jonów.



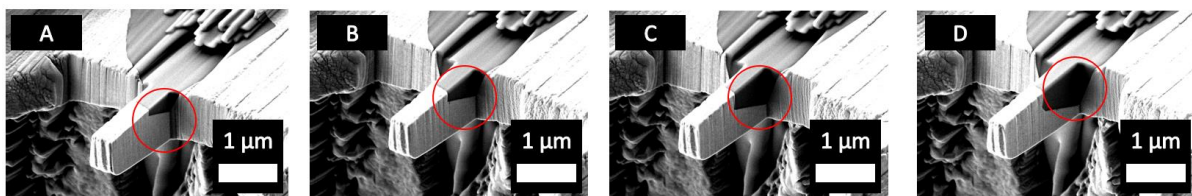
Rys. 37. Różnica w uzyskanej geometrii belki dla prądu 3 nA (A) oraz 300 pA (B).

Jednocześnie mniejszy prąd zmniejsza efekt powtórnego osadzania się wytrawnego materiału w okolicach miejsca trawienia – przykład takiego zjawiska przedstawiono na Rys. 38.



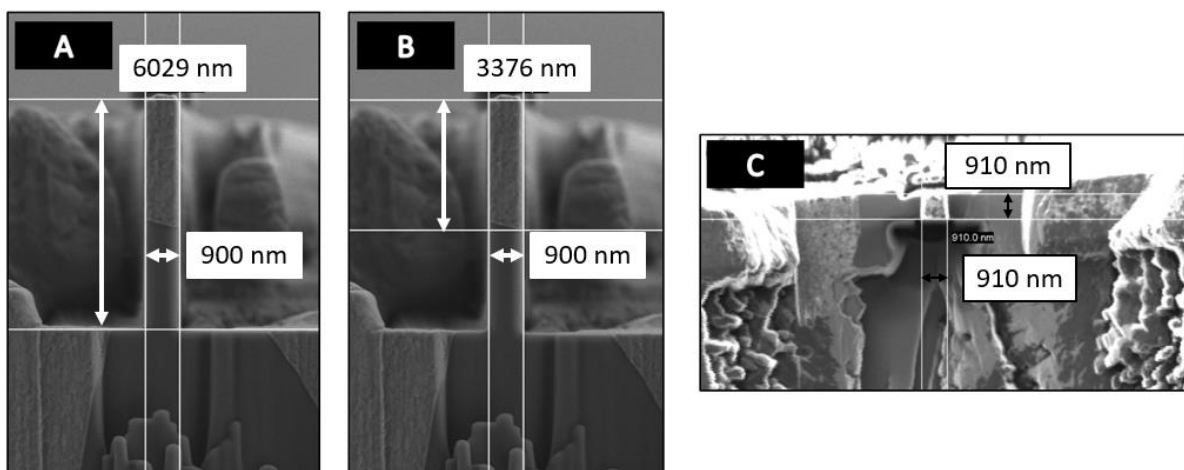
Rys. 38. Efekt ponownego osadzania na belce w wyniku trawienia FIB pod belką – czarny: oryginalna geometria belki; czerwony – osadzony materiał.

Dla próbek z cząstkami wzmocnienia w rozmiarze 20 μm belki wykonano we fragmentach cząstek. Dla próbek z cząstkami 1 μm cała cząstka jest w przekroju poprzecznym belki. Wykonano również zdjęcia pod kątem, tak aby zobaczyć powierzchnię boczną belki, w szczególności połączenie między cząstką wzmocnienia a osnową – było to szczególnie ważne, ponieważ nieregularny kształt cząstek SiC powodował, że niewielka zmiana szerokości mikrobekki mogła poważnie zmienić przebieg połączenia. Przykład takiej zmiany zobrazowana na Rys. 39.



Rys. 39. Zmiana widocznej geometrii połączenia osnowa-wzmocnienie przy zmniejszaniu szerokości belki. A,B,C,D ukazują tę samą belkę po kolejnych procesach precyzyjnego trawienia wiązką jonów. Różnica szerokości belki pomiędzy A i D wynosi około 200 nm. Skala poglądu – oś belki nie jest prostopadła do osi wiązki elektronów SEM – występuje znaczny błąd paralaksy.

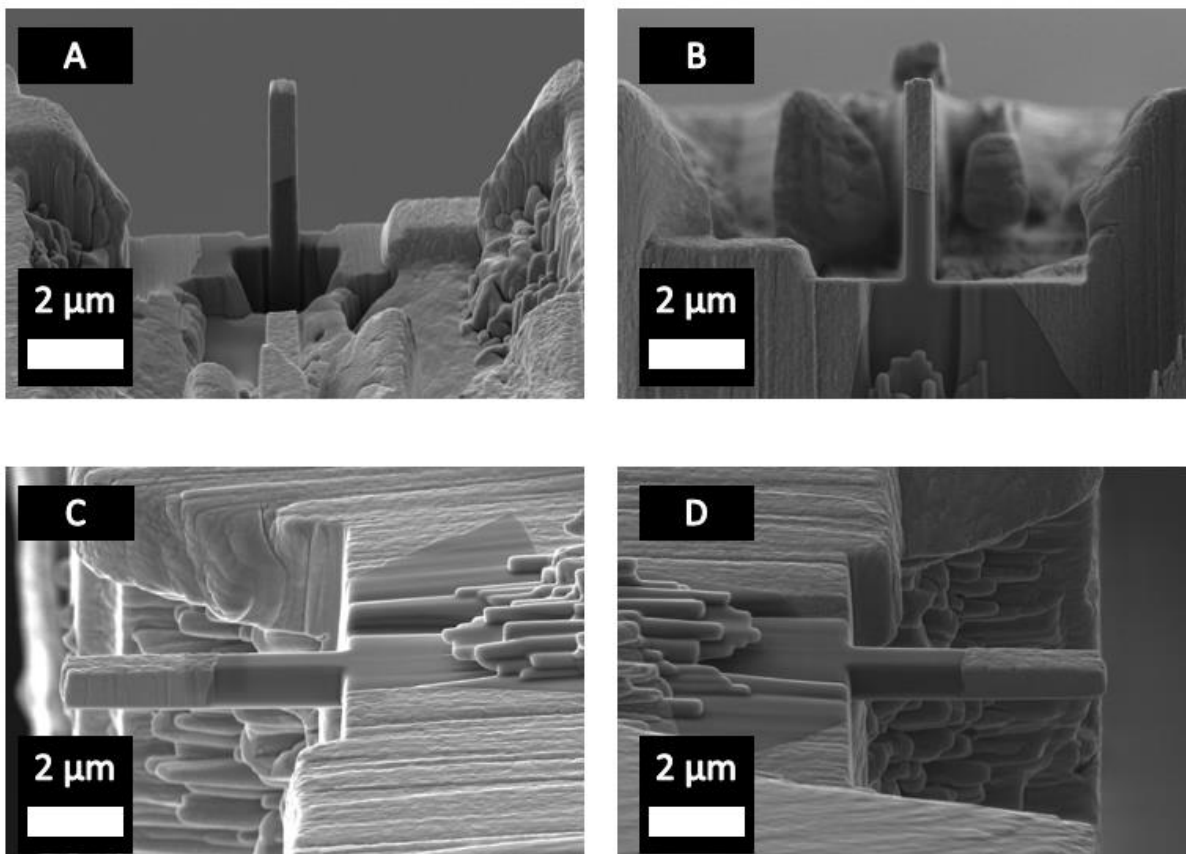
Wymiary belek zostały zmierzone przy pomocy zdjęć SEM w kierunku równoległym (szerokość i długość) i prostopadłym (szerokość i grubość) do osi belki – przykładowy pomiar został przedstawiony na Rys. 40.



Rys. 40. Wymiarowanie belki – A – długość i szerokość całkowita, B – szerokość całkowita i długość od wolnego końca do połączenia osnowa-wzmocnienie, C – szerokość i grubość.

Na przykładzie szerokości belki z Rys. 40 widać, że różnica w wyniku pomiaru w zależności od zaznaczenia znaczników może wynosić około 1%.

Wynik dla każdej belki jest podstawą do pomiaru topografii przełomu – wynik skanowania przełomu jest ograniczony do wymiarów przekroju poprzecznego uzyskanego ze zdjęć SEM. Na Rys. 41 przedstawiono wytworzoną mikro-belkę w widoku z dołu (A), z góry (B) i od boków (C i D).

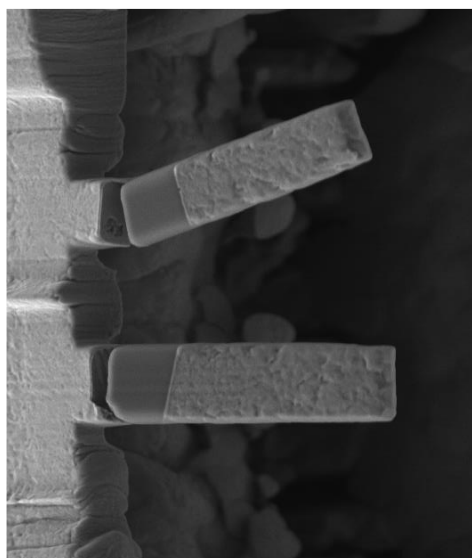


Rys. 41. Zdjęcia SEM wytworzonej mikro-belki: A - widok od dołu, B - z góry, C i D - od boków.

Przedstawiona belka została wykonana w kompozycie o cząstkach rozmiaru 20 μm . Na zdjęciach widoczne jest, że cząstka tworzy podstawę belki. Zdjęcia potwierdzają również, że połączenie osnowa-wzmocnienie przebiega przez cały przekrój. Inne widoczne wyniki trawienia FIB to:

- brak materiału (wytrawienie) bezpośrednio pod oraz nad belką
- brak materiału (wytrawienie) w znacznej odległości pod belką
- nieznaczne zaokrąglenie krawędzi, zarówno belki, jak i jej podstawy
- nieidealnie płaska powierzchnia belki, w szczególności części niklowej
- nieidealnie płaski wolny koniec belki

W trakcie wytwarzania uzyskano również belki, które ostatecznie nie zostały dalej badane. Jednym z przykładów są belki, które po uzyskaniu ostatecznych wymiarów nie składały się z części Ni oraz SiC. Przykład belek, w której cząstka SiC znajduje się pomiędzy częściami Ni pokazano na Rys. 44.



Rys. 42. Belki odrzucone od dalszej analizy.

Wymiary belek, które następnie poddano modelowaniu przedstawiono w Tabela 5:

Tabela 5. Wymiary belek do dalszej analizy numerycznej.

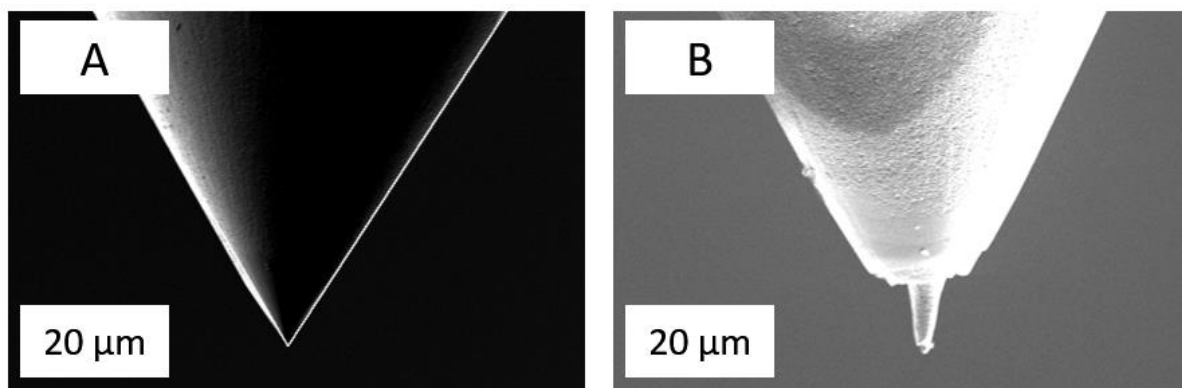
Nr belki	długość całkowita [nm]	długość części Ni [nm]	Względna długość części Ni [%]	szerokość [nm]	grubość [nm]
Ni-SiC					
1	6029	3155	52	946	910
2	7284	5471	75	1152	1172
3	6006	3799	63	1187	1000
4	5927	3339	56	1911	1000
Ni-Ni/SiC					
1	6073	4482	74	1277	923
2	6041	2960	49	1045	1111
3	6041	2630	44	638	841
4	6041	3328	55	1248	871

Wymiary belek są dość różne. Wynika to z wymagania uzyskania połączenia w całym przekroju belki. Dalsze wytrawianie za pomocą FIB było przerywane, gdy to wymaganie zostało spełnione. Czasem następowało to relatywnie wcześnie (np. belka Ni-SiC nr 4 o największym przekroju). W skrajnym przypadku nie udawało się tego osiągnąć. Najmniejsza belka posiadała przekrój 638 nm x 841 nm. Należy zauważyć, że również położenie połączenia w belkach różni się. Podane wartości zostały wyznaczone w widoku z góry. Warto dodać, że wymiar połączenia wzdłuż długości belek osiągał nawet 2,5 μm .

3.3.3. Przygotowanie eksperymentów zginania mikrobelelek

Oprócz przygotowania mikro belek do eksperymentu zginania wykonano również czynności wstępne takie jak:

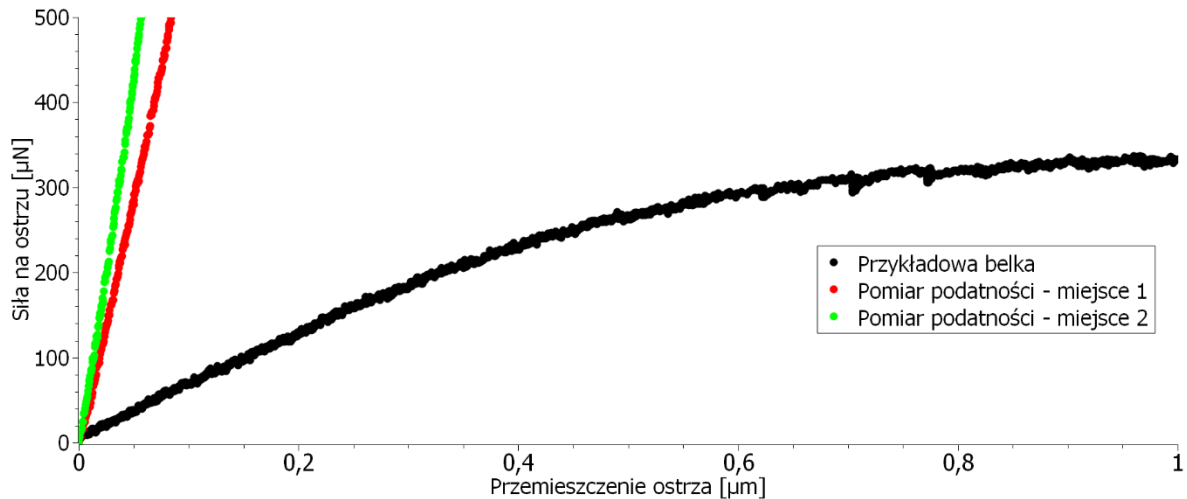
- wytrawienie ostrza nano-indentera – za pomocą skupionej wiązki jonów wytrawiono część materiału ostrza tak aby uzyskać zakończenie o bardzo małym kącie rozwarcia oraz promieniu zaokrąglenia porównywalnym z szerokością belki – porównanie ostrza przed i po wytrawieniu przedstawiono na Rys. 43.



Rys. 43. Porównanie ostrzy nanoindentera przed (A) i po (B) trawieniu FIB.

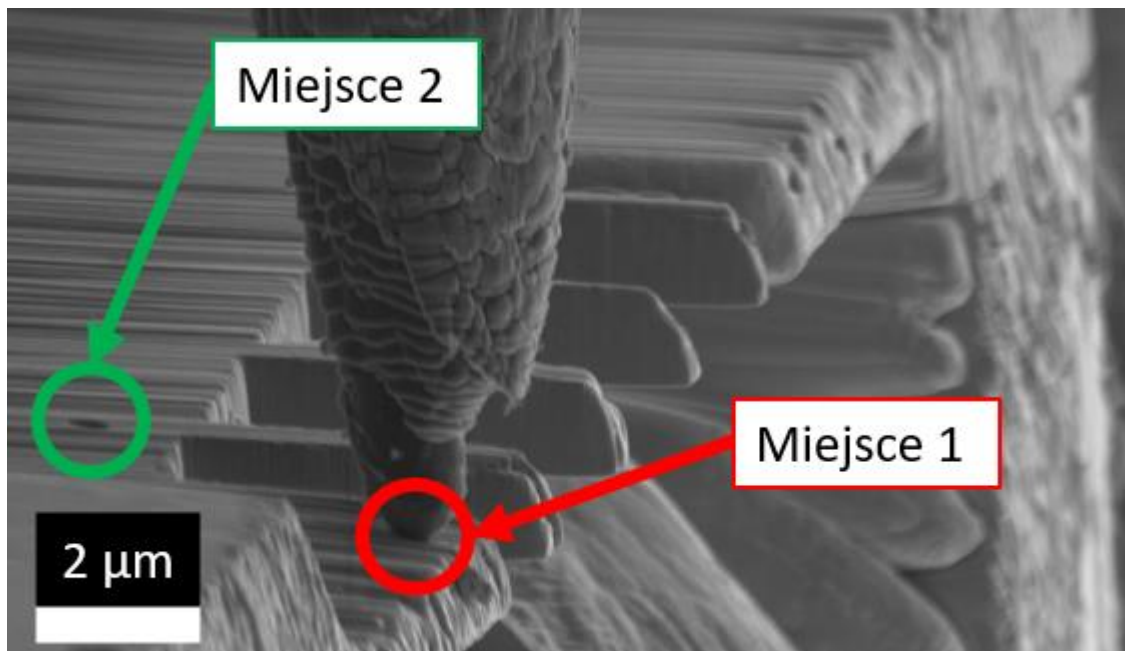
- kalibracja indentacji oraz podatności – z ostrzem przygotowanym wg powyższego punktu wykonano indentację (odcisk referencyjny) w materiale osnowy, tak aby wynik wgłębiania ostrza w materiał oraz ugięcia materiału odjąć od wyniku ze zginania. W rezultacie umożliwia to uzyskanie wyników siła-przemieszczenie tylko dla zginania.

Porównawcze wyniki przedstawiono na Rys. 44. **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**



Rys. 44. Porównanie indentacji materiału Ni-SiC, podatności spowodowanej geometrią oraz podatności belki.

Miejsce pomiaru krzywej siła-przemieszczenie do oceny podatności przedstawiono na Rys. 45.



Rys. 45. Zdjęcie SEM próbki z ostrzem indentora z zaznaczonymi miejscami wykonania testów podatności.

Wynik wskazuje na większą podatność (mniejszą sztywność) w miejscu 1 w stosunku do indentacji na powierzchni próbki (miejsce 2), ale jednocześnie sztywność nie jest znacznie mniejsza niż dla samej belki. Na podstawie otrzymanych wyników należy stwierdzić, że efekt podatności wpływa na uzyskaną krzywą siła-przemieszczenie dla belek i należy go uwzględnić w dalszych rozważaniach. Jest to możliwe albo poprzez odjęcie efektu podatności i indentacji z krzywej siła-przemieszczenie, albo poprzez zmianę warunków brzegowych symulacji dzięki zamodelowaniu fragmentu podatnej ściany.

- stabilizacja nano-indentora – w celu zminimalizowania płynięcia sygnału siły i przemieszczenia (zmiany sygnały przy braku oddziaływania ostrza pomiarowego z próbką) urządzenie pozostawało w spoczynku przez co najmniej godzinę po

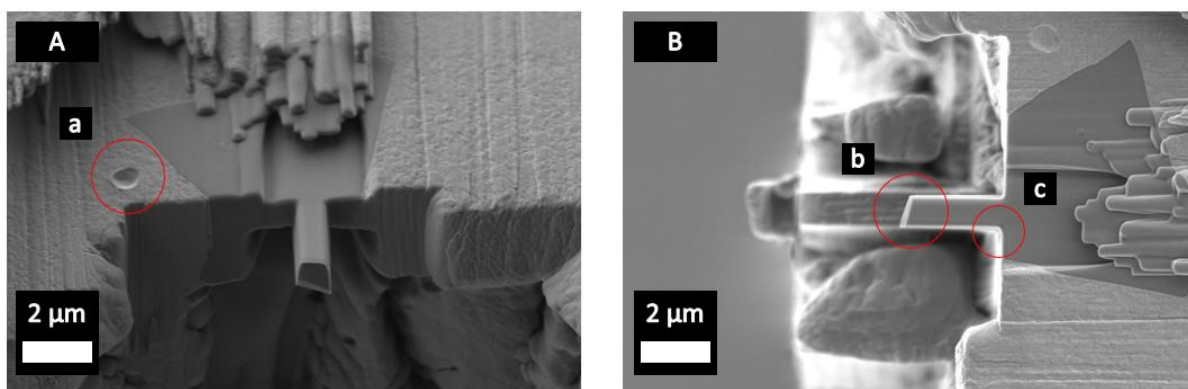
zamontowaniu próbki oraz przed wykonaniem pomiaru (zginania belki). W celu dalszej minimalizacji błędu pomiaru, zerowy sygnał siły był mierzony przed i po zginaniu belki, tak aby umożliwić proporcjonalne uwzględnienie tego błędu w trakcie analizy danych pomiarowych.

3.4. Wyniki - charakteryzacja - skala mikro

W tym podrozdziale zostaną pokazane wyniki zginania mikro-belek w postaci zdjęć SEM oraz wykresów siła-przemieszczenie uzyskanych z nano-indentera.

3.4.1. Zginanie mikro-belek – obserwacja SEM

Obserwacja SEM została wykorzystana w trakcie wytwarzania mikrobelek za pomocą FIB, w trakcie zginania mikrobelek za pomocą nanoindentera oraz po złamaniu belek do zobrazowania przełomu. Wytwarzanie mikrobelek zostało opisane w podrozdziale 3.3.2. Obserwacja w trakcie zginania umożliwia pozycjonowanie ostrza nanoindentera na końcu mikrobełki. Pokazuje również, że pęknięcie następuje tak szybko, że nie udało się zarejestrować propagacji pęknięcia, ani za pomocą SEM, ani dla sygnału siły w nanoindenterze. Co więcej, powrót zamocowanego końca belki do pierwotnej pozycji po pęknięciu wskazuje, że ta część belki podlega tylko odkształceniom sprężystym, jeśli w zamocowanym końcu znajduje się SiC. Belki, które wytworzono z Ni w zamocowanym końcu oraz SiC w wolnym końcu odrzucono. Na Rys. 46 przedstawiono zdjęcia SEM w stanie po zginaniu belki i oderwaniu wolnego końca.



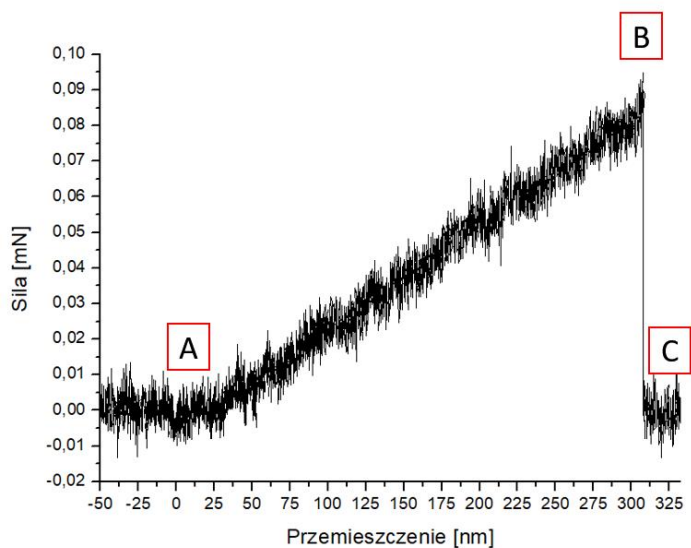
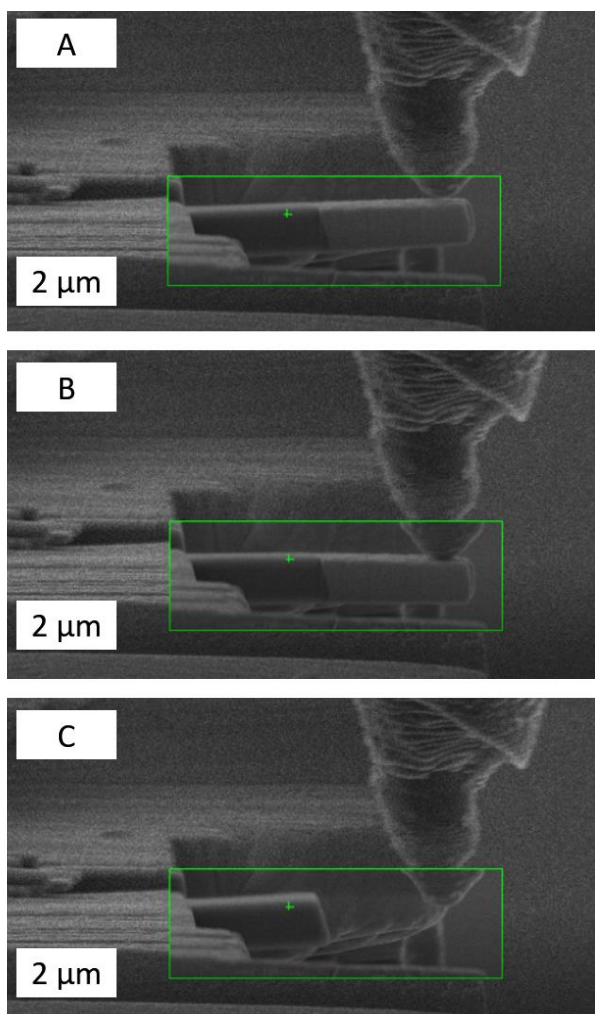
Rys. 46. Zdjęcia SEM belki po zginaniu: A - widok pogładowy, B - widok od góry.

Widok A oprócz zamocowanego końca belki tworzonego przez cząstkę SiC pokazuje również miejsce odcisku referencyjnego ostrzem nanoindentera (a). Z kolei, widok B z góry pokazuje geometrię połączenia osnowa-wzmocnienie (b) – zazwyczaj różnica między punktem najbliższym podstawy a punktem najbliższym wolnego końca wynosi mniej niż 1 µm.

Widok B pokazuje również, że cząstka SiC nie podlega pęknięciu w zamocowaniu (c).

3.4.2. Zginanie mikro-belek – wyniki siła-przemieszczenie

Na Rys. 47 przedstawiono kolejne fazy eksperymentu zginania belki. Przed punktem A ostrze przemieszcza się do powierzchni belki, więc siła jest równa 0. Następuje kontakt w punkcie A i dalsze przemieszczanie ostrza powoduje opór belki i wzrost siły. W przypadku słabych i kruchych połączeń osnowa-wzmocnienie pęknięcie w punkcie B następuje w zakresie liniowym wykresu siła-przemieszczenie. Następuje raptowny spadek siły do zera w przypadku całkowitego zerwania połączenia. Zapis danych jest kontynuowany w celu wprowadzenia poprawek ze względu na dryft termiczny (tu wykres już skorygowany).

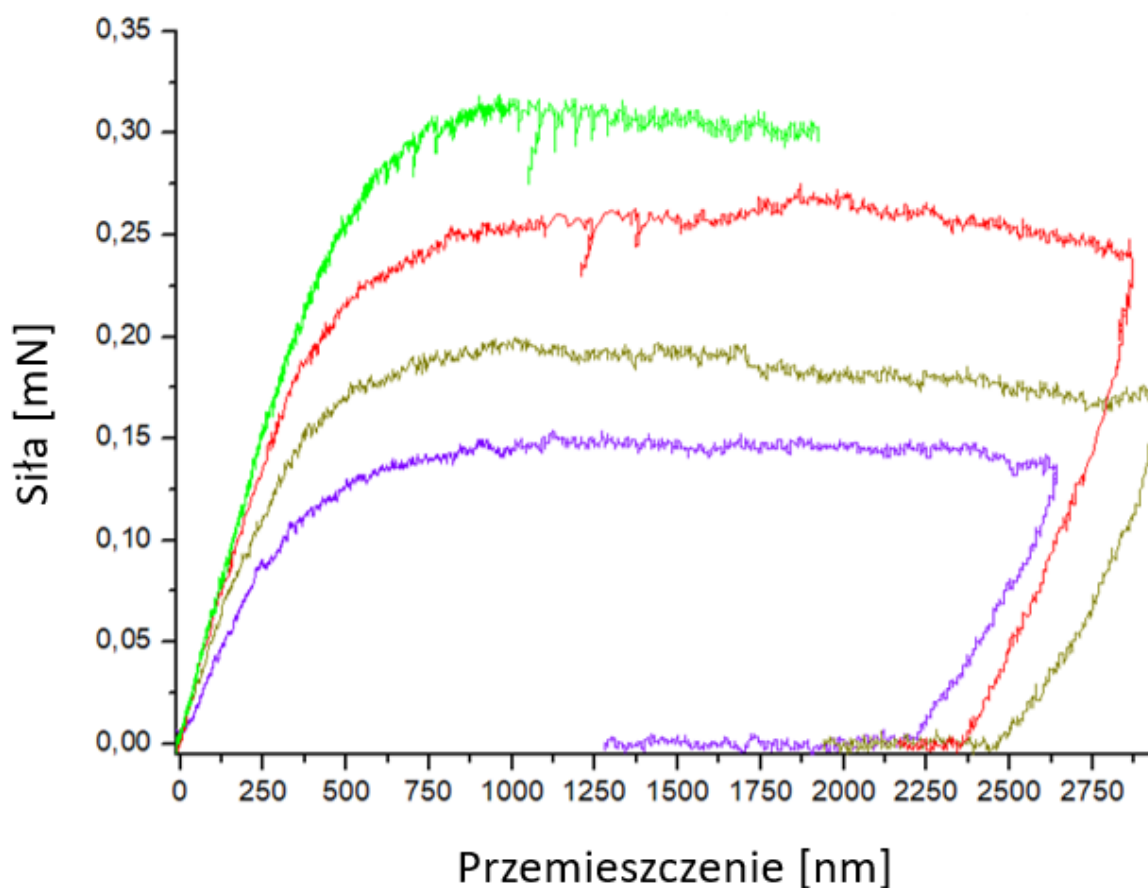


Rys. 47. Wynik siła-przemieszczenie eksperymentu zginania belki.

Rys. 47 pokazuje również szum pomiarowy. Stanowi on około 10% wartości maksymalnej sygnału siły. Jest to główne źródło eksperymentalnej niepewności pomiarowej. Dla przejrzystości do przedstawienia wyników zastosowano średnią ruchomą („wygładzono” krzywe).

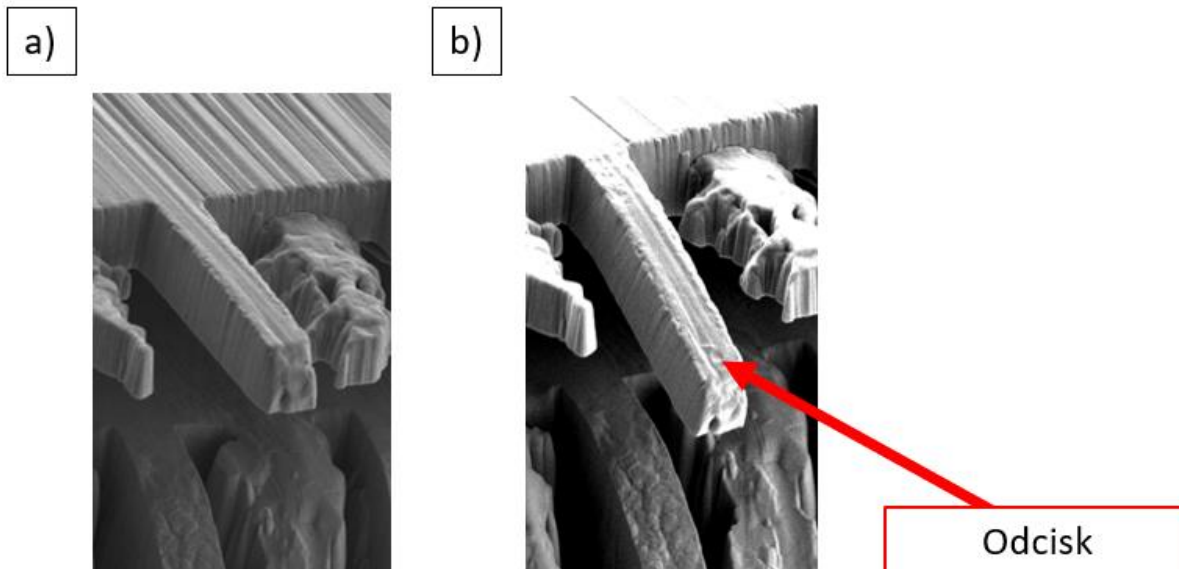
Na Rys. 48 przedstawiono wyniki siła-przemieszczenie dla belek z czystego niklu

	Długość całkowita [nm]	Długość do połączenia Ni-SiC [nm]	Szerokość [nm]	Grubość [nm]	Czynnik geometryczny
1	6721	-	1497	1990	6,8E-06
2	6721	-	1257	1990	8,1E-06
3	6721	-	1018	1990	1,0E-05
4	6721	-	748,3	1990	1,4E-05



Rys. 48. Wyniki siła-przemieszczenie dla czterech belek z czystego Ni.

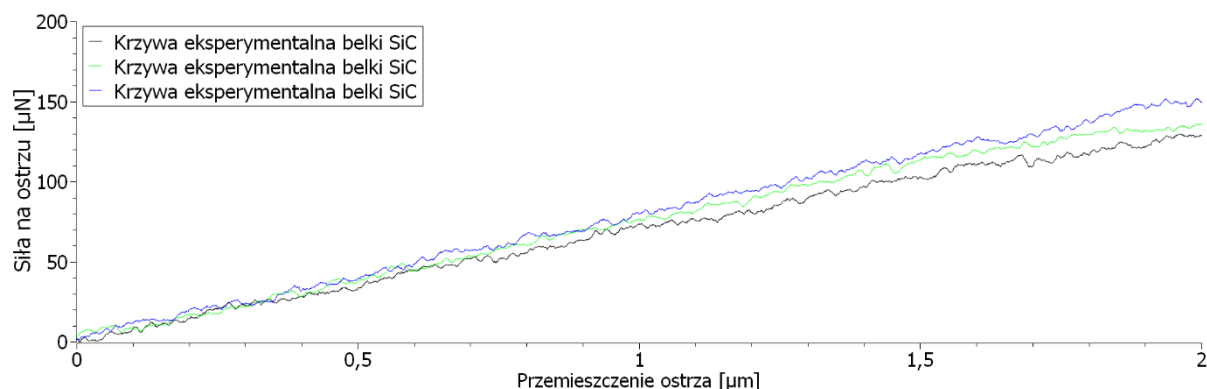
Cztery belki zostały wykonane tak, by różnić się tylko szerokością. Widoczne na wykresie cechy dla tych belek to nachylenie i granica liniowości zależne od geometrii belki oraz duży zakres odkształcenia dla stałej siły bez pęknięcia. Odkształcenie plastyczne jest widoczne przy porównaniu geometrii belek przed i po zginaniu. Przykład przedstawiono na Rys. 49.



Rys. 49. Zdjęcie SEM wybranej belki z czystego Ni: a) przed zginaniem b) po zginaniu.

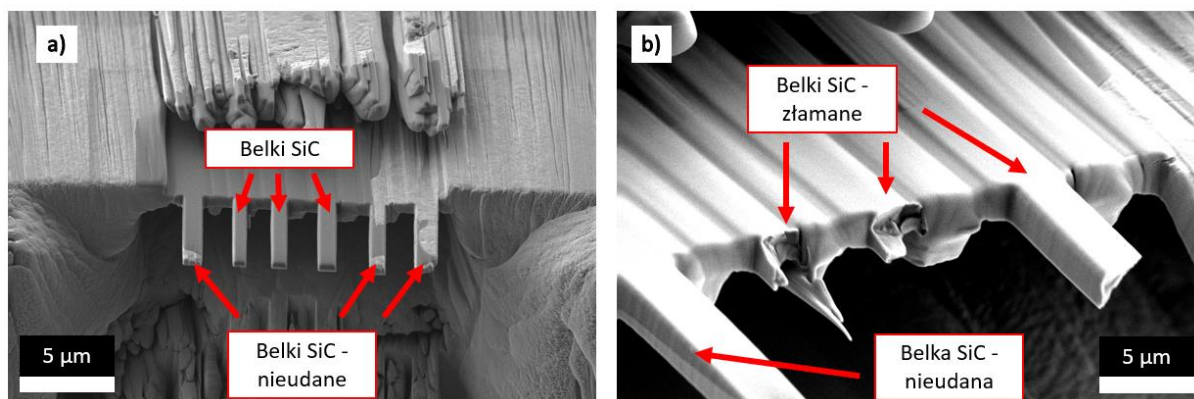
Na zdjęciu pomiędzy belkami są widoczne pozostałości niklu, który nie został usunięty w celu zmniejszenia zjawiska ponownego osadzania przy trawieniu. Widoczne są również rysy będące wynikiem efektu kurtyny. Kolejną obserwacją jest potwierdzenie bardzo małego odcisku w miejscu zadania siły ostrzem oraz po odciążeniu widoczne jest odkształcenie plastyczne belki.

Następnie wykonano analogiczne pomiary dla belek tylko z SiC – belka wraz z podstawą w całości była wycięta w części ceramiki. Wyniki siła-przemieszczenie dla 3 belek przedstawiono na Rys. 50.



Rys. 50. Wynik siła-przemieszczenie dla 3 belek z czystego SiC.

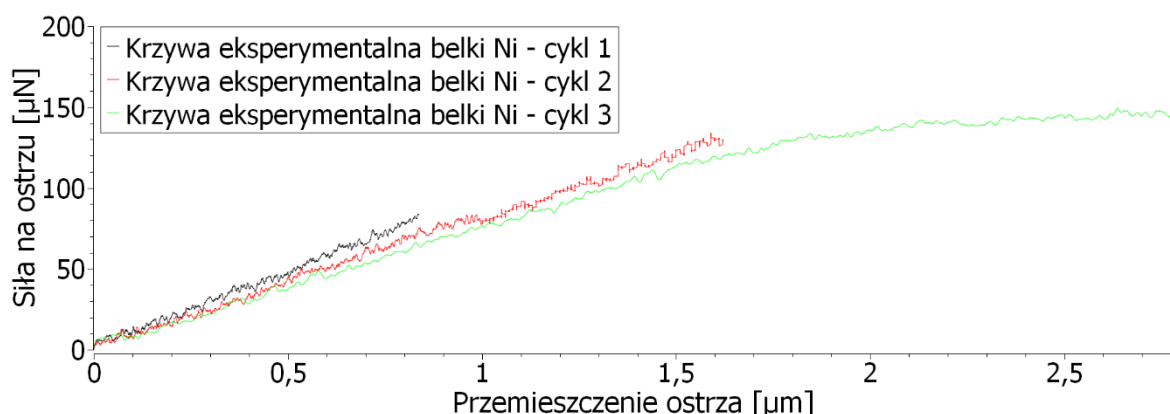
W tym wypadku należy zauważyć w przeciwieństwie do niklu – przebieg tylko liniowy. Zwiększając przemieszczenie ostrza uzyskano również kruche pęknięcie, widoczne na Rys. 51.



Rys. 51. Zdjęcia SEM belek SiC: a) widok na 6 przygotowanych belek, 3 udanych i 3 nieudanych b) widok na zginane belki po pęknięciu.

Dla dwóch belek z czystego SiC pęknięcie nastąpiło zgodnie z teorią u samej podstawy. Belka, która pękła w około 20% długości musiała cechować się wadą wewnętrzną – niewidoczną za pomocą SEM. Belki nieudane zawierają w sobie część Ni, która została odsłonięta w trakcie wytrawiania FIB. Tych belek nie uwzględniono w dalszej analizie.

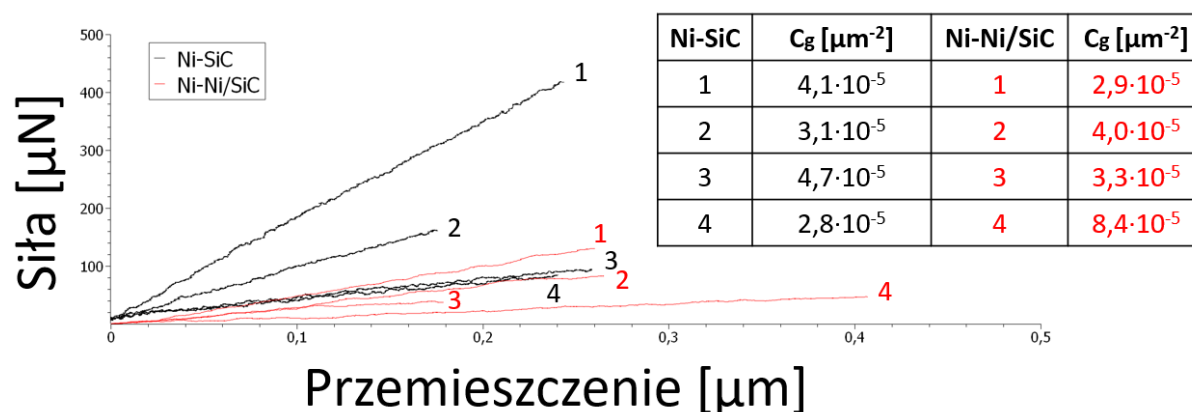
Dla belki jednomateriałowej Ni wykonano również cykl 3 obciążeń i odciążeń z narastającym przemieszczeniem. Dla czytelności pokazano dane tylko dla obciążania na Rys. 52.



Rys. 52. Cykliczne obciążanie belki Ni.

Uzyskany wynik pokazuje, że wraz z kolejnymi cyklami obciążania maleje sztywność, nawet pomimo liniowego zakresu w cyklu 1.

Następnie wykonano zginanie belek dwumateriałowych. Wyniki przedstawiono na Rys. 53.



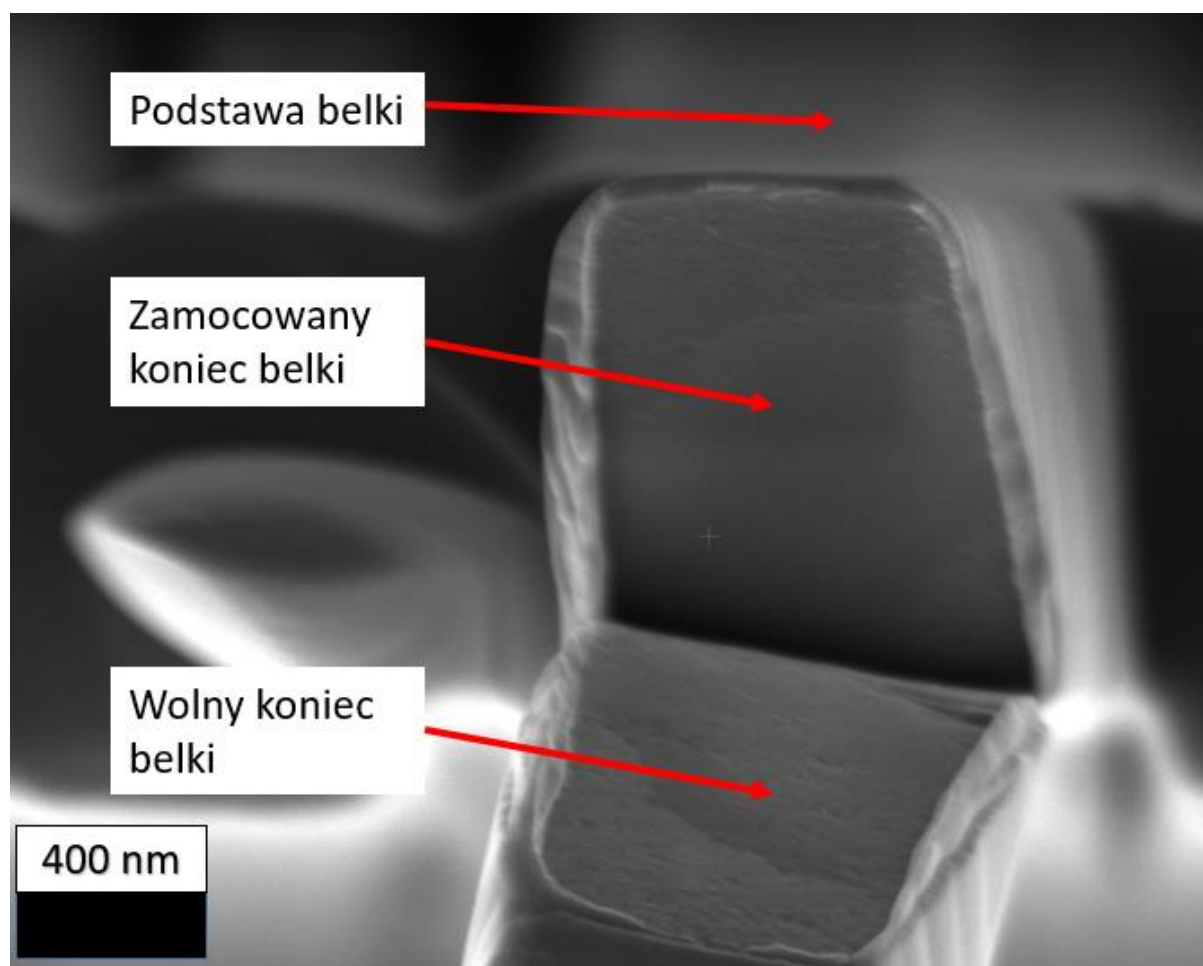
Rys. 53. Wyniki siła-przemieszczenie dla belek kompozytowych bez warstwy ochronnej (Ni-SiC) oraz z warstwą ochronną (Ni-Ni/SiC) oraz ich wartości czynników geometrycznych C_g .

Uzyskane wyniki cechują się dużym rozrzutem, zarówno siły, jak i przemieszczenia w momencie pęknięcia belek. Jednym z powodów są różnice w wymiarach belek. Gdyby był to jedyny powód, wtedy czynnik geometryczny C_g byłby tym większy, im mniejsza siła przy złamaniu (czyli dla najmniejszych belek). Kolejnym powodem jest kształt połączenia osnowa-wzmocnienie różny dla każdej belki. W dalszej części pracy zostanie podjęta próba wzięcia tego czynnika pod uwagę. Ostatnim czynnikiem są lokalne różnice w wytrzymałości połączenia. Mogą one wynikać z miejscowych zanieczyszczeń lub porowatości. Należy również zwrócić uwagę, że mikrostruktura niklu wokół cząstki jest inna niż w objętości powłoki – wielkość ziaren i ich ułożenie również może mieć znaczenie dla mechanicznej odpowiedzi belki.

3.4.3. Zginanie belek – wyniki AFM – pomiar przekroju

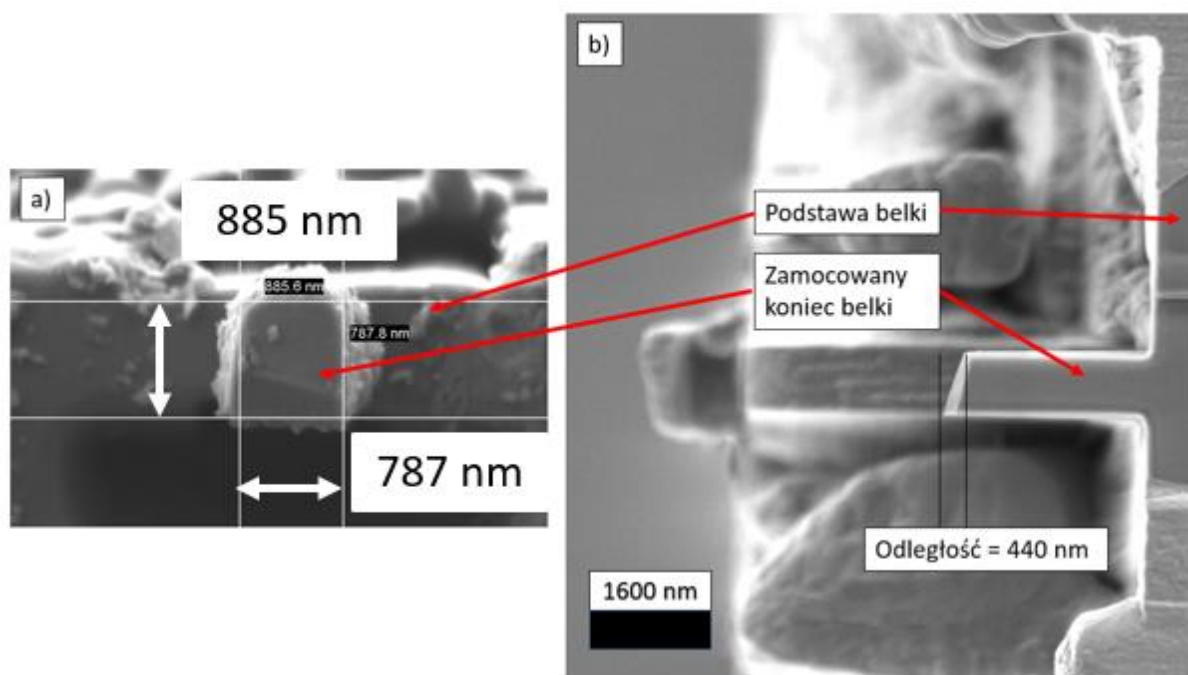
Celem pomiarów AFM było uzyskanie chmury punktów zawierającej geometrię przełomu belki. W następnym kroku uzyskana chmura punktów zostanie użyta do wygenerowania modelu belki z eksperymentalnym kształtem połączenia osnowa-wzmocnienie. Założeniem tego badania jest, że pękanie zginanej belki propaguje się wzdłuż tego połączenia oraz, że twarde SiC w zamocowanym końcu nie zmienia swojego kształtu w trakcie tego procesu. W trakcie prac nie zaobserwowano, aby to założenie nie było spełnione.

Pomiary z wykorzystaniem AFM zostały wykonane po uprzednim złamaniu belek poprzez zginanie. Nie wszystkie belki zostały wykorzystane do pomiarów AFM ze względu na fakt, że czasami niemożliwe było całkowite oderwanie fragmentu belki, efekt ten przedstawiono na Rys. 54.



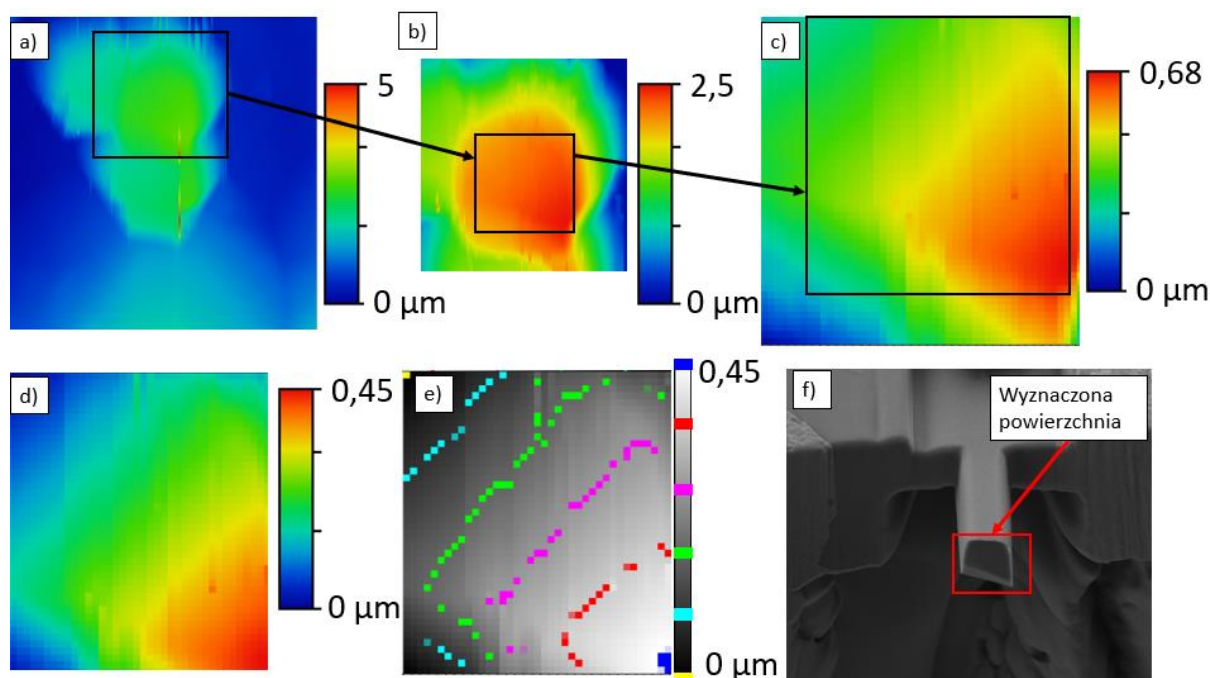
Rys. 54. Zdjęcie SEM z widokiem na przełom w belce bez oderwanego wolnego końca.

Wyniki kolejnych kroków pomiaru przełomu przedstawiono poniżej dla przykładowej belki. W celu zobrazowania złamanej belki przy pomocy AFM, najpierw wykonano zdjęcia SEM (Rys. 55)



Rys. 55. Zdjęcie SEM złamanej belki wraz z wymiarami: a) widok od przodu b) widok od góry.

Zdjęcie Rys. 55a pokazuje wymiary przekroju poprzecznego belki w przełomie. Wymiary te zostaną wykorzystane zarówno do modelu MES belki, jak i do otrzymania geometrii przekroju z AFMu. Rys. 56 przedstawia wynik pomiaru przy pomocy AFM. Skala koloru oznacza wysokość w trzecim wymiarze (wzdłuż długości belki)



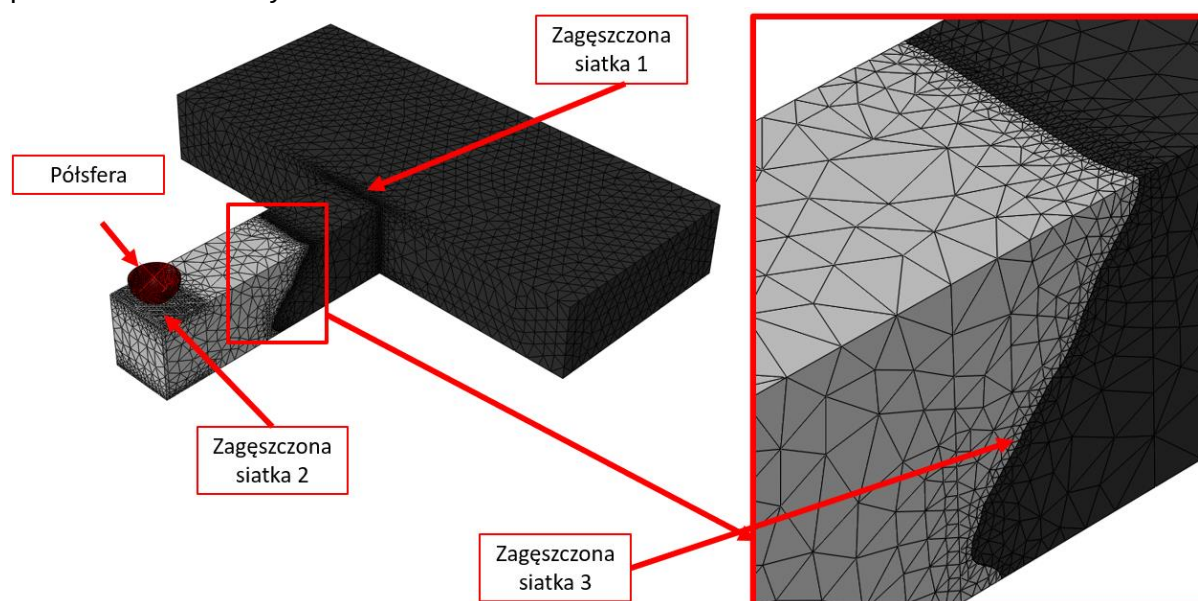
Rys. 56. Pomiar geometrii przełomu: a) wynik pomiaru AFM obszaru 5 μm x 5 μm b) powiększenie obrazu a c) powiększenie obrazu b d) powiększenie obrazu c o wymiarach równych wymiarom przekroju poprzecznego uzyskanego z SEM (Rys.56a) e) mapa poziomowa uzyskanego obrazu f) zdjęcie SEM wyznaczonej powierzchni.

Początkowo uzyskano obraz $5 \times 5 \mu\text{m}$ (Rys. 56a). Następnie wybrano kolejno coraz mniejsze obszary, tak aby zidentyfikować właściwą powierzchnię przełomu belki. Rys. 56d przedstawia obszar o wymiarach równych zmierzonym za pomocą SEM. Dla ułatwienia potwierdzenia poprawności wykonanego wyboru Rys. 56e przedstawia zdyskretyzowane izolinie – porównując Rys. 56e oraz Rys. 56f (zdjęcie SEM) można zauważyć, że prawy dolny róg jest miejscem najbardziej wystającym z przełomu, z kolei lewy górny róg jest najbliższy podstawie belki. Różnica w wysokości pomiędzy tymi dwoma punktami jest w granicy błędu pomiarowego – wg pomiaru AFM wynosi 450 nm , a wg zdjęcia SEM (Rys. 55b) 440 nm . Różnica może wynikać z błędu pomiaru znacznikiem SEM w najniższym punkcie, ponieważ nie ma tam wyraźnej granicy pomiędzy szukanym punktem a krawędziami próbki. Do modelu MES dane z AFM są eksportowane w formacie .XYZ, gdzie Z to wymiar wzdłuż osi belki (wysokość punktów na przełomie).

3.5. Wyniki - metody numeryczne

3.5.1. Wygenerowany model

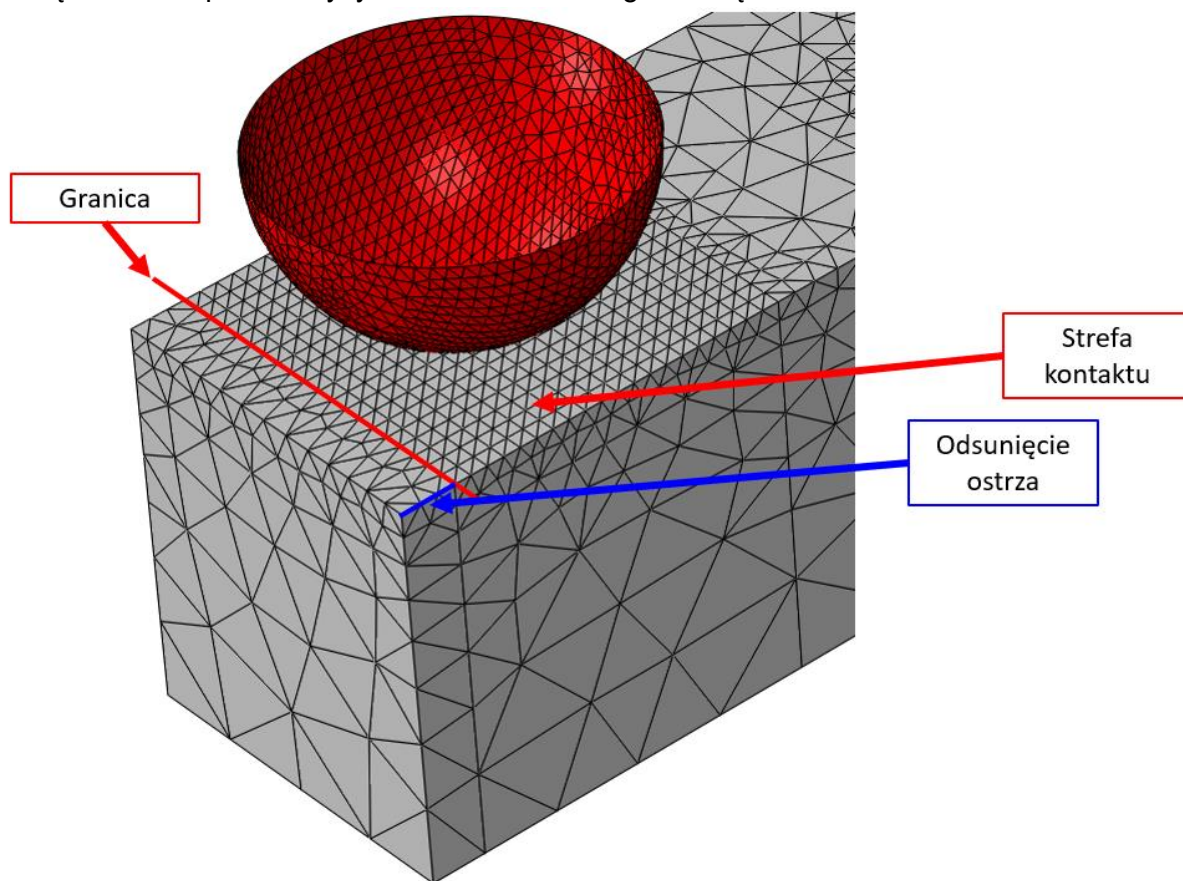
Przykład modelu wygenerowanego dla belki z połączeniem osnowa-wzmocnienie przedstawiono na Rys. 57.



Rys. 57. Widok z programu Abaqus wygenerowanego modelu belki z połączeniem osnowa-wzmocnienie.

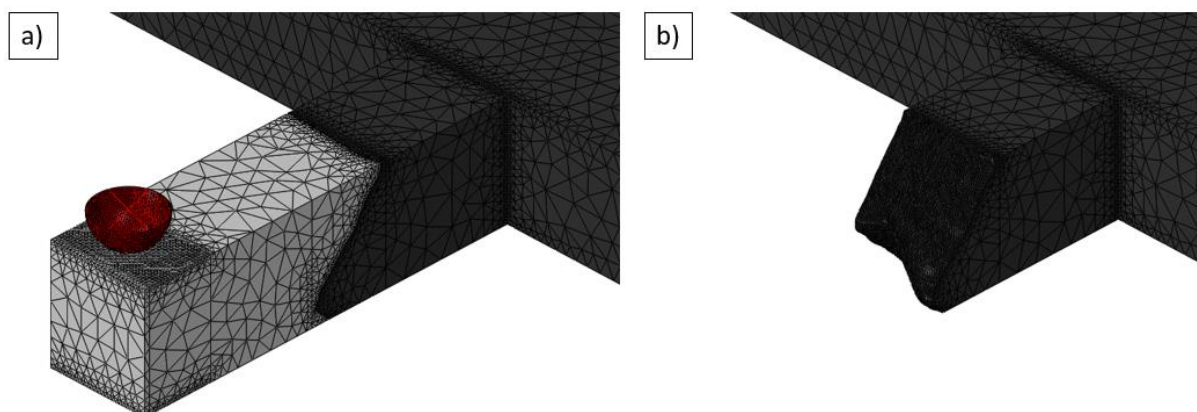
Model zawiera część niklową od wolnego końca, część ceramiczną w zamocowanym końcu oraz półsferę reprezentującą ostrze indentera zadające przemieszczenie. Model zawiera trzy obszary, gdzie siatka elementów skończonych jest zagęszczona (elementy są mniejsze). Zagęszczona siatka 1 to zamocowanie belki w ścianie. Zagęszczona siatka 2 to powierzchnia możliwego kontaktu belki z półsferą. Zagęszczona siatka 3 to połączenie osnowa-wzmocnienie. Zagęszczenie wynika z potrzeby zapewnienia większej dokładności obliczeń w tych newralgicznych miejscach symulacji. Zagęszczenie zostało zaimplementowane poprzez stopniowe dopasowanie wielkości elementów. Najpierw zadano wielkość elementów dla całego modelu, typowo używaną wielkością w tej pracy było $0,3 \mu\text{m}$. Następnie dla wybranych powierzchni zmniejszono rozmiar elementów. Dla siatek 1 i 2 typowo używano $0,05 \mu\text{m}$. Z kolei zagęszczenie siatki 3 (połączeniu) wynikało z rozdzielczości pomiaru AFM i każdy punkt z chmury punktów był definiowany jako węzeł. Typowa wielkość to $0,02 \mu\text{m}$. Warto zwrócić uwagę, że metodologia generowania modelu pozwala na dostosowanie odległości półsfery od krawędzi wolnego końca do odległości uzyskanej w eksperymencie. Schemat przedstawiono

na Rys. 58. Strefa kontaktu ma zawsze szerokość równą szerokości belki i długość $1\text{ }\mu\text{m}$ a ostrze jest umieszczone centralnie. Oznacza to, że odległość ostrza do granicy wynosi $0,5\text{ }\mu\text{m}$ i w zależności od wyników pomiaru odległości krawędź-ostrze w eksperymencie można obliczyć potrzebne odsunięcie ostrza. W eksperymencie nie umieszczano ostrza na samej krawędzi belki z powodu ryzyka niekontrolowanego zsunięcia.



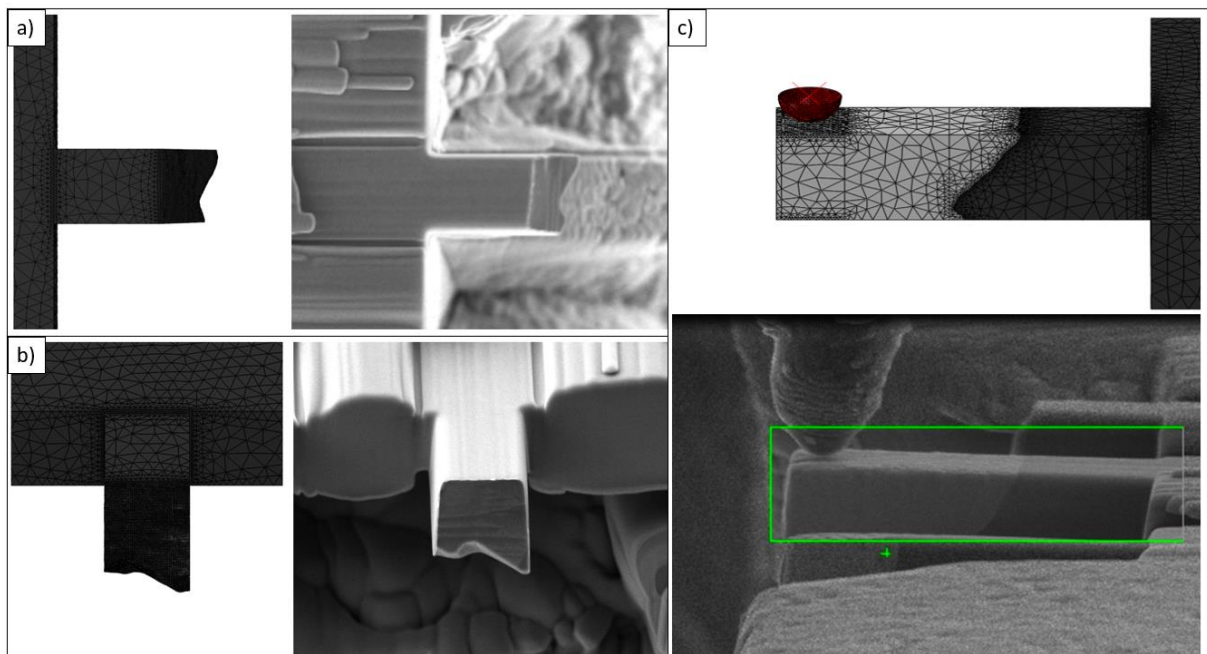
Rys. 58. Widok na wolny koniec belki ze strefą kontaktu belki z ostrzem.

Oprócz zachowania zewnętrznej geometrii belki, kluczowym aspektem modelu jest odwzorowanie doświadczalnej geometrii połączenia. Na Rys. 59 przedstawiono geometrię przykładowego połączenia przed (a) i po (b) wyłączeniu widoczności części niklowej.



Rys. 59. Widok na belkę: a) widoczna geometria połączenia b) odsłonięta geometria połączenia wewnątrz belki.

Połączenie ma dokładnie takie same współrzędne węzłów od strony niklowej i ceramicznej. Węzły tworzą elementy kohezyjne o identycznych współrzędnych i zerowej grubości. Pokrywające się elementy tworzą pary o zadanych właściwościach mechanicznych. Rys. 59 pokazuje również, że geometria połączenia nie jest płaska. Na Rys. 60 przedstawiono porównanie otrzymanego modelu z eksperymentalną belką.



Rys. 60. Porównanie wygenerowanego modelu oraz zdjęć SEM: a) widok z góry b) perspektywa od przodu c) widok z boku.

Zdjęcia SEM przełomu pokazują, że geometria jest skomplikowana. Mimo to porównanie modelu i eksperymentu w widoku z góry (Rys. 60a) oraz od przodu (Rys. 60b) wskazuje, że odwzorowanie jest precyzyjne i przedstawia najważniejsze cechy powierzchni połączenia z doświadczenia. Na Rys. 60b widoczne jest również uproszczone odwzorowanie ściany, w której zamocowana jest belka – z powodu procesu technologicznego wytwarzania nie ma materiału ani pod, ani nad belką. Z kolei Rys. 60c porównuje belki z boku tuż przed rozpoczęciem zginania. Widoczne na tym zdjęciu są kolejne ważne cechy modelu – zadbane o odpowiednią odległość ostrza od krawędzi wolnego końca oraz odpowiednią odległość połączenia od zamocowanego końca.

Podstawowe parametry symulowanych belek przedstawia Tabela 6:

Tabela 6. Wybrane parametry modeli belek.

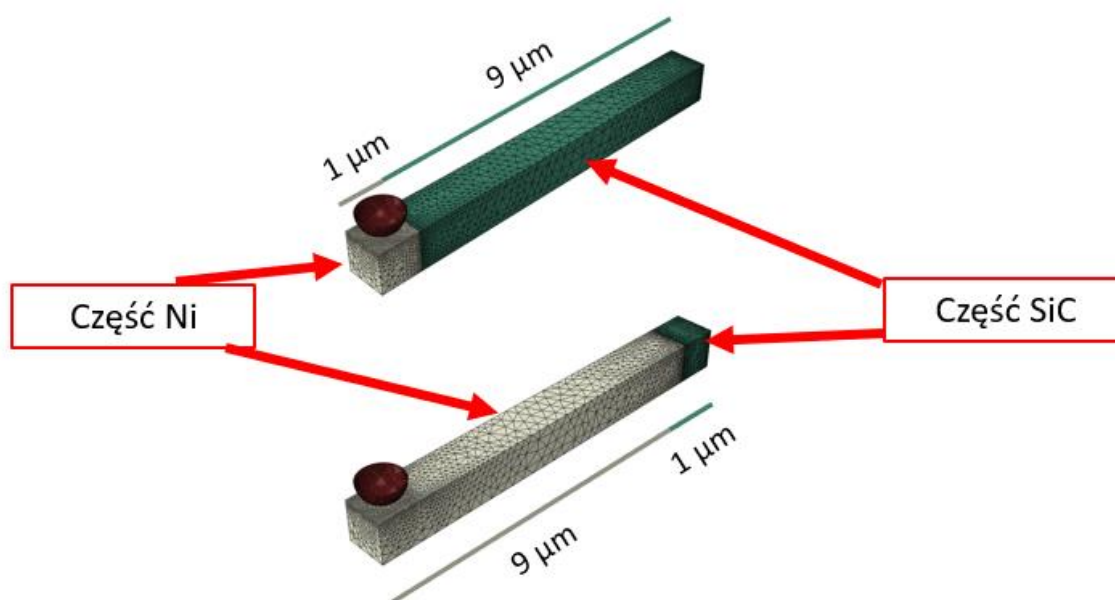
Nr belki	Rozdzielczość punktów w połączeniu [nm]	Liczba węzłów w całym modelu	Liczba elementów w całym modelu	Odsunięcie ostrza [nm]	Wymiar połączenia wzdłuż długości belki [nm]
Ni-SiC					
1	20	13357	56416	80	600
2	21	21270	92720	140	1200
3	27	22089	50357	160	1000
4	33	26095	60161	80	500
Ni-Ni/SiC					
1	32	13801	60483	100	1000
2	22	15744	66395	120	2500
3	11	20303	84290	80	1500
4	13	16284	65306	100	1400

Różnica w rozdzielczości punktów w połączeniu wynika z różnej wielkości obrazów AFM o stałej liczbie punktów na linię obrazu. Nie zawsze zmniejszenie obrazu dawało wynik o odpowiedniej jakości. Liczba węzłów i elementów zależy od wymiarów belek oraz rozdzielczości węzłów w połączeniu. Wyniki pomiarów odsunięcia ostrza wskazały na konieczność uwzględnienia ich w modelach. Wymiar połączenia wzdłuż długości belki pokazuje jak bardzo połączenia mogą się różnić. Wskazuje również, że nie jest możliwe powtarzalne uzyskanie połączeń np. zawsze blisko zamocowania belki w ścianie.

3.5.2. Zginanie uproszczonych mikro-belek

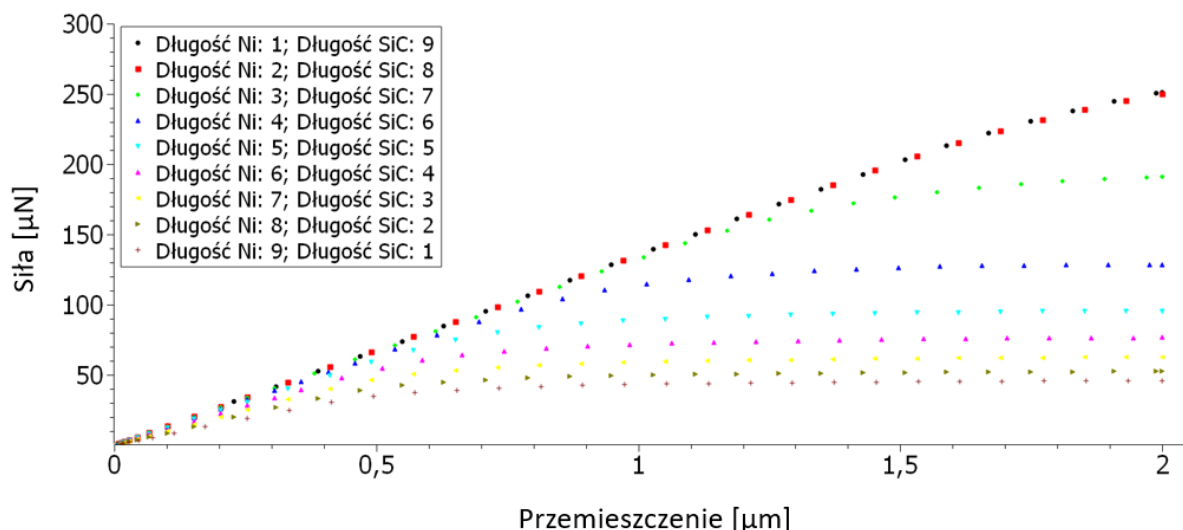
Po wykonaniu modeli wykonano szereg symulacji dla belek dwumateriałowych o arbitralnie przyjętej geometrii połączenia nikiel-węglik krzemu. Dla tak przygotowanych modeli nie ma porównania z eksperymentem, a ich celem jest zrozumienie jak geometria połączenia może wpływać na mechaniczną odpowiedź belki. Przygotowane belki miały długość $10\text{ }\mu\text{m}$ i przekrój $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$. Kontakt ostrza z powierzchnią belki jest w odległości $0,5\text{ }\mu\text{m}$ od krawędzi wolnego końca. Warunki brzegowe są zadane w taki sposób, że wszystkie węzły na końcowej ścianie belki są umocowane, a ostrze przemieszcza się o $2\text{ }\mu\text{m}$ w dół. Część Ni znajduje się od strony wolnego końca. Z kolei, część SiC od zamocowanego końca.

Pierwsze porównanie wyników dotyczy zmiany położenia idealnie płaskiego, idealnie prostopadłego do osi belki połączenia Ni-SiC. Wykonano 9 symulacji zaczynając od położenia połączenia w odległości $1\text{ }\mu\text{m}$ od wolnego końca belki i przesuwając połączenie o $1\text{ }\mu\text{m}$ ostatnia symulacja posiada połączenie w odległości $1\text{ }\mu\text{m}$ od zamocowanego końca. Modele tych dwóch skrajnych położzeń przedstawiono na Rys. 61.



Rys. 61. Porównanie modeli o długości $10\text{ }\mu\text{m}$, gdzie połączenie znajduje się $1\text{ }\mu\text{m}$ od wolnego lub zamocowanego końca.

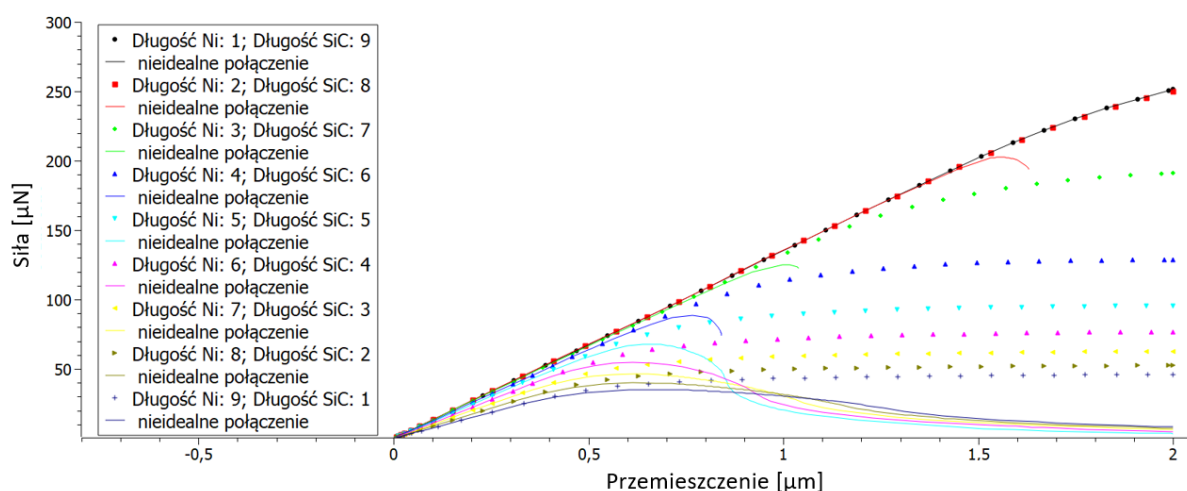
W pierwszym kroku przedstawiono symulacje, w których założono idealną wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie. Założono, że idealna wytrzymałość to taka, dla której naprężenia w parze elementów kohezyjnych rosną liniowo bez ograniczenia górnego wraz ze wzajemnym oddalaniem się tych elementów. Wyniki krzywej siła-przemieszczenie dla tych 9 modeli pokazano na Rys. 62.



Rys. 62. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla 9 położzeń połączenia dla idealnego połączenia.

Wyniki te wskazują, że sztywność całej belki rośnie wraz ze wzrostem długości części SiC. Widoczne jest zmniejszenie wpływu zawartości SiC dla rosnących długości SiC. Kolejną widoczną cechą tego porównania jest osiąganie plateau dla coraz większych sił wraz ze wzrostem długości części SiC. Dla tej wartości z kolei widoczne jest zwiększanie się wpływu zawartości SiC dla rosnących długości SiC. Ostatnią obserwacją na podstawie powyższych wyników jest zwiększanie się odkształcenia, dla którego zależność siła-przemieszczenie przestaje być liniowa wraz ze wzrostem długości SiC. Główną przyczyną zaobserwowanych zależności jest oczywiście większy moduł Younga dla SiC w stosunku do Ni.

W kolejnym kroku uwzględniono nieidealne połączenie. Nieidealne połączenie oznacza, że są zdefiniowane maksymalne dopuszczalne naprężenia $\sigma_{\max}$, po osiągnięciu których następuje osłabienie połączenia elementów kohezyjnych. Rys. 63 przedstawia porównanie idealnego i nieidealnego połączenia dla wszystkich 9 geometrii. Wartość $\sigma_{\max}$ została tak dobrana, aby dla skrajnego przypadku (najdłuższa część SiC) nie nastąpiło zerwanie połączenia.

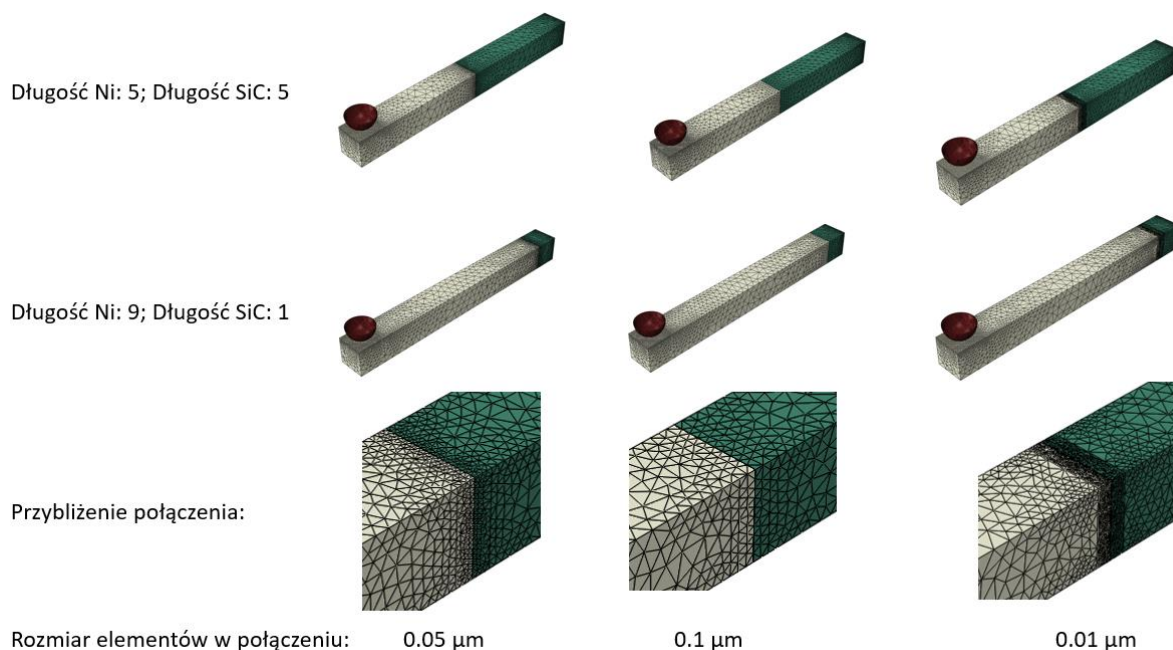


Rys. 63. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla 9 położzeń połączenia dla idealnego i nieidealnego połączenia.

Dla każdej belki maksymalne dopuszczalne naprężenia w połączeniu oraz osłabienie było równe. Najszybciej pękały belki z połączeniem najbardziej oddalonym od ostrza zadającego obciążenie, jednak różnice w maksymalnej sile dla najmniejszych długości SiC są dużo mniejsze niż dla największych długości SiC. Warto zwrócić również uwagę na zmieniającą się złożoność obliczeniową – dla belek z najdłuższymi częściami SiC program był w stanie wykonać obliczenia aż do końca zadanych 2 μm przemieszczenia. W przypadku belek z

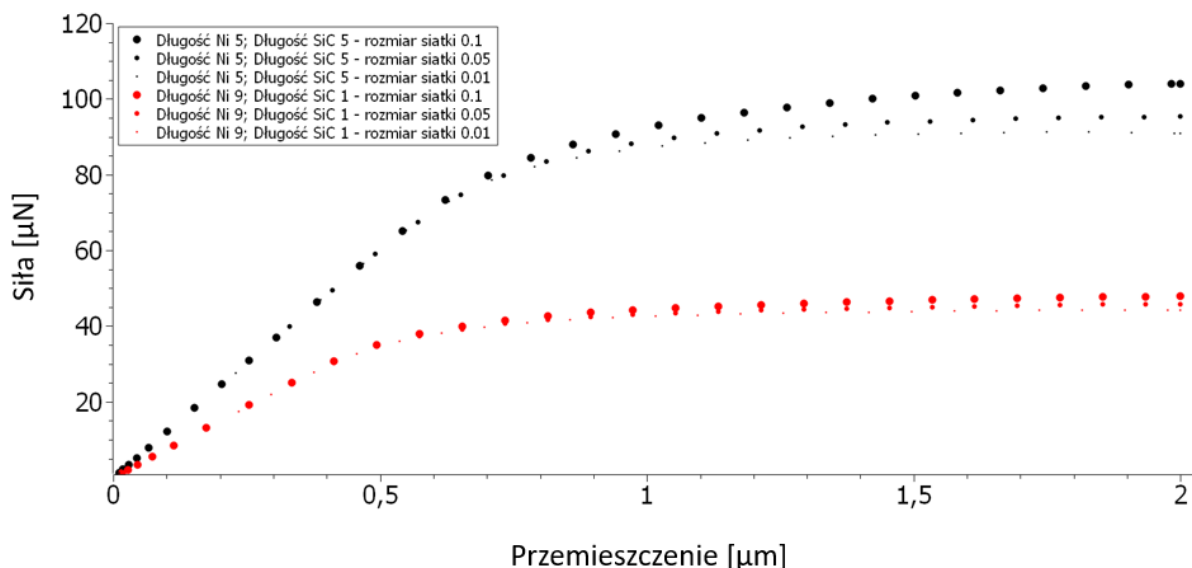
krótszą częścią SiC zmiany następowały tak szybko, że program musiał przerwać obliczenia wcześniej.

Następnie sprawdzono wpływ wielkości siatki w strefie połączenia na uzyskany wynik. Przygotowano belki wg Rys. 64.



Rys. 64. Widok rozmiarów siatki i położeń połączenia.

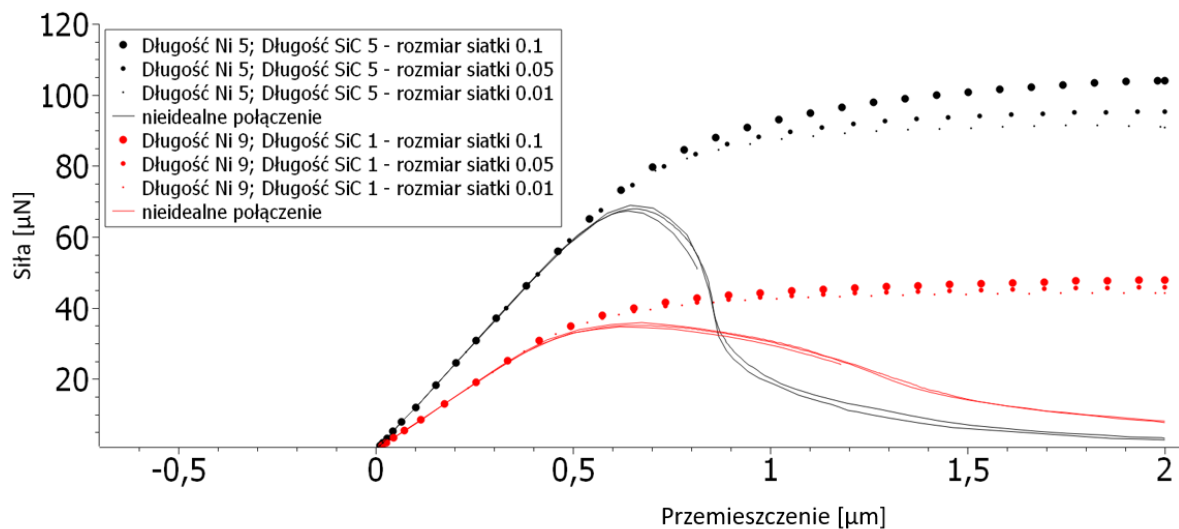
I uzyskano dla idealnego połączenia następujące wyniki przedstawione na Rys. 65.



Rys. 65. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla 3 rozmiarów siatki dla idealnego połączenia.

Zaobserwowano brak wpływu wielkości siatki na sztywność belki. Wpływ wielkości siatki jest widoczny dopiero dla zakresu od granicy liniowości. Większy rozmiar siatki generuje większą wartość siły w zakresie plateau. Ponadto, większe różnice występują dla belki z dłuższą częścią SiC.

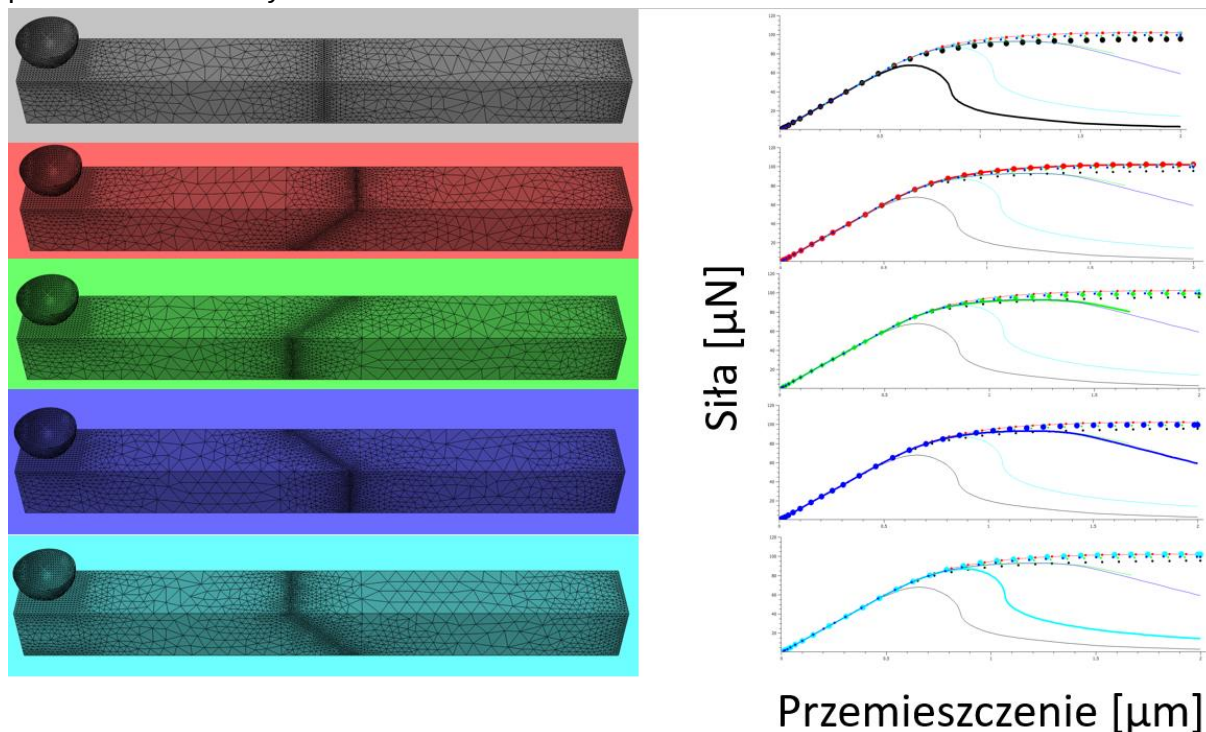
Następnie wykonano analogiczne symulacje dla nieidealnych połączeń. Wyniki przedstawiono na Rys. 66.



Rys. 66. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla 3 rozmiarów siatki dla idealnego i nieidealnego połączenia.

Uzyskane wyniki pokazują, że wpływ wielkości siatki na odpowiedź belki z nieidealnym połączeniem jest nieznaczący. Jednocześnie można zaobserwować wpływ wielkości siatki na obliczenia numeryczne – dla belek z najmniejszą siatką obliczenia zostają przerwane znacząco wcześniej niż dla pozostałych przypadków.

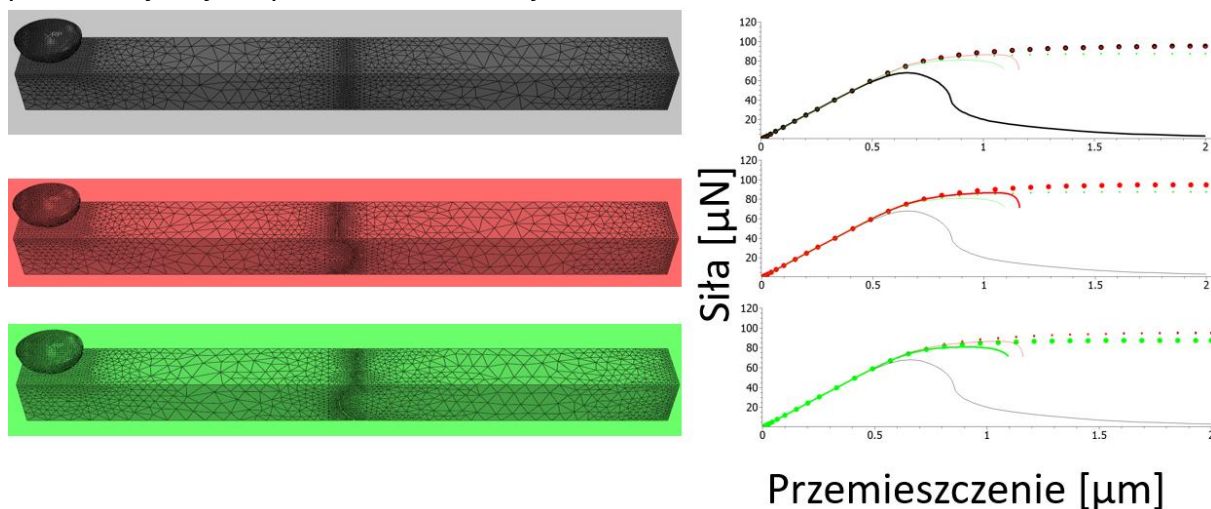
Kolejne porównanie dotyczy połączeń płaskich, ale nieprostokątnych do osi belki. Szczegóły przedstawiono na Rys. 67.



Rys. 67. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla 5 przypadków płaskiego połączenia dla idealnego i nieidealnego połączenia.

Przedstawione połączenia są płaszczyznami obróconymi o 45 stopni względem referencyjnej geometrii płaskiego i prostopadłego do osi belki połączenia. Wyniki wskazują, że to referencyjna geometria najszybciej ulega pęknięciu, a druga z kolei jest geometria oznaczona kolorem turkusowym. Z drugiej strony, geometria czerwona nie przejawia oznak osłabienia. Wskazuje to, że duże znaczenie ma, czy geometria połączenia powoduje stosunkowo większy składnik obciążenia ścinającego (geometria czarna – najmniej korzystna), rozciągającego (geometria turkusowa), czy ściskającego (geometria czerwona – najbardziej korzystna).

Ostatnim przypadkiem dla belek o arbitralnej geometrii belek jest połączenie w kształcie paraboloidy. Wyniki przedstawiono na Rys. 68.

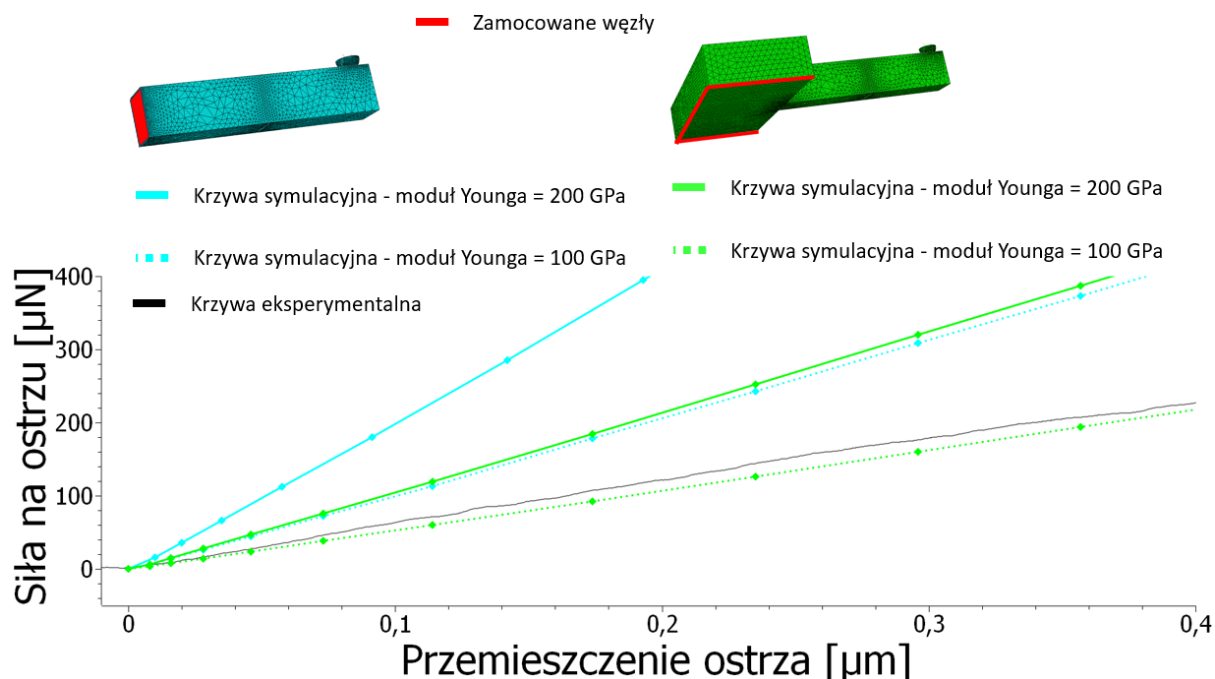


Rys. 68. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla połączenia w kształcie paraboloidy dla idealnego i nieidealnego połączenia z porównaniem z referencyjnym płaskim połączeniem.

Wyniki wskazują, że nadal idealnie płaskie połączenie (czarny) jest najmniej korzystne. Różnica dla paraboloidy zwróconej do zamocowanego końca (czerwony) i do wolnego końca (zielony) nie jest duża. Paraboloidea wypukła w stronę wolnego końca cechuje się nieznacznie mniejszą siłą dla zakresu plateau oraz wcześniej ulega pęknięciu. Prawdopodobnie wynika to z większej długości części Ni (od wolnego końca) w górnej warstwie – tam gdzie naprężenia rozciągające są największe.

3.5.3. Kalibracja modelu na podstawie eksperymentalnych danych

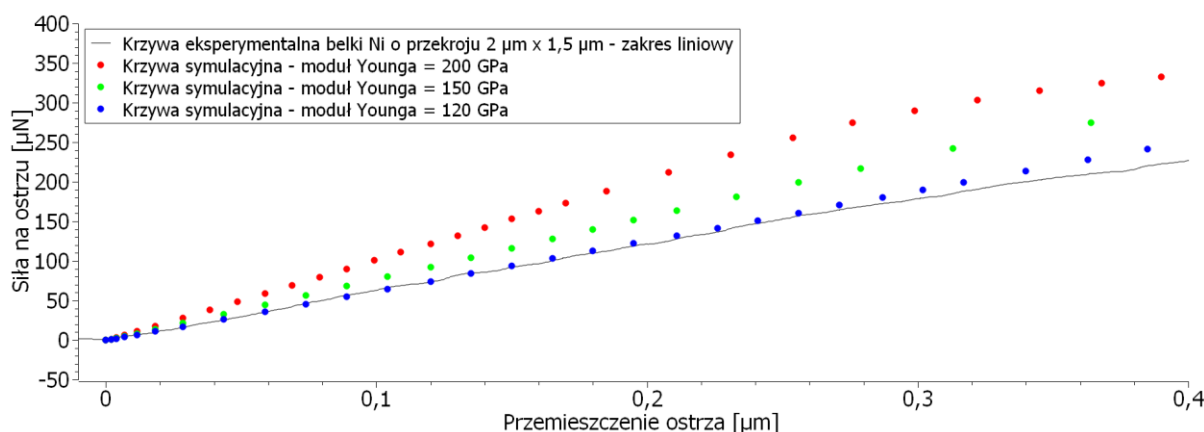
Pierwszym krokiem kalibracji było dopasowanie modułu Younga. Pomiary nanoindentacji wskazały, że jego wartość dla Ni wynosi około 200 GPa. Wynik symulacji dla takiej wartości wskazał dużą różnicę względem eksperymentu, co przedstawia Rys. 69.



Rys. 69. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza w zależności od sposobu warunków brzegowych oraz modułu Younga materiału belki jednomateriałowej i porównanie do eksperymentu.

Powyższe wyniki pokazują wpływ wartości modułu Younga oraz sposobu zamocowania na odpowiedź siła-przemieszczenie belki. Zmniejszenie modułu Younga obniża siłę dla takiego samego przemieszczenia. Co ciekawsze, zmiana sposobu zamocowania poprzez dodanie fragmentu ściany również zmniejsza sztywność całego układu. Zdecydowano, by w dalszych krokach stosować modele zawierające ścianę oraz zrezygnowano z korekcji danych eksperymentalnych. Brak korekcji oznacza, że dane siła-przemieszczenie ze zginania belek nie są pomniejszone o krzywą siła-przemieszczenie dla indentacji i ugięcia materiału.

W dalszych symulacjach oprócz dodania fragmentu ściany, zmniejszono rozmiar siatki w połączeniu belka-ściana oraz zmniejszono krok całkowania. Przeprowadzono kolejne symulacje w celu kalibracji modułu Younga. Rezultaty przedstawiono na Rys. 70.

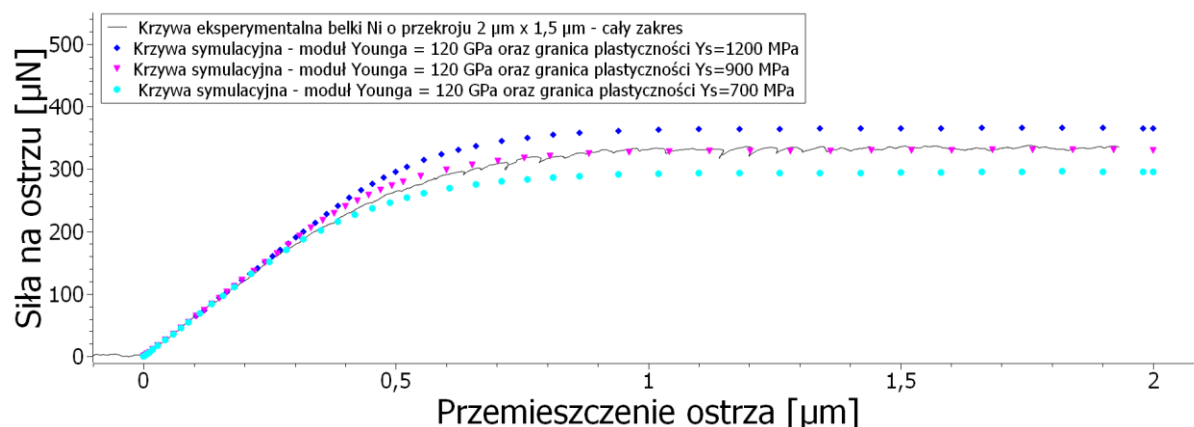


Rys. 70. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza w zależności od modułu Younga materiału belki jednomateriałowej i porównanie do eksperymentu.

Wynik kalibracji modułu Younga dla Ni na podstawie powyższych krzywych wyniósł 120 GPa. Jest to wartość ustalona na podstawie liniowej części wykresu siła-przemieszczenie. Warto zauważyć, że część nieliniowa nie jest równoznaczna z plastycznością. Na tym etapie kalibracji, symulowany materiał jest idealnie sprężysty. Obserwowany efekt to nieliniowość geometryczna – mają miejsce duże odkształcenia. Dla analogicznych symulacji dla belek SiC uzyskano wynik modułu Younga 250 GPa. Oba wyniki są około 40% za niskie w stosunku do

wartości eksperymentalnych i oczekiwanych na podstawie literatury. Ta nieścisłość zostanie omówiona w dalszej części tego rozdziału.

Następnie sprawdzono wpływ granicy plastyczności w przypadku sprężysto-idealnie plastycznym na otrzymany wynik (Rys. 71):



Rys. 71. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza w zależności od granicy plastyczności materiału belki jednomateriałowej i porównanie do eksperymentu.

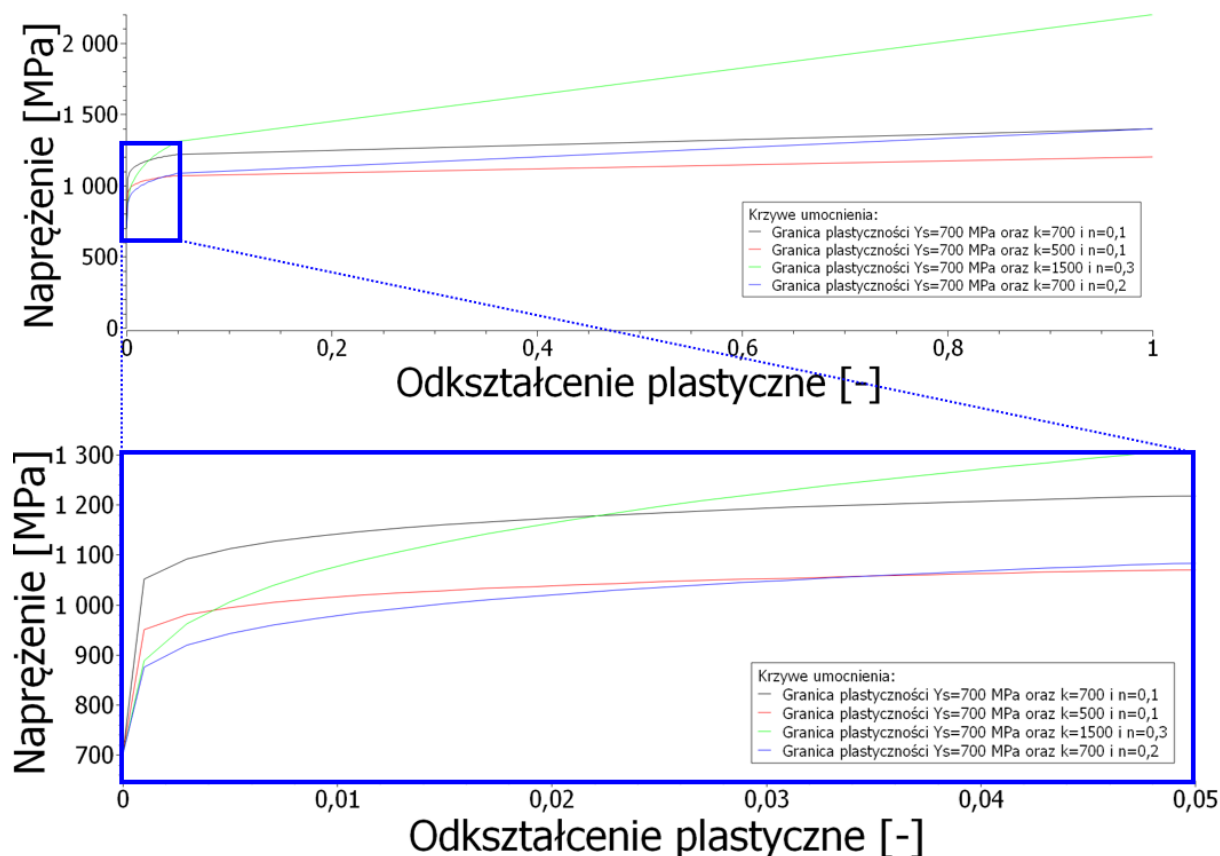
Przedstawione wyniki wskazują, że dla idealnej plastyczności z granicą plastyczności równą 900 MPa można uzyskać dobrą zgodność wartości eksperymentalnej i numerycznej w zakresie plateau, ale powoduje to przeszacowanie granicy liniowości. Oznacza to, że należy zmniejszyć granicę plastyczności, ale jednocześnie zwiększyć maksymalne naprężenia. W związku z tym, w następnym kroku kalibracji dodano również krzywą umocnienia.

Do opisu matematycznego funkcji umocnienia wykorzystano prawo potęgowe postaci:

$$\sigma = Y_s + k \cdot \varepsilon_{plast}^n, \quad (3)$$

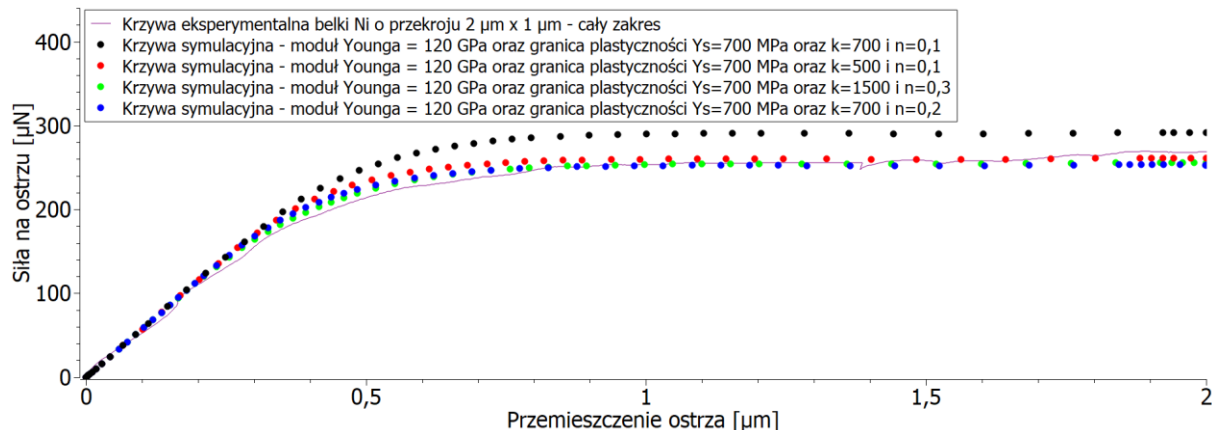
gdzie Y_s to granica plastyczności, ε_{plast} to odkształcenie plastyczne, a k oraz n to parametry modelu.

Przykładowe krzywe umocnienia przedstawiono na Rys. 72.



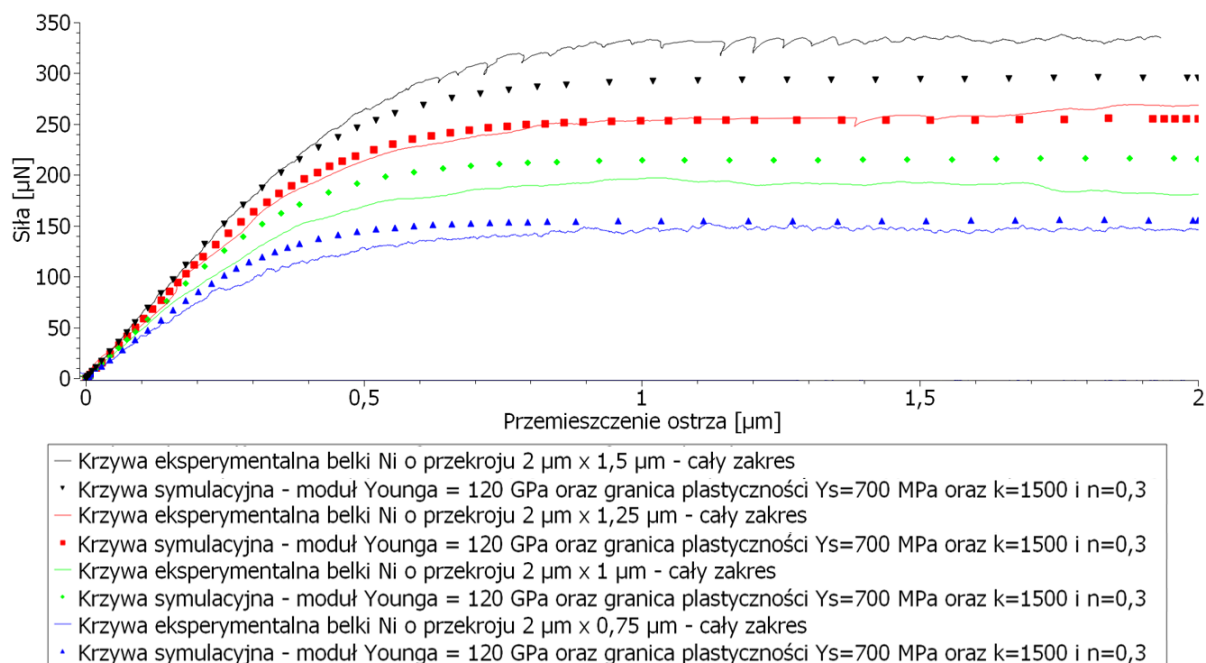
Rys. 72. Przykładowe przebiegi krzywych umocnienia dla różnych parametrów.

Następnie te krzywe wykorzystano do symulacji. Rys. 73 przedstawia przykładowe wyniki:



Rys. 73. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza w zależności od krzywej umocnienia materiału belki jednomateriałowej i porównanie do eksperymentu.

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że granica plastyczności równa 700 MPa powoduje dobre dopasowanie symulacji do eksperymentalnej krzywej. Jest to wartość zgodna z danymi z literatury dla nanokrystalicznego niklu[111]. Zmiana wartości parametrów funkcji umocnienia wpływa na wartość w zakresie plateau oraz wartości po przekroczeniu zakresu liniowego. Dla obliczonych przypadków krzywa dla parametrów $k = 1500$ oraz $n = 0,3$ leży najbliżej przebiegu eksperymentalnego. Zrezygnowano z osiągnięcia lepszej zgodności wyniku symulacji i eksperymentu z powodu większego rozrzutu wyników dla kolejnych belek jednomateriałowych z Ni, co przedstawia Rys. 74.



Rys. 74. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza belek jednomateriałowych o różnych wymiarach i porównanie do eksperymentu.

Wyniki wskazują, że wartość modułu Younga równa 120 GPa jest poprawna dla wszystkich czterech belek Ni, ponieważ zapewnia nachylenie części liniowej wykresu dla symulacji bardzo zbliżone do wyników eksperymentalnych. Natomiast widoczny jest rozrzut dla plateau – otrzymano zarówno wyniki zgodne z eksperymentem (belki o szerokości 1,25 μm oraz 0,75 μm), niedoszacowane (1,5 μm szerokości) oraz przeszacowane (1 μm). Wskazuje to na niespodziewanie duży rozrzut właściwości nawet w najprostszym przypadku belek jednomateriałowych. Warto dodać, że rozrzut w zakresie plateau nie będzie ważnym problemem dla belek kompozytowych, ponieważ pękanie połączenia osnowa-wzmocnienie następowało w zakresie liniowym.

Z kolei problemem, który wymaga omówienia jest wykalibrowana wartość modułu Younga. Dla nanokrystalicznego Ni wartość 120 GPa dla modułu Younga jest zdecydowanie mniejsza niż wyznaczona wartość w teście indentacji oraz mniejsza niż wartości dostępne w literaturze (typowy wynik to około 200 GPa, minimalny 150 GPa [111]).

Należy zwrócić uwagę, że jednym z kluczowych założeń równań analitycznych opisujących zginanie belek jest założenie nieskończenie dużej sztywności zamocowania, czyli idealnie sztywnej ściany. W praktyce eksperymentalnej, w przypadku belek wykonanych z jednego materiału, ściana jest zazwyczaj wykonana z tego samego materiału co belka. Ponadto, przygotowanie belek wymaga, aby ściana nie była traktowana jako powierzchnia półprzestrzeni, lecz miała skończoną i dość skomplikowaną geometrię.

W tej pracy eksperymentalnie stosowane belki są zamocowane do ścian o takiej samej grubości jak same belki, przy czym ściana ma kształt prostopadłościanu, który w dalszej odległości jest połączony z resztą próbki. Tego rodzaju konfiguracja wprowadza znaczne odstępstwa od wyidealizowanych założeń teoretycznych, które należy uwzględnić przy interpretacji wyników pomiarowych. Dodatkowym odstępstwem jest bardzo mała długość eksperymentalnych belek.

Do dalszej analizy wyników kalibracji modułu Younga wykorzystano metodę przedstawioną w [112]. Umożliwia ona obliczenie i korekcję wyników modułu Younga dla różnych przypadków. Cytowana praca wskazuje, że dla monokryształu krzemu zmiany w eksperymentalnych wynikach mogą się zaczynać dla długości belek około 300 μm i rosnać wraz ze zmniejszaniem długości. Główna idea tej pracy polega na uwzględnieniu odstępstw eksperymentalnego

zamocowania od przypadku wyidealizowanego. Porównano wyniki dla typowego analitycznego wzoru łączącego siłę i przemieszczenie z modułem Younga, wzoru uwzględniającego małą długość belek oraz zmodyfikowanego dla podatnego zamocowania. Porównano wyniki dla modeli o zadanej E równym 120 GPa oraz 200 GPa. Wartość 120 GPa w symulacji odpowiada wynikowi eksperymentu, a wartość 200 GPa jest wartością spodziewaną na podstawie testu indentacji i literatury. Tabela 7 przedstawia wyniki modułu Younga obliczone na podstawie wyników siła-przemieszczenie symulacji.

Tabela 7. Wartości modułu Younga uzyskane w sposób analityczny na podstawie symulacji numerycznej – wzory za [105].

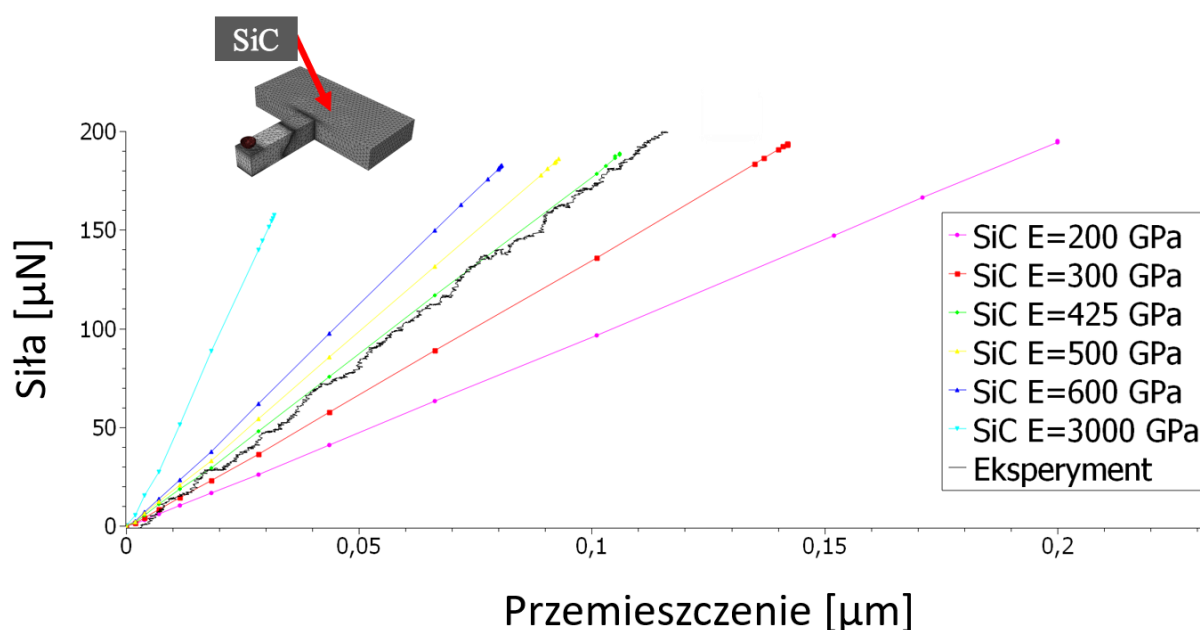
Wartość E zadana w symulacji MES		120	200
Sposób wyznaczenia E z krzywej F-f	Wzór	Wartość [GPa]	Wartość [GPa]
Analityczny	$E = \frac{F \cdot l^3}{3 \cdot f \cdot I}$	63	100
Analityczny dla krótkich belek	$E = \frac{F \cdot l^3}{3 \cdot (f - \frac{\alpha \cdot F \cdot l}{G \cdot A}) \cdot I}$	200	160
Analityczny dla krótkich belek zmodyfikowany	$E = \frac{F \cdot l^3}{3 \cdot (f - \frac{\alpha \cdot F \cdot l}{G \cdot A} + C \cdot F \cdot l^2) \cdot I}$	670	380

Oznaczenia użyte w tabeli: E – moduł Younga, F- siła na ostrzu, f – przemieszczenie ostrza, l – długość belki, I – moment bezwładności przekroju belki, α – współczynnik zależny od przekroju belki (szczegóły w [105]), G – moduł Kirchhoffa, A – pole przekroju, C – współczynnik zależny od podatności zamocowania

Po pierwsze, należy zauważyć, że dla obu wartości E zadanych w symulacji wartość obliczona w sposób analityczny na podstawie krzywej siła-przemieszczenie z symulacji jest zdecydowanie mniejsza niż zadana. Dodatkowo, dla zadanej wartości E= 120 GPa wynik siła-przemieszczenie odpowiada eksperymentowi. Wprowadzenie korekcji dla krótkich belek podwyższa wartości E. W przypadku zadanej wartości E=120 GPa, wynik po korekcji jest większy od wartości zadanej, co wskazuje, że przyjęcie E=120 GPa do modeli belek

dwumateriałowych nie zapewni zgodności wyników eksperymentów i symulacji. Z kolei, dla wartości zadanej $E=200$ GPa korekcja dla krótkich (wg [112]-poniżej $100\ \mu\text{m}$) belek nadal zaniża wartość E . Następnie, dodanie modyfikacji ma na celu odjęcie wpływu podatności zamocowania. Prawie dwukrotne przekroczenie zadanej wartości E wskazuje, że dla eksperymentalnej geometrii belek wpływ podatności jest znaczny oraz trudny do oszacowania.

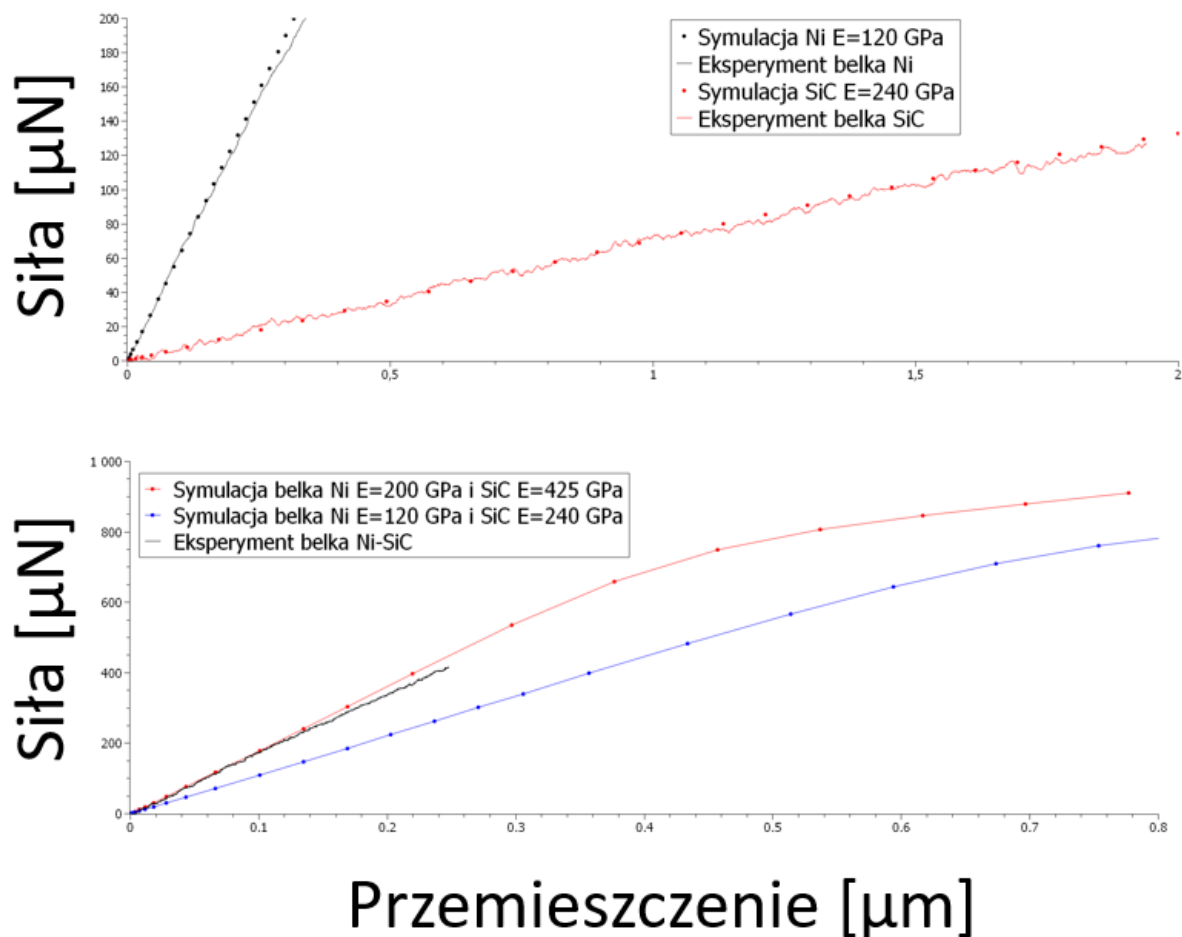
Przedstawione wyniki porównawcze symulacji i eksperymentów wskazują, że wartość $E=120$ GPa zadana w symulacji z wyidealizowaną geometrią zamocowania pozwala dobrze odtworzyć krzywą siła-przemieszczenie z eksperymentów zginania belek jednomateriałowych niklowych. Jednocześnie tak niski wynik jest spowodowany faktem, że eksperymentalna geometria zamocowania bardzo odbiega od zamocowania wyidealizowanego. Wytworzenie takiej eksperymentalnej geometrii było niezbędne ze względu na zapewnienie możliwości pomiaru powierzchni przełomu belek dwumateriałowych za pomocą AFM. Ponadto, w celu ograniczenia nieścisłości wynikających z odkształcenia zamocowania belki dwumateriałowe zostały przygotowane, tak aby w zamocowaniu znajdowała się część belki z SiC. SiC jest mniej podatne niż Ni, przez co wprowadzi mniejszy błąd ze względu na podatność zamocowania belki. Wpływ sztywności części SiC przy stałym module Younga Ni równym 200 GPa na wynik siła-przemieszczenie i porównanie z eksperymentem pokazano na Rys. 75.



Rys. 75. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza w zależności od modułu Younga materiału w zamocowaniu belki dwumateriałowej i porównanie do eksperymentu.

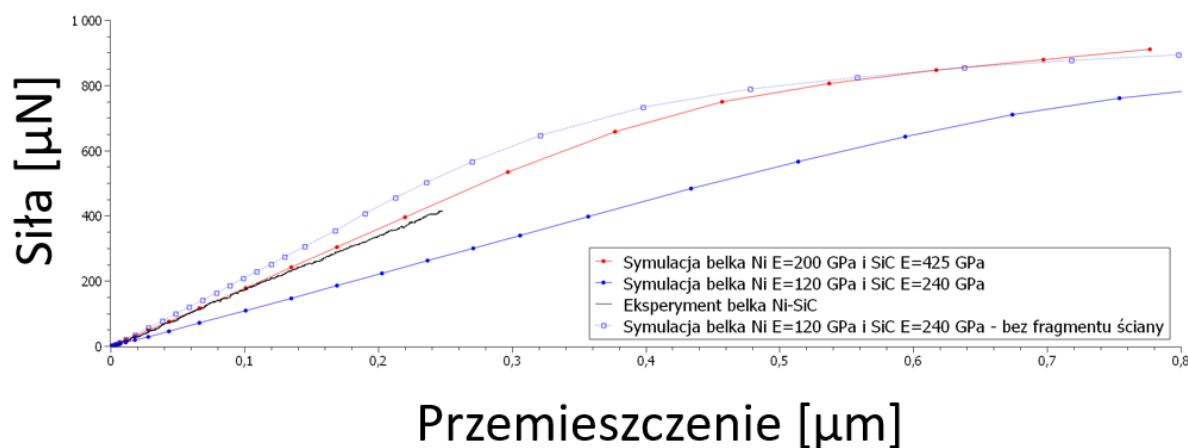
Wyniki wskazują, zgodnie z oczekiwaniami, że wzrost modułu Younga SiC zwiększa sztywność całego układu. Co ważniejsze, zmiana modułu Younga o 100 GPa z 200 GPa na 300 GPa powoduje większą zmianę dla nachylenia wykresu siła-przemieszczenie niż zmiana o 100 GPa z 500 GPa na 600 GPa. SiC nie jest idealnym materiałem dla zastosowania jako przybliżenie idealnie sztywnej ściany, jednocześnie zastosowanie SiC w zamocowaniu zamiast Ni zmniejsza wpływ zamocowania na wynik.

W celu ostatecznego ustalenia wartości parametrów materiałowych do zastosowania w symulacjach na podstawie eksperymentu zginania belek dwumateriałowych porównano do eksperymentu wyniki symulacji dla modułów Younga Ni i SiC wynikających z kalibracji oraz dla wyników z nanoindentacji (Rys. 76):



Rys. 76. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza i porównanie do eksperymentów. Porównanie wyników kalibracji symulacji do eksperymentów oraz założenia wartości parametrów materiałów zgodnie z wynikami nanoindentacji oraz literatury.

Zgodność symulacji i eksperymentu dla belek dwumateriałowych jest bardzo dobra dla modułu Younga niklu równego 200 GPa oraz modułu Younga SiC 425 GPa i lepsza niż dla wartości uzyskanych z kalibracji dla belek jednomateriałowych. Warto jeszcze dodać, że usunięcie ściany i zamocowanie węzłów na końcu części SiC belki zwiększy sztywność układu. Porównanie wyników przedstawiono na Rys. 77.



Rys. 77. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza i porównanie do eksperymentu – wpływ sposobu zamocowania.

Przykład ten pokazuje, że brak dodania ściany mógłby spowodować zgodne wyniki kalibracji (dla modułu Younga niklu jeszcze niższego niż 120 GPa) oraz belek dwumateriałowych (powyższy wynik). Jednak byłyby to wyniki dalekie od poprawnych ze względu na duży wpływ

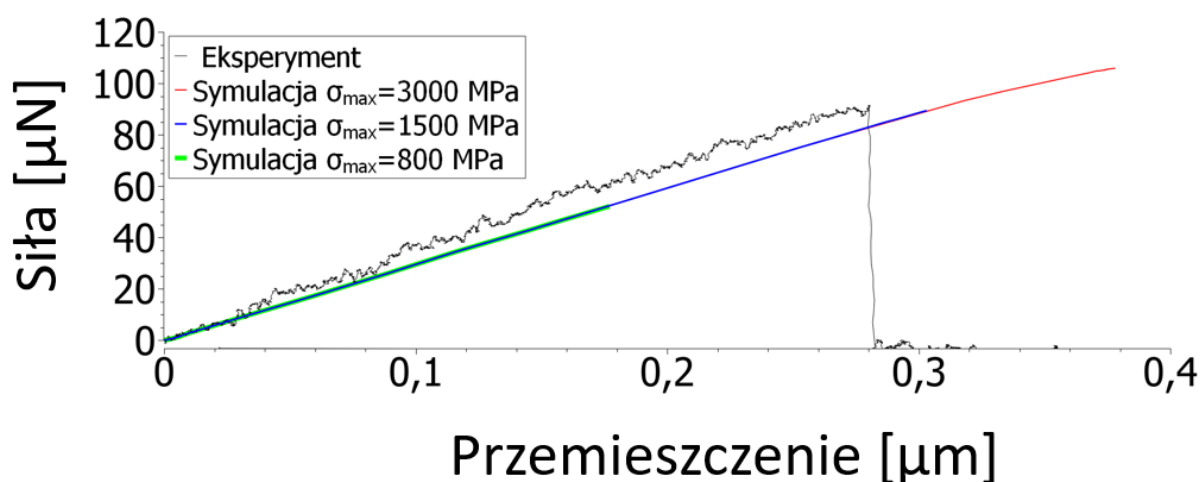
zamocowania. Jednocześnie należy wziąć pod uwagę, że przy tak małych wymiarach belek oraz nanometrycznych ziarnach może występować efekt skali [113].

Do dalszych symulacji przyjęto moduł Younga niklu równy 200 GPa oraz 425 GPa dla SiC. Granica plastyczności niklu to 700 MPa z parametrami funkcji wzmocnienia $k=1500$ oraz $n=0.3$.

3.5.4. Wyznaczenie wytrzymałości połączenia w mikro-belce

W celu wyznaczenia rzeczywistej wytrzymałości połączenia w kolejnych krokach zostanie ono osłabione, tak aby rozpoczęcie pęknięcia w symulacji wystąpiło dla siły równej eksperymentalnej sile maksymalnej. Założono stałą i bardzo wysoką sztywność elementów kohezyjnych – jej zwiększenie nie wpływa na wynik zginania, z kolei jej zmniejszenie wymaga 4 rzędów wielkości, aby zmienić odpowiedź belki na zginanie. Jest to typowe założenie stosowane w metodzie elementów kohezyjnych [114] [115]. Współczynnik uwalniania energii G jest obliczony w zależności od maksymalnych dopuszczalnych naprężeń $\sigma_{\max}$, tak aby $G=G_1$ oraz $G_2=0$.

Przykładowy wynik tego procesu przedstawiono na Rys. 78.



Rys. 78. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza i porównanie do eksperymentu – sposób wyznaczenia $\sigma_{\max}$.

Podstawową obserwacją jest fakt zmniejszania siły maksymalnej (równej sile przy której połączenie zaczyna pękać) wraz ze zmniejszaniem maksymalnych dopuszczalnych naprężeń dla pary elementów kohezyjnych. Wynikiem wyznaczenia maksymalnych dopuszczalnych naprężeń w tym przypadku jest 1500 MPa (niebieska krzywa). Warto zauważyć, że wyniki symulacji nie zawierają fragmentu osłabienia i pęknięcia (spadku siły). Prawdopodobnie wynika to z faktu numerycznej złożoności tego procesu – widoczny jest znaczący wzrost zagęszczenia punktów symulacji wraz ze zbliżaniem się do rozpoczęcia pęknięcia. Początkowy krok całkowania wynosił 10^{-3} . W typowej symulacji minimalny krok wynosił 10^{-12} . Przetestowano również wyniki dla kroku minimalnego 10^{-30} – nie osiągnięto poprawy wyniku. Wyznaczone maksymalne dopuszczalne naprężenia 1500 MPa oznaczają, że maksymalna siła w tej symulacji jest równa maksymalnej sile w eksperymencie oraz że jest to stan, w którym co najmniej jeden element kohezyjny osiągnął maksymalne dopuszczalne naprężenia. Wyniki tak wyznaczonych maksymalnych dopuszczalnych naprężeń dla wszystkich belek dwumateriałowych przedstawia Tabela 8:

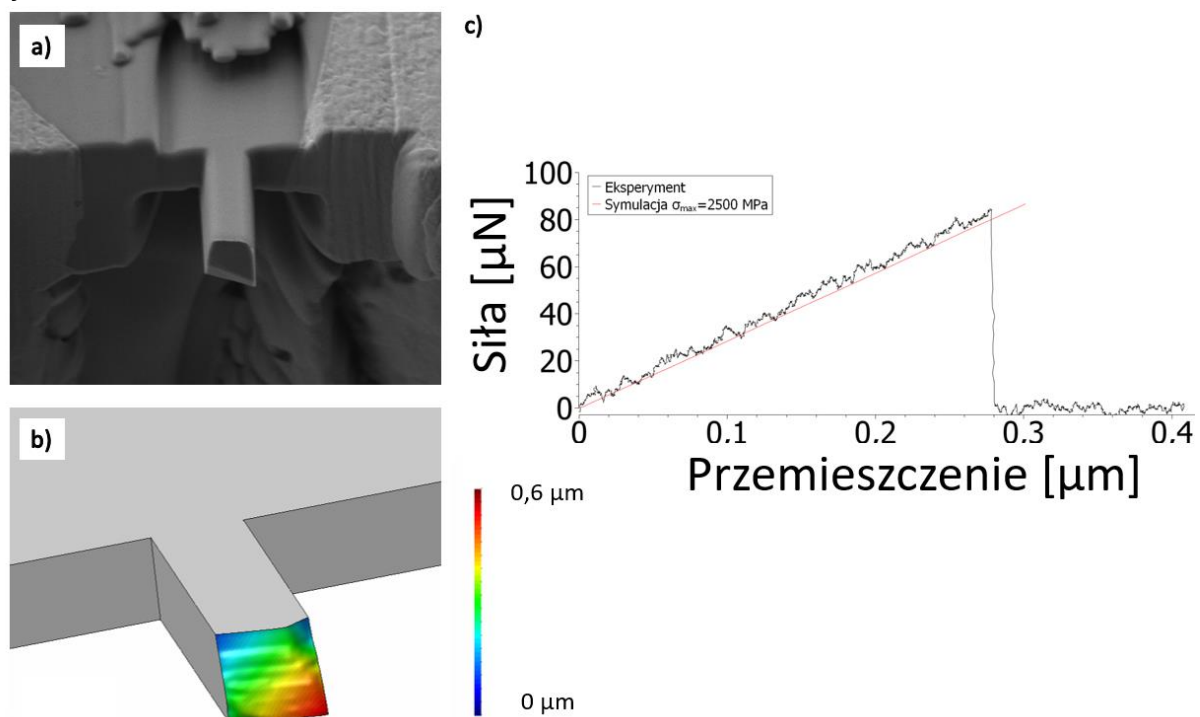
Tabela 8. Uzyskane wyniki $\sigma_{\max}$ dla poszczególnych belek.

nr belki	Ni-SiC [MPa]	Ni-Ni/SiC [MPa]
----------	--------------	-----------------

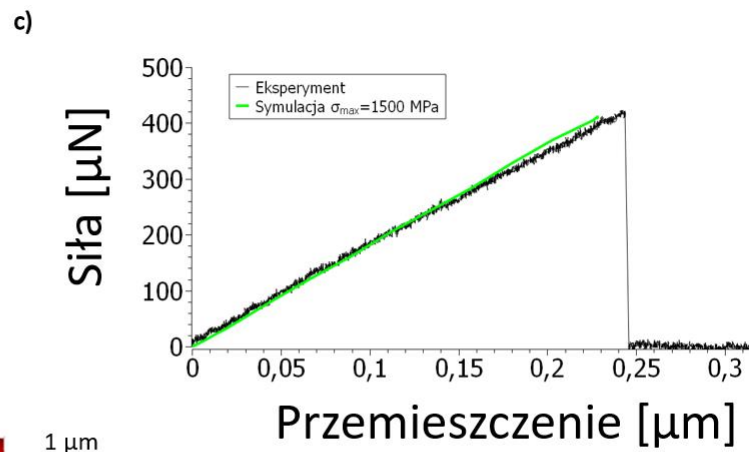
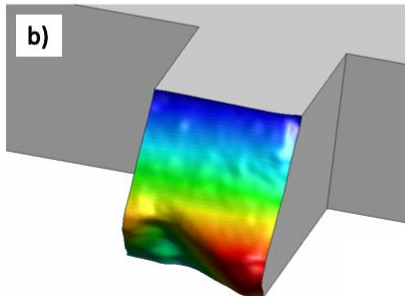
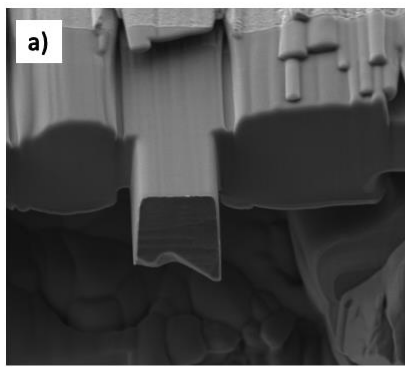
	Maksymalne dopuszczalne naprężenia $\sigma_{\max}$ [MPa]	Maksymalne dopuszczalne naprężenia $\sigma_{\max}$ [MPa]
1	2800	1500
2	1500	1200
3	1800	900
4	1800	1800
średnia	1975	1350
Odchylenie standardowe	567	387

Wyniki wskazują na większą średnią wytrzymałość połączenia dla belek z cząstkami SiC bez warstwy ochronnej. Jednak odchylenie standardowe wyników jest na tyle duże, że nie można jednoznacznie stwierdzić mniejszej wytrzymałości dla cząstek pokrytych. Jednocześnie względne odchylenie standardowe pozostaje takie samo dla obu serii próbek.

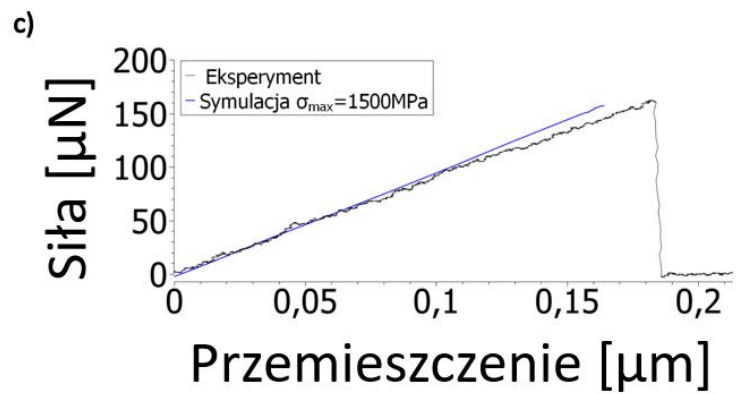
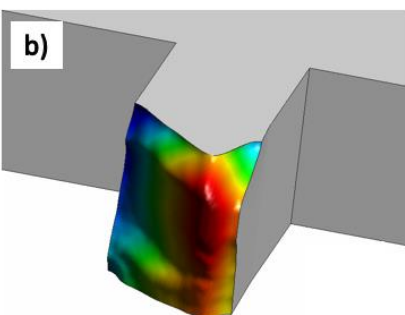
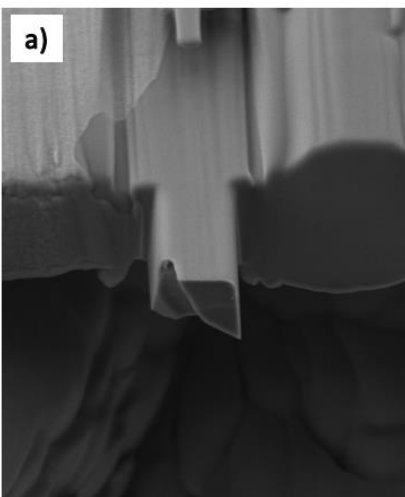
Szczegółowe wyniki dla wybranych belek przedstawiono na Rys. 79, Rys. 80, Rys. 81 oraz Rys. 82:



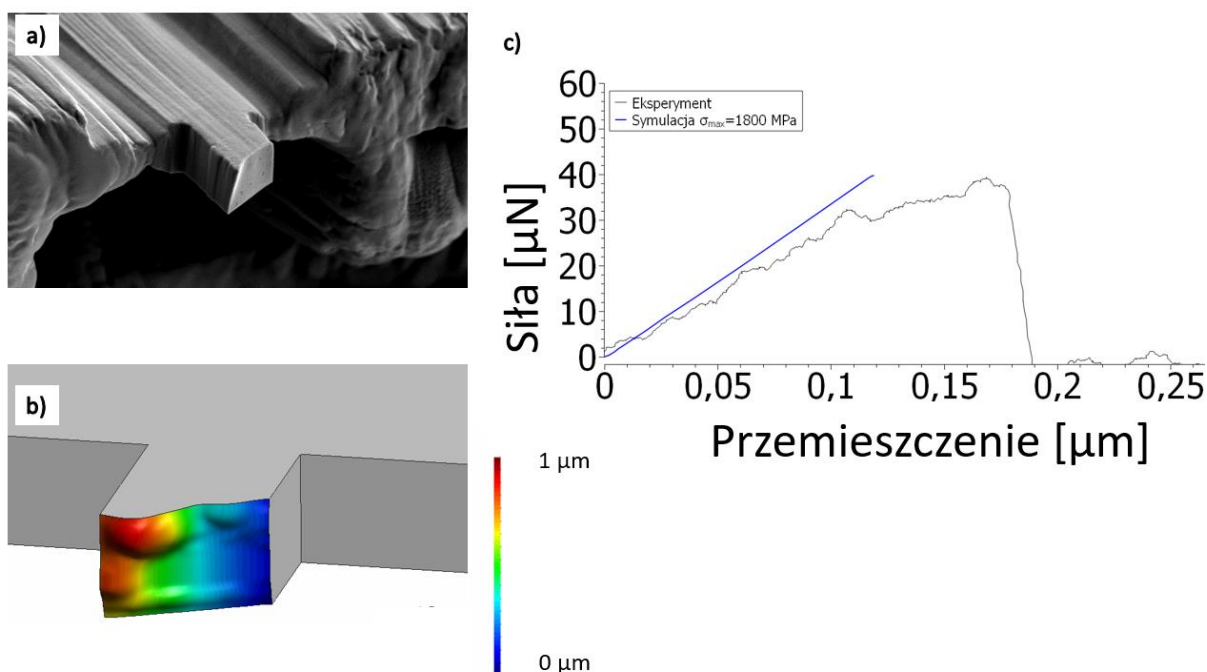
Rys. 79. Przykład nr 1 – porównanie geometrii przełomu ze zdjęcia SEM (a) oraz zrekonstruowanego z AFM (b) wraz z odpowiadającymi krzywymi siła-przemieszczenie (c).



Rys. 80. Przykład nr 2 – porównanie geometrii przełomu ze zdjęcia SEM (a) oraz zrekonstruowanego z AFM (b) wraz z odpowiadającymi krzywymi siła-przemieszczenie (c).



Rys. 81. Przykład nr 3 – porównanie geometrii przełomu ze zdjęcia SEM (a) oraz zrekonstruowanego z AFM (b) wraz z odpowiadającymi krzywymi siła-przemieszczenie (c).



Rys. 82. Przykład nr 4 – porównanie geometrii przełomu ze zdjęcia SEM (a) oraz zrekonstruowanego z AFM (b) wraz z odpowiadającymi krzywymi siła-przemieszczenie (c).

Wybrane wyniki wskazują, że symulacje z założonym modułem Younga niklu 200 GPa i SiC 425 GPa są zgodne z wynikami eksperymentów. Ponadto, metoda rekonstrukcji przełomu za pomocą AFM umożliwia precyzyjne odtworzenie geometrii połączenia. Niestety ostatni przykład pokazuje, że nie zawsze ta zgodność jest dobra – zarówno kształt rekonstrukcji odbiega od geometrii zaobserwowanej za pomocą SEM, jak i krzywa siła-przemieszczenie dla symulacji jest liniowa w całym zakresie w przeciwieństwie do eksperymentu. Różnice w przebiegach krzywych siła-przemieszczenie można wytłumaczyć prawdopodobnym osłabiającym defektem w mikrostrukturze belki, np. zanieczyszczeniem lub porowatością. W przypadku różnic w geometrii rekonstrukcji AFM oraz obrazowania SEM trudniej jest podać prawdopodobną przyczynę. Jedną z nich może być zniszczone ostrze sondy AFM – w trakcie wykonywania pomiarów AFM dużo belek uległo złamaniu ze względu na szczególną geometrię próbki, jednocześnie jest szansa, że w tym konkretnym przypadku uszkodzeniu uległo tylko ostrze. Szczególnie, że pierwszy pokazany przypadek co do zasady ma bardzo podobną geometrię i jego rekonstrukcja jest bardzo podobna do obrazu SEM, co pokazuje, że zaproponowana metoda jest w stanie zapewnić dużą dokładność. Również dla bardziej skomplikowanych geometrii przełomu, jak w przykładzie drugim. Niemniej jednak, odtworzenie ostrych krawędzi jest trudnością związaną z metodą pomiarową AFM, co widać w sposobie zaokrąglania uskoku w przełomie w przykładzie trzecim.

4. Dyskusja i wnioski

4.1. Dyskusja – wytwarzanie – skala makro

4.1.1. Chemiczne osadzanie warstwy Ni na cząstkach SiC

Dzięki chemicznemu osadzaniu można uzyskać warstwę niklu o grubości zależnej głównie od czasu tego procesu. W tej pracy wykorzystano ten proces do osadzenia bardzo cienkiej warstwy (dziesiątki nanometrów). Dodatkowo, w celu możliwości obserwacji, wytworzono grubsza warstwę na większych cząstkach. Zaobserwowano, że warstwa jest ciągła, ale zdarza się, że część zostaje oderwana. Widoczne są również małe aglomeraty niklu na powierzchni warstwy. Prawdopodobnie dla cieńszych warstw ochronnych zastosowanych do cząstek do kompozytów oba te zjawiska mają mniejsze znaczenie. Kluczowym wnioskiem tych obserwacji jest potwierdzenie ciągłości warstwy ochronnej na cząstkach. Ponadto, w wyniku płukania po osadzaniu została utracona pewna część początkowej masy proszku SiC, przez co nie można uzyskać jednoznacznych obserwacji dotyczących wpływu cienkiej warstwy na ilość współosadzonych cząstek. Dodatkowo, zgodnie z literaturą [79] należy się spodziewać, że zwiększanie ilości cząstek w elektrolicie zwiększyłoby ilość cząstek w osadzonej warstwie aż do pewnego poziomu nasycenia.

Następnie wykonano pomiar składu pierwiastkowego cząstek pokrytych niklem. Obecność w składzie chemicznym powierzchni cząstek śladowych ilości Pd i Sn wynika z wielostopniowego procesu chemicznego osadzania. Zgodnie z oczekiwaniami, sygnału od niklu jest zdecydowanie więcej, ale wyniki wciąż sugerują bardzo cienką warstwę. W tej pracy gruba warstwa ochronna spowodowałaby konieczność oddzielnej analizy połączenia cząstka-warstwa ochronna i warstwa ochronna-osnowa. Celem warstwy jest ochrona przed utlenieniem powierzchni SiC oraz poprawa mechanicznych właściwości połączenia osnowa-wzmocnienie, w przeciwieństwie do powłok stosowanych przeciwdyfuzyjnie w spiekaniu [45], gdzie grubość tej warstwy ma znaczenie dla procesów zachodzących w trakcie wytwarzania. Następnie wykonano pomiary dyfrakcji rentgenowskiej. Wyniki XRD na proszkach pokrytych niklem wskazują, że struktura niklu jest heksagonalna. Może to oznaczać, że przy osadzaniu chemicznym nikiel najłatwiej zarodkuje na ziarnach heksagonalnych SiC, a następnie się rozrasta osiągając rozmiar ziaren trzy razy większy niż heksagonalne ziarna SiC. Prawdopodobnie gdyby proces chemicznego osadzania trwał dłużej, narastający nikiel zmienił strukturę na amorficzną. Jest to typowy wynik uzyskiwany dla grubszych warstw chemicznie osadzanego niklu [116].

Opierając się na wynikach XRD, udział niklu oscyluje około 1% dla proszków pokrytych cienką warstwą niklu. Ten wynik jest komplementarny do obserwacji SEM, gdzie widać dowody obecności cienkiej warstwy na cząstkach, jednakże spektroskopia nie gwarantuje dużej pewności identyfikacji niklu ze względu na rozdzielczość pomiaru. Oba te wyniki dowodzą, że skutecznie pokryto ceramiczne cząstki cienką warstwą ochronną niklu. Co ciekawe, dla niklu zidentyfikowano piki struktury heksagonalnej. Zazwyczaj odnotowywane są fazy amorficzne. Tutaj, heksagonalna struktura prawdopodobnie wynika z faktu pokrywania cząstek SiC o znaczącej składowej ziaren ze strukturą heksagonalną i utrzymania bardzo małej grubości tej warstwy. Przypuszcza się, że występuje również faza amorficzna, jednak jej halo pomiarowe jest zbyt mało intensywne ze względu na niewielką grubość warstwy ochronnej.

Ponadto, znany jest problem identyfikacji faz w XRD w polikryształach SiC [117], ale w tej pracy dokładność pomiarów mikromechanicznych jest zbyt mała, żeby móc wziąć pod uwagę różnice w wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie ze względu na fazy i ich orientacje.

Jednakże cytowana praca potwierdza, że najwyższa intensywność pików na dyfraktogramie od SiC jest osiągana dla kąta około 36°.

4.1.2. Współelektroosadzanie warstwy kompozytowej Ni-SiC

Najważniejszym wnioskiem z makroskopowej obserwacji wytworzonych warstw kompozytowych jest fakt, że adhezja osadzonych warstw do miedzianego podłoża jest znaczna. Nie wykonano jej pomiarów, ale bez odspojenia przeprowadzono zarówno cięcie próbek piłą tarczową, jak i mechaniczne polerowanie na papierach ściernych, jest spełnieniem minimalnych wymagań [58].

4.1.3. Polerowanie warstw kompozytowych Ni-SiC

Poprawny proces przygotowania próbek jest kluczowy dla uzyskania miarodajnych wyników. Dla makroskopowego zużycia zastosowano szlifowanie i polerowanie mechaniczne na papierach ściernych i zawieszinach o coraz mniejszych cząstkach. Szlifowanie było konieczne, żeby usunąć słabo związane cząstki z powierzchni współelektroosadzonego kompozytu. Obecność tych cząstek na początku testu zużycia mogłaby znacznie zwiększyć zużycie z powodu wczesnego pojawienia się twardych cząstek w produkcie zużycia. Polerowanie było potrzebne, aby zminimalizować grubość warstwy umocnionej, która była rezultatem szlifowania.

Dla sukna polerskiego z zawiesziną typowo przyjmuje się, że grubość warstwy umocnionej jest równa trzykrotności rozmiaru ziaren w zawieszinie. Ostatni krok przygotowania powierzchni do testów zużycia to ziarna 60 nm, jednak nie zastosowano typowej szlifierko-polerki, a wibropolerkę. Jest to urządzenie stosowane m. in. do przygotowania powierzchni do pomiarów EBSD. Ten rodzaj pomiarów wymaga, aby grubość warstwy wzmocnionej wynosiła maksymalnie kilka nanometrów. Przy użyciu wibropolerki można to osiągnąć z zawiesziną 60 nm. Oznacza to, że powolne polerowanie poprzez vibracje misy wibropolerki pozwala na zmniejszenie grubości warstwy wzmocnionej znacznie poniżej wielkości ziaren w zawieszinie. Wielkość ziaren niklowej osnowy wynosi kilkanaście nanometrów i jest to zbyt mało dla typowego, powierzchniowego pomiaru EBSD. Gdyby te ziarna były większe (>100 nm), możliwość pomiaru EBSD byłaby dobrą miarą bardzo cienkiej warstwy umocnionej. W tym badaniu zakłada się, że warstwa umocniona jest niewielka w stosunku do głębokości rowków zużyciowych oraz, że zastosowanie polerki jonowej i FIB do przygotowania belek likwiduje warstwę umocnioną. Dla uzyskania wymaganej rozdzielczości do pomiaru EBSD wykonano próbkę o bardzo małej grubości, co jest omówione w rozdziałach o charakterystyce w skali mikro.

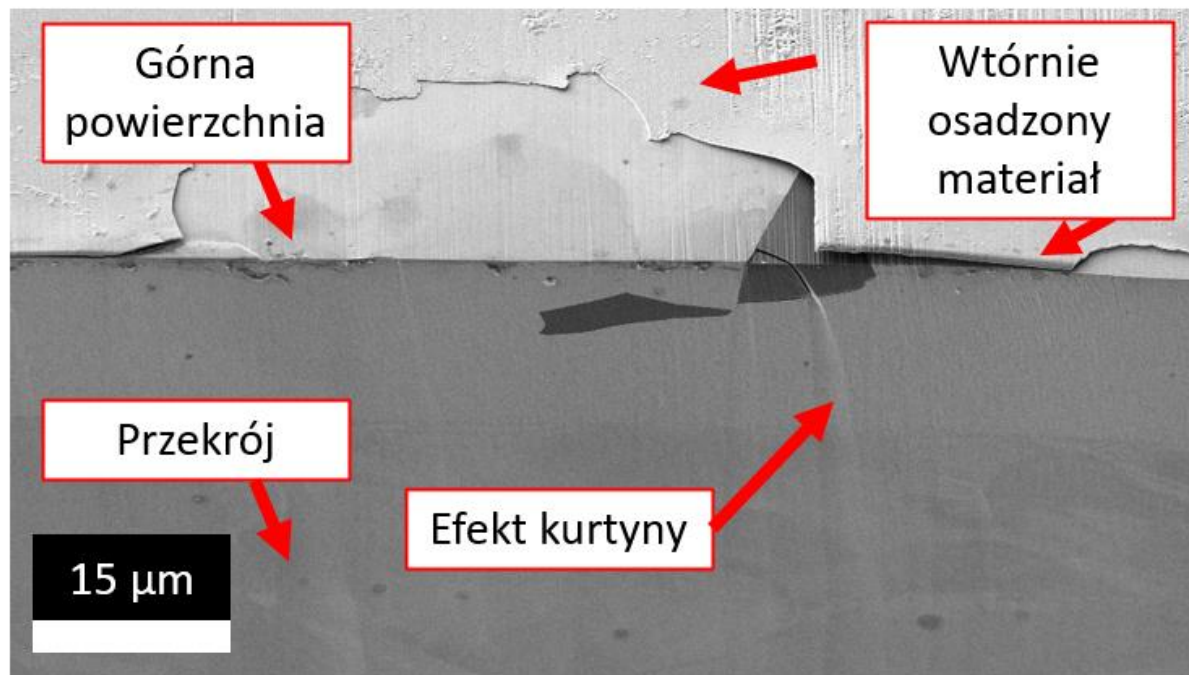
Z kolei, dla testu zginania mikrobelki kluczowe było odsłonięcie połączenia osnowa-wzmocnienie bez naruszania integralności tego połączenia. W tym celu, po polerowaniu mechanicznym, zastosowano polerowanie jonowe, a następnie polerowanie/trawienie FIB.

Należy zwrócić uwagę, że obróbka jonami wiąże się z dwoma głównymi trudnościami

- Efekt „kurtyny”, czyli charakterystyczne nierówności na przekroju poprzecznym po trawieniu wynikające z różnych prędkości trawienia, w tym przypadku, dwóch faz (lub np. w materiałach jednofazowych – za drugą „fazę” powodującą ten efekt można uznać porowatość). Minimalizowanie tego efektu jest możliwe dzięki działaniu podobnemu do używania coraz mniejszych cząstek ścierniwa w polerowaniu – w tym przypadku stosuje się coraz mniejsze natężenia prądu oraz mniejsze objętości wytrawiane.
- Efekt ponownego osadzania usuniętego/wytrawionego materiału – w praktyce trawienie FIB polega na wybijaniu atomów materiału trawionego przez wiązkę jonów o znacznej energii kinetycznej, najczęściej 30 keV. Wybijanie oznacza, że atomy uzyskują część tej energii kinetycznej, a ich trajektoria zależy od kąta między wiązką a powierzchnią [118]. W rezultacie, atomy po wybiciu osadzają się na pierwszej dostępnej powierzchni na ich trajektorii, w szczególności

pokrywają powierzchnię, która w poprzednim kroku trawienia została odsłonięta. Jest to duży problem, jeśli objętość trawiona jest znaczna, co skutkuje znaczną grubością ponownego osadzenia i w skrajnym przypadku prowadzi do powtórzonego zasłonięcia cząstki wzmocnienia.

- Rys. 83 przedstawia oba te efekty – poniżej krawędzi próbki widać nierówności efektu „kurtyny”, z kolei powyżej krawędzi widoczny jest efekt wtórnego osadzania wytrawionego materiału.



Rys. 83. Zdjęcie SEM – krawędź próbki po polerowaniu jonowym.

Oba efekty utrudniają poprawne wykonanie mikro-belek i zwiększają zużycie zasobów. Rozwiązaniem tych problemów było użycie FIB-u w celu zniwelowania nierówności od efektu kurtyny oraz odsłonięcia powierzchni próbki zasłoniętej przez wtórnie osadzony materiał.

4.2. Dyskusja – charakteryzacja – skala makro

4.2.1. Dyskusja – charakteryzacja – SEM

Wyniki charakteryzacji wskazują, że rozkład cząstek wzdłuż grubości jest jednorodny, natomiast wzdłuż długości próbki zależy od orientacji względem wiru wytworzonego poprzez mieszanie – cząstki uderzające w elektrodę łatwiej się współosadzają. Warto również zwrócić uwagę, że obecność elektrod oraz termopary w zlewce zaburza symetrię wiru – dodatkowo komplikuje to analizę współelektroosadzania. Efekt tego zaburzenia jest widoczny dla pierwszego miejsca pomiarowego EDS, gdzie wynik zawartości może być równy lub większy niż dla miejsc nr 2 i 3.

Różnice w zawartości są największe dla próbki z dużymi niepokrytymi cząstkami. Sugeruje to, że zmniejszenie rozmiaru oraz dodanie pokrycia ułatwia współosadzanie. Przewodzące pokrycie, w szczególności w postaci ciągłej warstwy zmniejsza losowość właściwości powierzchni wzmocnienia, a w rezultacie powoduje, że rozkład zawartości jest bardziej jednostajny.

W wykonanym badaniu nie należy bezpośrednio porównywać zawartości cząstek czystych i pokrytych, ponieważ różna była ich zawartość w elektrolicie przed osadzaniem. Z punktu widzenia tego badania kluczowe było zachowanie cienkiej warstwy niklu na powierzchni

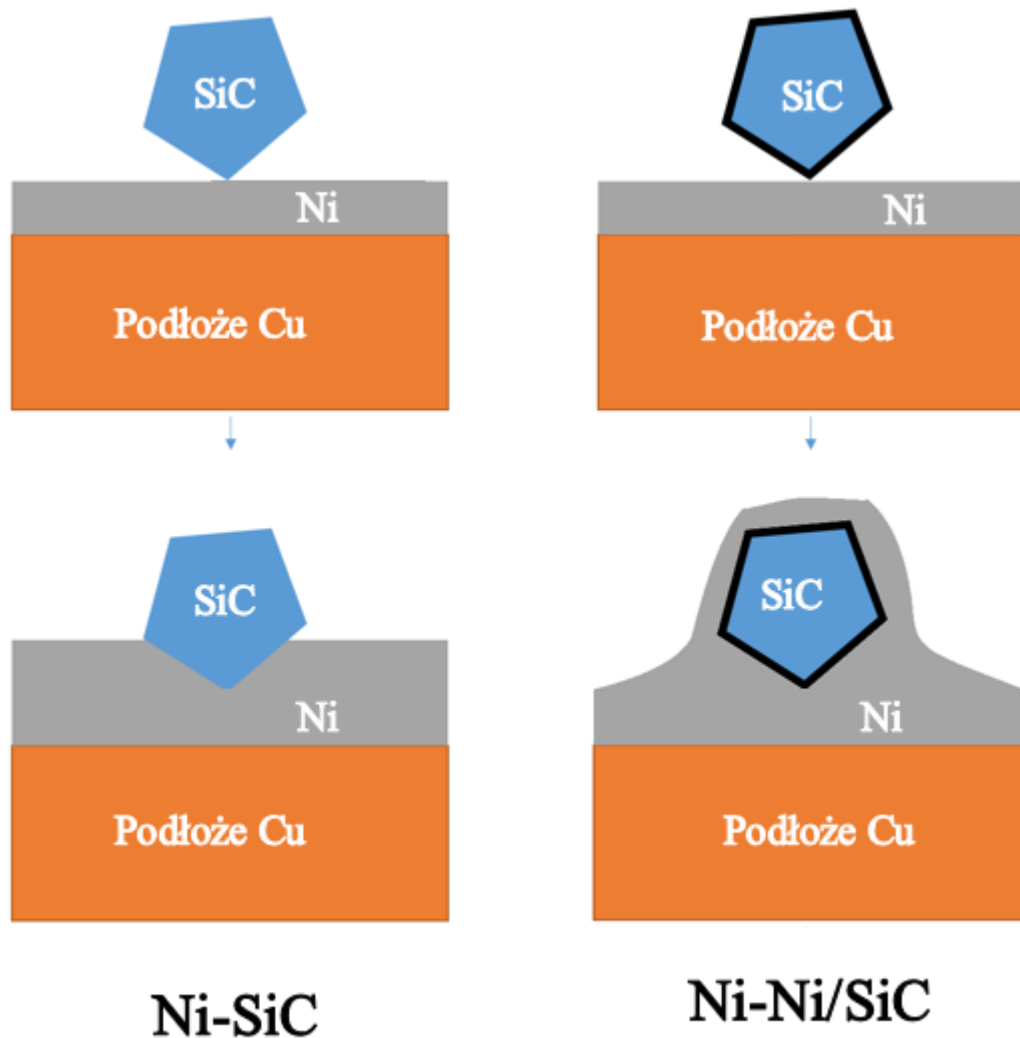
wzmocnienia, więc bezpośrednio po pokryciu i wypłukaniu dodane wzmocnienie do elektrolitu do współelektroosadzania kompozytu.

Warto zwrócić uwagę, że w celu zwiększenia zawartości SiC w warstwie Ni można zastosować środki powierzchniowo czynne lub odpowiednie warunki osadzania [119].

4.2.2. Dyskusja – charakteryzacja – XRD

Wszystkie próbki wykazują obecność niklu w fazie FCC z teksturą w kierunku (111). Wyznaczono również zawartość SiC dla każdej próbki. Zaobserwowano zmianę rozkładu zawartości SiC. Wskazuje to, że najtrudniej współosadzają się większe cząstki na skraju próbki, gdzie wir odrywa je od powierzchni podłoża. Podstawowym mechanizmem współelektroosadzania nieprzewodzących cząstek jest narastanie elektroosadzanej warstwy wokół nich [47]. Przy prędkości wzrostu grubości warstwy w tej pracy rzędu 500 nm/min jest to zrozumiałe, że dla cząstki o rozmiarze 20000 nm zajmie to dużo czasu, by wystarczająco mocno ją związać z warstwą. Powoduje to, że rosną szanse na utratę kontaktu cząstka-elektroda, np. w wyniku uderzenia przez inną cząstkę. Podjęto próbę osadzenia kompozytu z cząstkami o rozmiarze 300 μm , ale nawet pomimo zwiększenia prędkości osadzania, zmniejszenia prędkości mieszania i zastosowania warstw ochronnych nie znaleziono nawet 1 cząstki współosadzonej.

Pokrycie cząstek warstwą ochronną wydaje się poprawiać współosadzanie cząstek. Metaliczna warstwa wchodząc w kontakt z elektrodą umożliwia bezpośrednie i natychmiastowe pokrywanie całej cząstki elektroosadzaną warstwą. Jest to niemożliwe w przypadku nieprzewodzącej cząstki niepokrytego SiC, gdzie cząstka w kontakcie z elektrodą musi wytrzymać tak długo, aż grubość osadzanej warstwy ją otoczy, co schematycznie przedstawiono to na Rys. 84.



Powłoka kompozytowa

Rys. 84. Różnica w mechanizmie osadzania cząstek nieprzewodzących oraz przewodzących (z warstwą metaliczną).

Ułatwienie współosadzania powinno również prowadzić do zwiększenia zawartości cząstek SiC w warstwie, jednak wyniki na to nie wskazują – średnie zawartości są większe dla cząstek niepokrytych. Wynika to z różnicy w zawartości cząstek dodanych do elektrolitu do elektroosadzania. Podstawowy proces wytwarzania kompozytu z cząstkami niepokrytymi polegał na dodaniu 5 g proszku SiC na litr elektrolitu. Zatem po odważeniu i dodaniu proszku, jego zawartość w elektrolicie wynosiła 5 g/l. Z kolei dla cząstek pokrytych warstwą ochronną również odważono 5 g proszku, jednak zanim dodano go do elektrolitu wykonano wiele procesów pośrednich prowadzących do osadzenia chemicznie cienkiej warstwy niklu na powierzchni cząstek. Przy każdym z tych kroków pewna część cząstek była tracona. Jednak największym problemem dotyczącym zawartości był fakt, że po ostatecznym wypłukaniu cząstek pokrytych dodano je bezpośrednio do roztworu do współelektroosadzania. Uniknięto w ten sposób utlenienia powierzchni. Wadą tego rozwiązania jest brak pomiaru masy cząstek. Z drugiej strony, bez wysuszenia wynik pomiaru masy byłby znacznie zawyżony. Inaczej mówiąc, wartości zawartości SiC w próbkach są nieporównywalne z powodu innych warunków współelektroosadzania, ale można wyciągnąć pewne wnioski na podstawie zmian w rozkładzie zawartości.

Wielkość ziaren dla niklu równa 25 nm odpowiada wartościom z literatury, np. [120]. Zmniejszenie wielkości ziaren z 25 nm do 15 nm jest dość zaskakującym wynikiem. Oznacza, że nawet cząstki o rozmiarze 20 μm są inhibitorem wzrostu ziaren tysiąc razy mniejszych. Wydaje się również, że pomniejszenie ziaren zależy głównie od zawartości SiC w próbce kompozytowej, a nie od rozmiaru SiC lub faktu pokrycia powierzchni cząstek. Warto zwrócić uwagę, że pokryte cząstki są w próbkach o mniejszej zawartości SiC, co pozornie sugeruje ich trudniejsze współosadzanie. Obserwacja ta jest przedyskutowana dla wyników charakteryzacji SEM.

Wpływ wielkości cząstek wzmocnienia na wielkość ziaren nie został zaobserwowany. Prawdopodobnie efekt ten wystąpiłby, gdyby wielkość ziaren niklu była porównywalnych rozmiarów, co wzmocnienie. W przypadku tej pracy brak tej zależności ułatwia porównywanie wyników, gdyż wyklucza znaczący wpływ efektu Halla-Petcha dla mechanicznych właściwości osnowy, co mogłoby również znacząco wpłynąć na wyniki pomiarów odporności na zużycie i zginania mikro-belek.

Tekstura metalicznych warstw w procesie elektroosadzania była obserwowana w literaturze [121][120], pokazano również, że dodatki takie jak sacharyna mogą zmienić tę teksturę. W szczególności typowym kierunkiem preferencyjnym przy osadzaniu bez sacharyny jest (100) i zmiana następuje na kierunek (111) wraz ze wzrostem zawartości sacharyny. Jest to potwierdzone również w wynikach opisanych w tej pracy. Z kolei, zmiana w teksturze wywołana obecnością cząstek SiC polega na zmianie trajektorii jonów niklu w trakcie osadzania. Znany jest również efekt zmiany tekstury niklu z powodu obecności cząstek SiC w kąpielach, ale bez ich współosadzania [122]. Obecność preferowanych kierunków ziaren może mieć potencjalnie wpływ na wynik pomiarów wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie, jednakże efekt ten prawdopodobnie byłby bardziej znaczący, gdyby mikro-belka składała się z fragmentu jednego dużego ziarna i fragmentu jednej cząstki SiC i dla kolejnych belek ukierunkowanie ziarna byłoby różne. Tutaj, wielkość ziaren niklu jest rzędu 15 nm, a rozmiary przekroju belki 1 μm x 1 μm - zakłada się zatem, że wpływ różnego ułożenia ziaren się uśrednia. Co więcej, dla każdej próbki tekstura jest zbliżona, więc co pozwala na porównanie wyników wytrzymałości nawet dla mniejszych belek.

4.2.3. Dyskusja – charakteryzacja – zużycie

Istnienie maksimum odporności na zużycie prawdopodobnie wynika z faktu, że produkt zużycia dla większej zawartości twardego wzmocnienia przyspiesza zużycie miękkiej osnowy, gdyż w większym stopniu składa się z twardych materiałów. Potencjalnie testem dla sprawdzenia tej hipotezy byłoby usuwanie produktu zużycia w trakcie trwania testu zużycia.

Pozytywny wpływ warstwy ochronnej na odporność na zużycie jest większy dla mniejszych cząstek. Cienka warstwa wzmocnienia ma większy wpływ na mniejsze cząstki. Jest to również spójne z dodatkowo przeprowadzonym eksperymentem dla cząstek 300 μm , gdzie pomimo warstwy ochronnej nie zaszło współosadzanie. Wspominanym problemem w literaturze o współelektroosadzaniu jest trudność w zwiększaniu zawartości wzmocnienia. Uzyskane wyniki pokazują, że potencjalnie lepszą strategią dla zwiększenia odporności na zużycie jest zapewnienie lepszej jakości połączenia osnowa – wzmocnienie. Pozwala to zminimalizować ilość wzmocnienia przy jednoczesnym polepszeniu właściwości. Dodatkową korzyścią z warstwy ochronnej jest rozwiązanie kolejnego typowego problemu współelektroosadzania – dużej nierównomierności zawartości wzmocnienia.

Niemniej, sama kontrola zawartości nadal jest trudna, w szczególności że dodanie procesu osadzania warstw ochronnych utrudnia pomiar ilości cząstek dodawanych do elektrolitu

Wyniki pokazują również, że rozrzut zużycia może być duży. Wynika to ze znacznej liczby parametrów, które wpływają na wynik, a mogą być kontrolowane tylko w pewnym stopniu. Wśród nich należy wymienić:

- rozkład cząstek w rowku zużycia, w szczególności dla małych zawartości dużych cząstek, również bezpośrednio pod rowkiem, co jest niedostępne dla pomiaru zawartości
- lokalna temperatura i wilgotność w trakcie pomiaru
- rozkład porowatości w warstwie

4.3. Dyskusja – wytwarzania – skala mikro

4.3.1. EBSD

Dla poprawnej interpretacji uzyskanych wyników mechanicznych ważne jest poznanie mikrostruktury kompozytu, w szczególności w bezpośrednim otoczeniu cząstek SiC. W tym celu wykonano pomiary EBSD dla cienkiej warstwy na granicy faz Ni i SiC. Wynik pokazuje zdecydowane powiększenie ziaren Ni w stosunku do materiału w większej odległości od cząstki SiC. Gradient wielkości ziaren Ni wskazuje, że obecność powierzchni SiC, w szczególności jej właściwości fizyko-chemiczne, wpływają na proces elektro-krystalizacji.

Większe ziarna Ni przy połączeniu Ni-SiC mogą również wpływać na uzyskane wyniki charakteryzacji mikro-mechanicznej. Na podstawie wyników XRD zakładano ziarna Ni o rozmiarze 15-20 nm oraz względnie taką samą teksturę dla obu serii próbek, co skutkowałoby tysiącami ziaren w niklowej części belek i zapewniałoby uśrednienie anizotropowych właściwości monokryształu. W rzeczywistości w belce o przekroju około $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ i $5\ \mu\text{m}$ długości części Ni mogą się znajdować fragmenty tylko pojedynczych ziaren o rozmiarze około $1\ \mu\text{m}$. Jednakże, w trakcie zginania belek nie obserwowano pęknięcia między granicami ziaren Ni, ani przez ziarna Ni, co oznacza, że połączenie Ni-SiC pozostaje mechanicznie najsłabszą częścią belki.

Warto dodać, że istnieje różnica w wielkości największych ziaren Ni w połączeniu w zależności od obecności warstwy ochronnej. Warstwa sprzyja rozrostowi ziaren, ale mechanizm tego zjawiska mógłby zostać wyjaśniony w oddzielnym badaniu.

4.3.2. Wytwarzanie mikro-belek

W związku z licznymi trudnościami eksperymentalnymi wiele belek zostało odrzuconych na etapie wytrawiania FIB. Najczęstszym powodem był brak możliwości zapewnienia połączenia Ni-SiC przechodzącego przez cały przekrój poprzeczny belki przy zachowaniu wymiarów przekroju około $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. Porzucono również próby wytworzenia mikro-belek dla próbek z cząstkami $1\ \mu\text{m}$. Odrzucono również część belek, które przygotowano tak, że SiC znajdowało się na wolnym końcu, pomimo, że jest to przypadek prostszy w wytwarzaniu. Późniejsze symulacje MES wykazały, że przypadek z plastycznym niklem w zamocowaniu bardzo utrudnia poprawną analizę wyników. Ważną obserwacją jest również złamanie kilku wytworzonych belek na etapie przenoszenia próbek do zamocowania w nanoindenterze. Świadczy to o występowaniu bardzo słabego połączenia, a uzyskany wynik liczbowy wytrzymałości jest oszacowaniem z góry. Ta obserwacja tłumaczy również uzyskanie niskich wytrzymałości połączenia dla próbek o dużych wymiarach [123], [124] - dla próbki o dużej powierzchni jest większa szansa na obecność miejsca w połączeniu o praktycznie zerowej wytrzymałości, co jest źródłem pęknięcia i może znacząco obniżać zmierzoną wytrzymałość. Powyższe problemy są powodem, dla którego ostatecznie uzyskano zaledwie 8 mikrobelelek.

4.3.3. Przygotowanie eksperymentów zginania mikrobelelek

Przygotowanie końcówki ostrza indentora w postaci walca z półkulą w podstawie umożliwiło wykonanie zginania belek, również z dużym przemieszczeniem w osi Z. Konkurencyjnym

podejściem byłoby wytworzenie krawędzi (z ang. Wedge) w celu uniezależnienia wyniku od miejsca przyłożenia siły (półkuli) wzdłuż szerokości belki oraz zmniejszenia głębokości indentacji ostrza w materiał belki (większe pole kontaktu). Nie wykorzystano tego podejścia w celu uniknięcia kontaktu bocznej powierzchni krawędzi z górną powierzchnią belki przy dużych przemieszczeniach, ale końcowe wyniki wskazują, że w dalszych badaniach można skorzystać z takiego kształtu ostrza. Wykonane testy indentacji w okolicy belki wskazują, że głębokość indentacji jest czynnikiem wpływającym na wynik zginania belek. Pierwotnie planowano odjąć wynik indentacji od wyniku zginania, ale ostatecznie model MES zawiera półsferę modelującą ostrze indentera. Stabilizacja indentera była ważnym elementem procedury eksperymentalnej – mierzone siły były bardzo małe a obserwowany szum był znaczny.

4.4. Dyskusja – charakteryzacja – skala mikro

4.4.1. Zginanie mikro-belek – obserwacja SEM

Obserwacja SEM pozwala na oszacowanie kształtu przełomu mikrobelelek. Kształty te zazwyczaj znacznie odbiegają od płaskiej powierzchni. Dodatkowo, z powodu wytworzenia belek prostopadle do krawędzi próbki obrazowanie równoległe do ścian belki jest możliwe tylko z góry oraz od przodu. Umożliwia to precyzyjny pomiar jedynie szerokości i grubości belki w przełomie oraz oszacowanie wymiaru wzdłuż długości belki. W celu uzyskania lepszego obrazu geometrii całego przełomu wykorzystano pomiar AFM.

Istnieją metody generowania obrazu 3D na podstawie wielu zdjęć (w tym SEM) wykonanych pod różnymi kątami [123][123], [124]. Ograniczenie kierunków i kątów obrazowania przełomów belek wpłynęłoby negatywnie na jakość takiej rekonstrukcji, jednocześnie skanowanie AFM jest metodą, która może zapewnić dużą dokładność i względnie szybkie otrzymanie wyniku.

4.4.2. Zginanie mikro-belek – wyniki siła-przemieszczenie

Eksperymentalne wyniki siła-przemieszczenie uzyskano zarówno dla belek jednomateriałowych, jak i dwumateriałowych. Podstawowym celem takiego działania, była możliwość kalibracji właściwości mechanicznych osobno Ni oraz SiC w modelu zginania belek. Dla niklu zaobserwowano znaczną plastyczność bez pęknięcia, z kolei dla SiC pęknięcie następowało w liniowym zakresie wykresu. Jednakże warto zwrócić uwagę na stopniowe osłabianie belki w cyklu obciążania i odciążania. Pomimo przeprowadzenia tego eksperymentu w zakresie liniowym widoczne jest stopniowe zmniejszanie sztywności. Jest to wskazówka, że dochodzi wtedy do zmian w geometrii i strukturze materiału, co zmienia odpowiedź przy ponownym obciążaniu. Jednakże dla belek dwumateriałowych połączenie ulega zerwaniu w początkowej części zakresu liniowego. Co więcej, uzyskane wyniki dla belek dwumateriałowych nie są zależne tylko od czynnika geometrycznego C_g . Pokazuje to, że ważna jest dalsza analiza geometrii przełomu. Skuteczne wykorzystanie przełomu zmniejszy również wymaganą liczbę mikro-belek przy zachowaniu akceptowalnej niepewności pomiarowej.

4.4.3. Zginanie mikro-belek – pomiar AFM

Wynikiem pomiaru AFM przełomu jest możliwość rekonstrukcji tego przełomu w modelu MES. Uzyskanie takiego obrazu było możliwe dzięki zastosowaniu sondy AFM o zmodyfikowanym kształcie. Zwiększony stosunek długości do szerokości ostrza oraz konieczność wykonania pomiaru poniżej powierzchni próbki wiązały się ze zwiększonym ryzykiem złamania ostrza. Do dalszej pracy korzystniej będzie wykorzystać sondy wytworzone metodą przedstawioną w pracy [125]. Najważniejsze zalety tej metody pod kątem zadania pomiaru przełomu belki, to

możliwość wytworzenia ostrza o większej niż standardowej długości oraz możliwość wykorzystania mniej kruchego niż krzem materiału sondy, np. niklu.

Uzyskane wyniki cechują się szumem pomiarowym w kierunku skanowania (ruchu ostrza) oraz zazwyczaj obraz uzyskany przy ruchu w jedną stronę różni się od obrazu przy ruchu powrotnym. Wynika to z faktu, że tworzony obraz jest większy niż wymiary przełomu, przez co ostrze może wykonywać niekontrolowane przemieszczenie. W celu minimalizacji negatywnych efektów stosowano stosunkowo niedużą prędkość pomiaru oraz uzyskany wynik uśredniano, tak aby uniknąć artefaktów pomiarowych takich jak piksele o wartości Z znacznie odbiegającej od sąsiadujących pikseli.

4.5. Dyskusja – metody numeryczne

4.5.1. Wygenerowany model

Dla każdej eksperymentalnej belki przygotowano odpowiadający jej model numeryczny. Model uwzględniał eksperymentalne wymiary belki oraz posiadał zrekonstruowany przełom, który odpowiadał połączeniu osnowa-wzmocnienie. Model posiadał odpowiednio zagęszczoną siatkę elementów skończonych. Najtrudniejszym zadaniem przy tworzeniu tej siatki było opracowanie odpowiedniego procesu tworzenia węzłów w strefie przy połączeniu. Wynikało to z faktu, że połączenia dla każdej belki miały różny, często dość skomplikowany, kształt. Ostatecznie przyjęto, że każdy punkt zrekonstruowanego przełomu z pomiaru AFM odpowiada węzłowi, a siatka jest nieregularna ze zwiększającym się rozmiarem wraz z rosnącą odległością od połączenia. Kolejną trudnością było umieszczenie połączenia w odpowiednim miejscu belki. Wynika to z nieidealnej rekonstrukcji przełomu, w szczególności na krawędziach belki oraz możliwości prostopadłego pomiaru eksperymentalnych odległości wzdłuż belki tylko od góry. Przyjęto metodę iteracyjną – najpierw tworzono model w oparciu o pomiary odległości ze zdjęć SEM, wygenerowany model porównywano ze zdjęciami SEM i decydowano o przesunięciu przełomu w odpowiednim kierunku przy generowaniu nowego modelu.

Należy również zwrócić uwagę, że wygenerowane modele idealizują rzeczywistą geometrię belek oraz ich zamocowania. W eksperymencie ani belki, ani zamocowanie nie były idealnymi prostopadłościanami.

4.5.2. Zginanie uproszczonych mikro-belek

Głównym wnioskiem z uzyskanych wyników dla serii modeli mikro-belek o arbitralnie przyjętych, wyidealizowanych kształtach jest fakt, że umiejscowienie i geometria przełomu gra kluczową rolę dla mechanicznej odpowiedzi belki, w szczególności jeśli uwzględnia się pękanie. Dodatkowo sprawdzono wpływ wielkości siatki w zamocowaniu. Można go zaobserwować dla zakresu plateau. Oznacza to, że w symulacjach odpowiadających eksperymentom rozdzielczość pomiaru AFM przełomu nie będzie miała kluczowego znaczenia dla wyniku – pękanie następuje w początkowym zakresie liniowym. Kolejnym wnioskiem jest konieczność wzięcia pod uwagę, że niektóre zestawy parametrów modelu powodują przedwczesne zakończenie obliczeń. Prawdopodobnie taka niestabilność jest spowodowana dużymi różnicami w naprężeniach przy połączeniu, w szczególności przy ostrych krawędziach.

4.5.3. Kalibracja modelu

Kalibracja modelu miała na celu wyznaczenie wartości parametrów symulacji w uproszczonym problemie zginania belek jednomateriałowych. Dobrano właściwości materiałów tak, aby wyniki siła-przemieszczenie symulacji odpowiadały eksperymentom. Jednakże uzyskane wyniki były dalekie od najprawdopodobniejszych rzeczywistych wartości. Przeprowadzono dodatkowe obliczenia analityczne w celu zrozumienia źródła błędu.

Najprawdopodobniej jest to kwestia sposobu zamocowania. Do symulacji belek dwumateriałowych ostatecznie przyjęto wartości eksperymentalne z testu nanoindentacji, które znajdują się w zakresie wyników dostępnych w literaturze dla podobnych próbek.

Powyższa niezgodność również potwierdza, że zginanie krótkich mikro-belek nie jest prostą metodą wyznaczania modułu Younga i wymaga dalszych badań.

Warto dodać, że dla stosunkowo niskich wartości granicy plastyczności w belce jednomateriałowej uplastycznienie w podstawie belki następuje już dla niewielkich przemieszczeń ostrza nanoindentera, wciąż w linowym zakresie wykresu siła-przemieszczenie. Wskazuje to na obecność stosunkowo dużych naprężeń w zamocowaniu, co może tłumaczyć osłabienie belki eksperymentalnej w powtarzanym cyklu obciążania i odciążania.

W celu uzyskania poprawnych wyników modułu Younga można z większą szczegółowością zamodelować indentację ostrza w belkę w miejscu zadawania siły oraz zamocowanie belki. Jednakże uzyskane wyniki z obliczeń analitycznych wskazują, że również należy się spodziewać efektu skali, gdzie wartość modułu Younga będzie odbiegać od nominalnej dla próbki objętościowej.

4.5.4. Wyznaczenie wytrzymałości połączenia w mikro-belce

Porównanie wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie było głównym celem badania. Uzyskane wyniki wskazują na większą średnią wytrzymałość dla wzmacnienia niepokrytego warstwą ochronną. Jest to obserwacja niezgodna z hipotezą badawczą. Równocześnie wyniki dla obu serii próbek cechują się odchyleniem standardowym na poziomie 30% wartości wyniku, co uniemożliwia wyciągnięcie jednoznacznego wniosku o spadku wytrzymałości połączenia dla próbek z warstwą ochronną.

Podobny rozrzut wyników pokazuje, że warstwa ochronna nie zapewnia bardziej równomiernych właściwości fizyko-chemicznych powierzchni cząstek, które mogą wpływać na lokalne zmiany wytrzymałości połączenia.

Obserwacja eksperymentalnych przełomów belek nie wskazuje na obecność Ni, co sugeruje pękanie pomiędzy Ni i SiC. Oznacza to, że najsłabszym elementem belek jest połączenie SiC i chemicznie osadzonej warstwy niklu (która narastała na prekursorach z cyny i palladu). Jest prawdopodobne, że warstwa ochronna osadzona za pomocą innej techniki spełniłaby te same pozytywne funkcje, co chemicznie osadzona (lepszy rozkład cząstek w kompozycie), ale również zapewni mocniejsze połączenie wzmacnienie-warstwa ochronna lub równomierne właściwości powierzchni pokrytych cząstek.

Uzyskane wyniki symulacji cechują się dobrą zgodnością z eksperymentem zginania belek. Zmniejsza to niepewność porównania wytrzymałości połączenia w tej pracy. Z kolei, wyniki liczbowe uzyskanej wytrzymałości są dużo większe niż te dostępne w literaturze. W pracy [62] uzyskano wytrzymałość 5 MPa w kierunku ścinającym dla próbki osnowa-wzmocnienie o polu połączenia pojedynczych mm². Z kolei, dla próbki warstwa ochronna-wzmocnienie o średnicy 2 μm w [64] wytrzymałość wyniosła 100 MPa. Uzyskane w tej pracy wyniki o wartościach ponad 1 GPa mogą wynikać z przyjętej metody wyznaczenia maksymalnych dopuszczalnych naprężeń w parze elementów kohezyjnych, zamiast obliczeń analitycznych. Również należy zwrócić uwagę na założenie o kruchym pękaniu połączenia w momencie osiągnięcia maksymalnych naprężeń w jednej parze elementów kohezyjnych – gdyby uwzględnić proces pękania wraz z jego energią (czyli $G_2 > 0$), wtedy uzyskane wyniki byłyby mniejsze. Z drugiej strony, modele atomistyczne wskazują, że może istnieć znaczący efekt skali dla coraz mniejszych próbek [126]. Oznacza to, że uzyskane wyniki w skali mikro rzędu pojedynczych GPa wpisują się w wyniki dostępne w literaturze, gdzie w skali makro wartości wytrzymałości są rzędu dziesiątek MPa, a w skali nano rzędu kilkunastu GPa.

4.6. Wnioski – błędy i niepewności pomiarowe

Głównym celem pracy było poprawienie odporności na zużycie kompozytu Ni-SiC poprzez dodanie warstwy ochronnej na cząstki wzmocnienia. Jedną z hipotez było wyznaczenie wytrzymałości połączenia dzięki zastosowaniu metod numerycznych na podstawie danych eksperymentalnych. Proces ten był wieloetapowy. Każdy etap cechował się kolejnymi krokami, które wprowadzały błędy i niepewności pomiarowe, zazwyczaj trudne do opisu liczbowego. Jednak warto je omówić.

- Elektroosadzanie – oprócz losowej niepewności związanej z lokalnymi właściwościami połączenia (porowatość, zanieczyszczenia, naprężenia wewnętrzne) pokazano również, że mikrostruktura niklu wokół cząstki różni się od mikrostruktury w objętości próbki, przede wszystkim w pobliżu cząstki ziarna są większe. Może to wpływać na właściwości mechaniczne niklu i różnić się dla badanych belek.
- Warstwa ochronna – zakłada się, że warstwa ochronna jest bardzo cienka i ciągła. Nie potwierdzono eksperymentalnie dla danej belki istnienia tej warstwy ochronnej w połączeniu. Istnieje ryzyko, że lokalnie tej warstwy nie było lub jej jakość nie była dobra. Z powodu małej grubości tej warstwy, nie było możliwości eksperymentalnego zmniejszenia tego ryzyka.
- Przygotowanie powierzchni przy pomocy wiązki jonów – oddziaływanie jonów z materiałem powoduje zmiany w materiale próbki, który tworzy mikro-belki. Należy się spodziewać, że wiązka wprowadza nowe atomy (galu) do próbki. Im mniejsza badana mikro-belka, tym większy wpływ wiązki na właściwości belki. Zmniejszenie wpływu tego oddziaływania zostało zapewnione poprzez stosowanie coraz mniejszych natężeń przy wytrawianiu belek.
- Wytrawianie mikro-belek – kształt eksperymentalnych belek odbiega od prostopadłościanu, zazwyczaj jest to kształt zbliżony do krzywoliniowego trapezu w przekroju. Kształt ten może być również różny dla części Ni i SiC belki. Zmniejszenie tego wpływu również uzyskano poprzez zastosowanie bardzo małego natężenia w końcowym trawieniu.
- Wytrawianie zamocowania – przede wszystkim zaproponowana metoda wymusza niekontrolowaną geometrię zamocowania pod belką. Dodatkowo, wraz z rozwojem zaproponowanej metody, zmieniał się sposób wytrawiania zamocowania przez co nie wszystkie belki mają taką samą geometrię zamocowania. Dotyczy to przede wszystkim szerokości przestrzeni pod belką. Zmniejszenie wpływu zostało osiągnięte poprzez dodanie do modelu fragmentu ściany.
- Miejsce zadawania siły – belki były na tyle małe, że zrezygnowano z wytrawiania dodatkowego znacznika, który umożliwiłby precyzyjne pozycjonowanie ostrza indentera nad belką. Wpływ miejsca zadawania siły wzięto pod uwagę poprzez dodanie do modelu półsfery oraz eksperymentalne wyznaczenie odległości miejsca kontaktu od krawędzi wolnego końca belki.
- Nanoindenter – mierzone siły były w dolnym zakresie użytego indentera. Powodowało to, że szum pomiarowy wynosił do 10% wartości mierzonej. Zmniejszono wpływ tego szumu poprzez długą stabilizację indentera (zmniejszający się szum w czasie) oraz wyznaczenie wytrzymałości w modelu z dokładnością siły nie więcej niż 5%.
- Pomiary geometryczne SEM – oprócz nieidealnego kształtu prostopadłościanu, niepewność pomiarową wprowadza wyznaczenie wymiarów belki. Wynik w zależności od pozycji znacznika na zdjęciu mógł się wahać o kilka procent, w szczególności dotyczy to pomiaru szerokości. Dodatkowym utrudnieniem była fakt, że w zamocowaniu znajdowała się nieprzewodząca cząstka SiC, co zmniejszało jakość

uzyskanego obrazu i utrudniało pozycjonowanie znacznika. Niepewność zmniejszono poprzez wyznaczenie wymiarów zarówno przed, jak i po zginaniu.

- Pomiary AFM – przedstawione rekonstrukcje przełomów wraz ze zdjęciami SEM pokazują, że nie zawsze geometria w modelu była bardzo dobrym odwzorowaniem rzeczywistego kształtu. Zmniejszenie tego błędu polegało na uśrednieniu odstających punktów przełomu do poziomu ich sąsiadów oraz starannym pozycjonowaniem przełomu w modelu.
- Wygenerowany model – sprawdzono wpływ wielkości siatki oraz sposobu zamocowania na uzyskane wyniki, dokonano próby kalibracji właściwości materiałów z belek jednomateriałowych.

4.7. Pomysły badawcze

Dalsze pomysły badawcze związane z tematem rozprawy można podzielić na trzy obszary

1) Warstwy ochronne

Pomysł warstw ochronnych wykazał pewien potencjał. Następnym krokiem w badaniach może być próba optymalizacji parametrów warstw ochronnych względem pożądanej właściwości kompozytu (np. odporności na zużycie). Optymalizacji może podlegać materiał warstwy, jego grubość, czy dodatkowe procesy (np. wygrzewanie).

2) Rozwój modelu

Opracowana wersja modelu z elementami skończonymi i kohezyjnymi może zostać rozwinięta o analizę propagacji pęknięcia czy mieszane typy pęknięcia. Ważnym krokiem mogłoby być również wprowadzenie algorytmu przetwarzania obrazu tak, aby geometria modelu mogła być stworzona dokładnie na podstawie zdjęć SEM belki i jej zamocowania. Umożliwiłoby to nie tylko lepszą rekonstrukcję fragmentu ściany zamocowania, ale również obszarów obecności wzmocnienia i osnowy. Model może zostać również przystosowany do testów mikro-rozciągania.

3) Badania wieloskalowe

Modyfikacja połączenia osnowa-wzmocnienie jest jednym z aspektów, który może pozytywnie wpłynąć na właściwości tribo-mechaniczne współelektroosadzanych kompozytów. Z jednej strony proces wytwarzania wpływa na wytrzymałość połączenia – to rodzi pytania związane z nanoskalą – co tak naprawdę wpływa na tę wytrzymałość? Z drugiej strony wytrzymałość połączenia będzie wpływać na właściwości makro-skalowe. Te zależności mogłyby być lepiej zrozumiane dzięki badaniom wieloskalowym.

Pomysły badawcze, które pojawiły się w trakcie prac nad rozprawą związane są również z pytaniem, co mogło zostać zrobione lepiej lub inaczej. Przede wszystkim zbyt duży nacisk położono na próbę wyznaczenia wytrzymałości połączenia dla wszystkich przygotowanych serii próbek (w sumie cztery serie – cząstki 1 i 20 μm oraz pokryte i niepokryte warstwą ochronną). Czas poświęcony na nieudane próby wytworzenia odpowiednich mikrobelk dla cząstek 1 μm mógłby być wykorzystany z korzyścią dla rozprawy na wytworzenie próbek z cząstkami 20 μm , ale z różnymi parametrami warstwy ochronnej oraz ilościowo więcej testów zużycia dla zwiększenia pewności otrzymanych wyników. Decyzja o porzuceniu tych prób została podjęta zbyt późno. Wynikało to w głównej mierze z ważnego, w ocenie autora, pomysłu, który stał za doborem tego rozmiaru cząstek. Spodziewano się, że cząstki 20 μm przy belkach o przekroju około 1 μm x 1 μm będą charakteryzowały się stosunkowo płaskim połączeniem. Stanowiłoby to „łatwiejszy” przypadek, można byłoby go porównać również z wyidealizowaną belką i uzyskać dużą pewność dla wyznaczonej wytrzymałości. Z kolei cząstki 1 μm w belkach o przekroju nieco mniejszym niż 1 μm x 1 μm miały dawać skomplikowaną geometrię połączenia, gdzie wykorzystanie mikroskopu AFM byłoby kluczową mocną stroną tego badania.

5. Podsumowanie

Głównym celem tej rozprawy było zwiększenie odporności na zużycie powłok kompozytowych Ni-SiC. Główną metodą zaproponowaną do osiągnięcia tego celu było wytworzenie cienkiej, metalicznej warstwy ochronnej na cząstkach SiC przed wytworzeniem powłoki kompozytowej. Główne hipotezy badawcze to:

- Warstwa ochronna na wzmocnieniu wpłynie na odporność na zużycie całej powłoki kompozytowej
- Warstwa ochronna na wzmocnieniu wpłynie na wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie
- Wytrzymałość tego połączenia może zostać wyznaczona poprzez połączenie metod eksperymentalnych i numerycznych

Główny cel pracy – zmniejszenie zużycia – został osiągnięty, w szczególności dla cząstek SiC o mniejszych rozmiarach. Skutecznie wytworzono warstwy ochronne i następnie przygotowano powłoki kompozytowe.

Wpływ warstwy ochronnej na odporność na zużycie powłoki Ni-SiC został potwierdzony w teście zużycia w geometrii kula-na-płaszczyźnie. Wpływ warstwy ochronnej na wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie nie jest jednoznaczny, ale na podstawie uzyskanych wyników z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że warstwa ochronna nie zwiększyła wytrzymałości połączenia. W związku z powyższym należy stwierdzić, że główną zaletą metalicznej warstwy ochronnej jest ułatwienie współosadzania cząstek SiC w trakcie procesu współelektroosadzania oraz zapewnienie bardziej równomiernego rozkładu cząstek w warstwie.

Wytrzymałość połączenia osnowa-wzmocnienie została wyznaczona jako maksymalne dopuszczalne naprężenia w parze elementów kohezyjnych w modelu elementów skończonych. Uzyskanie tego wyniku było możliwe dzięki połączeniu metod eksperymentalnych i numerycznych.

Po pierwsze, zastosowano wytrawianie skupioną wiązką jonów mikro-belek zawierających połączenie osnowa-wzmocnienie. Nowość w tej części dotyczy niekonwencjonalnego miejsca przygotowania belek. Belki wytrawiono prostopadle do krawędzi próbki, tak aby po złamaniu belki w połączeniu możliwy był pomiar geometrii tego połączenia. Zginanie mikrobelek do złamania wykonano za pomocą nanoindentera, wynikiem eksperymentu była krzywa siła-przemieszczenie. Głównym wnioskiem z tej części badań była konieczność zastosowania bardziej zaawansowanych narzędzi do porównania wyników zginania belek. Wynikało to z różnic w ich geometrii.

Po drugie, zastosowano mikroskop sił atomowych do wykonania pomiaru geometrii połączenia. Jest to również nowość przedstawiona w tej rozprawie. Do przeprowadzenia tego eksperymentu dodatkowo zmodyfikowano ostrze sondy AFM oraz wymagało to odpowiedniej geometrii belek. Głównym wnioskiem z tej części pracy było potwierdzenie możliwości precyzyjnego zobrazowania i zrekonstruowania geometrii połączenia osnowa-wzmocnienie. Oznacza to, że tę metodę można wykorzystać również przy testach mikro-mechanicznych innych typów, przede wszystkim przy rozciąganiu. Jednak ta metoda ogranicza się tylko do próbek, gdzie następuje kruche pękanie, tak aby poprawne było założenie, że geometria połączenia jest jednakowa z geometrią przełomu.

Po trzecie, stworzono modele numeryczne eksperymentalnie przygotowanych belek, tak aby jak najlepiej oddawały ich geometrię, jak również geometrię połączenia osnowa-wzmocnienie (czyli uzyskanego w wyniku złamania przełomu). Głównym wnioskiem z tej części pracy była

możliwość porównania wytrzymałości połączenia dwóch serii próbek. Pokazano, że warstwa ochronna nie zwiększyła wytrzymałości połączenia Ni-SiC w powłoce kompozytowej.

Po czwarte, przeprowadzono test odporności na zużycie. Wykazano, że próbki z cząstkami SiC z warstwą ochronną są bardziej odporne na zużycie. Korzystny wpływ warstwy ochronnej jest większy dla cząstek o mniejszych rozmiarach. Głównym wnioskiem z tej części pracy było stwierdzenie, że warstwa ochronna wspomaga współosadzanie ceramicznych cząstek i zapewnia bardziej równomierny rozkład. W rezultacie nawet bez zwiększenia wytrzymałości połączenia doszło do zwiększenia odporności na zużycie.

Dodatkowo, wykonano szereg pomiarów w celu charakteryzacji uzyskanych powłok. Najważniejsze wnioski to potwierdzenie zależności zawartości wzmocnienia od miejsca na próbce względem układu w trakcie osadzania, potwierdzenie wpływu zawartości cząstek wzmocnienia na średnią wielkość ziaren osnowy oraz obserwacja wpływu pojedynczej cząstki na wielkość ziaren osnowy wokół niej.

Najważniejsze pytania, które się pojawiły na podstawie wyników tej rozprawy to:

- Czy zmiana parametrów (grubość, materiał, technika wytwarzania) warstwy ochronnej zwiększyłyby wytrzymałość połączenia?
- Jak bardzo należy zwiększyć wytrzymałość połączenia, aby makroskopowo uzyskać znaczące polepszenie właściwości tribo-mechanicznych?
- Dlaczego symulacje belek dwumateriałowych dają dobrą zgodność z eksperymentem, a symulacje belek jednomateriałowych odbiegają od wyników eksperymentu?

Podsumowując, warstwy ochronne umożliwiają zwiększenie odporności na zużycie współelektroosadzanych kompozytów Ni-SiC, jednocześnie nie zwiększają wytrzymałości połączenia osnowa-wzmocnienie.

6. Bibliografia, spis rysunków i tabel

6.1. Bibliografia

- [1] S. Pinate, A. Ispas, P. Leisner, and C. Zanella, "Electrocodeposition of Ni composites and surface treatment of SiC nano-particles," *Surf Coat Technol*, vol. 406, p. 126663, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126663.
- [2] Y. Zhou, F. Q. Xie, X. Q. Wu, W. D. Zhao, and X. Chen, "A novel plating apparatus for electrodeposition of Ni-SiC composite coatings using circulating-solution co-deposition technique," *J Alloys Compd*, vol. 699, pp. 366–377, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.12.331.
- [3] F. Kılıç, H. Gül, S. Aslan, A. Alp, and H. Akbulut, "Effect of CTAB concentration in the electrolyte on the tribological properties of nanoparticle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 419, pp. 53–60, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.11.048.
- [4] H. Gül, F. Kili, M. Uysal, S. Aslan, A. Alp, and H. Akbulut, "Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition," *Appl Surf Sci*, vol. 258, no. 10, pp. 4260–4267, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.12.069.
- [5] H. Gül, F. Kılıç, S. Aslan, A. Alp, and H. Akbulut, "Characteristics of electro-co-deposited Ni–Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings," *Wear*, vol. 267, no. 5–8, pp. 976–990, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.wear.2008.12.022.
- [6] H. Gül, M. Uysal, H. Akbulut, and A. Alp, "Effect of PC electrodeposition on the structure and tribological behavior of Ni–Al₂O₃ nanocomposite coatings," *Surf Coat Technol*, vol. 258, pp. 1202–1211, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.07.002.
- [7] H. S. Kim, "On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 289, no. 1–2, pp. 30–33, Sep. 2000, doi: 10.1016/S0921-5093(00)00909-6.
- [8] A. S. Shedbale, I. V. Singh, and B. K. Mishra, "Heterogeneous and homogenized models for predicting the indentation response of particle reinforced metal matrix composites," *International Journal of Mechanics and Materials in Design*, vol. 13, no. 4, pp. 531–552, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10999-016-9352-3.
- [9] K. Tsongas *et al.*, "Microstructural, Surface Topology and Nanomechanical Characterization of Electrodeposited Ni-P/SiC Nanocomposite Coatings," *Applied Sciences*, vol. 9, no. 14, p. 2901, Jul. 2019, doi: 10.3390/app9142901.
- [10] N. P. Wasekar, S. M. Latha, M. Ramakrishna, D. S. Rao, and G. Sundararajan, "Pulsed electrodeposition and mechanical properties of Ni-W/SiC nano-composite coatings," *Mater Des*, vol. 112, pp. 140–150, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.09.070.
- [11] P. Zhang *et al.*, "Enhanced mechanical and wear properties of Ni-W-SiC composite coatings by synergistic influence of micro-nano SiC mixture," *Surf Coat Technol*, vol. 467, p. 129678, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.129678.
- [12] S. Pinate, E. Ghassemali, and C. Zanella, "Strengthening mechanisms and wear behavior of electrodeposited Ni–SiC nanocomposite coatings," *J Mater Sci*, vol. 57, no. 35, pp. 16632–16648, Sep. 2022, doi: 10.1007/s10853-022-07655-1.
- [13] S. M. Lari Baghal, A. Amadeh, M. Heydarzadeh Sohi, and S. M. M. Hadavi, "The effect of SDS surfactant on tensile properties of electrodeposited Ni–Co/SiC

- nanocomposites,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 559, pp. 583–590, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.msea.2012.08.145.
- [14] D. M. Jarzabek, C. Dziekoński, W. Dera, J. Chrzanowska, and T. Wojciechowski, “Influence of Cu coating of SiC particles on mechanical properties of Ni/SiC co-electrodeposited composites,” *Ceram Int*, vol. 44, no. 17, pp. 21750–21758, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.271.
- [15] A. F. Zimmerman, G. Palumbo, K. T. Aust, and U. Erb, “Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 328, no. 1–2, pp. 137–146, May 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01692-6.
- [16] H. Huang, C. Yang, M. de los Reyes, Y. Zhou, L. Yan, and X. Zhou, “Effect of Milling Time on the Microstructure and Tensile Properties of Ultrafine Grained Ni–SiC Composites at Room Temperature,” *J Mater Sci Technol*, vol. 31, no. 9, pp. 923–929, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jmst.2014.12.009.
- [17] P. Jencyk, H. Grzywacz, M. Milczarek, and D. M. Jarzabek, “Mechanical and Tribological Properties of Co-Electrodeposited Particulate-Reinforced Metal Matrix Composites: A Critical Review with Interfacial Aspects,” *Materials*, vol. 14, no. 12, p. 3181, Jun. 2021, doi: 10.3390/ma14123181.
- [18] T. Miyajima and Y. Iwai, “Effects of reinforcements on sliding wear behavior of aluminum matrix composites,” *Wear*, vol. 255, no. 1–6, pp. 606–616, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00066-8.
- [19] B. Bakhit and A. Akbari, “Synthesis and characterization of Ni–Co/SiC nanocomposite coatings using sediment co-deposition technique,” *J Alloys Compd*, vol. 560, pp. 92–104, May 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.122.
- [20] I. Garcia, J. Fransaer, and J.-P. Celis, “Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles,” *Surf Coat Technol*, vol. 148, no. 2–3, pp. 171–178, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01336-6.
- [21] H. Li, Y. He, T. He, Y. Fan, Q. Yang, and Y. Zhan, “The influence of pulse plating parameters on microstructure and properties of Ni-W-Si₃N₄ nanocomposite coatings,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 16, pp. 18380–18392, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.08.171.
- [22] P. K. Rohatgi, M. Tabandeh-Khorshid, E. Omrani, M. R. Lovell, and P. L. Menezes, “Tribology of Metal Matrix Composites,” in *Tribology for Scientists and Engineers*, New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 233–268. doi: 10.1007/978-1-4614-1945-7_8.
- [23] D. F. Moore and J. F. Booker, “Principles and Applications of Tribology,” *Journal of Lubrication Technology*, vol. 98, no. 4, pp. 635–635, Oct. 1976, doi: 10.1115/1.3452952.
- [24] E. Agrawal and V. Tungikar, “Study on tribological properties of Al-TiC composites by Taguchi method,” *Mater Today Proc*, vol. 26, pp. 2242–2247, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.486.
- [25] I. Manivannan, S. Ranganathan, and S. Gopalakannan, “Tribological behavior of aluminum nanocomposites studied by application of response surface methodology,” *Adv Compos Hybrid Mater*, vol. 2, no. 4, pp. 777–789, Dec. 2019, doi: 10.1007/s42114-019-00131-6.
- [26] S. Mahanta, M. Chandrasekaran, S. Samanta, and R. Arunachalam, “Multi-response ANN modelling and analysis on sliding wear behavior of Al7075/B₄C/fly ash hybrid nanocomposites,” *Mater Res Express*, vol. 6, no. 8, p. 0850h4, Jun. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab28d8.
- [27] S. Dharmalingam, R. Subramanian, K. Somasundara Vinoth, and B. Anandavel, “Optimization of Tribological Properties in Aluminum Hybrid Metal Matrix Composites

- Using Gray-Taguchi Method,” *J Mater Eng Perform*, vol. 20, no. 8, pp. 1457–1466, Nov. 2011, doi: 10.1007/s11665-010-9800-4.
- [28] P. Natarajan, A. Jegan, and S. Sankar Ganesh, “Development of numerical model for predicting the characteristics of Ni–SiC nano composite coatings on AISI 1022 substrate,” *Mater Res Express*, vol. 6, no. 8, p. 085048, May 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab1ac4.
- [29] Richard C. Alkire and Dieter M. Kolb, *Advances in Electrochemical Science and Engineering, Volume 7*, vol. 7. WILEY-VCH, 2001.
- [30] C. T. J. Low, R. G. A. Wills, and F. C. Walsh, “Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit,” *Surf Coat Technol*, vol. 201, no. 1–2, pp. 371–383, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.123.
- [31] C. Dedeloudis and J. Fransaer, “AFM Study of the Behavior of Polystyrene and Glass Particles during the Electrodeposition of Copper,” *Langmuir*, vol. 20, no. 25, pp. 11030–11038, Dec. 2004, doi: 10.1021/la0362066.
- [32] R. P. Socha, K. Laajalehto, and P. Nowak, “Influence of the surface properties of silicon carbide on the process of SiC particles codeposition with nickel,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 208, no. 1–3, pp. 267–275, Aug. 2002, doi: 10.1016/S0927-7757(02)00153-X.
- [33] R. P. Socha, K. Laajalehto, and P. Nowak, “Oxidation of the silicon carbide surface in Watts’ plating bath,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 34, no. 1, pp. 413–417, Aug. 2002, doi: 10.1002/sia.1329.
- [34] M. Kaisheva and J. Fransaer, “Influence of the Surface Properties of SiC Particles on Their Codeposition with Nickel,” *J Electrochem Soc*, vol. 151, no. 1, p. C89, 2004, doi: 10.1149/1.1632479.
- [35] F. Nasirpouri, “Fundamentals and Principles of Electrode-Position,” 2017, pp. 75–121. doi: 10.1007/978-3-319-44920-3_3.
- [36] C. Dedeloudis, J. Fransaer, and J.-P. Celis, “Surface Force Measurements at a Copper Electrode/Electrolyte Interface,” *J Phys Chem B*, vol. 104, no. 9, pp. 2060–2066, Mar. 2000, doi: 10.1021/jp9931814.
- [37] G. Papastavrou, “Combining electrochemistry and direct force measurements: from the control of surface properties towards applications,” *Colloid Polym Sci*, vol. 288, no. 12–13, pp. 1201–1214, Aug. 2010, doi: 10.1007/s00396-010-2260-4.
- [38] X. Lu and C. Zhao, “Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities,” *Nat Commun*, vol. 6, no. 1, p. 6616, Mar. 2015, doi: 10.1038/ncomms7616.
- [39] I. Gurrappa and L. Binder, “Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization—A review,” *Sci Technol Adv Mater*, vol. 9, no. 4, p. 043001, Dec. 2008, doi: 10.1088/1468-6996/9/4/043001.
- [40] K. Hedayati and G. Nabiyouni, “Surface roughness analysis and magnetic property studies of nickel thin films electrodeposited onto rotating disc electrodes,” *Applied Physics A*, vol. 116, no. 4, pp. 1605–1612, Sep. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8288-4.
- [41] J. A. M. Oliveira, A. F. de Almeida, A. R. N. Campos, S. Prasad, J. J. N. Alves, and R. A. C. de Santana, “Effect of current density, temperature and bath pH on properties of Ni–W–Co alloys obtained by electrodeposition,” *J Alloys Compd*, vol. 853, p. 157104, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157104.
- [42] T. Li, X. Wei, Y. Chen, L. Duan, and B. Pan, “Electrodeposition of nanocrystalline cobalt from sulfate baths containing butynediol ethoxylate,” *Mater Chem Phys*, vol. 314, p. 128927, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.matchemphys.2024.128927.

- [43] J. G. dos R. da Costa, J. M. Costa, and A. F. de Almeida Neto, "Progress on Electrodeposition of Metals and Alloys Using Ionic Liquids as Electrolytes," *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 12, p. 2095, Dec. 2022, doi: 10.3390/met12122095.
- [44] Z. Wu, L. Liu, B. Shen, C. Zhong, and W. Hu, "Effect of α -Al₂O₃ coatings on the mechanical properties of Ni/SiC composites prepared by electrodeposition," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 556, pp. 767–774, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.07.062.
- [45] M. Chmielewski *et al.*, "Effect of metallic coating on the properties of copper-silicon carbide composites," *Appl Surf Sci*, vol. 421, pp. 159–169, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.130.
- [46] D. M. Jarzabek, C. Dziekoński, W. Dera, J. Chrzanowska, and T. Wojciechowski, "Influence of Cu coating of SiC particles on mechanical properties of Ni/SiC co-electrodeposited composites," *Ceram Int*, vol. 44, no. 17, pp. 21750–21758, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.271.
- [47] L. Stappers and J. Fransaer, "Growth of Metal around Particles during Electrodeposition," *J Electrochem Soc*, vol. 153, no. 7, p. C472, 2006, doi: 10.1149/1.2198090.
- [48] D. M. Jarzabek, M. Chmielewski, and T. Wojciechowski, "The measurement of the adhesion force between ceramic particles and metal matrix in ceramic reinforced-metal matrix composites," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 76, pp. 124–130, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.05.025.
- [49] Z. Zhang, Y. Long, S. Cazottes, R. Daniel, C. Mitterer, and G. Dehm, "The peculiarity of the metal-ceramic interface," *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, p. 11460, Jun. 2015, doi: 10.1038/srep11460.
- [50] M. Fathalian, E. Postek, and T. Sadowski, "Mechanical and Electronic Properties of Al(111)/6H-SiC Interfaces: A DFT Study," *Molecules*, vol. 28, no. 11, p. 4345, May 2023, doi: 10.3390/molecules28114345.
- [51] S. J. Hearne and J. A. Floro, "Mechanisms inducing compressive stress during electrodeposition of Ni," *J Appl Phys*, vol. 97, no. 1, Jan. 2005, doi: 10.1063/1.1819972.
- [52] J. Qiang, B. Jiang, Y. Dong, L. Yang, D. Drummer, and L. Zhang, "Tuning residual stress in electrodeposited nickel films via pulse current," *Surfaces and Interfaces*, vol. 40, p. 103038, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.surfin.2023.103038.
- [53] Grzegorz Starzyński, "Naturalna warstwa wierzchnia metali - opis fizyczny i model fenomenologiczny," Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, 1998.
- [54] L. Shao, L. Du, and L. Wang, "Enhancing the Adhesion Strength Between Cu Substrate and Ni Layer in Microelectroforming," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 29, no. 7, pp. 795–800, Jul. 2014, doi: 10.1080/10426914.2014.892613.
- [55] N. S. Yussoff, N. R. Nik Roseley, N. H. Saad, A. R. Bushroa, and J. K. Katiyar, "Effect of substrate's surface roughness on corrosion and wear rate of Ni-GO nanocomposite coating," *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, pp. 9898–9908, Mar. 2024, doi: 10.15282/jmes.18.1.2024.8.0783.
- [56] M. D. Monzón, N. Diaz, Z. Ortega, R. Paz, F. Ortega, and A. N. Benítez, "Nickel–copper electroforming process applied to rotational mould starting from additive manufacturing," *Transactions of the IMF*, vol. 94, no. 3, pp. 120–126, May 2016, doi: 10.1080/00202967.2016.1161882.
- [57] C. Shen and Z. Zhu, "Chemical bond formed between electrodeposits and substrate at room temperature with a novel in situ electrochemical treatment," *Mater Today Commun*, vol. 33, p. 104728, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.104728.

- [58] N. Okamoto, F. Wang, and T. Watanabe, "Adhesion of Electrodeposited Copper, Nickel and Silver Films on Copper, Nickel and Silver Substrates," *Mater Trans*, vol. 45, no. 12, pp. 3330–3333, 2004, doi: 10.2320/matertrans.45.3330.
- [59] A. F. Zimmerman, G. Palumbo, K. T. Aust, and U. Erb, "Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 328, no. 1–2, pp. 137–146, May 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01692-6.
- [60] D. M. Jarzabek, M. Chmielewski, and T. Wojciechowski, "The measurement of the adhesion force between ceramic particles and metal matrix in ceramic reinforced-metal matrix composites," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 76, pp. 124–130, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.05.025.
- [61] D. M. Jarzabek, M. Milczarek, T. Wojciechowski, C. Dziekoński, and M. Chmielewski, "The effect of metal coatings on the interfacial bonding strength of ceramics to copper in sintered Cu-SiC composites," *Ceram Int*, vol. 43, no. 6, pp. 5283–5291, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.01.056.
- [62] D. M. Jarzabek, "The impact of weak interfacial bonding strength on mechanical properties of metal matrix – Ceramic reinforced composites," *Compos Struct*, vol. 201, pp. 352–362, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2018.06.071.
- [63] S. Nosewicz *et al.*, "The influence of spark plasma sintering on multiscale mechanical properties of nickel-based composite materials," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 891, p. 146001, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.msea.2023.146001.
- [64] D. M. Jarzabek, C. Dziekoński, W. Dera, J. Chrzanowska, and T. Wojciechowski, "Influence of Cu coating of SiC particles on mechanical properties of Ni/SiC co-electrodeposited composites," *Ceram Int*, vol. 44, no. 17, pp. 21750–21758, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.271.
- [65] S. Wu, S. Tian, P. L. Menezes, and G. Xiong, "Carbon solid lubricants: role of different dimensions," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 107, no. 9–10, pp. 3875–3895, Apr. 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05297-8.
- [66] W. BOLLMANN and J. SPREADBOROUGH, "Action of Graphite as a Lubricant," *Nature*, vol. 186, no. 4718, pp. 29–30, Apr. 1960, doi: 10.1038/186029a0.
- [67] J. H. Liu, Z. L. Pei, W. B. Shi, Y. D. Liu, J. Gong, and C. Sun, "Studies on preparation, microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Ni Mo/micron-sized diamond composite coatings," *Surf Coat Technol*, vol. 385, p. 125451, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125451.
- [68] N. P. Wasekar, L. Bathini, and G. Sundararajan, "Tribological Behavior of Pulsed Electrodeposited Ni-W/SiC Nanocomposites," *J Mater Eng Perform*, vol. 27, no. 10, pp. 5236–5245, Oct. 2018, doi: 10.1007/s11665-018-3608-z.
- [69] M. Ma *et al.*, "Effect of TiC Particles Concentration on Microstructure and Properties of Ni-TiC Composite Coatings," *Materials Research*, vol. 22, no. 6, 2019, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2019-0530.
- [70] P. Narasimman, M. Pushpavanam, and V. M. Periasamy, "Wear and scratch resistance characteristics of electrodeposited nickel-nano and micro SiC composites," *Wear*, vol. 292–293, pp. 197–206, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.wear.2012.05.009.
- [71] N. K. Shrestha, M. Masuko, and T. Saji, "Composite plating of Ni/SiC using azo-cationic surfactants and wear resistance of coatings," *Wear*, vol. 254, no. 5, pp. 555–564, 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00138-8.
- [72] Karl-Heinz Zum-Gahr, *Microstructure and Wear of Materials*. Elsevier, 1987.
- [73] Jack W. Dini, *Electrodeposition*. William Andrew, 1993.
- [74] S. Shriram, S. Mohan, N. G. Renganathan, and R. Venkatachalam, "Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel—a Brief Review," *Transactions of the IMF*, vol. 78, no. 5, pp. 194–197, Jan. 2000, doi: 10.1080/00202967.2000.11871337.

- [75] J. P. Celis and J. R. Roos, "Kinetics of the Deposition of Alumina Particles from Copper Sulfate Plating Baths," *J Electrochem Soc*, vol. 124, no. 10, pp. 1508–1511, Oct. 1977, doi: 10.1149/1.2133102.
- [76] N. Guglielmi, "Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths," *J Electrochem Soc*, vol. 119, no. 8, p. 1009, 1972, doi: 10.1149/1.2404383.
- [77] J. P. Celis, J. R. Roos, and C. Buelens, "A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix," *J Electrochem Soc*, vol. 134, no. 6, pp. 1402–1408, Jun. 1987, doi: 10.1149/1.2100680.
- [78] J. Fransaer, J. P. Celis, and J. R. Roos, "Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals," *J Electrochem Soc*, vol. 139, no. 2, pp. 413–425, Feb. 1992, doi: 10.1149/1.2069233.
- [79] P. Nowak, R. P. Socha, M. Kaisheva, J. Fransaer, J.-P. Celis, and Z. Stoinov, "Electrochemical investigation of the codeposition of SiC and SiO₂ particles with nickel," *J Appl Electrochem*, vol. 30, no. 4, pp. 429–437, 2000, doi: 10.1023/A:1003979117146.
- [80] I. Shao, P. M. Vereecken, R. C. Cammarata, and P. C. Searson, "Kinetics of Particle Codeposition of Nanocomposites," *J Electrochem Soc*, vol. 149, no. 11, p. C610, 2002, doi: 10.1149/1.1514672.
- [81] T. Liu *et al.*, "Synthesis and Wear Characterization of Ultrasonic Electrodeposited Ni-TiN Thin Coatings," *Int J Electrochem Sci*, vol. 16, no. 1, p. 151028, Jan. 2021, doi: 10.20964/2021.01.50.
- [82] F. Kretz, Z. Gácsi, J. Kovács, and T. Pieczonka, "The electroless deposition of nickel on SiC particles for aluminum matrix composites," *Surf Coat Technol*, vol. 180–181, pp. 575–579, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.150.
- [83] Y. B. Zhang, B. Y. P. Zong, J. F. Jin, and X. J. Cao, "Effect of Particulate Reinforcement Electroless Plating on Properties of SiC/Fe Composite," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 556–562, pp. 302–305, May 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.556-562.302.
- [84] P. He *et al.*, "Electroless nickel–phosphorus plating on silicon carbide particles for metal matrix composites," *Ceram Int*, vol. 40, no. 10, pp. 16653–16664, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.08.027.
- [85] C. A. León and R. A. L. Drew, "The influence of nickel coating on the wettability of aluminum on ceramics," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 33, no. 10, pp. 1429–1432, Oct. 2002, doi: 10.1016/S1359-835X(02)00161-6.
- [86] P. S. Bains, S. S. Sidhu, and H. S. Payal, "Fabrication and Machining of Metal Matrix Composites: A Review," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 31, no. 5, pp. 553–573, Apr. 2016, doi: 10.1080/10426914.2015.1025976.
- [87] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J Mater Res*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, Jun. 1992, doi: 10.1557/JMR.1992.1564.
- [88] P. Jencyk, H. Grzywacz, M. Milczarek, and D. M. Jarząbek, "Mechanical and Tribological Properties of Co-Electrodeposited Particulate-Reinforced Metal Matrix Composites: A Critical Review with Interfacial Aspects," *Materials*, vol. 14, no. 12, p. 3181, Jun. 2021, doi: 10.3390/ma14123181.
- [89] S. Nosewicz *et al.*, "A multiscale experimental analysis of mechanical properties and deformation behavior of sintered copper–silicon carbide composites enhanced by high-pressure torsion," *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 21, no. 3, p. 131, Aug. 2021, doi: 10.1007/s43452-021-00286-4.
- [90] Ya. M. Soifer, A. Verdyan, M. Kazakevich, and E. Rabkin, "Nanohardness of copper in the vicinity of grain boundaries," *Scr Mater*, vol. 47, no. 12, pp. 799–804, Dec. 2002, doi: 10.1016/S1359-6462(02)00284-1.

- [91] M. A. Meyers, A. Mishra, and D. J. Benson, "Mechanical properties of nanocrystalline materials," *Prog Mater Sci*, vol. 51, no. 4, pp. 427–556, May 2006, doi: 10.1016/j.pmatsci.2005.08.003.
- [92] Mychajło Paszczko, Myroslav Kindrachuk, Vasyl Labunets, Krzysztof Dziedzic, Oleh Radko, and Yevhen Korbut, *Tribologia*. Politechnika Lubelska, 2017.
- [93] Stanisław Stupkiewicz, "Modelowanie poślizgów i rozwoju uszkodzeń w strefie kontaktu ciał sprężysto-plastycznych," Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, 1996.
- [94] A. Kumar and D. Y. Li, "Can the H/E ratio be generalized as an index for the wear resistance of materials?," *Mater Chem Phys*, vol. 275, p. 125245, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125245.
- [95] R. Luciano, A. Caporale, H. Darban, and C. Bartolomeo, "Variational approaches for bending and buckling of non-local stress-driven Timoshenko nano-beams for smart materials," *Mech Res Commun*, vol. 103, p. 103470, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.mechrescom.2019.103470.
- [96] H. E. Çubukçu, O. Ersoy, E. Aydar, and U. Çakir, "WDS versus silicon drift detector EDS: A case report for the comparison of quantitative chemical analyses of natural silicate minerals," *Micron*, vol. 39, no. 2, pp. 88–94, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.micron.2006.11.004.
- [97] C. Fang and Z. Fan, "Crystal Chemistry at Interfaces Between Liquid Al and Polar SiC{0001} Substrates," *Metals (Basel)*, vol. 14, no. 11, p. 1258, Nov. 2024, doi: 10.3390/met14111258.
- [98] K. Feng, J. Wang, S. Hao, and J. Xie, "Molecular Dynamics Study of Interfacial Micromechanical Behaviors of 6H-SiC/Al Composites under Uniaxial Tensile Deformation," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 3, p. 404, Jan. 2023, doi: 10.3390/nano13030404.
- [99] G. Wu, Q. Zhang, X. Yang, Z. Huang, and W. Sha, "Effects of particle/matrix interface and strengthening mechanisms on the mechanical properties of metal matrix composites," *Compos Interfaces*, vol. 21, no. 5, pp. 415–429, Jun. 2014, doi: 10.1080/15685543.2014.872914.
- [100] N. CHAWLA, R. SIDHU, and V. GANESH, "Three-dimensional visualization and microstructure-based modeling of deformation in particle-reinforced composites," *Acta Mater*, vol. 54, no. 6, pp. 1541–1548, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2005.11.027.
- [101] N. Ferguen, C. Cogné, E. Bellenger, M. Guessasma, and C. Pélegris, "A numerical model for predicting effective thermal conductivities of alumina/Al composites," *J Compos Mater*, vol. 47, no. 26, pp. 3311–3321, Dec. 2013, doi: 10.1177/0021998312464081.
- [102] C. A. Duarte, I. Babuška, and J. T. Oden, "Generalized finite element methods for three-dimensional structural mechanics problems," *Comput Struct*, vol. 77, no. 2, pp. 215–232, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0045-7949(99)00211-4.
- [103] H. Talebi, M. Silani, S. P. A. Bordas, P. Kerfriden, and T. Rabczuk, "A computational library for multiscale modeling of material failure," *Comput Mech*, vol. 53, no. 5, pp. 1047–1071, May 2014, doi: 10.1007/s00466-013-0948-2.
- [104] Grzegorz Grabowski, *Mikrostruktura jako podstawa modelowania numerycznego właściwości tworzyw ceramicznych*. Wydawnictwo Naukowe Akapit, 2022.
- [105] Beata Chrzęszcz, "Zastosowanie modelowania metodą elementów skończonych do optymalizacji właściwości klamer do osteosyntezy," Uniwersytet śląski, 2020.
- [106] J. W. Hutchinson and Z. Suo, "Mixed Mode Cracking in Layered Materials," 1991, pp. 63–191. doi: 10.1016/S0065-2156(08)70164-9.

- [107] A. Godon *et al.*, "Effects of grain orientation on the Hall–Petch relationship in electrodeposited nickel with nanocrystalline grains," *Scr Mater*, vol. 62, no. 6, pp. 403–406, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2009.11.038.
- [108] D. E. Newbury, "Mistakes encountered during automatic peak identification of minor and trace constituents in electron-excited energy dispersive X-ray microanalysis," *Scanning*, vol. 31, no. 3, pp. 91–101, May 2009, doi: 10.1002/sca.20151.
- [109] V. M. Kozlov and L. Peraldo Bicelli, "Texture formation of electrodeposited fcc metals," *Mater Chem Phys*, vol. 77, no. 1, pp. 289–293, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(02)00004-4.
- [110] P. Ari-Gur, K. Alogab, A. Alamr, H. Alkhasawneh, and S. Mirmiran, "Nanostructure and Texture of Ni and Ni/SiC Nanocomposites Coatings," *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, vol. 24–25, pp. 619–622, Sep. 2005, doi: 10.4028/www.scientific.net/JMNM.24-25.619.
- [111] K. S. Siow, A. A. O. Tay, and P. Oruganti, "Mechanical properties of nanocrystalline copper and nickel," *Materials Science and Technology*, vol. 20, no. 3, pp. 285–294, Mar. 2004, doi: 10.1179/026708304225010460.
- [112] M. Heinzelmann and M. Petzold, "FEM analysis of microbeam bending experiments using ultra-micro indentation," *Comput Mater Sci*, vol. 3, no. 2, pp. 169–176, Nov. 1994, doi: 10.1016/0927-0256(94)90130-9.
- [113] J. D. Giallonardo, U. Erb, K. T. Aust, and G. Palumbo, "The influence of grain size and texture on the Young's modulus of nanocrystalline nickel and nickel–iron alloys," *Philosophical Magazine*, vol. 91, no. 36, pp. 4594–4605, Dec. 2011, doi: 10.1080/14786435.2011.615350.
- [114] M. Linke and R. Lammering, "On the calibration of the cohesive strength for cohesive zone models in finite element analyses," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 124, p. 103733, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.tafmec.2022.103733.
- [115] P. W. Harper, L. Sun, and S. R. Hallett, "A study on the influence of cohesive zone interface element strength parameters on mixed mode behaviour," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 43, no. 4, pp. 722–734, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.12.016.
- [116] D. Dong, X. H. Chen, W. T. Xiao, G. B. Yang, and P. Y. Zhang, "Preparation and properties of electroless Ni–P–SiO₂ composite coatings," *Appl Surf Sci*, vol. 255, no. 15, pp. 7051–7055, May 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.03.039.
- [117] A. L. Ortiz, F. Sánchez-Bajo, F. L. Cumbreira, and F. Guiberteau, "X-ray powder diffraction analysis of a silicon carbide-based ceramic," *Mater Lett*, vol. 49, no. 2, pp. 137–145, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0167-577X(00)00358-X.
- [118] L. A. Giannuzzi, B. I. Prenitzer, and B. W. Kempshall, "Ion - Solid Interactions," in *Introduction to Focused Ion Beams*, Boston, MA: Springer US, 2005, pp. 13–52. doi: 10.1007/0-387-23313-X_2.
- [119] A. MUROTANI, T. FUCHIGAMI, and M. ATOBE, "Electrochemical Deposition of Ni/SiC under Centrifugal Fields," *Electrochemistry*, vol. 76, no. 11, pp. 824–826, 2008, doi: 10.5796/electrochemistry.76.824.
- [120] N. P. Wasekar, P. Haridoss, S. K. Seshadri, and G. Sundararajan, "Influence of mode of electrodeposition, current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings," *Surf Coat Technol*, vol. 291, pp. 130–140, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.024.
- [121] K. Schöler, B. Philippi, M. Weinmann, V. M. Marx, and H. Vehoff, "Effects of processing on texture, internal stresses and mechanical properties during the pulsed electrodeposition of nanocrystalline and ultrafine-grained nickel," *Acta Mater*, vol. 61, no. 11, pp. 3945–3955, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.03.008.

- [122] P. Ari-Gur, K. Alogab, A. Alamr, H. Alkhasawneh, and S. Mirmiran, "Nanostructure and Texture of Ni and Ni/SiC Nanocomposites Coatings," *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, vol. 24–25, pp. 619–622, Sep. 2005, doi: 10.4028/www.scientific.net/JMNM.24-25.619.
- [123] Y. Peng, Y. Zhou, S. Wang, G.-Z. Cao, and C. Liu, "Three-dimensional reconstruction of wear particle surfaces using multi-focus image sequence," *Measurement*, vol. 235, p. 114925, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.measurement.2024.114925.
- [124] P. Kozikowski, "Extracting Three-dimensional Information from SEM Images by Means of Photogrammetry," *Micron*, vol. 134, p. 102873, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.micron.2020.102873.
- [125] M. Milczarek, D. M. Jarząbek, P. Jencyk, K. Bochenek, and M. Filipiak, "Novel paradigm in AFM probe fabrication: Broadened range of stiffness, materials, and tip shapes," *Tribol Int*, vol. 180, p. 108308, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.triboint.2023.108308.
- [126] M. Maździarz and S. Nosewicz, "Atomistic investigation of deformation and fracture of individual structural components of metal matrix composites," *Eng Fract Mech*, vol. 298, p. 109953, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.engfracmech.2024.109953.

6.2. Spis rysunków

Rys. 1. Zależność twardości od zawartości wzmocnienia w kompozytach [1], [2], [3], [4], [5], [6].....	14
Rys. 2. Zależność znormalizowanej szybkości zużycia od zawartości cząstek na podstawie danych z literatury [67], [20], [3], [68], [10], [69], [70], [71], [72].	23
Rys. 3. Charakterystyka naprężenia-przemieszczenie pary elementów kohezyjnych.	34
Rys. 4. Część SiC belki wraz ze wskazaniem pozycji elementów skończonych i kohezyjnych.	36
Rys. 5. Schemat ciągu procesów chemicznego osadzania Ni.	36
Rys. 6. Schemat przygotowania powierzchni próbki do wytworzenia mikro-belki: a) próbka po polerowaniu mechanicznym b) próbka po trawieniu polerką jonową – pierwsza powierzchnia c) i d) próbka po trawieniu polerką jonową – druga powierzchnia e) próbka po trawieniu FIB – pierwsza powierzchnia f) próbka po trawieniu FIB – druga powierzchnia....	41
Rys. 7. Schemat wytworzenia belek: a) próbka po przygotowaniu obu powierzchni b) próbka po wytrawieniu FIB bocznych ścian belki c) próbka po wytrawieniu FIB dolnej ściany belki.	41
Rys. 8. Schemat wytworzonej belki dla kompozytu z cząstkami 20 μm	42
Rys. 9. Schemat pomiaru EBSD w trybie transmisyjnym.....	43
Rys. 10. Schemat pomiaru AFM powierzchni przełomu: a) przygotowana belka przed zginaniem b) belka po zginaniu i pęknięciu c) sposób pomiaru powierzchni przełomu za pomocą AFM.	44
Rys. 11. Zdjęcia SEM: a) ostrza sondy AFM przed modyfikacją b) po modyfikacji.	45
Rys. 12. Sposób przygotowania symulacji: a) punkty charakterystyczne tworzące geometrię belki b) belka z siatką elementów skończonych c) model belki d) model belki po zakończonej symulacji.	46
Rys. 13. Geometria belek wraz z fragmentem ściany: a) widok od góry ze wskazaniem zagęszczenia siatki w zamocowaniu b) widok od dołu ze wskazaniem zamocowanych węzłów.	47
Rys. 14. Porównanie zastosowanej i typowej charakterystyki elementów kohezyjnych.	48
Rys. 15. Warstwa ochronna na dużych cząstkach SiC 300 μm	49
Rys. 16. Wyniki XRD na proszkach SiC pokrytym Ni.....	51
Rys. 17. Obraz powierzchni próbki z cząstkami bez warstwy ochronnej po osadzeniu uzyskany przy pomocy AFM.	52
Rys. 18. Obraz powierzchni próbki z cząstkami z warstwą ochronną po osadzeniu uzyskany przy pomocy AFM.	53
Rys. 19. Obraz powierzchni próbki po polerowan20 uzyskany przy pomocy AFM.....	53
Rys. 20. Powierzchnia kompozytu a) bezpośrednio po współelektroosadzaniu b) po polerowaniu (ciemnoszare – cząstki SiC, jasnoszare – osnowa Ni).	54
Rys. 21. Widok od boku na przekrój i górną powierzchnię próbki.	54
Rys. 22. Porównanie topologii powierzchni kompozytu: a) po osadzeniu b) po długim czasie polerowania z zawiesiną c) po krótkim czasie polerowania z zawiesiną. Ten sam zakres kolorów dla każdego rysunku ma inną skalę.	55
Rys. 23. Zdjęcie SEM krawędzi próbki po polerowaniu jonowym.	56
Rys. 24. Schemat zmiany geometrii próbki w wyniku użycia polerki jonowej.	56
Rys. 25. Przekrój poprzeczny warstwy kompozytowej Ni-SiC z niepokrytymi cząstkami 1 μm wraz z pomiarem grubości.	57
Rys. 26. Zawartość SiC w zależności od miejsca pomiaru EDS.	58
Rys. 27. Wyniki XRD dla próbek Ni oraz Ni-SiC.	60
Rys. 28. Dyfraktogramy dla wszystkich próbek.	61
Rys. 29. Zawartość SiC w Ni-SiC wg wyników XRD.	62
Rys. 30. Wielkość ziaren w próbkach Ni i Ni-SiC.	63

Rys. 31. Wyniki pomiaru tekstury dla wszystkich próbek.....	64
Rys. 32. Wyniki pomiaru tekstury dla próbki z cząstkami 20 μm bez warstwy ochronnej w zależności od miejsca pomiaru.	64
Rys. 33. Rowek zużycia: a) obraz całego rowka uzyskany przy pomocy profilometru stykowego b) przekrój nr 1.	65
Rys. 34. Głębokość rowka zużycia w zależności od zawartości Si wg pomiaru EDS: a) porównanie dla czystego Ni i kompozytu Ni-SiC z cząstkami 20 μm b) porównanie dla czystego Ni i kompozytu Ni-SiC z cząstkami 1 μm	66
Rys. 35. Wynik mapowania EBSD w połączeniu osnowa-wzmocnienie.	67
Rys. 36. Wynik EBSD - porównanie połączenia dla cząstek niepokrytych i pokrytych: a) połączenie osnowy z cząstką 20 μm bez warstwy ochronnej b) połączenie osnowy z cząstką 20 μm z warstwą ochronną.	68
Rys. 37. Różnica w uzyskanej geometrii belki dla prądu 3 nA (A) oraz 300 pA (B).....	69
Rys. 38. Efekt ponownego osadzania na belce w wyniku trawienia FIB pod belką – czarny: oryginalna geometria belki; czerwony – osadzony materiał.	69
Rys. 39. Zmiana widocznej geometrii połączenia osnowa-wzmocnienie przy zmniejszaniu szerokości belki. A,B,C,D ukazują tę samą belkę po kolejnych procesach precyzyjnego trawienia wiązką jonów. Różnica szerokości belki pomiędzy A i D wynosi około 200 nm. Skala poglądowa – oś belki nie jest prostopadła do osi wiązki elektronów SEM – występuje znaczny błąd paralaksy.	70
Rys. 40. Wymiarowanie belki – A – długość i szerokość całkowita, B – szerokość całkowita i długość od wolnego końca do połączenia osnowa-wzmocnienie, C – szerokość i grubość. 70	
Rys. 41. Zdjęcia SEM wytworzonej mikro-belki: A - widok od dołu, B - z góry, C i D - od boków.	71
Rys. 44. Belki odrzucone od dalszej analizy.....	71
Rys. 43. Porównanie ostrzy nanoindentera przed (A) i po (B) trawieniu FIB.....	72
Rys. 44. Porównanie indentacji materiału Ni-SiC, podatności spowodowanej geometrią oraz podatności belki.	73
Rys. 45. Zdjęcie SEM próbki z ostrzem indentera z zaznaczonymi miejscami wykonania testów podatności.	73
Rys. 46. Zdjęcia SEM belki po zginaniu: A - widok poglądowy, B - widok od góry.....	74
Rys. 47. Wynik siła-przemieszczenie eksperymentu zginania belki.....	75
Rys. 48. Wyniki siła-przemieszczenie dla czterech belek z czystego Ni.	76
Rys. 49. Zdjęcie SEM wybranej belki z czystego Ni: a) przed zginaniem b) po zginaniu.	77
Rys. 50. Wynik siła-przemieszczenie dla 3 belek z czystego SiC.....	77
Rys. 51. Zdjęcia SEM belek SiC: a) widok na 6 przygotowanych belek, 3 udanych i 3 nieudanych b) widok na zginane belki po pęknięciu.	78
Rys. 52. Cykliczne obciążanie belki Ni.	78
Rys. 53. Wyniki siła-przemieszczenie dla belek kompozytowych bez warstwy ochronnej (Ni-SiC) oraz z warstwą ochronną (Ni-Ni/SiC) oraz ich wartości czynników geometrycznych Cg.	78
Rys. 54. Zdjęcie SEM z widokiem na przełom w belce bez oderwanego wolnego końca.	79
Rys. 55. Zdjęcie SEM złamanej belki wraz z wymiarami: a) widok od przodu b) widok od góry.....	80
Rys. 56. Pomiar geometrii przełomu: a) wynik pomiaru AFM obszaru 5 μm x 5 μm b) powiększenie obrazu a c) powiększenie obrazu b d) powiększenie obrazu c o wymiarach równych wymiarom przekroju poprzecznego uzyskanego z SEM (Rys.56a) e) mapa poziomowa uzyskanego obrazu f) zdjęcie SEM wyznaczonej powierzchni.	80
Rys. 57. Widok z programu Abaqus wygenerowanego modelu belki z połączeniem osnowa-wzmocnienie.	81
Rys. 58. Widok na wolny koniec belki ze strefą kontaktu belki z ostrzem.	82

Rys. 59. Widok na belkę: a) widoczna geometria połączenia b) odsłonięta geometria połączenia wewnątrz belki.	82
Rys. 60. Porównanie wygenerowanego modelu oraz zdjęć SEM: a) widok z góry b) perspektywa od przodu c) widok z boku.	83
Rys. 61. Porównanie modeli o długości 10 μm , gdzie połączenie znajduje się 1 μm od wolnego lub zamocowanego końca.	84
Rys. 62. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla 9 położań połączenia dla idealnego połączenia.	85
Rys. 63. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla 9 położań połączenia dla idealnego i nieidealnego połączenia.	85
Rys. 64. Widok rozmiarów siatki i położań połączenia.	86
Rys. 65. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla 3 rozmiarów siatki dla idealnego połączenia.	86
Rys. 66. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla 3 rozmiarów siatki dla idealnego i nieidealnego połączenia.	87
Rys. 67. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla 5 przypadków płaskiego połączenia dla idealnego i nieidealnego połączenia.	87
Rys. 68. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza dla połączenia w kształcie paraboloidy dla idealnego i nieidealnego połączenia z porównaniem z referencyjnym płaskim połączeniem.	88
Rys. 69. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza w zależności od sposobu warunków brzegowych oraz modułu Younga materiału belki jednomateriałowej i porównanie do eksperymentu.	89
Rys. 70. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza w zależności od modułu Younga materiału belki jednomateriałowej i porównanie do eksperymentu.	89
Rys. 71. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza w zależności od granicy plastyczności materiału belki jednomateriałowej i porównanie do eksperymentu.	90
Rys. 72. Przykładowe przebiegi krzywych umocnienia dla różnych parametrów.	91
Rys. 73. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza w zależności od krzywej umocnienia materiału belki jednomateriałowej i porównanie do eksperymentu.	91
Rys. 74. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza belek jednomateriałowych o różnych wymiarach i porównanie do eksperymentu.	92
Rys. 75. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza w zależności od modułu Younga materiału w zamocowaniu belki dwumateriałowej i porównanie do eksperymentu.	94
Rys. 76. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza i porównanie do eksperymentów. Porównanie wyników kalibracji symulacji do eksperymentów oraz założenia wartości parametrów materiałów zgodnie z wynikami nanoindentacji oraz literatury.	95
Rys. 77. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza i porównanie do eksperymentu – wpływ sposobu zamocowania.	95
Rys. 78. Wyniki symulacji – krzywe siła-przemieszczenie ostrza i porównanie do eksperymentu – sposób wyznaczenia σ_{max}	96
Rys. 79. Przykład nr 1 – porównanie geometrii przełomu ze zdjęcia SEM (a) oraz zrekonstruowanego z AFM (b) wraz z odpowiadającymi krzywymi siła-przemieszczenie (c).	97
Rys. 80. Przykład nr 2 – porównanie geometrii przełomu ze zdjęcia SEM (a) oraz zrekonstruowanego z AFM (b) wraz z odpowiadającymi krzywymi siła-przemieszczenie (c).	98
Rys. 81. Przykład nr 3 – porównanie geometrii przełomu ze zdjęcia SEM (a) oraz zrekonstruowanego z AFM (b) wraz z odpowiadającymi krzywymi siła-przemieszczenie (c).	98

Rys. 82. Przykład nr 4 – porównanie geometrii przełomu ze zdjęcia SEM (a) oraz zrekonstruowanego z AFM (b) wraz z odpowiadającymi krzywymi siła-przemieszczenie (c).	99
Rys. 83. Zdjęcie SEM – krawędź próbki po polerowaniu jonowym.	102
Rys. 84. Różnica w mechanizmie osadzania cząstek nieprzewodzących oraz przewodzących (z warstwą metaliczną).	104

6.3. Spis tabel

Tabela 1. Zawartość odczynników chemicznych do elektroosadzania na 1 litr wody dejonizowanej	37
Tabela 2. Proces przygotowania powierzchni próbek.....	38
Tabela 3. Wynik pomiaru EDS – skład pierwiastkowy powierzchni SiC pokrytej warstwą ochronną.....	50
Tabela 4. Proces przygotowanie powierzchni próbek.....	55
Tabela 5. Wymiary belek do dalszej analizy numerycznej.....	72
Tabela 6. Wybrane parametry modeli belek.....	83
Tabela 7. Wartości modułu Younga uzyskane w sposób analityczny na podstawie symulacji numerycznej – wzory za [105].....	93
Tabela 8. Uzyskane wyniki $\sigma_{\max}$ dla poszczególnych belek.....	96