

**Dr Joanna Wojewoda-Budka**  
**Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej**  
**im. Aleksandra Krupkowskiego**  
**Polskiej Akademii Nauk**  
**ul. Reymonta 25**  
**30-059 Kraków**

## **Załącznik 2 - Autoreferat**

1. Imię i Nazwisko

Joanna Wojewoda-Budka

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

Magister Chemii

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii (Chemia Fizyczna), 2002 rok

Tytuł pracy: *Oddziaływanie wybranych komórek z biomateriałami resorbowalnymi*

Doktor Nauk Technicznych w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej,

Polskiej Akademii Nauk w Krakowie (z wyróżnieniem), 2007 rok

Tytuł rozprawy: *Charakterystyka zjawisk na granicach międzyfazowych spoin otrzymanych w wyniku lutowania dyfuzyjnego miedzi stopami indu*

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

Stanowisko: pracownik naukowo-techniczny

od 2003 do 2007

Zespół Laboratoriów Badawczych akredytowanych przez Polskie Centrum Akredytacyjne

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

od 2005 do chwili obecnej

Stanowisko: ekspert w Laboratorium Skaningowej Mikroskopii Elektronowej

Zespół Laboratoriów Badawczych akredytowanych przez Polskie Centrum Akredytacyjne

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

od 2006 do chwili obecnej

Stanowisko: ekspert w Laboratorium Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej w zakresie preparatyki cienkich folii techniką Focused Ion Beam

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

Stanowisko: adiunkt

od 2007 do chwili obecnej

4. Wskazanie osiągnięcia\* wynikającego z art.16 ust.2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

Osiągnięciem stanowiącym podstawę wszczęcia postępowania habilitacyjnego jest cykl 10 publikacji (w tym 7 objętych jest listą Journal Citation Reports) skupiających się wokół zagadnienia:

***Analiza mikrostrukturalna i termodynamiczna wysokotemperaturowego oddziaływania aluminium z podłożami tlenkowymi ( $Y_2O_3$ , NiO, ZnO, SiO<sub>2</sub>), będąca punktem wyjścia do uzyskania kompozytów metalowo-ceramicznych o wzajemnie przenikających się sieciach***

W jego skład wchodzi następujące prace (autorzy, tytuł, wolumin, rok wydania, strony, IF czasopisma i liczba cytowań):

4.1) **Wojewoda-Budka J.** (70%), Sobczak N., Morgiel J.: *TEM characterization of reaction products formed due to interaction between molten aluminium and  $Y_2O_3$* , **Journal of Microscopy** (2010) 237(3) 253-257, IF za 2010: 1,872, cyt: 4, [A22].

4.2) **Wojewoda-Budka J.** (60%), Sobczak N., Onderka B., Morgiel J., Nowak R.: *Interaction between liquid aluminium and yttria substrate-microstructure characterization and thermodynamic considerations*, **Journal of Materials Science** 45(8) (2010) 2042-2050, IF za 2010: 1,859, cyt: 3, [A26].

4.3) **Wojewoda-Budka J.** (70%), Sobczak N., Morgiel J., Nowak R.: *Reactivity of molten aluminium with polycrystalline ZnO substrate*, **Journal of Materials Science** 45(16) (2010) 4291-4298, IF za 2010: 1,859, cyt: 2, [A27].

4.4) Morgiel J., Sobczak N., Pomorska M., Radziwiłł W., Nowak R., Kudyba A., **Wojewoda-Budka J.** (10%): *TEM investigation of reaction zone formed between molten Al and CoO monocrystalline substrate*, **Journal of Microscopy**, vol. 237 (3) (2010) 299-303, IF za 2010: 1,872, cyt: 0, [A24].

4.5) **Wojewoda-Budka J.** (70%), Sobczak N., Morgiel J., Nowak R.: *Wysokotemperaturowa reaktywność ciekłego aluminium z podłożami tlenkowymi ZnO i  $Y_2O_3$* , Polska Metalurgia w latach 2006-2010, XV Konferencja Sprawozdawcza Polska Metalurgia w latach 2006-2010, 20-23 października 2010, Krynica Zdrój [A30].

4.6) **Wojewoda-Budka J.** (70%), Sobczak N., Morgiel J., Nowak R.: *TEM studies of the temperature and crystal orientation influence on the microstructure and phase composition of the reaction products in Al/ZnO system*, **Solid State Phenomena**, 172-174, (2011), 1267-1272, cyt: 1, [A31].

4.7) **Wojewoda-Budka J.** (60%), Sobczak N., Litynska-Dobrzynska L., Onderka B., Nowak R.: *TEM characterization of the reaction products formed in Al-Cu/SiO<sub>2</sub> couples due to high temperature interaction*, **Journal of Materials Science**, 47(24) (2012) 8464-8471, IF za 2011: 2,015, cyt: 1, [A34].

4.8) **Wojewoda-Budka J.** (70%), Sobczak N., Stan K., Nowak R.: *Microstructural characterization of the reaction product region formed due to the high temperature interaction of ZnO (0001) single crystal with liquid aluminum*, **Archives of Metallurgy and Materials**, 58(2) (2013), 349-353, IF za 2011: 0,487, cyt: 0, [A36].

4.9) Morgiel J., Sobczak N., Pomorska M., Nowak R., **Wojewoda-Budka J.** (10%): *TEM Investigation of Phases Formed During Aluminium Wetting of MgO at [100], [110] and [111] Orientations*, **Archives of Metallurgy and Materials**, 58(2) (2013), 493-496, IF za 2011: 0,487, cyt: 1, [A37].

4.10) **Wojewoda-Budka J.** (100%): *Microstructure of the reaction product region formed due to the interaction of aluminum with nickel oxide at 700 °C*, Inżynieria Materiałowa, przyjęta do druku [A43].

5. Przebieg pracy naukowej  
a) okres przed doktoratem

W 2002 roku ukończyłam studia wyższe na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, po przedłożeniu pracy magisterskiej pt. *Oddziaływanie wybranych komórek z biomateriałami resorbowalnymi*, uzyskując tytuł mgr chemii ze specjalnością chemia fizyczna. Bezpośrednio po ukończeniu studiów, zdałam egzamin na Środowiskowe Studium Doktoranckie „Inżynieria Materiałowa” prowadzone przy Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk im. Aleksandra Krupkowskiego w Krakowie (IMIM PAN) i Wydziale Mechanicznym Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki. W czasie ich trwania pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Pawła Zięby wykonywałam pracę doktorską pod tytułem *Charakterystyka zjawisk na granicach międzyfazowych spoin otrzymanych w wyniku lutowania dyfuzyjnego miedzi stopami indu*. W marcu 2007 roku obroniłam ją z wyróżnieniem nadanym przez Radę Naukową IMIM PAN. Od 2003 roku do chwili obecnej jestem pracownikiem Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie – od 2007 roku na stanowisku adiunkta.

W 2005 roku byłam członkiem zespołu zajmującego się uruchomieniem pierwszego w kraju mikroskopu skaningowego wyposażonego w działo jonowe (FIB - Focused Ion Beam). Dzięki niemu możliwe było wycinanie preparatów o grubości poniżej 100 nm ze ściśle wskazanej przez operatora lokalizacji na próbce. Uzyskanie cienkich folii tradycyjną techniką bywa często procesem żmudnym, niekoniecznie zakończonym sukcesem zwłaszcza, gdy dokładny wybór miejsca pobrania preparatu ma znaczenie kluczowe. Z tego względu technika wycinania preparatów zogniskowaną wiązką jonów galu jest jedyną, jaka może przynieść wymierny efekt. Przełamuje ona wiele barier w preparatyce cienkich folii, co powinno umożliwić znacznie szersze zastosowanie mikroskopii transmisyjnej w badaniach materiałowych. Zadaniem moim był udział w trzydniowym szkoleniu prowadzonym przez eksperta z firmy FEI, a następnie natychmiastowe uruchomienie laboratorium w trzyosobowym zespole. W czasie swej pracy zawodowej odbyłam

także szereg przeszkoleń uzupełniających i poszerzających moją wiedzę oraz naukowe staże zagraniczne.

Wiedząc jak ważnym jest stałe uzupełnianie wiedzy w zakresie inżynierii materiałowej starałam się od początku mojej pracy zawodowej brać czynny udział w różnego rodzaju szkoleniach. Okazją taką były cykle monograficznych wykładów w ramach Studium Doktoranckiego prowadzonych przez uznanych specjalistów w tych dziedzinach z Uniwersytetu Jagiellońskiego, Politechniki Krakowskiej oraz Polskiej Akademii Nauk. Ponadto skupiłam się również na doskonaleniu warsztatu technik mikroskopii elektronowej poprzez uczestnictwo między innymi w Szkole imienia Stanisława Gorczycy "Advanced Transmission Electron Microscopy" w Krakowie (30.06 – 05.07.2003), International School on Electron Microscopy of Powdered Nanostructured Materials, Wrocław (19.09 – 20.09.2003), Methods of Structural Studies of Nanomaterials, Warszawa (12.12.2003), 36th Course - Electron Crystallography: Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials, Erice, Włochy (09.06 – 20.06.2004), School on Materials Science and Electron Microscopy 2004, "Emerging Microscopy for Advanced Materials Development – Imaging and Spectroscopy on Atomic Scale", Humbolt University, Berlin, Niemcy (03.10 – 07.10.2004). Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że mój udział w 11 dniowej szkole mikroskopii elektronowej na Sycylii był sponsorowany przez NATO (laureatka stypendium).

Od początku kariery zawodowej czynnie włączałam się w Europejski Program COST 531 *Lead-free solder materials*, który ściśle wiązał się z podjętą przeze mnie problematyką zamienników lutów ołowiowo-cynowych. W związku z tym brałam udział w kilku spotkaniach organizowanych w ramach projektu COST 531: 24.02 – 25.02.2005 - Spotkanie na Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Szwajcaria, 07.05.2005 - Joint Working Group Meeting (WG1+WG2), Kraków, 23.02 – 24.02.2006 - Spotkanie na Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università degli Studi di Genova, Włochy, 17.05 – 19.05.2007 - Spotkanie w Institute of Inorganic Chemistry/Materials Chemistry, University of Vienna, Austria. Również wzięłam udział w spotkaniu (13.05.2005) w ramach sieci ELFNET - Europejska sieć dla lutów bezołowiowych w Krakowie.

Ponadto będąc zaangażowana w tematykę zjawisk dyfuzyjnych wzięłam udział w Summer School on Mass and Charge Transfer in Materials (MCTM 2004) 13.07 – 17.07.2004 w Krakowie, gdzie wygłosiłam wykład na zaproszenie, w spotkaniu w ramach COST 535 „The Diffusion Couple Technique” w MPI für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf, Niemcy oraz w Sixth International Conference on Diffusion In Materials (DIMAT 2004) w Krakowie (18.07 – 23.07.2004) i w 2nd International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, DSL- 2006, Aveiro, Portugalia (26.07 - 28.07.2006).

Miałam także okazję brać udział w konferencjach dotyczących Inżynierii Materiałowej w bardzo szerokim zakresie, co pozwoliło pogłębić moją dotychczasową wiedzę. Były to Advanced Materials and Technologies AMT 2004, XVII<sup>th</sup> Physical Metallurgy and Materials Science Conference, Łódź (20.06 – 24.06.2004), Workshop of the Centre of Excellence NAMAM “Nowoczesne Metody Badania Struktury i Własności Materiałów”, IMIM-PAN, Kraków

(08.10.2004), European Materials Research Society, Fall Meeting 2005, Warszawa (05.09 – 09.09.2005).

Dorobek przed uzyskaniem stopnia doktora:

5a.1) Kowal J., Czajkowska B., Zmihorska-Godfryd A., Otfinowski J., Wiecek A., Wierzbicka A., **Wojewoda J.**: *Oxidation and degradation of polyethylene cups in hip joint prostheses*, **Polimery** 48 (7-8) (2003) 537-539.

5a.2) Tałach-Dumańska M., Zięba P., Pawłowski A., **Wojewoda J.**, Gust W.: *Practical Aspects of Discontinuous Precipitation and Dissolution*, *Materials Chemistry and Physics* 80, (2003) 476-481.

5a.3) **Wojewoda J.**, Zięba P. *Lutowanie Dyfuzyjne Niskotemperaturowe. I Aspekty Strukturalne*, *Inżynieria Materiałowa* XXV, (2004) 11-23.

5a.4) **Wojewoda J.**, Zięba P.: *Lutowanie Dyfuzyjne Niskotemperaturowe. II Aspekty Kinetyczne*, *Inżynieria Materiałowa* XXV, (2004) 24-28.

5a.5) Lityńska L., **Wojewoda J.**, Zięba P., Faryna M., Gust W., Mittemeijer E.J.: *Characterization of Interfacial Reactions in Cu/In/Cu Interconnections*, *Mikrochimica Acta*, 145, (2004) 107-110.

5a.6) **Wojewoda J.**, Zięba P.: *Microstructural characterization of the Si/Cu/X/Cu/Si (X=In, In-48 at.% Sn) interconnections obtained in diffusion soldering process*, *Inżynieria Materiałowa* XXIV, (2004), 460-463.

5a.7) **Wojewoda J.**, Lopez G.A., Zięba P., Mittemeijer E.J.: *Diffusion process in diffusion-soldered interconnections*, *Archives of Metallurgy and Materials* 49, (2004), 277-291.

5a.8) **Wojewoda J.**, Zięba P., Wierzbicka A.: *Growth kinetics of the intermetallic phases In the Cu/In-Bi 22at.%/Cu interconnection*, *Defect and Diffusion* 237-240, (2005) 1188-1193.

5a.9) **Wojewoda J.**, Zięba P.: *Lutowanie dyfuzyjne niskotemperaturowe – alternatywna technologia spajania materiałów*, *Elektronika* 9 (2005), 13-14, 21.

5a.10) **Wojewoda J.**, Onderka B., Zięba P.: *The effect of intermetallic compound on shear strength of diffusion soldered interconnections*, *Advanced Engineering Materials* 8 (2006), 3, 176-179.

5a.11) **Wojewoda J.**, Zięba P., Onderka B., Filipek R., Romanów P., Lopez G.: *Growth kinetics of the intermetallics formed in diffusion soldered interconnections*, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 51, issue 3 (2006), 345-353.

5a.12) **Wojewoda J.**, Zięba P.: *Microstructure and kinetics of the Ag<sub>3</sub>Sn phase growth in Ag/Sn/Ag diffusion soldered interconnections*, Inżynieria Materiałowa XXVIII (3-4), (2007), 496-498.

5a.13) Zięba P., **Wojewoda J.**: *Application of diffusion soldering in lead-free interconnection technology* rozdział w książce: *Recent developments in Materials Science 4*, Research Signpost, Kerala, India 2003, str. 261-282.

5a.14) Zięba P., **Wojewoda J.**, Lopez G.A.: *Diffusion-soldering – New lead free joining technology* w: *Research in polish metallurgy at the beginning of XXI century*, Komitet Metalurgii Polskiej Akademii Nauk, str.483-499.

W okresie 2004 – 2005 przebywałam dwukrotnie (w sumie 8 tygodni) na Technical University Eindhoven, będąc gościem Dr Aleksandra Kodentsova – niekwestionowanego znawcy procesów dyfuzyjnych, zaangażowanego również od wielu lat w tematykę lutowni bezołowiowych. Tam też miałam okazję pogłębić swoją wiedzę z tego zakresu, zwłaszcza, że w czasie jednego z pobytów wzięłam udział we wspomnianym wcześniej spotkaniu w ramach COST 535 „The Diffusion Couple Technique” w MPI für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf, Niemcy, gdzie właśnie Dr Kodentsov wygłosił serię wykładów na zaproszenie.

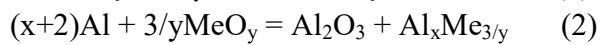
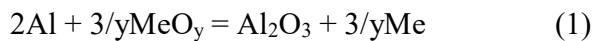
Ponadto w 2004 i 2005 roku dwukrotnie odbyłam dwutygodniowe staże naukowe w Max - Planck Institut für Metallforschung w Stuttgart – w pracowni Prof. Erica Mittemeijera, gdzie zajmowałam się badaniem złączy dyfuzyjnych oraz w pracowni Prof. Eduarda Artza pod opieką Dr Susan Enders, wykonując badania nanotwardości faz międzymetalicznych obecnych w złączach uzyskanych w wyniku lutowania dyfuzyjnego.

b) okres po doktoracie - omówienie celu naukowego osiągniętych wyników prac stanowiących podstawę wszczęcia postępowania habilitacyjnego

Nową tematyką podjętą po obronie doktoratu była grupa materiałów zaawansowanych jakie stanowią kompozyty metalowo-ceramiczne o strukturze C4 (Co-Continuous Ceramic Composites). Struktura C4 cechuje się niezakłóconym wzajemnym przenikaniem się sieci krystalicznych składnika metalicznego i ceramicznego tworzącego się kompozytu. W konsekwencji tak powstałe tworzywo charakteryzuje się wysoką twardością, odpornością na szoki cieplne, stabilnością wymiarową, jak również dużą ciągliwością i udarność. Taka kombinacja unikalnych i pożądaných właściwości jest praktycznie niemożliwa do uzyskania tradycyjnymi ciekło-fazowymi sposobami wytwarzania kompozytów. Innowacyjnym rozwiązaniem przeprowadzonego eksperymentu jest wykorzystanie reakcji chemicznych do wytwarzania *in situ* tych materiałów. Otworzyć to może nowe perspektywy do zastosowania ultranowoczesnych, bardzo lekkich i tanich tworzyw metalowo-ceramicznych, mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle samochodowym (tłoki, panewki, wahacze) oraz w maszynach stosowanych w górnictwie, rolnictwie, itp., gdzie decydującym parametrem jest odporność na ścieranie oraz szoki cieplne. Wyjaśnienie mechanizmu kształtowania granic rozdziału i

przestrzennej budowy tej grupy materiałów zaawansowanych, pozostaje w czołówce zagadnień współczesnej nauki o materiałach. Konieczna jest zarówno wnikliwa i syntetyczna analiza aktualnych danych literaturowych, jak i dodatkowe prace badawcze wykorzystujące nowoczesne techniki analizy mikrostruktury i składu chemicznego.

Punktem wyjścia prowadzonych przeze mnie badań były pary materiałów typu Al/MeO, gdzie MeO stanowił tlenek reaktywny względem Al, tj.  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnO$  oraz  $NiO$  otrzymane poprzez wygrzewanie w wysokiej temperaturze w próżni. Stanowiły one układy modelowe kompozytów typu Al- $Al_2O_3$ , wytwarzane *in situ* metodami ciekło-fazowymi, z wykorzystaniem reakcji redukcji tlenków przez ciekłe aluminium typu:



Analiza mikrostruktury i składu chemicznego przebadanych układów wykazała obecność wydzielenia tlenku glinu w powstającej strefie produktów reakcji, co uznano za eksperymentalny dowód przebiegu reakcji (1-2).

Wyjątek stanowił układ Al/ $Y_2O_3$ , dla którego tak samo jak z pozostałymi tlenkami MeO, oddziaływanie z ciekłym Al prowadzi do powstawania szerokiej strefy produktów reakcji (SPR) o podobnej strukturze typu C4, lecz stwierdzono trzy anomalie:

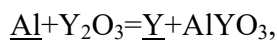
- 1) strefa produktów reakcji miała nietypowy nieregularny kształt,
- 2) strefa produktów reakcji składała się z kilku warstw o różnej strukturze, co było dobrze widoczne podczas obserwacji otwartej powierzchni podłoża (tj. poza obszarem kropli Al), a warstwa przylegająca do podłoża tlenku itru wystawała ponad poziom podłoża;
- 3) wstępne badania mikrostruktury i składu chemicznego nie wykazały jednoznacznie obecności w niej  $Al_2O_3$ , natomiast dane literaturowe dowodziły powstawanie potrójnego tlenku typu  $Al_xY_yO_z$ , co z kolei wskazuje na znaczne odstępstwo od przedstawionego wyżej schematu reakcji pomiędzy ciekłym aluminium a tlenkiem metalu.

Z tego względu układ Al- $Y_2O_3$  został poddany szczegółowej analizie jako pierwszy w ramach uzyskanego przeze mnie stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej START, które przyznano mi na 2007 rok oraz przedłużono na rok kolejny. Pomimo, że istnieje duże zainteresowanie związkami chemicznymi układu Al-Y-O ze względu na ich powszechne zastosowanie w laserach (YAG), dane eksperymentalne niezbędne dla optymalizacji diagramu równowagi fazowej pozostają nadal niekompletne. Nawet niewielkie zmiany warunków chemiczno-fizycznych otrzymywania kompozytu Al/ $Y_2O_3$  mogą spowodować zmianę równowagi pomiędzy fazami, a co za tym idzie zmianę mikrostruktury i właściwości wytworzonego materiału. Dlatego też przeprowadzono wnikliwe studia nad termodynamiką układu Al-Y-O. Stosując dostępny w literaturze opis termodynamiczny układu Al-Y-O obliczono za pomocą programu Thermocalc diagram równowagi fazowej Al-Y-O uwzględniający oddziaływania zarówno dwu- jak i trójskładnikowe, a w szczególności jego przekroje izotermiczne dla temperatur produkcji próbek tj. 800 i 1000 °C. Następnym krokiem była wnikliwa analiza układu Al/ $Y_2O_3$  wykorzystująca różne techniki badawcze: rentgenowską analizę fazową, mikroskopię optyczną, skaningową

mikroskopię elektronową (SEM) oraz transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM). Ta ostatnia metoda wymagała wykorzystania właśnie techniki cięcia zogniskowaną wiązką jonów galu. Badania mikrostruktury i składu fazowego produktów reakcji ciekłego aluminium przeprowadzono dla próbek uzyskanych metodami wspólnego wygrzewania oraz odsysania kropli po wspólnym wygrzewaniu. Uzyskana strefa produktów reakcji posiadała złożoną mikrostrukturę i skład fazowy. Najbardziej pożądane właściwości z punktu widzenia praktycznego zastosowania kompozytu miał obszar najbliższy podłożu  $Y_2O_3$ , gdzie charakterystyczne wydłużone wydzielania fazy  $AlYO_3$  (YAP) oddzielone były kanałami, w których obecna była faza  $Al_2Y$ .

Analizując uzyskane wyniki można założyć, że w reakcji aluminium z tlenkiem itru wydzielana jest faza  $AlYO_3$ . Tworzy ona typową strukturę C4, co oznacza, że tworząca się początkowo zwarta warstwa spinelu YAP w wyniku różnicy objętości molowych pomiędzy substratami wyjściowymi a utworzonym tlenkiem pęka, tworząc system kanałów. W kanałach tych następuje dyfuzja aluminium oraz itru i tworzy się faza międzymetaliczna  $Al_2Y$ . Sytuacja ta ma miejsce w strefie produktów reakcji przyległej do podłoża tlenku itru. Z drugiej strony blisko kropli wydzielania fazy YAP są znacznie większe, a w strukturze obserwowana jest drobnokrystaliczna faza YAG ( $Al_5Y_3O_{12}$ ).

W podobnym eksperymencie prowadzonym przez Barzilai i współpracowników założono, że reakcja, która zachodzi w próbce w trakcie wspólnego nagrzewania aluminium i tlenku itru w  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  jest następująca:



gdzie podkreślone składniki reakcji tj. Al i Y oznaczają, że znajdują się one w roztworze ciekłym. Skoro aktywności związków chemicznych  $Y_2O_3$  oraz  $AlYO_3$  (YAP) przyjmuje się za równe 1, wówczas stałą równowagi tej reakcji opisać można jako:

$$K = \frac{a_Y}{a_{Al}}$$

Barzilai wyznaczył stałą równowagi jako równą  $6,5 \times 10^{-4}$  dla temperatury  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ . W praktyce oznacza to, że jeśli stosunek aktywności  $a_Y/a_{Al}$  wynosi mniej niż  $6,5 \times 10^{-4}$ , tworzy się faza  $AlYO_3$ , a itr zostaje rozpuszczony w cieczy. W pracy tej podano również zawartość itru dla której osiągnany jest stan równowagi jako równą 30 % atomowych. Jednakże dane te wydają się być nieprawidłowe, jeżeli porównać je z układem dwuskładnikowym Al-Y. Można w przybliżeniu zastosować ten diagram równowagi, ze względu na bardzo niewielką rozpuszczalność tlenu w ciekłym roztworze, co potwierdziły analizy składu chemicznego przeprowadzone na mikroskopie skaningowym. W podanej temperaturze nie jest możliwym uzyskanie w roztworze ciekłym aż 30 % atomowych itru, skoro obszar cieczy kończy się na zawartości kilkunastu procent atomowych itru. Ponadto w pracy Barzilai przyjęto znaczne uproszczenia w obliczaniu stałej równowagi nie uwzględniające aktywności itru oraz aluminium w roztworze ciekłym, a także nie uwzględniając innych równowag w układzie, a jedynie tą, która tyczy się podanej reakcji.

W przeprowadzonych w ramach uzyskanego stypendium START obliczeniach brano pod uwagę zarówno aktywności itru oraz aluminium w roztworze ciekłym, uwzględniono inne równowagi w



układzie, jak również oddziaływania trójskładnikowe. Obliczenia wartości stałej równowagi ( $[a_Y]/[a_{Al}]$ ) w zależności od zawartości itru w roztworze ciekłym wykonano dla 1000 °C (temperatura prowadzenia eksperymentu) oraz dla porównania z pracą Barzilai dla temperatury 1150 °C. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że przy niewielkim stężeniu itru (do 5 % at.) tworzona jest faza YAG, następnie przy wzrastającej jego ilości tworzona jest faza YAP do zawartości 13 i 17 % at. Y odpowiednio dla temperatury 1000 i 1150 °C. Powyżej tych wartości w układzie winna powstawać faza  $Al_2Y$ . Tak więc niewielką obecność fazy YAG w badanych próbkach można wytłumaczyć bardzo szybką kinetyką procesu rozpuszczania się itru w ciekłym roztworze, co prowadzi do tworzenia się fazy  $AlYO_3$ .

Rozwiązania problemu odmiennego zachowania układu reakcyjnego  $Al/Y_2O_3$  od innych układów typu  $Al/MeO$ , należy poszukiwać w termodynamice. W układzie  $Al-Y-O$  ciekły roztwór metaliczny bogaty w  $Al$  jest, w zależności od wzrostu zawartości itru, kolejno w równowadze z fazami tlenkowymi  $c-Al_2O_3$ , YAG, YAP, YAM i  $Y_2O_3$ . W tym układzie w szczególności zakres stężeń roztworów ( $Al$ ) jest silnie ograniczony i praktycznie każdy większy dodatek itru powoduje otwarcie się pola dwufazowego równowagi YAG z roztworem ( $Al$ ). Układ ten różni się zatem od innych układów zawierających aluminium i tlen, w których w praktycznie całym zakresie ciekłych roztworów metalicznych pozostają one w równowadze z  $Al_2O_3$  o strukturze korundu. Jest on natomiast podobny do układu  $Al-Mg-O$ , a więc układu, w którym oba tlenki metali mają wysoką stabilność ( $MgO$  jest stabilniejszy) i tworzą w układzie pseudopodwójnym  $Al_2O_3-MgO$  stabilną fazę o strukturze spinelu  $MgAl_2O_4$ . W układzie pseudopodwójnym  $Al_2O_3-Y_2O_3$  występują wspomniane tlenki złożone YAG, YAP i YAM ( $Al_2Y_4O_9$ ), z których dwa pierwsze można określić jako wysokostabilne. Biorąc pod uwagę jako przybliżone określenie stabilności, temperatury topnienia tlenków i ich energii swobodną Gibbsa tworzenia, należy podkreślić, że i w tym układzie tlenek itru III jest również bardziej stabilny niż  $Al_2O_3$  (np. wyższa temperatura topnienia i niższe równowagowe ciśnienie parcjalne tlenu reakcji  $2Y+3/2O_2=Y_2O_3$  (a niższa  $\Delta G_{0,t}$ ), a fazy tlenków złożonych mają stabilność porównywalną z  $c-Al_2O_3$ . Można więc zaryzykować uogólnienie, że w układzie  $Al-Me-O$ , w którym  $Me$  tworzy stabilniejszy tlenek od  $Al_2O_3$ , zakres roztworu metalicznego pozostającego w równowadze z tlenkiem aluminium III jest zredukowany do praktycznie czystego aluminium.

W temperaturach powyżej 1000 °C dodatek itru do roztworu ( $Al$ ) powyżej 5 % at. powoduje zmianę równowagi z ( $Al$ )-YAG na ( $Al$ )-YAP. Również i w tym przypadku występuje zakres składów ciekłego roztworu metalicznego ( $Al$ ) w równowadze z YAP, a więc pole dwufazowe nie jest zredukowane. Dalsze zwiększanie stężenia itru powyżej 12,3 % at. powoduje wydzielanie się z roztworu metalicznego stałego tlenku  $c-Y_2O_3$ , przy czym pole równowagi dwufazowej jest praktycznie zredukowane do wąskiego zakresu składów (12,3-13,2 % at.) ciekłego roztworu ( $Al$ ). Wyniki dotyczące układu  $Al-Y_2O_3$  znalazły swoje odzwierciedlenie w dwóch publikacjach [A22] i [A26]: *TEM characterization of reaction products formed due to interaction between molten aluminium and  $Y_2O_3$*  (Journal of Microscopy) oraz *Interaction between liquid aluminium and yttria substrate - microstructure characterization and thermodynamic considerations* (Journal of Materials Science).

Badania prowadzone w ramach uzyskanego stypendium START w latach 2007-2008 ze względu na swoją unikatowość i pionierskość były kontynuowane jako tematyka habilitacyjna. W tym celu realizowany był projekt własny pod tytułem *Przemiany strukturalne podczas wytwarzania kompozytów metalowo-ceramicznych Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metodami ciekło-fazowymi*, którego zakres obejmował układy reakcyjne Al/SiO<sub>2</sub>, Al/NiO oraz Al/ZnO. W ramach wspomnianego projektu uzyskano kompozyty modelowe stosując czyste aluminium oraz idealnie gładkie i zwarte podłoża: ZnO (polikrystaliczne i monokrystaliczne o orientacjach <0001>, <1-100> oraz <1-120>), SiO<sub>2</sub> (amorficzne) oraz NiO (monokrystaliczne). Próbkę kompozytów modelowych zostały otrzymane metodą wspólnego wygrzewania: tradycyjną (CH-*contact heating*), a dla części z nich zastosowano procedury wyciskania aluminium przez kapilarę (CP-*capillary purification*) oraz usuwania (przepychania) kropli aluminium po określonym czasie oddziaływania z podłożem. Próby przeprowadzono w zakresach temperatur 700 – 1000 °C w próżni. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów można było określić rolę pierwotnej powłoki tlenkowej aluminium w oddziaływaniu z podłożem amorficznym SiO<sub>2</sub>. Zastosowanie procedury CP, pozwoliło na oczyszczanie kropli metalu z powłoki tlenkowej i uzyskanie zwilżalności niskotemperaturowej, która nie występowała w przypadku tradycyjnej procedury wspólnego nagrzewania CH. Badania SEM i TEM mikrostruktury przekrojów poprzecznych wykazały, że w obydwu przypadkach w podłożu pod kroplą występowały produkty reakcji typu Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o strukturze wzajemnie przenikających się sieci, jednakże o różnym stopniu rozdrobnienia.

W celu zbadania roli dodatków stopowych takich jak miedź, tytan czy krzem w kształtowaniu mikrostruktury kompozytu na podłożach SiO<sub>2</sub> przeprowadzono testy na parach Al<sub>32</sub>Cu/SiO<sub>2</sub>, Al<sub>11</sub>Si/SiO<sub>2</sub> oraz Al<sub>6</sub>Ti/SiO<sub>2</sub>, a przekroje poprzeczne uzyskanych kompozytów modelowych poddano badaniu na skaningowym oraz transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Dodatki stopowe Si i Cu nie zmieniały charakteru oddziaływania Al z podłożem SiO<sub>2</sub>, a jedynie zmniejszały grubość warstwy utworzonego produktu reakcji. Świadczy to o mniejszej reaktywności stopów AlSi11 i AlCu32 w kontakcie z SiO<sub>2</sub>. Szczegółowej charakterystyki układu Al<sub>32</sub>Cu/SiO<sub>2</sub> dokonano w pracy opublikowanej w Journal of Materials Science pt. *TEM characterization of the reaction products formed in Al-Cu/SiO<sub>2</sub> couples due to high temperature interaction* [A34], gdzie scharakteryzowano trzy obszary jakie można było wyodrębnić w utworzonej strefie produktów reakcji. Pierwszą z nich były duże ścianowane krystality  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otoczone metalicznymi kanałami Al<sub>2</sub>Cu, drugą stanowiły te same komponenty o odmiennej morfologii z dodatkowym składnikiem – krzemem, który albo był w nich rozpuszczony lub w postaci wydzielen. Trzecią wyróżnioną podstrefę charakteryzowała bardzo drobnokrystaliczna (100 – 200 nm) mikrostruktura, w której wydzielenia Al<sub>2</sub>Cu i Si otoczone były matrycą  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obecność bliźniaków odkształcenia wewnątrz krzemu była wynikiem dużych naprężeń w obszarze bliskim podłożu SiO<sub>2</sub> spowodowanym różnicą objętości molowych substrat (SiO<sub>2</sub>) – produkt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) reakcji pomiędzy aluminium i tlenkiem krzemu.

W eksperymencie prowadzonym w układzie Al/SiO<sub>2</sub> mechanizmy proponowane przez Saiza i innych wydają się oddawać charakter obserwowanych zmian mikrostrukturalnych w zależności

od zmian warunków procesu. Liniowy charakter przemiany  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  potwierdza, że reakcja na granicy faz limituje proces. Mechanizm pierwszy podaje, że w reakcji chemicznej tworzone są kryształy tlenku aluminium, których dalszy wzrost odbywa się zgodnie z mechanizmem wydzieleniowo-rozтворowym przy udziale transportu tlenu w fazie ciekłej od podłoża do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Z kolei w drugim zaproponowanym mechanizmie proces nie jest kontrolowany dyfuzją tlenu, a tlenek aluminium jest tworzony bezpośrednio na granicy ciekły metal/podłoże. Jednakże nie tworzy on zwartej warstwy, ale jest ciągle usuwany z granicy poprzez ruch ciekłego metalu. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów mechanizm drugi odpowiada tworzeniu się drobnokrystalicznego  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o strukturze C4. Natomiast mechanizm pierwszy współistnieje z drugim w określonych warunkach – gruboziarniste  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tworzone w ten sposób obecne było powyżej  $800\text{ }^\circ\text{C}$  i w przypadku podłoża polikrystalicznych lub amorficznych. Te ostatnie stanowią źródło zarodków krystalizacji dla  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Ponadto w projekcie wykazano, że tworząca się w wyniku oddziaływania aluminium i tlenku niklu strefa produktów reakcji jest rzeczywiście nanokrystaliczna, a obecny w niej tlenek aluminium to odmiana alfa. Ważnym spostrzeżeniem jest obecność fazy  $\text{Al}_3\text{Ni}$  w środku strefy i jej brak przy podłożu, co potwierdza fakt jej tworzenia po określonym czasie oddziaływania aluminium i niklu obecnego w kanałach pomiędzy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na uwagę zasługuje również brak dużych wydzieleni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obecnych w innych układach reagujących ( $\text{Al/SiO}_2$ ,  $\text{Al/ZnO}$ ) i pasmowa struktura przy podłożu NiO, którą uwidaczniają również dyfrakcje kołowe z silniejszymi refleksami od określonych płaszczyzn.

Bardzo interesujące wyniki uzyskano dla podłoża ZnO, gdzie zaobserwowano tworzenie się bardzo dużych kryształitów  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  połączonych kanałami  $\text{Al}(\text{Zn})$ , jednakże szerokość tej strefy i wielkość kryształitów była różna. W przypadku monokryształu SPR rozciągała się na ok.  $50\text{ }\mu\text{m}$ , a wielkość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dochodziła do  $20\text{ }\mu\text{m}$ , natomiast dla polikryształu te wielkości wynosiły odpowiednio  $30$  i  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Ponadto kształt kryształitów  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w przypadku monokryształu był bardziej okrągły. Tak wielkie rozmiary kryształitów tlenku aluminium, niespotykane w innych układach typu  $\text{Al/MeO}$  wytłumaczono niezwykle dużą zmianą objętości molowych pomiędzy wyjściowym tlenkiem metalu ( $V_{\text{ZnO}}=14,28\text{ cm}^3/\text{mol}$ ) a utworzonego w reakcji tlenku aluminium ( $V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 25,62\text{ cm}^3/\text{mol}$ ). Ponadto jak wynika z reakcji na trzy mole tlenku cynku przypada utworzenie jednego mola tlenku aluminium. W rezultacie procesu „obarczonego” 40% redukcją objętości istnieją naprężenia, na tyle silne, że powodują pękanie nowoutworzonej warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i tworzenie się dużych nieciągłości, a co za tym idzie dużych wydzieleni  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Z kolei różnicę w morfologii i wielkości wydzieleni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wynikającą z zastosowania podłoża mono- i polikrystalicznych można wytłumaczyć wpływem dodatkowych czynników takich jak gęstość materiału czy segregacja zanieczyszczeń. Obserwacje TEM granicy SPR/ZnO dla obu rodzajów podłoża wykazały powstawanie warstwy przy podłożu ZnO o szerokości ok.  $250\text{ nm}$  w przypadku polikrystalicznego ZnO i  $100\text{ nm}$  dla monokryształu ZnO. Warstwa utworzona przy polikrystalicznym ZnO charakteryzowała się dwojaką morfologią: drobnoziarnistą bezpośrednio przy ZnO oraz kolumnową od strony SPR. Natomiast warstwa przyległa do monokrystalicznego ZnO była jednorodna i niełatwo w niej było można wyróżnić kolumnowe ziarna, pomiędzy którymi znajdowały się pustki. Dyfrakcje elektronowe

potwierdzone analizą składu chemicznego wykazały, że warstwę stanowiła tetragonalna  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5,6 nm i 23,37 nm). Wiadomym jest, że faza  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest fazą przejściową w czasie transformacji odmiany  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  do  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dlatego jej obecność w parach Al/ZnO nie jest jasna. Początkowo fakt ten został zinterpretowany jako efekt chłodzenia próbki. Zastosowanie procedury przepychania kropli, pozwoliło na uniknięcie wpływu grzania i chłodzenia próbki na jej mikrostrukturę. Stosując ponadto krótki czas oddziaływania (5 minut) w 1000 °C uzyskano dwie warstwy produktów reakcji (ok. 150 nm każda): spinel  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , jak również  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o nieznanej strukturze krystalograficznej. Te nowe i unikalne wyniki zostały opisane w publikacjach [A27] *Reactivity of molten aluminium with polycrystalline ZnO substrate* (Journal of Materials Science) i [A31] *TEM studies of the temperature and crystal orientation influence on the microstructure and phase composition of the reaction products in Al/ZnO system* (Solid State Phenomena). Wymagały one jednak dalszej dokładnej analizy, co nie mogło być realizowane w ramach projektu MNiSW. Badanie nad wpływem orientacji monokryształu ZnO na utworzony produkt reakcji, w szczególności stosując techniki zarówno dyfrakcji elektronowej jak i obserwacji wysokorozdzielczych na transmisyjnym mikroskopie elektronowym, które w sposób znaczący przyczynią się do poszerzenia aktualnego stanu wiedzy na temat reaktywności w układzie Al-ZnO, są obecnie realizowane w ramach rozpoczętego w kwietniu 2012 roku projektu Iuventus Plus *Wysokotemperaturowe oddziaływanie aluminium z monokryształami tlenków cynku i niklu o różnej orientacji*. W ramach wspomnianego projektu uzyskano pary materiałów Al/ZnO<sup>SC</sup> oraz Al/NiO<sup>SC</sup>, w których podłoże stanowił monokryształ o idealnie gładkiej powierzchni i różnym zorientowaniu:  $\langle 0001 \rangle$ ,  $\langle 1-100 \rangle$  oraz  $\langle 1-120 \rangle$  w przypadku podłoża ZnO lub  $\langle 100 \rangle$  i  $\langle 111 \rangle$  dla NiO. Próbki zostały otrzymane w 1000 °C w próżni metodą wspólnego wygrzewania przy zastosowaniu procedury wyciskania aluminium przez kapilarę oraz usuwania (przepychania) kropli aluminium po określonym czasie oddziaływania z podłożem (5 lub 20 minut). We wszystkich próbkach par Al/ZnO zaobserwowano tworzenie się dwóch warstw wykazujących silnie epitaksjalny wzrost: spinelu  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  oraz tlenku aluminium w następującej kolejności: ZnO/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zarówno spinel jak i tlenek aluminium stanowiły długie kolumnowe kryształy, z których wykonanie dyfrakcji elektronowej/uzyskanie obrazu wysokorozdzielczego nie było zadaniem trywialnym ze względu na ich wzajemne pokrywanie się. Szerokości poszczególnych warstw zmieniały się w zależności od czasu oddziaływania oraz orientacji monokryształu. Dla orientacji monokryształu  $\langle 0001 \rangle$  ZnO zakończonego warstwą atomów cynku ( $\text{ZnO}^{\langle 0001 \rangle \text{Zn}}$ ) utworzona warstwa spinelu powiększała się kosztem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gdy czas reakcji został wydłużony z 5 do 20 minut. Ich przybliżone szerokości dla odpowiednio tlenku aluminium i spinelu wynosiły po 5 minutach: 350 nm i 400 nm, a po 20 minutach: 150 nm i 600 nm. Natomiast gdy warstwę wierzchnią monokryształu stanowiły atomy tlenu ( $\text{ZnO}^{\langle 0001 \rangle \text{O}}$ ) szerokości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  po 5 minutach reakcji w 1000 °C były zbliżone i wynosiły ok. 400 nm, podczas gdy po 20 minutach reakcji Al z ZnO wynosiły one 300 nm ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oraz 500 nm ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ). W przypadku orientacji  $\langle 1-100 \rangle$  szerokości tlenku aluminium oraz spinelu po 5 minutach reakcji wynosiły odpowiednio 150 nm i 200 nm, a po 20 minutach 200 nm oraz 550 nm. Najbardziej spektakularną różnicę w szerokości dwóch omawianych warstw zaobserwowano

dla podłoża ZnO o orientacji  $\langle 1-120 \rangle$ , gdzie po 5 minutach szerokości te były zbliżone i wynosiły odpowiednio 350 nm (tlenek aluminium) i 280 nm (spinel), natomiast po 20 minutach szerokość tlenku aluminium wynosiła zaledwie 180 nm podczas gdy spinelu aż 1000 nm. Szczególną uwagę poświęcono rodzajowi utworzonego tlenku aluminium. Dotychczasowe analizy dyfrakcji elektronowych oraz obrazów wysokorozdzielczych wykazały, że struktura krystaliczna utworzonej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w przypadku orientacji  $\langle 0001 \rangle$  po 5 minutach reakcji jest różna dla obu odmian monokryształu, i tak w przypadku gdy wierzchnią warstwę stanowiły atomy cynku obserwowano obecność odmiany  $\gamma$ - lub  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , z tym że orientacja odmiany gamma pokrywała się z orientacją spinelu. Natomiast dla próbki, gdzie wierzchnią warstwę monokryształu były atomy tlenu w większości tworzona była jednoskośna faza  $\lambda$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Po 20 minutach reakcji podłoża  $\text{ZnO}^{\langle 0001 \rangle \text{Zn}}$  z aluminium powstający tlenek aluminium nadal stanowi faza  $\gamma$ - lub  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , podczas gdy dla  $\text{ZnO}^{\langle 0001 \rangle \text{O}}$  w przeważającej mierze utworzone kolumnowe ziarna stanowi tetragonalna faza delta. Reakcja monokryształu  $\langle 1-120 \rangle$  z aluminium w  $1000^\circ\text{C}$  zarówno po 5 minutach jak po 20 minutach prowadzi do utworzenia się  $\gamma$ - lub  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  z tym, że odmiana gamma dominuje dla krótszego czasu oddziaływania. Próbka  $\text{Al}/\text{ZnO}^{\langle 1-100 \rangle}$  jest nadal przedmiotem badań, jak do tej pory stwierdzono w niej występowanie wszystkich trzech wcześniej wspomnianych odmian metastabilnych tj.  $\gamma$ -,  $\delta$ - lub  $\lambda$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Układ Al-Ni-O w pierwszym roku trwania projektu był analizowany przede wszystkim pod względem termodynamicznym. W temperaturze prowadzonego eksperymentu tj.  $1000^\circ\text{C}$  w całym zakresie składów Al-Ni zawiera równowagi pomiędzy tlenkiem glinu III, a roztworem granicznym na bazie niklu (~67 % at. Al w Ni): (Ni), fazami międzymetalicznymi:  $\text{AlNi}$ ,  $\text{AlNi}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  i bogatym w glin roztworem ciekłym (około 20 % at. Ni w Al). W tym zakresie występują trzy szerokie pola równowagi dwufazowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z roztworem (Ni), z  $\text{AlNi}$  oraz z roztworem ciekłym. Należy zwrócić uwagę na zredukowane pola równowagi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z  $\text{AlNi}_3$  i  $\text{AlNi}$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z  $\text{AlNi}$  i  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , związane z przyjęciem w opisie krytycznym układu Al-Ni modelu związku liniowego dla faz stechiometrycznych  $\text{AlNi}_3$  i  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ .

W pozostałej części układu faz skondensowanych Al-Ni-O występują pola równowagi trójfazowej tlenku glinu III z roztworem (Ni) i stechiometrycznym spinelem  $\text{Al}_2\text{NiO}_4$  oraz tlenku niklu II ( $\text{NiO}$  z niewielką rozpuszczalnością Al na podsieci Ni  $-\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ ) ze spinelem  $\text{Al}_2\text{NiO}_4$  i roztworem (Ni) będącym tu praktycznie czystym niklem. Należy dodać, że w tak opisanym układzie nie uwzględnia się zależności od określonego ciśnienia parcjalnego  $\text{P}_{\text{O}_2}$ , którego ustalenie może mieć decydujący wpływ na równowagę faz zwłaszcza w przypadku doświadczeń prowadzonych w silnie obniżonym ciśnieniu lub w obecności gazu nieczynnego. Zwłaszcza, że z obniżaniem ciśnienia parcjalnego tlenu zmienia się silnie zakres stabilności fazy spinelowej oraz jej stabilność temperaturowa.

Teoretycznie, rozważając ścieżkę dyfuzyjną pomiędzy czystym glinem oraz  $\text{NiO}$  możemy, jako produktów spodziewać się wszystkich wymienionych tu faz międzymetalicznych, tlenków czystych metali i fazy typu spinelu. Ponadto trzeba uwzględnić wpływ czasu reakcji na wydzielanie się zgodnie z kaskadą Ostwalda metastabilnych odmian  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Badania nad produktami reakcji aluminium z tlenkami ZnO oraz NiO są kontynuowane w

ramach trwającego do października bieżącego roku projektu Iuventus Plus, a wstępne wyniki dotyczące reakcji aluminium z podłożem  $\text{ZnO}^{<0001>\text{Zn}}$  zostały opisane w pracy, opublikowanej w *Archives of Metallurgy and Materials* [A36]. Obecnie przygotowywana jest kompleksowa praca opisująca oddziaływanie wszystkich przebadanych w projekcie par Al/ZnO. Równocześnie został zgłoszony abstrakt *Microstructure, chemistry and thermodynamics of Al/NiO<sup>SC</sup> couples obtained at 1000 °C* na konferencję ISMANAM 2013 (20<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 30.06.2013 – 05.07.2013), gdzie uzyskane wyniki zostały przedstawione w postaci posteru oraz publikacji będącej obecnie w recenzji w *Journal of Alloys and Compounds*.

6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych i podsumowanie działalności naukowej:

a) publikacje naukowe

Jestem autorką i współautorką **48** publikacji (w tym dwie prace jednoautorskie) zestawionych w załączniku 6. **28** z nich ukazało się po uzyskaniu przeze mnie stopnia doktora [A20]-[A48]. Na uwagę zasługuje fakt, że w **22** pracach (w tym **13** po uzyskaniu stopnia doktora) jestem pierwszym autorem, a **25** (w tym **19** po uzyskaniu stopnia doktora) prac opublikowanych zostało w czasopismach z listy **Journal Citation Reports**.

W sumie moje prace (na dzień 22-08-2013) uzyskały **44** cytowań (**31** bez autocytowań) w bazie **Web of Science**, natomiast **indeks Hirsha** wynosi **3**.

b) kierownictwo i udział w projektach badawczych

Bezpośrednio po obronie doktoratu (w 2007 roku) uzyskałam roczne stypendium „Start” dla Młodych Naukowców Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, które pozwalało na prowadzenie badań, które należało udokumentować w postaci raportu dla Fundacji. Na tej podstawie przyznano mi kolejne stypendium na rok 2008.

Ponadto, również w okresie po obronie doktoratu objęłam kierownictwo w dwóch projektach badawczych, w ramach których konsekwentnie realizowałam tematykę habilitacyjną dotyczącą wysokotemperaturowych oddziaływań aluminium z podłożami tlenkowymi. Jako pierwszy uzyskałam projekt własny badawczy [B7]: *Przemiany strukturalne podczas wytwarzania kompozytów metalowo-ceramicznych Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metodami ciepło-fazowymi* (N N507 272836), realizowany w latach 2009-2012. W chwili obecnej prowadzę badania w ramach projektu Iuventus Plus [B8] *Wysokotemperaturowe oddziaływanie aluminium z monokryształami tlenków cynku i niklu o różnej orientacji* (IP2011061071), przyznawanego w głównej mierze na podstawie dorobku naukowego osoby składającej wniosek. Projekt ten ukończony zostanie w październiku bieżącego roku.

Badania dotyczące problematyki połączeń lutowanych, którą kontynuuję po uzyskaniu stopnia doktora, były z kolei realizowane przeze mnie w ramach projektów, gdzie jestem głównym wykonawcą. Dwa najistotniejsze z nich to obecnie realizowany *Poprawa niezawodności*

*bezołowiowych połączeń lutowanych w pakietach elektronicznych (Pb-free)* (Nr POIG.01.03.01-00-103/09) w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka [B15] jak również poprzednio (w latach 2006-2009) Projekt Badawczy Rozwojowy – *Technologia wytwarzania trwałych spoin lutowanych w pakietach elektronicznych dużej mocy* (0384/T02/1006/1) [B11].

Na uwagę zasługuje fakt, że jako z jednej strony operator elektronowego mikroskopu skaningowego oraz mikroskopu z działem jonowym do preparatyki cienkich folii, a z drugiej strony osoba posiadająca wiedzę i doświadczenie w obu obszarach zainteresowań tj. z zakresu tematyki habilitacyjnej oraz lutowania, zostałam zaproszona jako główny wykonawca w projektach dotyczących tychże tematyk: międzynarodowego-niewspółfinansowanego projektu *Zastosowanie procesu lutowania z przejściowym udziałem fazy ciekłej (TLP) do otrzymania złączy elektronicznych przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach* (2009-2012, [B14]), *Charakterystyka mikrostrukturalna i kinetyczna zjawisk zachodzących na granicach rozdziału faz w parach dyfuzyjnych (Sn,Ni)/Cu*, (2012-2015, [B17]), *Charakterystyka struktury i właściwości powłok kompozytowych Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (2011-2014, [B20]).

Pełny wykaz projektów znajduje się w załączniku 7, który obejmuje projekty realizowane przed [B1]-[B6] i po obronie pracy doktorskiej [B7]-[B21].

c) uzyskane nagrody, stypendia i wyróżnienia

6c.1) Uzyskanie **Stypendium „Start”** dla Młodych Naukowców **Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej**, 2007.

6c.2) **Wyróżnienie pracy doktorskiej** przez Radę Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Polskiej Akademii Nauk, 2007.

6c.3) Uzyskanie **Stypendium „Start”** dla Młodych Naukowców **Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej**, 2008.

6c.4) Pierwsze miejsce w konkursie na najlepsze wystąpienie w sesji dla Młodych Naukowców w trakcie spotkania European Microbeam Analysis Society EMAS-2009: 11th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Gdynia/Rumia, Gdańsk, 2009

6c.5) Zaproszenie do wzięcia udziału oraz wygłoszenia referatu na konferencji organizowanej przez Microbeam Analysis Society w Portland, USA, 2010

6c.6) **Nagroda Polskiej i Rosyjskiej Akademii Nauk** za wybitne osiągnięcia naukowe, 2011

6c.7) uzyskanie **trzyletniego stypendium naukowego Ministerstwa Nauki i szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców**, 2011

6c.8) **Nagroda Dyrektora IMIM PAN** za zajęcie **II miejsca w grupie młodych pracowników** w ocenie osiągnięć naukowo-badawczych za lata 2009-2010.

d) staże zagraniczne

6d.1) 01.04.-15.04. 2003: staż naukowy w Max - **Planck Institut für Metallforschung w Stuttgart** (pracownia Prof. Mittemeijera) - mikroskopia optyczna i skaningowa złączy dyfuzyjnych.

6d.2) 15.11.-15.12.2004: staż naukowy w ramach programu europejskiego COST 531 w **Technical University Eindhoven**, Holandia (opiekun Dr A. Kodentsov) – eksperymenty z parami dyfuzyjnymi, mikroskopia optyczna i skaningowa.

6d.3) 28.05.2005 – 28.06.2005: staż naukowy w ramach programu europejskiego COST 531 w **Technical University Eindhoven**, Holandia (opiekun Dr A. Kodentsov)- eksperymenty z parami dyfuzyjnymi, mikroskopia optyczna i skaningowa.

6d.4) 06.11. – 19.11.2005: staż naukowy w **Max - Planck Institut für Metallforschung w Stuttgart** (pracownia Prof. Eduarda Artza, opiekun Dr Susan Enders) – praca na nanotwardościomierzu.

6d.5) 27.09.-02.10.2009: staż naukowy w ramach współpracy z **Rosyjską Akademią Nauk (Instytutem Fizyki Ciała Stałego)**, Prof. Boris Starumal.

6d.6) 23.11.2011 – 29.11.2011: staż naukowy w ramach projektu międzynarodowego niewspółfinansowanego *Zastosowanie procesu lutowania z przejściowym udziałem fazy ciekłej (TLP) do otrzymania złączy elektronicznych przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach*, w **Technical University Eindhoven**, Holandia (dr A. Kodentsov) - eksperymenty z parami dyfuzyjnymi, mikroskopia optyczna i skaningowa.

6d.7) 21.10.2012 – 28.10.2012: staż naukowy w ramach projektu międzynarodowego niewspółfinansowanego *Zastosowanie procesu lutowania z przejściowym udziałem fazy ciekłej (TLP) do otrzymania złączy elektronicznych przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach*, w **Technical University Eindhoven**, Holandia (dr A. Kodentsov) - eksperymenty z parami dyfuzyjnymi, mikroskopia optyczna i skaningowa.

e) udział w konferencjach, ze szczególnym uwzględnieniem wygłoszonych referatów

Wzięłam udział w **36** konferencjach, w tym **19** po uzyskaniu stopnia doktora. Ich szczegółowy spis znajduje się w *załączniku 8*, a poniżej przedstawiono listę referatów wygłoszonych osobiście wraz z nazwą, miejscem i czasem trwania konferencji.

Przed uzyskaniem stopnia doktora:

6e.1) *Charakterystyka zjawisk na granicach międzyfazowych spoin otrzymanych w wyniku lutowania dyfuzyjnego*, Warsztaty Młodych Naukowców “Inżynieria materiałowa dla przemysłu”, 07.06.2004, Kraków-Ojców.



6e.2) *Microstructural characterization of diffusion-soldered interconnections Cu/X/Cu (X=In, In-Sn)*, 36th Course - Electron Crystallography: Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials, 09-20.06.2004, Erice, Włochy.

6e.3) *Diffusion process in diffusion-soldered interconnections*, Szkoła Letnia Summer School on Mass and Charge Transfer in Materials MCTM 2004, 13-17.07.2004, Kraków

6e.4) *Kinetics of the Cu/In-Bi 22at.%/Cu interconnections*, Sixth International Conference on Diffusion In Materials (DIMAT 2004), 18-23.07.2004, Kraków.

6e.5) *Phase formation in diffusion-soldered interconnections Cu/In-Sn/Cu*, Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy 2004, 03-07.10.2004, Berlin, Niemcy.

6e.6) *The effect of intermetallic compound on shear strength of diffusion soldered interconnection*, E-MRS Fall Meeting, 05-09.09.2005, Warszawa.

6e.7) *Mechanical properties of Cu/Cu diffusion-soldered interconnections*, Mid-Term Meeting of COST Action 531 "Lead-free solder materials", Dipartimento di Chimica 23.02 – 24.02.2006, Chimica Industriale, Università degli Studi di Genova, Włochy.

Po uzyskaniu stopnia doktora:

6e.8) *Systematic characterization of the diffusion soldered Cu/In-Sn/Cu interconnections*, Spotkanie w ramach COST Action 531 "Lead-free solder materials", 17.05 – 19.05.2007, Institute of Inorganic Chemistry/Materials Chemistry, University of Vienna, Austria.

6e.9) *Application of Focused Ion Beam technique for TEM multilayer materials examination*, 11th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, 10.05 – 14.05.2009, Gdynia/Rumia, Gdańsk (I miejsce w Sesji Młodych Naukowców).

6e.10) *Nanoindentation measurements of the intermetallic phases in the Ag/In/Ag and Ag/Sn/Ag lead-free interconnections*, EUROMAT 2009 – European Congress on Advanced Materials and Processes, 07-09-10.09.2009, Glasgow, Wielka Brytania.

6e.11) *Application of Focused Ion Beam technique for TEM multilayer materials examination*, Rosyjska Akademia Nauk, Instytut Fizyki Ciała Stałego, referat na zaproszenie, 28.09.2009, Moskwa.

6e.12) *Microstructure characteristics of the reaction product region formed due to the high temperature contact of molten Al and ZnO single crystal*, Cast Composites 2009, 11.10-14.10.2009, Kocierz.

6e.13) *Application of Focused Ion Beam technique for TEM multilayer materials examination*, Microscopy and Microanalysis 2010, 68th Annual Meeting of the Microscopy Society of America, 44th Annual Meeting of the Microbeam Analysis Society, 43rd Annual Meeting of the International Metallographic Society, 37th Annual Meeting of the Microscopical Society of Canada, 01-05.08.2010, Portland, OR, USA.

6e.14) *Wysokotemperaturowa reaktywność ciekłego aluminium z podłożami tlenkowymi ZnO i Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, XV Konferencja Sprawozdawcza Polska Metalurgia w latach 2006-2010, 20-23.10.2010, Krynica Zdrój

6e.15) *On the various types of alumina due to the high temperature interaction of AlCu-SiO<sub>2</sub> and Al-ZnO couples*, HTC 2012 – 7th International Conference on High Temperature Capillarity, 18.03 – 22.03.2012, Eilat, Izrael

26.08.2013.....

Data

Youssef Mjoudi-Bualhe.....

Podpis