

Termofizyczne właściwości kompozytów Ag-C domieszkowanych nanorurkami węglowymi

Thermophysical properties of Ag-C composites doped with carbon nanotubes

Marta Homa¹, Aleksandra Siewiorek¹, Andrzej Gazda¹, Natalia Sobczak¹, Artur Kudyba¹, Patrycja Turala¹,
Krystyna Pietrzak², Krystyna Frydman², Danuta Wójcik-Grzybek², Agata Strojny-Nędzka²

¹Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

²Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

¹Foundry Research Institute, Center for High-Temperature Studies, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

²Institute of Electronic Materials Technology, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

E-mail: marta.homa@iod.krakow.pl

Streszczenie

Abstract

Praca prezentuje wyniki wstępnych badań materiałów typu Ag-C otrzymanych metodą metalurgii proszków (PM) domieszkowanych nanorurkami węglowymi.

Na podstawie przeprowadzonych metodami skaningowej mikroskopii elektronowej badań strukturalnych oraz wykonanych badań właściwości termofizycznych metodami DSC, DIL, LFA stwierdzono, że zastosowana procedura wytwarzania materiałów kompozytowych nie zapewnia zadawalającego rozmieszczenia fazy węglowej w osnowie metalowej. W celu uzyskania poprawy jednorodności materiałów typu Ag-C należy opracować sposób deaglomeracji fazy węglowej.

Słowa kluczowe: kompozyty Ag-C, nanorurki węglowe, właściwości termofizyczne

The paper presents results of preliminary studies on Ag-C materials obtained using the powder metallurgy (PM) method with carbon nanotube doping.

Based on structural tests performed using scanning electron microscopy and DSC, DIL and LFA tests of thermophysical properties, it was ascertained that the utilised procedure of producing composite material does not ensure satisfactory distribution of the carbon phase in the metal matrix. In order to improve the uniformity of Ag-C materials, a new method of deagglomerating the carbon phase needs to be developed.

Key words: Ag-C composites, carbon nanotubes, thermophysical properties

1. Wstęp

Materiały kompozytowe stanowią odpowiedź na ciągle zwiększające się zapotrzebowanie na tworzywa o udoskonalonych wskaźnikach konstrukcyjnych i eksploatacyjnych, a ponadto pozwalają na świadome kształtowanie pożądanych właściwości i funkcjonalności w stopniu niedostępnym dla tradycyjnych rodzajów materiałów monolitycznych [1].

W tym kontekście ciekawą grupę materiałową pod względem unikalnych właściwości użytkowych stanowią kompozyty metalowo-ceramiczne do zastosowań w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, energetycznym i elektronicznym [1,2]. W przemyśle elektronicznym w produkcji wyłączników o dużej

1. Introduction

Composite materials are an answer to the constantly increasing demand for materials with improved structural and operating parameters, and enable required properties and features to be shaped deliberately, to a degree unavailable for traditional types of monolithic materials [1].

In this context, metal-ceramic composites for applications in automotive, aeronautic, power and electronics industries [1,2] are an interesting material group. Carbon-reinforced composites with metal matrices (e.g. Ag-C, Ag-W-C), characterised by high resistance to welding and erosive action of electric arcs, and at the same time by low and stable

trwałości łączeniowej znalazły zastosowanie kompozyty o osnowie metalowej ze zbrojeniem węglowym (np. Ag-C, Ag-W-C), które charakteryzują się dużą odpornością na szepianie oraz na działanie erozyjne łuku elektrycznego, a jednocześnie wykazują niską i stabilną rezystancję zestykową [3,4].

Kompozyty ze zbrojeniem węglowym są najczęściej otrzymywane technikami metalurgii proszków. Niezwykle istotnym w tym przypadku zagadnieniem technologicznym jest wyeliminowanie porowatości [5,6], gdyż wpływa ona na końcowe właściwości materiału i obniża przewodność cieplną, parametr istotny w układach odprowadzających ciepło [7–10].

Zastosowanie w kompozytach metalowych różnych typów wzmocnienia węglowego, takich jak: grafit, diament, nanorurki węglowe, grafen czy tlenek grafenu, otwiera nowe możliwości w zakresie kształtowania ich właściwości termofizycznych, w tym przewodności cieplnej [1–4].

Obecnie dużym i stale rosnącym zainteresowaniem, pod względem możliwego zastosowania w kompozytach, cieszy się grafen, który jest materiałem o atomowej grubości i idealnej strukturze 2D przypominającej plaster miodu. Grafen zbudowany jest z atomów węgla połączonych wiązaniami o hybrydyzacji sp^2 . Posiada on najwyższą zmierzoną wartość przewodności cieplnej λ , która według różnych źródeł waha się od 4800 W/mK do 5300 W/mK i przewyższa ona ponad dwukrotnie przewodność cieplną diamentu ($\lambda = 2000$ W/mK). Grafen charakteryzuje się dodatkowo wysokim modułem Younga (1 TPa), wysoką wytrzymałością na rozciąganie około 125 GPa i bardzo wysoką ruchliwością jonów w temperaturze pokojowej ($200\ 000\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [1]. Ponadto grafen dzięki małej rezystancji elektrycznej jest doskonałym przewodnikiem energii elektrycznej, co stwarza ogromny potencjał aplikacyjny [11,12].

Wykorzystanie zatem grafenu do otrzymywania materiałów kompozytowych pozwoliłoby uzyskać tworzywa o niespotykanej dotychczas funkcjonalności przez miniaturyzację i zwiększenie parametrów pracy układów elektronicznych.

Analiza dostępnej literatury wykazała, że właściwości oraz różnorodne zastosowanie grafenu i tlenku grafenu jako składników materiałów kompozytowych są obecnie na świecie w sferze intensywnych badań [13,14]. Prace te jednak dotyczą w znacznej mierze takich grup materiałowych, jak kompozyty polimerowe [15,16] czy kompozyty ceramiczne [17,18,19]. Brak jest natomiast prac poświęconych fizykochemicznemu i termofizycznym właściwościom kompozytów metalowych otrzymywanych techniką PM, domieszkowanych grafenem lub jego tlenkiem.

Niniejsza praca prezentuje wyniki wstępnych badań materiałów na bazie srebra, zbrojonych nanorurkami węglowymi, wytworzonych metodami metalurgii proszków.

contact resistance [3,4], have found use in the electronic industry for production of high contact durability switches.

Carbon-reinforced composites are most commonly obtained using powder metallurgy methods. An extremely important technological issue in this case is the elimination of porosity [5,6], since it affects the properties of the finished material and lowers thermal conductivity, a parameter important for heat-conducting systems [7–10].

The use of different types of carbon reinforcement in composites, such as graphite, diamond, carbon nanotubes, graphene or graphene oxide, opens new possibilities in terms of adjusting their thermophysical properties, including thermal conductivity [1–4].

Graphene, being a single atom-thick material with an ideal, honeycomb 2D structure, enjoys a large and constantly increasing interest in terms of use in composites. Graphene consists of carbon atoms linked by sp^2 bonds. It has the highest measured thermal conductivity λ , which equals 4800 W/mK to 5300 W/mK, according to various sources, and is more than twice as high that the thermal conductivity of diamonds ($\lambda = 2000$ W/mK). Graphene is additionally characterised by a high Young's module (1 TPa), a high tensile strength of ca. 125 GPa, and a very high ion mobility under room temperature ($200.000\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [1]. Moreover, thanks to the low resistance, graphene is an excellent electrical conductor, which creates a huge number of possible applications [11,12].

Therefore, the use of graphene in composite materials would enable materials with functionality unavailable today to be obtained, as a result of miniaturisation and improvement of operating parameters of electronic systems.

Analysis of available literature demonstrated that properties and various applications of graphene and graphene oxide as components of composite materials are currently subject to intensive research [13,14]. However, these works mostly concern such material groups as polymer composites [15,16] and ceramic composites [17,18,19]. There are no papers devoted to physicochemical and thermophysical properties of metal composites obtained using the PM method, doped with graphene or its oxide.

This paper presents the results of preliminary tests of carbon nanotube-reinforced, silver-based materials obtained using powder metallurgy methods.

2. Materiały i metodyka badań

Do badań właściwości termofizycznych stosowano wytworzone w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie materiały Ag-C otrzymane metodą spiekania proszków. Do otrzymywania wszystkich kształtek stosowano te same proporcje składników osnowy (Ag) (99,24% wag.) oraz materiałów węglowych (0,76% wag.) w postaci nanorurek węglowych krótkich (C_{nrk}) oraz nanorurek węglowych długich (C_{nrd}). Jako próbkę odniesienia stosowano kształtkę wykonaną w 100% ze składnika osnowy (proszek srebra). Charakterystykę materiałów wyjściowych (dane producentów) stosowanych do wytwarzania kształtek Ag-C przedstawiono w tabeli 1.

2. Materials and research methodology

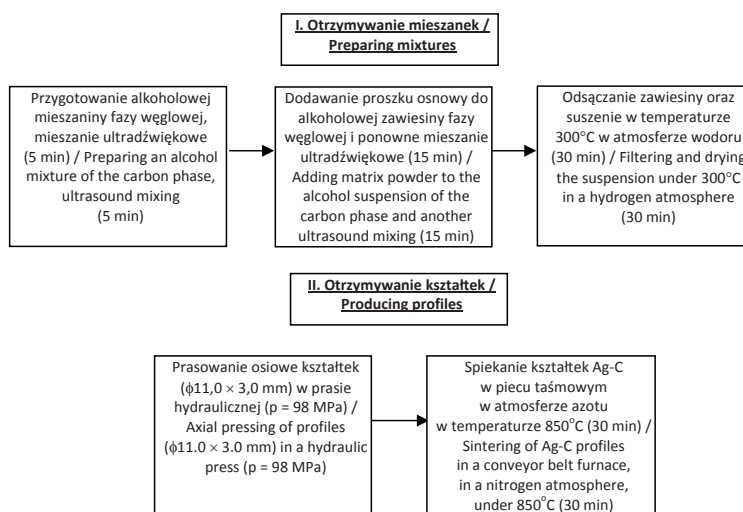
Ag-C materials, obtained using the powder sintering method in the Electronic Materials Institute in Warsaw, were used for thermophysical properties tests. The same proportions of matrix components (Ag) (99.24 wt%) and carbon materials (0.76 wt%), namely short carbon nanotubes (C_{nrk}) and long carbon nanotubes (C_{nrd}), were used to produce all profiles. A profile made 100% of the matrix component (silver powder) was used as the reference sample. Characteristics of input materials (manufacturer data) used to produce the Ag-C profiles are presented in Table 1.

Tabela 1. Charakterystyka składników osnowy i materiałów węglowych zgodnie z danymi producenta
Table 1. Characteristics of matrix components and carbon materials, according to manufacturer information

Nr/No.	Oznaczenie materiału / Material symbol	Osnowa/Matrix	Faza zbrojąca / Reinforcement phase
1	Ag	proszek srebra Ag1000 (firmy Innowator, wielkości ziaren ~10 μm) / Ag 1000 silver powder (Innowator company, grain size ~10 μm)	—
2	Ag-C _{nrk}		nanorurki węgla (firmy Aldrich, średnica od 110 do 170 nm, długość 0,5–2 μm) / carbon nanotubes (Aldrich company, diameter from 110 to 170 nm, length 0.5–2 μm)
3	Ag-C _{nrd}		nanorurki węgla (firmy NanoAmor, średnica od 50 do 80 nm, długość 5–9 μm) / carbon nanotubes (NanoAmor company, diameter from 50 to 80 nm, length 5–9 μm)

Procedura wytwarzania kształtek Ag-C obejmowała kilka etapów schematycznie przedstawionych na rysunku 1.

The Ag-C profile production procedure encompassed several stages, schematically presented in Figure 1.



Rys. 1. Procedura wytwarzania kształtek Ag-C
Fig. 1. Ag-C profile production procedure

Zarówno materiały wyjściowe, jak i wytworzone kształtki Ag-C poddano szczegółowym badaniom strukturalnym za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego AURIGA CrossBeam Workstation firmy Carl Zeiss przy powiększeniach do 20 000×.

Do charakterystyki właściwości termofizycznych wytworzonych materiałów kompozytowych Ag-C zastosowano następujące techniki pomiarowe:

1. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) do pomiaru ciepła właściwego za pomocą kalorymetru skaningowego Netzsch DSC 404 C/3/G Pegasus. Badania wykonano w ochronnej atmosferze argonu w zakresie temperatury od 25°C do 1050°C z szybkościami nagrzewania 5 K/min i 20 K/min.
2. Dylatometria (DIL) do badania zmian rozszerzalności cieplnej przy zastosowaniu dylatometru wysokotemperaturowego Netzsch DIL 402C/4/G. Badania prowadzono w ochronnej atmosferze argonu w zakresie temperatury od 25°C do 900°C w warunkach wolnego nagrzewania (5 K/min).
3. Laserowa analiza impulsowa (LFA) do pomiarów współczynnika przewodnictwa temperaturowego przy zastosowaniu zestawu aparaturowego Netzsch LFA 427. Badania przeprowadzono w próżni rzędu 10^{-4} mbar w zakresie temperatury od 25°C do 900°C. Przewodność cieplną wyznaczono z uwzględnieniem strat radiacyjnych w oparciu o nieliniową regresję i model Cape-Lehmana [17].
4. Badania termogravimetryczne (TG) do badania zmian masy w funkcji czasu za pomocą aparatu Netzsch STA 449 F3 Jupiter sprzężonego ze spektrometrem masowym QMS 403C Aëolos. Pomiary wykonano w atmosferze powietrza w zakresie temperatur od 25°C do 280°C w czasie 2,5 godzin.

Do badań współczynnika przewodnictwa temperaturowego z dostarczonych przez zamawiającego próbek w postaci cienkich walców wycięto dyski przy użyciu przecinarki precyzyjnej ACCUTOM-50 o wymiarach $\phi 6$ mm. W celu wykonania badań dylatometrycznych z dostarczonych próbek odcinano fragmenty o długości 25 mm natomiast analizie DSC poddano próbki o średniej masie 50 mg, wielkości $2 \times 2 \times 10$ mm. Przed badaniami powierzchnie wszystkich próbek oczyszczano mechanicznie i odtłuszczono w acetonie w płuczce ultradźwiękowej.

3. Wyniki badań i dyskusja

Na rysunku 2 przedstawiono porównanie najbardziej charakterystycznych struktur materiałów wyjściowych. Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe potwierdziły dane producenta dotyczące charaktery-

Both the input materials and the produced Ag-C profiles were subjected to detailed structural tests using a Carl Zeiss AURIGA CrossBeam Workstation scanning electron microscope with a 20 000× zoom.

The following measurement techniques were used to acquire thermophysical characteristics of the produced Ag-C composite materials:

1. Differential scanning calorimetry (DSC) for specific heat measurements using a Netzsch DSC 404 C/3/G Pegasus scanning calorimeter. The tests were performed in a protective atmosphere of argon, within the 25°C to 1050°C temperature range, with heating rates of 5 K/min and 20 K/min.
2. Dilatometry for studying thermal expansion using a Netzsch DIL 402C/4/G high-temperature dilatometer. The tests were performed in a protective atmosphere of argon, within the 25°C to 900°C temperature range, under slow heating (5 K/min).
3. Laser flash analysis (LFA) for heat conductivity coefficient measurements using a Netzsch LFA 427 instrument set. The tests were done in a 10^{-4} mbar vacuum, within a 25°C to 900°C temperature range. The thermal conductivity was determined taking radiation losses into account, based on non-linear regression and the Cape-Lehman model [17].
4. Thermogravimetric (TG) tests for studying changes of mass over time using a Netzsch STA 449 F3 Jupiter instrument coupled with a QMS 403C Aëolos spectrometer. Measurements were performed in air atmosphere, within a 25°C to 280°C temperature range, over 2.5 hours.

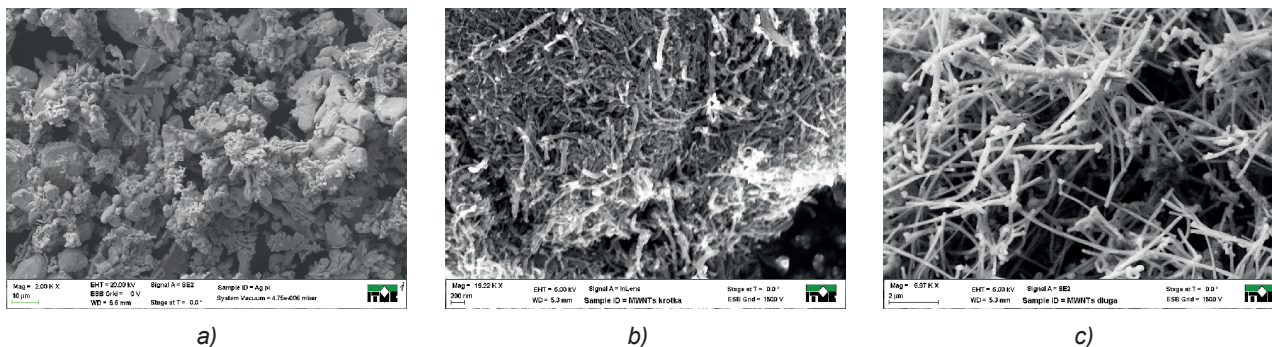
For the purposes of thermal conductivity coefficient, $\phi 6$ mm disks were cut from the thin cylinder-shaped samples, provided by the ordering party, using an ACCUTOM-50 precision cutter. 25 mm-long samples were cut from the provided samples for dilatometric tests, while DSC analysis was performed on $2 \times 2 \times 10$ mm samples with an average weight of 50 mg. Before any tests were conducted, surfaces of all samples were mechanically cleaned and degreased in acetone, in an ultrasound cleaner.

3. Test results and discussion

Figure 2 presents a comparison of the most distinctive structures of input materials. The microscopic observations performed confirmed the manufacturer's information on input component character-

styki składników wyjściowych, w tym wielkość ziaren proszku srebra, długość i średnicę rurek węglowych. Stwierdzono również, że stosowane nanorurki długie oraz krótkie są bardzo poplątane i tworzą gigantyczne aglomeraty (rys. 2a i 2c).

istics, including the silver grain size, as well as length and diameter of carbon nanotubes. It was also ascertained that the utilised long and short nanotubes are highly intertwined and form gigantic agglomerates (Figs. 2a and 2c).



Rys. 2. Obrazy SEM składników wyjściowych stosowanych do wytwarzania materiałów Ag-C:

a) proszek Ag, b) $C_{nrk'}$ c) C_{nrd}

Fig. 2. SEM images of input components used for producing Ag-C materials: a) Ag powder, b) $C_{nrk'}$ c) C_{nrd}

Na rysunku 3 umieszczono porównanie SEM obrazów struktury poprzecznych przekrojów zgładów metalograficznych wytworzonych kształtek Ag-C. Na podstawie obserwacji mikrostruktury przy małych powiększeniach do $500\times$ (rys. 3a, 3c) można wnioskować, że posiadają one jednorodną strukturę i stosunkowo równomierne rozmieszczenie ciemnych obszarów fazy węglowej w jasnej osnowie metalowej. Ponadto charakter ułożenia fazy węglowej sugeruje o kierunku prostopadłym do przyłożonego ciśnienia prasowania. Jednak jednorodność struktury jest pozorna, gdyż przy dużych powiększeniach rzędu $20\,000\times$ w miejscach ciemnoszarych wydzielań zauważono występowanie wielkich aglomeratów fazy węglowej składających się z dużej ilości włókien (rys. 3d i 3f). Szczegółowa obserwacja tych obszarów wykazuje również obecność pustek wewnątrz aglomeratów włókien. Wizualnie ilość węglowych wydzielań jest większa dla materiału domieszkowanego nanorurkami krótkimi (rys. 3b).

Krzywe DSC oraz wyniki pomiarów ciepła właściwego c_p przedstawiono na rysunkach 4a i 4b. Wszystkie badania obejmowały zakres topienia osnowy.

W oparciu o krzywe DSC wyznaczono wartości T_t (temperatura topnienia) oraz określono zmiany entalpii towarzyszącej topnieniu badanych materiałów (tabela 2). Dla materiału osnowy badano powtórzono w celu sprawdzenia powtarzalności wyników – krzywa Ag (2x).

Badania kalorymetryczne wykazały różnice w wartościach ciepła topnienia poszczególnych materiałów Ag-C i wartości uzyskanej dla materiału osnowy (Ag) (rys. 4a). Najwyższą wartość ΔH posiadała osnowa Ag (99,6 kJ/kg), a najniższą Ag- C_{nrd} (59,2 kJ/kg). Dla materiału Ag- C_{nrk} ΔH wyniosła (59,5 kJ/kg).

Figure 3 contains a comparison of SEM images of lateral cross-section structures of metallographic specimens of produced Ag-C profiles. Based on microstructure observations at small magnifications, up to $500\times$ (Figs. 3a, 3c), it can be concluded that they have a uniform structure and a relatively uniform distribution of carbon phase dark areas in the bright metal matrix. Moreover, the nature of carbon phase arrangement suggests it is perpendicular to the applied pressing pressure. However, the structure uniformity is an illusion, since sizeable agglomerates of the carbon phase, composed of large numbers of threads, were observed in areas of dark grey precipitations at magnifications in the order of $20\,000\times$ (Figs. 3d and 3f). Detailed observation of these areas also indicates the presence of empty spaces within the thread agglomerates. Visually, the number of carbon precipitations is greater for materials doped with short nanotubes (Fig. 3b).

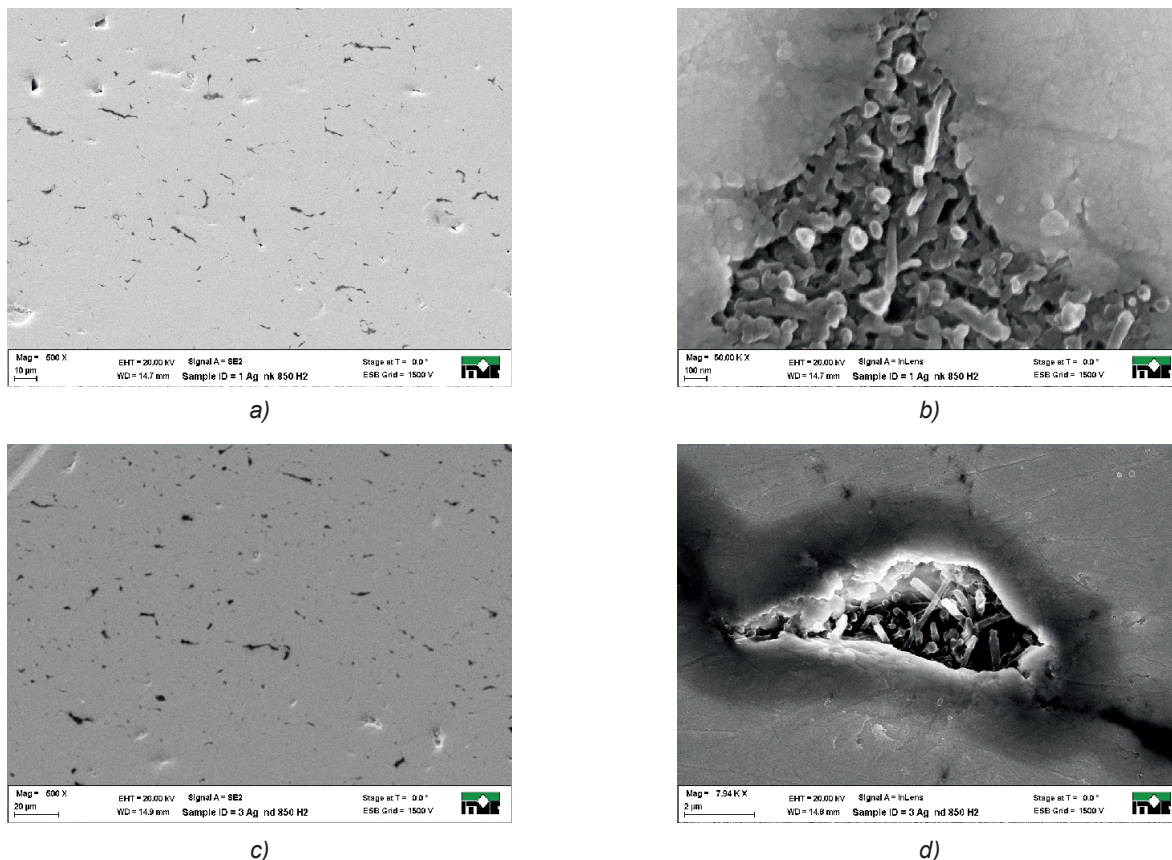
DSC curves and measurements of c_p specific heat are presented in Figs. 4a i 4b. All tests covered the matrix melting range.

Based on DSC curves, T_t (melting point) values and enthalpy changes accompanying the melting of the produced materials were determined (Table 2). The tests were repeated for matrix materials in order to verify the repeatability of results – the Ag (2x) curve.

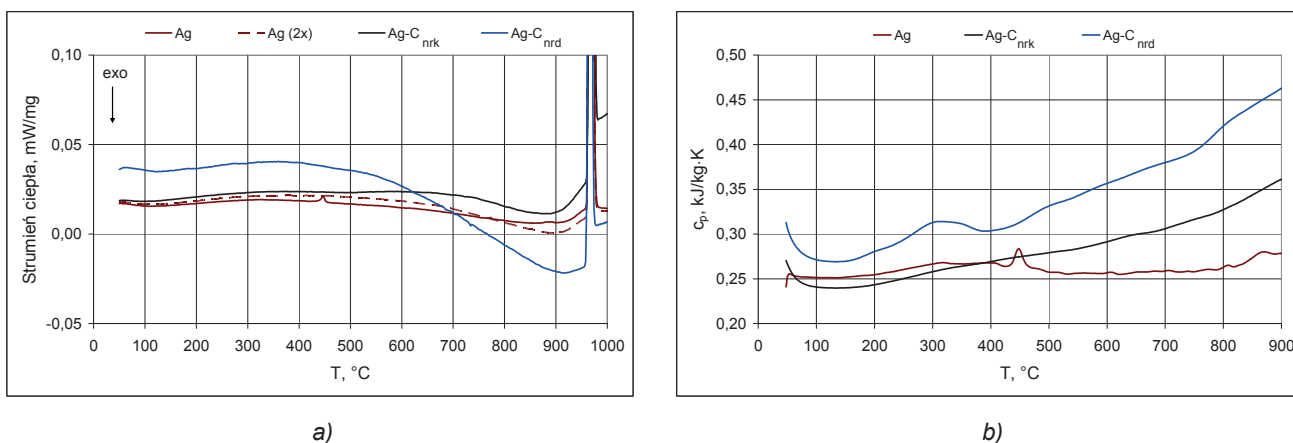
Calorimetric tests demonstrated differences in melting heat values for individual Ag-C materials and the value acquired for the matrix material (Ag) (Fig. 4a). The highest ΔH value belonged to the Ag matrix (99.6 kJ/kg), while the lowest – to Ag- C_{nrd} (59.2 kJ/kg). For the Ag- C_{nrk} material, ΔH equaled (59.5 kJ/kg). This effect is probably caused by the smaller amount of metal in composite samples, their porosity and the forming of interphase surfaces. In the case of Ag- C_{nrd} material, within the range from 250°C to 450°C , complex heat

Efekt ten może być spowodowany prawdopodobnie przez mniejszą ilość metalu w próbkach kompozytów, ich porowatością oraz tworzeniem się powierzchni międzyfazowych. W przypadku materiału Ag-C_{nrd} w zakresie od 250°C do 450°C widoczne są złożone efekty cieplne zarówno egzotermiczne, jak endotermiczne. Podobny charakter krzywej c_p obserwowano dla materiału osnowy.

effects are visible, both exothermic and endothermic. A similar nature of the c_p curve was observed for the matrix material.



Rys. 3. Obrazy SEM poprzecznych przekrojów kształtek przy różnych powiększeniach: a-b) Ag-C_{nrk}, c-d) Ag-C_{nrd}
 Fig. 3. SEM images of lateral cross-sections of profiles at different magnifications: a-b) Ag-C_{nrk}, c-d) Ag-C_{nrd}



Rys. 4. Krzywe DSC (a) oraz ciepło właściwe c_p (b) dla czystej osnowy Ag oraz materiałów Ag-C
 Fig. 4. DSC curves (a) and c_p specific heat (b) for pure Ag matrix and Ag-C materials

Tabela 2. Temperatura topnienia oraz ciepło topnienia badanych materiałów (szybkość nagrzewania 5 K/min)
 Table 2. Melting point and melting heat of the studied materials (heating rate 5 K/min)

Nr/No.	Materiał/Material	T_p , °C	ΔH , kJ/kg
1	Ag	961,4	99,6
2	Ag-C _{nrk}	962,3	59,5
3	Ag-C _{nrđ}	959,8	59,2

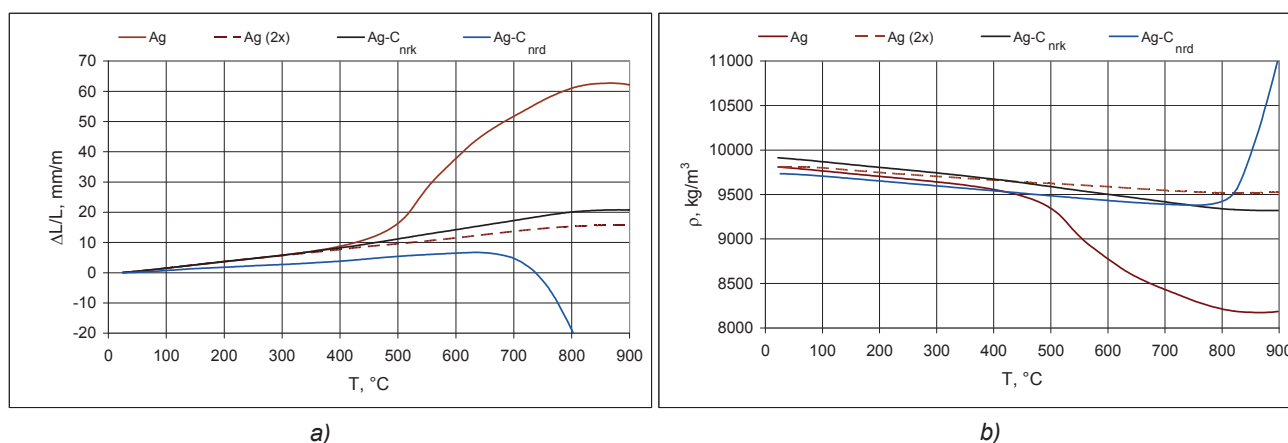
Po zakończonych pomiarach DSC i ponownym ważeniu dla materiału Ag-C_{nrđ} stwierdzono duży ubytek masy (tabela 3). Dodatkowo zarówno na elementach urządzenia, jak i na powierzchni próbek Ag-C zaobserwowano ciemnoszare wydzielania fazy węglowej prawdopodobnie związane z wypływaniem lekkich nanorurek węglowych na powierzchnię ciekłej osnowy w trakcie procesu jej topienia oraz unoszeniem się ich wraz z gazem przepływowym. Zbiorcze krzywe dylatometryczne $\Delta L/L$ i gęstości ρ zaprezentowano na rysunku 5.

After DSC measurements and re-weighing were complete, a significant loss of mass was noted for the Ag-C_{nrđ} material (Table 3). Additionally, dark grey precipitations of the carbon phase were noted both on parts of the device, and on surfaces of Ag-C samples, which are probably related to light carbon nanotubes surfacing from the liquid matrix during its melting, and their flowing with the flow-through gas. Collective dilatometric curves of $\Delta L/L$ and density ρ are presented in Figure 5.

Tabela 3. Podsumowanie ubytków masy oraz kurczenia się materiałów domieszkowanych nanorurkami węglowymi oraz materiału osnowy Ag po badaniach DSC oraz DIL

Table 3. Summary of mass losses and contractions of materials doped with carbon nanotubes and the Ag matrix material after DSC and DIL tests

Nr/No.	Materiał/Material	Ubytek masy po badaniach DSC, % / Mass loss after DSC tests, %	Zmiana wymiarowa po badaniach DIL, % / Change in dimensions after DIL tests, %
1	Ag	0,0	+10,0
2	Ag-C _{nrk}	0,4	+6,0
3	Ag-C _{nrđ}	1,3	-5,0



Rys. 5. Temperaturowe zależności zmiany $\Delta L/L$ (a) oraz gęstości ρ (b) dla czystej osnowy Ag oraz materiałów Ag-C
 Fig. 5. Temperature relations of the change $\Delta L/L$ (a) and density ρ (b) for pure Ag matrix and Ag-C materials

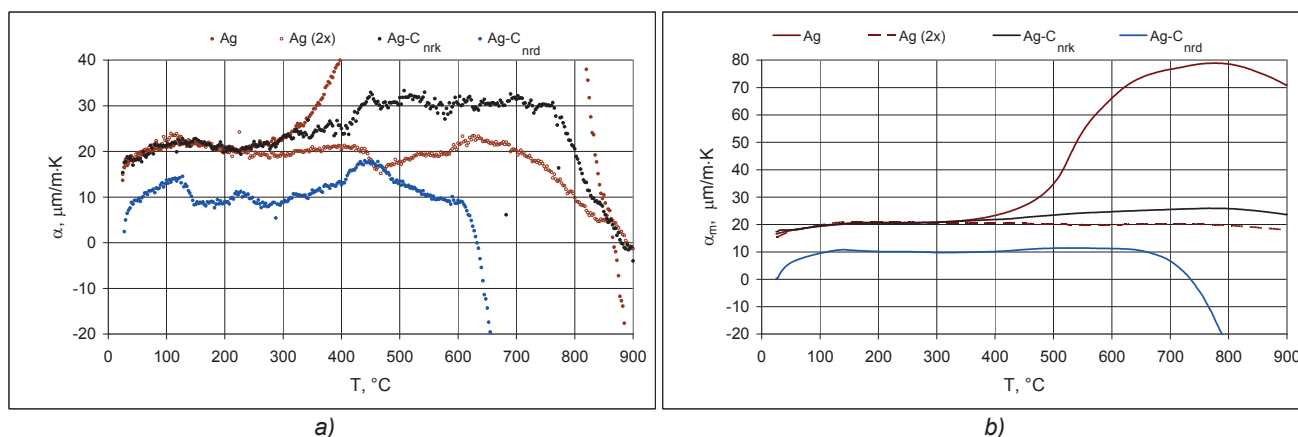
Z charakteru krzywych dylatometrycznych przedstawionych na rysunku 5a widać, że w miarę wzrostu temperatury badane materiały zachowują się odmiennie. Próbką Ag-C_{nrk} w miarę wzrostu temperatury nieznacznie wydłużyła się o około +6%, podczas

The nature of the dilatometric curves presented in Figure 5a demonstrates that the studied materials start to behave differently with a rise of temperature. The Ag-C_{nrk} sample extended slightly, by ca. +6%, with a rise of temperature, while the Ag-C_{nrđ} sample

gdy próbka Ag-C_{nrd} po przekroczeniu temperatury 700°C uległa gwałtownemu skurczeniu o około -5%. Materiał czystej osnowy powyżej temperatury 500°C gwałtownie wydłużył się o około +10%. Przemiana ta jest nieodwracalna, co stwierdzono na powtórzonej krzywej dylatometrycznej – Ag(2x). Występowanie odchyżeń na krzywych dylatometrycznych może wskazywać na występowanie takich procesów, jak rozpuszczanie lub/i rozpad termiczny i utlenianie.

Podobne zależności temperaturowe zaobserwowano w trakcie pomiarów gęstości (rys. 5b). W miarę wzrostu temperatury gęstość Ag-C_{nrc} nieznacznie malała w całym badanym zakresie temperatury. W przypadku materiału Ag-C_{nrd} po przekroczeniu temperatury 700°C gęstość uległa znacznemu wzrostowi. Gęstości materiału osnowy wraz ze wzrostem temperatury nieznacznie malała do temperatury 500°C po przekroczeniu, której osiągnęła wartość 8230 kg/m³.

Temperaturowe krzywe zależności współczynnika rozszerzalności α i średniego współczynnika rozszerzalności liniowej α_m materiałów Ag-C przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Temperaturowe zależności współczynnika rozszerzalności cieplnej $\alpha(T)$ (a) oraz średniego współczynnika rozszerzalności cieplnej $\alpha_m(T)$ (b) dla czystej osnowy Ag oraz materiałów Ag-C

Fig. 6. Temperature relations of the $\alpha(T)$ thermal expansion coefficient (a) and the $\alpha_m(T)$ average thermal expansion coefficient (b) for pure Ag matrix and Ag-C materials

Dla materiału domieszkowanego C_{nrd} i C_{nrc} w całym badanym zakresie temperatury otrzymane wartości α i α_m były mniejsze niż materiału osnowy, przy czym wraz ze wzrostem temperatury nieznacznie malały (rys. 6a i 6b).

Po badaniach DIL wystudzone próbki ponownie zmierzono i stwierdzono, że największemu skurczeniu uległ materiał, w którym jako fazę zbrojącą zastosowano C_{nrd} i to on również charakteryzował się największym ubytkiem masy zmierzonym po badaniach DSC (tabela 3).

Przebiegi zmian współczynnika przewodnictwa temperaturowego α w funkcji temperatury oraz wartości przewodności cieplnej λ prezentują rysunki 7a i 7b.

contracted rapidly by ca. 5%, once the temperature of 700°C was exceeded. The pure matrix material expanded rapidly by ca. 10% after 500°C were exceeded. This transformation is irreversible, which was confirmed by the repeated dilatometric curve – Ag(2x). The occurrence of deviations in the dilatometric curves may indicate the occurrence of such processes as thermal dissolving and/or decomposition, and oxidation.

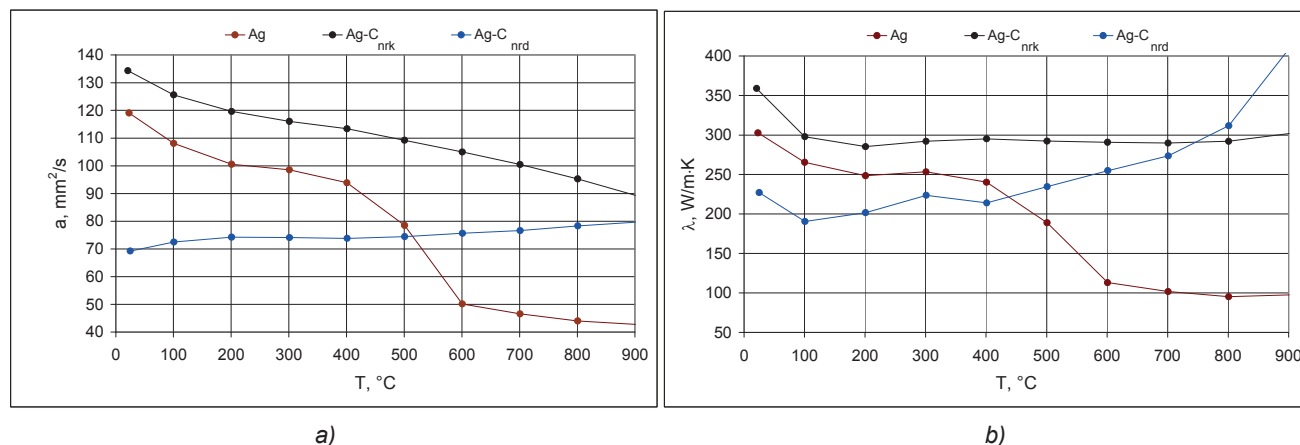
Similar temperature relations were observed during density measurements (Fig. 5b). As temperature rose, Ag-C_{nrc} density slightly decreased within the whole temperature range. In the case of Ag-C_{nrd}, density increased significantly once the 700°C temperature was exceeded. Density of the matrix material was decreasing slightly with the rise of temperature, reaching 8230 kg/m³ once 500°C was exceeded.

The temperature curves of relations of the α expansion coefficient and the average linear expansion coefficient are presented in Figure 6.

For materials doped with C_{nrd} i C_{nrc}, the acquired values of α and α_m were lower than for the matrix material, whereby they decreased slightly as the temperature rose (Figs. 6a and 6b).

After DIL tests, the cooled samples were measured again and it was ascertained that the material, for which C_{nrd} was used as the reinforcement phase, underwent the most significant contraction, and this was also the material that was characterised by the greatest loss of mass, measured after DSC tests (Table 3).

Charts of temperature conductivity coefficient α changes relative to temperature and the value of the λ thermal conductivity are presented in Figures 7a and 7b.



Rys. 7. Temperaturowa zależność przewodnictwa temperaturowego $\alpha(T)$ (a) i przewodność cieplna $\lambda(T)$ (b) dla czystej osnowy Ag oraz materiałów Ag-C

Fig. 7. Temperature relation of $\alpha(T)$ temperature conductivity (a) and $\lambda(T)$ thermal conductivity (b) for pure Ag matrix and Ag-C materials

Na podstawie wykonanych pomiarów stwierdzono, że w całym badanym zakresie temperatury dla materiałów Ag-C przewodnictwo temperaturowe, jak również obliczona na ich podstawie przewodność cieplna zmieniają się wraz z temperaturą.

Dla materiału domieszkowanego C_{nrd} w całym badanym zakresie temperatury otrzymane wartości α oraz λ były większe niż materiału osnowy, przy czym wraz ze wzrostem temperatury nieznacznie malały. W przypadku materiału domieszkowanego C_{nrk} wartości α oraz λ były niższe niż materiału osnowy do temperatury 500 $^{\circ}\text{C}$, powyżej której osiągnęły wartość większą.

Efekt taki może mieć związek ze strukturą wewnętrzną kształtek Ag-C i przede wszystkim obecności aglomeratów fazy węglowej, a co za tym idzie granic rozdziału i tworzących się w nich nieciągłości obniżających wartości α i λ .

Dodatkowo w celu zbadania zjawiska utraty stabilności wymiarowej kształtek Ag-C identyfikowanych w trakcie badań DSC oraz DIL wykonano badania TG w warunkach wymuszających przebieg przemian, tj. atmosfera powietrza, temperatura od 25 $^{\circ}\text{C}$ do 280 $^{\circ}\text{C}$, czas 2,5 godziny (rys. 8).

Z analizy krzywych kinetyki zmiany masy w funkcji temperatury wynika, że podczas nagrzewania materiałów Ag-C w temperaturze około 90 $^{\circ}\text{C}$ następuje ubytek masy o około 2,5 mg, co stanowi około 1% ich mas wyjściowych. W przypadku próbki wykonanej z czystej osnowy (proszek srebra) nie stwierdzono podobnego efektu.

Pomimo że analiza spektralna gazów wydzielających się w trakcie pomiaru TG nie wykazała istotnych mian względem czystej osnowy, nie można jednak wykluczyć, że ubytek masy próbek Ag-C jest związany z desorpcją gazów z powierzchni cząstek węglowych, zwłaszcza z parowaniem wody zastosowanej do procesu odtłuszczenia i płukania kształtek

Based on the performed measurements it was ascertained that in the entire temperature range for Ag-C materials, the temperature conductivity, as well as the thermal conductivity calculated on their basis, change with temperature.

For materials doped with C_{nrd} , the acquired values of α and λ were higher than for the matrix material, whereby they decreased slightly as the temperature rose. In the case of the material doped with C_{nrk} , the values of α and λ were lower than for the matrix material, up to the temperature of 500 $^{\circ}\text{C}$, above which they reached higher values.

Such an effect can be related to the internal structure of Ag-C profiles, and most of all to the presence of carbon phase agglomerates, and therefore the separation lines and discontinuities that form within them, which lower the values of α and λ .

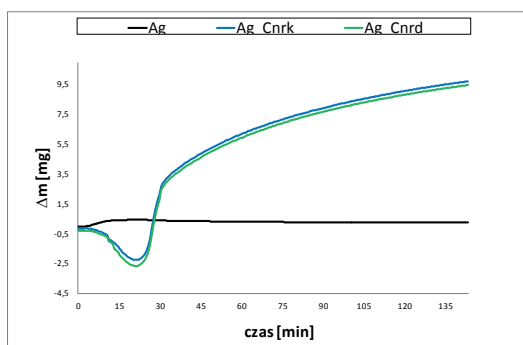
In order to test the phenomenon of dimension stability loss of Ag-C profiles, identified during DSC and DIL tests, TG tests were performed under conditions forcing changes to occur, i.e. air atmosphere, temperature from 25 $^{\circ}\text{C}$ to 280 $^{\circ}\text{C}$, time – 2.5 hours (Fig. 8).

Analysis of the curves of mass loss kinetics relative to temperature indicates that ca. 2.5 mg of mass, which is approximately 1% of the initial mass, is lost at 90 $^{\circ}\text{C}$ during heating of Ag-C materials. In the case of the pure matrix (silver powder) sample, no such effect was noted.

Although spectral analysis of gases generated during TG measurements did not demonstrate any significant changes relative to pure matrix, it cannot be ruled out that the mass loss in Ag-C samples is related to desorption of gases from the surfaces of carbon particles, especially with evaporation of the water used during the process of degreasing and cleaning the profiles before measurements, which penetrated into the empty spaces present in the carbon phase

przed pomiarami, która wniknęła w puste przestrzenie obecne w aglomeratach fazy węglowej i wydzielita się w trakcie podgrzewania próbek.

agglomerates and was released during the heating of samples.

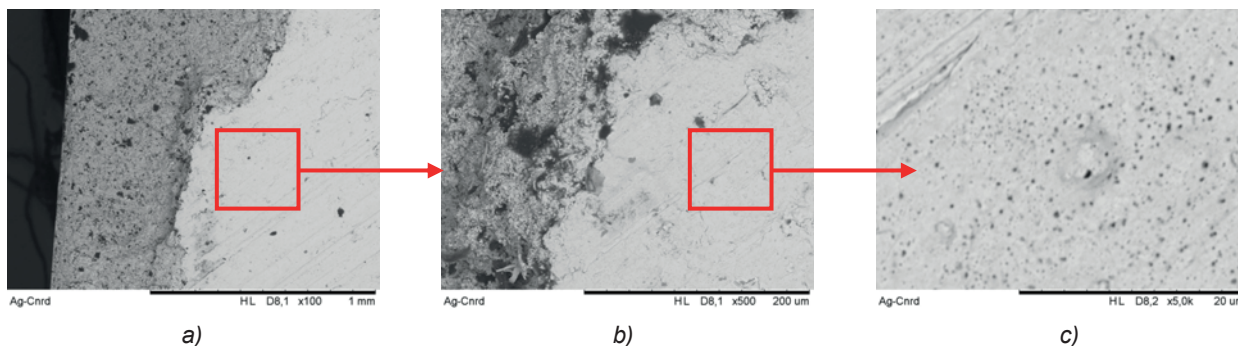


Rys. 8. Kinetyka zmiany masy w temperaturze od 25°C do 280°C w atmosferze powietrza dla czystej osnowy Ag oraz materiałów Ag-C

Fig. 8. Kinetics of mass loss under temperature of 25°C to 280°C in air atmosphere for pure Ag matrix and Ag-C materials

Szczegółowa obserwacja SEM powierzchni próbek po badaniach TG wykazała obecność dużej ilości drobnych ciemnych obszarów, których nie obserwowano na powierzchni próbek przed badaniami (rys. 9).

Detailed SEM observation of sample surfaces after TG tests demonstrated the presence of a large number of small, dark areas that were not observed on the surfaces of samples before the tests (Fig. 9).

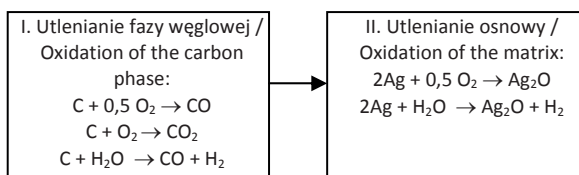


Rys. 9. Obrazy SEM powierzchni kształtki Ag-C_{nrd} po badaniach termogravimetrycznych
Fig. 9. SEM images of the Ag-C_{nrd} profile surface after thermogravimetric tests

Obszary te mogą być pustkami powstałymi w trakcie desorpcji gazów zgodnie z zaproponowanym schematem (rys. 10):

These areas can be empty spaces created during gas desorption, in accordance with the proposed mechanism (Fig. 10):

- I. Reakcje pomiędzy fazą węglową a atmosferą (gazy wewnątrz pustek, resztki wody) / Reactions between the carbon phase and the atmosphere (gases inside the empty spaces, remnants of water)
- II. Utlenianie osnowy metalowej / Oxidation of the metal matrix



Rys. 10. Schemat przebiegu reakcji odpowiedzialnych za utratę stabilności wymiarowej kształtek
Fig. 10. Diagram of the reactions responsible for the loss of dimensional stability of the profiles

Aktualnie trwają prace mające na celu wyjaśnienie przyczyn występowania anomalii zmian termofizycznych właściwości wytworzonych materiałów Ag-C.

4. Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki wstępnych prób wytwarzania materiałów kompozytowych na bazie układu Ag-C metodą metalurgii proszków z wykorzystaniem nanorurek węglowych (C_{nrk} , C_{nrd}). Na podstawie przeprowadzonych metodami skaningowej mikroskopii elektronowej badań strukturalnych oraz wykonanych pomiarów właściwości termofizycznych metodami DSC, DIL, LFA można stwierdzić, że:

1. niezależnie od wymiarów nanorurek węglowych w strukturze kształtek obserwuje się ich aglomerację,
2. wyeliminowanie porowatości występującej pomiędzy elementami fazy węglowej jest kluczowym zadaniem, którego rozwiązanie pozwoli uzyskać poprawę termofizycznych właściwości opracowanych tworzyw, zwłaszcza właściwości cieplnych,
3. zastosowana procedura wytwarzania materiałów kompozytowych pozwala uzyskać jednorodne rozmieszczenie nanorurek węglowych w osnowie metalowej w skali makro natomiast nie jest ono zadawalające w skali mikro,
4. w celu uzyskania poprawy jednorodności materiałów typu Ag-C wytwarzanych metodami metalurgii proszków należy opracować skuteczny sposób deaglomeracji fazy węglowej już w pierwszym etapie otrzymywania kształtek oraz zapewnić jej dalszą stabilność w kolejnych etapach procedury.

Podziękowania

Badania zrealizowano w ramach projektu pt: „Nowoczesne, zawierające grafen kompozyty na bazie miedzi i srebra przeznaczone dla przemysłu energetycznego i lotniczego” numer GRAF-TECH/NCBR/10/29/2013. Pomiary dylatometryczne i termogravimetryczne wykonano na aparaturze zakupionej w ramach projektu strukturalnego nr POIG.02.02.00-00-012/08 pt.: „Doposażenie infrastruktury badawczej Małopolskiego Centrum Innowacyjnych Technologii i Materiałów”. Do wykonania badań przewodnictwa temperaturowego i przewodności cieplnej wykorzystano urządzenie LFA 427 zakupione przez Instytut Odlewnictwa w ramach dotacji aparaturowej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Decyzja Nr 425/E-141/S/2007-2).

Currently, works are under way that aim to explain the causes for the anomalies of changes in thermophysical properties of the produced Ag-C materials.

4. Conclusions

This paper presents the results of preliminary attempts at producing Ag-C-based composite materials using the powder metallurgy method and carbon nanotubes (C_{nrk} , C_{nrd}). Based on the structural tests conducted using scanning electron microscopy methods and thermophysical properties measured using DSC, DIL and LFA methods, the following can be stated:

1. agglomeration of carbon nanotube is observed in profile structure regardless of the nanotube dimensions,
2. elimination of the porosity present between elements of the carbon phase is a crucial task, the completion of which will enable an improvement of thermophysical properties of the prepared materials to be achieved, especially thermal properties,
3. the utilised procedure of producing composite materials enables uniform distribution of carbon nanotubes in the metal matrix to be achieved in macro scale, but it is insufficient in micro scale,
4. in order to achieve an improvement in uniformity of Ag-C materials produced using powder metallurgy methods, an effective method of deagglomerating the carbon phase even during the first stage of preparing profiles needs to be developed, and the carbon phase requires further stability in subsequent stages of the procedure.

Acknowledgements

The research was conducted as part of the ‘Modern, graphene-containing copper and silver-based composites intended for the power and aeronautic industries’ project, no. GRAF-TECH/NCBR/10/29/2013. Dilatometric and thermogravimetric measurements were performed using instruments purchased as part of the structural project no. POIG.02.02.00-00-012/08 titled ‘Expansion of the research infrastructure of the Lesser Poland Centre for Innovative Technologies and Materials’. An LFA 427 device, purchased by the Foundry Research Institute as part of the instrument subsidy of the Ministry of Science and Higher Education (Decision no. 425/E-141/S/2007-2) was used for the temperature conductivity and thermal conductivity measurements.

Literatura/References

1. Wang J., Li Z., Fan G., Pan H., Chen Z., Zhang A. (2012). Reinforcement with graphene nanosheets in aluminium matrix. *Scripta Mater.*, 66(8), 594–597.
2. Chmielewski M., Pietrzak K., Strojny-Nedza A., Dubiel B., Czyrska-Filemonowicz A. (2014). Effect of rhenium addition on the strengthening of chromium-alumina composite materials. *Int. J. Mater. Res.*, 105(2), 200–207, doi: 10.3139/146.111002.
3. Slade P.G. (1999). *Electrical contacts principles and applications*. New York: Marcel Dekker.
4. Feng Y., Yuan H.L., Zhang M. (2005). Fabrication and properties of silver-matrix composites reinforced by carbon nanotubes. *Mater. Character.*, 55(8), 211–218.
5. Barlak M., Piekoszewski J., Stanisławski J., Werner Z., Borkowska K., Chmielewski M., Sartowska B., Miskiewicz M., Starosta W., Walis L., Jagielski J. (2007). The effect of intense plasma pulse pre-treatment on wettability in ceramic-copper system. *Fusion Eng. Des.*, 82(15–24), 2524–2530.
6. Barlak M., Piekoszewski J., Werner Z., Chmielewski M., Jagielski J., Kaliński D., Sartowska B., Borkowska K. (2007). Ion beam modification of ceramic component prior to formation of AlN-Cu joints by direct bonding process. *Surf. Coat. Technol.*, 201(19–20), 8317–8321.
7. Chmielewski M., Węglewski W. (2013). Comparison of experimental and modelling results of thermal properties in Cu-AlN composite materials. *Bull. Pol. Acad. Sci., Tech. Sci.*, 61(2), 507–514.
8. Wojciechowski K., Schmidt M., Tobola J., Koza M., Olech A., Zybala R. (2010). Influence of doping on structural and thermoelectric properties of AgSbSe₂. *J. Electron. Mater.*, 39(9), 2053–2058.
9. Nosewicz S., Rojek J., Mackiewicz S., Chmielewski M., Pietrzak K., Romelczyk B. (2013). The influence of hot pressing conditions on mechanical properties of NiAl/Al₂O₃ composite. *J. Compos. Mater.*, DOI: 10.1177/0021998313511652 (in press).
10. Chmielewski M., Kaliński D., Pietrzak K., Włosiński W. (2010). Relationship between mixing conditions and properties of sintered 20AlN/80Cu composite materials. *Arch. Metall. Mater.*, 55(2), 579–585.
11. Hanada K., Matsuzaki K., Sano T. (2004). Thermal properties of diamond particle-dispersed Cu composites. *Journal Mater. Proc. Technol.*, 153–154, 514–518.
12. Sobon G., Sotor J., Jagiello J., Kozinski R., Zdrojek M., Holdynski M., Paletko P., Boguslawski J., Lipinska L., Abramski K. (2012). Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser. *Opt. Express*, 20(17), 19463–19473.
13. Jiang P., Li F., Wang Y. (2006). Effect of different types of carbon on microstructure and arcing behaviour of Ag/C contact materials. *IEEE T. Compon. Pack. T.*, 29(2), 420–423.
14. Gładki A., Wójcik-Grzybek D., Frydman K. (2010). Badania modelowe morfologii mieszanin proszków Ag-C uzyskanych w procesie mechanicznej syntezy. *Materiały Elektroniczne*, 38(1), 3–12.
15. Alhassan S.M., Qutubuddin S., Schiraldi D.A., Agag T., Ishida H. (2013). Preparation and thermal properties of graphene oxide/main chain benzoxazine polymer. *European Polymer Journal*, 49(12), 3825–3833.
16. Liu Z., Liu J., Cui L., Wang R., Luo X., Barrow C.J., Yang W. (2013). Preparation of graphene/polymer by direct exfoliation of graphite in functionalized block copolymer matrix. *Carbon*, 51, 148–155.
17. Song H.Y., Zha X.W. (2010). Mechanical properties on Ni-coated single graphene sheet and their embedded aluminium matrix composites. *Commun. Theor. Phys.*, 54(1), 143.
18. Brendel A., Popescu C., Leyens C., Woltersdorf J., Pippel E., Bolt H. (2004). SiC-fiber reinforced copper as heat-sink material for fusion applications. *J. Nucl. Mater.*, 329–333, 804–808.
19. Lindroos V.K., Talvitie M.J. (1995). Recent advances in metal matrix composites. *J. Mater. Process. Technol.*, 53 (1–2), 273–284.
20. Cape J.A., Lehman G.W. (1963). Temperature and finite pulse time effect in the flash method for measuring thermal conductivity. *J. Appl. Phys.*, 34(7), 1909–1913.