MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
KERPELY ANTAL ANYAGTUDOMÁNYOK ÉS TECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA

Szilíciumkarbid szemcsék kémiai nikkelezése és fémkompozitokban történő alkalmazása

Kémiailag nikkelezett szilíciumkarbiddal erősített alumínium-ötvözet mátrixú kompozit előállítása és szövetszerkezetének vizsgálata

Készítette: Pázmán Judit

Tudományos témavezető: Dr. Gácsi Zoltán

Miskolci Egyetem
2010

TARTALOMJEGYZÉK

RÖVIDÍTÉSEK, JELÖLÉSEK ..... - 4 -

BEVEZETÉS ..... - 7 -

1. AL/SIC$_P$ KOMPOZITOK TULAJDONSÁGAINAK MÓDOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEI ..... - 9 -

1.1. KERÁMIA RÉSZECSKÉKKEL ERŐSÍTETT ALUMÍNIUM ILLETVE ALUMÍNIUM-ÖTVÖZET MÁTRIXÚ KOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS FELHASZNÁLÁSI KÖRE ..... - 9 -

1.1.1. Részecske erősítésű fémkompozitok előállítási módjai ..... - 10 -

1.1.2. Részecske erősítésű fémkompozitok felhasználási területei ..... - 15 -

1.2. AL/SICP KOMPOZITOK ÖSSZETEVŐI ..... - 17 -

1.2.1. Alapmátrix tulajdonságait javító technikák ..... - 17 -

1.2.2. Erősítő fázis ..... - 22 -

1.3. A HATÁRFELÜLET SZEREPE A KOMPOZITOK TULAJDONSÁGAIBAN ..... - 27 -

1.4. KOMPOZIT ANYAGOK HATÁRFELÜLETI KÖTÉSEINEK JAVÍTÁSA KÜLÖNBÖZŐ TECHNIKÁKKAL ..... - 31 -

1.4.1. Gőzfázisú fémleválasztás ..... - 31 -

1.4.2. Folyadék fázisból történő fémleválasztás ..... - 33 -

1.4.3. Szilárd fázisú fémbevonás ..... - 46 -

1.5. ALUMÍNIUM MÁTRIXÚ KOMPOZITOK KÖNYÖKSAJTOLÁSA ..... - 49 -

2. VIZSGÁLÓ TECHNIKÁK ..... - 52 -

2.1. GÁZ-ADSZORPCIÓS FELÜLETMÉRÉS ..... - 52 -

2.2. TERMO-GRAVIMETRIA ..... - 55 -

2.3. PÁSZTÁZÓ ELEKTRON-MIKROSZKÓPIA ..... - 57 -

2.4. RÖNTGEN-DIFFRAKCIÓ ..... - 57 -

2.5. RÖNTGEN-FOTOELEKTRON-SPEKTROSZKÓPIA ..... - 59 -

3. AL/SIC(NI)$_P$ KOMPOZIT ÖSSZETEVŐINEK JELLEMZÉSE ..... - 61 -

3.1. SIC JELLEMZÉSE ..... - 61 -

3.1.1. SEM vizsgálat ..... - 61 -

3.1.2. Röntgen-diffrakciós vizsgálat ..... - 63 -

3.1.3. Gáz-adszorpciós fajlagos felületmérés ..... - 64 -

3.2. ECKA ALUMIX 123 POR TULAJDONSÁGAI ..... - 65 -

3.2.1. Sztereo-mikroszkópos vizsgálat ..... - 66 -

3.2.2. Röntgen-diffrakciós vizsgálat ..... - 66 -

4. ERŐSÍTŐ FÁZIS FELÜLETI TULAJDONSÁGAINAK MÓDOSÍTÁSA ..... - 69 -

4.1. SIC SZEMCSÉK KÉMIAI NIKKELEZÉSE ..... - 69 -

4.1.1. Szemcsék felülettisztítása ..... - 70 -

4.1.2. Savas előkezelés ..... - 71 -

4.1.3. Felületi oxidáció ..... - 74 -

4.1.4. Kétlépcsős (ón-klorid – palládium-klorid) aktiválás ..... - 83 -

4.1.5. SiC kémiai nikkelezése ..... - 86 -

4.1.6. Kémiai nikkelezés összefoglalás ..... - 92 -

5. AL/SIC(NI)$_P$ KOMPOZIT ELŐÁLLÍTÁSA ÉS FÁZISAINAK JELLEMZÉSE ..... - 95 -

5.1. PORKOHÁSZATI AL/SIC(NI)$_p$ PRÓBADARABOK ELŐÁLLÍTÁSA ..... - 95 -
5.2. AL/SIC(NI)P KOMPOZITOK SZÖVETSZERKEZETÉNEK JELLEMZÉSE ..... - 96 -
5.3. AL/SIC(NI)P KOMPOZIT FÁZISAINAK JELLEMZÉSE ..... - 98 -
5.3.1. Alumínium-nikkel fázisok elhelyezkedése az alapmátrixban ..... - 98 -
5.3.2. Határfelületi réteg fázisainak azonosítása ..... - 101 -
5.3.3. Alumínium-nikkel fázisok röntgen-diffrakciós vizsgálata ..... - 106 -
5.4. ALUMÍNIUM-NIKKEL FÁZISOK HATÁSA A KOMPOZITOK MECHANIKAI TULAJDONSÁGAIRA ..... - 109 -
5.4.1. Alumínium-nikkel fázisok mechanikai tulajdonságai ..... - 110 -
ÖSSZEFOGLALÁS ..... - 112 -
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK ..... - 115 -
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS ..... - 118 -
FOGALMAK ..... - 119 -
IRODALOMJEGYZÉK ..... - 123 -
6. MELLÉKLETEK ..... - 131 -

RÖVIDÍTÉSEK, JELÖLÉSEK

Rövidítés	Teljes megnevezés	Magyar megfelelő
CVD	Chemical Vapour Deposition	Kémiai gőzfázisú fémleválasztás
DRA	Discontinuously Reinforced Aluminum matrix composite	Nem folytonos erősítésű alumínium mátrixú kompozit
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform spectroscopy	Szórt visszaverési tényezőjű infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópia
DRMMC	Discontinuously Reinforced Metal Matrix Composite	Nem folytonos erősítésű fémmátrixú kompozit
FE-ECAP	Hot Forward Extrusion	Közvetlen fröccssajtolás
GP-zone	Guiner-Preston zone	Guiner-Preston zóna (kiválásos keményítés)
LED	Light Emitting Diode	Fényemittáló dióda
MAS NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance	Precíziós szögforgatású (54,3°) Mágneses magrezonancia
MMC	Metal Matrix composite	Fémmátrixú kompozit
MOSFET	Metal-oxide semiconductor Field Effect Transistor	Fém-oxid félvezető Térvezérlésű tranzisztor
ODS	Oxide Dispersion Stregthened	Oxid diszperzoidokkal erősített
PVD	Physical Vapour Deposition	Fizikai gőzfázisú fémleválasztás
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Határolt területű Elektron-diffrakció

Jelölés	Mértékegység	Megnevezés
$(\chi_i)_{mea}$	-	kísérleti adat
$(\chi_i)_{cal}$	-	modellből számított érték
υ_m	-	együttható
$K_O^{0,\beta}$	-	hőmérséklettől független konstans
$D_O^{0,\beta}$ jellemző)	-	hőmérséklettől független konstans (SiC anyagára
ξ		oxidált hányad
$P_{O_2}^{eq}$	Pa	oxid egyensúlyi parciális nyomása
A,	-	oxidréteg tulajdonságait jellemző paraméter;
b		Deal – Grove-modell kinetikájának bizonytalanságát kifejező paraméter
B_0	$nm^2/min.$	négyzetes/parabólikus együttható
$(B/A)_0$	$nm/min.$	lineáris együttható
E_A; E_a	J/mol; kJ/mol	aktiválási energia
k	J/K; eV/K	Boltzman-állandó
K	$g^2/\ cm^4\ min$	parbolikus sebességkonstans
Me^{2+}, Me^0	-	fémion, elemi fém jele
N	db	kísérleti pontok száma
R^+	-	redukálószer jele
r_1	μm	kezdeti sugár (SiC)
T	K (Kelvin)	hőmérséklet
t	sec.,μm	idő vagy rétegvastagság
V_{SiO2}	m^3/m^3	képződött oxid térfogathányada
W	mg	SiC por kezdeti tömege hőkezelés előtt
W	g/cm^2	területegységre jutó tömegnövekedés

X_0	μm	*oxid réteg rétegvastagsága*
Δ	-	*átlagos relatív hiba*
ΔE	J/mol	*aktiválási energia*
$\Delta\omega$	mg	*tömegváltozás (hőkezelés során bekövetkező)*
η	$K/sec.$	*oxidációs sebesség (*$\eta = dT/dt$)
Θ_T *konstans*	-	*oxigén parciális nyomástól, és rétegvastagságtól függő*
$\varrho_{SiC}, \varrho_{SiO2}$	g/cm^3	*sűrűség (SiC, SiO_2)*
τ	$sec.$	*a kezdeti oxidréteg kialakulásához szükséges idő*
R	$J/molK$	*egyetemes gázállandó*
ΔW	mg	*tömegváltozás*
L_0	μm	*szilíciumkarbid teljes vastagsága*

BEVEZETÉS

A fémkompozitok tervezhető és különleges tulajdonságaik eredményeképpen a XXI. század fontos anyagai. Ugyanis a hagyományos mérnöki anyagokból (fémek, kerámiák, polimerek) felépülő összetett anyagrendszerekkel olyan különleges tulajdonság-kombinációk hozhatók létre, melyek az egyes anyagtípusok külön-külön való felhasználásával nem lehetségesek. Emellett előállításuk a hagyományos gyártástechnológiákkal – kisebb módosításokkal – megvalósítható, és az utólagos megmunkálások is elhagyhatók, vagy jelentősen csökkenhetők ('Near-Net Shape Manufacturing').

A különböző gyártási technológiák (öntészet, porkohászat) fejlesztése terén azonban akadnak még megoldandó problémák. Ilyen a mátrix és az erősítő/második fázis közti határfelület javítása, amely kulcsfontosságú az összetett anyag felhasználhatósága szempontjából. Hiszen a két teljesen különböző kémiai felépítésű, és ebből kifolyólag eltérő tulajdonságokkal rendelkező anyagnak tökéletesen együtt kell működnie ahhoz, hogy a rendeltelésüknek megfeleljenek, és az igénybevételeket károsodás nélkül elviseljék.

Számos kutató foglalkozik azzal: miként lehetne a kompozit anyagok határfelületi adhézióját növelni. A határfelületi adhéziós energia növelésére több módszert is kidolgoztak. Az öntészeti eljárások esetén az alapmátrix anyagát úgy kell megválasztani, hogy az tökéletesen nedvesítse a kerámia szemcséket. Azonban, ha a gyártástechnológia során nem olvadék fázisú mátrixot használunk, hanem por formájú ötvözetekből indulunk ki, akkor teljesen más megoldást kell keresni. Egyes kutatók a kerámia szemcsék felületmódosítási lehetőségeit, mások a teljes kompozit 'in situ' megvalósítását vizsgálják. A kerámia részecskék felületmódosításaira sokféle eljárást alkalmaznak. Ezeknek a technikáknak két nagy csoportja ismert, az egyik a felületi oxidáció, a másik a fémréteg-leválasztás. A felületi oxidáció során a kerámia szemcsék felületén, különösen a szilíciumkarbid esetén egy oxid kérget hoznak létre, mellyel a részecskék felületét kívánják módosítani a kezdeti keramikus jellegről ionossá, s így a határfelületi adhéziót akarják növelni[1]. A fémrétegek leválasztásának célja a kerámia szemcsék felületén fémes felület kialakítása és így a mátrixhoz való jobb kötődést biztosítása. A fémleválasztás módszerei sokfélék, egyaránt lehetséges gőz fázisból, folyadék fázisból és szilárd fázisból történő fémbevonat-kialakítás. De ezeknél minden esetben az előkezelő réteg a kulcskérdés, hiszen a kerámia szemcsék kémiai inertségét, meg kell szüntetni ahhoz, hogy a felületüket fémmel be lehessen vonni.

[1] A fém-ionos határfelület adhéziós energiája nagyobb, mint a fém-kovalensé.

Tehát a határfelület javítása jó néhány kérdést felvet, amely tisztázásra vár. Mindezek mellett az is lényeges, hogy az így felületmódosított kerámia szemcséket kompozit anyagokban alkalmazva, milyen fázisok képződnek a fémréteg és az alapmátrix között, ezek hogyan hatnak a kész anyag mechanikai tulajdonságaira, valamint miként befolyásolják az összetett anyagok használhatóságát.

Kutatómunkám során a tervezhető tulajdonságokkal rendelkező fémkompozitokkal foglalkoztam, azzal a céllal, hogy a porkohászati úton (porkeverék előállítása, hidegsajtolás, szinterelés) előállított termékek gyenge határfelületi adhézióját javítsam. A probléma megoldása érdekében a következő feladatokat és célkitűzéseket fogalmaztam meg:

1) A hidegsajtolás során először az alumínium-ötvözet por szemcséit és a szilíciumkarbid szemcséket szilárd állapotban préseljük, majd szintereljük. Mivel a szilíciumkarbid kovalens kötése révén nem képez szilárd állapotban megfelelő kötést a fémes rácsú alumínium-ötvözettel, a hidegsajtolt-szinterelt termék használata során a kerámia szemcsék tönkremenetele következne be. Ennek megakadályozása céljából a kerámia szemcsék felületmódosítása szükséges. A felmerülő tudományos kérdések a következők:
    a) Milyen felület-bevonási technikával lehet kellő mértékű réteget kialakítani a kerámia szemcsék felületén?
    b) Milyen fém leválasztása segítheti a határfelületi adhéziót és ez a fémréteg, hogyan befolyásolja az alapmátrix tulajdonságait?
    c) Mennyiben nehezíti meg a szilíciumkarbid szemcsék erős szerkezeti (kovalens) kötése (kémiai inertsége) a felületmódosítást és milyen módszerrel lehet ezen javítani?
    d) Melyik az a felület-bevonási technológia, mely az ipar számára hasznos és egyszerűen kivitelezhető?
2) A felületkezelt kerámia szemcsék fémmátrixú kompozitokban erősítő fázisként alkalmazhatók. Azonban szinterelés hatására az alapmátrix és az erősítő fázis reakcióba léphet egymással és ez a folyamat intermetallikus fázisok képződését eredményezheti.
    a) Milyen típusú és milyen kémiai összetételű intermetallikus fázisok jönnek létre a határfelületen?
    b) Melyik gyártástechnológiai rész folyamat befolyásolja az intermetallikus fázisok keletkezését és elhelyezkedését?
    c) Milyen mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek ezek a fázisok és hogyan hatnak a kompozit mechanikai tulajdonságaira?

1. AL/SIC$_P$ KOMPOZITOK TULAJDONSÁGAINAK MÓDOSÍTÁSI LEHETŐSÉGEI

Célkitűzésemben szerepelt, hogy szilíciumkarbid szemcsékkel erősített alumínium-ötvözetmátrixú kompozit anyagot kívánok előállítani porkohászati technológiával. Így szükséges a kompozitok jelentőségéről és alkalmazási területeiről említést tennem. Emellett az egyes alkotók (szilíciumkarbid, AlCuSiMg ötvözet) tulajdonságainak ismerete is fontos. A tulajdonságokat meghatározó szerkezeti felépítés választ adhat a kerámia szemcsék felületbevonására is. Így megállapítható, hogy a fémleválasztás előtt különböző aktiválási módszerek felderítése indokolt vagy sem, illetve magának a rétegképződésnek a mechanizmusa hogyan és miként játszódik le. Az erősítő szemcsék mellett az alapmátrix tulajdonságait javító módszerek (ötvözés, nemesítés, intenzív képlékeny alakítás) ismertetése is szükséges, hogy a kompozit tervezhető mechanikai tulajdonságait könnyen lehessen értelmezni. Ezekre a témakörökre kívánok az irodalmi részben részletesen kitérni, és megfogalmazni a kísérletek szempontjából fontos megállapításokat.

1.1. Kerámia részecskékkel erősített alumínium illetve alumínium-ötvözet mátrixú kompozitok előállítása és felhasználási köre

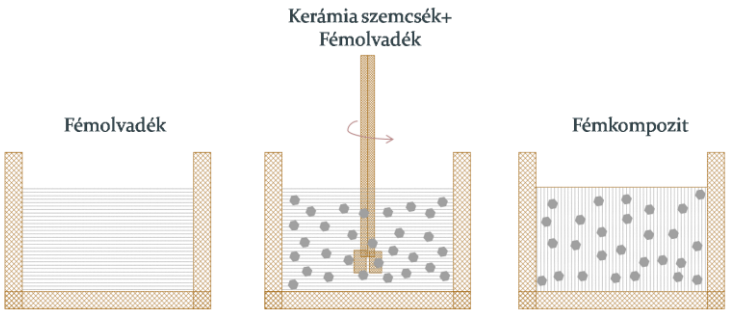
A technika és a tudomány fejlődésének köszönhető, hogy a hagyományos anyagtípusok egyre kevesebbnek bizonyulnak az egyes felhasználások során és így egyre nagyobb igény mutatkozik új anyagok fejlesztésére. Ezek az új anyagok a kompozitok (összetett anyagok), melyek közül a fém mátrixú kompozitok (MMC) fejlesztése kap nagyobb hangsúlyt. Talán azért, mert a fémek, azok az anyagok, melyek tulajdonságainak módosítása ötvözés és hőkezelés során a legnagyobb mértékben változtatható, valamint a fémelőállítás, öntészet szinte minden módszere alkalmas kompozit anyagok gyártására is. Az öntészetben pedig a könnyűfémeké a főszerep, hiszen a fejlesztések főiránya a tömegcsökkentés felé tendál. A fémkompozitokon belül is a könnyűfém, pontosabban az alumínium mátrixú kompozitok kerülnek az ipari felhasználások középpontjába.

Ez az alumínium kis sűrűségének, viszonylag alacsony olvadáspontjának és jó alakíthatóságának, valamint korrózióállóságának, emellett viszonylag alacsony gyártási költségeinek köszönhető. Kezdetben a folytonos szálerősítésű Al-kompozitokra fókuszáltak, melyeket kerámia szálakkal, helyenként karbon szállal erősítettek (***Davis & Associates, 1996***). Ezek legnagyobb hátránya a kompozitok anizotróp mechanikai tulajdonságai voltak. Éppen ezért terelődik manapság a nem folytonos vagy részecske/wishker erősítésű Al-kompozitokra a figyelem, melyek egyrészt könnyebben, gazdaságosabban állíthatók elő, mint folytonos szálerősítésű társaik, másrészt kicsi gyártási költséggel és izotróp tulajdonságokkal rendelkeznek.

1.1.1. Részecske erősítésű fémkompozitok előállítási módjai

A nem folytonos erősítésű alumínium fémkompozitokat öntészeti és porkohászati módszerekkel egyaránt elő lehet állítani. Az öntészeti módszerek közé tartozik a keveréses öntés (stir casting), nyomásos öntés vagy présöntés (squeeze casting), kompóöntés (rheocasting, compocasting), folyékony féminfiltráció (liquid metal infiltration) és felszórási technikák (spray deposition). A porkohászati módszer csoportját az izosztatikus sajtolás, fröccsöntés és porhengerlés alkotja (6-*1. melléklet*). ***(Donaldson & Miracle, 2001)***, ***(Davis & Associates, 1996)***.

Az ipari eljárások során leggyakrabban az öntészeti eljárásokkal és azon belül is a *keveréses öntéssel (stir casting)* találkozhatunk *(1-1. ábra)*. Ennek oka, hogy a kompozitok öntészeti eljárásai (a homokformába történő öntés, gravitációs öntés, nyomásos öntés valamint a lost-foam öntés) csaknem megegyeznek a hagyományos alumínium ötvözetekével. Azonban az ipari tapasztalatok azt mutatják, hogy némi változtatásra szükség van, annak érdekében, hogy megfelelő minőségű öntészeti kompozit anyagot lehessen gyártani. Ilyen változtatás lehet a védőgáz alatt történő olvasztás, vagy a keveréses injektálás, mint gáztalanítási technika, mellyel egyszerre valósítható meg a sikeres olvadéksalakosítás és gáztalanítás. Az olvadék hőmérsékletének ellenőrzése is hangsúlyosabb kompozit anyag gyártásakor, hiszen a nem kívánt karbidképződést $(4Al + 3SiC \rightarrow Al_4C_3 + 3Si)$ meg kell gátolni, melynek lehetséges módszere a túlfűtés elkerülése (***Campo, Urena, & Rams, 2005***). Al_4C_3 vegyület kedvezőtlen tulajdonságai (rideg fázis, mely csökkenti a kompozit törési szívósságát és a hőállóságát; valamint vízzel reagálva a kompozit korrózióval szembeni érzékenységét növeli meg ***(Yaghmaee & Kaptay, 2005)***) révén a kompozitok mechanikai tulajdonságait jelentős mértékben leronthatja. A káros reakció mellett az olvadékban létrejövő turbulenciát is minimalizálni kell, hogy a gázzárványok képződése ne indulhasson meg. A gázzárványok a kompozit anyagok mátrixát és az erősítő/második fázissal alkotott határfelület erősségét egyaránt gyengíthetik, s így rossz hatással vannak az összetett anyag tulajdonságaira is. A gázzárványok mellett az oxid zárványok is nagy gondot jelentenek a gyártók számára, melynek mennyiségét védőgáz alkalmazásával tudják csökkenteni. A nedvességet pedig az olvasztani kívánt fém bugák 200°C feletti előmelegítésével valamint az olvasztáshoz használt összes tartozék (kaparó, üst, termoelemek) gondos szárításával tudják elkerülni. Az öntési hőmérséklet az alumínium ötvözetekéhez hasonló.



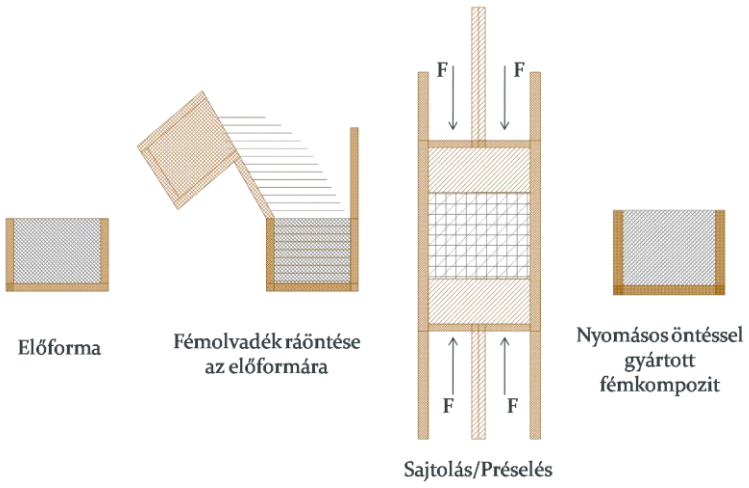
1-1. ábra Keveréses öntés elvi vázlata

Az erősítő fázis homogén eloszlását állandó keveréssel biztosítják. A keverésnek jelentős szerepe van az öntészeti kompozit gyártástechnológiájában, ugyanis a mátrix és az erősítő fázis közti sűrűségkülönbség hatására kialakuló inhomogenitást oldja fel. A keverés

intenzitása és folytonossága is lényeges. A lassú keverés kedvezőbb, mert a felületi örvényképződés valószínűségét és a szennyeződések mennyiségét is csökkenti. A folytonos rotációs keverés hatékonyságát laboratóriumi kísérletek is igazolták, melyekkel a mechanikai tulajdonságok jelentős mértékben javíthatók a szakaszos keveréshez képest.

A *rheocasting (kompóöntés)* hasonlít az előbbi olvadékkeveréses eljáráshoz, de a részecskék olvadékba történő belekeverése helyett, itt egy félig szilárd félig olvadék zagyba adagolják az erősítő szemcséket. A technológia lényege, hogy a szilíciumkarbid (SiC), alumínium-oxid (Al_2O_3), titán-karbid (TiC), szilícium-nitrid (Si_3N_4), grafit, csillámkő, üveg, salak, magnézium-oxid (MgO) és bór-karbid (B_4C) részecskéit és nem-folytonos szálait keverik bele a tixotróp tulajdonsággal rendelkező alumínium-ötvözet zagyba. A nem-folytonos kerámia fázis zagyhoz történő adagolását mechanikailag oldják meg.

A reoöntés módosított formáját, amellyel közel kész alakú kompozitot (near net shape composites) lehet gyártani, kompóöntésnek nevezik. A zagyot gravitációs öntéssel, kokillaöntéssel, centrifugál öntéssel, és nyomásos öntéssel öntik. A kompóöntés lehetővé teszi az erősítő szemcsék egyenletes eloszlását a mátrixban és jó nedvesítést biztosít az erősítő szemcsék és a fémmátrix között. A zagy viszkozitásának csökkentésével, valamint a keverési idő növelésével jobb határfelületi kötés érhető el. A kompóöntés a diszperz részecske erősítésű fémkompozitok leggazdaságosabb előállítási módszereinek egyike. Kisebb hőmérsékleten hajtható végre, mint az öntészeti gyakorlatban megszokott öntés, így az erősített felület kisebb termokémiai degradációt szenved.

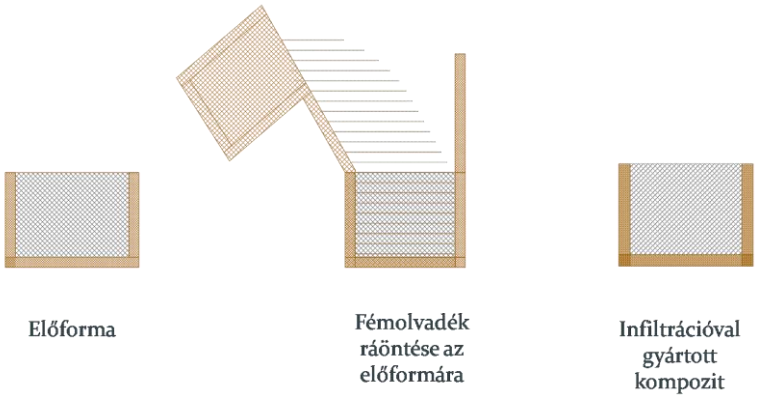


***1-2. ábra* Nyomásos öntés elvi ábrája**

Ugyancsak öntészeti eljárás a *nyomásos öntés (1-2. ábra)*, mely során a fémolvadékot nyomás alatt kristályosítják egy zárt jól pozícionált szerszámban hidraulikus préslemezek között. Az alkalmazott nyomás és a fémolvadék közvetlen kapcsolata a szerszám felületekkel nagyon gyors hő-átvitelt tesz lehetővé, ami kovácsolt termékeknek megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkező pórusmentes, finom szemcseszerkezetű öntvényt eredményez. A gyártási technológia során egy pórusos kerámia előformát helyeznek az előmelegített szerszámba, melyre fémolvadékot öntenek és kellő nyomás mellett a folyékony fémmel átitatják az előformát, így létrehozva a fémkompozitot.

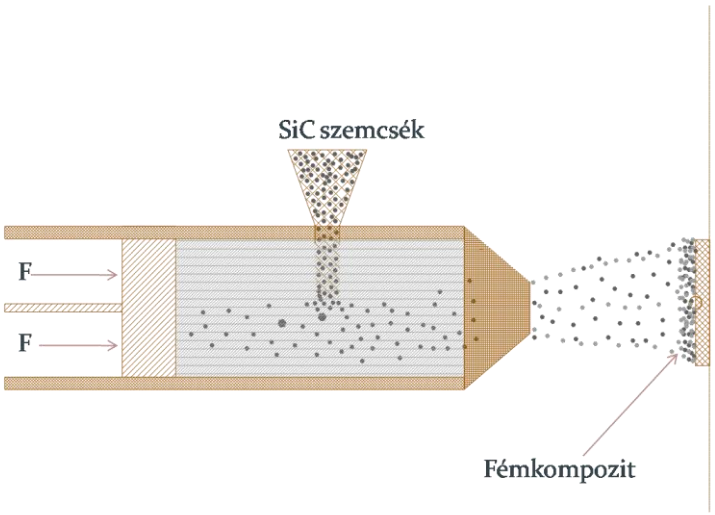
Ezzel rokon a *fém infiltrációs technika (1-3. ábra)*, mely a fémolvadék erősítő fázis előformájába történő spontán (nyomás és vákuum alkalmazása nélkül) beszivárgásán alapszik. Az erősítés mértékét az infiltrálandó anyag kezdeti sűrűsége határozza meg. A jó minőségű kompozit előállításához olyan hosszú összefüggő pórusrendszert és helyes infiltrációs

körülményeket kell biztosítani, hogy a fémolvadék akadály nélkül az előformába tudjon szivárogni. A gyártástechnológia legfontosabb lépése a kompozit keverék elkészítése, mely egyaránt jelenti az alumínium ötvözetet, a nitrogén atmoszférát, és a magnézium adalékot (nedvesítést segíti elő) is. Az infiltrációs hőmérsékletre *(750°C)* való felfűtés során a magnézium reakcióba lép a nitrogénnel és Mg_3N_2 formában magnézium-nitrid képződik, mely kellő mértékben nedvesíti a pórusjáratok felületét, ezzel biztosítja az alumínium olvadék spontán beszivárgását a kerámia előformába. A magnézium végül a mátrix ötvözetében oldódik.



***1-3. ábra* Infiltrációs eljárás elvi vázlata**

A fém infiltrációs technikák egyik fajtája a *Primex eljárás* ***(Daniel, Murthy, & Murty, 1997)***, melyet széles körben alkalmaznak az angol iparban. A szemcsés erősítés aránya öntött kompozitok esetén 75 térfogat%-ot is elérheti, megfelelő részecskealak és méret mellett. A legszélesebb körben alkalmazott öntészeti kompozitokat fémolvadék infiltrációval gyártják Al-10Si-1Mg ötvözetből 30 térfogat% SiC erősítéssel. Az ötvözet 1% Mg tartalma a Mg_3N_2 redukciójával az infiltráció során jön létre ***(Davis & Associates, 1996)***.



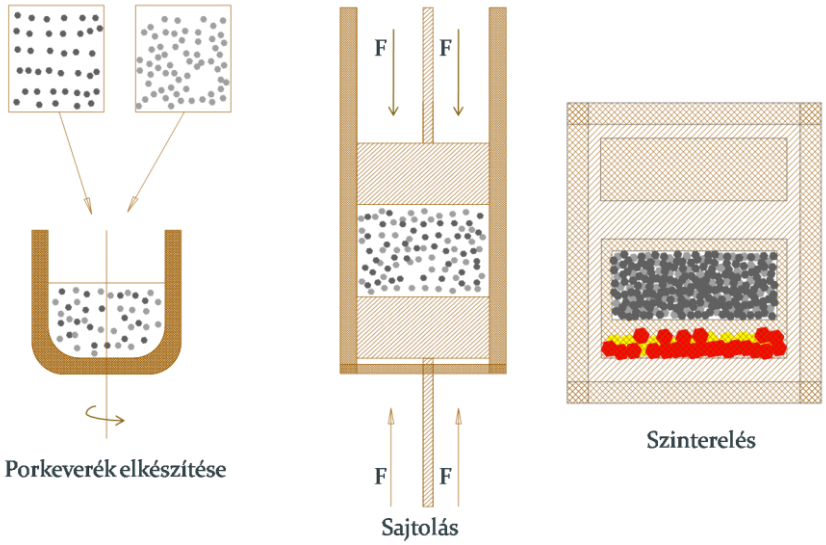
***1-4. ábra* Osprey-eljárás (felszórásos technika)**

A félig folyékony, félig szilárd *felszórásos technika (1-4. ábra)* az olvadék porlasztását, és a félig szilárd cseppek hordozóra történő jutatását jelenti. A felszórandó ötvözetet indukciós kemencében megolvasztják, a tégelyt nyomás alatt tartják, és a fémet beinjektálják a szórófej fúvóterébe. A porlasztott fémsugár cseppecskéi és a szórófejbe betáplált kerámia részecskék egy a sugár vonalában elhelyezett hordozó felületével ütköznek, és szilárd kompozit réteget építenek fel a szubsztráton. Azonban nem a teljes porlasztott mennyiség képez szilárd réteget, hanem annak csak egy része. A fel nem rakódott porszemcséket egy ciklon segítségével leválasztják és összegyűjtik. Az elérhető fémkihozatali hatásfok 60-90%, ami a gyártási forma függvénye. A késztermék alakja függ a kollektor

mozgásától és alakjától, valamint a porlasztási körülményektől. A részecskék egyenletes eloszlását a beállítási paraméterek (pl. szórási sebesség) biztosítják az alumínium mátrixban. Ezzel a módszerrel könnyűfém kompozitokat, vagyis Al-Si, 2xxx, 6xxx, 7xxx, 8xxx (Al-Li) sorozatú ötvözet mátrixú fémkompozitokat gyártanak.

Ilyen felszórásos technika az Osprey-eljárás, mellyel gyártott MMC anyagok erős határfelületi kötéssel, kicsi vagy nem létező határfelületi átmeneti réteggel és nagyon csekély oxid koncentrációval rendelkeznek. Az így előállított termékek porozitása kb. 5%, de ez az utólagos műveletek során ez is megszüntethető. A felszórásos technikával gyártott anyag sűrűsége nagyobb, mint az elméleti sűrűség 98%-a, valamint a finom ekviaxiális szemcsék egyenletes eloszlása nem mutat részecske-csoportosulást illetve makroszkópos szegregációt/szétválást.

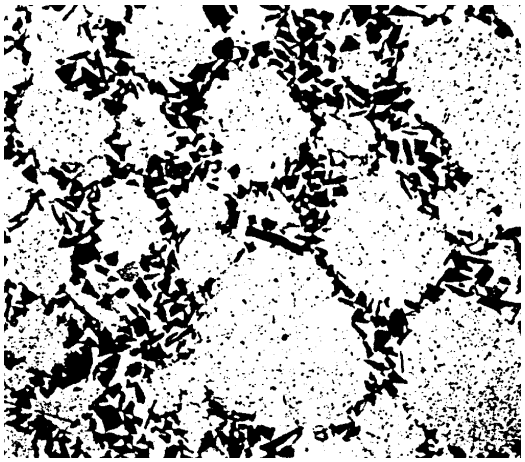
A kompozitok gyártástechnológiájának másik nagy csoportja a *porkohászati technikák (1-5. ábra)*. A gyártási folyamat magába foglalja az alapmátrix (alumínium-ötvözet por) és az erősítő fázis szemcséinek összekeverését, a homogén porkeverék sajtolását (hideg sajtolás, meleg sajtolás, izosztatikus sajtolás (80%-os elméleti sűrűség)), az elő gyártmány gáztalanítását, vagyis illékony szennyezők, vízgőz és gázok eltávolítását (kenőanyagok, keverési adalékok), és végül a ***green termék*** szinterelését.



1-5. ábra Porkohászati eljárás lépései

A porkohászati technológia alkalmazása általában jobb tulajdonságokat eredményez, mint az öntött vagy fém infiltrációs (nyomásos öntés) technikák. Mert nincs olvasztás, öntés a gyártás során, csak porfolyamatok vannak, melyek gazdaságosabbak, mint más gyártási technikák, valamint számos előnnyel is bírnak. Az egyik ilyen kedvező sajátossága a kis gyártási hőmérséklet (szemben az öntészeti eljárásokkal), mely csökkenti a mátrix és az erősítő fázis közti nemkívánatos határfelületi reakciókat, így javítja a mechanikai tulajdonságokat. Emellett a részecske vagy egykristály erősítésű kompozitok P/M keverési technológiájának alkalmazása egyszerűbb, mint az öntészeti eljárásoké. Azonban vannak hátrányai is. Ilyen az időigényes keverés, mely drága, és veszélyes folyamat (nagy fajlagos felület miatt) vagy az erősítő szemcsék egyenletes eloszlásának megvalósítása a terméken belül. Porkohászati eljárásoknál, célszerű nagy tisztaságú porokat használni, mert ellenkező esetben zárványok képződhetnek, melyek káros hatással lesznek a kompozitok törési szívósságára és csökkenthetik a kifáradási élettartamát is.

Az egyes gyártástechnológiai lépések tehát különleges gondosságot igényelnek, annak érdekében, hogy a kompozit a lehető legjobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkezzen és megfeleljen a felhasználási kívánalmaknak. Így elsősorban a mátrix por és az erősítő szemcsék méretének megválasztása lényeges, ugyanis homogén eloszlást csak közel azonos szemcseméret esetén lehet garantálni. Nagyságrendbeli szemcseméret eltérés esetén *(1-6. ábra)*, ha pl. a mátrix szemcséi a nagyobbak, akkor a sajtolást követően az erősítő/második fázis szemcséi a szemcsehatárokon csoportosulni fognak és inhomogén szövetszerkezetet eredményeznek, melyek a kompozit tulajdonságait jelentős mértékben módosíthatják. Emellett a keverés is nagyon fontos részfolyamat, mely során a két kiindulási port (mátrix por és kerámia szemcsék) és az esetlegesen alkalmazott kenőanyag port (mátrix por és kerámia szemcsék) egyesítik és a lehető leghomogénebb eloszlású porkeveréket hozzák létre. Ebben a lépésben külön gondot kell fordítani a szemcsék közti súrlódás káros hatásaira, elektrosztatikus vonzásra és sűrűség különbségekre, valamint a szemcsék, főleg a második fázis részecskéinek agglomerációjára, melyek mind a kompozit homogén szövetszerkezetét veszélyeztetik.



1-6. ábra Erősítő fázis részecskéinek csoportosulása a mátrix szemcsék körül

(Gácsi, 2008-2009)

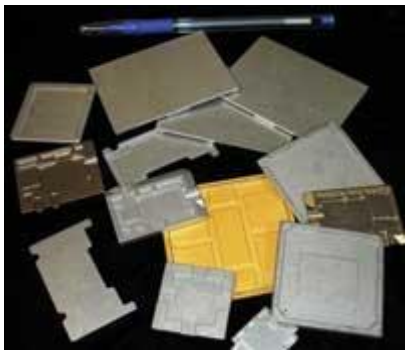
A kiinduló anyagok gondos előkészítését követően a porkeverék sajtolásánál is az optimális paraméterek megválasztása fontos tényezője annak, hogy tömör és pórusmentes kompozit anyagot lehessen gyártani. A sajtolás és a sajtolást követően a félkész termék szerszámból való könnyű kiemelése érdekében használt kenőanyagot még szinterelés előtt el kell távolítani. Egyrészt mert a termék pórusosságát növelheti, illetve a manapság használt polimer bázisú anyagok esetén szintereléskor a hő okozta térfogati tágulásukkal a termék szétrobbanásához vezethetnek. A kenőanyagok (sztearinsav, sztearin, fémes sztearátok (különösen a cink-sztearát), paraffin tartalmú szerves vegyületek) mellett, a részecskék felületén adszorbeált vízgőzt és gázokat is el kell távolítani, melyet gőzöléssel, termo-deszorpcióval, diffúzióval és kémiai szétválással, vagy egyszerűen kis hőmérsékletű hevítéssel (150°C alatt), vákuum alatt is elvégezhetők.

A sajtolás után a félkész termék szinterelése következik. Ebben a gyártástechnológiai lépésben az optimális hőmérséklet és idő együttes megválasztása a termék végső mechanikai tulajdonságait döntően befolyásolja. Éppen ezért a kiindulási porok hő hatására bekövetkező változásait kellő alapossággal kell ismerni, hogy a szinterelési paramétereket ténylegesen optimalizálni lehessen. Az első és legfontosabb a mátrix anyagának átalakulási és olvadási hőmérsékletének megállapítása, mely a szinterelési hőmérséklet meghatározásának alapkövét jelenti. A szilárd halmazállapotú szinterelésnél, tiszta fém esetén olvadáspont alatt, ötvözet esetén pedig, ha van, akkor eutektikus hőmérséklet alatt kell maradni, hogy a mátrix mind makro, mind mikro szinten szilárd halmazállapotú maradjon. Az idő meghatározása is lényeges, hiszen a mechanikailag egymásba sajtolt szemcsék érintkezési felületén diffúziós folyamatok indulnak meg, melyek hőmérséklet és időfüggők. Mivel a hőmérsékletet a mátrix

anyagi jellemzői behatárolják, így az idő növelésével lehet a diffúziós folyamatok minél jobb lefutását biztosítani. Éppen ezért szintereléskor átlagosan 4-6h-t vagy ettől még nagyobb időtartamot szabnak meg a termék hőkezelésére ***(Donaldson & Miracle, 2001)***. A szintereléssel tulajdonképpen lezárul a porkohászati gyártástechnológia alapszakasza, ezt követően már csak utómegmunkálásokra vagy hőkezelésekre kerülhet sor. Bár ezek mennyisége és mértéke szinte elhanyagolható, ugyanis a porkohászati technológia egyik ismérve a készalakra hozás (near net shape, net shape) már a gyártási folyamat során. Abban az esetben, ha még is szükséges, elsősorban esztergálást, és a termék alakjának méretre szabását jelenti, vagy esetleg csak utólagosan elkészíthető furatok kialakítását szolgálja. De jelentheti a kompozit tömbi anyagok további feldolgozását, alakítását vagyis extrudálását, kovácsolását és hengerlését (***Euh & Kang, 2005***).

1.1.2. Részecske erősítésű fémkompozitok felhasználási területei

A fent bemutatott gyártástechnológiai módszereknek és a tervezhető tulajdonságaiknak köszönhetően a kompozit anyagok az elmúlt évtizedekben szinte az ipar minden területét meghódították. A részecske erősítésű fémkompozitok legismertebb képviselői az 5-25 térfogat% SiC illetve Al_2O_3 részecskékkel erősített alumínium/alumínium-ötvözet mátrixú összetett anyagok, melyeket elsődlegesen az űrhajózás számára fejlesztettek ki (*1-8. ábra*). (***Pennwell Corporation, 2009***).



1-8. ábra Elektronikai burkolatok

(Pennwell Corporation, 2009)



a)



b)

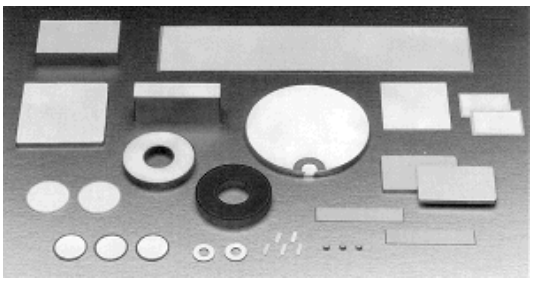
1-7. ábra Szerkezeti elemek

a) SiCp/Al öntött kompozit
b) Grp/Al öntött kompozit
(S.P. Rawal, 2001)

A fémolvadék infiltrációval gyártott kompozitokat burkolatok, hordozók, és csapágy szerkezetek (*1-7. ábra*) elektronikai alkalmazásához használják. Az elektronikai iparban olyan fémeket, mint pl. a vas-nikkel ötvözetek, melyeket manapság burkoló anyagként és hűtő bordaként használnak, helyettesíteni kívánják Al/SiC kompozitokkal. A kompozit anyagok kisebb sűrűséggel, jobb hő-vezetőképességgel, ***(Tóth, 2001)*** és kis hőtágulási együtthatóval gyárthatók. Az öntött nem folytonos erősítésű Al/SiC fémkompozitokat az autóipar, sportszeripar (kerékpár alkatrészek és golfütők ***(Manish Mehta, 1997)*** és az orvostudomány (újraélesztő berendezések, keményfém frézerek ***(CEKA PRECI-LINE, 2010)***, illetve a fogkoronák) is felfedezte magának. Így, pl. fék rotorokat

Al-9,0Si-0,55Mg/SiC/20p ötvényekből gyártják, mely során az alumínium kis sűrűségét, a kerámia merevségét és kopásállóságát kombinálják.

Al/Al_2O_3 fémkompozitokat rövidszálas, részecske, valamint vágott szálas erősítéssel gyártják, készülnek belőlük motorblokkok mozgó alkatrészei, mint pl. dugattyúk, kapcsoló bordák, dugattyúcsapszegek, és hengerfejek különböző részei, valamint vezérművek. Azonban nem csak e két kerámia típust használják második fázisként, egyre inkább a kutatások középpontjába kerülnek olyan kristályosodási technológiák fejlesztése, melyekkel az öntött Al/grafit részecske erősítésű kompozitok is előállíthatók, melyek a későbbiekben súrlódáscsökkentő anyagként alkalmazhatók.



1-9. ábra Piezoelektromos kompozit alkatrészek

(*HC Electron, 2004*)

A diszpergált kerámia részecskékkel erősített kompozitok egy speciális alkalmazási területe a piezoelektromos alkatrészek (*1-9. ábra*) gyártása (***HC Electron, 2004***), ahol a kompozit jó rezgéscsillapító[2] tulajdonságát használják ki. Az ilyen kompozit anyagokat különböző gépjárművek, repülőgépek, űrhajók, épületek és szerszámok szerkezeti anyagaként használják.

Mindezek mellett a DRA kompozitokból (Discontinuously Reinforced Aluminium matrix composite) szerkezeti csomópont elemeket is gyártanak net shape casting technikával (*1-7. ábra*). A SiCp/Al és Gr_p/Al kompozitok elektronikai egységek, hírközlési műholdak, pl. Global Positioning System szatellitjének anyagai közt is megtalálhatók. Ezekkel az összetett anyagokkal jelentős mértékű súlycsökkentés és az alkalmazott gyártási technika révén jelentős mértékű költségcsökkentés valósítható meg. Alkalmazzák félvezető modulok gyártására is, melyekhez korábban Cu/W ötvözetet használták, de a kompozitok megjelenésével ezen a területen 80%-os súlycsökkentést is sikerült elérni.



1-10. ábra Háromágú szigony lövedék kilövés közben

(*MIT, 2006-2009*)

A szemcsés kompozitok alkalmazása a hadiparban is nagy jelentőséggel bír. Ezek közé tartozik a F-16 vadászrepülőgép hasi uszonya és üzemanyag beviteli fedele; és többek között a háromágú szigony lövedék (*1-10. ábra*) is, melynek berillium[3] köpenyét cserélték le SiCp/Al kompozitra. (***Kramer, Cahn, & Haasen, 1993***) Ezzel még nem ért véget a DRA kompozitok felhasználási területeinek sora, ugyanis a Chevrolet korvett típusú kisebb hadi hajó, vagy kísérő hajó és GM S/T tehergépkocsi kardántengelye is ebből készül. Sőt a Plymouth Prowler fék rotorok és GM EV-1 fékdobok, a Toyota diesel motor dugattyúk és a Pratt & Whitney 4000 széria motor ventilátor kivezető szárnyának is anyaga.

[2] Lényege abban rejlik, hogy a piezoelektromos kerámia részecskék feszített (függőleges) helyzetükben, az anyag rezeg, az indukálódott elektromos feszültséget a környező fémmátrixban Joule hővé alakítják, s ez által a vibrációs/rezgési energiát szétszórják. Ezzel megakadályozzák a szerkezet tönkremenetelét.

[3] A berillium toxikus hatása révén egészségre ártalmas.

1.2. Al/SiCp kompozitok összetevői

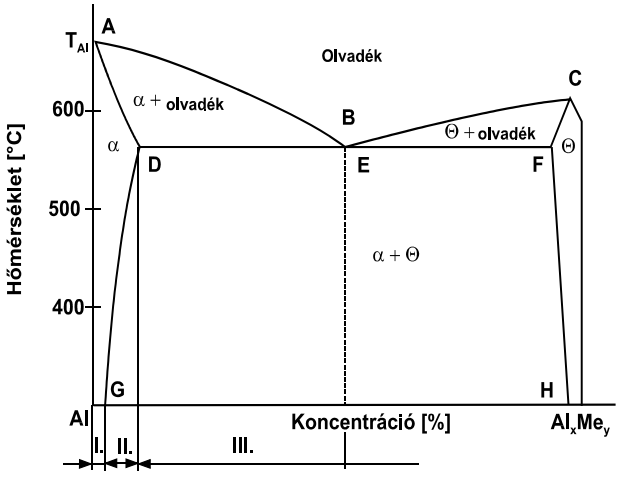
A kompozitok fejlesztésének egyik fontos eleme a kiinduló anyagok (alumínium-ötvözet és kerámia szemcsék) mechanikai tulajdonságainak ismerete, illetve azoknak a módszereknek a feltárása, melyekkel ezek a jellemzők a fejlesztési célnak megfelelően módosíthatók. Ilyen módszer lehet az alumínium esetén az ötvözés, valamint az alumínium-ötvözeteknél a hőkezelés. A kerámia részecskék esetén pedig a különböző felületmódosítási technikák, melyekkel a határfelületi adhézió javítható.

1.2.1. Alapmátrix tulajdonságait javító technikák

A kompozitok mátrix anyagának egyszerre kell szívósnak és nagy szilárdsággal rendelkezőnek lenni, ahhoz, hogy az összetett anyagokkal a legjobb mechanikai tulajdonságokat lehessen elérni. Ezért egyaránt fontos az alumínium mátrixú anyagok esetén a tiszta alumínium ötvözhetősége és hőkezelhetősége, illetve az így előállított ötvözet mechanikai tulajdonságai, melyek jelentős mértékű hatást gyakorolnak a kompozit mechanikai jellemzőire is.

Az alumínium mechanikai tulajdonságainak megváltoztatása ötvözéssel

Az alumínium a legnagyobb térkitöltési tényezővel rendelkező ($T_{térki}$=0,74), felületen középpontos kockarácsának és keskeny, mozgékony diszlokációinak köszönhetően kis folyáshatárral (16-28 MPa, szennyezők mennyiségének függvényében az érték egyre csökken.), szakítószilárdsággal (40-70MPa) és nagy nyúlással (45-60%) rendelkezik ***(Tóth, 2001)***. Így felhasználási területe behatárolt, azonban szilárdsági tulajdonságai jelentős mértékű növelésével ez a kör számos alkalmazási területre bővíthető. A mechanikai tulajdonságai, főleg a szilárdsági jellemzők (R_p, R_m) elsősorban ötvözéssel növelhetők a szívóssági tulajdonságok jelentős mértékű romlása mellett.



***1-11. ábra** Eutektikumot is tartalmazó, nyílt maximummal olvadó vegyület-tartalmú rendszer fázisdiagramja*

(Gácsi, 2008-2009)

Az alumínium a periódusos rendszer szinte minden elemével ötvözhető kisebb nagyobb mértékben. Az ötvöző elemeket a tulajdonságokra való hatás, vegyületképzésre való hajlam és oldhatóság szerint csoportosíthatjuk. A kísérleteknél használt ötvözet főbb ötvözőelemei a szilárdságot növelő **Cu,**

Mg, Si. Az alumínium a Si, Bi, Cd és cink kivételével minden ötvözőjével rideg, kemény fémes vegyületet képez, melyek közül jelen esetben a legfontosabb az **Al_2Cu, és Al_3Mg_2**. Oldhatóság szempontjából a szilícium **közepes mértékben oldódó (1%<C <5%)**, míg a réz és a magnézium **nagymértékben oldódó (C> 5%)** ötvözőelemek. ***(Gácsi, 2008-2009)***.

Az így létre jött ötvözetek egyensúlyi fázisdiagramjai eutektikumot tartalmazó nyílt maximummal olvadó vegyület-tartalmú rendszerek (*1-11. ábra*). Az eutektikus rendszert képező ötvözetek fázisdiagram területei és így a felhasználhatóságuk alapján szilárdoldatos ötvözeteket (AlMn, AlMg), nemesíthető ötvözeteket (AlCuSiMg, AlCu, AlMgSi) és öntészeti ötvözeteket (AlSi) képezhetnek. A szilárdoldatos ötvözetek nem nemesíthetők, de szilárdsági tulajdonságaik képlékeny alakítással jelentős mértékben javítható. II. csoportba tartozó nemesíthető ötvözetek (AlCu, AlMgSi, AlCuSiMg) szilárdsági tulajdonságai egy háromlépcsős hőkezelési eljárással, nemesítéssel fokozhatók a szövetszerkezetükben megjelenő apró finom kiválásoknak köszönhetően. Az öntészeti ötvözetek (AlSi, AlZn) szilárdsági tulajdonságait pedig a kialakult dendrites szerkezet és a második fázis mérete és alakja valamint eloszlása határozza meg. Minél finomabb, kisebb a kialakult szerkezet szekunder dendritág távolsága, annál jobb szilárdsági jellemzőket mutat.

1-1. táblázat AlCuSiMg ötvözethez hasonló 2014 Al-ötvözet vegyi összetétele

(Alcoa Köfém, Ecka Alumix 123)

Komponens neve	***Tömeg% Alcoa Köfém***	***Tömeg% Ecka Alumix 123***
Al	**91,5 - 95,5**	**92,2-93,4**
Cr	**max.0,1**	**-**
Cu	**3,5 - 4,5**	**4,3-4,7**
Fe	**max. 0,7**	**-**
Mg	**0,4 - 0,8**	**0,4-0,6**
Mn	**max. 0,05**	**-**
egyéb	**max. 0,05**	**1,4-1,6 kenőanyag**
egyebek összesen	**max. 0,15**	**1,4-1,6**
Si	**0,2 - 0,8**	**0,5-0,8**
Ti	**max. 0,15**	**-**
Zn	**max. 0,25**	**-**

A kísérletekhez használni kívánt ECKA Alumix 123 ***(Ecka Alumix Granules, 2007)*** márkanéven futó AlCuSiMg ötvözet vegyi összetétele alapján a 2014-es (***eFunda Inc., 2009***) anyagminőségű alumínium-ötvözethez hasonlít (*1-1. táblázat*). A legnagyobb százalékban jelen levő réznek[4] (4,5% Cu) köszönhetően az ötvözet nemesíthető (Al_2Cu), így mechanikai tulajdonságai nemesítő hőkezeléssel, akár természetes önnemesedéssel jelentős mértékben megnövelhetők.

Az ötvözetben jelenlévő szilícium (0,7% Si) oldott állapotban rontja az ötvözet alakíthatóságát, így vas illetve magnézium adagolásával az oldatba menő szilíciumot vegyületképzésre ($Fe_xAl_ySi_z$ Mg_2Si) kell késztetni, annak érdekében, hogy ne nehezítse meg a további feldolgozást.

Az ötvözet utolsó eleme a magnézium, melynek kulcsfontosságú szerepe már az előbbiek során említésre került. Emellett az AlMg ötvözetek kétalkotós ötvözetként a szilárdoldatos ötvözetek fontos csoportját képezik. A magnéziumos ötvözéssel szilárdságnövelő hatást lehet elérni, mely képlékeny alakítással továbbfokozható ***(Gácsi, 2008-2009).***

[4] Rézzel való ötvözést követően képlékenyen jól alakítható, ugyanakkor rossz korrózióállósággal rendelkező (plattírozással javítható) ötvözet állítható el.

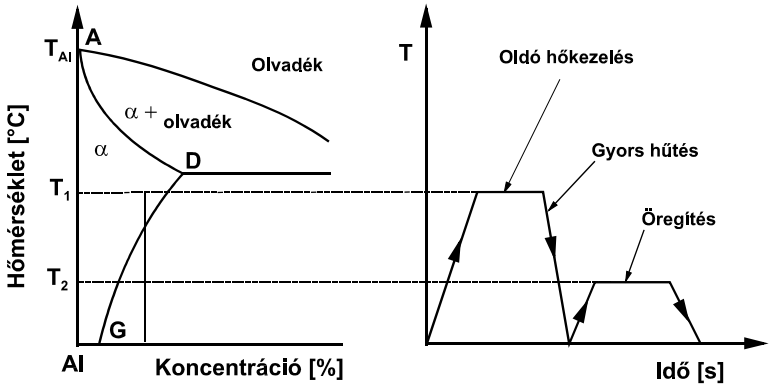
A kísérleteknél használt négyalkotós ötvözetrendszer tulajdonságait az ötvözők együttesen határozzák meg. Azonban a 2014 anyagminőségű alumínium-ötvözettel mutatott nagy vegyi azonosság miatt a mechanikai tulajdonságai (*1-2. táblázat*) előrevetíthetők.

***1-2. táblázat** Kereskedelmi Al 99,5 és az AlCuSiMg ötvözet (2014-T4) mechanikai tulajdonságai*

Mechanikai tulajdonságok	*Kereskedelmi Al 99-99,7*	*2014-T4 ötvözet* *(oldó hőkezelés és természetes öregítés)*	*Megjegyzés*
HB (keménység)	20	105	500g terhelőerő; 10mm golyó átmérő
HV	18-25	118	Brinell-keménységből
Szakítószilárdság	80-120 MPa	427 MPa	tipikus
Folyáshatár	30-60 MPa	276 MPa	tipikus
Szakadási nyúlás	25-50%	22%	12, 7mm átmérő estén
Young-modulus	70 GPa	72,4 GPa	Húzás és a nyomás átlaga; nyomási modulus 2%-kal nagyobb, mint a húzási.
Kifáradási határ	-	124 MPa	$5*10^8$ ciklus esetén
Alakíthatóság	97,5%	70%	Al-ötvözetekhez hasonlóan

Az alumínium ötvözet mechanikai tulajdonságainak módosítása hőkezeléssel

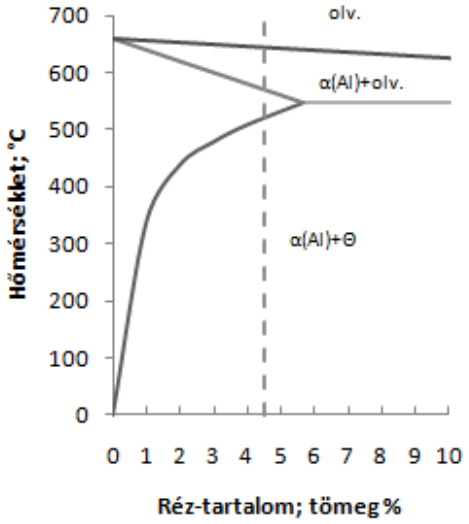
Az alumínium-ötvözetek mechanikai tulajdonságait különböző hőkezelési technikákkal lehet módosítani. Az ötvözésnél már említésre került, hogy az eutektikus rendszerbeli ötvözetek II. csoportja nemesítéssel (*1-12. ábra*) jelentős mértékű mechanikai tulajdonság-növekedést mutat. Mivel a kísérleteknél használni kívánt Ecka Alumix 123 ötvözet is ebbe a csoportba tartozik, optimális hőkezelési paramétereinek kiválasztásához fontos a nemesítő hőkezelés, azon belül erre az ötvözetre adott hőmérséklet és idő irányszámok ismerete.



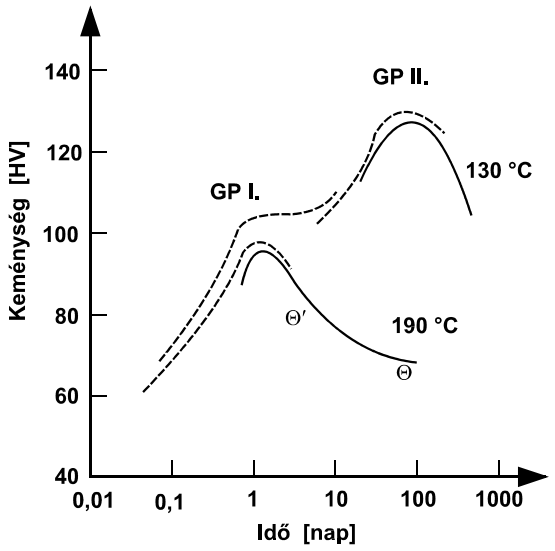
***1-12. ábra** Alumínium nemesítésének lépései*

(Gácsi, 2008-2009)

A nemesítés egy olyan összetett technológiasor, melynél először az alumíniumötvözetet homogenizáljuk annak érdekében, hogy az ötvözetben jelenlévő elemek teljesen oldatba menjenek és ezzel egy homogén szilárd oldat[5] keletkezzen. Ennek elérése érdekében az ötvözetet egy T_1 hőmérsékletre hevítjük, és ott kellő ideig hőn tartjuk, hogy a diffúziós folyamatok végbe menjenek. Ugyanis a diffúzió hőmérséklet és időfüggő folyamat. Minél nagyobb a hőmérséklet, annál kisebb idő szükséges az atomok átvándorlásához, vagyis növekszik a diffúziós sebesség és a hőmérséklet csökkenésével mindez megfordul. Az Ecka Alumix 123 esetén az egyes ötvözők alumíniummal alkotott kétalkotós fázisdiagramjainak megfelelő részét (egyfázisú terület – α-szilárdoldat) kell alapul venni ahhoz, hogy az oldó hőkezelés hőmérsékletét megállapíthassuk. Így pl. egyfázisú terület eléréséhez a réz esetén 500°C körüli hőmérsékletre kell hevíteni az ötvözetet (*1-14. ábra*) *(6-2. melléklet)*, hogy a megfelelő oldódást biztosítani lehessen. A szilícium esetén már 350°C felett szilárdoldatos ötvözetet lehet elérni *(6-3. melléklet)*, míg a kis magnézium tartalom miatt, már 100 °C is elegendő *(6-4. melléklet)*. Mint azt már a korábbiakban megállapítottuk az összes ötvözőt oldatba kell vinni, ahhoz, hogy a nemesítés a legkedvezőbb mechanikai tulajdonságokat eredményezze. Így az oldó hőkezelés hőmérsékletét a rézhez kell igazítani, mivel ennek az ötvözőnek az oldatba vitele igényli a legmagasabb hőmérsékletet. Tehát megállapítható, hogy az oldó hőkezelés hőmérséklete 500°C körüli kell, hogy legyen. Ezt támasztja alá Torralba és társai cikke (***Torralba, Lancau, Martinez, & Velasco, 2000***) is, melyben pontosan ECKA Alumix 123 ötvözetet használtak és oldó hőmérsékletként 500°C-t, 520°C-t, 472°C-t valamint 485°C-t alkalmaztak. Az ASM Handbook Aluminum and aluminum alloys kötetében 502°C oldó hőmérséklet szerepel hasonló vegyi összetétellel rendelkező ötvözet esetén (***Davis & Associates, 1996***). Az oldó hőkezelés másik fontos paramétere az idő, melyet a diffúziós folyamatok



1-14. ábra Al-Cu fázisdiagram részlete az adott ötvöző mennyiségének megadásával



1-13. ábra Keménység változása a képződő fázisok függvényében (Θ fázis=β fázis)

[5] Hiszen az ötvözők csak ebben az esetben tudják szilárdságnövelő hatásukat a későbbiekben kifejteni.

határoznak meg. A szilárdoldat létrejöttéhez diffúzióra van szükség, s minél hosszabb ideig hőn tartjuk az ötvözetet, annál több ötvöző tud oldatba menni. Torralba és társai 40 illetve 80 percig végezték az oldó hőkezelést, a szakirodalom szerint alak és méretfüggő, akár 6-8h is lehet ***(Köves, 1984)***.

A második lépcső az edzés, mely egy gyors hűtést jelent erélyes hűtőközeg (legtöbb esetben víz) alkalmazásával. Edzéssel a kiválások keletkezésének megakadályozása a cél. A homogén szilárd oldat befagyasztásával egy túltelített szilárd oldat jön létre.

A nemesítés utolsó lépése az öregítés (T_2), mely nem más, mint kiválásos keményítés. Megfelelő hőmérsékleten (alumínium esetén 130-170°C) végzett kezelés hatására elkezdődik az ötvözőben dús második fázis kiválása. Az öregítési hőmérséklet függvényében (hőmérséklet növelésével) elsőrendű (I.) GP-zónák[6], másodrendű (II.) GP-zónák[7], Θ'[8] és Θ[9] fázisok válnak ki. ***(Gácsi, 2008-2009); (Köves, 1984)***. Az öregítés akkor eredményezi a legnagyobb keménységet, ha a szövetszerkezetben GP-zónák jönnek létre (*1-13. ábra*). Ezek a kiválások megakadályozzák az anyagban lévő vonalszerű rácshibák, diszlokációk mozgását, s így a nemesített anyag keménysége a kezdeti kiinduló értékhez (lágy állapot) képest jelentős mértékű növekedést mutat. Torralba és társai (***Torralba, Lancau, Martinez, & Velasco, 2000***) az öregítést 170°C-on 16h időtartam mellett végezték, míg az ehhez hasonló ötvözet esetén az ASM Handbook – Aluminum and aluminum alloys ***(Davis & Associates, 1996)*** kötete 160°C-t 18h időtartamot ad meg. A mechanikai tulajdonságok jelentős mértékű változását szemlélteti a *1-3. táblázat* is, mely ötvözet vegyi összetétele már a korábbiakban ismertetésre került.

Jól látható, hogy a természetesen öregített ötvözet jelentős 230-300%-os növekedést mutat a szilárdsági jellemzőkben a lágy állapothoz képest, ami tovább növelhető, ha a nemesítés harmadik szakaszában mesterséges öregítést alkalmazunk.

1-3. táblázat 2014-es anyagminőségű alumínium-ötvözet mechanikai tulajdonságainak változása a hőkezelés hatására

(Davis & Associates, 1996)

Ötvözet jele	Szakító-szilárdság; MPa	Egyezményes folyáshatár; MPa	Nyúlás (L0=50mm) %	Keménység; HB	Egyezményes nyíró szilárdság; MPa	Kifáradási határ; MPa	Rugalmassági modulus GPa
2014-0	185	95	18	45	125	90	73
2014-T4	425	290	20	105	260	140	73
2014-T6	485	415	13	135	290	125	73

(megjegyzés: 0 – lágy állapot; T4 – oldó hőkezelés, majd természetes öregítés; T6 – oldó hőkezelés, majd mesterséges öregítés)

[6] Néhány atom vastagságúak, és kiterjedésük is legfeljebb 8-10 nm.
[7] Kétféle atom alkotja, kristályszerkezete koherens az alapanyaggal, de már összetétele közelebb van az egyensúlyi állapotéhoz.
[8] Alapanyaggal inkoherens, de még nem egyensúlyi összetételű második fázis.
[9] Egyensúlyi összetételű fázis, mely inkoherens az alapfém rácsával.

1.2.2. Erősítő fázis

Az alapmátrix anyagfüggő tulajdonságainak további javítása érdekében a kompozit egy második, funkciójától függően erősítő fázist is tartalmaz. Az erősítő fázisokat hossz és keresztmetszeti méretarányuk szerint három csoportba sorolhatjuk. Lehetnek szálak, rétegek vagy részecskék. A szálak esetén rövid vagy hosszú, folytonos szálakról beszélhetünk. A rétegeknél csak folytonos erősítés valósítható meg, mint ahogy a részecskék esetén a nem folytonos, vagy más néven diszperz erősítés hozható létre. De ezek mindegyikénél a második fázis mennyisége 10 térfogat%-tól 70 térfogat%-ig is terjedhet a termék rendeltetésétől függően. Az alumínium mátrix esetén folytonos szál vagy rost/kötegerősítést különböztetnek meg, melyhez többnyire pl. grafitot, szilíciumkarbidot, bór- és alumínium-oxidot, és tűzálló fémeket használnak.

A részecske erősítésű alumínium kompozitokban igen sokféle elsősorban kerámia részecskéket alkalmaznak. A kerámia részecskék természetükből adódóan kemény, rideg szemcsék, melyek elsősorban a szilárdsági tulajdonságokat tudják javítani, az által, hogy a terhelés megoszlik az alapmátrix és a részecskék között. Így elsősorban nyomó igénybevételt a szemcsék, míg a húzó igénybevételt a mátrix, jelen esetben az alumínium, vagy valamelyik ötvözete viseli el.

Az *1-4. táblázat* az iparban leggyakrabban előforduló részecskéket és azok fontosabb jellemzőit foglalja össze.

1-4. táblázat Erősítő fázisok típusai és jellemző tulajdonságaik (*Kainer, 2006*)

Részecske jellemzői	SiC	Al_2O_3	AlN	B_4C	TiB_2	TiC	BN
Kristályrács típusa	hex.	hex.	hex.	romb.	hex.	köbös	hex.
Olvadáspont; °C	2830	2050	2300	2450	2900	3140	3000
Young-modulus; GPa	480	410	350	450	370	320	90
Sűrűség; g/cm³	3,21	3,9	3,25	2,52	4,5	4,93	2,25
Hő-vezetőképesség; W/mK	59	25	10	29	27	29	25
Mosh-keménység	9,7	6,5	-	9,5	-	-	1-2
Hőtágulási együttható; 10^{-6} 1/K	4,7-5	8,3	6	5-6	7,4	7,4	3,8
Gyártó	Wacker Ceramics Kempten, Electro Abrasive, H.C. Starck	Wacker Ceramics Kempten	H. C. Starck	Wacker Ceramics Kempten, Electro Abrasive, H. C. Starck	H. C. Starck	H. C. Starck	Wacker Ceramics Kempten, H. C. Starck

A tervezhető tulajdonságok tekintetében fontos tudni az erősítő fázis fizikai tulajdonságait. A minél könnyebb és ugyanakkor megfelelő szilárdsággal is rendelkező összetett anyagok esetén a sűrűségnek nagyon fontos szerepe van. Az alumínium mátrix sűrűségéhez közel megegyező részecske sűrűség szükséges ahhoz, hogy öntészeti eljárással homogén eloszlású kompozit anyagot lehessen gyártani. A hőtágulási együttható szintén lényeges paraméter, mert a két alapjaiban eltérő tulajdonságokkal rendelkező anyagnak tökéletesen együtt kell dolgozni ahhoz, hogy a termék a funkcióját teljes mértékben be tudja tölteni.

A DRA kompozitok esetén diszperz erősítőként főleg SiC egykristályokat (whisker), SiC, Al_2O_3, vagy titán-diborid (TiB_2) részecskéket, esetenként rövid vagy vágott Al_2O_3 vagy grafit szálakat használnak. A diszperz erősítésű fémkompozitok izotróp mechanikai tulajdonságokat kölcsönöznek az összetett anyagnak, emellett a kompozitok előállítási költségei is jelentős mértékben csökkenthetők. A jelenlegi űrhajók szerkezeti alkalmazásaihoz használt legismertebb DRMMC anyagrendszerek a szilíciumkarbid (SiC) és bór-karbid (B_4C) részecskék, míg kis költségű öntészeti kompozit anyagok gyártásához alumínium-oxid részecskéket használnak. A titán-karbid pedig a nagy hőmérsékletű alkalmazásoknál kedvező.

Szilíciumkarbid

A nem folytonos erősítésű fémkompozit anyagrendszerekben a kereskedelmileg leginkább használt kerámia a szilíciumkarbid. ***(Szépvölgyi, 2002/7)***



a)



b)

1-15. ábra Mossanit előfordulási kőzetei

a) korundum
b) *kimberlit*
(Wikimedia Foundation, Inc., 2010)

A szilíciumkarbid, vagy más néven karborundum[10], melynek sztöchiometrikus összetétele: 70,045% Si és 29,955% C (***Mikó, 1998***) a természetben moissanit ásványként fordul elő (*1-15. ábra*) (korundumban[11] és kimberlitben[12] található meg). ***(Wikimedia Foundation, Inc., 2010)***.

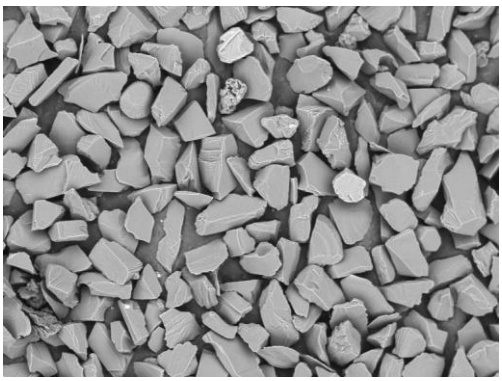
A SiC előállítását először Berzelius írta le 1810-ben, majd 1821-ben. Később az elektrotermikus kísérletek során újra felfedezték, 1849-ben Despretz, és 1881-ben Marsden. Azonban Edward

[10] Achenson karbont akart korundumban feloldani, és ezek reakciója során fedezte fel a szilíciumkarbidot. Így ebből a megfontolásból nevezte el karborundumnak.
[11] A korundum az alumínium-oxid kristályos formája, hegységképző ásványok egyike. Tiszta állapotában átlátszó, de különböző színű lehet az esetleges szennyező-elemek következtében. Piros változata drágakőként ismert, ez a rubin, a többi változatát színétől függetlenül zafírnak nevezik. A rózsaszín-narancssárga színben pompázó zafírt padparadscha-nak hívják.
[12] A kimberlit vulkanikus kőzet, gyémántokat foglal magába. Nevét a dél-afrikai Kimberley városról kapta, ahol gyémánt koszorúban többek közt egy 83,5 karátos gyémánttal együtt találták meg.

Goodrich Achenson[13] volt az, aki felismerte az ipari előállítás lehetőségét ***(Donaldson & Miracle, 2001)***. Achenson porlasztott szén és agyag keveréken keresztül elektromos áramot vezetett, és azt tapasztalta, hogy a szén elektródát kemény, csillogó kristályok borítják, mely kristályoknak sokkal jobbak az ***(Donaldson & Miracle, 2001)*** abrazív tulajdonságai, mint az eddig használt poroknak.

A SiC-t iparilag szilícium-dioxidból és karbonból állítják elő. Az így képződő SiC gyártási mennyiségére (kihozatal) és minőségére nagy hatással vannak a nyersanyagokban jelenlévő szennyezők. Éppen ezért csak nagytisztaságú anyagok használata megengedett. A szilíciumkarbid tisztasága a grafit ellenállás fűtés függvénye. Ez alapján akkor beszélhetünk nagy tisztaságú szilíciumkarbidról, ha színtelen, halványsárga, zöld kristályokról van szó, melyek közvetlenül a grafit elektród körül képződnek. Az elektródától távol képződött kristályok színe a kéktől a fekete színátmenetig terjed. Ezek a sötét kristályok tisztaságukban elmaradnak az előbbi csoporttól. Főként nitrogénnel szennyezettek, ami az elektromos-vezetőképességet nagymértékben csökkenti. Emellett alumínium és/vagy vas is előfordul szennyezőként, melyek a vezetőképesség növekedését eredményezik. A nagytisztaságú szilíciumkarbid kémiai gőzfázisú leválasztással nyerhető, mely nagyon költséges folyamat. A kereskedelmi forgalomban lévő nagyobb egykristályokat fizikai gőzfázisból növesztik, a jól ismert módosított *Lely-módszer* ***(Tairov & Tsvetkov, 1978)***, ***(Lebedev, Tregubova, Chelnokov, Scheglov, & Glagovskii, 1997)*** alapján. Tisztább szilíciumkarbid nyerhető ki a poli-metil-szilin polimer termikus bomlása során, mely folyamat inert atmoszférában és alacsony hőmérsékleten megy végbe. ***(Wikimedia Foundation, Inc., 2010)***

A fent ismertetett módszerekkel gyártott kerámia szemcsék azonban eltérő mérettel és alakkal rendelkeznek, mely paraméterek ismerete nélkülözhetetlen a kompozit termékek előállításában. Hiszen a késztermék mechanikai jellemzőinek alakulását jelentős mértékben befolyásolják az erősítő fázis tulajdonságai. Az erősítő részecskéknek, jelen esetben a szilíciumkarbidnak (*1-16. ábra*) az alakját annak nyújtottságával jellemezhetjük, mely a legnagyobb és legkisebb lineáris méret arányát jelenti. A legtöbb kerámia erősítő fázis nyújtottsága kicsi, zömök szemcsék éles sarokkal. Ezek egyszerű őrléssel könnyen gyárthatók. Az egykristály tűk és lemezek nagyobb nyújtottságúak. Az előállításuk drágább és nehezebb, mint a zömök szemcséké, mégis a nagy nyújtottságú szemcséket használják, ha a termék felhasználási köre irányfüggő, anizotróp tulajdonságokat igényel.

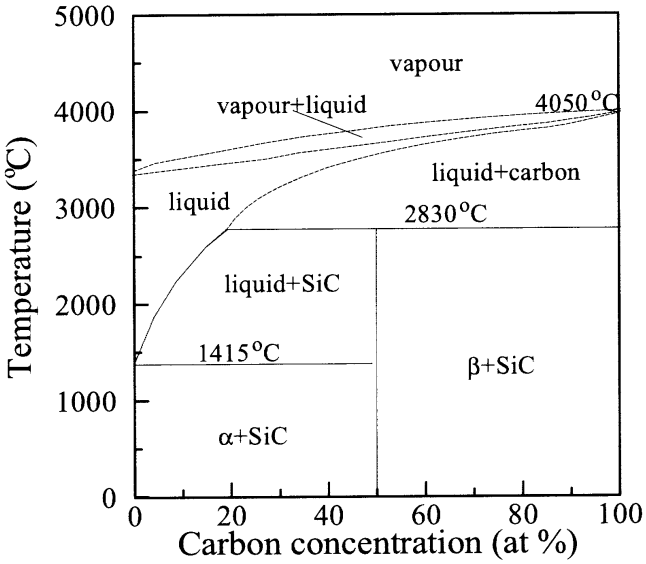


1-16. ábra Szilíciumkarbid szemcsék SEM felvétele

[13] 1891-ben megalapította a szilíciumkarbid gyártására szakosodott Carborundum Campany-t. A SiC gyártás során a legfontosabb fejlesztés az ellenállás fűtésű kemence volt 1972 és 1974 között, amikor is az Elektroschmelzwerk Kempten kifejlesztett egy olyan kemencét, amely a reakció során képződött gázokat összegyűjti, és azokat használja energiatermelésre és így hozzájárul a környezet védelméhez.

Tulajdonságai. Erős kovalens kötésekkel rendelkező, (olvadáspontja 2830°C) és nagy szublimációs ponttal bíró kerámia. Hőtágulási együtthatója nagyon kicsi. A fázis diagram alapján 50at% és ez alatt α-SiC, míg 50 at% felett már β-SiC a stabil. 20 at% felett a SiC olvadáspontja 2830°C, ez alatt azonban a karbon koncentrációjának függvénye.

Főbb fizikai jellemzőit az *1-5. táblázat* foglalja össze.



1-17. ábra **Si-C fázisdiagramja**

(NMS Archive, SiC Thermal properties)

1-5. táblázat ***Szilíciumkarbid főbb tulajdonságai*** *(Adatok forrása: (Wikimedia Foundation, Inc., 2010); (Óbudai Egyetem; Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai Mérnöki kar, 2010))*

Tulajdonságok neve	Tulajdonságok számértéke
Sztöchiometrikus összetétel	70, 045 % Si, 29,955% C
Sűrűség	3,21 g/cm^3
Moláris tömeg	40,097 g/mol
Keménység	2500-3000 HV
Olvadáspont	2830°C
hőtágulási együttható	4*10^{-6} 1/K
Elektron-mobilitás	900 cm^2/(V·s)
Törésmutató	2,55 (infravörös)

Felhasználási területek. Az erősítő fázisként történő felhasználás mellett a szilíciumkarbidot számos területen alkalmazzák. Ilyen pl. a nagyenergiájú berendezések félvezető anyagaként, vagy tranzisztorok, optoelektronikai és szenzorikai alkatrészek, fűtőelemek, ultraibolya detektorok[14] gyártása során stb. Használják még kék LED (light-emitting-diode) diódáknál, melyeket a napcellák kisülés elleni védelménél alkalmaznak. MOSFET (metal-oxide-semiconductor field effect transistor) tranzisztorok anyagaként is előfordul, melyeket a különböző elektromos jelek felerősítésére használnak. Emellett nagy hőmérsékletű tirisztorok gyártása során is alkalmazható.

[14] Nicola Tesla a 20. század fordulóján különböző kísérleteket végzett ezzel kapcsolatban. Elektromos lumineszcenciájával foglalkozott Henry Joseph Round kapitány 1907-ben, illetve tőle függetlenül O. V. Losev 1923-ban



1-18. ábra Diesel részecske szűrő

(TotalCar.hu Kft, 2000-2009)

Nagy hő-vezetőképessége révén más félvezető anyagok szubsztrátjaként (GaAs) és űrtechnikai alkalmazásoknál is megtalálható, (sugárzásveszély csökkentése és kívánt védelem biztosítása).

Emellett speciális alkalmazási területe a csillagászat, ahol keménysége és ridegsége miatt tükrök anyagaként használják. Egy nagy hátránya van, hogy tulajdonságai miatt nehezen megmunkálható és a tükör kialakítása nem egyszerű feladat. Ugyanakkor csiszoló anyaga a modern drágakő-megmunkáló berendezéseknek, próba-előkészítéshez használt csiszolókorongok illetve a gördeszkák súrlódást növelő tapadó szalagjának is anyaga. Szilíciummal infiltrált karbon-karbon kompozitban is előfordul, melyet extrém hőmérsékleteken működő féktárcsaként[15] használnak. Szinterelt SiC-ot diesel részecske szűrőként (*1-18. ábra*) is alkalmazzák, melyekkel kormot/pernyét távolítják el a kipufogó gázból. A szilíciumkarbid szálakat pedig gázhőmérséklet mérésére használják az izzószál/fűtőszál pirometriában[16] ***(Wikimedia Foundation, Inc., 2010)***.

Magas olvadáspontja hőálló bevonatok készítésére teszi alkalmassá. Ígéretes félvezető alapanyag a nagyteljesítményű elektronikában is, mert nagy a hő-vezetőképessége és az átütési szilárdsága, valamint nagy áramsűrűséggel terhelhető. Lézeres vékonyréteg építéssel (Pulsed Laser Deposition, PLD) sztöchiometrikus céltárgyból kiváló minőségű SiC rétegeket állítanak elő ***(Hanyecz, Dr. Tóth, Budai, & Szilágyi, 2007)***. PLD-vel kontrollált elem összetételű nem sztöchiometrikus rétegek is előállíthatóak tiszta szilíciumból és szénből álló összetett céltárgyak felhasználásával ***(Felhős, Dr. Váradi, & Dr. Klaus, 2005).***

Ipari előállítás és kereskedelemben lévő SiC fajták/típusok. Szilíciumkarbid gyártásával két nagyvállalat foglalkozik, az egyik a Washington Mills ***(Washington Mills, 2010)***, a másik pedig a Saint Gobain Ceramics (*1-6. táblázat*) ***(Saint Gobain Ceramics, 2010)***. A Washington Mills *(termékpaletta az 6-5. mellékletben)* durva, makro-szemcsézetű, mikro-szemcsézetű, por alakú, és szubmikronos anyagokat állít elő. A mesterséges szilíciumkarbidot (SiC) szilika és karbon magas hőmérsékletű hevítésével, az Achenson-féle eljárással gyártják. Rendkívül kemény anyag, a Mohs-keménysége 9,25. Kémiailag ellenálló és nem olvad meg. Nagy hő-vezetőképességgel rendelkezik, hőtágulási együtthatója kicsi, hő-sokkálló és abrazív kopásnak ellenáll, valamint magas hőmérsékleteken is megőrzi szilárdságát. Változatos tulajdonságai révén különböző alkalmazási területe van. Felhasználják drótreszelék-szilícium ostyák, kerámia védőburkolat, kerámia kopófelületek/részek, félvezető anyagok, teljesítménykapcsolók, magas hőmérsékletű fűtőelemek, refraktor (nagyító lencse, csillagászat), csiszolópapír, csiszolókorong (köszörűkő), drágakő csiszolók, high tech kerámiák, diesel részecske szűrők, hő spray-k, űrhajózási alkalmazások. Pontos méretűek, kémiai és alak specifikációval rendelkeznek.

[15] A magas hőmérsékleteken a szilícium reakcióba lép a karbonnal és szilíciumkarbid képződik. Ezeket a féktárcsákat olyan sportautókba szerelik, mint pl. a 2005 év leggyorsabb autójának választott Porsche Carrera GT.

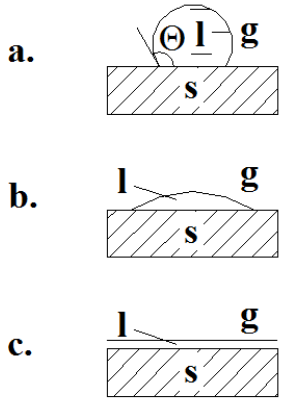
[16] Fizikának a magas hőmérsékletek mérésével foglalkozó tudományága.

1-6. táblázat **Saint Globain Ceramics által gyártott szilíciumkarbid típusok és jellemző tulajdonságaik**

Gyártó	*Termék neve*	*Tulajdonságok*
Saint Gobain Ceramics *(6-6. – 6-11. melléklet)* **(*Saint Gobain Ceramics, 2010*)** 	**Hexoloy® SA Silicon Carbide**	*nagy keménység, nagy nyomó szilárdság, kis tömeg*
	Hexoloy® SP Silicon Carbide	*SA SiC rendkívüli dörzskopási tulajdonsága továbbfejlesztése gömbszerű pórusok kialakításával*
	Hexoloy® SE Silicon Carbide	*kifejezetten a sajtolási művelethez, melynél extrém keménység, és különböző környezeti alkalmazások mellett nagy szilárdság szükséges*
	Hexoloy® SG Silicon Carbide	*egyenletes elektromosan vezető analóg szinterelt SiC*
	Enhanced Hexoloy® SA Silicon Carbide	*csökkentett mikro-porozitás, mely eredményeként a hajlítószilárdság megnövekedett és nagy a Weibull-modulus.*

1.3. A határfelület szerepe a kompozitok tulajdonságaiban

Fémmátrixú kompozit anyagok mechanikai tulajdonságait, jellegzetességeit a mikro-szerkezetük és a belső határfelületeik határozzák meg, melyeket az előállításuk és hőtani mechanikai előéletük erősen befolyásol. A mikro-szerkezet magába foglalja a mátrix és az erősítő fázis szerkezetét. A mátrix szempontjából a kémiai összetétel, a szemcse-, vagy a szub-szemcseméret, textúra, a kiválási tulajdonságok, és a rétegződési hibák a fontosak. A második fázist a térfogathányada, típusa/fajtája, mérete, eloszlása és orientációja jellemzi. Mindezek mellett a kompozit anyagok jóságának, minőségének védjegye az erősítő/második fázis és az alapmátrix közti jó határfelületi kötés, mely biztosítja a különböző mechanikai tulajdonságokkal rendelkező anyagtípusok együttdolgozását és a késztermék megfelelő élettartamát. Ez azonban a gyártástechnológia függvénye is.



1-19. ábra ***Szilárd/folyadék/gáz határfelület nedvesíthetőség és a peremszög kapcsolata***

(Kaptay, 2008)

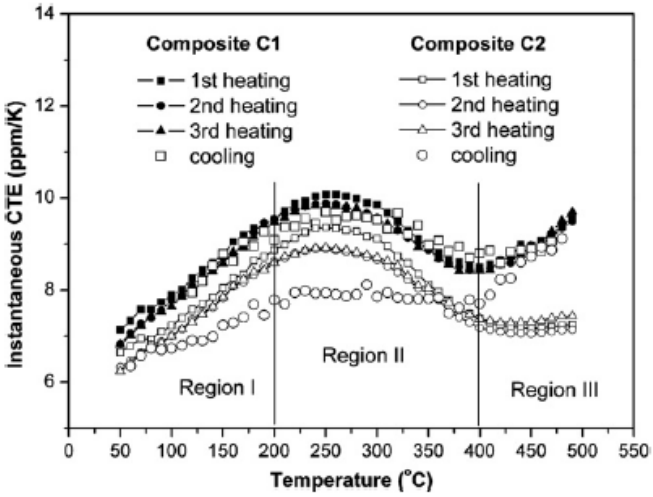
Az öntészeti módszerrel gyártott fémkompozitok esetén a határfelületi jelenségek döntő szerepet játszanak. Lényeges, hogy a részecskékkel erősített fémkompozitokban a második fázis homogén eloszlása megvalósuljon mind makroszkopikus, mind mikroszkopikus szinten, ami elősegíti a határfelületi kötés megfelelőségét. Ehhez egyaránt biztosítani kell a részecskék,

sok esetben a kerámia szemcsék olvadékba történő bevitelét és benntartását ***(Kaptay, 1997)***. Emellett meg kell akadályozni a részecskék koagulációját, mely gyengítheti a határfelületi kötést. De, szerencsére, már ismertek olyan fogalmak, mint a határfelületi feszültség, adhéziós energia ***(Kaptay, 2005)*** és a peremszög (*1-19. ábra*), melyekkel ezek a kritériumok kézzel foghatóvá válnak, és segítséget nyújtanak a fémkompozitok gyártástechnológiájának megtervezésében. Így ahhoz, hogy stir casting technológiával, vagy infiltrációval ***(Kaptay, 1997.)*** megfelelő minőségű, és mechanikai tulajdonságokkal rendelkező fémkompozitot lehessen gyártani, a részecskék tökéletes nedvesítése szükséges, melyet az adhéziós energia nagysága mutat meg a határfelületi feszültséghez képest ($W^{elmerülés} > 2 \cdot \sigma_{lv}$; ahol W – adhéziós energia; σ_{lv} - határfelületi feszültség folyadék/gőz határfelületen). Ez a kritérium azonban csak akkor teljesülhet, ha a kerámia részecskék felületi feszültsége nagyobb, mint az olvadéké. Ennek hiányában alkalmazzák a keverést, a centrifugálást illetve a belövést, annak érdekében, hogy a második fázist bejuttassák a mátrixba. Hashim és társai kutatómunkájuk során a kerámia részecskék alumínium olvadékba történő bejuttatásának befolyásoló paramétereit vizsgálták ***(Hashim, Looney, & Hashmi, 2001)***. Vagyis a mechanikus keverés alkalmazását szilárd (tixotróp) állapotú zagy esetén, valamint az ultrahangos vibráció alkalmazását, mely jelentős mértékben elősegítheti a részecskék homogén eloszlását, ezzel a határfelületi adhéziós energia növelését. További kísérleteik során egyaránt vizsgálták a SiC részecskék hőkezelésének hatását mechanikai keverés nélkül, a keverést teljesen olvadt állapotban, illetve félig olvadt állapotban, magnézium adagolását a MMC zagyhoz, illetve meghatározták annak optimális koncentrációját (0,1,2, és 3 tömeg% Mg). Ugyanakkor a kísérletek során különböző keverési körülményeket használtak (1. *700°C-ra hevítés, 10-15 perc keverés, öntés előtt*, 2. *590°C-ra hevítés, izotermás keverés 10-15 perc, 700°C-ra felhevíteni és 30 perces hőn tartás, újbóli keverés 5 perc öntés előtt*, 3. *700°C-ra hevítés, 1h-s hőn tartás, 550°C-ra hagyják lehűlni, az olvadék megszilárdul, újra 700°C-ra felhevítik 30 perc hőn tartás, újbóli keverés, öntés előtt*) és végül a SiC részecskék térfogatarányának (5 10, 15, 20 és 25%) hatását is tanulmányozták a kerámia részecskék és az alumínium olvadék (A359[17]) közti nedvesedési viselkedésre.

Az így elvégzett kísérletek alapján megállapították, hogy a mechanikai keverés szükséges a kerámia szemcsék beviteléhez, a teljes olvadék állapot azonban nem segíti a részecskék eloszlását a mátrixban, valamint a részecskék az olvadék ötvözet tetejére úsznak a keverési sebesség figyelmen kívül hagyásával. Azt azonban tévesen állapították meg, hogy a viszkozitás befolyásolja a szemcsék elhelyezkedését, hiszen ha az olvadék a szemcse felületét nedvesíti, akkor annak egyenletes eloszlása megvalósul, ha nem akkor az olvadék kiveti magából a szemcséket. Így a megszilárdulás során végzett keverés elősegítheti a részecskék homogén eloszlását a mátrixban, mert a szilárd kezdemények maguk közé zárják a kerámia részecskéket és azok eloszlása több, kevesebb sikerrel, de megvalósul. Azonban azzal számolni kell, hogy így gázzárványokat is bevisznek a rendszerbe, melyek a késztermék mechanikai tulajdonságait jelentős mértékben leronthatják.

[17] A 359 ötvözet 7-15% közötti Si tartalommal rendelkezik és ezzel megakadályozható a SiC részecskék Al_4C_3 karbidképződése. 3-5 g tömeget használtak a kísérletekhez a pontos, gyors olvadás érdekében.

Az öntészeti módszerek alkalmazása mellett a porkohászati technológia során is akadnak problémák a határfelületi kötés minőségének biztosításával. Sok esetben itt még nehezebb a helyzet, hiszen nincs olvadék fázis, mely tökéletesen nedvesítené a szemcséket, ezzel elősegítve a megfelelő határfelületi adhéziót. A porkohászati gyártástechnológia lépéseit követve, már a keverés során adódhatnak gondok, hiszen az erősítő szemcsék méretcsökkenésével nő a részecske-agglomeráció valószínűsége és ez a határfelületi kötés gyengüléséhez vezet. Ugyancsak további határfelületi károsodást okozhat a sajtoló nyomás kis értéke, melynek eredményeként szinterelést követően jelentős mértékű porozitás marad az anyagban, mely a kompozit gyors tönkremenetelét idézheti elő. Ezzel függ össze az is, hogy a mátrix és az erősítő fázis eltérő hőtágulási együtthatóval rendelkezik így a deformációk okozta illesztési hibák is megnehezíthetik, sőt meg is akadályozhatják a terhelés megoszlását a két fázis között. A részecskék jelenléte már magában egy nyíró feszültségi állapotot jelent az alapanyag számára, melynek nagysága döntően befolyásolja a teherátadás lehetőségét. Ha a határfelületen létrejövő nyírófeszültség nagyobb, mint a határfelület szakítószilárdsága, szétválás következik be, mely repedésképződéshez vezethet. Éppen ezért fontos a kompozit anyagok dilatométeres vizsgálata és a hőtágulási együttható hőmérséklet függése kompozit anyagok esetén. Tran Huu Nam és társai ***(Nam, Requena, & Degischer, 2008)*** 70%SiC-ot tartalmazó DRA kompozit dilatométeres vizsgálatát végezték el szobahőmérsékletről 500°C-ra történő hevítés során. A kísérleteik során gáznyomásos infiltrációval készítették el a kompozit mintákat, melyhez kétféle mátrix anyagot használtak, egy kereskedelmi tisztaságú Al mátrixot valamint egy hipoeutektikus AlSi7Mg ötvözetet. Az ötvözetmátrixú kompozit szövetszerkezetében SiC szemcséket összekötő Si hidakat illetve mikroszkopikus üregeket láttak az SEM vizsgálatok felvételein.



1-20. ábra Kísérletileg meghatározott hőtágulási együtthatók a kompozit hőmérsékletének függvényében

(*Nam, Requena, & Degischer, 2008*)

Kísérleti eredményeikből arra a következtetésre jutottak, hogy a SiC szomszédosság és a SiC-Si hálóval erősített Al bázisú MMC egységcelláját összehasonlítva a mikroszkopikus üregekkel és üregek nélkül azt mutatja, hogy a hőtágulás erősen függ a kompozitban lévő üregek jelenlététől. 400°C felett a számított hőtágulási értékek mindkét kompozit esetén növekednek (1-20. ábra). A különbség alapvetően a különböző mátrix ötvözeteknek tulajdonítható. Az AlSi7Mg ötvözet hőtágulása kisebb, mint a tiszta alumíniumé, de 350°C felett csökken az eltérés (Si feloldódik). A Si-hidak növelik az erősítés térfogatarányát és így kevesebb, mint 2%, 1 ppm/K-nel kisebb a hőtágulása, mint a tiszta Al mátrixnak.

Huber és társai ***(Huber, Degischer, Lefranc, & Schmitt, 2006)*** cikkükben különböző mennyiségű SiC-ot (10, 20, 55, 70 térfogat%) tartalmazó és eltérő mátrixú (Al99,5 – gáznyomásos infiltráció, A359 – keveréses öntés, gravitációs öntés, A356 – centrifugál öntés) kompozitok hőtágulását vizsgálták 500°C felett, melyhez termomechanikai elemzőkészüléket használtak. A pillanatnyi lineáris hőtágulási együtthatót a hőmérséklet függvényében hasonlították össze a Schapery – Turner termo-elasztikus modelljének az alkotó elemek számára meghatározott tágulás adataival. A tágulási viselkedés a mikroszerkezettel, a mátrix defomációjával, és a kezdeti feszültségállapottal korrelál. Si oldódásának hőmérséklet függése szignifikánsan befolyásolja az Al-Si mátrix ötvözet hőtágulási együtthatóját. Az elszigetelt kerámia részecskékkel rendelkező kompozitok (10-55 térfogat%) hasonló hőtágulási viselkedést mutatnak, azonban a SiC térfogatarányával a mátrix ötvözet mennyisége csökken. 55% felett, ahol az erősítésben már csoportosulások is létrejönnek, 250°C felett leesik a hőtágulási együttható értéke. Ezek az anomáliák kvalitatíve viszko-plasztikus (képlékeny) deformációkkal és a üregtérfogat arányának változásával magyarázhatók. Azt is megállapították, hogy a különböző erősítő térfogatarányok és a morfológia hatása ugyanolyan, mint a mátrix porozitásáé.
Homogén eloszlású kerámia részecskék esetén a hőtágulási együttható görbe alakja azonos az erősítés nélküli ötvözetével, és a hőtágulási értékek szintje csökken az erősítő koncentrációjának növelésével, mely a felső Schapery-határral (mátrix bemenő hőtágulási értéke) becsülhető meg.

A nagymennyiségű erősítő részecskét tartalmazó mátrixok hőtágulás görbéje nem csak a mátrix ötvözettől függ, hanem az erősítés felépítésétől is. A Schapery-Turner modell alsó határa képes előrevetíteni a hőtágulási együtthatót alacsony hőmérsékletek esetén. Csoportosult, háromdimenziós hálózatú erősítés csökkenést okoz a hőtágulásban.

Ezek a háromdimenziós csoportosulások repedések kiindulópontjai lehetnek, melyek modellezése ugyancsak hasznos a kompozit anyagok fejlesztésében. Különösen akkor, ha a gyártástechnológia során nem biztosítható a kerámia részecskék homogén eloszlása az alapmátrixban, mint ahogy a porkohászati gyártástechnológia esetén sem.

Eckschlager és társai véges elemes módszeren alapuló megközelítést dolgoztak ki a képlékeny mátrixba ágyazott törékeny/rideg részecskék sorozatos hibáinak modellezésére ***(Eckschlager, Han, & Böhm, 2002).*** A háromdimenziós egységcellák gömbszerű részecskék speciális elhelyezkedését írják le, melyek így a lehetséges törési felületeket vetíthetik elő az egyes inhomogenitások függvényében. Ezeken a felületeken bekövetkező rideg szétválások kialakulása a Weibull-féle törési valószínűség alapján, mely a részecskékben lévő feszültség eloszlásokból kiszámítható, determinisztikusan nyomon követhető. A repedés terjedésének modellezésével a kompozit anyag tönkremeneteli mechanizmusa és adott igénybevételhez tartozó élettartama is meghatározható.

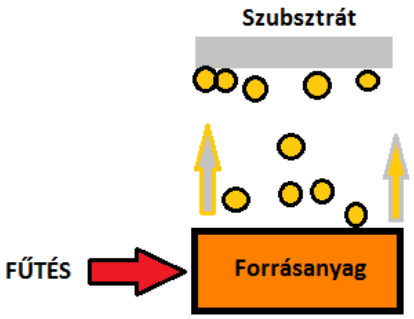
Ha a kerámia részecskék csoportosulásai nem is oldhatók fel porkohászati úton, azért a csoportosult szemcsék felületbevonásával a kipergési valószínűségük csökkenthető. A kerámia részecskék felületbevonása, fémréteggel történő felületmódosítása különböző felületkezelési technikákkal lehetséges.

1.4. Kompozit anyagok határfelületi kötéseinek javítása különböző technikákkal

A fémmátrixú kompozitok gyártásával és tulajdonságaival, szerkezetvizsgálatával kapcsolatos kutatások fókuszpontjában az erősítő szemcsék és a fémmátrix közti határfelület vizsgálata áll. A kompozitok minél hosszabb élettartamának biztosítása és működésük során fellépő igénybevételek elviselése, a határfelületi kötés megfelelőségét igényli. Porkohászati gyártástechnológia alkalmazásakor a határfelületi adhézió javítására megoldást jelenthet az erősítő fázis felületmódosítása.

A diszpergált erősítésű fémkompozitok esetén leggyakrabban alkalmazott szilíciumkarbid (SiC) szemcsék felületmódosítására egyszerű oxidációt és különböző fémbevonatokat használnak. A felületi oxidációt 1000-1100°C-on végzik, és ez által, a szilíciumkarbid szemcsék és a fémes alumínium mátrix között egy szilícium-dioxid réteget alakítanak ki, így a nem kívánt káros karbidképződési reakció nem tud lejátszódni. A fémbevonatok esetén pedig különböző fémrétegekkel kötik össze a kerámia szemcséket a mátrix anyagával. Ezeket a bevonatokat, fizikai vagy kémiai gőzfázisú fémleválasztással (PVD, CVD), galvanizálással, kémiai redukcióval valamint mechanikai ötvözéssel hozzák létre.

1.4.1. Gőzfázisú fémleválasztás



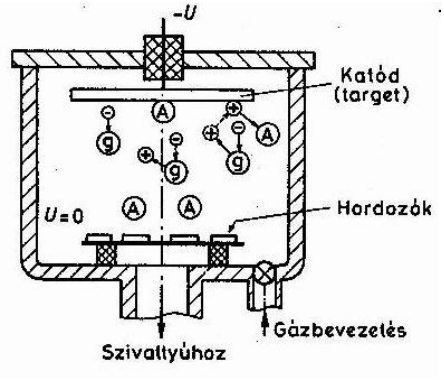
1-21. ábra PVD technika elvi ábrája

Az elmúlt években az anyagtudomány egy új fejezete kezdődött a műszaki felülettudományok, felülettechnikák (surface engineering) kialakulásával. Az ide sorolható eljárások alkalmazásának célja, hogy az igénybevételeknek kevésbé ellenálló alapanyagokra olyan különféle optikai, tribológiai, korrózióval szemben ellenálló, hőszigetelő, dekoratív stb. bevonatokat hozzanak létre, melyekkel az anyagköltségek csökkentése és az esztétikai igények egyaránt megvalósíthatók. Emellett a felületi tulajdonságok módosítása, javítása vagy tömbi, esetenként szemcsés anyag felületének a módosítása illetve a kettő együttes alkalmazása is lehetséges. A rétegnövesztést fizikai (physical vapour deposition, PVD), és kémiai gőzfázisú leválasztással (chemical vapour deposition, CVD) végzik.

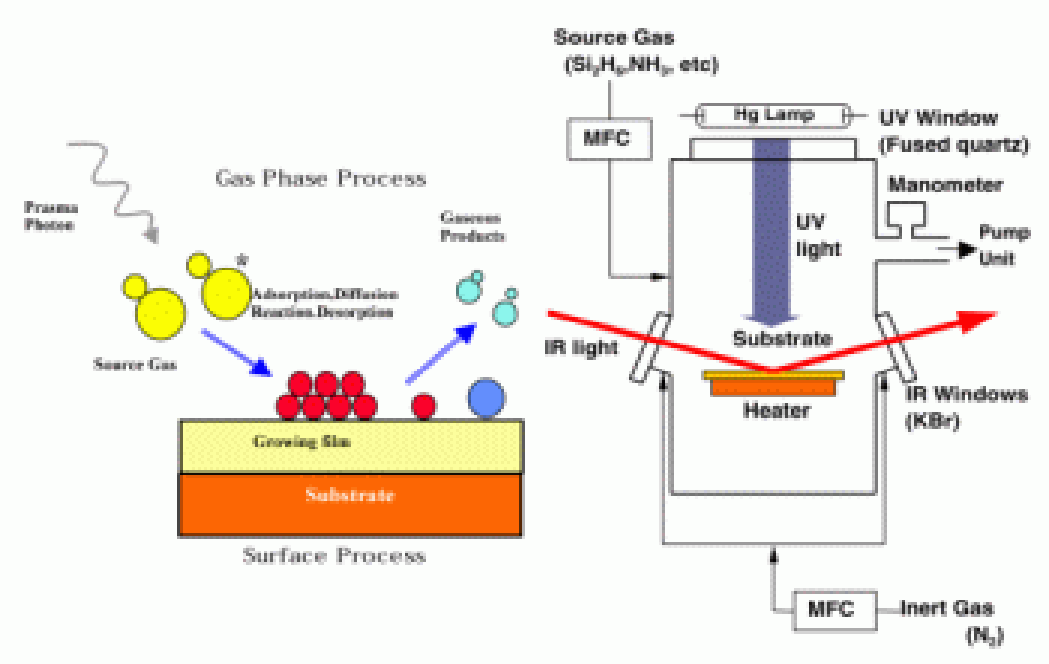
A fizikai gőzfázisú fémleválasztás (PVD) során fizikai módszerekkel állítják elő a bevonati réteget szilárd, folyékony vagy gáz halmazállapotú forrásból, vagyis a szilárd forrásanyagot párologtatással vagy porlasztással alkotóira bontva a gőztérbe viszik és az így kapott atomos, molekuláris vagy ionos formájú részecskéket választják le a szubsztrátra (*1-21. ábra*). A leválasztani kívánt részecskéket tartalmazó forrásanyagot 50-500°C közötti hőmérsékletre hevítik, mely hőmérséklet hatására a szubsztrát szövetszerkezete nem szenved károsodást és tulajdonságai sem változnak, ezzel biztosítva a feszültséggyűjtő helyek kialakulásának

megakadályozását. Tömbi anyagok esetén vákuumpárologtatást vagy katódporlasztást (*1-22. ábra*) illetve ionos bevonatolást (***Pozsgai**, 1995*) végeznek (TiN, CrN, TiAlN, TiCN bevonatok). (***B. Navinšek**, (1999)*), míg a szemcsés anyagok esetén lebegtető módszerrel végzik a gőzfázisú bevonatolást.

A **kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD)** ***(Vahlas, Caussat, Serp, & Angelopoulos, 2006) (Swain & Pattanayak, 2008)*** alkalmazása során illékony, gőzfázisba, ill. gázfázisba vitt anyagokból (ún. prekurzorokból) valamilyen kémiai reakcióval választják le a hordozó felületére a rétegépítő anyagot



1-22. ábra **Katódporlasztás elvi ábrája** *(Óbudai Egyetem)*



1-23. ábra **Kémiai gőzfázisú rétegleválasztás elvi ábrája**

(Graduate School of Engineering, 2004-2010)

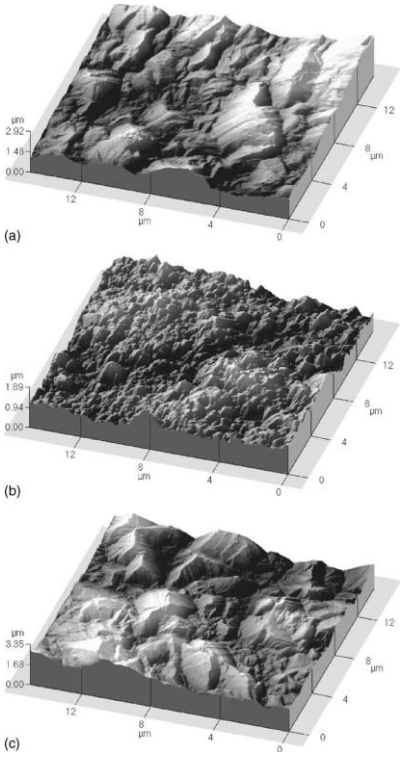
(*1-23. ábra*). A rétegképződés többlépcsős folyamat, mely a reagáló anyagok a hordozó felszínéhez való eljuttatásából, a reagensek a hordozó felületén lejátszódó adszorpciójából, felületi kémiai reakcióból, a keletkezett gázhalmazállapotú melléktermékek deszorpciójából és a melléktermékek felületről történő eltávozásából áll (***M. Sokovi´c,** 2005*). Vagyis, a gázhalmazállapotú vegyi reagenseket egy reaktorkemencébe vezetik, termikusan vagy más módon a hordozó anyag közelében aktiválják, majd reakcióba léptetik, melynek eredményeként, szilárd bevonat képződik a szubsztrát felületén. A kémiai reakció 600-1100°C közötti hőmérsékleten mennek végbe, melynél a magas hőmérséklet és így a szilárd halmazállapotú diffúzió egyenletes vastagságú, jó tapadású és kis porozitású filmrétegek hozhatók létre.

1.4.2. Folyadék fázisból történő fémleválasztás

Folyadék fázisból, jelen esetben vizes közegből, történő fémleválasztás során, elektrokémiai úton következik be a fémréteg létrehozása szilárd felületeken. Az eljárások során a felületekre leválasztani kívánt fém vizes oldatban van jelen, melyből az alábbi egyenlettel jön létre a fémréteg:

$$Me^{z+} + z \cdot e^{-} = Me^{0} \qquad (1)$$

Az (1) egyenlet azt mutatja, hogy a vizes közegben lévő (leválasztani kívánt) fémionok megfelelő számú elektron jelenlétében redukálódnak és elemi fém jön létre, mely a bevonandó szilárd felületen összefüggő réteg kialakulását eredményezi (***Török, 2004***). A redukcióhoz elektronra van szükség, melyet egyaránt nyerhetünk külső forrásból, és kémiai folyamatból. A külső forrás alkalmazásával végbemenő fémleválasztási folyamatot galvanizálásnak nevezik.



1-24. ábra AFM képek a levált rétegről

a) tiszta Watt's fürdő esetén
b) SiC-ot tartalmazó Watt's fürdő
c) SiO_2-ot tartalmazó Watt's fürdő
(átvéve: (Socha, Nowak, Laajalehto, & Väyrynen, 2004) Fig. 7, pp51)

Galvanizálás során a külső forrás az elektromos egyenáram, melyet a két elektróda közé kapcsolunk, annak érdekében, hogy a kívánt bevonat a szubsztrát felületén kialakulhasson (***Bártfai & Bártfai, 1971***). Tehát a galván bevonatok készítésének az alapja a fémsók vizes oldatainak elektrolízise. Egyenáramot átvezetve galván fürdőn, az oldat összetétele alapján valamint az elektrolitos bontás révén, a fémsó molekuláinak egy része az áram vezetését biztosító ionokra bomlik, az oldatban kationok és anionok képződnek. A fémleválasztáskor a galván fürdőben lévő kationok a katódhoz vándorolnak, a katódról elektront vesznek fel, ezáltal elvesztik töltésüket és elemi fémmé válnak. A fémionok elemi fémmé történő redukálódásuk következtében fémréteget képeznek a katódon.

A galvántechnikát a hagyományos lemez és tömbi anyagok bevonása mellett, szemcsék felületkezelésére és így kompozit anyagok előállítására is használják. A szemcsék felületkezelésének célja lehet a határfelületi adhézió növelése, valamint felületi rétegek, jelen esetben galván rétegek kopásállóságának növelése.

A galvanizálás kerámia szemcsék esetében történő alkalmazásának kulcskérdése a leváló fémrészecskék adszorpciója a szuszpenzióba merített szilárd test felületén, mely a részecske erősítésű fémmátrixú kompozitok gyártástechnológiának alapját jelenti. Kutatások

folynak a tekintetben, hogy a fémkompozitok (MMC) gyártása, miként valósítható meg szervetlen kemény részecskék, oxidok, karbidok fémekkel (Ni, Cu, Cr) vagy fémötvözetekkel (Ni-Co, Ni-Cr) történő galvanizálásával (***Socha, Nowak, Laajalehto, & Väyrynen, 2004***). Ugyanis a kerámia részecskék felületbevonására nem lehet egységes felületkezelési műveletsort megadni. Hiszen az egyes szemcsék tökéletesen, mások részben, és vannak, amik egyáltalán nem vonhatók be. Pl. szilíciumkarbid nikkellel és más fémekkel nagyon jól bevonatolható, a szilícium-dioxid nikkellel történő felületkezelése viszont gyakorlatilag lehetetlen. A mikronos és szubmikronos szilárd fémrészecskék adszorpciója a makroszkopikus szilárd test felületén tehát döntő jelentőségű. Főleg akkor, amikor a szilárd fémrészecske megközelíti a szubsztrát felületét, ugyanis ekkor a részecskére számos erő hat. Mint pl. a van der Waals-erő, az elektrosztatikus vonzó/taszító, hidrofób/hidrofil kölcsönhatás, tangenciális erő (oldat áramlása párhuzamos a felülettel) és inercia erő (a részecskék felület felé történő vándorlásának köszönhetően). A felületkezelési folyamat általában ezeknek az erőknek a kényes egyensúlyától függ. A nagyságuk pedig a fémrészecskék átmérőjének függvénye. A relatíve nagy fémrészecskék esetén a hidrodinamikai erők hangsúlyosabbak, míg a kisebb fémrészecskék esetében a kolloid erők (van der Waals, elektrosztatikus vonzó/taszító erők és a hidrofób/hidrofil kölcsönhatás) a fontosak. Mindezek közül legnehezebb a hidrofób/hidrofil kölcsönhatás erőit megadni, mivel nincsenek általános leírások erre az erőre az irodalomban. Robert P. Socha és társai cikkükben szilíciumkarbid szemcsék viselkedését hasonlították össze a szilícium-dioxid szemcsék viselkedésével Watt's fürdőben történő felületkezelésük során. A leváló réteg felületi érdessége alapján tettek megállapításokat a hidrofób illetve a hidrofil viselkedésre.

A legfontosabb levonható következtetés az, hogy a szilárd részecskék oldatban való jelenléte erős hatást gyakorol a képződő fémréteg textúrájára. A hidrofil szilika részecskék nem akadályozzák meg az áram elektródfelülethez való jutását, így a felületen lévő szilícium-dioxid részecskéket el kell választani az elektród felületétől egy az elektródfelületen lévő elektromos kettős rétegtől vastagabb vizes filmréteggel. Ellenkező esetben erősen befolyásolják a felületen képződő krisztallitok orientációját és alakját, így egy durva egyenetlen felületi réteg képződését okozzák. A részben hidrofób szilíciumkarbid részecskék jól beágyazódnak a nikkelbe, ugyanakkor a képződő fémkrisztallitok méretére és alakjára tett hatásuk eredményeként egy sima, aprókristályos bevonat jön létre. Így a bevonatképzés egyik fontos eleme a kerámiaszemcsék hidrofóbicitása (*1-24. ábra*).

Külső áramforrás nélküli fémleválasztás alapja egy redukciós folyamat, melyben az elektronokat kémiai folyamatokból nyerjük. Ez történhet töltéscseréből, ahol egy kevésbé nemes és egy nemesebb fém egyszerre van jelen az oldatban. S a bevonatképzés során a nemesebb fém képezi a fémréteget az oldatba merülő kevésbé nemes fém felületén, az elektrokémiai feszültségsor alapján. Vagy kontakt-elektrokémiai eljárással, amikor a bevonandó fémet olyan fémmel érintkeztetjük, mely az alapfémnél is elektronegatívabb. Így az alapfém és a kontaktfém galvánelemet alkot, ahol a kontaktfém, mint anód oldódik, az alapfémre pedig, mint katódra, az oldatban lévő fém leválik. Mindezek mellett kémiai redukálószerből is származtathatjuk a kívánt elektronokat (***Török, 2004***).

Kémiai redukció elvén alapuló fémleválasztás során egy kémiai redukció, vagyis egy elektronleadás és elektronfelvétel játszódik le, ami a kémiai fürdő redukálószere és a leválasztani kívánt fém sójának fémionjai között megy végbe.
A folyamat alapegyenlete:

$$R^{+} \rightarrow R^{(n+z)+} + z \cdot e^{-} \quad (2)$$

$$Me^{z+} + z \cdot e^{-} \rightarrow Me^{0} \quad (3)$$

A folyamat során a redukálószer „z" elektronleadással oxidálódik. Az így leadott elektronokat a fürdőben lévő fém ionok felveszik, ezáltal redukálódnak és kialakul egy monoréteg a szubsztrát felületén, ehhez azonban az is szükséges, hogy a redukálószer redoxi-potenciálja negatívabb legyen, mint a leválasztani kívánt fémé. Természetesen a szubsztrátnak is rendelkeznie kell egy kellően katalitikusan aktív felülettel, melyen a fent ismertetett redukció végbemehet. Ugyanis amíg a monoréteg nem épül ki, addig a szubsztrát, mint katalizátor vesz részt a folyamatban és elősegíti a rétegképződést. Az első monoréteg után már maga a bevonat a katalizátor, tehát egy autokatalitikus reakcióról van szó (***Taheri, 2003***). Abban az esetben, ha ez nem teljesül, akkor a bevonatképzés előtt katalizálni, vagyis aktiválni kell a szubsztrát felületét. Különféle előkezeléseket (különféle savas előkezelő oldatok alkalmazása, felületi oxidáció, ón-kloridos érzékenyítést követő palládium-kloridos aktiválás) lehet a szubsztrátot alkalmassá tenni a fémleválasztásra. (***Orgován, 1989***). Az ily módon aktivált szubsztrátra már ki tud épülni a kívánt fémbevonat. A bevonat összetétele és ez által a mechanikai tulajdonságai a fürdő redukálószerének függvénye. A redukálószerként alkalmazott hipofoszfát esetén foszfor épül be a fémrétegbe, illetve aminoborán, bórhidrid használatakor a réteg bórt tartalmaz (***Davis, 1993***). A fém ionok autokatalitikus kémiai redukciója során tehát nem tiszta fém, hanem fém-vegyület képződik a szubsztrát felületén.

Kémiai nikkelezést, azaz a nikkel só vizes oldatából történő leválasztást hipofoszfit redukciója révén 1844-ben Waltz alkalmazta először, azonban a redukálószer gyenge minősége miatt érdes bevonat képződött. Közel egy évszázaddal később A. Brenner és G. Riddel (1945) laboratóriumi kísérleteket folytattak a témában és ez által tették le a fémleválasztás ipari alkalmazásának technológiai alapjait. (***Taheri, 2003***).

Ez a technológia teljes egészében kiegészíti a galvanikus eljárást, hiszen egyaránt lehetővé teszi a félvezető és szigetelő anyagok bevonását. Ily módon csövek, edények, furatok belső felületének bevonása is lehetővé válik. Így megvalósítható a nemvezető anyagok (üveg, kerámia műanyag), félvezetők (szilícium, germánium) bevonása, valamint mágneses, elektromos tulajdonságú ötvözetbevonatok előállítása, melyeket az olaj-, gáz-, elektronikaipar, vegyipar, autóipar, űrhajózás, bányászat, műanyagipar, optika, nyomdászat, atomerőművek, számítástechnika, textilipar, papíripar, és faipar egyaránt alkalmaz a legkülönfélébb kopásálló, korrózióálló bevonatokkal ellátott alkatrészek és szerkezetek gyártásakor.
A kémiai nikkelezéshez, tágabb értelemben a kémiai redukciós eljárásokhoz a minél jobb bevonatképződéshez az alábbi fürdő alkotókra van szükség *(**Mallory & Hajdu, 1990***):

- Leválasztani kívánt fém sója (nikkel-só: nikkel-szulfát ($NiSO_4$); nikkel-klorid ($NiCl_2$)) a leválasztandó fémiont adja;
- Redukálószer, nikkel redukciójához szükséges elektronokat biztosítja; pl. nátrium-hipofoszfit; amino-boránok (dimetil-aminoborán [$(CH_3)_2NHBH_3$]; dietil-aminoborán

$[(C_2H_5)_2NHBH_3]$); nátrium-borohidrid (nátrium-tetrahidrido-borát $[Na(BH_4)]$; hidrazin-hidrát $[N_2H_4 \cdot H_2O]$.

- Komplexképző, feladata a rendelkezésre álló szabad nikkel mennyiségének ellenőrzése, stabilizálják az oldatot, biztosítják a szükséges redoxi-potenciál kialakulását; ammónium-klorid, kálium-cianid, karbonsavak, ammónium-hidroxid;
- Puffer adalék, feladata a bevonatképzés során a hidrogén által okozott pH változás megszűntetése, acetát, propionsav és borostyánkősav, nátriumsók, a puffer anyag kiválasztása a mindenkor szükséges pH-tól függ.
- Katalizátor, feladata aktiválni a redukálószert, s így gyorsítani a fémleválást, növeli a reakció sebességét; alkáli-fluoridok, tetraborátok, szelenátok, borátion, karbonsavak anionja, adipinsav;
- Stabilizátorok, feladatuk megakadályozni az oldatok önbomlását, ólomionok, ónionok, arzénionok, molibdénionok, karbamid;
- Inhibitor a redukció ellenőrzésére;
- Nedvesítőszerek: a felület jobb nedvesítése érdekében alkalmazzák, ionos és nem ionos tenzidek.

A fürdőben végbemenő reakciók nem csupán egy egyszerű kémiai redukciót jelentenek. Ennél sokkal bonyolultabb folyamat rendszerről van szó, de a fémleválasztás alapja még is a fémsó redukciója elemi fémmé. A gyakorlatban túlnyomórészt savas fürdőket használnak, ezen belül is hipofoszfitos fürdőket, melynél nátrium-hipofoszfitot alkalmaznak redukálószerként. Kémiai nikkel réteg kiépülésekor az alábbi reakciók játszódnak le:

$$(H_2PO_2)^- + H_2O \rightarrow H^+ + (HPO_3)^{2-} + 2H_{adszorb} \quad (4)$$

$$Ni^{2+} + H_{adszorb.} \rightarrow Ni + 2H^+ \quad (5)$$

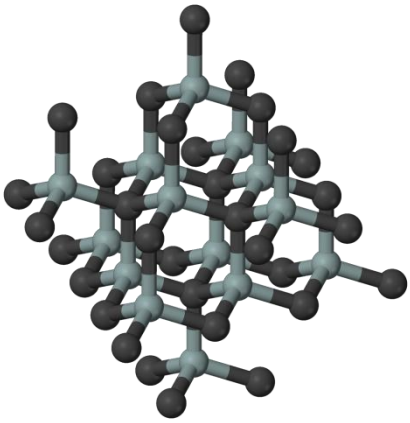
$$(H_2PO_2)^- + H_{adszorb} \rightarrow H_2O + OH^- + P \quad (6)$$

$$(H_2PO_2)^- + H_2O \rightarrow H^+ + (HPO_3)^{2-} + H_2 \quad (7)$$

Az (4) egyenletben a leadott hidrogén adszorbeálódik a katalitikus felületen; majd az adszorbeálódott hidrogénnek köszönhetően a nikkel redukálódik a szubsztráton (5). Ezzel egyidejűleg az adszorbeált hidrogén redukálja a hipofoszfit kis részét, és víz, hidroxidion, és foszfor képződik (6). Azonban a hipofoszfit túlnyomó része a katalitikus oxidációban vesz részt, ahol ortofoszfát és hidrogén gáz képződik, ami a nikkelfürdő hatékonyságának csökkenését eredményezi (7) (***Davis, 1993***). Más megfogalmazásban (***Mallory & Hajdu, 1990***) a nikkel ion és szabad komplexképző vizes hipofoszfit oldatában elemi nikkel és foszfor képződik, a redukálószer oxidálódik hipofoszfáttá és dihidrogén-foszfáttá, valamint hidrogén gáz fejlődik. A reakciókból tisztán kivehető, hogy a képződött bevonat nem tiszta nikkel, hanem nikkel-foszfor vegyület, melyre már Gutzeit is rámutatott levezetéseiben. Ez által megadott teljes folyamat az alábbi egyenlettel írható le:

$$3\,(H_2PO_2)^- + 3\,H_2O + Ni^{2+} \rightarrow 3\,(H_2PO_3)^- + 2\,H_2 + 2\,H^+ + Ni. \qquad (8)$$

Mint minden felületkezelési eljárásnak, így a kémiai úton történő fémleválasztásnak is számos befolyásoló tényezője van, melyek külön-külön, vagy akár végtelen kombinációkban, de meggátolhatják a fémréteg, jelen esetben a nikkel réteg kiépülését a szubsztrát felületén. Magának a rétegképződési sebesség/ bevonási sebességnek legkevesebb öt változója lehetséges, úgy, mint a *nikkel ion és hipofoszfit ion, a képződött hidrogén, a hipofoszfát ion és a komplexképző ion koncentrációja*. Ezekhez még legalább három adódik hozzá, a *hőmérséklet, a nikkel só anionja* és egy vagy több *stabilizátor***.** Tehát egy kémiai nikkelezés során nem kevesebb, mint nyolc változó értékét kell folyamatosan ellenőrizni (***Mallory & Hajdu, 1990***). Ray Taheri szerint is hasonló tényezők dominálnak a rétegképződési folyamatok során azonban, a hőmérséklet, nikkel ion koncentráció az oldatban, valamint a redukálószer típusa és redukálószer koncentrációja mellett *a pH, a fürdő terhelhetősége, valamint az összeomlási/önbomlási faktor* játszik kulcsszerepet. (***Taheri, 2003***) De mindennek az alapja a katalitikusan aktív felület, melynek hiányában a fenti befolyásoló tényezők optimális beállítása ellenére sem képződik fémréteg a szubsztrát felületén.



1-25. ábra Szilíciumkarbid szerkezeti modellje

(Wikimedia Foundation, Inc., 2010)

Katalitikusan aktív felület. A fent bemutatott felületkezelési technikák alkalmazása csak tiszta és a bevonatképzési technika számára megfelelő alapanyagon (szubsztráton) végezhető el. A tiszta felület alapkövetelmény, ami számos egyszerű tisztítási, mosási vagy zsírtalanítási eljárással megvalósítható ***(Török, 2004)***. Azonban a bevonatolási technikáknak való megfelelés sok esetben nehézségekbe ütközik. A galvanizálási technikák esetén az alapanyagnak vezetőnek kell lennie, hogy a fémleválási folyamatok lejátszódhassanak, így pl. a műanyagok esetén, melyek nem vezető anyagok, a felületi réteg módosításával, azok vezető fémrészecskékkel történő beültetésével lehet a felületet alkalmassá tenni a galvanikus rétegleválasztásra. Kémiai fémleválasztás esetén aktívnak, pontosabban katalitikusan aktívnak kell lennie, hogy a redukciós folyamatok végbemenjenek, és a szubsztrát felületén fémréteg tudjon leválni. Kerámiák esetén a mosási, zsírtalanítási folyamatokat követően különböző előkezeléseket kell végezni, annak érdekében, hogy a kémiai redukción alapuló fémleválasztás az *inert felületen* megvalósuljon.

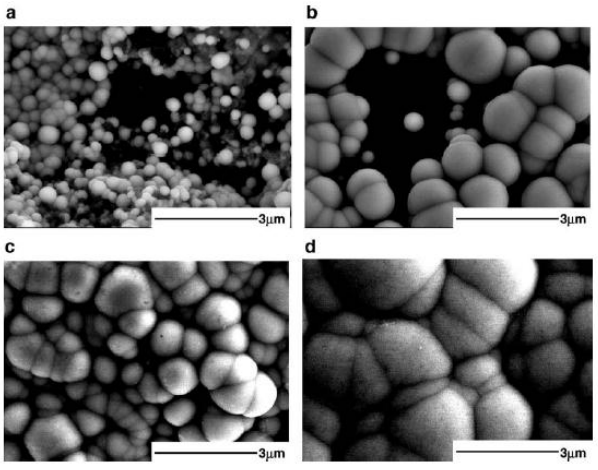
Az inert[18] kifejezést a tudomány számos területén használják. A kémiában használt inert kifejezés a kémiailag nem aktív anyagokat jelenti. Inertek a nemesgázok, mert teljesen ellenállóak az alapkémiai reakciókban (mint, pl. az égés), ami a vegyérték elektronszerkezettel, külső vegyérték héjjal magyarázható. A telített külső elektron héjjal rendelkező inert atom nem könnyen tud felvenni vagy leadni elektront, (mert számára kedvező energetikai helyzetben van és ezt bármiféle elektrontranszport csak rontaná), így nem tud részt venni a kémiai

[18] Maga a szó latin eredetű, szófaját tekintve melléknév. Jelentése tapasztalatlan, járatlan. A szó maga az in + art, ars – ügyesség, jártasság szóból alakult ki 1647-ben.

reakciókban. Az inert szubsztrátoknak sok energiára van szükségük ahhoz, hogy más elemekkel reagáljanak és vegyületeket képezzenek. Magas hőmérsékleten és nagy nyomáson gyakran szükséges, néha kívánatos a katalizátorok jelenléte. Így van ez a kerámiák (*1-25. ábra*) és műanyagok esetén is, amikor felületbevonásra kerül sor. Ugyanis a kerámiák ellentétben a fémekkel, kovalens kötésekkel rendelkező kristályrácsot alkotnak és ezek a kötések nem teszik lehetővé szabad elektronok létét, így a kémiai anyagokkal nem vagy csak nagyon kis mértékben képesek reakcióba lépni. Ezért mondjuk azt, hogy a kerámiák kémiailag inert anyagok, s ezek alapján a diszpergált részecskékkel erősített fémkompozitokban leggyakrabban alkalmazott második fázis, a szilíciumkarbid is inert felülettel rendelkezik (***Merriam-Webster, 2009***). Éppen ezért, hogy az összetett anyagoknak a határfelületi adhézióját növelni lehessen, a kerámia szemcséket aktiválni kell, vagyis a felületüket olyan vékony réteggel kell bevonni, mely elősegíti a kémiai redukció elvén alapuló fémleválást.

A *felületaktiválás*ra a szakirodalom többféle módszert is megad különböző szubsztrátok esetén. Ilyen pl. a savas nátrium-hipofoszfitos előkezelés kész kompozitok (*1-26. ábra*) ***(Li, An, & Wu, 2006)*** illetve alumínium, vagy alumínium-ötvözet szubsztrátoknál ***(Takáts, Sziráki, Török, Sólyom, Gácsi, & Gál-Solymos, 2007)***, vagy a kerámia szemcsék felületi oxidációja karbidképződés megakadályozása érdekében ***(Yaghmaee & Kaptay, 2005)***, illetve a szemcsék palládium-kloridos (kétlépcsős) aktiválása karbon nanocsövek **(*Ru-jun & Yu-cheng, 2007)***, bórkarbid szemcséken ***(Zhu, Dong, & Lu, 2008)***.

Savas előkezelés. A savas, vagy pontosabban a nátrium-hipofoszfitos előkezelés – tejsavas előkezelés lényege, hogy egy gyengén savas kb. 4,5±0,1 pH-jú oldatba néhány percre belehelyezik a szubsztrátot, s ennek következtében a felületen egy vékony hipofoszfit filmréteg épül ki.



1-26. ábra Nikkelezett Al/SiC kompozitok SEM felvételei, különböző felületkezelési idők mellett

(a) 2 perc, (b) 8 perc, (c) 15 perc, (d) 25 perc (átvéve (Li & An, 2008) e: , Fig. 7)

Eddig elsősorban alumínium lemezek felületaktiválásához (*Bár a fentiekben úgy említettük, hogy a fémek katalitikusan aktív felületek és előkezelést nem igényelnek felületbevonásukhoz, azonban az alumínium ebből a szempontból kivétel. Ennek oka, pedig az oxigénnel mutatott nagy affinitása, melynek eredményeként szobahőmérsékleten összefüggő, igen vékony oxid hártya jön létre a felületén. Az alumínium-oxid pedig, mint keramikus réteg viselkedik, így az alumínium felületéről el kell távolítani, hogy fém tiszta réteget kapjunk, melyen már elvégezhető a felületkezelés*) használták, szilíciumkarbid, illetve egyéb kerámia szemcsék felületaktiválásához még nem, csupán kész kompozitok esetén alkalmazták előkezelőként. Ennek az lehet az oka, hogy a szilíciumkarbid atomjai erős kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, valamint a kerámia szemcse kémiailag nagyon inert, így az előkezelés során a vizes oldatból az ionok csak adszorpció révén tudnak megkötődni. Az adszorpció pedig nem más,

mint egy *mennyiségi* többlet a felületen, s ezzel együtt – a kölcsönhatás révén – „valamilyen" *minőségi* (szerkezeti, energetikai) változás is bekövetkezik. A mennyiségi többlet – a felületen megkötött ionok (vizes oldatokban disszociált molekulák), gázmolekulák révén, és minőségi változás – a felületre „tapadt" részecskék révén egy szerkezeti – új tulajdonságokkal rendelkező felületi réteget eredményez. Mivel jelen esetben egy szilárd felületre oldatmolekulák adszorbeálódnak, így mind az oldott anyag, mind az oldószer megtapadhat a szubsztrát felületén. Az adszorpciós réteg ennél fogva nem homogén, egységes réteg, hanem ún. szolvátréteg[19], ami mind az oldószert, mind az oldott anyagokat tartalmazza. Ebben a szolvátrétegben az előkezelés során megtapadt hipofoszfit molekulák a felületi kötődés erőssége és jellege alapján fiziszorpcióval[20] kapcsolódnak a szilíciumkarbid szemcsék felületére, mely gyenge kötődést eredményez ***(Berecz, 1980)***. *Ezt azonban még kísérletekkel nem igazolták, így adódik a kérdés, hogy ez az elmélet milyen mértékben tükrözi a valóságot, és ezek alapján képződhet-e összefüggő tömör kémiai nikkel réteg vagy sem a szemcsék felületén.*

Felületi oxidáció. Szilíciumkarbid szemcsék oxidálását, mint felületmódosító eljárást a már korábban ismertetett karbidképződés megakadályozása érdekében már eddig is használták, de a rétegleválasztásokhoz előkezelésként még nem. Annak ellenére, hogy a fém-ionos határfelületi adhézió nagyobb, mint a fém-kerámia és így a kialakuló bevonat tapadása jobb, ha ionos jellegű oxid réteget képezünk a kovalens kötésű szilíciumkarbid szemcsék felületén (***Kaptay, 2005***). Az oxid réteg kialakítása, és így a szilíciumkarbid oxidációs mechanizmusainak ismerete fontos, annak érdekében, hogy a lehető legjobb oxid réteg jöhessen létre a kerámia szemcsék felületén.

A szilíciumkarbid oxigénnel történő reakciója többlépcsős folyamat. A hőmérséklet függvényében két részre lehet osztani, passzív oxidációra és aktív oxidációra. Ezek tanulmányozása és a két részfolyamat átmeneti hőmérsékletének meghatározása kutatási téma.

Villegas és társai cikkükben (***Villegas, Sierra, Lucas, Fernandez, & Caballero, 2007***) az alábbi reakciókkal értelmezték a szilíciumkarbid oxidációját.

$$SiC(s) + \tfrac{3}{2} O_2(g) \rightarrow SiO_2 + CO(g) \qquad (9)$$

$$SiC(s) + O_2 \rightarrow SiO(g) + CO(g) \qquad (10)$$

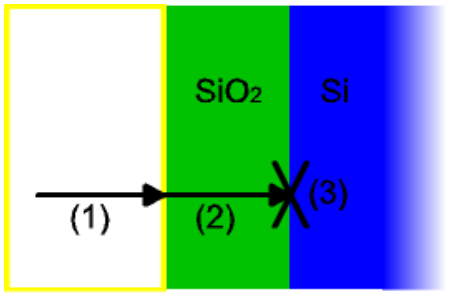
Az (9) egyenlet alapján a kerámia szemcsék felületén szilícium-dioxid réteg ($T \leq 1400°C$) képződik, mely folyamatot passzív oxidációnak neveznek. Ebben a részfolyamatban tömegnövekedés mutatkozik a szemcséken. A (10) egyenlet magasabb hőmérsékleten ($T \geq 1400°C$) megy végbe, és a folyamat során szilícium-monoxid gáz és szén-monoxid gáz képződése figyelhető meg. Ezt a folyamatot nevezik aktív oxidációnak. Itt a gázképződés következtében tömegcsökkenés tapasztalható. Más megfogalmazásban, az adott hőmérsékleten az aktív oxidációs régió az a pont, ahol az oxigén parciális nyomása (P_{O2}) a gáztérfogatban kisebb, mint a kritikus nyomás (P_{O2max}.) és a passzív oxidációs régió pedig, ahol a $P_{O2} > P_{O2max}$ ***(Gulbransen, Andrew, & Brassart, 1966)***. A tömegváltozás mértéke a kerámia

[19] Gyenge kapcsolat az oldószer és az oldott anyag között, valamint az oldott anyag részecskéi körül az oldószer molekulái rendezetlenül helyezkednek el, szolvátburkot képeznek.

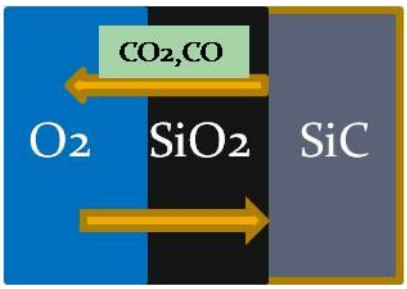
[20] A fiziszorpció van der Waals kölcsönhatással létrejövő, a felülettől nagyobb távolságon és kisebb energiájú kötődést biztosító minőségi adszorpció.

szemcsék (SiC) természetétől, illetve az oxidáció hőmérsékletétől függ. A két folyamat közti átmenet hőmérséklete a szilíciumkarbid összetételének, a szemcseméretének, a gázáramlásnak, a parciális és az össznyomásnak a függvénye.

Annak érdekében, hogy a szemcsék felületén ionos jellegű felületi réteg alakuljon ki, a szilíciumkarbidot passzív oxidációnak kell alá vetni. Ez jelen esetben 1400°C alatti oxidációt jelent. Az oxidáció során képződött oxid réteg felépítése a fenti egyenletek ellenére nem egyértelmű. Urena és társai (***Urena, Martınez, Rodrigo, & Gil, 2004***) SiC részecskék 1200°C-on 2-8h oxidációját végezték el. A kísérleteik alapján megállapították, hogy az oxidáció folytonos homogén bevonatot eredményez. A SiC oxidációja során amorf szilícium-dioxidot és α-krisztoballitot tartalmazó réteg képződött, a kristályos fázis aránya az oxidációs idő növelésével növekedett. K. Guerfia és társai (***Guerfia, Lagerge, Meziani, Nedellec, & Chauveteau, 2005***) cikkükben ezzel ellentétben egy átmeneti oxo-karbid réteg képződését említik, melyet növelt hőmérsékleten, levegőn végzett oxidációs kísérleteiket követően különböző technikákkal vizsgáltak (termo-gravimetriával, DRIFT analízissel, ^{29}Si MAS NMR és ^{13}C MAS spektroszkópiával). Ezek a vizsgálatok igazolták, hogy az oxidáció SiO_xC_y és SiO_2 átalakulást okoz a SiC-ban. Minden SiC minta esetén a szilícium-oxo-karbid és a szilíciumkarbid fázisok uralkodó oxidációs folyamata előfordul már elég alacsony hőmérsékleten (25-750°C-on). 800°C-os oxidáció során néhány SiO_2 típus jelenlétét detektálták a szilárd felületen. A magas hőmérsékletű kezelés extrém módon eltávolította a grafitos régiókat a SiC fázisból és néhány szilícium-oxo-karbidot és jelentős mennyiségű SiO_2-t hozott létre. 1000°C-os oxidáció után a SiC_2O_2 és $SiCO_3$ fázisok és nagy mennyiségű SiO_2 jelenlétét mutatták ki.



a)



b)

<u>1-28. ábra</u> Szilícium és szilíciumkarbid oxidációja Deal-Grove modell szerint

a) Szilícium oxidációs modellje
b) Szilíciumkarbid oxidációs modellje

Tehát az oxidáció során túlnyomórészt szilícium-dioxid képződik, mely különböző kristálytani formákban lehet jelen, de ugyanakkor nem kizárt, hogy az oxidáció egy átmeneti oxo-karbid réteget is eredményez, melynek karbid és oxid aránya a hőmérséklet növelésével változik. *Így lényeges lenne a szilíciumkarbid oxidációjának kísérletekkel történő vizsgálata, vagyis a passzív oxidáció során kialakuló réteg röntgen-diffrakciós és röntgen-fotoelektron-spektrométeres analízise, hogy a képződött fázisok azonosításával a felületi réteg egyértelműen megadható legyen.*

Emellett felmerül az a kérdés is, hogy vajon mekkora és milyen vastag oxid réteg képződik a szemcsék felületén, és ennek mekkora hányadát teheti ki az oxo-karbid. Számos publikáció található a szakirodalomban, melyek a szilíciumkarbid oxidációjának kinetikájával foglalkoznak, és arra keresik a választ, hogy vajon hogyan, mi módon épül ki az oxid réteg és hogyan, milyen fizikai paraméterek illetve modellek segítségével lehet a képződött oxid vastagságát meghatározni.

Az első jelentősebb, és máig alap cikként nyilvántartott publikáció (***Costello & Tressler, 1986***) különböző szilíciumkarbid egykristályok és polikristályok, valamint szilícium oxidációs kinetikáját foglalja össze. Kísérletek alapján megállapították, hogy ezeknek a félvezető, kerámia anyagoknak az oxidációja a jól ismert Deal-Grove modell[21] szerint megy végbe (*1-28. ábra*).
Ez a modell matematikailag írja le az oxidréteg növekedését az anyag felületén. Először a szilícium termikus oxidációjakor írták le, de kiterjeszthető szilíciumkarbid oxidációjára is. A modell feltételezi, hogy az oxidáció folyamata a már kialakult oxid réteg és a szubsztrát határfelületén játszódik le, nem pedig az oxid réteg és az oxidáló gáz határfelületen, emellett az alábbi három részfolyamatot veszi figyelembe:

1. Diffúzió (molekulák vándorlása) a környezeti/oxidáló gáz belsejéből a határfelületre;
2. Diffúzió a létrejövő oxidrétegen keresztül az oxid - szubsztrát határfelületre (Fick diffúziós törvénye);
3. Az oxidáló gáz reakcióba lép a szubsztráttal.

Abban az esetben, ha a modellt szilíciumkarbidra alkalmazzuk a karbon jelenlétét is bele kell illeszteni a rendszerbe. *Így az első folyamatot követően a rendszerben lévő karbon (szabad karbon) egy részének eltávozása történik szénmonoxid, széndioxid formában a felületi rétegekből, és így nagyobb teret engedve az oxidáló gáznak a szilícium atomokhoz való eljutásához. A képződő oxidrétegen keresztüli diffúziós folyamat már a modell szerint értelmezhető.*

Az oxidáció során létrejövő oxidréteg vastagságát Deal-Grove modell szerint egy négyzetgyökös összefüggés alapján lehet meghatározni. A kezdeti tiszta szubsztrát felületén t idő múlva egy X_0 rétegvastagságú oxidréteg képződik:

$$t = \frac{X_0^2}{B} + \frac{X_0}{B/A} \qquad X_0(t) = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4Bt}}{2} \tag{11}$$

A, B konstansok a reakció és az oxidréteg tulajdonságait jellemző paraméterek függvényei.
Ha már van oxid a felületen (τ – a kezdeti oxidréteg kialakulásához szükséges idő) az egyenlet módosulni fog, még pedig a következőképpen:

$$(t+\tau) = \frac{X_0^2}{B} + \frac{X_0}{B/A} \qquad X_0(t) = \frac{-A + \sqrt{A^2 - 4B(t+\tau)}}{2} \tag{12}$$

A (4) egyenlet diszkriminánsa kétféle módon határozható meg.

$t+\tau << A^2/4B$ esetén az $X_0(t) = \frac{B}{A}(t+\tau)$;

$t+\tau >> A^2/4B$ esetén pedig $X_0(t) = \sqrt{B \cdot (t+\tau)}$,

[21] A modell 1965-ben jelent meg először publikálva, mely publikáció két szerzője Bruce Deal és Andrew Grave volt.

mely összefüggéseknél a B négyzetes/parabolikus együttható, B/A pedig lineáris együttható, mindegyik exponenciálisan függ a hőmérséklettől. ($B = B_0 e^{-E_A/kT}$; $B/A = (B/A)_0 e^{-E_A/kT}$, ahol E_A az aktivációs energia, k Boltzmann-állandó, T pedig a hőmérséklet).

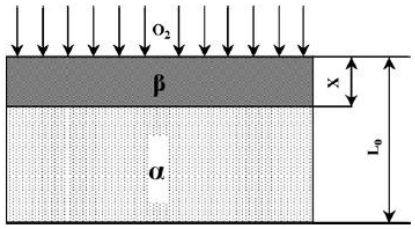
A Deal-Grove modell szerint végbemenő oxidáció kinetikáját jelentős mértékben befolyásolja a kerámia szemcseméret. Jia Quanli és társai (***Quanli, Haijun, Suping, & Xiaolin,*** *2007*) a szilíciumkarbid 1100-1200°C feletti oxidációjakor jelentkező tömegnövekedést a klasszikus parabolikus egyenlettel közelítették.

$$W^2 = Kt + b \approx Kt \qquad (13)$$

ahol a W=ΔW/A, a területegységre jutó tömegnövekedés, $K=K_0\exp(E_a/RT)$ a parabolikus sebesség konstans, t az idő és „b"az a konstans, amely összegzi a lehetséges kezdeti nem-parabolikus állapot hatását, a parabolikus folyamat kezdetének pontos definíciójának bizonytalanságát.

Kísérleteik során mikro és nano-méretű SiC porok oxidációs kinetikáját tanulmányozták. A mérési eredmények alapján megállapították, hogy a SiC porok tömegnövekedése parabolikus összefüggésben van az oxidációs idővel 1100-1200°C felett. SiC porok oxidációs kinetikája erősen függ a részecskék méretétől és a tömegnövekedés és a sebesség növekszik a SiC részecskeméretének csökkenésével. SiC porok oxidációs mechanizmusát a molekuláris oxigén áthatolásával ellenőrizték.

Xin-mei Hou és társai (***Hou & Chou***, *2008*) (***Hou, Chou, & Li***, *2009*) a korábbi parabolikus modellt továbbfejlesztették. Az általuk megalkotott modell kvantitatív módon veszi figyelembe a részecskeméret hatását az oxidáció kinetikára. Összehasonlítva a korábbi SiC oxidációjával foglalkozó tanulmányokkal, melyek mindig a parabolikus sebesség törvényt alkalmazták, a fő különbség az új modell és parabolikus sebesség törvény között, hogy a parabolikus sebesség törvény „K" paraméterének fizikai jelentést ad, ami kifejezhető a hőmérséklet, a diffúziós tényező, a részecskeméret, oxigén koncentráció függvényeként. Minden paraméter tiszta fizikai jelentéssel bír az új modellben. Néhány különleges esetben ezeknek a paramétereknek egy része kombinálható, azért, hogy megalkossanak egy segéd függvényt, az oxidációs idő függvényét és ez által az új modell egy egyszerű kifejezésre redukálódjon.



<u>1-29. ábra</u> Pellet oxidációjának sematikus ábrája

[(Hou & Chou, 2008); Fig. 1]

Az <u>*1-29. ábra*</u> az oxidáció sematikus vázlatát mutatja, ahol α jelöli a szilíciumkarbidot, β a képződött oxid réteget, melynek vastagsága X, és így a szilíciumkarbid teljes vastagsága L_0. Az oxidáció az oxigén diffúziójával követhető nyomon. Ez alapján a szilíciumkarbid oxidált hányada (ξ) az alábbi összefüggéssel adható meg:

$$\xi = \sqrt{\frac{1}{\Theta_T}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) t, \qquad (14)$$

$$\text{ahol a } \Theta_T = \frac{\upsilon_m L_0^2}{2K_O^{0\beta} D_O^{0\beta} (\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^{eq}})} \qquad (15)$$

jelenti. A (14) egyenletben ΔE az aktiválási energia, Θ_T a P_{O_2}, $P_{O_2}^{eq}$ és az L_0 függvénye, ahol a $P_{O_2}^{eq}$ az oxid egyensúlyi parciális nyomása, T a hőmérséklet, $K_O^{0\beta}$, és a $D_O^{0\beta}$ hőmérséklettől független konstansok, de a szilíciumkarbid anyagára vonatkoznak. A υ_m együttható, mely függ a szubsztráttól és a reakciótól, és az L_0-tól, a szilíciumkarbid vastagságától. Ha a $P_{O_2}^{eq}$ nagyon kicsi, vagy a $P_{O_2}^{eq}$ hőmérséklet együtthatója elhanyagolható, akkor a Θ_T olyan konstans, mely csak az oxigén parciális nyomásától és az L_0 vastagságtól függ.
A (14) egyenlet alapján belátható, hogy a hőmérséklet növelésével az oxidált hányad növekszik. Vagyis nagyobb hőmérséklet nagyobb oxidációs sebességet jelent. Így az oxidációs sebesség nem más, mint $\eta = dT/dt$. Ezek alapján, ha a mintát szobahőmérsékletről egy adott T_0 hőmérsékletre hevítjük, akkor a hőmérséklet $T = T_0 + \eta t$. Ezt figyelembe véve a fenti oxidált hányad képlete (ξ) az alábbi képletté módosul:

$$\xi = \sqrt{\frac{1}{\Theta_T} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \frac{(T - T_0)}{\eta}} \qquad (16)$$

Ez alapján az oxidált hányad a hőmérséklet különbség, az aktiválási energia (118,1 kJ/mol), az oxidációs sebesség (oxigén diffúziója) és Θ_T (1050) ismeretében megadható. A számítási hiba lehetőség sokkal kisebb. A modell számítási hibája a következő egyenlettel adható meg:

$$\Delta = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} \frac{\left|(\chi_i)_{mea} - (\chi_i)_{cal}\right|}{\left|(\chi_i)_{mea}\right|} \times 100\% \qquad (17)$$

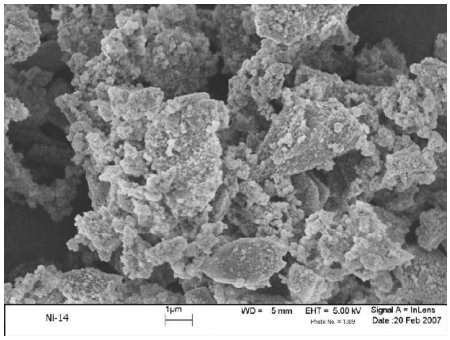
ahol a Δ az átlagos relatív hiba, $(\chi_i)_{mea}$ a kísérleti adat, $(\chi_i)_{cal}$ a modellből számított érték és N a kísérleti pontok száma. Pl. a SiC port 1173-1473K-n levegőn oxidálva, a parabolikus sebesség modell átlagos mérési hibája 8,9%, miközben az új modell esetén 5,2%.
Ettől még egyszerűbb, bár csak közelítő megoldásként kezelhető Villegas és társai ***(Villegas, Sierra, Lucas, Fernandez, & Caballero,*** *2007)* által publikált oxidált hányad meghatározás, melyet a szilíciumkarbid tömegmérésére alapoztak. Így az oxidált hányadot az alábbi képlettel adták meg:

$$V_{SiO_2} = \frac{3\Delta\omega / \rho_{SiO_2}}{((m_0 - 2\Delta\omega)/\rho_{SiC}) + (3\Delta\omega / \rho_{SiO_2})} \qquad (18)$$

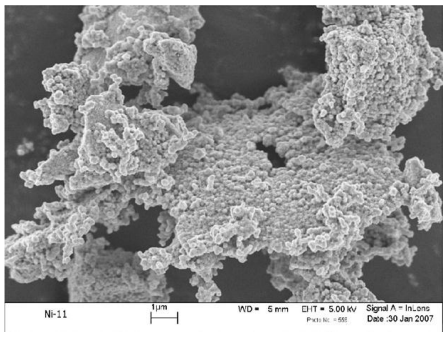
ahol a V_{SiO2} a képződött oxid térfogathányada, m_0 (W) a SiC por kezdeti tömege a hőkezelés előtt, Δω a hőkezelés során bekövetkező tömegváltozás, ϱ_{SiC} és a ϱ_{SiO2} pedig a SiC (3,21 g/cm^3) és a α-krisztoballit SiO_2 sűrűsége (2,27 g/cm^3). Azonos méretű gömböknek feltételezve a SiC szemcséket, akkor egy közelítő rétegvastagság is megadható:

$$X = 1{,}29 r_1 \left(1 - \sqrt{1 - V_{SiO_2}}\right) \qquad (19)$$

ahol a X (cikkben t-vel jelölik) az oxid rétegvastagsága, r_1 a SiC szemcse kezdeti sugara, és a V_{SiO_2} a korábban kiszámolt SiO_2 térfogathányada. A SiO_2 rétegvastagság a részecskeméretttel növekszik, 1400°C felett a rétegvastagság csökken, ahol a reakció átlép az aktív oxidáció zónájába.



a)



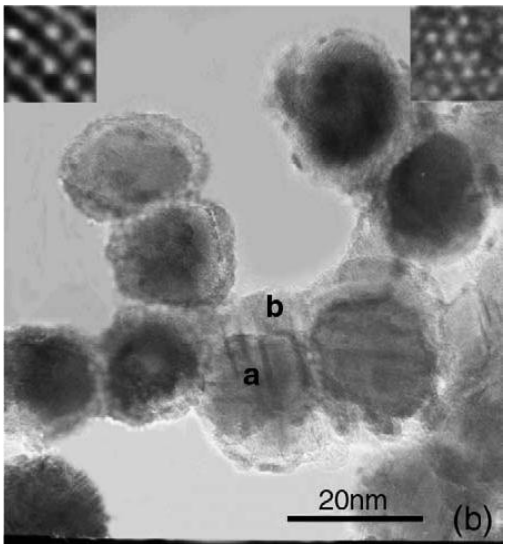
b)

1-30. ábra Bór-karbid szemcséken Ni-B réteg

a) 10 nm-es kémiai nikkel réteg
b) 20 nm-es kémiai nikkel réteg

(Zhu, Dong, & Lu, 2008; Fig. 3 e, g)

Palládium-kloridos aktiválás. Számos anyag (műanyagok, karbon nanocsövek, bórkarbid) felületkezelési műveleténél használják, mint felület-aktiválószert a palládium-kloridot. Ugyanis igen könnyen redukálódik fém palládiummá. Elsősorban olyan felületkezelési technikák előkezelő oldatának alkotója/komponense, melyekhez felületaktív szubsztrát szükséges. Ilyen technikák pl. a kémiai redukció elvén működő fémréteg leválasztások, mint pl. kémiai rezezés és nikkelezés. Az előkezelésnek két változata ismert, az egylépcsős, illetve a kétlépcsős technika. Az iparban elsősorban műanyagok esetén az egylépcsős változatot alkalmazzák, amikor az érzékenyítést és így egyben az aktiválást olyan oldat végzi, amely kolloid palládiumot tartalmaz és védőkolloidja ón-klorid. Pl. $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ és 50g/l $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, valamint 200ml/l HCl (cc.37%) összetételű oldat. A komponenseket összekeverik, majd felfőzik. Védőkolloid eltávolítását savas, lúgos vagy fluoridos mártással végzik. Abban az esetben, ha az aktiválást ónmentes eljárással valósítják meg, akkor a védőkolloid valamilyen szacharid, melynek eltávolítása nem szükséges a rendszerből ***(Orgován, 1989)***.



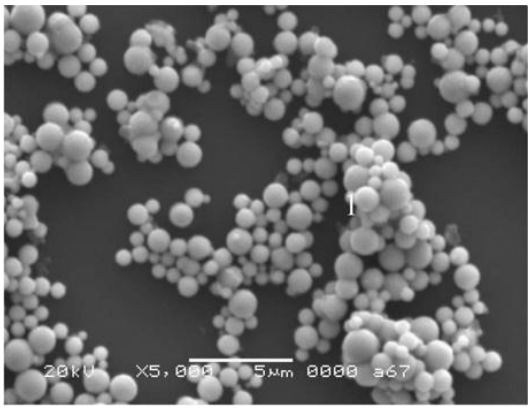
***1-31. ábra** Nikkelezett 20nm-es SiC szemcsék HRTEM felvétele*

(Zou és társai, Fig. 2 b)

Más szubsztrátok esetén, mint pl. karbon nanocsövek és különböző kerámia részecskék a két lépcsős változat terjedt el, melynél az érzékenyítést és az aktiválást külön oldatokba merítéssel valósítják meg. Így az ón-kloridos ($SnCl_2$) érzékenyítés során bázikus ón-klorid adszorbeálódik a szubsztrát felületén, amely a második, aktiválási lépcsőben a nemessó-oldatból (palládium-klorid) fémkristályokat redukál. Ezt a két lépcsős aktiválást elsősorban kémiai nikkelezésnél használják (kémiai rezezésnél ezüstoldatos aktiválást). Az előkezelést szobahőmérsékleten végzik, általában 30-60 s időtartamig, mely során (műanyagok esetén, kerámia szemcsék esetén 5-60 perc is lehet) a palládium-sóból az Sn^{2+} ionok hatására fém palládium redukálódik: $Sn^{2+} + Pd^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + Pd$ (***Orgován, 1989***).

Szakirodalomban számos publikáció foglalkozik a palládium-kloridos aktiválással, melyekben a kísérleteknél használt szubsztrát és az aktiváló oldat összetétele is igen eltérő lehet.

Xue Ru-jun és társai (***Ru-jun & Yu-cheng, 2007***) karbon nanocsövekre választottak le Ni-Fe-P réteget. A nanocsövek előkezeléséhez 10g/l $SnCl_2$ és HCl oldatot (érzékenyítés), valamint 0,5 g/l $PdCl_2$ oldatot (aktiválás) használtak. Az érzékenyítés ideje 45 perc, az aktiválás ideje30 perc volt. A cikkben közölt eredmények alapján az előkezelést követően egy sima és egyenletes bevonat jött létre a karbon nanocsövek felületén, melyhez az általuk optimálisnak tartott paraméterek: hőmérséklet 35°C, pH értéke 9,3.



***1-32. ábra** Kémiai nikkelezéssel gyártott Ni porszemcsék*

(átvéve: Zhang és Wu, Fig. 4. b,)

Yong és társai ***(Yong, Kang, & Neoh, 2001***) teflonbevonaton kívántak Cu-Ni kémiai fémréteget létrehozni, melyhez szintén ón-kloridos érzékenyítést és palládium-kloridos aktiválást használtak. Az alkalmazott oldatok érzékenyítésnél 0,3 tömeg% $SnCl_2$ és 2,5 tömeg% HCl (cc. 37térfogat%), az aktiválásnál viszont 0,1 tömeg% $PdCl_2$ és 1tömeg% HCl (cc. 37térfogat%) voltak. A kezelési idő jelentősen lecsökkent az előbbi cikkben közöltekhez képest, ugyanis az érzékenyítés mindössze 2 perc, amíg az aktiválás pedig 5 percre redukálódott. Ezek a rövid idők bizonyára a műanyag szubsztrátnak

köszönhetők, hiszen az Orgován-féle kézikönyvben (***Orgován, 1989)*** is néhány perces kezeléseket írnak elő a polimerek számára.

Zhu és társai (***Zhu, Dong, & Lu, 2008***) kerámia szemcsékre, pontosabban bórkarbid (B_4C) részecskéken képeztek nikkel bevonatot (*1-30. ábra*). A fémréteg leválasztást megelőzően ón-kloridos (0,07M $SnCl_2$, 40ml/l cc. HCl) érzékenyítést, és palládium-kloridos aktiválást (0,0042M $PdCl_2$, 40ml/l cc. HCl) alkalmaztak.

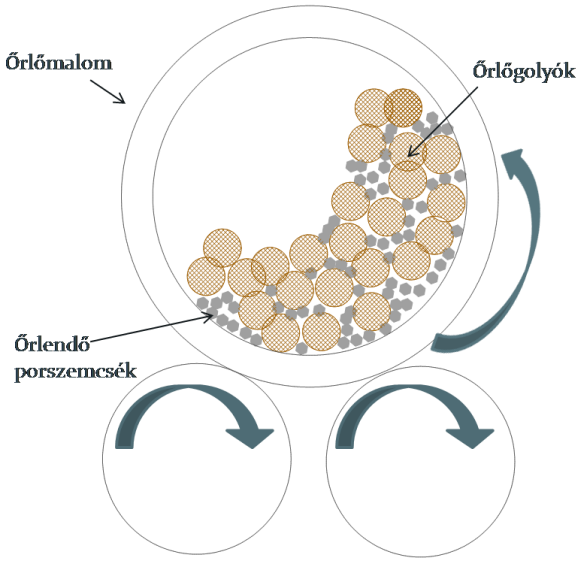
Zou és társai (***Zou & Cao, 2006***) 20 nm-es szilíciumkarbid szemcsékre választottak le nikkel réteget (*1-31. ábra*). Az előkezeléshez használt oldatok, az eddigiekhez hasonlóan ón-kloridos (0,1mol/l $SnCl_2$, HCl) érzékenyítő oldat valamint 0,5 g/l $PdCl_2$ aktiváló oldat. Az érzékenyítés csupán 5 percig tartott, míg az aktiválás 25 percet vett igénybe.

Zhang és Wu cikkének (***Zhang & Wu, 2007***) érdekessége, hogy az előkezelő oldatok összetételét nem közölték csak az alkotók kerültek megnevezésre. A másik érdekesség a hosszú időtartam, ugyanis mind az érzékenyítés, mind az aktiválás 1h-t jelentett. Szubsztrátként ultra finom 120 nm-es főleg α-SiC-ot használtak (*1-32. ábra*). A képződött nikkel bevonat kopásállóságát vizsgálták, melynek eredményeként a kémiai nikkel réteg keménységének köszönhetően a kopási korrózionak ellenállt a bevonat.

Li és társai ***(Li, Kang, Zhang, & Sichen, 2008***) különböző szubsztrátok nedvesítését vizsgálták és ezzel együtt a kialakult nikkel réteg milyenségét. Megállapították, hogy az előkezelt viszkóz műszálat nedvesíti a legjobban a nikkelfürdő a vizsgált poliészter, poliamid és karbon szállal szemben. Az előkezelés mindenegyes anyagtípusnál azonos volt, 1g/l $PdCl_2$ oldat és a kezelési idő néhány perc. Az itt felsorolt előkezelő receptek mindegyike alkalmas kémiai fémréteg leválasztására.

1.4.3. Szilárd fázisú fémbevonás

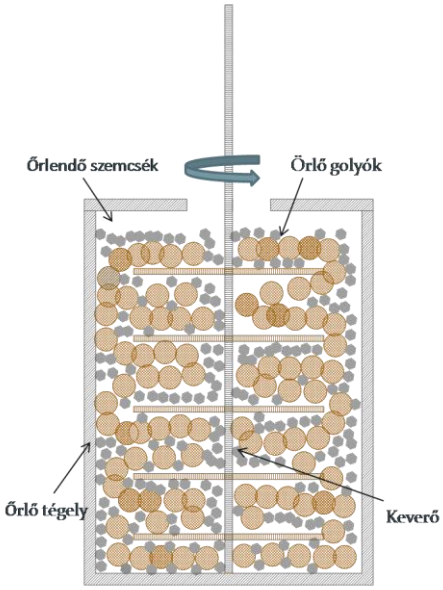
A gőz és vizes közegből történő leválasztás mellett mechanikai ötvözéssel (MA) is végeznek felületbevonást, pontosabban anyagok egyensúlyi és metastabil fázisainak egyesítését/szintézisét ***(Perez, Huang, Crawford, Sharif, & Lavernia, 1996)*** valósítják meg ezzel a porgyártási technikával. A mechanikai ötvözést Benjamin 1966-ban fejlesztette ki, a gázturbináknál használt nikkel alapú szuperötvözetek fejlesztésekor (kiválásos keményítéssel erősített oxid diszperziójú ötvözetek). ***(Suryanarayana, Ivanov, & Boldyrev, 2001***). Számos előnyei közül a legfontosabb, hogy vele újszerű ötvözetek állíthatók elő, melyek gyártása más technológiákkal nem lehetséges. A mechanikai ötvözés egy bonyolult szilárd fázisú folyamat, magába foglalja a porkeverék betöltését



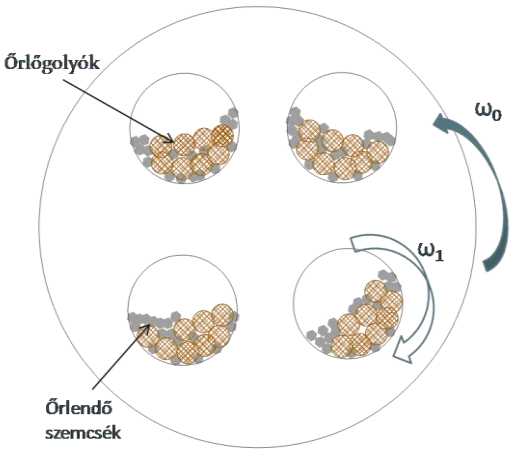
1-33. ábra Golyós malom elvi rajza

és annak őrlését (általában edzett acél vagy volfrámkarbid golyók, rozsdamentes őrlőtartályban) a kívánt őrlési időtartamig, védőgáz alkalmazása (argon) mellett. Az őrölni kívánt porkeverékhez 1-2 tömeg % tapadásgátlószert/kenőanyagot (sztearinsav) is adagolnak, hogy elkerüljék a porszemcsék közti túlzott hideg összehegedést, mely különösen a képlékeny fémporok őrlésekor jelentkezik.

Az őrlést malmokban végzik, melyeknek három típusát különbözteti meg ***Suryanarayana*** cikkében. Az első ilyen típus a *SPEX golyós malom*[22] *(1-33. ábra)* ***(Nanotest Hungary Kft., 2010)***, melyet nanokristályos anyagok előállítására is használnak. Az átlagos részecske méretet az őrlés idejével szabályozzák, amit röntgen diffrakciós (XRD) és transzmissziós elektron mikroszkópos (TEM) módszerrel ellenőriznek. Nedvszívó anyagok őrlésekor alumínium-oxid őrlőtégelyeket, argon atmoszférát és légzáró rozsdamentes acél tartályt használnak. A vizsgált oxidok különbözőféleképpen viselkedtek az őrlés során, de általában 8-10 órás őrlést követően elérhető a 20 nm-es minimális részecskeméret. A pontos részecskeméret eloszlás XRD és TEM módszerrel határozták meg ***(Hwang, Nishimura, & McCormick, 2001.)***. A szemcseméret finomodása mellett kémiai reakciók is lejátszódnak a komponensek között, mely folyamatok a részecskék méretének függvényei. Az SPEX malmok kb. 10 g por egyszeri őrlésére képesek. Ennél nagyobb mennyiségű por őrlésére *attritorokat* (*1-35. ábra*) használnak ***(MIKRONS, 2010)***. Ezzel a berendezéssel őrölt porok minőségi skálája igen széles, ugyanakkor néhány fontnyi (1 font = 453,6 g) por egyidejű őrlésére alkalmas. Az őrölt mennyiség további fokozása több malom egyidejű működtetésével is lehetséges. A bolygó malmokban (*1-34. ábra*) több malomban tudnak párhuzamosan őrölni (legújabb generációja a *Fritsch Premium line* ***(Fritsch GmbH - Milling and Sizing, 2010)***), mellyel nanoméretű porok is gyárthatók. A berendezésekkel olyan nagy forgási sebességek érhetők el, hogy ultra finom, nano-tartományú őrlemények is előállíthatók.



1-35. ábra Attritor elvi rajza



1-34. ábra Bolygómalom elvi rajza

[22] A legújabb képviselője az SPEX 8000M Mixer/Mill®, fényképe a mellékletben.

A tárcsába süllyesztett őrlő golyók 1100 rpm feletti fordulatszámon is működhetnek. Lehetővé téve a földi gravitáció 95-szörösénél nagyobb centrifugális gyorsulást. Az így létrejövő energia durván 150% nagyobb, mint a klasszikus bolygómalmoké, melynek eredményeként rövidebb őrlési folyamatok és nanoméretű szemcsék előállítása is lehetséges.

Az őrlési idő a fent ismertetett őrlőberendezések esetén más és más, az SPX malmoknál a legrövidebb, míg a másik két őrlési technika (attritor és Fritsch malmok) alkalmazásakor hosszabb.

A mechanikai ötvözéssel előállított porok, porkeverékek sajátos tulajdonságokkal rendelkeznek. Egyensúlyi, túltelített szilárd oldatokat, kristályos és kvázi-kristályos átmeneti fázisokat, amorf vagy üveg ötvözeteket is lehet őrölni. Mindezek mellett nanokristályos anyagok (100 nm alatti szemcseméret) is előállíthatók porkeverékek mechanikai ötvözésével. Az így előállított port kompozitok gyártására is használják. Zebarjad és társa (***Zebarjad & Sajjadi, 2006***) 90 μm alatti 165 μm átlagos szemcseméretű alumínium és alumínium-oxid porokat őröltek különböző ideig (20-900 perc). Majd a kapott porkeveréket összesajtolták és 585-600°C-on 0,5h inert gáz atmoszférában szinterelték. Ezzel Al/Al_2O_3 kompozitot állítottak elő, melynek mikro-szerkezeti vizsgálatát pásztázó elektronmikroszkóppal és infravörös spektroszkópiával végezték el. A vizsgálati felvételek és elvégzett mérések azt mutatták, hogy őrlés során a helyi hőmérsékletnövekedésnek köszönhetően intermetallikus vegyületek és alumínium vegyületek jöttek létre. A szövetszerkezetet az őrlési idő függvényében is elemezték. Ez alapján azt a megállapítást tették, hogy a kis őrlési idők mellett a részecske eloszlás nem egyenletes és az alumínium-oxid részecskék egymás közti távolsága nagy. Az őrlési idő növelésével azonban az oxid szemcsék mérete csökkent és eloszlása is egyenletessé vált, mely jó mechanikai tulajdonságokat biztosít a későbbi kompozit számára.

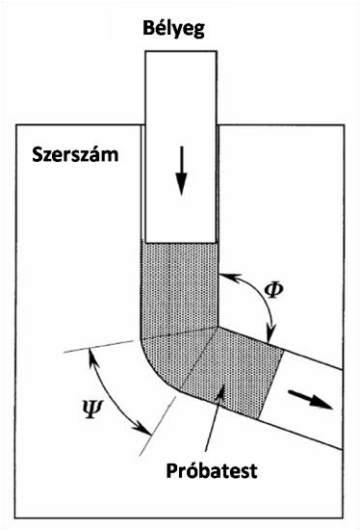
A mechanikai ötvözéssel a porkeverék alkotói között akár már szobahőmérsékleten is ötvözetet lehet gyártani. CuO és Ca porok szobahőmérsékletű golyósmalomban történő őrlésével tiszta réz port lehet előállítani. De emellett Al/Al_4C_3 rendszer is előállítható, melynél az alumínium-karbid részecskék gyártása már az őrlés során elkezdődik, de csak az őrlést követő hőkezelés során fejeződik be (***Ozcatalbas, 2003***). Ebben az esetben 150 μm szemcseméretű gázzal porlasztott alumínium port és 99%-os tisztaságú, 24 μm átlagos szemcsenagyságú fekete karbont használtak, melyet nagy energiájú attritorban őröltek acélgolyók segítségével. 10h-s őrlést követően már kis mennyiségű alumínium-karbid képződött. Az őrlési időt megnövelve és utólagos hőkezelést alkalmazva a karbid mennyisége növekedett. 10h-s őrlés 1, 15h-s 9 és 20h őrlés 17 térfogat% alumínium-karbidot eredményezett. Az így képződött második fázis átlagos részecskemérete 2,5 μm volt, és homogén eloszlást mutatott. Az így kapott őrleményt 600 MPa-os nyomással összesajtolták és 650°C-on 20h-ig argon atmoszférában szinterelték. Ezzel mechanikailag ötvözött porból porkohászati úton kompozitot gyártottak. A kész kompozitot megmunkálhatóság szempontjából vizsgálták, hogy a képződött második fázis hogyan befolyásolja az anyag esztergálhatóságát. Az eredmények azt mutatták, hogy az alumínium-karbid mennyiségének növelésével a forgácsolhatóság romlott, és mikro-repedések képződtek a karbidok mentén, melyek a második fázis határvonalán haladtak végig a darabon.

Tehát mechanikai ötvözéssel kész kompozitok gyártására nyílik lehetőség, melynek előnye a többi technikához képest, az, hogy az erősítő/második fázis eloszlása homogénné tehető a kompozit sajtolását megelőzően őrléssel elkészített homogén eloszlású porötvözettel.

De az ipar még a hagyományos technikákkal dolgozik, a kompozit anyagokat porkohászati úton állítja elő, ahol ez a homogén eloszlás a gyártás során nem biztosítható, így az inhomogén részecske eloszlás javítására egy másik technikát kell alkalmazni.

1.5. Alumínium mátrixú kompozitok könyöksajtolása

A kompozit anyagok jelentősége a tervezhető tulajdonságaikban rejlik, melynél kiemelt hangsúlyt kap a második fázis elhelyezkedése az alapanyagban. Annak érdekében, hogy ezek az összetett rendszerek képesek legyenek együttdolgozni és a felmerülő igénybevételeket közösen elviselni a második, legtöbb esetben erősítő fázisnak homogén eloszlást kell mutatnia. Ugyanis az inhomogén részecske eloszlás behatárolja az anyag szívósságát és az alakíthatóságát is. Ez a jelenség pedig olyan szövetszerkezeti paraméterekkel függ össze, mint a részecskealak, méret és helyi részecske térfogatarány. Az inhomogén részecske eloszlást részecske csoportok vagy más néven klaszterek jellemzik, melyekben különösen nagy és helyenként háromtengelyű feszültségek is ébrednek. Ezek a feszültséggyűjtő helyek vezetnek azokhoz a repedéskezdeményekhez, melyek legkönnyebben, a kevés mátrix anyag – sok részecske határfelületeken alakulnak ki. Ennek következtében a határfelületi kohézió már kis igénybevétel hatására megszakad, mely a két anyag szétválását eredményezi. A klaszteresedett fémkompozitok feszültség eloszlásának inhomogenitása igen jelentős hatással van a mechanikai tulajdonságokra is. A részecske klaszterek drasztikusan csökkentik a kompozit folyáshatárát, valamint a nagyfokú klaszteresedés igen erős törési szívósság csökkenést von maga után.



***1-36. ábra* ECAP elvi ábra**

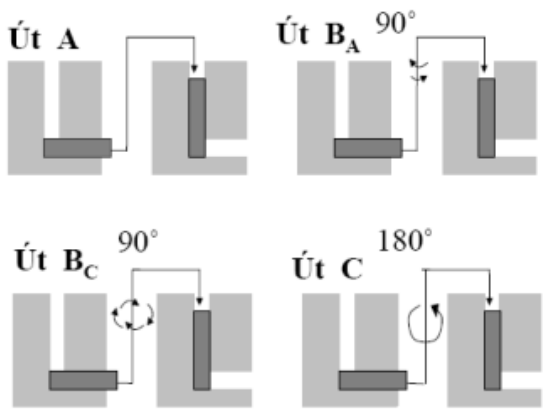
(Krállics, 2008)

Az iparban leggyakrabban használt öntészeti módszerek közül csak ott van lehetőség a részecskék homogén eloszlásának biztosítására, ahol fémolvadékba kerámia szemcséket kevernek (stir casting). Ugyanis az intenzív keveréssel a részecske csoportosulások előfordulási valószínűsége csökkenthető. Porkohászati előállítások során azonban ez már kevésbé lehetséges. Itt a részecskék csoportokba rendeződésének jóval nagyobb a valószínűsége, melyet a részecskék méretéből adódó agglomeráció is tovább növel. Ezt elsősorban másodlagos műveletekkel (hengerlés és extrudálás) igyekeznek megszűntetni, melyekkel csak részleges eredmény érhető el.

Az elmúlt évtizedekben a képlékeny alakítások egy újabb típusa került a kutatások középpontjába. Az ún. intenzív képlékeny alakítási módszerekkel (könyöksajtolás *1-36. ábra*) nagy alakváltozásra képes anyagok szemcsefinomítására és új tulajdonságok feltárására (szuperképlékenység) adódik lehetőség. A kezdeti kísérletekben tiszta fémeket (alumínium, titán), majd később fémötvözeteket (alumínium-ötvözetek: AlMgSi, AlCu[23]) és

[23] (Hameed, Aal, Mahallawy, & Shehata, 2009); (Murayama, Horita, & Hono, 2001); (Prados, Sordi, & Ferrante, 2009); (Pázmán, Porkohászati és öntészeti AlCuSiMg-ötvözet könyöksajtolása, 2010); (Zhang Z. , Wu, Li, Liu, & Wang, 2005)

intermetalloidokat is vizsgáltak. Az első kompozitokkal foglalkozó publikáció 1999-ben jelent meg, melyben alumínium-oxid részecskékkel erősített alumínium mátrixú kompozitokkal végeztek csavaró extrudálást és könyöksajtolást ***(Valiev, Islamgaliev, Kuzmina, Li, & Langdon, 1999).*** Az elvégzett kísérletek célja az volt, hogy az intenzív képlékeny alakítást kiterjesszék kompozit anyagokra, valamint megfigyeljék az alakított szerkezetben bekövetkező változásokat. Valiev és társai alumínium-ötvözetet (Al6061) és 10μm-es Al_2O_3 szemcséket használtak a kompozit anyag előállításához, melyet öntészeti módszerrel gyártottak le. A próbadarabokon 8 átsajtolást végeztek 673K-en és további kettőt 473K-en (minden esetben B_c utas technikát alkalmaztak), majd TEM és SAED technikákkal megvizsgálták a kialakult mikro-szerkezetet és megállapították, hogy a kiinduló szövetszerkezethez képest jelentős mértékű szemcsefinomodás lépett fel, valamint az alumínium-oxid részecskék nem töredeztek össze a nyíró igénybevétel hatására.



1-37. ábra ECAP sajtolási utak

(Krállics, 2008)

A későbbi publikációk már célirányos kísérleteket folytattak a fémkompozitokkal, melyben kulcsfontosságú kérdésé vált a második fázis eloszlása. Ilyen volt Sabirov és társainak cikke ***(Sabirov, Kolednik, Valiev, & Pippan, 2005)***, melyben porkohászati úton gyártott kompozitot vizsgáltak. A felhasznált anyagok nagyban hasonlítottak a korábbi cikkre hiszen Al6061-es ötvözetet és 20% Al_2O_3-t használtak a próbadarabok legyártásához. A kezdeti erős klaszteresedett kompozitban négyzetes módszerrel végezték el a részecske eloszlás vizsgálatát, melyben a 10 vagy annál több szemcsét, illetve szemcsementes területeket kaptak eredményül. A kompozit anyagokon intenzív képlékeny alakítást (ECAP, 370°C-on, B_c utas technikával) végeztek (*1-37. ábra*). Az alakított darabokon az alumínium-oxid részecskék eloszlását szintén négyzetes módszerrel határozták meg. A mérési eredmények azt mutatták, hogy a kezdeti erősen klaszteresedett kompozit anyag 4 átsajtolást követően deklaszteresedést kezd mutatni. Ami az átsajtolások számának növelésével tovább fokozódik és 7 átsajtolás után már nem található részecskementes alapmátrix terület a négyzetes módszer eredményei között.

Mani és társa ***(B.Mani & Paydar, 2010)*** valamint Ramu és társai ***(Ramu & Bauri, 2009)*** SiC részecskékkel erősített kompozitokon végeztek ECAP-os kísérleteket. Mani és társa fröccssajtolást és könyöksajtolást végzett az Al/5%SiC és Al/10%SiC kompozitokon, melyek kezdeti tömörségét bolygómalomban történő őrléssel és ezt követő 250 MPa-os sajtoló nyomással adták meg. Vizsgálódásuk célja, a sajtolási folyamat hatása a kerámia szemcsék eloszlására és a kompozit anyagok fizikai és mechanikai tulajdonságainak meghatározása volt. A részecske eloszlást optikai mikroszkópos felvételeken végezték négyzetes módszer segítségével, valamint az alakított minták mechanikai tulajdonságait szakítóvizsgálattal és keménységméréssel határozták meg. A vizsgálati eredmények alapján megállapították, hogy az

erősítő szemcsék eloszlása sokkal jobb a FE-ECAP után, mint a fröccssajtolást követően, emellett a szilárdsági jellemzők is erőteljes növekedést mutatnak. A sajtolási folyamat minősítését sűrűségméréssel is alátámasztották, melyet Archimédesz-törvény alapján hajtottak végre. Az alakított minták sűrűsége jelentősen nagyobbnak adódott, mint a fröccssajtoltaké. Ami kisebb visszamaradó porozitást jelentett és ez által, nagyobb szilárdságot és szívósságot is eredményezett az anyag számára. A keménység értékek is ezt igazolták, valamint a mechanikai jellemzőkben a SiC erősítő fázis térfogatarányának növelésével további javulás volt megfigyelhető. (A 10 térfogat%-os kompozit minta szilárdsági jellemzői nagyobbak, mint az 5%SiC-osé).

Hasonló megállapításokat tettek Ramu és társai is 5 illetve 10 térfogat%-os SiC-t tartalmazó kompozit anyagokkal folytatott kísérleteik során. A kiinduló próbatesteket keveréses öntéssel állították elő, így a kerámia részecskék eloszlása már a kezdeti mintákban homogén volt. Vizsgálataik arra irányultak, hogy ezt a kedvező részecske eloszlást az ECAP módosítja vagy sem. Az elvégzett mérések igazolták a korábbi szerzők tapasztalatait, miszerint az ECAP után egyenletes szemcseeloszlás figyelhető meg. Mindezek mellett az ECAP a mátrix anyag szemcseméretét is finomította, vagyis az Al/5%SiC kompozit esetén 45 μm-ről 8 μm-re csökkentette a szemcseméretet két átsajtolás után, míg a 10%SiC tartalmú kompozit esetén az első ECAP után 16 μm-re redukálódott a szemcseméret. Ennek következtében a mechanikai tulajdonságok javulása is megfigyelhető volt.

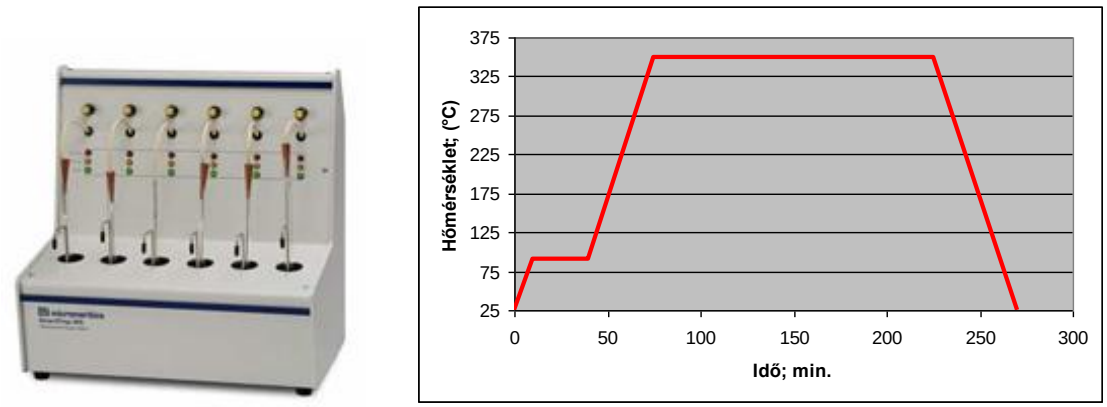
Tehát az ECAP kedvező hatást fejt ki a kompozit anyagokra és azok mechanikai tulajdonságaira, elősegíti a részecske csoportosulások feloldását és a mátrix szemcseméretét is jelentős mértékben redukálja, mely kedvezőbb mechanikai tulajdonságokat kölcsönöz az összetett anyagrendszer számára.

2. VIZSGÁLÓ TECHNIKÁK

A felületkezelt részecskékkel erősített fémkompozitok vizsgálatához különböző módszerek szükségesek. A kerámia részecskék fajlagos felületének meghatározása a felületkezeléseknél használt nikkelfürdő terhelhetősége szempontjából nélkülözhetetlen. Ennek meghatározásához gáz-adszorpciós vizsgálatra van szükség. A passzív oxidációt biztosító hőkezelés hőmérsékletét termo-gravimetriás vizsgálattal lehet meghatározni. A különböző aktiválások során kialakuló vékony filmrétegek kémiai összetételének illetve elhelyezkedésének azonosítása pedig pásztázó elektron-mikroszkópos, röntgen-diffrakciós, és röntgen-fotoelektron-spektrométeres vizsgálatokat igényel.

2.1. Gáz-adszorpciós felületmérés

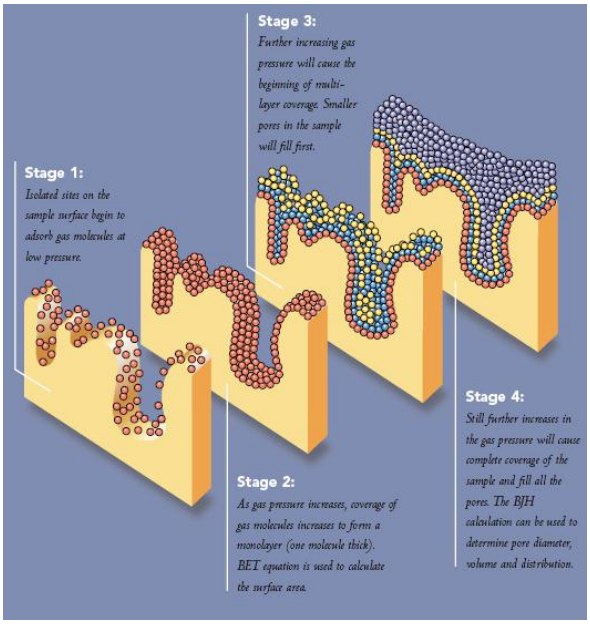
A kerámia szemcsék fajlagos felületmérése gáz-adszorpciós vizsgálattal végezhető el. A mérés előtt a mintát gáztalanítani kell, hogy a vizsgálati anyag felületéről és a minta pórusaiból egyaránt eltávozzanak a szennyeződések.



2-1. ábra **SmartPrep gáztalanító berendezés és vizsgálat folyamatábrája**

Vizsgálati eszköz: **SmartPrep gáztalanító berendezés (*2-1. ábra*)**
Vizsgálati paraméterek, körülmények, menete:

- szobahőmérsékletről 90°C-ra való felfűtés (10°C/perc sebességgel) és ott 30 perc hőntartás az esetleges vízgőz eltávozása végett;
- innen 350°C-ra való felfűtés (10°C/perc sebességgel) és ott 150 perces hőntartás a különböző gőzök, gázok eltávozása céljából.



2-3. ábra **Vizsgálati minta feltöltődésének folyamata**
(Micromeritics, 2008.)

A gáz-adszorpciós fajlagos felületmérés a fizikai adszorpció és a kapilláris kondenzáció elvén alapszik. A levákuumozott mintatartóban található vizsgálati anyagot egy adott hőmérsékletre (77K), lehűtve egy pontosan ellenőrzött nyomású vizsgáló gázt engedve a mintára határozható meg a fajlagos felület. Mindenegyes növelt nyomással nő a felületen adszorbeált gázmolekulák száma. A környezeti nyomást összehasonlítva a központi nyomással és képezve ezek hányadosát (relatív nyomás arány), a minták felületén adszorbeált gáz mennyisége megadható mindenegyes kiegyenlített nyomáson (Stage1). A folyamatos adszorpció révén a vizsgáló gáz molekuláiból képződött réteg vastagsága növekszik. Először egy gázmolekulákból álló monoréteg képződik a minta felületén, melynek vastagsága néhány nanométer, melyből a BET egyenlet segítségével a fajlagos felület meghatározható (Stage2). A gáznyomás további növelésével a monoréteg egy ún. multi réteggé alakul, és a minta kis pórusai is feltöltődnek (Stage3). A gáznyomás ismételt növelésével a minta összes pórusa feltöltődik, és a BJH-módszer segítségével megadható a pórusok átmérője, és mintabeli elhelyezkedése (Stage4) (*2-3. ábra*).

Vizsgálati eszköz: **micrometrics** márkájú **TriStar 3000 készülék (***2-2. ábra***)**



2-2. ábra **TriStar 3000 fajlagos felületmérő berendezés**
(Micromeritics, 2008.)

Vizsgálati körülmények:

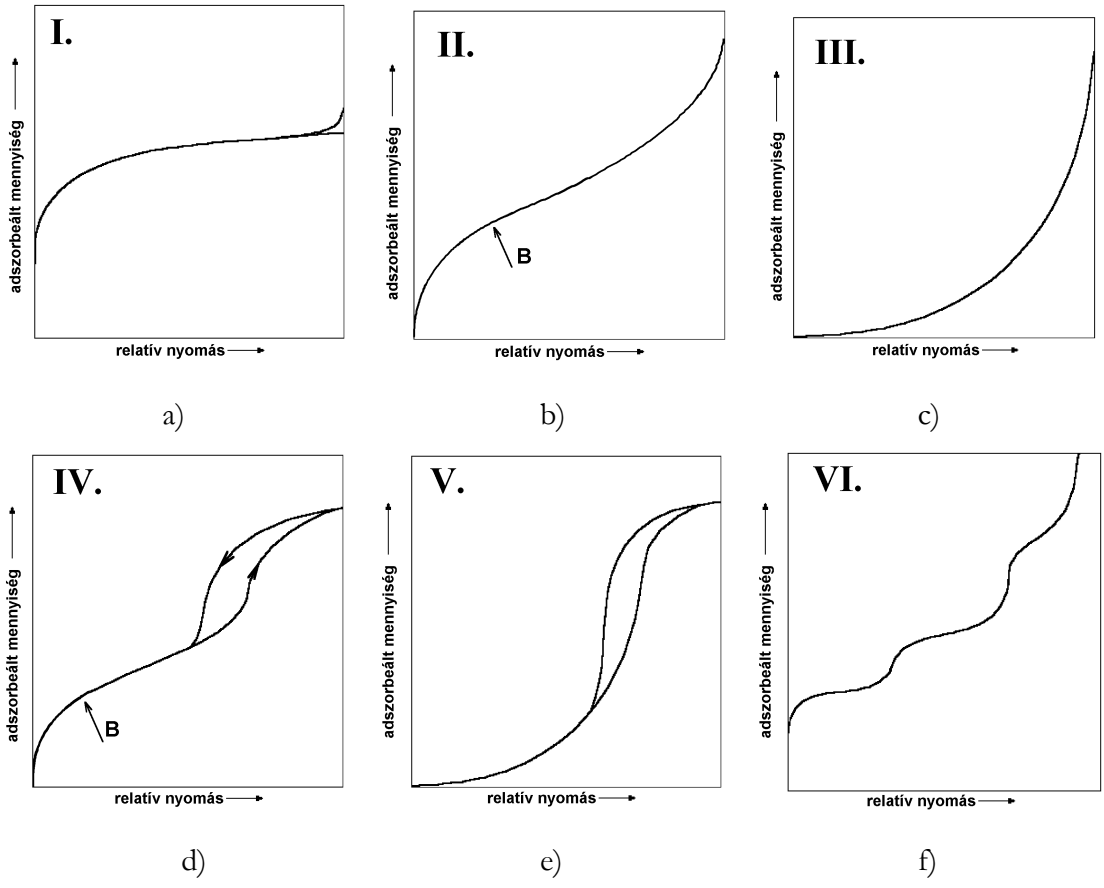
- vizsgálati hőmérséklet:77K
- kiértékelés BET-módszerrel

BET-módszer. Brunauer, Emmett és Teller megtartva a Langmuir-elméletnek azt az alapvető feltevését, hogy az adszorpciós hő az adszorbenssel közvetlenül érintkező első molekularétegre nézve gyakorlatilag független a borítottságtól, olyan izoterma egyenletet vezetett le, amely figyelembe veszi, hogy gőzök adszopciójakor az első molekularéteg és esetleg még további rétegek is adszorbeálódhatnak. A modell alkalmazhatóságának kritériumai:

1. $p \approx 0{,}05 \ldots 0{,}35 p_0$;
2. „c” minőségi, jósági paraméter mindig nagyobb, mint 1, és megfelelő kiértékelés esetén 20….300 közé kell esnie.

Linearizált izoterma-egyenlet: $$\frac{1}{\chi}\cdot\frac{x}{1-x}=\frac{1}{\chi_u\cdot c}+\left(\frac{c-1}{\chi_u\cdot c}\right)\cdot x$$

A BET egyenlet kis relatív nyomáson a Langmuir-egyenletre redukálódik (1-x ≈1 elhanyagolással). A linearizált ábrázolás az egyenlet érvényességének ellenőrzése mellett a paraméterek, elsősorban χ_u meghatározására alkalmas. A BET egyenlet alkalmazhatóságának tartománya általában: 0,05 < x < 0,35. Kisebb redukált nyomásokon általában a felület inhomogenitása (aktív helyek) torzítja az izotermát. Nagyobb nyomásokon, pórusos adszorbenseknél változhat meg az izoterma jellege. A szűk pórusok egyrészt gátolják a többrétegű adszorpciót, másrészt a pórusmérettől függően kisebb vagy

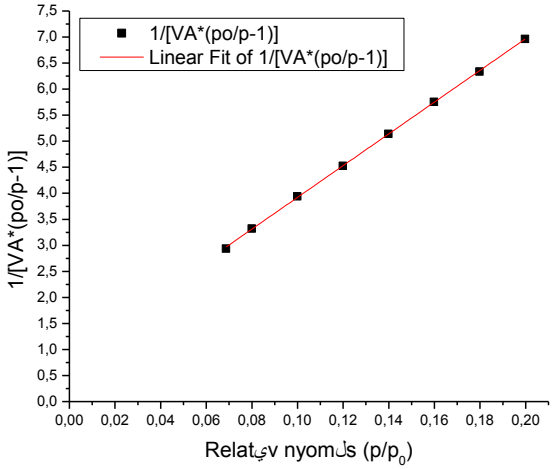


2-4. ábra **IUPAC szerinti izotermatípusok**

a) viszonylag kis külső felületű mikropórusos anyagokra jellemző; pl. aktívszenek, zeolit molekulaszűrők; bizonyos pórusos oxidok
b) reverzibilis izoterma, a nem pórusos vagy makro-pórusos anyagokra jellemző;
c) reverzibilis izoterma, a teljes p/p_0 tartományban konvex;
d) Jellegzetessége a hiszterézis-hurok számos ipari mezo-pórusos szorbensre jellemző;
e) Ritka, rokon a III. típusú izotermával gyenge adszorbens-adszorbátum kölcsönhatás esetén;
f) Lépcsőzetes többmolekulás adszorpció esetén cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén grafitizált szénen argon vagy kripton adszorpciója

nagyobb relatív nyomás-tartományban jelentkezik a kapilláris kondenzáció, amely vagy jellegzetes hullámként mutatkozik meg az izotermán, vagy az ilyen esetben gyakori hiszterézis-hurok formájában (*2-4. ábra*). Adott minták fajlagos felülete a

következőképpen határozható meg a BET-modell alapján. Ha a linearizált BET egyenlet bal oldalán levő törtet ábrázoljuk az x redukált nyomás függvényében, a kapott egyenes iránytangenséből és tengelymetszetéből megkaphatjuk az egymolekulás borítottságnak megfelelő χ_u fajlagos adszorpciót. Kiszámíthatjuk ebből a fajlagos felületet, ha ismerjük egy molekula fajlagos felületszükségletét. A tapasztalat szerint jól használható felületigényt kapunk, ha szoros illeszkedéssel számolunk.



2-5. ábra Kísérleteknél használni kívánt, tisztítatlan SiC BET-egyenese

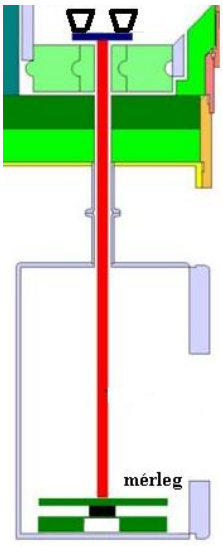
Ha c értéke elég nagy, a linearizált egyenes egyenletében a jobboldali első tag nullához tart és az egyenes az origóból indul. Ezt használják ki az ún. egypontos módszernél, melynek során egyetlen relatív nyomásnál (általában x ≈ 0,3-nál) mérjük az adszorpciót és ebből határozzuk meg az adszorpciós kapacitást. Az ipari minősítéseknél használatos ez a gyors eljárás, ahol általában ugyanazon anyagi minőségű felületek összehasonlítása a feladat (2-5. ábra).

Annak érdekében, hogy a szilíciumkarbid részecskék fajlagos felületét meghatározhassuk, ezzel a módszerrel elővizsgálatot kell végezni, hogy a kapott mérési eredmények a fenti kritériumokat tudják-e teljesíteni. A 2-5. ábra az elvégzett előmérés eredményét szemlélteti. Látható, hogy a diagram mérési pontjai jól illeszkednek az egyenesre, melyből az iránytangens és a „c" paraméter meghatározható. Jelen esetben az egyenes meredeksége 30,482±0,145 és a c értéke pedig 35,896 (20<c<300), vagyis a kiértékelés elvégezhető az ismertetett BET-módszerrel.

2.2. Termo-gravimetria

A termikus elemzés az analitikai technikák azon csoportját képezi, melynek során az anyag fizikai tulajdonságait vagy kémiai reakcióit mérjük a hőmérséklet függvényében. A szimultán technikák közé olyan mérési módszerek sorolhatók, melyek két vagy több technikával vizsgálják ugyanazt a mintát ugyanabban az időben (pl. derivatograph) ***(Ásvány és kőzettani Tanszék, Miskolci Egyetem, 2008)***

A termo-gravimetriás mérések alapja, hogy hevítés hatására a vizsgálandó mintában párolgás, hőbomlás stb. következtében nemcsak endoterm folyamat játszódik le, hanem többnyire tömegveszteség is bekövetkezik (2-6. ábra).



2-6. ábra TG berendezés elve

(Földvári, 2008.)

Ennek lefolyását a hőmérséklet függvényében termo-gravimetriai úton (TG) tanulmányozzák. A minta tömegének folyamatos változását ún. termo-mérlegen mérik. Erre a mérésre éken forgó, felfüggesztett karú torziós és rugós mérlegek alkalmasak. A mérés kétféleképpen történhet ***(Földvári, 2008.):***

1. **Dinamikus eljárással**: a mintát egyenletes sebességgel hevítik és a tömegveszteséget a kemence hőmérsékletének függvényében folyamatosan ábrázolják. Az egyes lépcsők egyes fázisokra jellemző értékeken jelennek meg, ezzel fázisanalízist lehet készíteni.
2. **Statikus eljárással**: a jellemző hőmérsékleti intervallumok élesebben kirajzolódnak, ezek úgy készülnek, hogy előre megválasztott és állandónak tartott hőmérsékleten mindaddig tartják a mintát, amíg tömegveszteséget észlelnek. A tömegveszteség, vagyis a mérleg mozgásának megszűntével leolvassák az adott hőmérsékleten egyensúlyban lévő minta tömegértékét, majd nagyobb értékre állítva be a minta hőmérsékletét, a mérést az előző módon megismétlik. Előnye, hogy élesebbek a jellemző hőmérséklet-értékek, hátránya, hogy nagyon időigényes.

A Derivatograph-Q1500D (*2-7. ábra*) berendezést P220 jelű szilíciumkarbid szemcsék vizsgálatára alkalmaztam, annak érdekében, hogy a kerámia szemcsék felületén oxidáló atmoszféra hatására képződő oxidréteg megjelenésének kezdeti hőmérsékletét illetve hőmérséklet-intervallumát megállapítsam. A vizsgálat 25 és 1400°C közötti hőmérséklet intervallumban történt dinamikus eljárással, tehát a kezdeti szobahőmérsékletről (kb. 25°C) 10°C/perc felfűtési sebességgel hevítettem fel a kerámia részecskéket a maximális 1400°C-ig.



***2-7. ábra* Derivatograph (Q1500D)**

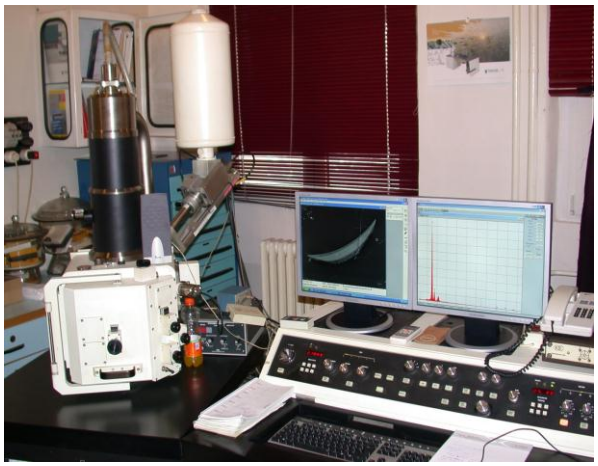
(MOM, 2008)

Mérés menete:

1. a vizsgálati mintából megfelelő mennyiségű tömeg kimérése; (közvetett módon történik, ugyanis először az üres mintatartót mérjük meg, majd letárazzuk és utána mérjük ki a mintát)
2. A mintával feltöltött mintatartót a mérleg egyik karjára helyezzük és óvatosan ráengedjük a kemencét a mérlegre; (a másik karon az előre behelyezett alumínium-oxid etalon foglal helyet)
3. Beadjuk a programnak a mérési paramétereket:
   - min. hőmérséklet: 25°C;
   - max. hőmérséklet: 1400°C
   - felfűtési sebesség: 10°C/perc
   - minta tömeg3: 838,7 mg.
4. A mérőműszer betárázza a minta tömegét, és ha rendben van, elindítja a mérést.
5. A mérési idő leteltével a derivatograph által felvett TG, DTG, DTA görbék lehívhatók és kiértékelhetők. ***(A Magyar Optikai Művek megbízásából készített 384.322/84 témaszámú mikroprocesszoros derivatograph Praktikum)***

2.3. Pásztázó elektron-mikroszkópia

A vizsgáló technika elve az anyag – elektron kölcsönhatás, mely során egy jól fókuszált elektronnyalábban lévő elektronok gerjesztik a minta elektronhéjait és az anyagból érkező elektronok detektálásával lehet a vizsgálati mintát analizálni. A vizsgáló eszköz a pásztázó elektronmikroszkóp, melyben többnyire egy volfrám katód gerjesztésével hozzák létre a jól fókuszált elektronnyalábot és ezzel pásztázzák végig a vákuumban lévő minta felületét. A mintából kilépő szekunder elektronokkal vagy a mintáról visszaszórt elektronokkal, valamint röntgensugárzással képezik le a minta felszínét. Emellett energia diszperz mikroszonda segítségével vegyi összetétel azonosítását is elvégzik, így a vizsgálati anyagban található elemek tömeg%-os illetve atom%-os mennyiségét is meg lehet adni. Kutatómunkám során ezzel a vizsgáló technikával az erősítő fázisként használni kívánt szilíciumkarbid szemcséket tanulmányozom mind a felületaktiválás után, mind a kémiai nikkelezést követően. Valamint a kompozit mintákban szinterelés során képződött vegyületfázisok elhelyezkedését is SEM felvételek alapján jellemzem, és a fázisok összetételi arányait a SEM-EDS analízis eredményei szerint becsülöm meg.



2-8. ábra **Vizsgálatokhoz használt pásztázó elektronmikroszkóp**

Vizsgálati eszköz:
AMRAY1830I Scanning-elektronmikroszkóp (*2-8. ábra*) –

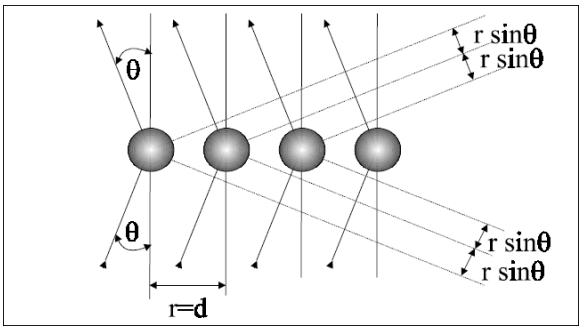
- SEM DX4 EDAX ECON IV. UH5,6C
- Si(Li) detektor – EDS

Vizsgálati körülmény:

- Gyorsító feszültség (U_{gy}): 25kV
- Próbatávolság (w_d): 20 mm
- Próbaáram (I_p): $5{,}6 \cdot 10^{-11}$ A

2.4. Röntgen-diffrakció

A diffrakciós módszerek kristályos anyagok vizsgálatára alkalmasak, hiszen a röntgensugár a kristályrácson interferencia jelenséget mutat. Ha d rácssík-távolsággal rendelkező álló kristályra a λ hullámhosszúságú monokromatikus párhuzamos sugárnyaláb jut θ szög alatt, akkor az egymás alatti rácssíkok mindegyikén visszaverődik (*2-9. ábra*). A visszavert sugarak interferálnak, kioltják, gyengítik vagy erősítik egymást. Akkor erősítik egymást, ha útkülönbségük a hullámhossz egész számú többszöröse, vagyis



2-9. ábra Pontsor diffrakciója

(Nagy, 2008)

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

összefüggés teljesül, amit Bragg-egyenletként ismer a szakirodalom. Ennek folytán a röntgensugár csak olyan beesési szög esetén verődik vissza számottevő intenzitással, melyekre nézve a fenti Bragg-egyenlet érvényes. Ha beeső sugár irányát változtatva θ-t növeljük, akkor n = 1, 2, 3…. értékének megfelelően több irányban jön létre reflexió maximum.

A Bragg-egyenletet két irányban lehet értékesíteni:

1. ha ismerjük a beeső röntgensugárzás hullámhosszát kiszámíthatjuk az egymás alatti kristálysíkok távolságát;
2. ha a távolságot ismerjük, akkor kiszámolhatjuk a hullámhosszát.

Éppen ezért a Bragg-egyenlet alapvető fontosságú a kristályszerkezet kutatásában.

A röntgen vizsgálatok esetén monokromatikus röntgensugarat használnak és az egyes rácssíkokon létrejött reflexiós szög ismeretében számítható ki a rácstávolság. A rácssík-távolságok számértéke alapján minőségi következtetés, az egyes diffrakciós vonalak intenzitása alapján pedig mennyiségi következtetés vonható le.



2-10. ábra Vizsgálatokhoz használt röntgen-készülék

Kutatómunkámban az erősítő fázisként használni kívánt SiC szemcsék felületi oxidációját követően képződött oxidréteg vizsgálatát, valamint a felületkezelt kompozit minták fázisainak azonosítását végzem el ezzel a vizsgáló technikával, melyhez az alábbi berendezést és vizsgálati paramétereket használom:

Bruker D-8 Advance Röntgen készülék
(2-10. ábra)

- kerámia röntgen cső, mint röntgenforrás,
- long fine focus,
- Cu anód,

Vizsgálati körülmények:

- 40 kV feszültség,
- 40mA csőáram.

A felvett spektrumok kiértékeléséhez EVA 2005-ös szoftvert, fázisok azonosításánál PDF-2-es adatbázis (Powder Diffraction File) áll rendelkezésre.

2.5. Röntgen-fotoelektron-spektroszkópia

Az elektron-spektroszkópia kifejezést olyan mérési módszerek elnevezésére használják, melyek közös jellemzője, hogy atomokból, molekulákból, és szilárd mintákból töltött részecskékkel és fotonokkal történő gerjesztések révén elektront keltenek és ezeknek a kinetikus energia-eloszlását mérik. A foton a molekulát ionizálja: $A+foton \rightarrow A^{+}+e^{-}$

mivel a foton energiáját (hν) ismerjük s a keletkező elektron kinetikus energiáját (T) mérik, a molekula ionizációs energiája az alábbi képlettel adható meg: $IP = h\nu - T$
Amennyiben az ionizáló foton forrás a röntgentartományba esik, röntgen-fotoelektron-spektroszkópiáról (XPS) van szó. Különösen szilárd felületek vizsgálata során használják, s nagy analitikai jelentőséggel bír. Kutatómunkám során ezt a nagy felületi érzékenységgel bíró technikát a különböző módokon előkezelt (savas, felületi oxidáció, palládium-kloridos aktiválás) szilíciumkarbid szemcsék felületi rétegeit vizsgálom, annak bizonyítására, hogy a felületaktiválás sikeres volt-e vagy sem. Hiszen ez meghatározó jelentőségű lesz a kémiai nikkelezés eredményességére.

A foto elektron-spektroszkópiai mérés tehát a $h\nu = E_{kin.} + E_k^F + \mathrm{P}_{SP}$ egyenleten alapul. A konstansként kezelt P_{sp} (spektrométer kilépési munka), az ismert hν gerjesztő energia valamint a foto elektronok kinetikus energiájának mérésével közvetlenül meghatározható a minta elektronjainak, a Fermi-nívóra vonatkoztatott, F felső indexszel jelölt E_k^F kötési energiája. Az egyes elektronnívók határozott csúcsokat adnak a fotoelektron-spektrumban a minta összetételére jellemző elektron-kötési energiasorrendben és energiatávolságban. Az iontörzs elektronok kötési energiái jellemzőek az egyes elemekre ***(Moulder, Strickle, Sobol, & Bomben, 1992)***, ***(Wagner & Riggs, 1979)*** ebből következően felvilágosítást kapunk a vizsgált szilárd test összetételére. Így esetünkben a szilíciumkarbid felületén előkezelést követően képződött réteg alkotóelemeire is. Kvalitatív és kvantitatív analízissel sokoldalú információk nyerhetők a mintáról ***(Veszprémi & Nyulászi).***



2-11. ábra **Vizsgálatokhoz használt elektron-spektrométer**

(MTA ATOMKI, Debrecen)

Kutatómunkám során a debreceni ATOMKI-ban található berendezéssel végeztem el a vizsgálatokat, mely főbb paramétereit az alábbi pontokba foglaltam össze:

ESA–31 Elektrosztatikus elektron-spektrométer (2-11. ábra)

- Típusa: félgömb analizátor
- Elektronenergia mérési tartomány: 20 eV – 10 keV
- Energia-feloldás max. $3*10^{-5}$
- Ultra nagy vákuum: $5* 10^{-10}$ mbar

- Felszereltség: 4 energiaforrás (1467 eV-től 8048 eV-ig); elektronágyú; ionágyú a felülettisztításhoz

Vizsgálati körülmények:

- Al Kα gerjesztést (1486.67eV),
- 15kV gyorsító feszültség,
- 15mA csőáram,
- 0.5%/4 (relatív energia feloldás $1{,}25*10^{-3}$)
- 0.5%/8 (relatív energia-feloldás $6{,}25*10^{-4}$) feloldás
- a röntgensugárzás nem monokromatikus,
- a vákuum szint:$2\text{-}3*10^{-9}$mbar.

3. AL/SIC(NI)$_P$ KOMPOZIT ÖSSZETEVŐINEK JELLEMZÉSE

Az irodalmi összefoglalóban képet adtam arról, hogy a kompozitok kutatási iránya a határfelület felé fordult. Ezért kutatómunkám során ezt a kérdéskört igyekszem körbejárni. Ahhoz, hogy a kompozit anyagok erősítő szemcséi és a mátrix közti határfelületet vizsgálni lehessen, a kiindulási anyagok jellemző tulajdonságait kell ismerni, így a gyakorlati rész a szilíciumkarbid szemcsék és az alapmátrix por bemutatásával kezdődik. Ezt követően a határfelület módosítására végzett kísérleteket és az elért eredményeket kívánom összefoglalni, valamint a kész kompozitban a felületmódosítás hatására létrejövő új fázis azonosítása és a kompozit mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatását ismertetem.

3.1. SiC jellemzése

A kísérletekhez P220 jelű szilíciumkarbid részecskéket használtam. A szemcsék felületkezelése szempontjából fontos a kerámia szemcsék méreteloszlása, melyet számítógépes képelemzővel határoztam meg. A felületének szerkezete, melyet a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálati eredmények alapján jellemeztem. Valamint a felületbevonás előtt végzett oxidációs folyamatok megértése céljából a kerámia szemcsék (pontos) atomszázalékos összetétele, melyhez energia diszperzív mikroszondás (SEM-EDX) vizsgálatot hajtottam végre. Ennek megerősítése érdekében röntgen-diffrakciós vizsgálatot is végeztem. Ezek egyfelől előrevetítik a szemcsék fajlagos felületét, mely a fürdő terhelhetősége szempontjából nézve fontos paraméter. Emellett a felület domborulata, a szemcsék élei pedig a bevonat csíráinak megtapadását segíthetik elő.

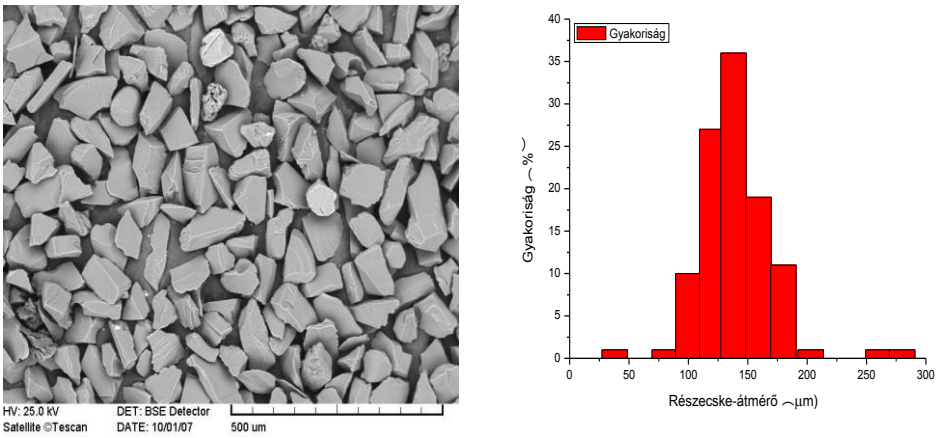
A fajlagos felület meghatározását két oldalról közelítem meg, először a SEM felvételekkel igazolom, hogy a szemcsék nem lyukacsosak, vagyis tömör, pórusmentes részecskékről van szó, másodszor pedig gáz-adszorpciós vizsgálatot végzek a fajlagos felület pontos számértékének megadása céljából.

3.1.1. SEM vizsgálat

A kerámia szemcsékről 500 illetve 1000-szeres nagyítású felvételeket valamint összetételi spektrumot készítettem. A kis nagyítású képek a szemcsék eloszlásának megbecsülésében segítenek, míg a nagy nagyítású képek pedig a szemcsék tömörségét mutatják meg. A szemcseeloszlás tényleges mérése számítógépes képelemzéssel történik. A *3-1. ábra* a kompozit minták erősítő fázisaként használni kívánt szilíciumkarbid szemcsék kisnagyítású SEM[24] felvétele látható, melyhez a már korábban meghatározott szemcseméret-eloszlás hisztogramot

[24] A SEM vizsgálatot a ME MAK Anyagtudományi Intézetben végeztem el, Kovács Árpád segítségével.

csatoltam ***(Tomolya, 2007)***. A SEM felvételen jól látható, hogy a szemcsék legnagyobb átmérője közel azonos, de vannak gömbszerű és lemezszerű, ékes szemcsék is. A felületmódosítás szempontjából a leglényegesebb a kerámia szemcsék tömörsége, mely meghatározza a fajlagos felületet és ez által hatással van a kémiai nikkelfürdő terhelhetőségére is.

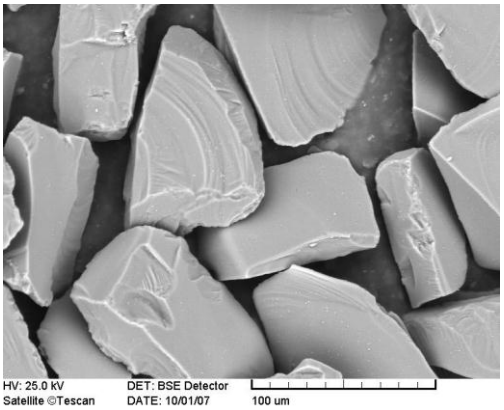


a) **b)**

3-1. ábra **P220 Szilíciumkarbid SEM felvétele és szemcseeloszlás hisztogramja**

a) SiC 500× nagyítású SEM felvétel
b) Szemcseeloszlás hisztogram

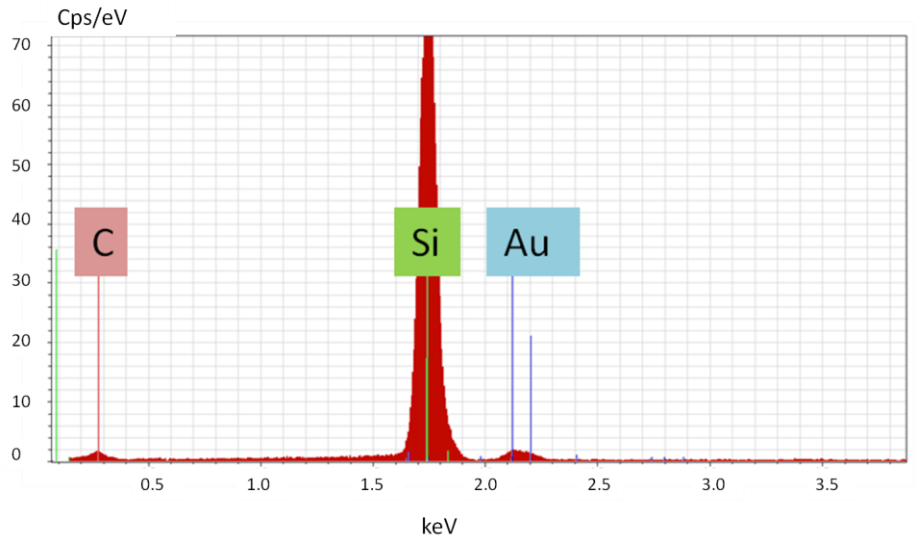
A tömör szemcsék lehetővé teszik a minél több szemcse egyidejű felületkezelését, az éles csúccsal rendelkező hisztogrammal pedig megbecsülhető a szemcsék fajlagos felülete.



3-2. ábra **SiC szemcsék 1000× nagyítású SEM felvétele**

A nagynagyítású képen (*3-2. ábra*) pedig az egyes szemcsék felületi domborzatát lehet megfigyelni. A szemcsék jellegzetes kagylós töretfelülettel rendelkeznek, mely a gyártástechnológia eredménye, hiszen ezeket a szemcséket aprítással állítják elő. Az így kialakult hegyek és völgyek a felületbevonás során a bevonatcsírák megtapadási helyeiként szolgálnak és elősegíthetik a szemcsék minél jobb fémréteggel történő beburkolását ***(Pázmán, Ferenczi, Dr. Török, & Dr. Gácsi, 2008)***.

A szemcsék tömörsége mellett SEM-EDX-szel a kerámia részecskék atomszázalékos összetétele is megadható, melyhez összetételi spektrum is felvehető. A *3-3. ábra* ezt az összetételi spektrumot szemlélteti, valamint az alatta lévő táblázat foglalja össze az atomszázalékos összetételt.



	C	*Si*
eredeti 1 (SiC) atom %	*50,975*	*49,025*
eredeti 2 (SiC) atom%	*57,788*	*42,212*
átlag érték atom%	***54,381***	***45,619***

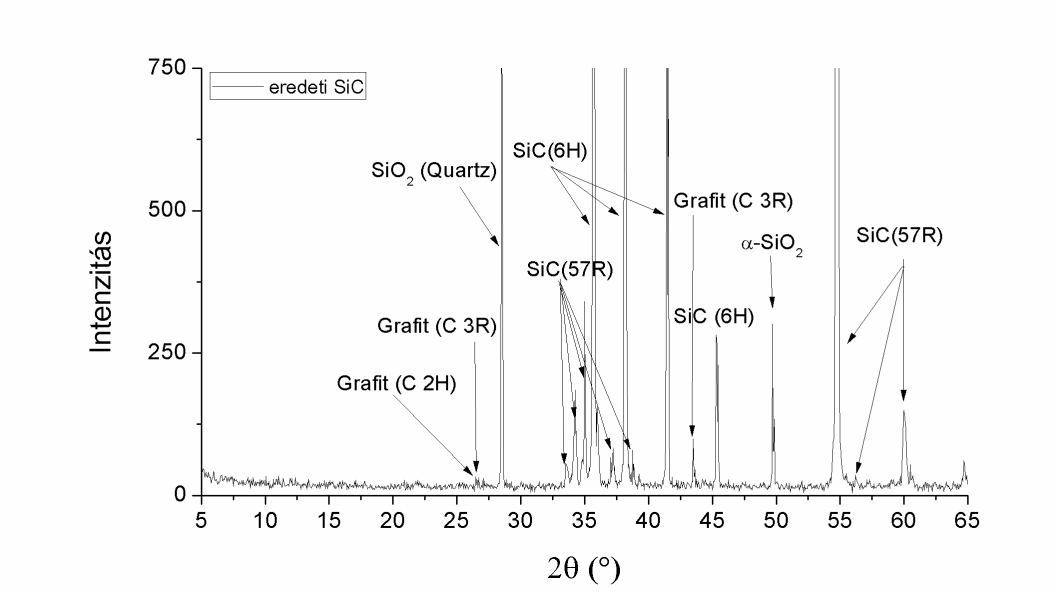
3-3. ábra **Kompozit erősítő fázisaként használt P220 SiC szemcsék SEM-EDX spektruma**

A spektrum alapján a szilíciumkarbid szennyező elemet nem tartalmaz (Au csúcs - a minta vizsgálhatóságát segíti elő, vezetővé teszi a mintát; jelen esetben kb. 10nm vastagságú arany réteget vittem fel a szemcsékre), vagyis csak karbon illetve szilícium atomokból áll. Az összegképlete alapján 50-50 atom százaléknyi karbont illetve szilíciumot kell tartalmazni, ettől eltérően az EDX elemzés[25] alapján 54, 4% a C és 45,6 % a Si (a mérés szórás értéke (σ) 3,4 atom%). Így a vizsgálati minta kismértékű karbon felesleggel rendelkezik, vagyis nem sztöchiometrikus összetételű.

3.1.2. Röntgen-diffrakciós vizsgálat

A SEM-EDX vizsgálat atomszázalékos eredményeiből levont következtetések megerősítésére röntgen-diffrakciós vizsgálatot végeztem. A mérés során azonosítottam a szilíciumkarbid módosulatait és a felületén lévő természetes oxidréteget. A kulcskérdés mégis az volt, hogy a néhány atomszázaléknyi karbon felesleg kimutatható-e a röntgen-diffrakciós spektrumban. Az eredeti kezeletlen szilíciumkarbid XRD-spektrumát a *3-4. ábra* szemlélteti.

[25] A SEM-EDX vizsgálatokat Dr. Hegman Norbert segítségével a BayNano Kutatóintézetben végeztem el.



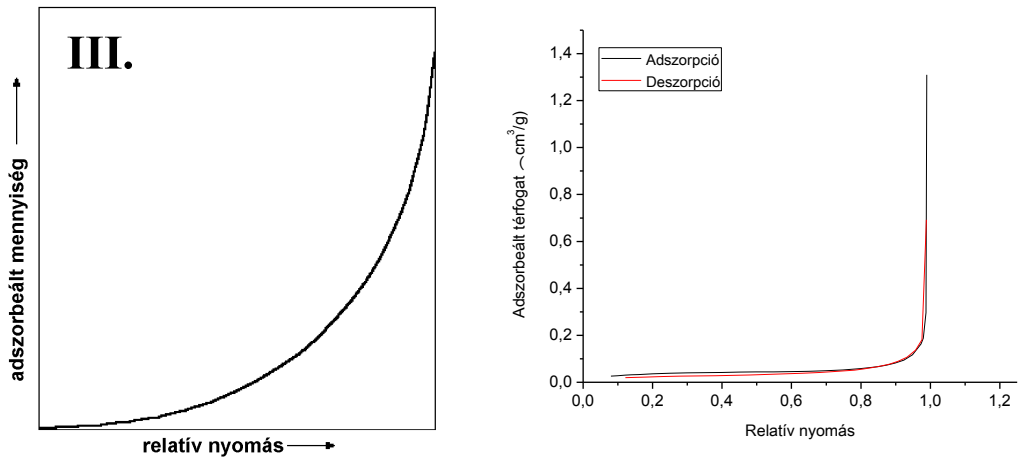
3-4. ábra **Eredeti szilíciumkarbid szemcsék XRD-spektruma**

A röntgen-diffrakciós spektrum alapján a kísérleteknél használni kívánt szilíciumkarbid moissanit (SiC) 57R és 6H módosulatokból épül fel, melyek romboéderes illetve hexagonális kristályszerkezettel rendelkeznek. Emellett éles kvarc csúcs is megjelenik, amely vagy a gyártás során visszamaradt kvarcot jelenti vagy a szemcsék felületén egy természetes oxidréteg van. De a vizsgálat tényleges célja a karbon-felesleg kimutatása, melyre egy kettős csúcs és egy átlapolódott csúcs ad választ. 26°-nál lévő kettős csúcs egyik ágára a grafit 2H (PDF-kód: 00-041-1487) (002) Miller-indexű lapjának 100%-os reflexiója illeszkedik. A másik ágra pedig a grafit 3R (PDF-kód: 00-026-1079) (003) Miller-indexű síkjának 100%-os reflexiója simul. Ugyanakkor 43-44°-nál egy átlapolódott csúcsban is jelen van a grafit 3R módosulat. Tehát ha nem is mondható el teljes bizonyossággal, hogy a kísérleteknél használni kívánt szilíciumkarbid karbon-felesleggel rendelkezik, a spektrumban azonosított csúcsok felvetik jelenlétét.

3.1.3. Gáz-adszorpciós fajlagos felületmérés

SEM felvételekkel már igazoltam, hogy a szemcsék tömör, pórusmentes részecskék, de ez kevés ahhoz, hogy a felületkezelés során a fürdő élettartamát jelentősen befolyásoló paramétert, a fürdő terhelhetőségét meg lehessen határozni. Ugyanis ezt a fürdő jellemzőt m^2-re vagy cm^2-re, tehát felületre adják meg a gyártók így számomra is a szemcsék összfelülete, pontosabban az egyidejűleg bevonni kívánt szemcsék felülete szükséges, melyhez a fajlagos felület jelenti a legfontosabb információt. Ennek megállapítására gáz-adszorpciós vizsgálatot végeztem.

A fajlagos felületmérést[26] micrometrics TriStar 3000 gáz-adszorpciós fajlagos felületmérő berendezéssel hajtottam végre. A mérést megelőzően a mintákat gáztalanítottam, hogy a mérési eredmények a tényleges fajlagos felületet és porozitást adják, ne pedig egy szennyezett felületről érkező, hamis eredményt. A mérés során felvettem az adszorpciós és deszorpciós görbéket, hogy a szemcsékben lévő pórusok jelenlétét illetve nemlétét igazolni tudjam.



a) b)

3-5. ábra **Eredeti SiC szemcsék adszorpciós és deszorpciós görbéi**

a) III. – as IUPAC izotermatípus,
b) mérés során felvett adszorpciós és deszorpciós görbe

A SiC P220 erősítő fázis vizsgálata során a *3-5. ábra* görbéit kaptam eredményül. Jól látható, hogy az adszorpciós és deszorpciós görbék fedik egymást, hiszterézis felület nem jött létre, vagyis a minta tényleg tömör, pórusmentes. Az IUPAC izotermatípusok közül a III. típussal egyezik meg, mely, egy reverzibilis izoterma, a teljes p/p_0 tartományban konvex. A BET-módszerrel meghatározott fajlagos felület értéke pedig 0,14 m^2/g. ***(Pázmán, Ferenczi, Dr. Török, & Dr. Gácsi, 2008)***.

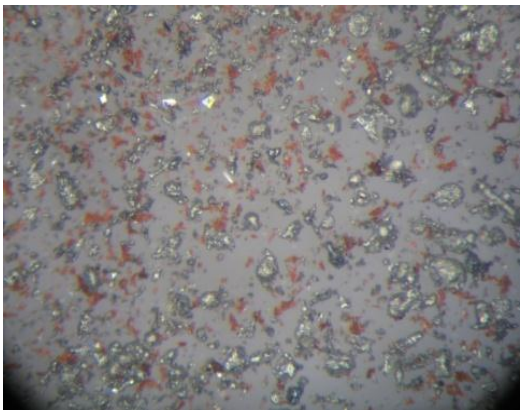
3.2. Ecka Alumix 123 por tulajdonságai

Az erősítő fázisként használni kívánt por vizsgálatát követően a mátrix port is megelemeztem. Az Ecka Granulate Velden GmbH-tól kapott port optikai mikroszkóppal és röntgen-diffrakciós technikával (XRD) vizsgáltam meg. Így a porkohászati technológia alkalmazásakor lejátszódó folyamatok értelmezése nem jelenthet gondot. A granulátum fővizsgálati kérdése az volt, hogy ötvözetpor vagy csak az alkotó porok keveréke az Ecka Alumix 123.

[26] A gáz-adszorpciós vizsgálatokat a ME Metallurgiai és Öntészeti Tanszéken, Ferenczi Tibor segítségével végeztem el.

3.2.1. Sztereo-mikroszkópos vizsgálat

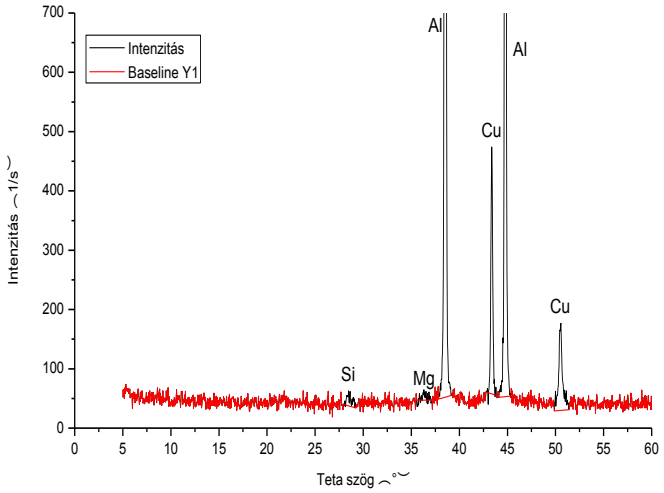
Az alapmátrixnak szánt főként alumíniumot tartalmazó porról sztereo-mikroszkópos felvételt készítettem 100X nagyításban (*3-6. ábra*), annak érdekében, hogy a szemcsék formáját meghatározhassam. Illetve a felvétel alapján láthatóvá tegyem, hogy ötvözetpor-e vagy sem. Hiszen, ha ötvözetpor, akkor, egy színű és típusú szemcsék halmaza jelenik meg a mikroszkópos képen, míg több alkotós porként az egyes komponensek eltérő színű, alakú szemcsék formájában jelennek meg a felvételen.



3-6. ábra **AlCuSiMg por sztereo-mikroszkópos felvétele (100X nagyítás)**

A sztereo-mikroszkópos képen egyértelműen látszik, hogy a por nem ötvözetpor, hanem az egyes alkotók keveréke, hiszen eltérő színű, méretű és alakú szemcsék halmazából épül fel. A felvételen piros/vörös színű szemcsék rézszemcsék, a nagyobb méretű hengeres alakú rögök alumíniumok, és a vakítóan fehér részecskék az alapmátrixba gyártást követően belekevert 1,5% Microwax C márkanevű, polimer bázisú kenőanyag granulátumai. A többi alkotó, a magnézium és szilícium pedig apróbb szürke szemcsék formájában van jelen. Ennek igazolására röntgen-diffrakciós vizsgálatot végeztem.

3.2.2. Röntgen-diffrakciós vizsgálat



3-7. ábra **Ecka granulátum XRD spektruma**

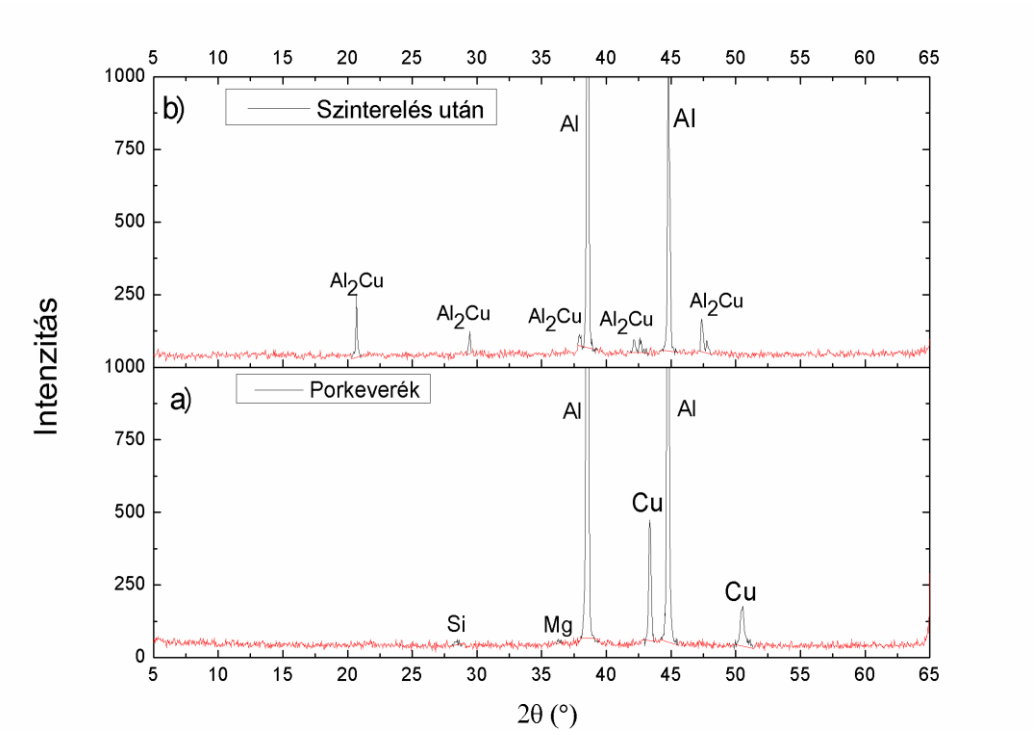
A sztereo-mikroszkópos feltevésemre egy három mintás XRD vizsgálat[27] adta meg a választ. A vizsgálathoz egy por mintát (eredeti, kezeletlen a gyári csomagolásból kivett), egy sajtolt + kenőanyagtalanított mintát (400MPa-on, 400°C-on 1h-s hőkezelés, 99,999% tisztaságú) és egy 580°C

[27] A vizsgálatokat a ME Földtudományi Kar, Ásvány és Kőzettani Tanszéken végeztem el, Dr. Mádai Viktor segítségével.

5h-s szinterelt mintát használtam. A porminta eredmény spektrumát a *3-7. ábra* mutatja.
Jól látható, hogy a por nem ötvözet, hanem az alkotó porok keveréke. Tehát az elemi alumínium, szilícium, magnézium és réz porok elegye. A sajtolt minta röntgen vizsgálata (*6.-13. melléklet*) a porkeverék inhomogenitását erősítette meg, hiszen a hőkezelést nem kapott, csak szobahőmérsékleten 400MPa nyomással összesajtolt és kenőanyagtalanított (400°C 1h-s hőkezelés nitrogén atmoszférában) minta esetén a mérési eredmények (*3-1. táblázat*) azt mutatták, hogy a por szilíciumot nem tartalmaz, és a réz mennyisége is közel fele a granulátumének.

3-1. táblázat **Ecka Alumix 123 por vegyi összetételének változását mutató táblázat**

Elemek (tömeg%)	*Al*	*Cu*	*Mg*	*Si*	*Kenőanyag*
Ecka Granulate GmbH	92,2-93,4	4,3-4,7	0,4-0,6	0,5-0,8	1,4-1,6
XRD vizsgálat	94,3	4,3	0,8	0,6	nem kimutatható
Sajtolt minta	96,8	2,5	0,7	0	nem mutatható ki



3-8. ábra **AlCuSiMg porkeverék fázisainak összehasonlítása**

a) Porkeverék XRD spektruma
b) Szinterelés utáni fázisok

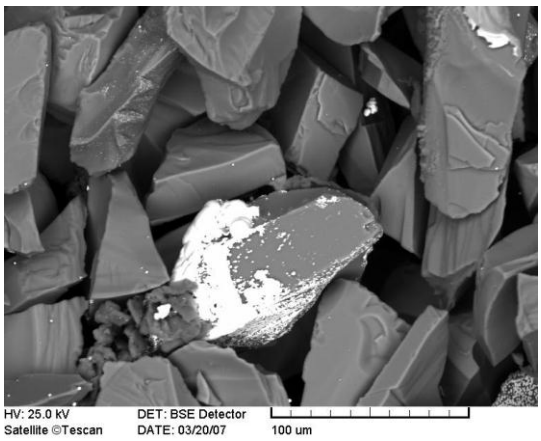
Tehát az alapmátrix összetétel a véletlen kiválasztástól függ, nem állandó, ami az alapmátrix tulajdonságait is befolyásolhatja. A szinterelt mintában hőkezelés hatására az elemi porkeverékből fázisok alakultak ki, mégpedig Al_2Cu fázisok jelenlétét mutatta ki a röntgen analízis (*3-8. ábra*). Ezzel megerősítve azt a tényt, hogy az alapmátrix nemesíthető ötvözet. Így nemesítéssel (oldó hőkezelés, edzés és öregítés) a mechanikai tulajdonságok továbbjavíthatók.

Összefoglalásképpen: A kompozit próbadarabok elkészítéséhez P220 SiC és AlCuSiMg port választottam. A próbadarabok legyártása előtt az egyes alkotókat SEM-mel, gáz-adszorpcióval, sztereo-mikroszkóppal és röntgen-diffrakcióval megelemeztem. A kerámia szemcsék tekintetében bizonyítást nyert, hogy tömör, pórusokat nem tartalmazó, kagylós töretfelülettel rendelkező szemcsék, melyek átlagos szemcseátmérője 150 μm, és a tömörségét igazoló fajlagos felülete 0,14 m^2/g. Azonban atomszázalékos összetételük alapján nem sztöchiometrikus összetételű, ugyanis néhány százalék karbon-felesleggel rendelkezik, amit a röntgen-diffrakciós vizsgálat eredménye is megerősít. Az alapmátrixnak szánt AlCuSiMg porról sztereo-mikroszkópos vizsgálat során felvetődött, hogy nem ötvözet por, hanem elemi porok keveréke, és ebből kifolyólag az egyes próbatestek összetétele nem lesz állandó. Erre az alapmátrix por röntgen-diffrakciós vizsgálata adott választ, melyet magán a granulátumon, egy sajtolt, kenőanyagtalanított, illetve szinterelt mintán is elvégeztem. A mérési eredmények és a felvett spektrumok kiértékelése alapján egyértelművé vált, hogy az alapmátrix por alumínium, szilícium, magnézium és réz porszemcsék halmaza és nem ötvözetpor. Valamint az egyes minták eltérő összetételi eredménye alapján az is világossá vált, hogy a minták mátrixában az alkotó fémek aránya változó, mely a mechanikai tulajdonságokra hatással lehet. Emellett a szinterelt minta bizonyítékot szolgáltatott a nemesíthetőségre, mert hőkezelés hatására az alumínium és réz szemcsék Al_2Cu fázisokat képeztek, ezzel a mátrix mechanikai tulajdonságai tovább javíthatóak hőkezeléssel.

4. ERŐSÍTŐ FÁZIS FELÜLETI TULAJDONSÁGAINAK MÓDOSÍTÁSA

4.1. SiC szemcsék kémiai nikkelezése

A kiinduló anyagok, porok jellemzése után a határfelületi adhézió javítására irányuló kísérleteket végeztem el, melyek célja, hogy a keramikus jellegű szilíciumkarbid szemcsék felületét egy fémes réteggel, kémiai nikkel réteggel vonjam be. A kerámia szemcsék inertsége miatt az előkezelő réteg kialakítása nélkülözhetetlen. Ellenkező esetben, csak nagyon csekély és részleges fémréteg jön létre a szemcsék felületén (*4-1. ábra*).



4-1. ábra **Acetonos tisztítás után kémiailag nikkelezett SiC szemcsék SEM felvétele**

Ezért szükséges egy átmeneti réteg leválasztása a kerámia szemcsék felületére. A szakirodalom alapján kiválasztott három *előkezelő*[28] (savas előkezelés, felületi oxidáció, palládium-kloridos aktiválás) bemutatása és jellemzése, valamint minősítése a fejezet tárgya.

A nikkel réteg létrehozása során az egyes előkezelő rétegek kimutatása és jellemzése kulcsfontosságú lépés, hiszen csak ezekkel az információkkal együtt lehet teljes képet kapni a nikkel fürdőben történő folyamatokról.

Az előkezelő réteg(ek) kimutatása több mérőeszközzel történt. A réteg tömörségét illetve pórusosságát, a korábbiakban már bemutatott gáz-adszorpciós vizsgálattal próbáltam megadni, de a kialakult réteg vékonysága miatt nem volt lehetséges, mert a kapott értékek a mérési hibán belül voltak így számottevő következtetést nem lehetett levonni az eredményekből. Az előkezelő réteg jelenlétét ezt követően pásztázó elektron-mikroszkóp (SEM), röntgen-diffrakció (XRD), és röntgen-fotospektrométerrel (XPS) próbáltam igazolni. Ezek közül az egyes előkezelések esetén többnyire az XPS vezetett eredményre. Ennek oka, a keletkezett rétegek vékonysága, és ebből eredő csekély mennyisége, illetve a vizsgáló berendezések detektálási határa. A felsorolt technikák közül ugyanis az XPS az egyetlen, mellyel ezek a vékony rétegek jól vizsgálhatók.

*4-1. táblázat*ban foglaltam össze az alkalmazott előkezeléseket és az előkezelések során feltételezhető mechanizmusokat.

[28] Az előkezelő réteg feladata, hogy az erős kovalens kötéssel rendelkező kerámia szemcsék felületének kémiáját módosítsa, és így aktivitást mutasson az inert szilíciumkarbid szemcse a kémiai redukción alapuló fémleválasztáshoz. Ehhez egy egyenletes eloszlású, „ellenálló" előkezelő rétegre van szükség a szilíciumkarbid szemcsék felületén, mely elősegíti a nikkel fürdőben a rétegleválást.

4-1. táblázat **Az alkalmazott előkezelő oldatok vegyi összetétele és réteg-kiépülési mechanizmusa**

Előkezelés típusa	***Vegyi összetétel***	***Alkalmazott paraméterek***	***Mechanizmus***
Savas előkezelés	nátrium-hipofoszfit ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 30 g/l tejsav 98% ($CH_3CH(OH)COOH$) 20ml/l	T=358K (85°C), különböző ideig (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 perc)	A felületen vékony hipofoszfit réteg képződése várható.
Felületi oxidáció	levegő atmoszférán hőkezelő kemencében	különböző hőmérsékleten (800°C, 900°C, 960°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C) különböző ideig (1h, 3h, 5h, 7h) hőkezelés, oxidáció	Az oxidáció során a Deal-Grove modell értelmében a szemcsék felületén összefüggő tömör oxid réteg képződik.
Érzékenyítés	$SnCl_2$ 15g/l HCl (cc. 37%) 55cm^3/l	T= 298K (25°C), t=10 perc	A szemcsék felületére Sn^{2+} ionok adszorbeálódnak.
Aktiválás	$PdCl_2$ 0,5 g/l HCl (cc. 37%) 2ml/l	T=298K (25°C), t=25 perc	Az érzékenyített szemcsék felületén az Sn^{2+} ionok tovább oxidálódnak Sn^{4+} ionokká, a Pd^{2+} ionok pedig Pd^0 redukálódnak. Palládium csírák képződnek a szemcsék felületén.

4.1.1. Szemcsék felülettisztítása

A kerámia szemcsék felületaktiválást megelőzően a felületre tapadt szennyeződések eltávolítása a feladat. Ennek épp olyan nagy jelentősége van, mint az előkezelésnek, sőt még nagyobb,

4-2. táblázat **SiC felülettisztítási módszerei**

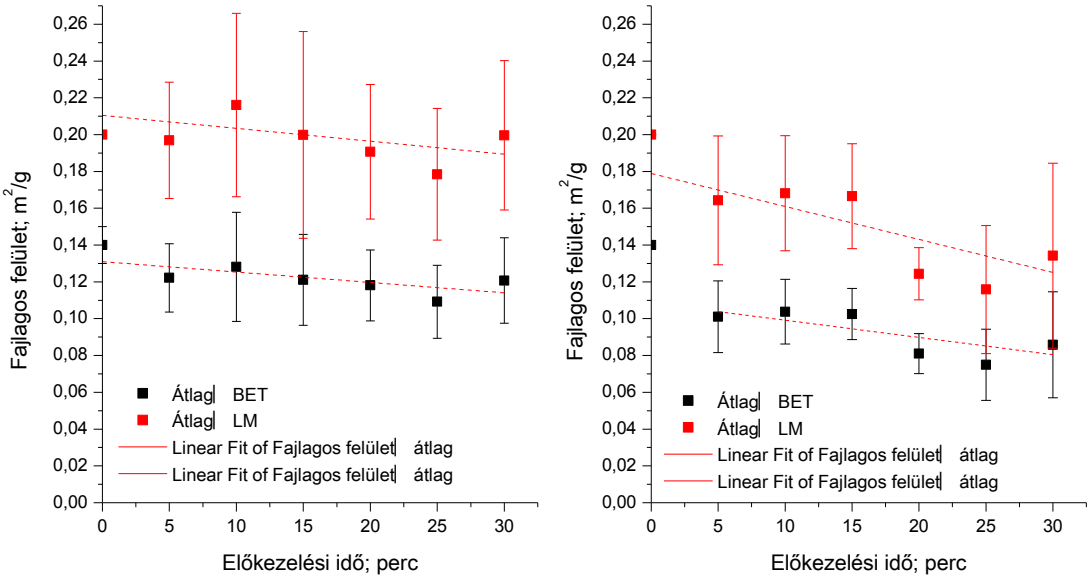
Tisztítás módja	*Eredmények*
Oxidáció 200°C, 1h időtartamig	Nem volt elegendő, mert az ezt követő felületbevonás nem valósult meg.
Acetonban tisztítás 15 perc vízben öblítés	Az acetonos mosás megfelelő a kerámia szemcsék számára és az ezt követő felületbevonás megvalósult.
Acetonban való mosás 8 perc	
Acetonos ultrahangos mosás 25 perc	

hiszen ha a felület szennyezett, akkor a felületkezelés további részfolyamatai, mint az aktiválás és rétegleválasztás, egyaránt gátolt és a szemcsék felületét nem lehet bevonni fémréteggel. A tisztítási módozatok tanulmányozásához a szakirodalmat hívtam segítségül. Különböző tisztításokat próbáltam ki, melyeket és a velük elért eredményeket az *4-2. táblázat*ban foglaltam össze.

A 4-2. táblázatból kiolvasható, hogy az oxidálást követően a rétegleválasztás gátolt maradt, és a szemcsék felületbevonása nem valósult meg. Ezzel szemben az acetonos mosás megfelelőnek bizonyult a szemcsék tisztítására, mely során egy szennyeződésektől mentes, tiszta felület jön létre. ***Annak érdekében tehát, hogy a tisztítás a lehető legjobb legyen a szilíciumkarbid szemcsék felületaktiválása előtt 25 perces acetonos, ultrahangos mosást végeztem***.

4.1.2. Savas előkezelés

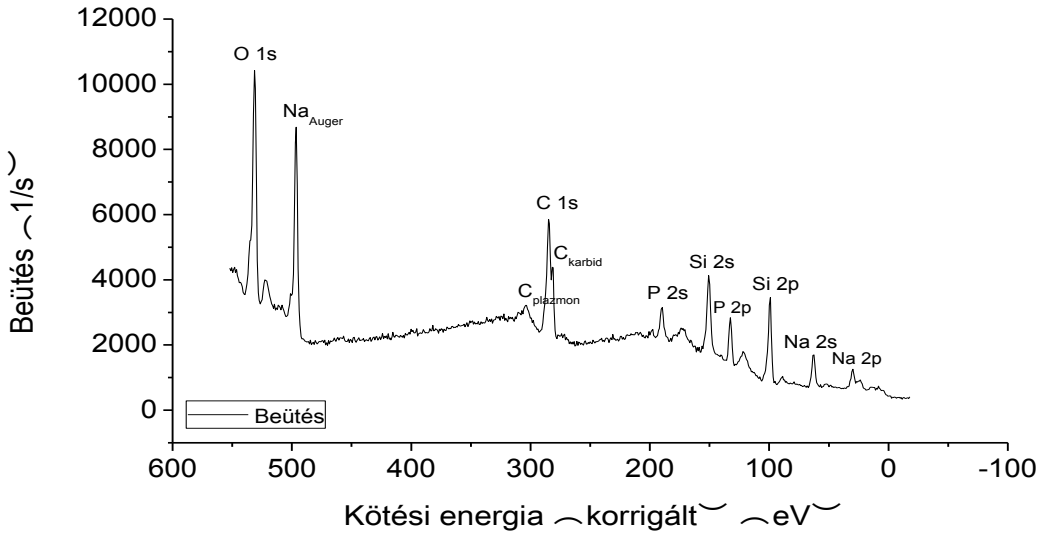
A megtisztított szilíciumkarbid szemcsék esetén az első kipróbált előkezelő, az alumínium és ötvözeteinél már sikerrel alkalmazott nátrium-hipofoszfitos ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) – tejsavas ($CH_3CH(OH)COOH$) előkezelő oldat volt. Az előkezelő pontos vegyi összetétele a korábbi táblázatban került részletezésre. A kialakult előkezelő réteg szerkezetének jellemzésére gáz-adszorpciós méréseket, és pontos összetételének megadásához pedig SEM és XPS[29]-vizsgálatokat végeztem.



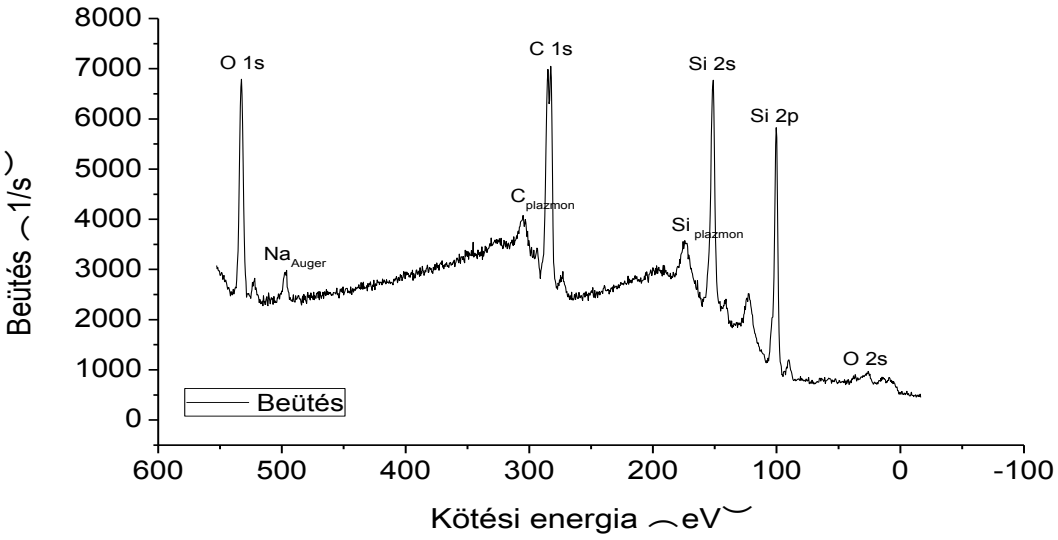
4-2. ábra **Gáz-adszorpciós fajlagos felület értékek az előkezelési idő függvényében**

[29] Az XPS méréseket a debreceni ATOMKI-ban Dr. Tóth József segítségével végeztem el.

Az előkezelés idejét változtatva készítettem előkezelt mintákat, melyeken fajlagos felületméréssel kívántam megállapítást tenni az előkezelő réteg milyenségére és vastagságára (*4-2. ábra*). A gáz-adszorpciós vizsgálatok alapján ***(Pázmán, Ferenczi, Kovács, & Gácsi, 2008.)*** a réteg milyenségére csak azt a megállapítást tudtam tenni, hogy az előkezelés idejének növelésével nem mutatható ki számottevő fajlagos felületváltozás, ami arra enged következtetni, hogy az előkezelési idő függvényében nem várható jelentős mértékű rétegvastagság növekedés.



a)



b)

4-3. ábra **XPS spektrumok savas előkezelésű SiC szemcsék esetén**

a) Savas előkezelést követően 105°C-on 15 percig szárított minta XPS spektruma
b) Savas előkezelést követően egyszeres desztillált vizes öblítést kapott minta XPS spektruma

Azonban ha a mérési pontokra egyenest illesztünk, akkor egy enyhe csökkenő tendencia mutatkozik meg. Ez azonban nagyon kérdéses, ugyanis az eltérések a mérési hiba tartomány nagyságát súrolják. Ha mégis feltételezzük, hogy a mérési eredmények tényleg csökkennek az előkezelési idő növelésével, akkor akár azt is mondhatnánk, hogy a szemcsék felületén lévő bordákat az előkezelő réteg lesimítja, és ez eredményezi a kismértékű fajlagos felületcsökkenést (*4-2. ábra*). Ezen megfontolásból választottam a legnagyobb időt a kerámia szemcsék aktiválásánál. A réteg vastagsága ezzel a vizsgálati berendezéssel nem volt meghatározható.

A vegyi összetétel és a rétegvastagság meghatározására SEM vizsgálatot végeztem, de a berendezés megbízható eredményeihez szükséges százalékos mennyiséget nem érte el az előkezelő réteg mennyisége így csak egy becsült összetételt lehetett megadni. *(6-14. melléklet).*

Tényleges és meggyőző eredményt az XPS vizsgálatok (*4-3. ábra)* adtak. Ezzel a vizsgálati berendezéssel kimutatható volt, az előkezelő oldat nátrium-hipofoszfitjának nátrium és foszfor eleme is. Valamint az előkezelő réteg szubsztráthoz történő tapadására is tudtam megállapítást tenni. Ehhez egy nagyon egyszerű és kézenfekvő kísérletet végeztem. Az előkezelést követően a minták egy részét 105°C-on 15 percig szárító kemencébe tettem, annak érdekében, hogy a felvitt előkezelő réteget rögzítsem a szemcsék felületén, illetve a másik felét desztillált vízzel egyszer leöblítettem. Ezt követően felvettem ennek a két mintatípusnak, vagy módosulatnak az XPS-adatsorát és elkészítettem a spektrumát. Az eredmények magukért beszélnek, a szárított mintán a foszfor kimutatható, míg az öblített mintán nem. Ez az a lényeges különbség, mely megakadályozza az öblítés után kémiailag nikkelezett mintákon a bevonatkezdemény kialakulását, és a szárítás az, ami pedig ugyanezt már lehetővé teszi, s a csúcsokon „nikkelréteg sapkák" megjelenését eredményezi ***(Pázmán, Ferenczi, Dr.Török, & Dr. Gácsi, 2008)***.

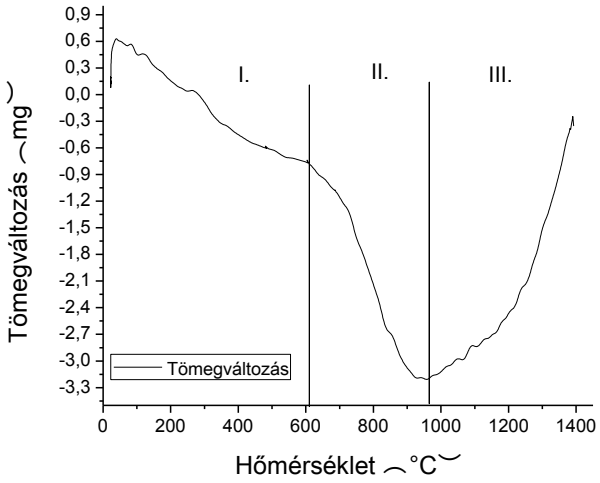
Az előkezelő réteg jelenlétének kimutatásán túl, ionporlasztással egy durva becslést is meglehetett adni a kialakult előkezelő réteg vastagságára. Természetesen ennek csak a szárított minta esetén volt értelme, hiszen az öblített mintán az előkezelés+öblítés után nem maradt vizsgálható/detektálható terület. Az ionporlasztást elvégezve a foszfát réteg kb. 10 perc alatt távozott el a szemcsék felületéről, ami kb. 3-4 nm-es vastagságnak felel meg. Az ionporlasztást követően a nátrium nyomokban látszódott és az oxigén is jelentős mértékben megmaradt a mintán, pedig már a szilícium 2p csúcsban és a szilícium 2s csúcsban is a karbidra jellemző komponens dominált. Ezek mellett az oxid komponens is jelen volt, amit az oxigén 1s csúcsának kismértékű megnövekedése is igazolt, vagyis maradt a foszfát oxigénjéből is valami a vizsgálati területen.

Összefoglalásképpen: Az XPS vizsgálatok alapján egyértelművé vált, hogy a savas előkezelést követő nikkel réteg képződési mechanizmus kulcseleme a foszfor, melynek jelenléte elősegíti a nikkelfürdőben a réteg kiépülését, és mely az öblített mintákon nem mutatható ki, míg a szárítottakon igen. Ez pedig a gyenge adhéziónak köszönhető, mely a kovalens kötésű SiC szemcse és a hidrogénhíd kötésű hipofoszfit oldat között létrejön.

A szárított minták esetén az előkezelő réteg vastagságára egy durva becslést is meg lehetett adni, miszerint a nátrium-hipofoszfitos – tejsavas előkezelés és szárítás után a szemcsék felületén helyenként 3-4 nm vastagságú hipofoszfit réteg alakult ki. Tehát a savas előkezelés esetén a szemcsék felületaktiválása és az ezt követő rételeválasztás érdekében az előkezelő réteg szubsztrátra történő rászárítása indokolt.

4.1.3. Felületi oxidáció

A savas előkezelő részleges sikerét követően olyan előkezelőt próbáltam keresni, melyet egy egyszerű desztillált vizes öblítés nem tud eltávolítani. Megoldást jelenthet erre, ha a szilíciumkarbid keramikus felületét ionos jellegűvé tesszük, vagyis egy oxid réteget hozunk létre a szemcsék felületén, ami jobb fémleválasztási eredményeket biztosít. ***(Kaptay, 2005)***.



4-4. ábra **Termo-gravimetriás vizsgálat, a SiC szemcsék oxidációját jellemző TG-görbe**

Szakirodalmi források szerint a szilíciumkarbid levegőn történő oxidációja kétlépcsős folyamat. Az első lépcső tömegnövekedéssel jár és a felületen SiO_2 képződik (passzív oxidáció), míg a második szakaszban tömegcsökkenés figyelhető meg, és CO, CO_2 képződik (aktív oxidáció), vagyis karbon távozik a rendszerből[30].

Éppen ezért az első feladat a kerámia szemcsék optimális SiO_2 réteg képződését eredményező passzív oxidációs hőmérséklet meghatározása, melyhez termo-gravimetriás vizsgálatot[31] végeztem. A bemért szilíciumkarbid por tömege 838,7 mg volt, a kerámia szemcséket szobahőmérsékletről 1400°C-ig hevítettem fel 10°C/perc felfűtési sebességgel. A vizsgálat utáni tömegváltozás +2,95 mg-t eredményezett. A tömegváltozás mellett magát a termo-gravimetriás görbét is felvettem, mellyel (*4-4. ábra*) az erősítő fázisként alkalmazni kívánt szilíciumkarbid oxidációját (levegő atmoszférában) lehet nyomon követni. Az oxidációs folyamat három szakaszos. Az első szakaszban (I.) szobahőmérséklet és 600°C között a szemcsék felületére tapadt szennyeződések, majd 600-960°C között (II.) a már korábban ismertetett atomszázalékos összetétel méréskor kimutatott karbon-többlet távozik el, végül 960°C-tól elkezdődik a szilíciumkarbid passzív oxidációja.

Mivel az elvégzett mérések tehát azt mutatták, hogy 960°C körül indul el a tömegnövekedéssel járó passzív oxidáció, így ennek alapján a kísérlettervet 800°C – 1150°C közötti hőmérséklet tartományra vettem fel, hogy kísérleti úton is meghatározzam az oxidációs hőmérsékletet, ezzel alátámasszam a termo-gravimetriás mérés eredményét. A hőmérséklet mellett az idő is fontos paraméter így a kísérleteket minden egyes hőmérsékleten 1, 3, 5, 7h-s idő intervallumokban végeztem el ***(Pázmán, Ferenczi, Gácsi, & Török, 2008)***. Az oxidált mintákon a passzív oxidáció igazolására tömegmérést, az oxidációs mechanizmus megértéséhez gáz-adszorpciós vizsgálatot végeztem. Az oxid jelenlétének bizonyítása végett

[30] (Villegas, Sierra, Lucas, Fernandez, & Caballero, 2007)
[31] A termo-gravimetriás vizsgálatot a ME MAK Metallurgiai és Öntészeti Tanszéken, Ferenczi Tibor segítségével végeztem el.

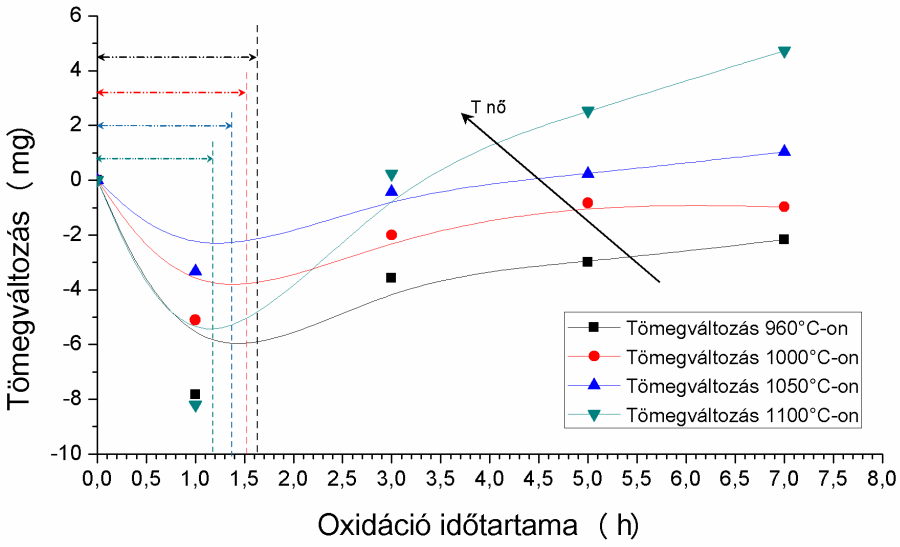
SEM és XPS vizsgálatokat, valamint az oxidréteg pórusosságának megállapítására ugyancsak gáz-adszorpciós vizsgálatot hajtottam végre.

Passzív oxidáció igazolása tömegméréssel

A szilíciumkarbid passzív oxidációja során a szakirodalom szerint tömegnövekedés figyelhető meg, mely az oxidréteg kiépülését hivatott jelezni. Ebből a megfontolásból, a korábban ismertetett hőmérséklet és idő együttesek szerint oxidált mintákon hőkezelés előtt és után tömegmérést végeztem, annak igazolására, hogy a szemcsék felületén tényleg végbement-e a passzív oxidációs folyamat és valóban tömegnövekedés mutatható ki a szemcséken.

Így az oxidációra szánt minták kiindulási tömegét nagy pontosságú analitikai mérlegen megmértem, majd az oxidáció után kemencéből kivett és lehűlt mintát a kvarctégellyel együtt mértem le (x3), majd a mintát kiöntve egy zárható tasakba és a tégelyt megtisztítva (szárazon, konyhai kéztörlő papírral gondosan áttörülve) az esetlegesen benne maradt mintától, lemértem újból, immáron üresen. A kemencéből kivett tégely+minta háromszor lemért tömegét átlagolva, ebből kivonva az oxidáció utáni üres tégely tömegét, kaptam meg az oxidáció utáni szilíciumkarbid tömeget. Ezt kivonva a bemért minta tömegéből adódott az oxidációs folyamat során bekövetkezett tömegváltozás *(6-1. táblázat a mellékletben)*.
Az így meghatározott tömegváltozásokat adott hőmérsékleten az idő függvényében, valamint adott idő esetén a hőmérséklet függvényében ábrázoltam.

Adott hőmérsékleten az 1h-s minták mindegyikénél tömegcsökkenést tapasztaltam, ez a tömegcsökkenés, ami 6-8 mg veszteséget jelentett, a termo-gravimetriás mérést alapul véve a

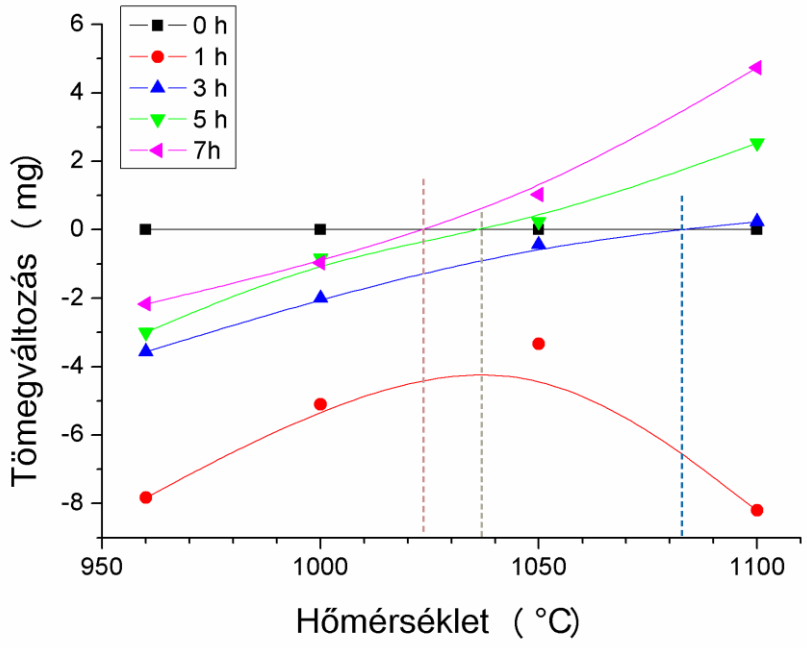


4-5. ábra **Oxidáció utáni tömegváltozás hőkezelési idő függvényében**

felületi szennyeződések és a többlet-karbon gáz formában történő eltávozását jelentheti. 800°C-on a minta 1h és 3h oxidációs idő mellett folyamatos tömegcsökkenést mutat a kiinduló tömeghez képest, de a csökkenések mértéke 5h oxidációt követően már egyre kisebb *(6-15. melléklet)*. Tehát 800°C-on a karbon felesleg eltávozása több mint három órát vesz igénybe, és

az oxidációs folyamat beindulása csak ez után következhet. 900°C-on a tömegváltozások érdekes fordulatot vesznek *(6-16. melléklet)*. A minta 1h-s oxidációt követően 5,5 mg-os tömegveszteséget mutat, mely 3h-s oxidáció után 2 mg-ra mérséklődik. Azonban 5h-s oxidáció esetén ismételten tömegcsökkenés figyelhető meg, melynek mértéke 6,8 mg. Ennek magyarázata további vizsgálatokat igényel.

A termo-gravimetriás görbe szerinti passzív oxidáció kezdetét mutató hőmérsékleten oxidált (960°C), illetve ettől magasabb hőmérsékleten (1000°C, 1050°C, 1100°C) kezelt szilíciumkarbid szemcsék azonos görbe seregeket mutatnak (*4-5. ábra*). Itt is megfigyelhető a kezdeti jelentős (3-8 mg) tömegveszteség, de ettől kezdve a rendszerben már tömegnövekedés jelenik meg. A mérési eredményekre illesztett görbék jellegéből jól kivehető, hogy 960°C-on, illetve az 1100°C-os minta esetében következik be a legnagyobb kezdeti csökkenés, és a köztes hőmérsékleteken ennek értéke egyre kisebb. A mérési pontokra illesztett görbék minimumpontjai is változnak a hőmérséklet növelésével, mégpedig ezek az értékek a hőmérséklet emelésével balra, azaz a kisebb időintervallumok felé tolódnak, így megállapítható, hogy a kezdeti két szakasz, vagyis a felületi szennyeződés és a többlet-karbon eltávozása egyre rövidebb idő alatt játszódik le. Ami arra enged következtetni, hogy a hőmérséklet növelésével az oxidációs folyamatok is hamarabb indulnak be, így a magasabb hőmérsékleten oxidáció hatására képződött oxid réteg vastagsága nagyobb lehet adott idejű oxidáció esetén, mint az alacsonyabb hőmérsékleteken. A tényleges passzív oxidáció 960°C-on kb. 1,6 h elteltével indul meg, míg 1000°C-on 1,5 h után, 1050°C-on már 1,4 h is elegendő, végül 1100°C-on 1,2h elteltével kezdődik el a passzív oxidációs folyamat. Tehát a hőmérséklet növelése kedvez a passzív oxidációnak, és adott idő esetén rétegnövekedést eredményez.



4-6. ábra **Oxidáció utáni tömegváltozás a hőmérséklet függvényében**

A *4-6. ábra* mutatja a szilíciumkarbid oxidációjának hőmérséklet függését. Az 1h-s oxidációk esetében 1050°C-ig egy folyamatos tömegcsökkenés-mérséklődés megy végbe, de 1100°C-on hirtelen egy újbóli jelentős tömegveszteség mutatkozik meg. Az oxidáció idejének növelésével azonban mind a 3h, 5h illetve a 7h-s minták esetén a hőmérséklet növelésével tömegnövekedés jelentkezik az 1h-s oxidációs veszteséghez képest.

A kezdeti kiinduló tömeghez viszonyítva csak az 1050°C és 1100°C-os minták eredményeznek tömeggyarapodást, pontosabban 1050°C 5h, 1050°C 7h, és 1100°C 5h illetve 7h-s oxidáció jár tényleges (mérhető) tömegnövekedéssel. A görbe seregekből az is leolvasható, hogy tömegnövekedés 3h oxidáció idő mellett csak 1080°C-on vagy efelett érhető el a kiinduló tömeghez képest, 5h-s oxidáció esetén ettől jóval alacsonyabb hőmérsékleten már 1040°C-on tömeggyarapodás mutatkozik. A legkedvezőbb természetesen a legnagyobb idő, a 7h, ahol 1025°C körüli hőmérséklettel mérhető tömegnövekedés jelentkezik.

Tehát a hőmérséklet és idő függvényében ábrázolt oxidáció során bekövetkezett tömegváltozások azt erősítik meg, hogy az oxidációs folyamat diffúzió útján valósul meg, mely hőmérséklet és időfüggő, vagyis magas hőmérsékleten rövidebb idő, alacsonyabb hőmérsékleten hosszabb idő szükséges a passzív oxidációs folyamatok beindításához. Ezek mellett az is megállapítható, hogy a kísérleteknél használt nem sztöchiometrikus összetételű, P220 szilícium passzív oxidációja 960°C-on biztosan elindul, de ehhez a kezdeti karbon eltávozás miatt legalább 1,6h-ra (96 min.) van szükség, ami a hőmérséklet növelésével csökkenthető és így 1100°C-on már 1,2h (72 min.) is elegendő.

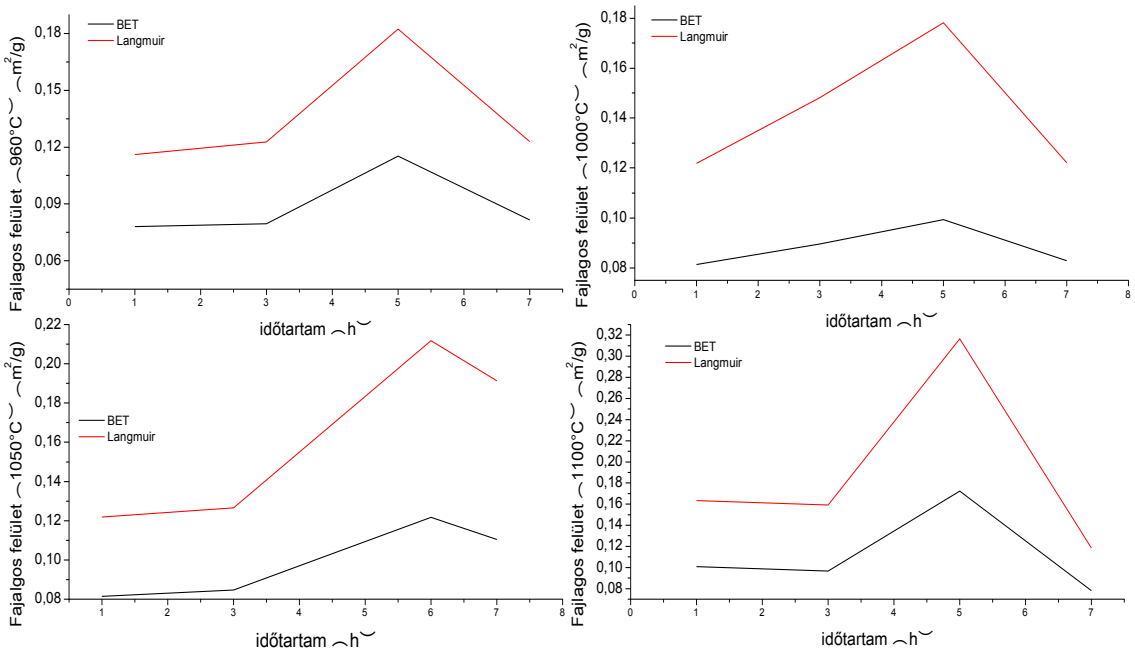
Valamint adott hőmérsékleten az idő növelésével a tömegnövekedések mérséklődnek, ami alátámasztani igyekszik azt a megállapítást, hogy a szilíciumkarbid oxidációja a Deal-Grove modell szerint megy végbe, és a kezdeti oxidációs réteg képződése után a további oxidréteg-kiépülése az oxidréteg és a szilíciumkarbid határfelületén következik be, vagyis az oxigénnek át kell jutni a már meglévő oxidrétegen így a további rétegnövekedés jelentősen lelassul, ami a tömegnövekedés mértékének csökkenésében mutatkozik meg.

Oxidált minták gáz-adszorpciós vizsgálata

Az oxid réteg porozitását illetve az oxidációs paraméterváltozásokra mutatott érzékenységét gáz-adszorpciós vizsgálattal térképeztem fel. A mért fajlagos felület értékek alapján (*4-7. ábra*) adott hőmérséklet mellett, s az idő növelésével maximumos görbe rajzolódik ki.

Az oxidáció 1. 3. és 5. órájában a fajlagos felület értékek növekednek, és a 7. órára jelentős mértékben csökkennek. Ez a görbejelleg arra enged következtetni, hogy a szemcsék felületén szerkezetváltozás történik, ami felületnövekedést majd jelentős mértékű csökkenést eredményezett (mintha a megnövekedett felület kisimult volna). A kísérletsorozatokat 800°C-on elvégezve egy minimumos görbe rajzolódik ki (6.-*17. mellékletben*), mely a további hőmérsékleteken felvett görbék jellegével ellentétes. A termo-gravimetriás vizsgálat eredménye alapján itt oxidképződés nem lehetséges, ezért erre vonatkozó következtetést nem lehet levonni. 900°C-on (6.-*18. melléklet*) különböző ideig hevített minták esetén folyamatos a fajlagos felületnövekedés, ami az oxidképződés hiányában nem jelenthet mást, mint a felületi szennyeződések eltávozását és a karbon-felesleg elillanását. A 960°C-os és a feletti hőmérsékleteken azonos görbeseregek adódtak. 5h-s hőntartásig csekély mértékű fajlagos

felületnövekedés figyelhető meg, majd a 7h-s mintáknál egy erőteljesebb értékcsökkenés jelentkezik.



4-7. *ábra* Fajlagos felület változása TG-görbe szerinti oxidációs hőmérséklettartományban

Mindezekből az alábbi oxidréteg kiépülési teória állítható fel: Az eltávozott karbon felesleg atomjai, melyek a gyémántrács intersztíciós rácsközeiben foglaltak helyet, csoportokban „krátereket" (mikro mélyedéseket) képezve távoztak el a rendszerből, így a fajlagos felület növekedését eredményezték. Az oxidációs folyamat beindulása és túlhaladása a karbon eltávozási folyamaton, eredményezte ezeknek a krátereknek a feltöltődését szilícium-dioxiddal. Ami a 7h-s minták esetében a fajlagos felületcsökkenésében mutatkozott meg. Ebben a csíraképződési-növekedési folyamatban az egymástól független csírák képződése, majd csíracsoportok kialakulása követi egymást. Ezek kiépülése az idő függvénye. Végül az oxidcsoportok összezáródásával teljes egészében oxidréteg borítja be a szemcsék felületét, és ez a fajlagos felület csökkenését eredményezi.

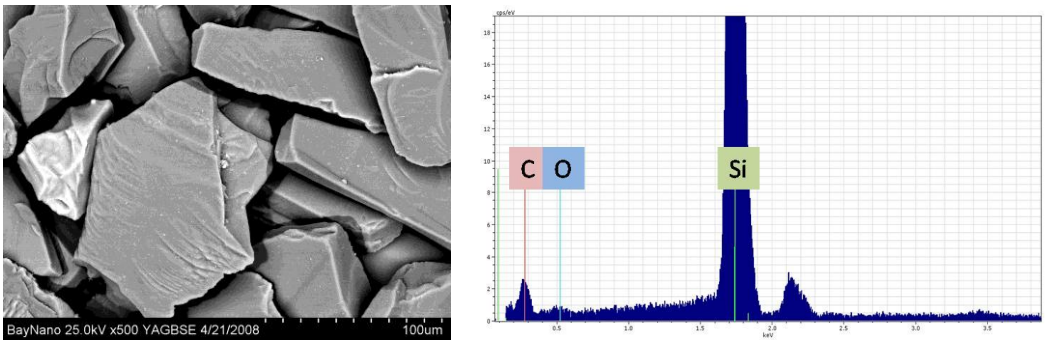
Oxidált minták SEM vizsgálata

A különböző hőmérsékleten és ideig oxidált minták esetén az oxid réteg kimutatására SEM vizsgálatokat[32] végeztem. Ez a vizsgáló technika csak elemek detektálására képes, vegyületeket csupán atomszázalékos összetétel alapján, közvetett módon lehet megadni. Tehát a szemcsék felületén lévő oxigén jelenléte mutatható csak ki közvetlen módon, ami sajnos magában foglalja a vizsgáló térből a felületre adszorbeált oxigén vagy oxigént tartalmazó szennyezőt is, így nem ad egyértelmű információt az oxid réteg oxigénjéről. Ezek alapján, a vizsgálat során

[32] SEM vizsgálatokat a Baynano Kutatóintézetben Dr. Hegman Norbert segítségével végeztem el.

kapott értékek nem tekinthetők hiteles eredménynek csak jelzés értékűek (van-e nagyobb mennyiségű oxigén vagy nincs a szemcsék felületén).

Mivel a kísérlettervben sokféle hőmérséklet és idő páros szerepelt, így két jellegzetes mintát választottam ki, melyeken a SEM vizsgálatot elvégeztem. Az egyik a passzív oxidációs tartomány alatti (900°C-os 5h oxidált) (*4-8. ábra*), a másik pedig a passzív oxidációs tartományba eső (1000°C-on 7h-ig oxidált) minta (*4-9. ábra*) volt.

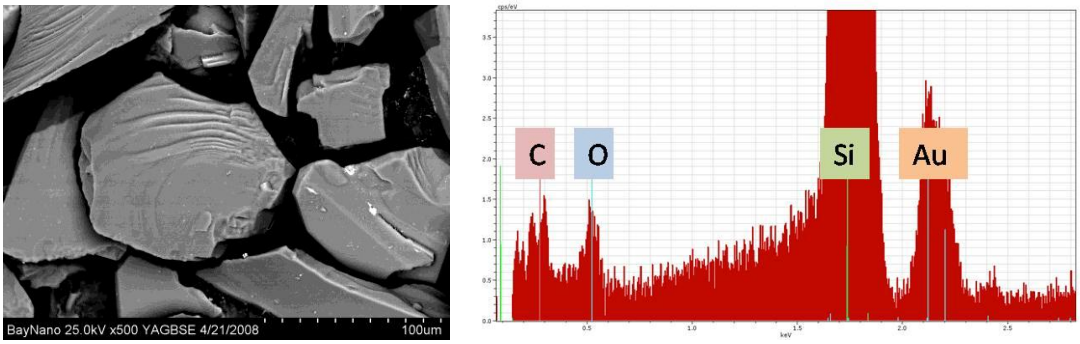


a) **b)**

4-8. ábra **900°C-on 5h keresztül izzított SiC SEM felvétele és EDAX spektruma**

a) SiC SEM felvétele 900°C-os 5h izzítás után
b) oxidált SiC EDAX spektruma

A vizsgálat elvégzése után a 900°C-on oxidált minta esetén nagyon csekély oxigén csúcs jelent meg az EDAX spektrumban. Itt elsősorban a szilíciumkarbid elemeit (Si, C) sikerült kimutatni, ami arra enged következtetni, hogy ez a kis mennyiségű oxigén (17,78 norm. w%) csak a vizsgáló térben maradt oxigént jelentheti. Az 1000°C-os minta esetén már jelentősebb oxigén csúcsot (24,1 norm. w%) mértünk, amely már reményt adhat arra, hogy a szemcsék felületén az oxidációs folyamatok végbementek és a szemcsék felülete szilícium-dioxid réteggel borított.



a) **b)**

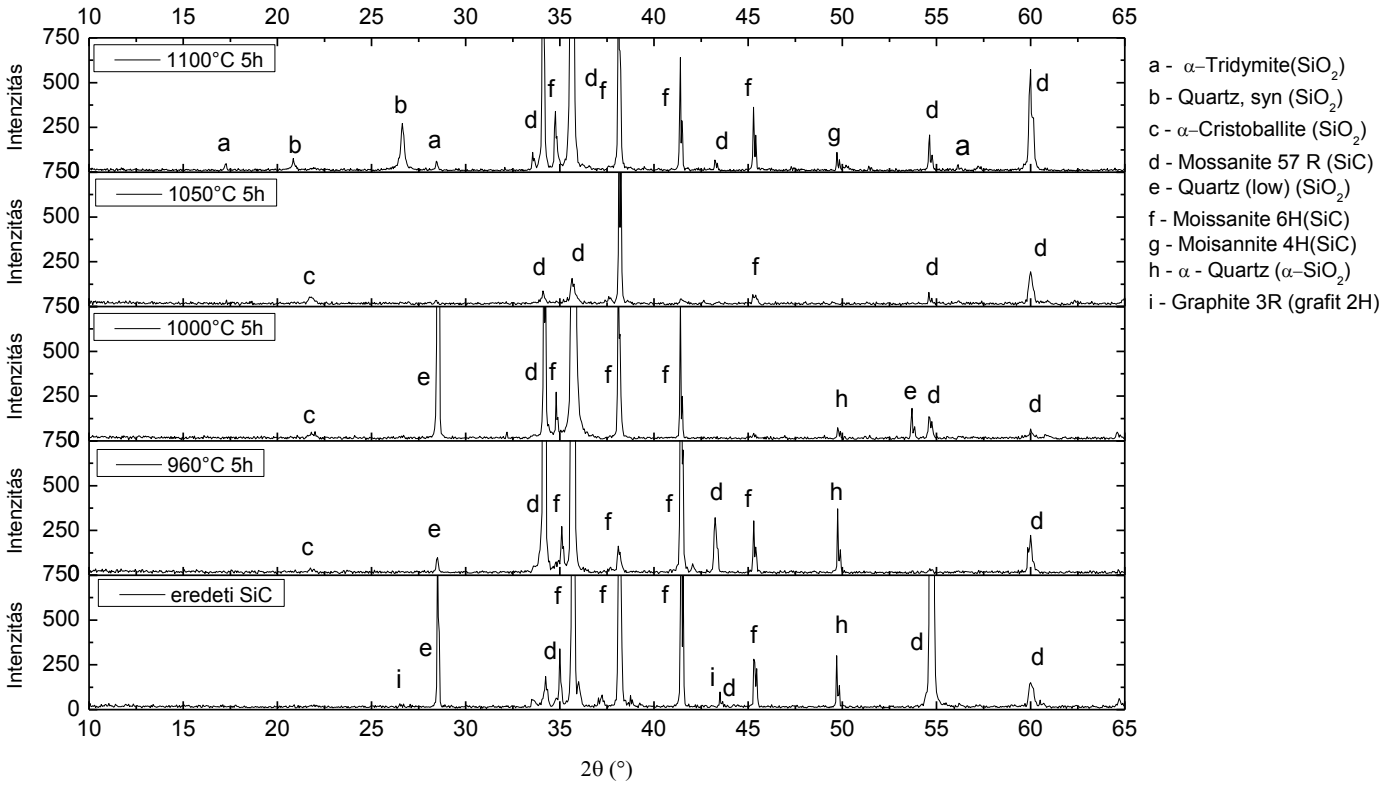
4-9. ábra **1000°C-on 7h keresztül oxidált SiC SEM felvétele és EDAX spektruma**

a) oxidált SiC szemcsék SEM felvétele
b) oxidált SiC EDAX spektruma

A vizsgálat alapján tehát megállapítható, hogy oxigén jelen van a szemcsék felületén a termo-gravimetriás vizsgálattal kijelölt passzív oxidációs tartományú hőkezelést követően, de eredete még nem egyértelműen bizonyítható. Ennek megállapítására röntgen-diffrakciós vizsgálatokat végeztem, mellyel már fázisok is detektálhatók és értelmezhetők.

Oxidált minták röntgen-diffrakciós vizsgálata

A röntgen-diffrakciós vizsgálati eredmények alapján bebizonyosodott, hogy az oxidációs folyamat a szemcsék felületén végbement és ennek eredményeként különböző rácsszerkezetű szilícium-dioxid fázisok jöttek létre.
A *4-10. ábra* jól látszik, hogy a termo-gravimetriás mérés alapján meghatározott kezdeti passzív oxidációs hőmérsékletnél 5h-s oxidációs idő esetén az oxidációs folyamat lejátszódását jelző apró kis krisztoballit (Cristoballite) csúcs (22°-nál) jelenik meg. A hőmérséklet növelésével ez a csúcs egyre nagyobb intenzitással jelentkezik, amely egészen 1050°C-ig növekszik. Ezt követően egy szerkezeti átalakulás következik be az oxidrétegben, az eddigi krisztoballit csúcs eltűnik és egy hexagonális illetve egy monoklin rácsszerkezetű SiO_2 csúcs jelenik meg. Tehát a szilíciumkarbid oxidációja során α-krisztoballit, α-tridimit és egy hexagonális rácsszerkezetű szintetikus kvarc (SiO_2) fázis képződik, vagyis a kialakuló oxidréteg nem egyfázisú.

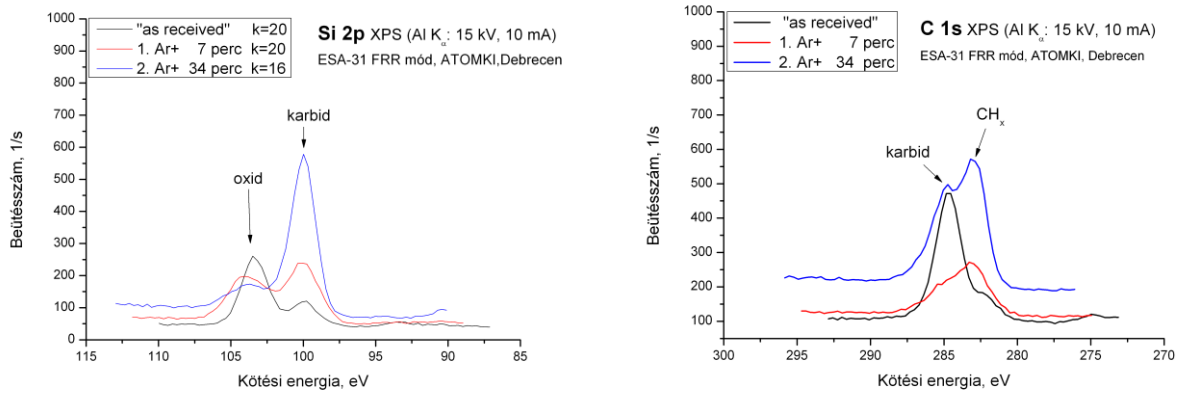


4-10. ábra **XRD spektrumok 5h-s oxidáció esetén a hőmérséklet függvényében**

Oxidált minták XPS vizsgálatai

A röntgen-diffrakciós vizsgálattal meghatározott szilícium-dioxid szerkezeti felépítésének és esetleges vastagságának pontosabb megadására a nagy érzékenységű XPS technika képes. Az elvégzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a szemcsék felületén kialakult oxid réteg tömör és nem csak szilícium-dioxid fázis alkotja. Ezt mutatják az elkészített XPS-spektrumok (*4-11. ábra*) is. A diagramokból kiolvasható, hogy a Si csúcs kettévált, vagyis egyaránt van szilíciumkarbidra és szilícium-oxidra utaló csúcs. Az eredeti oxidált és nem ionporlasztott mintában (fekete), az oxid a domináns, vagyis a felület egészét összefüggő, tömör oxidréteg borítja, hiszen a szilíciumkarbidra utaló csúcs intenzitása eltörpül az oxidé mellett.

Az ionporlasztással az oxidréteg eltávolítását és ezzel együtt a rétegvastagság mérését is elvégeztem. Az ionporlasztás során az oxid csúcs intenzitása jelentősen csökkent és a



a) b)

4-11. ábra **Si és C csúcsok alakulása ionmaratás során**

a) Si 2p csúcs intenzitásának változása
b) C 1s csúcs intenzitásának változása

szilíciumkarbidé pedig erősödött. 34 perc ionmaratást követően sem sikerült teljes mértékben eltávolítani az oxid réteget a felületről. Ami arra enged következtetni, hogy a rétegvastagság több nanométeres. SRIM szimulációval modellezhető a porlasztási folyamat. Majd az így kiszámított porlasztási hozam alapján meghatározható, hogy 20 μA/min. ionáram 0,28 nm/min. porlasztási sebesség mellett, 0,3 nm természetes oxidréteg képződhet a szubsztrát felületén, míg az oxidált mintán kb. 9,4 nm, azaz a természetes oxidréteg vastagságának a 15-szöröse is lehet. Az ionporlasztási eredmények alapján az oxidált mintán (1150°C 1h) 5-10 nm vastagságú oxidréteg képződött a szilíciumkarbid szemcsék felületi oxidációját követően, ami egybevág a szimulációval meghatározott értékkel.

Villegas és társai ***(Villegas, Sierra, Lucas, Fernandez, & Caballero, 2007)*** cikkükben egy viszonylag egyszerű képlettel határozták meg az oxid réteg vastagságát. Tömegmérésre vezették vissza a vastagságmérést, vagyis megmérték az oxidáció előtt és utáni tömeget és ez alapján határozták meg az oxidáció során képződött rétegvastagságot. Ezt a

számítást én is elvégeztem azokon a mintákon, melyek a kiinduló tömeghez képest tömegnövekedést mutattak (1050°C 5h, 7h, 1100°C 5h, 7h).

Az alkalmazott képletek a következők:

$$V_{SiO_2} = \frac{3\Delta\omega / \rho_{SiO_2}}{((W - 2\Delta\omega)/\rho_{SiC}) + (3\Delta\omega / \rho_{SiO_2})}$$

$$X = 1{,}29 r_1 \left(1 - \sqrt{1 - V_{SiO_2}}\right)$$

Felhasznált betűk jelentése:

V_{SiO_2} - SiO_2 térfogathányada;
Δω – tömegváltozás oxidáció után;
ρ_{SiO_2} - SiO_2 sűrűsége, 2,27 g/cm^3;
ρ_{SiC} - SiC sűrűsége, 3,21 g/cm^3;
W – bemért kezdeti tömeg
X – végső, oxidréteg vastagsága;
r_1 – SiC szemcsék kezdeti sugara; 75μm.

4-3. táblázat **Kiszámított SiO_2 térfogata és rétegvastagsága (Villegas cikke alapján)**

Oxidáció folyamata	*SiO_2 térfogata (mm^3)*	*SiO_2 rétegvastagság t (nm)*
1050°C 6h	0,39	12,80
1050°C 7h	1,75	56,69
1100°C 3h	0,39	12,80
1100°C 5h	4,30	138,89
1100°C 7h	8,02	259,42

A táblázat adatai alapján 1050°C 6h esetén 12,8 nm-es rétegvastagságot lehet elérni. A cikkben a vizsgált szilíciumkarbid pontos atomszázalékos összetételét nem említik így feltételezhető, hogy 50-50 atom% a Si-C arány. Vagyis nincs a rendszerben karbon felesleg. Így az általam használt rendszer esetén nem alkalmazható ez az összefüggés. Azonban, ha a kiinduló tömeg helyett a karbon felesleg eltávozásához tartozó tömegértékekkel számolunk, akkor közelebb kerülhetünk a valósághoz, de a cél az lenne, ha egy új képletet sikerülne felállítani arra az esetre, ha karbon-felesleg is van a rendszerben.

A rétegvastagság meghatározása mellett az oxidréteg szerkezeti felépítését is meg lehet adni a *4-4. táblázat*ban közölt értékek alapján. A kötési energia értékek arra engednek következtetni, hogy az oxid réteg egy összetett, több fázisból felépülő felületi bevonat, vagyis szilícium-(di)oxid, szilícium-oxid - karbid átmeneti réteg együttese. Azonban a vizsgálati minta por jellege miatt az oxo-karbid átmeneti réteg kérdésessé válik, hiszen a szemcsék rendezetlen elhelyezkedése és különböző orientációi miatt, ionporlasztás során az egyik szemcsét nagyobb, másikat kisebb részben ér az ionsugár és így egyenetlen az oxid eltávozása, vagyis előfordulhat

4-4. táblázat **Az oxidált minták jellegzetes csúcs értékei az XPS spektrumban**

Elemek	Kötési energia (1) (eV)	Kötési energia (2) (az első ionmaratás után) (eV)	Kötési energia (3) (a második ionmaratás után)(eV)
C 1s Karbon hidrid (CHx)	284.7 (284.8)	284.8	284.9 (284.8)
C1s Karbid	282.1 (282.2)	283 (282.6)	282.8 (282.7)
Si 2p Oxid	103.3 (103.4)	103.8 (103.4)	103.4 (103.3)
Si 2p Karbid	100 (100.1)	100 (99.6)	100 (99.9)

azaz eset, hogy az egyik szemcséről már eltávozott az oxid a másikon még jelen van és a spektrumban ez együttesen, oxo-karbid formájában jelentkezik.

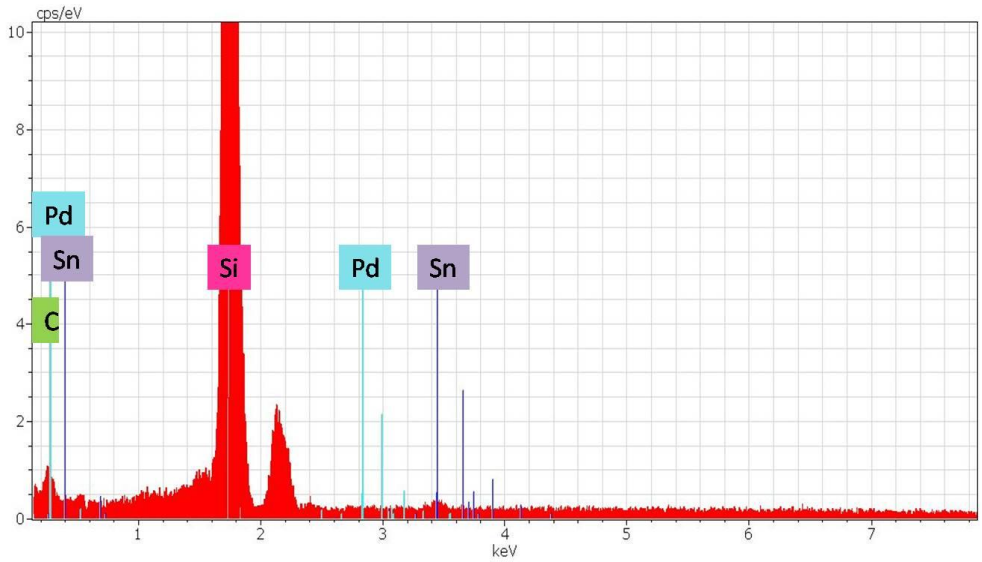
Összefoglalásképpen: Szilíciumkarbid passzív oxidációja az elvégzett termo-gravimetriás vizsgálatok alapján 960°C-on indul meg, amit a röntgen-diffrakciós vizsgálatból kapott spektrumok is alátámasztanak. Ezen illetve a hőmérsékletet tovább növelve a szemcsék felületén a szilícium-oxid réteg kialakulása következik be. A felületi réteg kialakulása fajlagos felületváltozással jár, amit a gáz-adszorpciós vizsgálat is megerősít. A létrejövő felületi réteg összefüggő, tömör bevonatot jelent, melyet az XPS-vizsgálatok is igazolnak. Ugyanakkor a szerkezeti felépítése nem homogén, mint azt a szakirodalmi cikkek többsége állítja, erre bizonyíték a röntgen-diffrakciós és röntgen-foto-elektronspektroszkópiás vizsgálat, melynek eredményeként egy összetettebb, többféle rácsszerkezettel (hexagonális, monoklin) rendelkező szilícium-dioxidokat, nevezetesen α-krisztoballitot, α-tridimitet és szintetikus kvarcot magában foglaló bonyolult felületi réteg-együttes jön létre.

4.1.4. Kétlépcsős (ón-klorid – palládium-klorid) aktiválás

A korábbi két előkezelést követően a szakirodalomban oly gyakran közölt palládium-kloridos aktiválást is kipróbáltam. A két lépcsős aktiválás során egy érzékenyítés és egy aktiválási folyamat egymás utáni lejátszódásának eredményeként egy aktív, felületbevonásra alkalmas réteg képződik, mely elősegíti a nikkel csírák megtapadását a szemcsék felületén. Az így előkezelt szemcséket SEM és XPS vizsgálatoknak vetettem alá, hogy a kialakuló előkezelő rétegről információkat gyűjthessek és megerősítsem vagy cáfoljam a szakirodalomban közölt aktiválási mechanizmust.

Kétlépcsős aktiválású minták SEM vizsgálata

A mintákon először SEM vizsgálatot végeztem, de mint azt korábban említettem csak elemek detektálására, közvetett módon fázisok azonosítására szolgál ez a vizsgáló technika. Így csak az érzékenyítő oldat ónját, illetve az aktiváló oldat palládiumját lehet kimutatni ***(Pázmán, Tóth, & Dr. Gácsi, 2009)***.

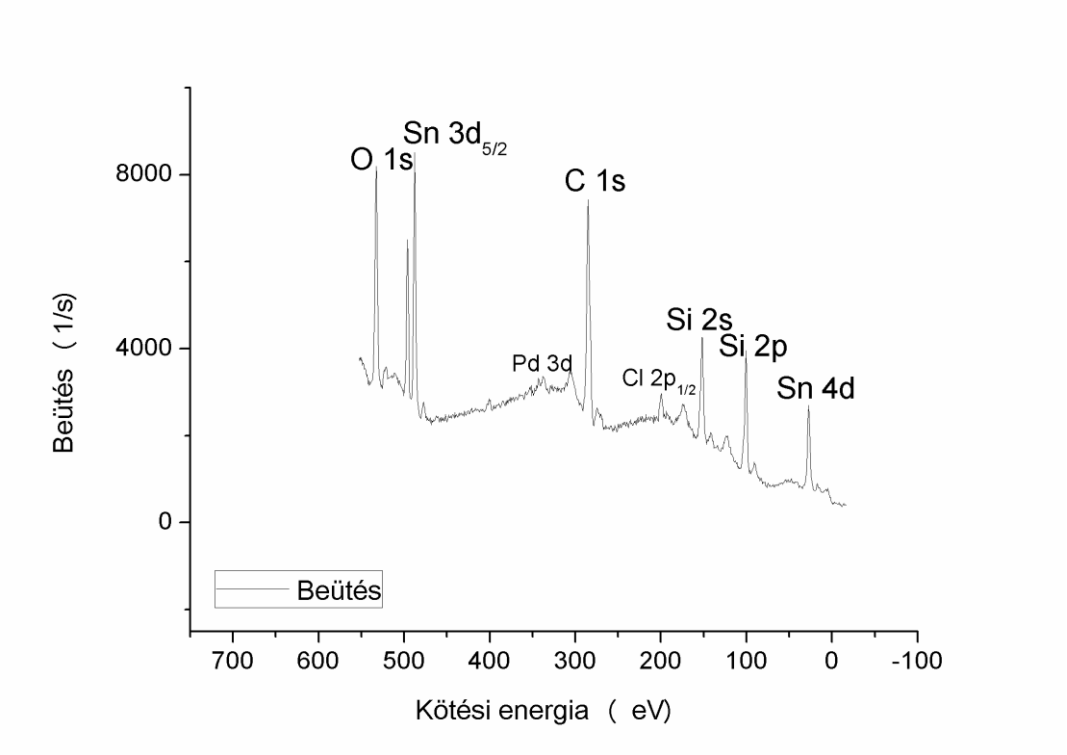


4-12. ábra **Palládium-kloridos aktiválást kapott SiC szemcsék SEM felvétele**

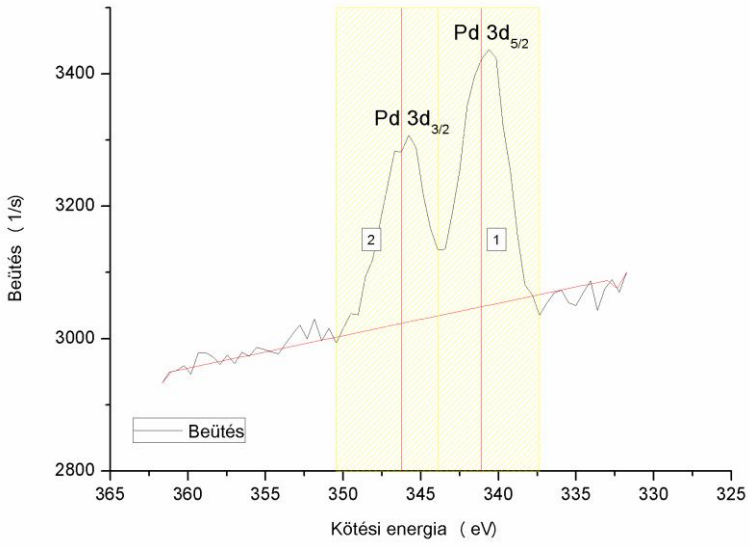
A *4-12. ábra* EDXA spektrumán jól látszik, hogy a szemcsék vegyi összetételét mutató Si és C csúcs a legerősebb, és a felületükön lévő előkezelő rétegből érkező csúcsok kis intenzitásúak. Ennek oka az, hogy a vizsgálat során nagyméretű térfogatot gerjesztünk, amiből az adott anyag információit nyerjük. Azonban a vizsgálati felületi réteg vékonysága miatt csak a szemcsék belsejéből érkeznek elektronok a detektorra és a SEM csak ezeket tudja feldolgozni. Vagyis mint az a savas előkezelésnél is látható volt a vékony felületi rétegről csak XPS-sel lehet információt gyűjteni.

Kétlépcsős aktiválású minták XPS vizsgálata

Az előkezelő réteg szerkezetéről és összetételéről tényleges adatokat csak XPS-vizsgálattal lehetett nyerni. Ehhez kis (k=4) és nagy fékezéssel (k=8) végeztünk méréseket. A kis fékezésnél teljes spektrumot vettünk fel, hogy az előkezelés eredményességére utaló filmréteg kiépülését igazolni lehessen. A *4-13. ábra* a) spektrumából jól kiolvasható, hogy az előkezelés első lépcsőjében használt érzékenyítő oldatának fő alkotója, az ón (Sn) jelen van a szilíciumkarbid szemcsék felületén. A palládium (Pd) azonban nem mutatható ki ilyen egyértelműen. Ennek igazolására egy nagy fékezésű vizsgálatot (*4-13. ábra* b) végeztünk, melynek eredményeképpen a Pd már határozottan detektálható volt a kerámia szemcsék felületén.



a)



b)

4-13. ábra **XPS vizsgálat eredményei az előkezelt minták esetében**

a) palládium-kloridos aktiválással kezelt minta teljes XPS spektruma
b) Nagy fékezéssel készített, Pd kimutatását bizonyító XPS spektrum

A kulcsfontosságú kérdés azonban az volt, hogy milyen a palládium kémiai állapota, melyre a spektrumokból meghatározott kötési energia értékek adnak választ. Ezeket az értékeket az alábbi táblázat foglalja össze. A *4-5. táblázat*ból kiolvasható, hogy az előkezelt

minták felületén a Pd ion formájában van jelen, vagyis halogenidhez, klórhoz kötött, de a minták felső 1-2 nm rétegét ionmaratással eltávolítva a kötési energia értékekből már az elemi Pd-ra lehet következtetni. A kérdés már csak az, hogy a felületet egy vékony $PdCl_2$ réteg borította, ami elfedte az elemi Pd réteget, vagy az ionmaratás hatására bomlott fel a kémiai kötés az előkezelő alkotói között ***(Pázmán, Mádai, Tóth, & Gácsi, 2009)***. **A további vizsgálatok azt mutatták, hogy a szemcsék felületén elemi palládium van, ami a nikkel fürdőben aktív centrumként viselkedve beindítja a fémréteg képződését.**

4-5. táblázat **XPS vizsgálat eredményei – Palládium kémiai kötési állapota**

Elemek	Atompálya	Kötési energia (eV)	
		eredeti minta	*45 s, 20 microAmper 2 keV Ar+ ionmaratás után*
Pd	3d 5/2	336.8 eV (palládium halogenid kötésben (2+))	335.5 eV (fémes Pd)
C	1s	284.8 eV**, (szénhidrogén) 282.1 eV, (karbid)	282.6 eV
Si	2p	103.3 eV (14%-ban oxidált a karbidhoz képest), 100.0 eV (karbid)	103.2 eV (14%-ban oxidált a karbidhoz képest) eV (karbid)

Összefoglalásképpen: A kétlépcsős, ón-kloridos érzékenyítést és palládium-kloridos aktiválást tartalmazó előkezelés során a szemcsék felületén egy elemi palládiumot tartalmazó előkezelő réteg jött létre. SEM vizsgálattal a nagy gerjesztett térfogat miatt csak az érzékenyítő oldat ónját lehetett kimutatni. Az XPS vizsgálattal már az aktiváló oldat palládiumja is láthatóvá vált a spektrumok kiértékelése során. Az elvégzett vizsgálatok a szakirodalomban leírt mechanizmust igazolják, miszerint az érzékenyítő oldat ón ionja oxidációja révén az aktiváló oldat palládiumját redukálja és elemi palládium csírák jönnek létre a szemcsék felületén, melyek, mint aktív centrumok segítik elő a fém réteg leválását a kémiai nikkel fürdőből. Azonban felvetődik egy kérdés, hogy vajon tényleg elemi palládium van a szemcsék felületén, vagy a vizsgáló technika ionsugara bontja meg a palládium-kloridot.

4.1.5. SiC kémiai nikkelezése

A különböző előkezelést követően a szilíciumkarbid szemcséken kémiai fémleválasztást végeztem. A szemcsék felületére a mátrixszal esetlegesen reakcióba lépő bevonat miatt nikkelréteget vittem fel. Ugyanis közismert, hogy az alumíniumot nikkellel ötvözik a hőállóság fokozása érdekében, így a felületbevonással bevitt új elem, akár javíthatja is a termék hőtani tulajdonságait.

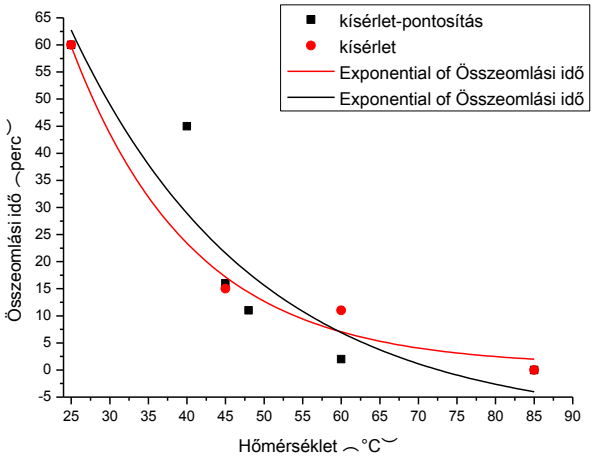
A kerámia szemcsék kémiai nikkelezését az alábbi összetételű savas nikkel fürdővel végeztem:

Nikkel-szulfát, $NiSO_4 \cdot H_2O$	28g/l
Nátrium-hipofoszfit $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	30g/l
Nátrium-acetát-trihidrát; $CH_3COONa \cdot 3H_2O$	35g/l
Tejsav, 80%	20ml/l
+ desztillált víz	

melyet már alumínium és ötvözeteinél sikerrel alkalmaztak felületi fémleválasztáshoz. A korábbi publikációkban kísérletileg igazolt paramétereket (85°C ±2°C; pH 4,6±0,1) alkalmaztam a fürdő járatásakor. A savas előkezelést és felületi oxidációt követően a fürdő hőmérséklete 85°C, pH értéke pedig 4,6±0,1 volt. Azonban a palládium-kloridos aktiválás esetén a 85°C-os fürdő hőmérséklet túl magasnak bizonyult, ugyanis a nikkelező oldat a felületaktivált szemcsék belehelyezését követően néhány másodperc alatt önbomlásnak indult. Így ebben az esetben fürdő hőmérséklet-optimalizálásra volt szükség.

Nikkelfürdő hőmérsékletének optimalizálása $PdCl_2$ aktiválás esetén

Az optimalizálás érdekében a fent ismertetett nikkelező fürdőt különböző hőmérsékleteken használtam a palládium-kloridosan aktivált szemcsék nikkelezésére. A kezdeti vizsgálati hőmérséklet tartomány tág határok között mozgott, így az alsó határ a szobahőmérséklet (25°C) a felső határ a gyors önbomlást okozó 85°C volt. Az intervallumon belül a 45°C-ot és 60°C-ot választottam ki, így a teljes tartományt sikerült egyenletes közökkel lefedni.



4-14. ábra **Palládium-kloridos kezelést követő fürdőélettartam hőmérséklet függvényében**

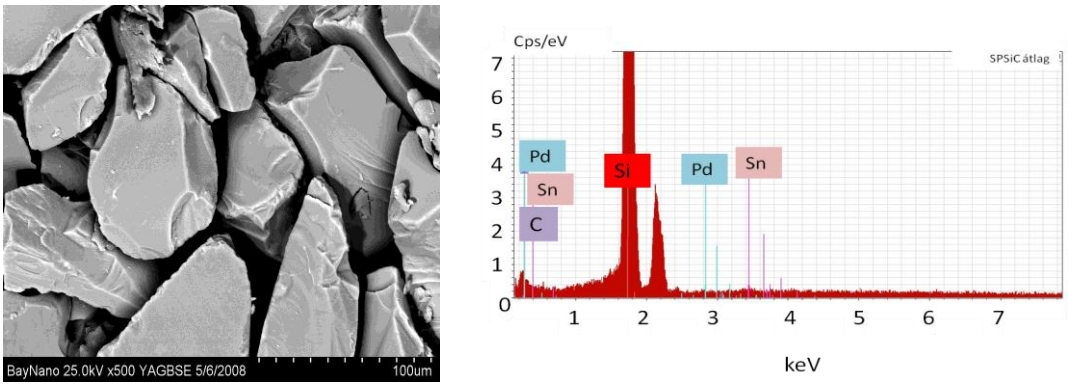
Két mérés sorozatot végeztem, az elsőnél (*kísérlet néven van jelölve*) négy hőmérsékletet vizsgáltam a 25, 45, 60, 85°C-t. Az adott hőmérsékleten mértem a fürdő élettartamát percben. Az így kapott értékpárokat ábrázoltam a *4-14. ábra*. A kapott mérési pontokra exponenciális jellegű görbe illeszkedett, mely egyben tükrözte a fürdő hőmérséklet és élettartam azon kapcsolatát, miszerint a fürdő élettartama drasztikusan lecsökken a hőmérséklet növelésével.

A második mérésnél az első tapasztalatait alapul véve a hőmérséklet tartomány 40-60°C közé szűkítettem le. Így a vizsgálati hőmérsékletek 40°C, a korábbi 45°C, 48°C és a 60°C lettek. A 48°C kiválasztását az indokolta, hogy megállapítsam, kimutatható-e valami különbség az eddig optimálisnak tartott 45°C és a közel 50°C fürdőhőmérséklet között. A fürdő élettartamában a háromfoknyi emelkedés közel 5 percnyi időcsökkenést eredményezett. Tehát ebből a mérésből is tisztán kitűnik, hogy a hőmérséklet növelésével a fürdő élettartama jelentős mértékben csökken. Azt gondolnánk, hogy a fürdő megfelelő élettartama jó minőségű bevonat lehetőségét rejti magában. Vagyis minél nagyobb az élettartam, annál nagyobb a bevonatképzés esélye. Következésképpen a szobahőmérsékletű fürdő adná a biztos bevonatképzést a két méréssorozat vizsgálati hőmérsékletei közül. Ez azonban nem így van. A felületbevonás során lejátszódó folyamatok beindulásához hajtóerőre van szükség, amit a hőmérséklet is szabályoz. Tehát ha nem elég magas a hőmérséklet, nincs meg a kívánt hajtóerő, akkor a kémiai fémleválás nem indul meg.

A kérdés, hogy melyik az a hőmérséklet a vizsgáltak közül, mely elég alacsony ahhoz, hogy a fürdő megfelelő élettartamát biztosítsa, de elég magas ahhoz, hogy a fémleválási folyamatokat elindítsa. Ezt legegyszerűbben a különböző hőmérsékletű fürdőkben nikkelezett szemcsék pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata tudja megadni.

Különböző hőmérsékletű fürdőkben nikkelezett $PdCl_2$ aktiválású SiC szemcsék SEM vizsgálata

A savas és felületi oxidációval aktivált szemcséknél alkalmazott fürdő hőmérséklet nem volt megfelelő a palládium-kloridos aktiválás során, így a fürdő hőmérsékletének optimalizálása indokolttá vált. A felületaktivált SiC szemcséket 25°C-os, 40°C-os, 45°C-os, 48°C-os 60°C-os illetve 85°C-os fürdőben nikkeleztem és az így kapott mintákat pásztázó elektron-mikroszkópos vizsgálatnak vetettem alá.



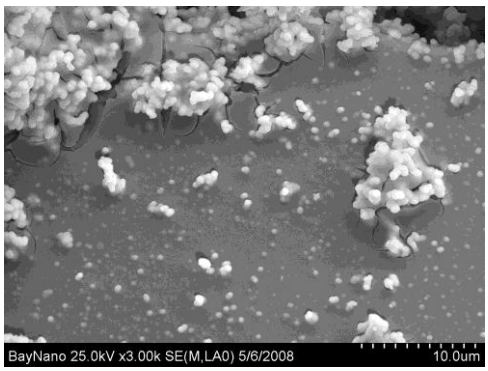
a) **b)**

4-15. ábra **25°C hőmérsékletű nikkelfürdőben történő kémiai felületbevonás eredménye**

a) SEM felvétel a nikkelezett mintáról
b) a vizsgált minta EDXA spektruma

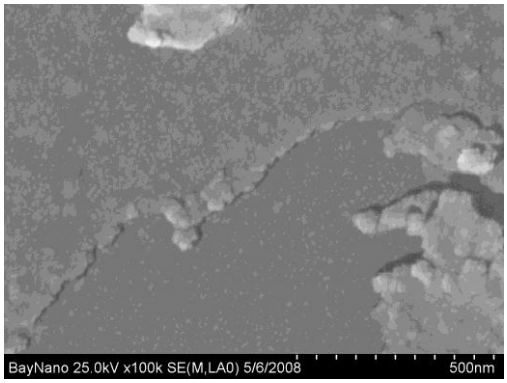
A *4-15. ábra* a szobahőmérsékletű (25°C) nikkelezést követő eredmények láthatók. A SEM felvételen nem látható eltérés a kiindulási szemcsékhez képest és a nikkel bevonat kiépülésére utaló jel sincs. Ezt erősíti meg az EDXA spektrum is, melynél a szilíciumkarbid csúcsai valamint az előkezelő oldat csekély intenzitású csúcsai mutatkoznak meg. Tehát annak ellenére, hogy ezen a hőmérsékleten nincs fürdőösszeomlás, nem alkalmazható optimális hőmérsékleti paraméterként, hiszen rétegképződés sincs.

A *4-16. ábra* a másik szélsőséges érték, 85°C eredményei láthatók. A felvételről megállapítható, hogy felületbevonás történt, de a rétegképzés nem egyenletes, hanem nikkel gömbcsoportosulások eredménye. Tehát nem alakult ki összefüggő tömör nikkel réteg a kerámia szemcse felületén. Így ez a hőmérséklet sem alkalmazható a felületbevonás során.

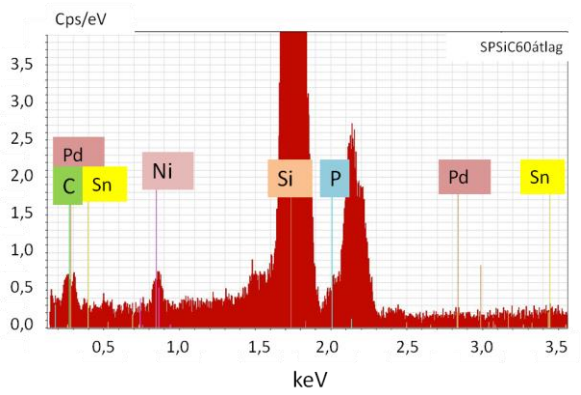


4-16. ábra **85°C fürdőhőmérsékletű nikkelezés eredménye (SEM felvétel)**

A két szélső esetet követően az intervallumon belüli hőmérsékleteket elemeztem ki. A 60°C fürdőhőmérséklet esetén egy vékony összefüggő réteg képződött a kerámia szemcsék felületén, melynek vastagsága kb. 50 nm. Ennek igazolására olyan helyről igyekeztünk képet felvenni, ahol valamilyen okból kifolyólag rétegfelszakadás, vagy felgyűrődés van. Ezt szemlélteti a *4-17. ábra*. Tehát, ha a másik két előkezelésnél alkalmazott 85°C-os fürdő hőmérséklet helyett 60°C-ot alkalmazunk, akkor a palládium-kloridos aktiválás után is képződik bevonat a szilíciumkarbid szemcsék felületén. Az azonban zavaró, hogy a fürdő a két összeomlási időmérés során nagyon eltérő időértéket



a)



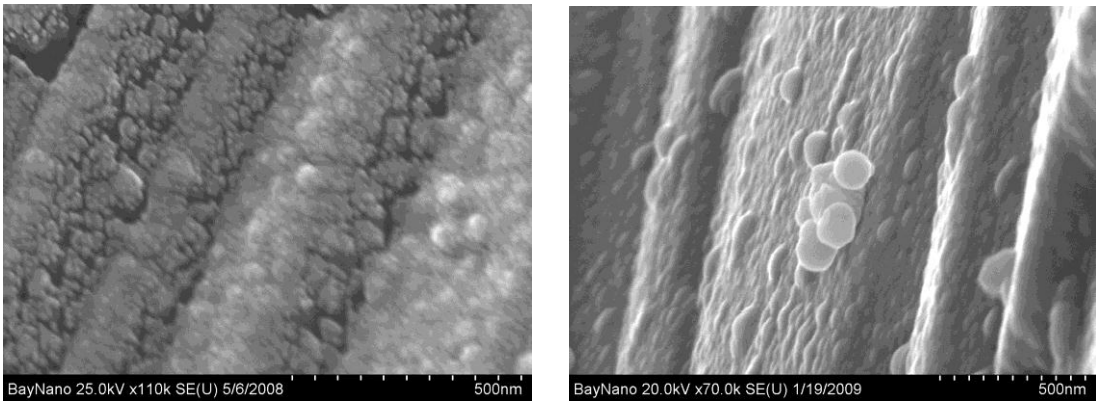
b)

4-17. ábra **60°C-os fürdőhőmérsékletű kezelés eredményei**

a) SEM felvétel a nikkelezett mintáról
b) a vizsgált minta EDXA spektruma

mutatott (11 perc, 2 perc). Ha összehasonlítjuk a 11 perces és a 2 perces nikkelezéseket, a SEM felvételek alapján nem látható lényeges különbség a rétegekben. Ez alátámaszthatja azt a már sokak által megállapított tényt, hogy ha a szubsztrát megfelelően előkezelt, akkor a

felületén tökéletes, összefüggő bevonat képezhető az idő tört része alatt is. A két SEM felvétel közötti különbség, mindössze abban jelenik meg, hogy a 11 perces kezelés során a bevonati réteg nem olyan összefüggő, mint a 2 perces kezelés során. A kérdés az, hogyan lehetséges csupán két perc alatt ilyen tömör réteg kiépülése. A válasz talán a felületbevonás során lejátszódó kémiai reakciók és az előkezelés milyenségében rejlik.

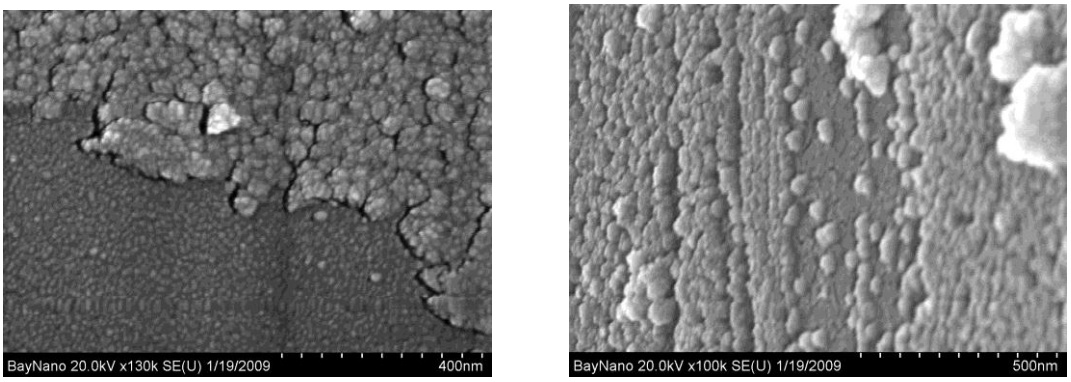


a) **b)**

4-19. ábra **60°C fürdőhőmérsékletű kémiai nikkelező fürdőből leválasztott rétegek**

a) 11 perces kémiai nikkelezés utáni eredmény
b) 2 perces kémiai nikkelezést követő bevonat

A hőmérséklet további csökkentésével, egészen 48°C-ra, a fürdő élettartama igaz növekedett, és a rétegkiépülés is megvalósult (*4-18. ábra*), a rétegvastagság jelentős mértékben nem változott (40-60nm), de a bevonat folytonossági hibákat mutat.

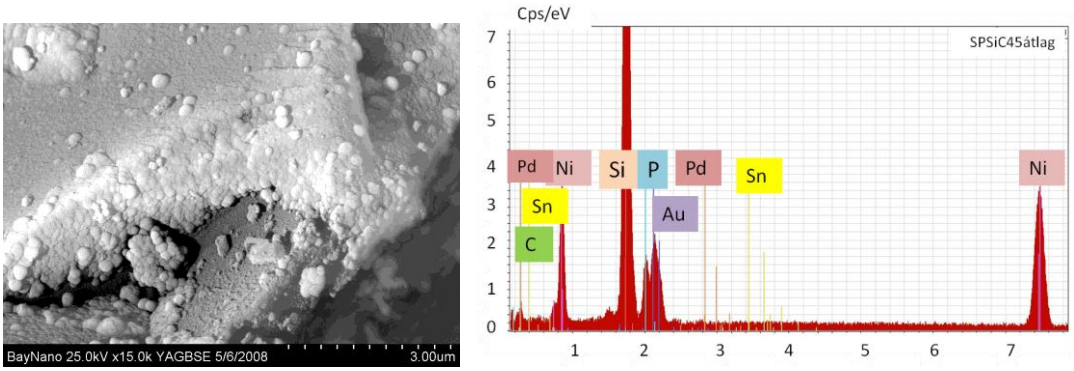


a) **b)**

4-18. ábra **48°C-os fürdőhőmérséklet mellett elért bevonatrétegek**

A következő és egyben a legeredményesebb hőmérséklet a 45°C volt. Ezen a hőmérsékleten teljes tömör és hibamentes bevonat képződött és az eddigiekhez képest a rétegvastagság is jelentős mértékben megnövekedett. Amíg a korábbiakban 100nm alatti rétegvastagságú bevonat jött létre a szemcsék felületén, addig itt már néhány száz nm-es réteg képződött. Tehát a hőmérséklet további csökkenésével, ha kismértékben is, de nőtt a fürdő élettartama, emellett a folyamatok beindításához szükséges hajtóerő nem változott jelentősen, ennek

következtében alakulhatott ki az a kedvező helyzet, hogy a korábbi néhol fedetlen szilíciumkarbid felületrészek is tömör összefüggő bevonatot kaptak. Ezt szemlélteti a 4-20. ábra és az EDX analízis során felvett spektrum meggyőző nikkel csúcsai is.

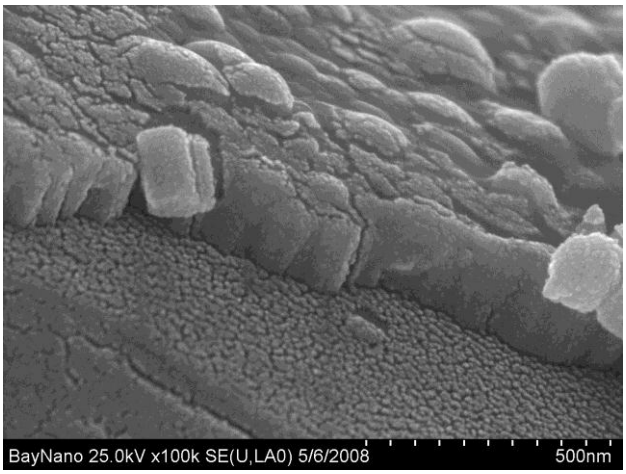


a) **b)**

4-20. ábra **45°C-os fürdőhőmérsékletű kezelés eredményei**

a) SEM felvétel a nikkelezett mintáról
b) a vizsgált minta EDXA spektruma

A *4-20. ábra* bemutatott eredmények alapján tehát megállapítható, hogy 45°C-os fürdőhőmérséklet elegendő ahhoz, hogy a palládiumos előkezelést követően összefüggő, viszonylag vastag nikkel réteg képződjön. A kialakult réteg vastagságára egy közelítő becslést lehet adni a *4-21. ábra* lévő felvétel segítségével.



4-21. ábra **Nikkelezett SiC szemcse nagy nagyítású SEM felvétele**

A *4-21. ábra* felvételén feltüntetett skála 10 beosztása 500nm-t jelent, a réteg ennek megfelelően megközelítőleg 200-300nm.

Tehát a palládium-kloridos aktiválás során alkalmazható fürdő hőmérséklettartomány: 45-60°C. Annak függvényében, hogy milyen vastag bevonatot szeretnénk kialakítani a szubsztrát felületén, ennek megfelelően 45°C-ot (200-300 nm), illetve 60°C-ot (40-60 nm) kell választani.

A kísérleti eredményeket az irodalmi adatokkal (optimális hőmérséklet 35-45°C) összevetve nagyon hasonló. Ru-jun és társainak 2007-es cikkében ***(Ru-jun & Yu-cheng, 2007)*** az általuk közölt optimális paraméterek: a hőmérséklet 35°C, és a pH=9,3. Az általuk használt fürdő összetétel sok hasonlóságot mutat a kísérleteimnél használt alapfürdőhöz. Azonban a kísérleteimnél használt nikkelező fürdő pH értéke 4,6 volt. Tehát Ru-jun és társai egy lúgos, míg én egy savas kémhatású fürdőt alkalmaztam. Ez származhat abból, hogy a szubsztrát az esetükben karbon nanocső volt.

Zou és társai ***(Zou & Cao, 2006)*** is szilíciumkarbid szubsztrátot vizsgáltak. Az általuk optimálisnak tekintett hőmérséklet megegyezik az eredményemmel, bár a kezelési idő jóval hosszabb, mint 15 perc, esetükben ez 50 perc volt. Azt azonban meg kell jegyezni, hogy a cikkben lévő fürdő pH-ja 9, ami egy lúgos fürdőt jelent, míg a kísérleteimnél egy savas fürdőt (pH=4,5) alkalmaztam. Emellett a saját kísérleteimnél hosszabb előkezelést végeztem, mint a cikk szerzői. Talán ez is lehet az oka a rövidebb fémleválási időnek, hogy a hosszabb előkezelés során a szemcsék felületén több palládium ion tudott redukálódni fém palládiummá, vagyis több fémcsíra képződött a szubsztrát felületén, ami felgyorsította a fémleválást a kémiai nikkel fürdőben.

Összefoglalásként tehát palládium-kloridos előkezelést követően 45-60°C-os fürdő hőmérséklet elegendő ahhoz, hogy a 4,6 pH-jú savas nikkelfürdőből fém réteget lehessen leválasztani a szilíciumkarbid szemcsék felületén. A mérési eredmények annyiban mondanak újat az irodalmi adatokhoz képest, hogy a cikkek többsége lúgos kémhatású fürdővel dolgozik, míg kísérleteimnél savas nikkelező fürdőt használtam.

4.1.6. Kémiai nikkelezés összefoglalás

A kerámia szemcsék felületmódosítását a kompozit határfelületi adhéziójának növelése érdekében tettem ***(Gácsi, Gergely, Makszimus, Pázmán, & Póliska, 2009)***. Ezért szakirodalmi forrásokra építve választottam ki előkezeléseket és azt követően kémiai nikkelezést végeztem. Az egyes előkezelések az alábbi eredményeket hozták: ***(Gergely, Makszimus, Pázmán, & Gácsi, 2009).***

- **Savas előkezelés**

A savas előkezeléssel lefolytatott kutatási eredmények alapján elmondható, hogy a felületen az előkezelést követően egy vékony adszorbeált hipofoszfit réteg képződik az előkezelést követő 105°C 15 perces szárítású minták esetén, amit csak XPS-sel mutatható ki. Ezeken a mintákon az előkezelő foszfor eleme jelen van, a rétegképződés lehetősége fennáll (4-22. ábra (b)). Míg a desztillált vizes egyszeri öblítésű kerámia szemcsék felületén nem detektálható. Így a rétegképződés gátolt (4-22. ábra (a)). A fajlagos felületmérés kimutatta, hogy ez az előkezelő réteg jelentős mértékű felület módosulást nem eredményez, amit ugyancsak az XPS-vizsgálatok erősítettek meg. Hiszen az előkezelt mintát ionporlasztva a réteg eltávozási idejéből és a porlasztási sebességből meghatározott kb-i rétegvastagság 3-4 nm.

- **Felületi oxidáció**

A szilíciumkarbid passzív oxidációja 960°C-on indul meg, mely termo-gravimetriás vizsgálattal határozható meg. Ezt támasztja alá a röntgen-diffrakciós vizsgálat is, mivel a 960°C-os 5h-s oxidált mintán α-krisztoballit csúcsot lehetett kimutatni. Ez a csúcs a hőmérséklet növelésével egyre intenzívebbé válik. Az oxidációs hőmérséklet 1100°C-ra történő emelésével az oxid réteg szerkezeti átalakulása figyelhető meg, amikor az α-krisztoballit csúcs eltűnik és egy monoklin rácsszerkezetű α-tridimit és egy hexagonális rácsszerkezetű szintetikus kvarc csúcs jelenik meg

helyette. Tehát a kialakult oxid réteg nem homogén, többféle rácsszerkezetű oxid együttese. Az XPS-vizsgálattal azonban az oxid fázisok mellett átmeneti oxid-karbid réteg megjelenése is felvetődik, de a por minta jellegéből adódóan a szemcsék különböző orientációkban állnak és a vizsgálati felület nem sík. Így kérdésessé válik az oxid-karbid réteg.

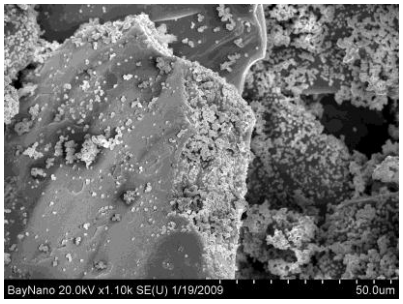
Elhelyezkedéséről, felületi borítottságáról illetve pórusosságáról az állapítható meg, hogy tömör és összefüggő. Ezt mutatja a gáz-adszorpciós fajlagos felületmérés, melynek eredményeiből azt a megállapítást lehet tenni, hogy az oxidáció egy csíraképződéses növekedéses folyamattal indul, erre a szakaszra a fajlagos felület értékek növekedése a jellemző, majd az oxid csírák összeérésekor a fajlagos felület jelentős mértékű csökkenése figyelhető meg.

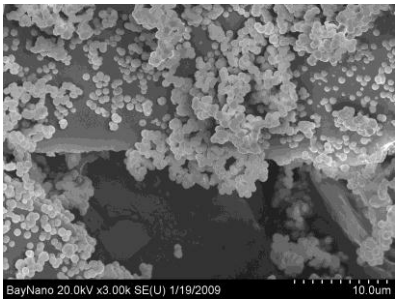
Az oxidált minták kémiai nikkelezése során egyenletes csíraképződés mutatkozik (4-22. ábra (c)), ami a fürdő élettartamának növelésével akár összefüggő bevonat kialakulását is eredményezheti. Így a drága palládium-kloridos aktiválás helyettesítője is lehet.

- **Palládium-kloridos aktiválás**

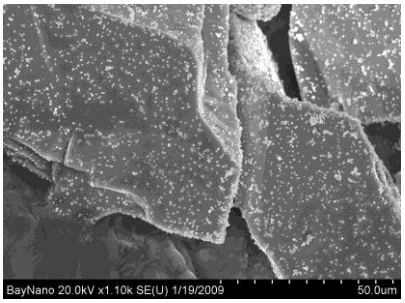
A két lépcsős előkezelés során a szemcsék felületén egy nagyon vékony Sn-Pd réteg képződik, melyet csak nagy felületi érzékenységű vizsgáló technikával, XPS-sel lehet kimutatni. A kis fékezésű spektrumból az ón már kimutatható, de a palládium bizonyítására már egy nagyobb feloldású vizsgálatra van szükség. Az elemek igazolása mellett az XPS vizsgálati eredményekből választ kaptunk a palládium kötési állapotára is, miszerint egy vékony felületi kloridos réteg alatt elemi palládium réteg található. A szakirodalomban közölt felületaktiválási mechanizmus igazolódni látszik.

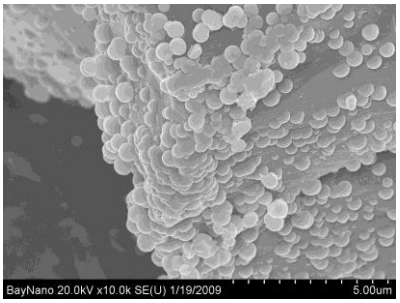
Az aktivált szemcsék kémiai nikkelezése során a korábban alkalmazható 85°C-os fürdő hőmérséklet túl magasnak bizonyult, így a bevonatképzés érdekében a nikkelfürdő hőmérséklet-optimalizálására volt szükség. A vizsgálati eredmények az mutatták, hogy az alkalmazott savas nikkelfürdő (pH = 4,6 ±0,1) esetén a 45-60°C-os hőmérséklet tartomány a megfelelő tömör és felületkövető nikkel réteg kialakítására (4-22. ábra (d)). Annak függvényében, hogy a kémiai nikkelezést követően milyen vastagságú bevonat kívánatos, a hőmérséklettartomány alsó (200-300 nm) illetve felső (40-60 nm) határa a kedvező.



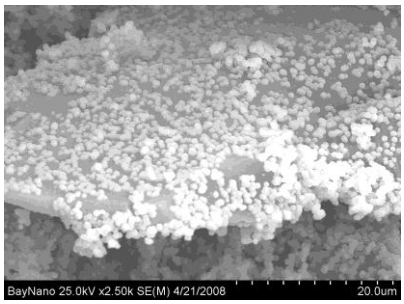


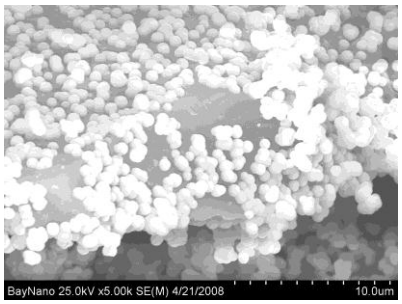
a)



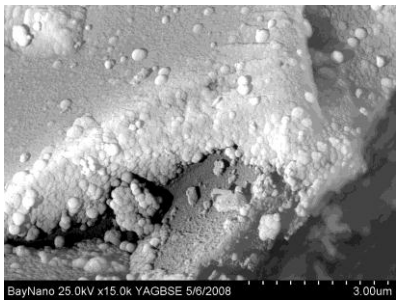


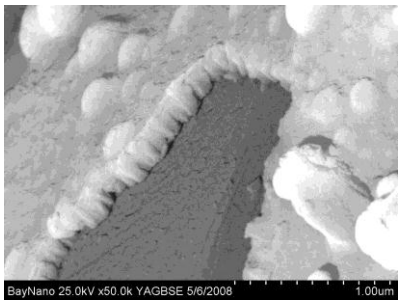
b)





c)





d)

4-22. ábra **Kémiailag nikkelezett szilíciumkarbid különböző előkezelésekkel**

a) savas előkezelés, desztillált vízzel öblített, kémiai nikkelezés
b) savas előkezelés, szárítás 105°C, kémiai nikkelezés
c) 1000°C 7h oxidált, kémiai nikkelezés
d) $SnCl_2$ érzékenyítés, szárítás 105°C, $PdCl_2$ aktiválás, szárítás 105°C, kémiai nikkelezés

5. AL/SIC(NI)$_P$ KOMPOZIT ELŐÁLLÍTÁSA ÉS FÁZISAINAK JELLEMZÉSE

A korábban ismertetett, kémiailag nikkelezett szemcséket fémkompozitokban kívánom alkalmazni, vagyis a felületkezelt kerámia részecskékből az Ecka Alumix 123 porkeverék felhasználásával porkohászati úton kompozitokat állítok elő és a kerámia szemcsék felületén létrehozott kémiai nikkel-foszfor réteg és az alapmátrix között, szinterelés hatására kialakuló alumínium-nikkel fázisok azonosítását és tulajdonságaik meghatározását végzem el. A fejezetben kitérek a porkohászati kompozit darabok gyártására, a fázisok elhelyezkedésére és azonosítására folytatott vizsgálatokra és a fázisok mechanikai sajátosságainak jellemzésére.

5.1. Porkohászati Al/SiC(Ni)$_p$ próbadarabok előállítása

A kompozit alkotóiként használni kívánt anyagok, vagyis a kémiailag nikkelezett szilíciumkarbid szemcsék és az alapmátrix külön-külön elvégzett vizsgálatai és tulajdonságainak optimalizálását követően kompozit próbadarabokat készítettem.

Kompozit próbatesteket állítottam elő savas előkezeléssel nikkelezett SiC szemcsék és alapmátrix, valamint felületi oxidációt követően nikkelezett SiC és alapmátrix, végül palládium-kloridos aktiválást követően nikkelezett SiC szemcsék és alapmátrix keverékéből. Az így létrejött három típust a továbbiakban savasnak, oxidosnak illetve palládiumos kompozitnak nevezem.

Az egyes porkeverékekből 10, 20 illetve 30 tömeg% SiC(Ni)-t tartalmazó próbadarabokat gyártottam le. A kompozit porkeverékeket egy sajtoló szerszámba töltöttem, melyben 400 MPa sajtoló nyomást alkalmazva, félkész terméket, az angol irodalmi megfogalmazásban green-eket készítettem.

Mivel az alapmátrixba már gyártás során kenőanyagot kevernek (Microwax C) a könnyebb szerszámból történő eltávolítás érdekében, így a sajtolmányokat 400°C 1h-s kenőanyagtalanításnak vetettem alá. Ugyanis ami a sajtolásnál előny, az szinterelésnél hátrány, mert a kenőanyag eltávozása térfogatváltozásokkal jár, és ha szinterelés előtt nem tud távozni a polimer bázisú kenőanyag a próbadarabokból, akkor szintereléskor károsíthatja a termék alakját.

Ezt követően a próbadarabokat 580°C-on 5h keresztül szintereltem. A kompozitok gyártástechnológiájának összefoglalását az *5-1. táblázat* tartalmazza.

5-1. táblázat **Kompozitok gyártástechnológiájának összefoglalása**

Kompozitok egyes gyártástechnológiai lépéseinél alkalmazott paraméterek, és a kész kompoziton elvégzett vizsgálatok			
Porkeverékek elkészítése	**Sajtolás**	**Szinterelés**	**Vizsgálatok**
10, 20, 30 tömeg% savas, oxidos, és palládiumos kezelésű nikkelezett SiC szemcsék + AlCuSiMg ötvözet por mechanikus, kézi keverése	Az előállított porkeverékek 400 MPa sajtoló nyomással történő összesajtolása.	Az angol irodalom által green-nek nevezett sajtolt darabok 580°C-on 5h-ig történő szinterelése.	Al-Ni fázisok azonosítása SEM-mel, XRD-vel

A legyártott darabokon szövetszerkezet-vizsgálatot és mechanikai, azon belül szilárdsági jellemzők meghatározását (mikro-keménységmérés) végeztem el. A próbatestekből csiszolatok[33] készültek, amelyek a szövetszerkezeti vizsgálatokat tették lehetővé.

5.2. Al/SiC(Ni)p kompozitok szövetszerkezetének jellemzése

A különböző előkezelésekkel aktivált majd nikkelezett SiC szemcsékkel erősített AlCuSiMg alapmátrixú kompozitok szövetképét foglalja össze az *5-2. táblázat*. Jól látható, hogy az erősítő részecskék eloszlása nem homogén az alapmátrixban illetve, hogy a nikkelezett SiC szemcsék használatakor az alapmátrixban új fázis(ok) jelentek meg. Tehát a kompozitok az erősítő szemcsék és az alapmátrix szemcséi mellett új feltehetően Al-Ni fázisokat is tartalmaznak, melyek elhelyezkedése és mechanikai tulajdonságai hatással lehetnek a kompozit mechanikai tulajdonságaira.

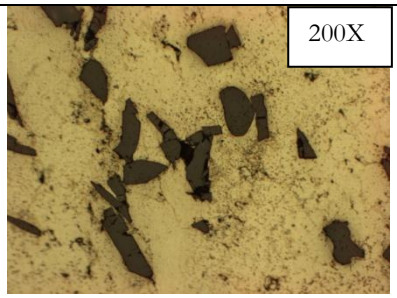
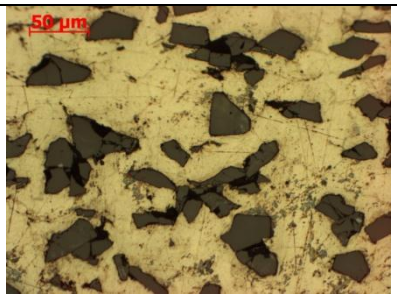
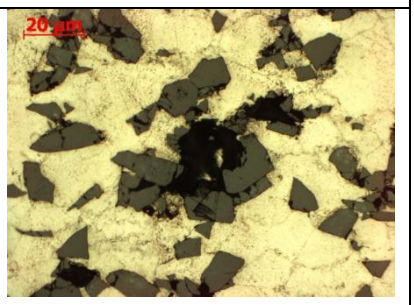
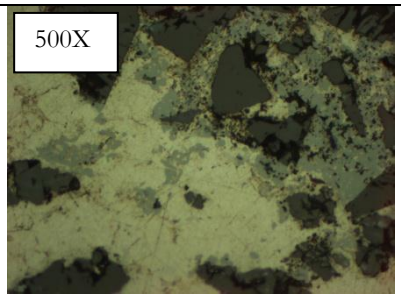
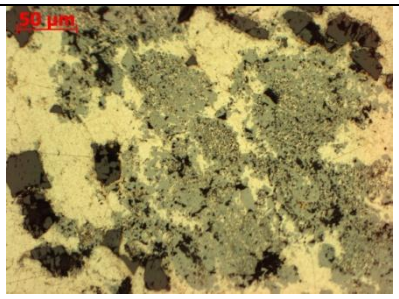
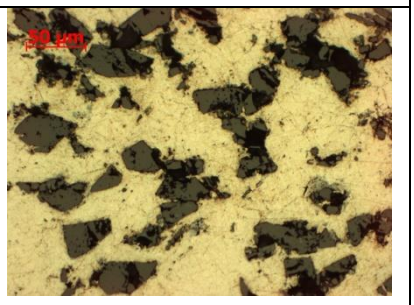
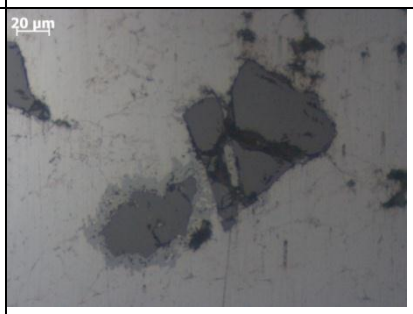
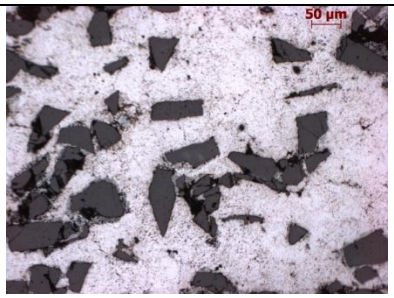
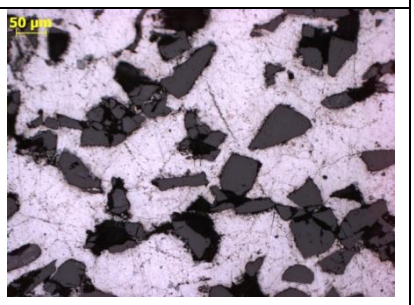
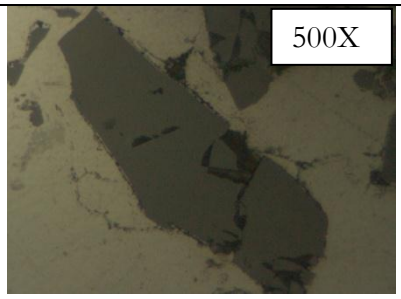
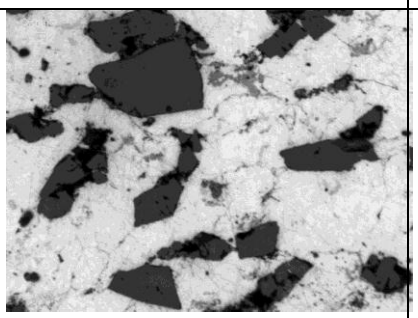
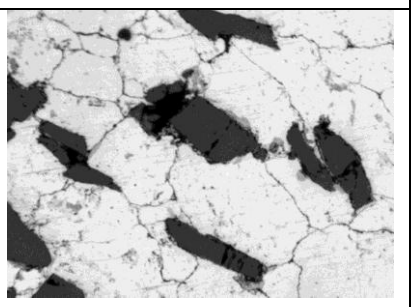
Az *5-2. táblázat* szövetképein az is jól megfigyelhető, hogy a szilíciumkarbid mennyiségének növelésével a részecske csoportosulások valószínűsége is nagyobb. A 10 és 20 tömeg% esetén ennek mértéke elhanyagolható, de 30 tömeg% esetén már jelentős. Ennek következtében a szemcsék károsodása, főként kipergése és ez által a kompozit élettartama is drasztikusan csökkenhet.

A táblázat 200X illetve helyenként 500X nagyítású képeket mutat be, ez utóbbinak az a célja, hogy azokban az esetekben, ahol a nikkelezést követően a szemcsék körül nem látható

[33] Csiszolás gyémánttárcsán, polírozás 9 µm-es posztón 6 percig, 6 µm-es posztón 4 percig, 1µm-es posztón 1,5 percig; desztillált vizes öblítés az egyes lépések között, a végén desztillált vizes öblítés és acetonos tisztítás, majd szárítás.

eltérés a kezeletlen mintákhoz képest, ott a nagyítást 200X-ról 500-ra növelve a különbségek megjelenjenek.

5-2. táblázat **Különböző előkezelések után nikkelezett SiC-dal erősített kompozit minták szövetképei**

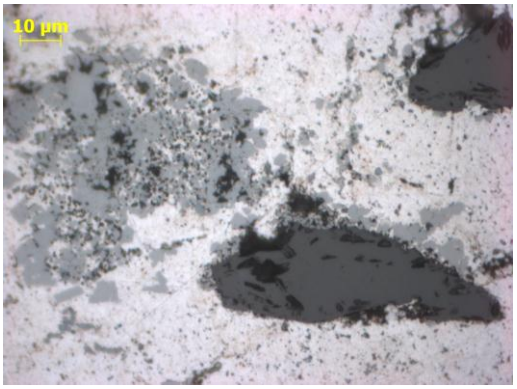
	Al/10% SiC	Al/20%SiC	Al/30%SiC
Felületkezelés nélküli SiC-t tartalmazó kompozit			
Savas előkezelés+kémiai nikkelezésű SiC-t tartalmazó kompozit			
Felületi oxidációt követően kémiailag nikkelezett SiC-t tartalmazó kompozit			
Palládium-kloridos aktiválást követően kémiailag nikkelezett SiC-t tartalmazó kompozit			

A savas előkezelésű, felületi oxidációs vagy palládium-kloridos aktiválású 10%-os minták esetén bemutatott 500X-szoros felvételek a szemcsék körül elhelyezkedő új fáziscsoportokra

mutatnak rá, melyek előrevetítik a következő fejezet fő kérdéskörét a szinterelés során képződött alumínium-nikkel fázisok elhelyezkedésének jellemzését.

5.3. Al/SiC(Ni)p kompozit fázisainak jellemzése

A kompozitok fő vizsgálati területe a kerámia szemcséken kialakított nikkel réteg és az alapmátrix között szinterelés hatására létrejött határfelületi fázisok tanulmányozása.

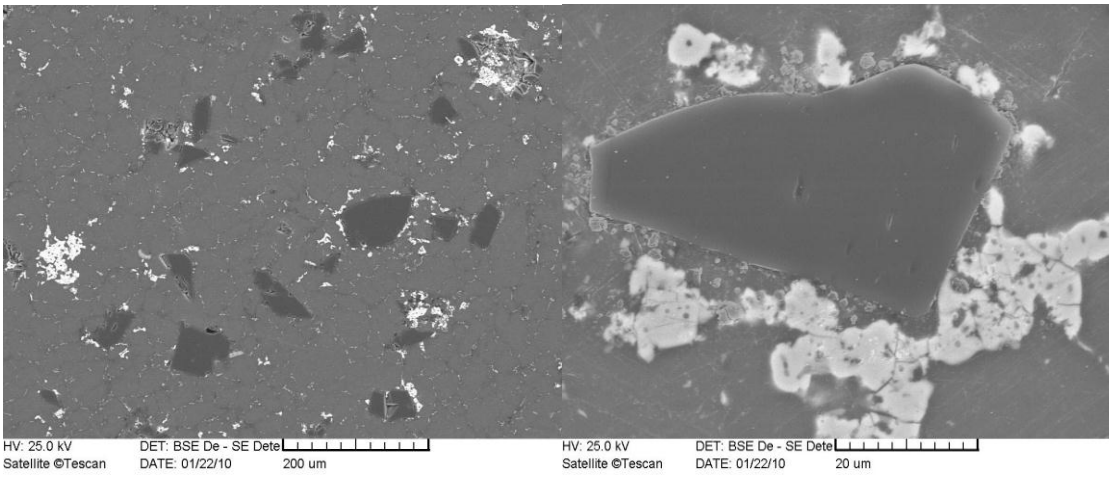


5-1. ábra **Al-Ni fázisok elhelyezkedése a kompozit mintában**

Ezek a fázisok egy új határ réteget jelentenek a kompozit alkotói között. A kémiai nikkelezés minőségének függvényében a „nikkel réteg" a szemcsék körül, és némely esetben magában az alapmátrixban is megtalálható távol az erősítő fázistól (*5-1. ábra*). Az új fázisok ennek függvényében mind vegyi összetételük, mind mechanikai jellemzőik révén hatással lehetnek a kompozit mechanikai tulajdonságaira, így ezek detektálása és vizsgálata nélkülözhetetlen a kompozit anyagok fejlesztésében.

5.3.1. Alumínium-nikkel fázisok elhelyezkedése az alapmátrixban

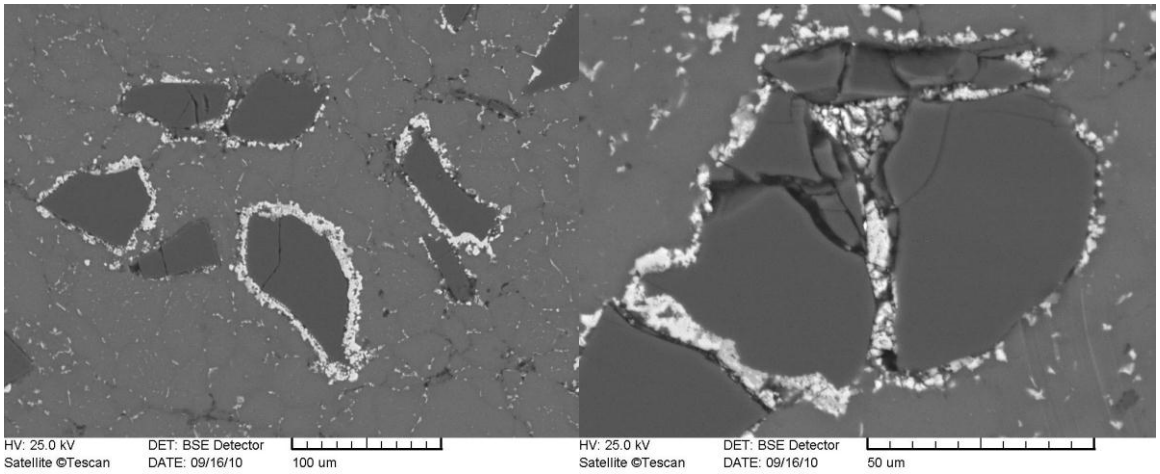
A kémiailag nikkelezett szilíciumkarbid részecskékkel erősített alumínium mátrixú kompozit mintákban a szinterelés hatására az elegendően hosszú idő (5h) és megfelelően magas hőmérséklet (580°C) kedvez a diffúziós folyamatoknak és ennek következtében alumínium-nikkel fázisok képződnek az alapmátrixban.



5-2. ábra **Al/SiC(Ni)p kompozit minták Al-Ni fázisainak mintán belüli elhelyezkedése (savas előkezelés)**

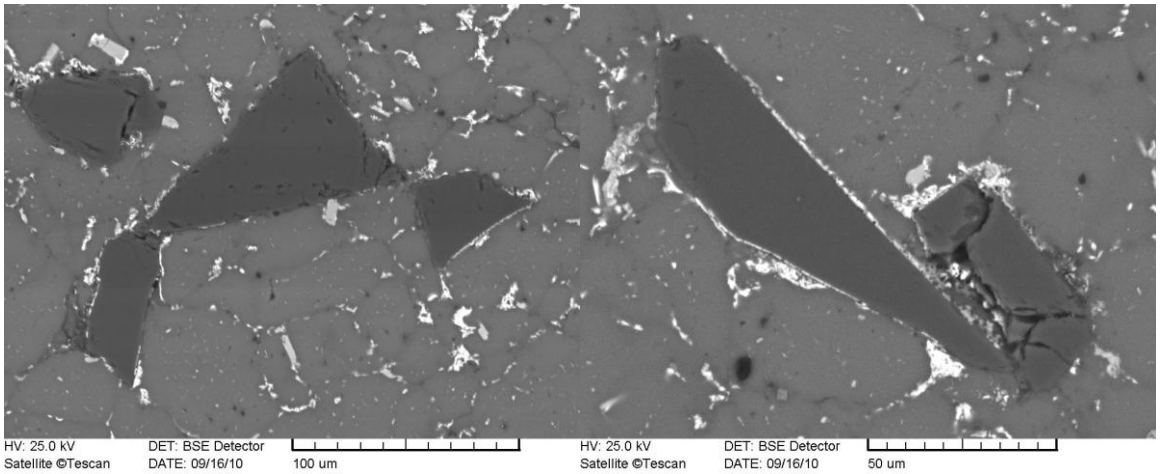
Ezek elhelyezkedése a kémiai nikkelezés, azon belül is az előkezelés függvénye. Ugyanis, mint ahogy már korábban látni lehetett az egyes előkezelők nem azonos eredményeket hoztak a kémiai nikkelezést követően. A savas előkezeléssel csak részleges felületaktiválás valósult meg és ennek megfelelően a szemcsék borítottsága is részleges. Ez látható a kompozit minták szövetképein is. Azoknál a szemcséknél, ahol kismértékű felületaktiválás jött létre, ott a szemcsék körül rendeződnek ezek az alumínium-nikkel fázisok (*5-2. ábra*). Míg ahol nem volt sikeres az előkezelés, ott a csupasz szemcsék láthatók az alapmátrixban. Illetve a gyenge adhézió miatt a porkohászati technológia során levált bevonatrészek az alapmátrixban elszórt vagy csoportos formában vannak jelen.
A nagynagyítású felvételen is jól látható, hogy a szemcsével a bevonat csak néhány pontban érintkezik, inkább a szemcse körül helyezkedik el, mint a szemcse és a mátrix határfelületén. Ez is a gyenge adhéziós energia és nem megfelelő aktiválás eredménye.

A felületi oxidációs minták esetén (*5-3. ábra*) a savas előkezeléshez képest javulás mutatkozik. Itt már az alumínium-nikkel fázisok a szemcsékkel összekapcsolódva jelentkeznek, de még helyenként az alapmátrixban is megtalálhatók. A kis nagyítású felvételeken jól látható, hogy a szemcsék alakját követően jelennek meg a vegyületfázisok az alapmátrix és az erősítő szemcsék határfelületein. Az alapmátrixban a szemcséktől távol már nem mutatható ki jelentős mennyiségű bevonat agglomerátum. A nagy nagyítású felvételen pedig egyértelműen kirajzolódik, hogy a felületi oxidáció kedvez a szemcsék aktiválásának és azok kémiai nikkelezése után bevonat képződik a szemcsék felületén, melyek a kompozitban már alumínium-nikkel udvarokat alkotva jelennek meg.



5-3. ábra **Felületi oxidációt követően nikkelezett SiC szemcsék az alapmátrixban**

A palládiumos kompozitokban (*5-4. ábra*) az eddigi két előkezeléshez képest mind formájában, tapadásában mind mennyiségében eltérő alumínium-nikkel fázisok képződnek.
A kisnagyítású felvételen látható, hogy a bevonat egy nagyon vékony hártyaszerű alakot öltve fogja közre a szemcséket. Ez a hártya helyenként szakadozott, mert a szinterelés hatására a nikkel réteg vékonyabb részei feloldódtak a mátrixban és annak réz eleméhez vonzódva már távolabb jelentek meg Al-Cu-Ni fázisok formájában. A szemcséken létrejött összefüggő bevonatot illusztrálja a szemcsét alakhűen körbefolyó Al-Ni fázis (nagy nagyítású kép), mely egyben a bevonat tökéletes tapadását is jelenti a kerámia szemcsék felületén. Az oxidációs



5-4. ábra **Palládium-kloridos aktiválást követő kémiailag nikkelezett SiC szemcsék az alapmátrixban**

kompozittal összehasonlítva a bevonati fázisok mennyisége jóval kevesebb, míg az oxidos minták esetén 5-10 μm-es udvarok képződnek, addig a palládiumos kompozitoknál 1-2μm körüli, helyenként akár mikron alatti a fázisudvarok szélessége. A felvételen megjelenő a kerámia szemcséktől távolabb elhelyezkedő, apróbb fehér fázisok alumínium-réz vegyületek, melyek a mátrix szemcséinek határain megjelenve az alumínium-ötvözet szemcsehatárait rajzolják ki.

Összefoglalásképpen: Különbözőképpen aktivált, majd kémiailag nikkelezett SiC részecskéket alumínium-ötvözet mátrixban erősítő fázisként alkalmazva szinterelés hatására a nikkel réteg és az alapmátrix egy új fázist hoz létre, melynek elhelyezkedése és mennyisége az aktiválási módszer függvénye.

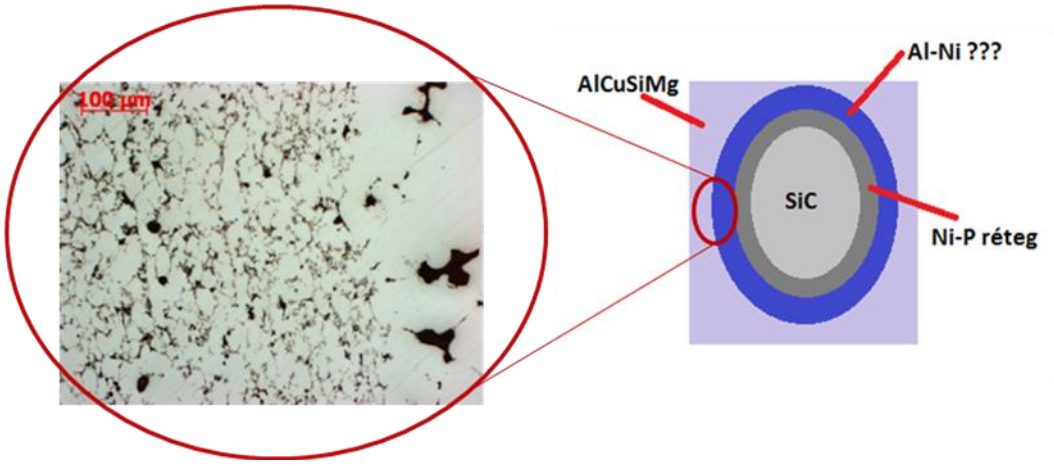
Savas előkezelést alkalmazva, részleges aktiválás érhető el és ennek megfelelően a szemcsék nikkelezése is részleges. Így a kompozit mintákban az Al-Ni fázisok elhelyezkedése random, hiszen a gyenge kötődés miatt a porkohászati gyártás során a nikkel bevonatok leváltak a szemcsékről és nagyobb nikkel telepeket hoztak létre az alapmátrixban.

Felületi oxidációval történő aktiválás, majd kémiai nikkelezést alkalmazva szinterelés hatására létrejövő új fázisok már a szemcsékhez kötődve, azok körül udvarokat alkotva helyezkednek el a szilíciumkarbid szemcsék és az alapmátrix határfelületén. Ebben az esetben is helyenként megfigyelhető kisebb nikkel telepek megjelenése az alapmátrixban, de a savas előkezeléshez képest ezek mennyisége szinte elhanyagolható.

Kétlépcsős aktiválást és kémiai nikkelezést követően az eddigiektől eltérő megjelenésű és jóval kisebb mennyiségű új fázis jött létre. Amíg mind a savas, mind az oxidos kompozitok esetén kisebb csoportok agglomerálódtak, és alkottak telepeket és udvarokat, itt homogén, szinte egyenletes vastagságú hártyaszerű képződmények formájában jelennek meg az Al-Ni fázisok.

5.3.2. Határfelületi réteg fázisainak azonosítása

A fázisok elhelyezkedésének vizsgálatát követően az fázisok azonosításával kezdtem foglalkozni. Annak érdekében, hogy a fázisok minél könnyebben meghatározhatók legyenek, egy modell mintát készítettem, melynek lényege, hogy a kerámia szemcséket elhagyva az alapmátrixból gyártottam le egy próbatestet, melyet sajtolást követően kémiai nikkel fürdőbe helyeztem, tehát elvégeztem ugyanazt a felületbevonást, mint a kerámia szemcséken és végül 580°C-on 5h-n keresztül szintereltem. Így a határfelület mátrix felőli oldalát tudtam modellezni, pontosabban az ott létrejövő fázisokat hoztam létre. Az *5-5. ábra* ezt szemlélteti, valamint a határfelületnek megfelelő szövetszerkezeti képet.



5-5. ábra **Al-Ni modell határfelületének 50X nagyítású képe**

(A jobboldali ábrarész a feltételezett modell/ ideális eset elvi rajza, míg a baloldali ábrarész a modell minta szövetszerkezetét ábrázolja.) Így a modell mintában szinterelés hatására kialakuló fázisok vizsgálatával a kompozitokban létrejövő fázisok előrevetíthetők. Ezek azonosítására és jellemző tulajdonságaik megadására SEM, XRD, szövetszerkezeti vizsgálatokat, valamint mikro-keménységmérést végeztem ***(Pázmán, Mádai, Tóth, & Gácsi, 2010)***.

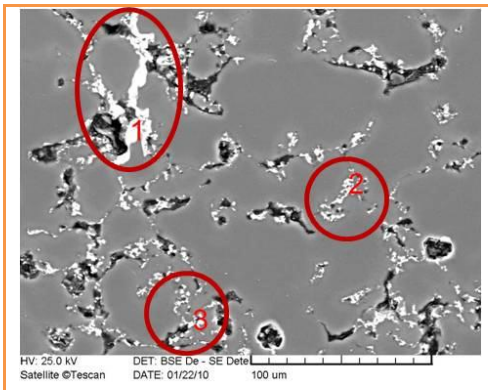
Modell minta SEM vizsgálata

Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálattal a fázist alkotó elemek ugyan meghatározhatók, de konkrét fázist nem lehet detektálni, csak az atom%-os összetétel alapján egy körülbelüli becslést lehet adni arra, hogy milyen vegyületfázisról van szó. Ennek alapján végeztem el a modell minta és a kompozit minták (savas, oxidos és palládiumos kompozit) SEM-EDX elemzését.

A modell mintát megvizsgálva három területrészt lehetett megkülönböztetni. Ezekről vegyi összetétel elemzést készítettem. Az *5-3. táblázat* ezeket a mérési eredményeket foglalja össze. Az atom%-os összetételek kiinduló pontot adnak a hőkezelés hatására képződött fázisok azonosítására, melyhez segítséget nyújtanak az egyes alkotók fázisdiagramjai is (*6-2. – 6-3. melléklet*).

Az *5-3. táblázat* adatai alapján látható, hogy jelentős mértékű különbség nincs az egyes fázisok között, minden ötvöző elem megtalálható az egyes fázisban, a kémiai nikkellel együtt. Az atom%-os összetétel alapján az 1-es pontban egy nikkel-vas-alumínium vegyület, a 2-es pontban alumínium-réz (kevés nikkellel és magnéziummal) és a 3-as pontban szintén egy hasonló alumínium-réz vegyületre utaló összegképletek adhatók meg.

5-3. táblázat **Modell minta vizsgált területeinek atom%-os összetétele**

 Elemek Atom%	**Mg**	**Al**	**Si**	**Fe**	**Ni**	**Cu**	**Arányok alapján képzett vegyület-összegképlet**
1 pont	1,05	**79,92**	0,96	**6,1**	**11,39**	0,57	$Ni_2Al_{13}Fe$
2 pont	**3,32**	**79,56**	0,78	0,18	**2,8**	**13,36**	Al_6Cu (Ni, Mg)
3 pont	**4,48**	**75,07**	0,97	0,22	**4,26**	**15,01**	Al_5Cu(Ni, Mg)

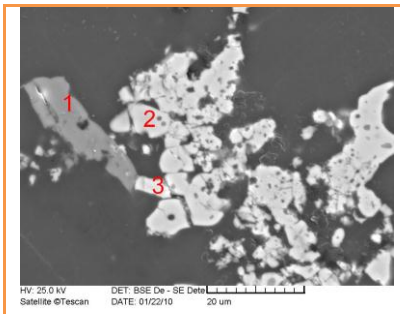
Az összegképletekből kiindulva megállapítható, hogy az Ecka Alumix 123 porban lévő elemek és a kémiai nikkel együttesen hoztak létre fázisokat a kompozit szövetszerkezetében, melyek a fázisdiagram részletek alapján Al-Cu vegyületek, amik helyenként nikkellel, vagy egyéb elemekkel dúsulnak. A pontosabb azonosítás végett a kompozit mintákban is azonosítottam ezeket a fázisokat.

Savas kompozit SEM vizsgálata

A modellhez hasonlóan itt is három területrészt választottam külön. Ezek a fázisok a pásztázó elektronmikroszkópos felvételen is jól szétválaszthatók eltérő színüknek köszönhetően. A fázisok azonosítása az atom%-os összetétel alapján valósult meg. A kompozit Al-Ni-Cu fázisainak egyes pontokban detektált atom%-os összetételét az *5-4. táblázat* foglalja össze.

A megállapított összegképletek és a fázisdiagramok együttes elemzésével az mondható el, hogy a vizsgált területek nem egy fázist, hanem fáziscsoportokat tartalmaznak, ugyanis az összegképletek a fázisdiagramok szerinti kétalkotós fázisokra bonthatók. Természetesen ez nem azt jelenti, hogy csupán kétalkotós vegyületek képződtek, de döntően ezekből a vegyületekből tevődnek össze a 3 vagy többalkotós fázisok.

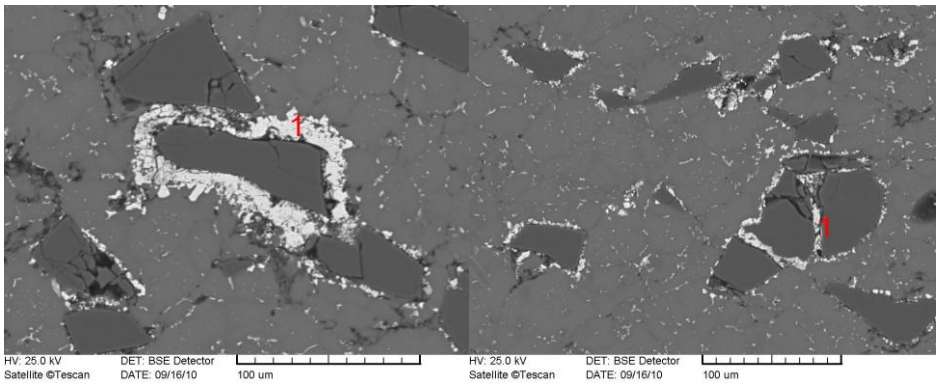
5-4. táblázat **Al/SiC(Ni)p kompozitok Al-Ni fázisainak vegyi összetétele**

 **Elemek Atom%**	**Mg**	**Al**	**Si**	**Fe**	**Ni**	**Cu**	**Arányok alapján képzett vegyület-összegképlet**
1 pont	1,75	79,45	1,11	3,39	13,68	0,62	$Al_6Ni(Fe)$
2 pont	1,4	59,53	0,45	0,26	20,82	17,54	$CuNiAl_3$ ($AlNi+Al_2Cu$)
3 pont	1,88	66,6	0,47	0,19	17,21	13,65	Al_5NiCu (Al_3Ni+Al_2Cu)

Oxidos kompozit SEM vizsgálata

A savas kompozithoz hasonlóan az oxidos kompozitban is azonosítottam ezeket a fázisokat. De itt mivel a felületbevonás során már nem jelentkeztek a nikkel telepek az alapmátrixban, így ezeknél a mintáknál a kerámia szemcsék környezetében lévő fázisokat tanulmányoztam.

Két helyen is megelemeztük a fehér fázisokat egy vastagabb rétegben és egy vékonyabb szemcsék közti területen. Az atom%-os értékek alapján jól látszik, hogy a két fázis szinte azonos. Az *5-6. ábra* táblázatának elemei közül a Si és C a szemcsék SiC-ja, a jelentős mennyiségű alumínium pedig az alapmátrixnak köszönhető. Ezek mellett még a felületi réteg foszfortartalmát is sikerült kimutatni. Így a szinterelés hatására képződött fázis alumínium-réz-nikkelnek tekinthető. Az atom%-os összetételből becsülhető összegképlet: $Al_4Ni(P)Cu$, mely alapján az 580°C-os 5h-s hőkezelés hatására az alapmátrix Al és Cu vegyületébe épült bele a nikkel-foszfor bevonat. Így a kerámia szemcsék körül egy alumínium-réz-nikkel fázis alakult ki. A mátrixban lévő kisebb fehéres fázisok pusztán alumínium-réz vegyületek, melyek a porkeverék alkotóiból (Al, Cu) képződtek.



a) b)

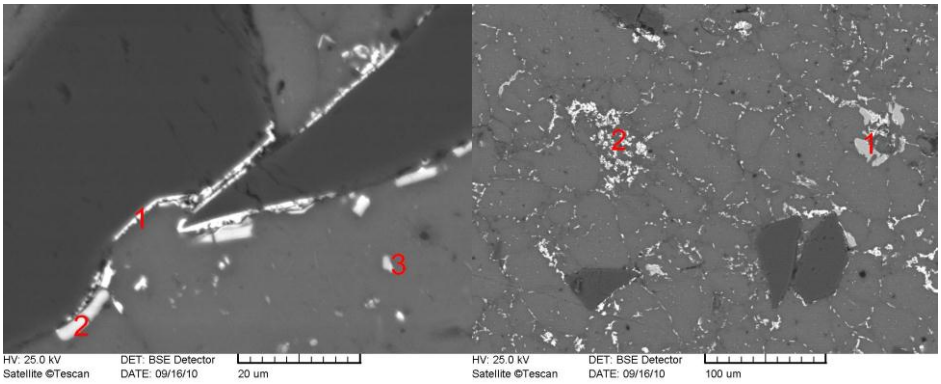
Elemek atom%	**Si**	**C**	**Ni**	**P**	**Al**	**Cu**	**Mg**	**Atom %-os eredmények alapján megállapítható összegképlet**
a) ábra 1-es pont	0,56	14,37	13,2	0,99	55,26	13	2,61	**$Al_4Ni(P)Cu$**
b) ábra 1-es pont	7,44	11,06	15,41	1,55	49,32	12,99	2,23	

5-6. ábra **Oxidos kompozit minták Al-Ni fázisainak azonosítása**

Palládiumos kompozit vizsgálata

Az előbbi két típushoz hasonlóan a palládiumos kompozitok esetén is detektáltam ezeket a fázisokat. Itt is, mint ahogy már az oxidos minta esetében is látható volt, csak nagyon elvétve vannak a mátrixban nikkel telepek így a szemcsék körül valódi határréteget képező fázisok azonosítására nyílik lehetőség.

Az elvégzett mérési eredmények alapján (*5-7. ábra*) a szemcsék mentén detektált fázisok Al-Ni fázisok, melyekben hozzávetőlegesen azonos az alumínium-nikkel arány (Al8Ni, Al9Ni). Emellett természetesen a bevonat foszfor elemei is nyomokban társulnak hozzá, valamint az alapmátrix porkeverék reze. A szilíciumkarbid szemcsétől távolodva, a fázis nikkel tartalma növekszik, itt már 4-6 az alumínium-nikkel arány (Al13Ni2, Al4Ni). A palládiumos kompozit minta esetén az eddigitől eltérően kétféle Al-Ni fázis típus jelenik meg, az egyikben 8-9, míg a másikban 4-6 az Al-Ni arány. A minta érdekessége, hogy az Al_4NiCu összegképletű fázis, ami az oxidos kompozit esetén a szemcsék közötti területen képződött, a palládiumos minták esetén a szemcséktől távol mutatható ki.



a) b)

Elemek atom%	Si	C	Ni	P	Al	Cu	Fe	Atom%-os összetétel alapján meghatározott összegképletek
a) 1-es pont	28,07	11,84	5,38	0,53	47,89	6,3	-	$Al_8Ni(P)Cu$
a) 2-es pont	6,34	4,84	8,36	0,37	75,14	1,69	3,25	$Al_9(Cu,Fe)Ni(P)$
a) 3-as pont	1,02	7,08	0,28	0	85,12	6,28	0,22	$Al_{13}Cu(Ni,Fe)$
b) 1-es pont	1,09	7,76	11,91	0,17	72,42	1,41	5,25	$Al(Cu)_{13}Ni(P)_2Fe$
b) 2-es pont	0,63	9,02	13,43	0,31	60,38	15,76	0,47	Al_4NiCu

5-7. ábra **Palládiumos kompozit minták Al-Ni fázisainak azonosítása**

Összefoglalásképpen: Tehát a különböző előkezelésekkel nikkelezett szilíciumkarbid szemcsék körül és azok környezetében detektált fázisok alumínium-nikkel-réz vegyületfázisok, melyek kémiai összetétele a SEM vizsgálat atom%-os eredményei alapján igen eltérőek. (De figyelembe kell venni, hogy a vizsgált térfogat a gerjesztett térfogathoz képest igen csekély.) Míg a modell mintában Al6Ni arány mutatkozik, addig a savas minta esetén Al6Ni, Al5Ni, és Al3Ni arányok is kimutathatók (5-5. táblázat), az oxidos minta esetén már letisztultabb a kép, itt csak egy típus figyelhető meg Al4Ni. A palládiumos kompozit esetén ismét széles a paletta. Ennél a mintánál Al9Ni, Al8Ni, Al6Ni és Al4Ni arányok is detektálhatók a vizsgált fázisterületeken. Azt azonban meg kell jegyezni, hogy átfedések vannak az egyes mintákban, vagyis a savasban lévő Al6Ni a palládiumos kompozitban is megtalálható, de ugyanez a helyzet az oxidos Al4Ni-vel, amelyik szintén tagja a palládiumos mintának. Az 5-5. összesítő táblázatot tekintve, az tűnik fel, hogy a savas illetve az oxidos mintákban detektált fázis komplexek együttesen megtalálhatók a palládiumos mintában.

Azonban a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal csak a fázisok létét lehetett igazolni és egy kiindulópontként szolgáló összegképletet lehetett megadni. De konkrét fázisazonosításra nincs lehetőség, ehhez röntgen vagy elektron-diffrakciós vizsgálat szükséges. Ugyanis röntgen technikával már közvetlen módon fázisok, vegyületek is detektálhatók.

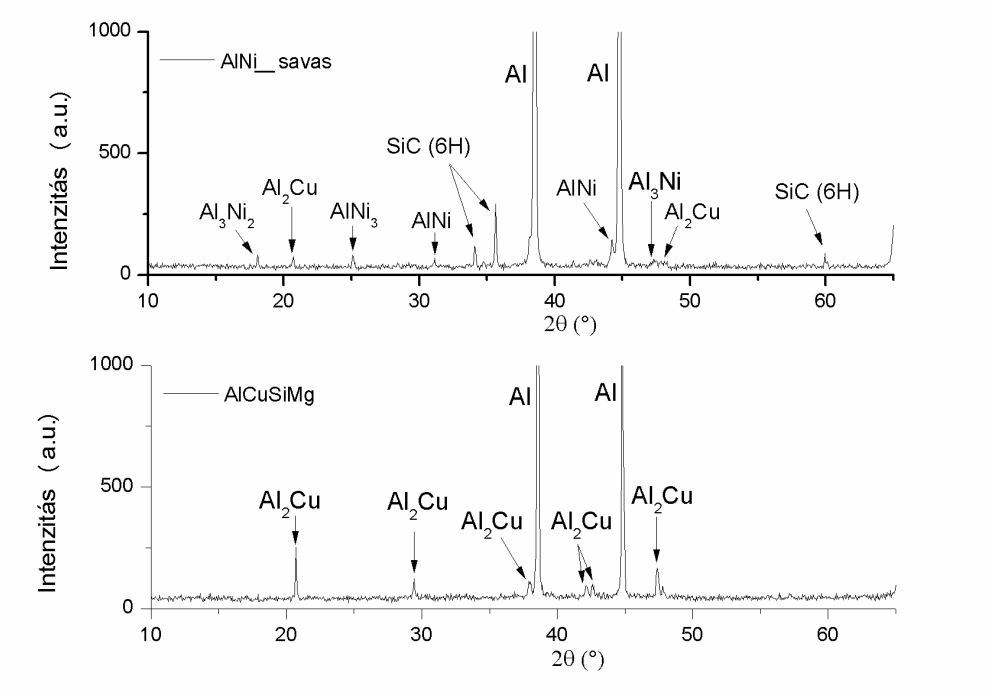
5-5. táblázat **Al-Ni fázisok azonosítása különböző előkezelések után**

Elemek Atom%	Mg	Al	Si	Fe	Ni	P	Cu	Arányok alapján képzett vegyület-összegképlet
Savas 1 pont	1,75	79,45	1,11	3,39	13,68	-	0,62	**$Al_6Ni(Fe)$**
Savas 2 pont	1,4	59,53	0,45	0,26	20,82	-	17,54	**$CuNiAl_3$ ($AlNi+Al_2Cu$)**
Savas 3 pont	1,88	66,6	0,47	0,19	17,21	-	13,65	**Al_5NiCu (Al_3Ni+Al_2Cu)**
Oxid 1 pont	2,61	55,26	0,56	-	13,2	0,99	13	**$Al_4Ni(P)Cu$**
Oxid 2pont	2,23	49,32	7,44	-	11,06	1,55	12,99	
Palládium 1 pont	-	47,89	28,07		5,38	0,53	6,3	**$Al_8Ni(P)Cu$**
Palládium 2 pont	-	75,14	6,34	3,25	8,36	0,37	1,69	**$Al_9(Cu,Fe)Ni(P)$**
Palládium 3 pont	-	85,12	1,02	0,22	0,28		6,28	**$Al_{13}Cu(Ni,Fe)$**
Palládium 4 pont	-	72,42	1,09	5,25	11,91	0,17	1,41	**$Al(Cu)_{13}Ni(P)_2Fe$**
Palládium 5 pont	-	60,38	0,63	047	13,43	0,31	15,76	**Al_4NiCu**

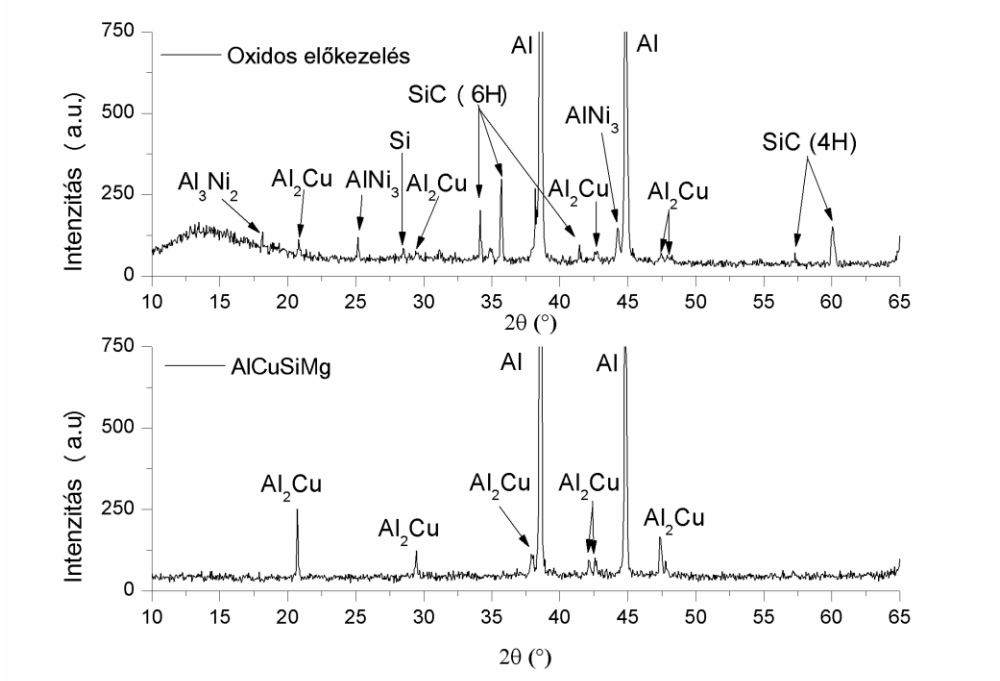
5.3.3. Alumínium-nikkel fázisok röntgen-diffrakciós vizsgálata

A SEM vizsgálattal feltételezett fázisok igazolására röntgen-diffrakciós vizsgálatot végeztem, mellyel már konkrét vegyületfázisokat is meg lehetett határozni. Az új fázisok minél pontosabb azonosítása érdekében először egy szinterelt alapmátrix minta fázisait azonosítottam, majd ehhez viszonyítva elemeztem a nikkelezett minták XRD-spektrumait is.

Az (*5-8. ábra*) az alapmátrix és a savas előkezelést követően nikkelezett kompozit minta XRD-spektrumait mutatja. Jól látható, hogy az alapmátrix, mely kezdetben elemi porok (Al, Cu, Si és Mg) keveréke volt, szinterelés hatására nemesíthető alumínium ötvözetté alakult, mely elsődlegesen Al és Al_2Cu fázisokat tartalmaz. Ezzel szemben a savas kompozitban, az alapmátrix fázisai és a szilíciumkarbid csúcsai mellett számos egyéb csúcs is megjelent, melyek a különböző alumínium-nikkel fázisokat jelentik. Így ezek alapján megállapítható, hogy a nikkel réteg és az alapmátrix szinterelés hatására Al_3Ni_2, $AlNi_3$, Al_3Ni, AlNi fázisokat hozott létre a savas kompozitban. Az összetételi adatok alapján a nikkel mennyisége összesen 0,7 % a mintában. 0,3 %-ban mutatható ki az AlNi és 0,6% az $AlNi_3$ fázis, a többi vegyület esetében nem adható meg érdemi eredmény.

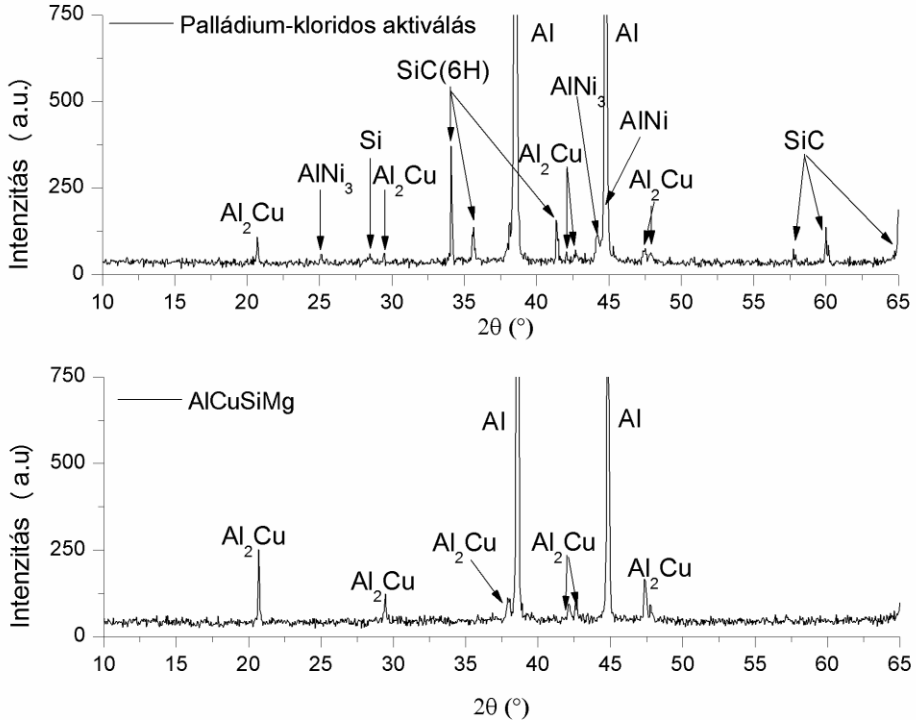


5-8. ábra **Al-Ni fázisok azonosítása savas kompozit minta esetén**



5-9. ábra **Oxidos kompozit Al-Ni fázisainak azonosítása**

Az oxidos kompozit minta röntgen-diffrakciós spektruma alapján (*5-9. ábra*) megállapítható, hogy a savas kompozithoz hasonló fázisok jöttek létre. Ennél a mintánál is Al_3Ni_2, AlNi, és $AlNi_3$ fázisok detektálhatók. Az összetételi eredményeket tekintve a kompozit nikkel tartalma 1,1%. 0,7%-ban mutatható ki az Al_3Ni_2, míg az $AlNi_3$ pedig 0,8%-ban van jelen. Az oxidos kompozitban, elemi szilíciumot (PDF-kód: 00-027-1402) detektáltam. Ez a csúcs már az oxidált szilíciumkarbid minták röntgen-diffrakciójakor is megmutatkozott, de nem volt egyértelmű a jelenléte, azonban az oxidos kompozit minta esetén már igen. Hiszen a kapott elemi szilícium csúcs nem esik egybe más fázis röntgen-diffrakciós csúcsával. Ez az eredmény megerősítheti az oxidált minták esetében is a detektált elemi szilícium jelenlétét.



5-10. ábra **Palládiumos kompozit Al-Ni fázisainak azonosítása**

Palládiumos kompozit minta esetén elvégezve a XRD-kiértékelést (*5-10. ábra*) a szinterelés hatására létrejött fázisok hasonlóak az előző két mintához, vagyis egyaránt képződtek $AlNi_3$ és AlNi fázisok, azonban nem jött létre a savas illetve oxidosnál jelentkező Al_3Ni_2 fázis. Az összetételi eredményeket elemezve a palládiumos kompozitban 5,5% Ni van jelen. Az $AlNi_3$ csupán 0,5 %-ban, míg az AlNi fázis igen jelentős 6,6%-ban detektálható. *A minta érdekessége, hogy az oxidoshoz hasonlóan elemi szilícium csúcs mutatható ki, melynek eredete eddig nem tisztázott. Feltehető, hogy az aktiválás során a cc. 37% HCl-t tartalmazó ón-kloridos érzékenyítő hatására távozott el a karbon és marad vissza az elemi szilícium a rendszerben.*

<u>Összefoglalásképpen:</u> Különböző aktiválások után nikkelezett szilíciumkarbid szemcséket fémkompozitokban alkalmaztam erősítő fázisként, melyek nikkel rétege szinterelés kor diffúziós folyamatok révén alumínium-nikkel fázisokat hozott létre az alapmátrixszal. Ezeknek a fázisoknak az elhelyezkedése az alkalmazott aktiválási módszer függvénye, vagyis a savas előkezelést követően (részleges aktiválás és így részleges bevonás valósult meg) nagyobb nikkel telepek jöttek létre az alapmátrixban távol a kerámia szemcséktől. Míg felületi oxidáció esetén már a szemcsék körül lehetett detektálni ezeket a fázisokat, melyek viszonylag egyenletes vastagságú udvarokat alkottak a kerámia részecskék kerülete mentén. Palládiumos aktiválásnál szintén a szemcsékkel együtt jelentek meg, de mennyiségükben és összefüggőségükben eltértek az oxidos kompozittól. Itt már teljesen homogén, tömör hártyaszerű képződményekként fogták körül az erősítő szemcséket.

Az elhelyezkedésükben jelentős különbséget mutató alumínium-nikkel fázisok összetételükben már közel azonosak voltak mindhárom aktiválást követően. De röntgen-diffrakcióval meghatározott összes nikkel mennyiségükben növekvő tendenciát követtek. Savas kompozit esetén az összes nikkel-tartalom 0,7%, oxidos kompozit esetén 1,1% és palládiumos kompozit esetén 5,5% volt.

A savas előkezelést követően többféle Al-Ni fázist lehetett detektálni (Al_3Ni_2, $AlNi_3$, Al_3Ni, $AlNi$), de csak kettőt ($AlNi$, $AlNi_3$) lehetett érdemben is kiemelni. Az oxidos kompozit esetén hasonló fázisok (Al_3Ni_2, $AlNi$, és $AlNi_3$) azonosítására került sor, melyek közül Al_3Ni_2 és $AlNi_3$ fázisok adtak összetételi eredményt is. A palládiumos kompozit vizsgálatakor már csak $AlNi$, $AlNi_3$ fázisok domináltak.

Mennyiségeiket tekintve a savas előkezelésnél jóval 1% alatt marad minden Al-Ni fázis mennyisége, az oxidos kompozitnál már közel 1% az érdemben detektálható fázisok aránya. Egyedül a palládiumos kompozit esetén érte el az $AlNi$ fázis a jónak nevezhető detektálási értéket (6,6%, >5%).

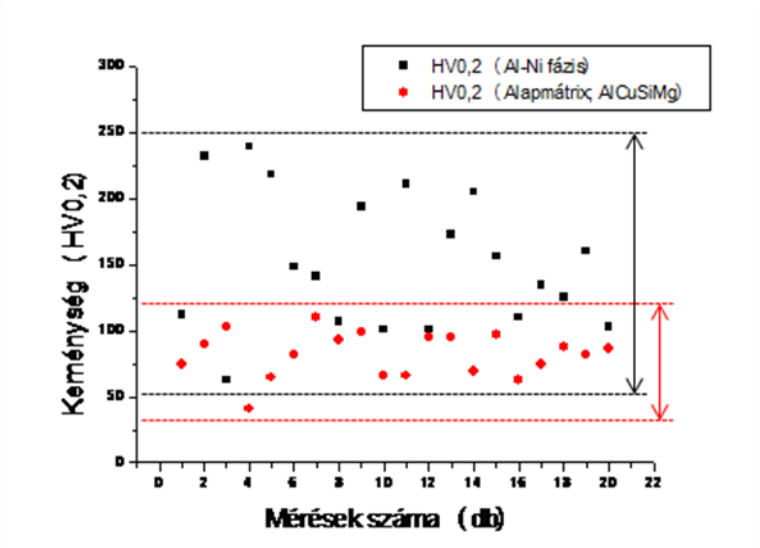
5.4. Alumínium-nikkel fázisok hatása a kompozitok mechanikai tulajdonságaira

Az előző fejezetben elhelyezkedésében és összetételében jellemzett Al-Ni fázisok nem csak a szemcsék alapmátrixban történő rögzítését segíthetik elő, de mechanikai tulajdonságaik révén (elsősorban keménység és az ebből eredő ridegség) a kész kompozit mechanikai tulajdonságaira is hatással lehetnek. Ennek igazolására igyekeztem ezeknek a fázisoknak valamilyen szilárdsági jellemzőjét meghatározni, mellyel már a kompozit tulajdonságaira való hatást is lehet érzékeltetni. De természetesen az így megalkotott megállapítások csak feltevéseken alapulnak, így a továbbiakban igény mutatkozik a kész kompozit mechanikai tulajdonságainak meghatározására is.

.

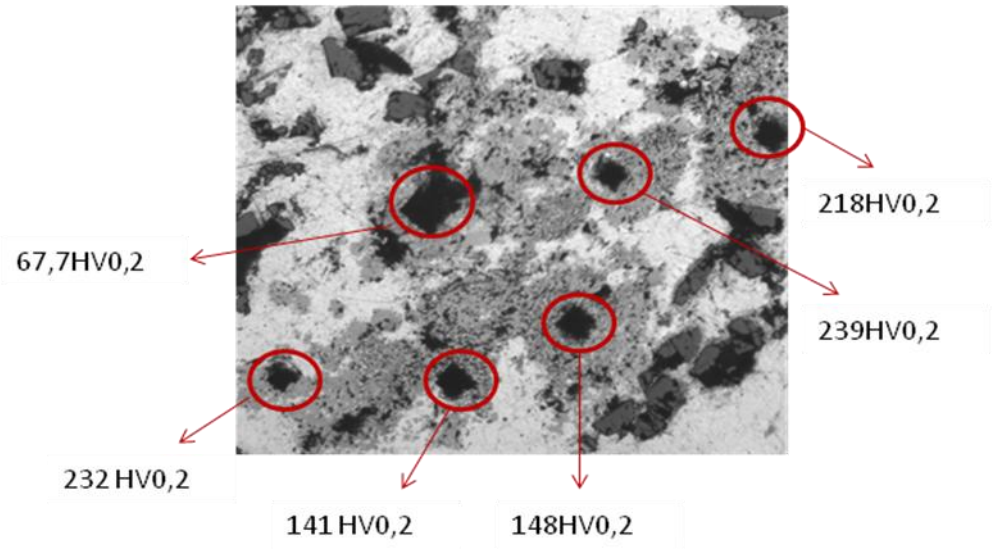
5.4.1. Alumínium-nikkel fázisok mechanikai tulajdonságai

A fontos kérdés a határfelületi adhézió növelésekor a szilíciumkarbid és az alapmátrix határfelületén létrejövő fázisok mechanikai tulajdonsága, hiszen ezek a fázisok hatással vannak a szemcsék igénybevételkor történő esetleges kipergésére illetve a kész kompozit mechanikai tulajdonságaira is. Ennek megállapítására a savas kompozitok mikro-keménységmérését végeztem (mivel csak ezekben alakultak ki olyan jelentős területű nikkel telepek, melyek mechanikai vizsgálatra alkalmasak). Megmértem 20 helyen mind az alapmátrix (AlCuSiMg), mind a nikkelt tartalmazó vegyület-telepek keménységét (*5-11. ábra*). Az alkalmazott terhelés 0,2 kg volt. A mérési eredmények alapján egy rideg fázisról van szó, melynek keménysége kétszerese az alapmátrixénak.



5-11. ábra **Savas kompozit mikro-keménységei az alapmátrixban és a nikkel telepek esetén**

A mért keménységértéket átlagolva az alapmátrix keménysége 82 HV0,2, míg a nikkelt tartalmazó vegyületeké pedig 152 HV0,2. A szórás értékek is sokatmondóak, az alapmátrix esetén 17 HV0,2, a vegyületfázis esetén 51 HV0,2.



5-12. ábra **Al-Ni vegyülettelep keménység-egyenetlenségei**

A nagy szórás értékek a nikkel telepek inhomogenitására utalnak, vagyis arra, ami már a korábbi röntgen-diffrakciós vizsgálatokkal igazoltam, hogy ezek a telepek különböző alumínium-nikkel fázisok csoportosulásai. Abban az esetben, ha a telep nikkel tartalma magas, akkor keményebb, ridegebb, ha viszont a fázis szerkezetében az alumínium dominál, akkor lágyabb, kisebb keménységgel rendelkező telep képződik. Ezt támasztja alá az is, hogy a vegyületfázisok keménységmérése során a mért értékek két keménységérték körül csoportosultak (*5-12. ábra*). Az egyik ilyen érték a 140 HV0,2, amely a főként alumíniumot tartalmazó telepek keménységét jelenti, illetve a 210 HV0,2, amely a nikkelben gazdag fáziscsoportokra jellemző. Természetesen ezeknek a további vizsgálata szükséges ahhoz, hogy pontos információkkal rendelkezzem a fázisok kompozitokra gyakorolt hatásával kapcsolatban.

De már mindezekből látszik, hogy a kerámia szemcsék felületén bevitt nikkel réteg és az alapmátrix között szinterelés hatására kialakuló vegyületfázisok nagy keménységgel rendelkeznek, vagyis ridegíthetik a kompozitot, így mennyiségét minimalizálni kell, annak érdekében, hogy a szemcsék rögzítését ellássák, de ne legyenek jelentős hatással a teljes kompozit mechanikai tulajdonságaira.

ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatómunkám során kompozit anyagok fejlesztésével foglalkoztam, tettem ezt azért, mert a porkohászati úton előállított termékek jelentős részénél felmerül az a probléma, hogy igénybevétel, használat esetén a nem megfelelő határfelületi adhézió miatt a szemcsék kiperegnek az alapmátrixból és ezzel a kompozit anyagok gyors tönkremenetelét idézik elő. A szemcsék kipergése nem csak az alapmátrix és a kerámia szemcse közti gyenge határfelületi kötés eredménye, hanem a porkohászati technológiák esetén állandósult jelenség a részecskecsoportosulások következménye is. Tehát olyan megoldást kell keresni a kerámia szemcsék rögzítésére, mely a szemcsecsoportokat is egymáshoz köti.

Hosszas szakirodalmi áttekintés után arra a megállapításra jutottam, hogy a kerámia szemcsék felületmódosítása lehet a megoldás. Már csak az volt a kérdés, hogy milyen réteget vigyek fel a szemcsék felületére, mely a rögzítési feladatokat is ellátja, de az alapmátrixot sem gyengíti. Mivel a kompozit anyag alapmátrixaként egy nemesíthető alumínium-ötvözetet választottam, így kézenfekvő volt, hogy valamilyen fémréteg és lehetőleg egy az alumínium tulajdonságait is javító réteg legyen. Ezért esett a választás a nikkelre, melyet ötvözőként alkalmaznak az alumínium-ötvözetek hőállóságának fokozására.

A réteg kiépítésére is egy egyszerű módszert igyekeztem keresni, mely könnyen kivitelezhető és nem igényel jelentősebb eszközparkot. Így a kémiai nikkelezés mellett döntöttem. De ennek a módszernek felületaktív szubsztrát igénye van, melyet az inert felülettel rendelkező szilíciumkarbid szemcsék esetén nem könnyű teljesíteni. Annak érdekében, hogy a kerámia szemcsék felületén a kémiai redukció elvén alapuló nikkel réteget ki lehessen építeni, a szemcsék felületét aktiválni kell. Az aktiváláshoz háromféle előkezelőt próbáltam ki, melyek rendre a savas előkezelés (nátrium-hipofoszfit – tejsav), a felületi oxidáció és a kétlépcsős palládium-kloridos aktiválás volt.

Savas előkezelésnél vizsgálatokat végeztem az előkezelési mechanizmus megállapítása érdekében, amellett, hogy a szemcsék kémiai nikkelezését is elvégeztem ezzel az előkezelővel. Az előkezelést követően a szemcsék felületén nem összefüggő, helyenként megjelenő nátrium-hipofoszfit réteg alakult ki, amelynek jellemzésére gáz-adszorpciós, pásztázó elektron-mikroszkópos, valamint röngen-fotoelektronspektroszkópiai vizsgálatokat végeztem. Ezek mindegyike alátámasztotta, hogy a képződött előkezelő szigetek néhány nanométeresek (3-4 nm), és gyenge adhézióval kapcsolódnak a szemcsék felületéhez. Az így részlegesen aktivált szemcsék (előkezelést követően 105°C-os 15 perces szárítás) kémiai nikkelezése (85°C-os fürdőhőmérséklet és 4,6 pH) is csak részleges felületbevonást eredményezhetett. Megállapítható volt, hogy az aktivált helyeken rétegkezdemények jöttek létre, de azokon a helyeken ahol, nem valósult meg az aktiválás, ott a bevonatképződés továbbra is gátolt maradt. Az előkezelő legnagyobb hátránya tehát az, hogy a gyenge adhézió miatt az előkezelő réteg akár már egy egyszerű desztillált vizes öblítés hatására is eltávozik a szemcsék felületéről és meghiúsítja a bevonat kiépülését.

Ennek érdekében egy olyan előkezelőt próbáltam ki, mely a szemcsék felületéhez jobban kötődik és nagyobb mértékű, nagyobb területű aktiválást biztosít a kerámia szemcsék számára. Ez az előkezelés az oxidáció volt, mely során a szilíciumkarbid szemcsék felületén egy oxid kérget hoztam létre, ami a szemcsék felületén egyenletesen, tömören volt jelen és megfelelő

kötődést biztosított a szemcsékhez. Az előkezelő réteg vizsgálatát ebben az esetben is elvégeztem, amelyhez termo-gravimetriás, pásztázó elektron-mikroszkópos, röntgen-diffrakciós illetve röntgen-fotoelektronspektrométeres vizsgálatot végeztem. Az így kapott eredmények alapján megállapítható volt, hogy a szilíciumkarbid szemcsék nem sztöchiometrikus összetételűek, a passzív oxidációjuk 960°C-on indul el, és a szemcsék felületén többféle oxidból álló felületi réteget hoz létre csíraképződéses-növekedéses folyamattal. A létrejött tömör, alakkövető oxidkéreg a szemcsék teljes mértékű aktiválását biztosítja, és ezzel lehetővé teszi a szemcsék fémréteggel történő bevonását. A felületi oxidációval aktivált szemcsék kémiai nikkelezése során (85°C-os fürdőhőmérséklet, pH 4,6) a nikkelfürdő redukált nikkel csírái megtapadtak a szemcsék felületén és felületkezelés után homogén eloszlású, egyenletes csíra csoportokat hoztak létre a korábban inert felületű kerámia szemcséken. Az elvégzett kísérletek azt is igazolták, hogy a felületi oxidáció lehetővé teszi a teljes bevonat kiépülését, abban az esetben, ha az alkalmazott kémiai nikkelfürdő élettartama elegendően nagy, vagyis stabilizálószert tartalmaz.

A felületi oxidációt követően egy kétlépcsős aktiválást is kipróbáltam, melyet már régóta használ a szakirodalom, és a képződési mechanizmusa is ismert, de kísérletileg nem igazolták az egyes lépcsők jelenlétét. Ez az előkezelő az ón-kloridos érzékenyítést és palládium-kloridos aktiválást magában foglaló előkezelés volt, mely során az ismert elmélet szerint az érzékenyítéskor a szubsztrát felületén Sn^{2+} ionok adszorbeálódnak, melyek az aktiváló oldatban további oxidációjukkal (Sn^{4+}) redukálják a palládium ionokat és elemi palládium jön létre a szubsztrát felületén, melyek, mint aktív centrumok elősegítik a fémcsírák megtapadását és összefüggő bevonatot eredményeznek. Az előkezelő réteg vizsgálatát pásztázó elektron-mikroszkóppal, valamint röntgen-fotoelektronspektroszkóppal végeztem el. A vizsgálati eredmények igazolták a képződési mechanizmust, a XPS-spektrumok kiértékelését követően meghatározott kötési energia értékek elemi palládiumra utalnak, mely a kétlépcsős előkezelés eredményeként jött létre. Az ily módon aktivált kerámia szemcsék kémiai nikkelezését elvégezve a szemcsék felületén egy összefüggő, tömör és alakkövető nikkel bevonat alakult ki. Azonban a korábban használt fürdő hőmérséklet nem alkalmazható a palládium-kloridos aktiválás esetén, mivel az aktivált felületű szemcsék fürdőbe történő belehelyezését követően a nikkel oldat önbomlásnak indul. Ezért a fürdőhőmérséklet-optimalizálás indokolttá válik. Az elvégzett kísérletek alapján bizonyosságot nyert, hogy az eddig 85°C-on járatott fürdő palládium-kloridos aktiválás esetén 45-60°C hőmérséklet-tartományban alkalmas bevonatképzésre. Valamint a megadott hőmérséklettartomány felső határát közelítve a kialakult fémréteg vastagsága csökken, és egyre vékonyabb rétegek hozhatók létre.

Az ily módon felületkezelt kerámia szemcséket erősítő fázisként használtam kompozit darabok gyártásakor. A különböző előkezelésekkel aktivált, majd kémiailag nikkelezett szemcsékből 10, 20, 30 %-ot tartalmazó Al 2014 ötvözetnek megfelelő mátrixú kompozit próbatesteket készítettem porkohászati úton. A legyártott darabok esetén a szemcsék felületén bevitt nikkel réteg és az alapmátrix szinterelésekor képződő fázisok detektálása és azonosítása volt a feladatom, valamint ezek mechanikai tulajdonságaiból következtetéseket levonni a kompozit mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásáról. A szinterelésekor képződött alumínium-nikkel fázisok elhelyezkedését a mátrixban pásztázó elektron-mikroszkópos felvételek alapján végeztem el.

Savas előkezelést alkalmazva, majd kémiailag nikkelezett SiC-os kompozit minták esetén a bevonat gyenge adhéziója miatt a szemcsék körül, jórészt a szemcséktől távol nagyobb kiterjedésű nikkel telepek formájában jelentek meg az alumínium-nikkel fázisok.

Felületi oxidált, majd nikkelezett SiC szemcséket tartalmazó kompozitoknál az aktiválás sikeressége és a kémiai nikkelezést követően megjelent egyenletes bevonatcsírák miatt ezek a fázisok már a kerámia szemcsék körül jelentek meg, és néhány mikrométeres udvarszerű képződményeket alkottak az erősítő szemcsék körül.

Palládium-kloridos aktiválását és kémiai nikkelezést kapott SiC szemcséket tartalmazó kompozit mintáknál egy sokkal vékonyabb, hártyaszerű teljes mértékben alakkövető fázisudvar jött létre a szilíciumkarbid és az alapmátrix határfelületén.

Összetételüket tekintve ezek a fázisok részben megegyeznek a különböző előkezelésekkel aktivált majd felületkezelt SiC-ot tartalmazó kompozit mintákban. Röntgen-diffrakcióval meghatározott összes nikkel mennyiségükben növekvő tendenciát követtek a minták. Savas kompozit esetén az összes nikkel-tartalom 0,7%, oxidos kompozit esetén 1,1% és palládiumos kompozit esetén 5,5% volt.

A savas előkezelést követően többféle Al-Ni fázist lehetett detektálni (Al_3Ni_2, $AlNi_3$, Al_3Ni, AlNi), de csak AlNi és $AlNi_3$ fázisokat lehetett érdemben is kiemelni. Az oxidos kompozit esetén Al_3Ni_2, AlNi, és $AlNi_3$ azonosítására került sor, melyek közül Al_3Ni_2 és $AlNi_3$ fázisok adtak összetételi eredményt is. A palládiumos kompozit vizsgálatakor már csak AlNi, $AlNi_3$ fázisok domináltak.

Mennyiségeiket tekintve a savas előkezelésnél jóval 1% alatt maradt minden Al-Ni fázis mennyisége, az oxidos kompozitnál már közel 1% az érdemben detektálható fázisok aránya. Egyedül a palládiumos kompozit esetén érte el az AlNi fázis a jónak nevezhető detektálási értéket (6,6%, >5%).

A savas kompozit nikkeltelepeinek mikro-keménységmérését elvégezve információkat kaptam a fázisok szilárdsági jellemzőiről. Az alapmátrix 82 HV0,2 keménységéhez képest a nikkelt tartalmazó vegyületek 152 HV0,2 keménységet mutattak. A szórás értékek is sokatmondóak, az alapmátrix esetén 17 HV0,2, a vegyületfázis esetén 51 HV0,2. A vegyületfázisok nagy szórásértékei a különböző nikkel tartalmú fázisokból eredhetnek, melyek esetén a nikkelben gazdagabb részek nagyobb, míg a szegényebb fázisok kisebb keménységgel rendelkeznek. Így mechanikai szempontból is igazolható a nikkel fázisok összetettsége és sokrétűsége.

Az így elvégzett kísérletekkel képet kaptam a szintereléskor képződő fázisokról, de további vizsgálatok szükségesek ahhoz, hogy minél pontosabban meg lehessen határozni a kompozit anyagok mechanikai tulajdonságaikra gyakorolt hatást. Elsődlegesen a kész kompozitokon való mérések azok melyek szükségesek a teljesebb kép megalkotásához, így pl. a keménységmérés, mely a fázisok szilárdságra gyakorolt hatását jellemezheti, valamint a nyomóvizsgálat, mellyel megerősíteni vagy éppen cáfolni lehet a szilárdságbeli hatást. Természetesen ezek mellett az igénybevételekkor vagy esetleg az anyag további alakításakor jelentkező szövetszerkezetbeli változások is lényegesek lehetnek. Így további terveim közt szerepel ezeknek a kompozit típusoknak (savas kompozit, oxidos kompozit és palládiumos kompozit) az intenzív képlékeny alakítása.

Új tudományos eredmények

1. Tézis. ***Kísérletekkel igazoltam, hogy szilíciumkarbid szemcsék – amelyek kovalens kötésű, tetraéderes gyémánt szerkezetük miatt kémiailag inert felülettel rendelkeznek – kémiai nikkelezését megelőző savas felületaktiválása során (nátrium-hipofoszfit ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 30 g/l, tejsav 98% ($CH_3CH(OH)COOH$) 20ml/l) szigetszerű, mintegy 3-4 nm vastagságú nátrium-hipofoszfit réteg képződik a SiC felületén, amely gyenge adhézióval kötődik a szubsztrát felületéhez és részleges rétegképződést eredményez a kémiai nikkelezés során (85°C-os savas nikkelfürdő[34] esetén).***

1.1. Az XPS (X-ray Photo electron Spectroscopy = röntgen-fotoelektron-spektroszkópia) vizsgálat nagy érzékenységének köszönhetően kimutattam az előkezelő réteghez tartozó nátriumot és foszfort, s a kötési energiák alapján bebizonyítottam, hogy vegyületet képeznek, valamint, azt is, hogy elhelyezkedésük szigetszerű, melyek vastagsága az argon ionmaratás eredményei alapján kb. 3-4 nm.

1.2. A réteg gyenge felületi kötődését XPS-vizsgálattal igazoltam. Ugyanis, ha az előkezelést követően a mintákat 105°C-on 15 percig szárítjuk, akkor a nátrium-hipofoszfit kimutatható, míg a desztillált vizes egyszeri öblítést követően az XPS-spektrumban foszfor csúcs nem jelenik meg.

2. Tézis. ***A szakirodalomban szereplő megállapításokkal szemben (nevezetesen, hogy: a homogén SiO_2 fázis[35] vagy oxo-karbid[36] képződik a szilíciumkarbid oxidációja során) igazoltam, hogy a nem sztöchiometrikus SiC passzív oxidációja összetett folyamat, amelynek során először a karbon-többlet távozik el,*** **majd α-krisztoballit képződik, ami α-tridimitté és hexagonális rácsszerkezetű szintetikus kvarccá alakul át.** ***A kialakult oxidréteg teljes vastagsága 5-10 nm.***

[34] Savas nikkelfürdő összetétele: Nikkel-szulfát, NiSO4·H2O 28g/l; Nátrium-hipofoszfit NaH2PO2·H2O 30g/l; Nátrium-acetát-trihidrát; CH3COONa·3H2O 35g/l; Tejsav, 80% 20ml/l.

[35] Urena, Martınez, E., Rodrigo, P., & Gil, L. (2004). Oxidation treatments for SiC particles used as reinforcement in aluminium matrix composites . *Composites Science & Technology 64* , 1843-1854.

[36] Guerfi, K., Lagerge, S., Meziani, M., Nedellec, Y., & Chauveteau, G. (2005). Influence of the oxidation on the surface properties of silicon carbide. *Thermochimica Acta 434* , 140–149.

2.1. A nem sztöchiometrikus összetételű SiC szemcsék passzív oxidációjakor a réteg kiépülése csíraképződéses-növekedéses mechanizmussal megy végbe, amely fajlagos felületméréssel nyomon követhető, s két részfolyamat eredményeként alakul ki. Először a karbon-többlet távozik el CO és CO_2 formában, s az eltávozott karbon csoportok „krátereket" (mikro mélyedéseket) hagynak maguk után, melyek a kiinduló fajlagos felületértéket megnövelik. Az így szabadon maradt Si atomok az oxigénnel reakcióba lépve megkezdik a kráterek feltöltését szilícium-oxiddal, ami már a fajlagos felületcsökkenést vonja maga után.

2.2. Termo-gravimetriás és röntgen-diffrakciós vizsgálattal igazoltam, hogy a szilíciumkarbid szemcsék passzív oxidációjának eredményeként a szemcsék felületén krisztoballitot (Cristoballite) tartalmazó oxid réteg jön létre, mely 1100°C-on, a monoklin rácsszerkezettel rendelkező α-tridimitté, illetve hexagonális rácsszerkezettel rendelkező szintetikus kvarccá alakul át.

3. **Tézis.** ***Kísérletekkel igazoltam, hogy savas és palládium-kloridos előkezelés nélkül kizárólag felületi oxidációval történő aktiválását (1100°C 3h) követően a szemcsék felületén kémiai nikkelezés után (85°C-os savas nikkelfürdő) egyenletes, homogén eloszlású nikkel csírák jelennek meg.***

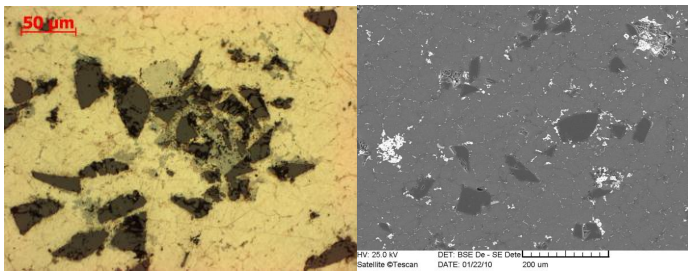
4. **Tézis.** ***Kísérletileg igazoltam, hogy az inert felületű szilíciumkarbid szemcsék palládium-kloridos aktiválásának eredményeként elemi palládium csírák jönnek létre a kerámia szemcsék felületén, melyek, mint aktív centrumok elősegítik a kémiai nikkel fürdőből a fémréteg leválását, s így összefüggő tömör nikkel réteget hoznak létre a kerámia szubsztráton.***

4.1. Az XPS mérési eredmények feldolgozásával kimutattam, hogy az aktiválást követően elemi palládium található a szemcsék felületén.

4.2. A palládium-klorid segítségével felületaktivált kerámia szemcsék kémiai nikkelezésekor a fürdő optimális hőmérséklete a képződő rétegvastagság függvényében 45-60°C, ekkor összefüggő, tömör, alakkövető és egyenletes vastagságú nikkel bevonat jön létre (45°C-on 200-300 nm, 60°C-on 40-60nm vastagsággal).

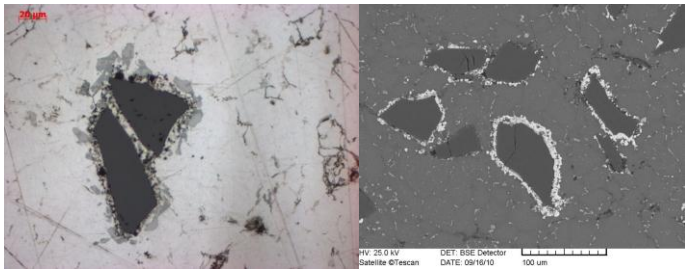
5.Tézis. ***Fény- és elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltam, hogy a kémiailag nikkelezett SiC részecskékkel erősített Al-Cu-Si-Mg (Al 2014) kompozitokban szinterelés hatására Al-Ni intermetallikus vegyületfázisok jönnek létre, amelyek elhelyezkedése az előkezelés (savas, oxidos, palládiumos) aktiválási szintjének függvénye.***

5.1. Savas előkezelést követően (részleges aktiválás és így részleges felület bevonás valósul meg) különböző nikkel tartalmú intermetallikus vegyületfázis telepek jönnek létre az alapmátrixban, nagyobbrészt távol a kerámia szemcséktől.



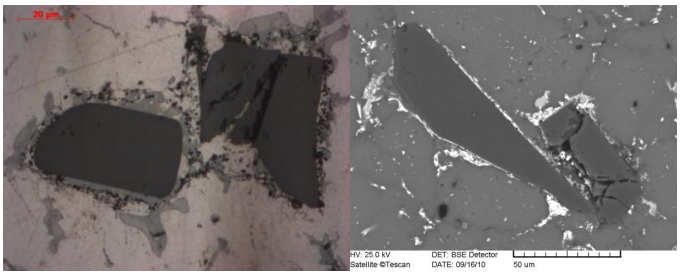
Nikkel tartalmú intermetallikus fázis telepek savas kompozitban

5.2. Felületi oxidáció esetén a szemcsék körül jelennek meg az intermetallikus vegyületfázisok, melyek viszonylag egyenletes vastagságú udvarokat alkotnak a kerámia részecskék környezetében.



Nikkel tartalmú intermetallikus fázis udvarok oxidos kompozitban

5.3. Palládiumos aktiválásnál szintén a szemcsék felületén jelennek meg az intermetallikus vegyületfázisok, mennyiségükben és elhelyezkedésükben viszont eltérnek az oxidos kompozittól. Ekkor teljesen homogén, hártyaszerű képződményekként fogják körül az erősítő szemcséket.



Hártyaszerűen elhelyezkedő nikkel tartalmú intermetallikus fázisok a palládiumosan aktiválásnál

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Azon szerencsés emberek közé tartozom, akik úgy folytathatnak kutatómunkát, hogy családi bíztatás és megfelelő szaktudással rendelkező csapat áll mögöttük. Ezúton szeretném köszönetet mondani azoknak a személyeknek, akik a legkisebb mértékben is segítették, támogatták a munkámat és hozzásegítettek ahhoz, hogy ez az értekezés elkészülhetett.
Külön köszönöm a segítségét:

*Témavezetőm*nek, *Dr. Gácsi Zoltánnak*, hogy a legextrémebb ötleteimet elfogadva hagyta, hogy kibontakozzam, és a leg-lehetetlenebb helyzetekben is mellettem állt, támogatott, és ami talán a legfontosabb, hogy mindvégig hitt bennem, még akkor is, amikor már magam is kételkedtem a munkám értelmében. Valamint köszönöm *Dr. Török Tamásnak, Veres Lajosnak, Takáts Donátnak*, hogy megtanították nekem a felületkezelés csínját-bínját. *Dr. Krállics György*nek, az intenzív képlékeny alakításban nyújtott segítségét. *Ferenczi Tibor*nak, a gáz-adszorpciós vizsgálatokban nyújtott segítségét, és azt, hogy mindig készségesen segített mindenben. *Dr. Tóth József*nek a röntgen-foto-elektronspektroszkópiás vizsgálatokat és a lelkiismeretes munkáját a publikációkban. *Dr. Mádai Viktor*nak a röntgen-diffrakciós vizsgálatokat és azt a kitörő lelkesedést, amit az egyes elemzéseknél tanúsított. *Dr. Tranta Ferenc*nek a hőkezeléseknél nyújtott segítségét, *Dr. Hegman Norbertnek* és *Kovács Árpád*nak a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokban tett erőfeszítéseiket. *Dr. Kaptay György*nek a jó ötleteket és a kutatószemináriumok során adott pozitív bírálatokat, melyek hitet adtak a munkámhoz. *Márkus Zoltánné*nak (Anikó), aki megtanított a jó csiszolatkészítés legapróbb trükkjeire. *Veres Judit*nak, *Roneczné Ambrus-Tóth Judit*nak, *Rajhárd Bettiná*nak, és *Bucz Erzsébet*nek, akik az összes PhD-val és konferenciákkal kapcsolatos adminisztrációkat intézték, és végül, köszönöm *Bán Róbert*nek és *Márkus Zoltán*nak a kísérletekhez gyártott próbadarabok megmunkálását.

Mindezek mellett köszönetet szeretnék mondani *dr. Farkas Péternek*, aki a főiskolai éveim alatt mellettem állt, és megerősített abban, hogy egyetemi képzésben folytassam tanulmányaimat és doktori fokozat megszerzésével tegyem teljessé tanulmányaimat. Végül, de nem utolsó sorban a legnagyobb köszönettel és hálával *édesanyám*nak tartozom, aki felnevelt, és mindenben támogatott ezen a hosszú, és néhol rögös úton.

FOGALMAK

Adszorpció. Az a folyamat, mely során a gáz halmazállapotú részecskék szilárd felületen megkötődnek.

Anion. Negatív töltésű ionok neve, fémsóban a savmaradék, pl. réz-szulfátban ($CuSO_4$) a savmaradék a szulfátion (SO_4^{2-}), vagyis az anion.

Aspect ratio (AR). Nyújtottság. Az objektum alakjának jellemzésére szolgáló paraméter. A hosszúság (L) és a szélesség (W) viszonya. AR=L/W.

Autokatalitikus folyamat. Fémleválasztás tekintetében olyan folyamatot neveznek autokatalitikusnak, mely során az első monoréteg kiépüléséig a szubsztrát a katalizátor, majd az első rétegsor képződése után maga a bevonat lesz a folyamat mozgatórugója.

BET-módszer. Brunauer, Emmett és Teller megtartva a Langmuir-elméletnek azt az alapvető feltevését, hogy az adszorpciós hő az adszorbenssel közvetlenül érintkező első molekularétegre nézve gyakorlatilag független a borítottságtól, olyan izoterma egyenletet vezetett le, amely figyelembe veszi, hogy gőzök adszopciójakor az első molekularéteg és esetleg még további rétegek is adszorbeálódhatnak. A modell alkalmazhatóságának kritériumai:

3. $p \approx 0{,}05 \ldots 0{,}35 p_0$;
4. „c" minőségi, jósági paraméter mindig nagyobb, mint 1, és megfelelő kiértékelés esetén 20….300 közé kell esnie.

Linearizált izoterma-egyenlet: $$\frac{1}{\chi} \cdot \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\chi_u \cdot c} + \left(\frac{c-1}{\chi_u \cdot c} \right) \cdot x$$

A BET egyenlet kis relatív nyomáson a Langmuir-egyenletre redukálódik (1-x ≈1 elhanyagolással). A linearizált ábrázolás az egyenlet érvényességének ellenőrzése mellett a paraméterek, elsősorban χ_u meghatározására alkalmas. A BET egyenlet alkalmazhatóságának tartománya általában: $0{,}05<x<0{,}35$. Kisebb redukált nyomásokon általában a felület inhomogenitása (aktív helyek) torzítja az izotermát. Nagyobb nyomásokon, pórusos adszorbenseknél változhat meg az izoterma jellege.

BJH-módszer. Barrett, Joyner és Halenda által kifejlesztett módszer, mellyel pórus méret eloszlást lehet számolni tapasztalati izotermákból a pórus feltöltés Kelvin- modelljét használva. Ez csak a mezo-pórusok és a kisméretű makro-pórusok mérettartományában alkalmazható.

Deszorpció. a gáz halmazállapotú részecskék szilárd tömbi anyagok felületéről való eltávozását jelenti.

Diszproporcionálás. diszproporció = aránytalanság

Disszociáció. A vízben oldott fémsó-molekulák egy része ionokra bomlik.

Disszociációs fok. Disszociált só százalékban kifejezett mennyisége. Hígítással és a hőmérséklet növelésével a disszociációs fok nő.

DRA kompozitok. (Discountinously Reinforced Aluminum Composites). Nem folytonos, vagyis rövid szálas, wishker vagy részecske erősítésű kompozit anyagok összefoglaló elnevezése.

Előkezelő réteg. Az inert felületű kerámia részecskék felületkezeléséhez nélkülözhetetlen bevonat, mely a szemcsék felületét alkalmassá, katalitikusan aktívvá teszi és biztosítja a fémcsírák megtapadását és így a későbbi fémbevonat kialakulását kémiai nikkelezés után.

Erős savak. Olyan savak, melyek nagymértékben disszociálnak, pl. teljesen disszociálnak az ásványi savak (HNO_3, HCl, H_2SO_4) alkáli-fémhidroxidok, (NaOH, KOH) és ezek sói (NaCl, KNO_3).

Fizikai gőzfázisú leválasztás. (physical vapour deposition, PVD) Szilárd tömbi anyagból fizikai módszerek alkalmazásával (pl. termikus bontás) atomokat, molekulákat léptetnek ki, melyek a hideg tömbi anyagokra lecsapódnak (kondenzáció) és bevonatot képeznek a felületen.

Fluidizálás (Fluid ágyas technika). Finomszemcsék anyagok egyenletes eloszlatása gázban. Számos területen alkalmazzák, mint pl. szárítás, vagy katalizált vegyi reakciók.

Forrásanyag. A gőz fázisú leválasztások során (PVD) azt a tömbi anyagot, melyből a képződő réteg részecskéi, atomjai vagy molekulái kiválnak, forrásanyagnak hívják.

Galván fürdő. Fémsók vizes oldatainak neve.

Galvanizálás folyamata. Egyenáram hatására a pozitív töltésű kationok a katód, a negatív töltésű anionok az anód felé vándorolnak. Az elektródokhoz érve a katódon a fém leválik vagy hidrogén fejlődik, az anódon a fém oldódik vagy oxigén fejlődik.

Green termék. A porkohászati gyártástechnológia félkész termékének a neve. A porkeverék előállítása és sajtolása után előállt kb. 60-80% elméleti sűrűséggel rendelkező sajtolmány.

Gyenge savak. Olyan savak, melyek kismértékben disszociálnak, pl. szerves savak, vagyis az ecetsav, tejsav, oxálsav.

Infiltráció. Fémolvadék beszivárgása, behatolása az előformába**.** Kompozitok gyártása során az előformába a fémolvadék spontán vagy nyomás hatására bejut a prekurzor pórusaiba, s szinte maradéktalanul kitölti azt.

In situ gyártás. Ez alatt a kompozit gyártástechnológiai folyamat alatt azt az eljárást értjük, amikor az erősítő/második fázis részecskéit magában az alapmátrixban hozzák létre, pl. alumínium mátrixban oxigén befúvatással alumínium-oxid részecskéket állítanak elő, így Al/Al_2O_3 kompozit gyártható.

Interface. Határfelület. Jelen esetben határfelület alatt az alumínium – kerámia szemcse között helyet foglaló felületet értjük.

Katalitikusan aktív felület. Azt a felületi állapotot jelenti, amikor az oldatban lévő fémionok redukciójuk után különleges előkezelések alkalmazása nélkül elemi fémként képesek leválni a szubsztrát felületére.

Kation. Pozitív töltésű ionok neve, fémsóban a fém a kation, pl. Ni^{2+}, Cu^{2+}.

Kémiai gőzfázisú leválasztás. (chemical vapour deposition, CVD) Gázfázisú kiindulási anyagból kémiai reakciókkal egy hordozó anyag felületére rétegépítő részecskéket választanak le, melyek idővel összefüggő bevonatot képeznek a szubsztrát felületén.

Koaguláció. Kolloid oldat részecskéinek csoportosulása, csoportokba rendeződése.

Osprey-eljárás. A gyártástechnológia során a fémolvadékba keverik a kerámia szemcséket, ezt az olvadék sugarat semleges gázzal porlasztják, majd az így képződött fém cseppecskék egy zárt kamrában egy gyűjtőfelületre csapódnak le, és a nagy hűtési sebességnek köszönhetően gyorsan megdermednek. Ezzel a technikával rétegenként építik fel a tömbi kompozit anyagokat.

Peremszög. Szilárd és folyadék halmazállapotú alkotók esetén a szilárd szubsztrát nedvesíthetőségének jellemzésére szolgáló paraméter. Meghatározásának módja, a szilárd felületre folyadék vagy olvadék cseppet juttatva, annak alakját illetve a csepp és a felület által bezárt szöget meghatározva kapjuk meg, hogy milyen a két anyag közti nedvesedés. Abban az esetben, ha a folyadék fázis tökéletesen nedvesíti a szubsztrátot, akkor értéke 0°. Ha csak nedvesíti, akkor 0°-90°közötti érték, illetve ha nem nedvesíti, akkor pedig 90°-180° közötti tartományt képvisel. Végül, ha egyáltalán nem nedvesíti, akkor 180° az értéke.

Pirometria. Fizikának a magas hőmérsékletek mérésével foglalkozó tudományága.

Plazma. Nagy energiájú gáz, amely elektronokat, ionokat és semleges részecskéket tartalmaz

Potenciálkülönbség. Ha egy fémvezető egyik pontján a külső áramforrás hatására nagyobb töltés (potenciál) alakul ki, mint egy másik pontján, akkor a két pont között potenciálkülönbség, vagyis feszültség van. Ilyenkor a nagyobb potenciálú helyről a kisebb potenciálú hely irányában villamos áram indul meg.

Prekurzor. Infiltrációs technika esetén az erősítő/második fázisból préseléssel kialakított szilárd, nagy porozitással rendelkező előforma, melyre a megfelelő hőmérsékletű fémolvadékot öntik.

Primex-eljárás. A kis nyomású olvadék infiltrációs technika, melyet nem csak a szálerősítéses, hanem a szemcsés kompozitok előállításakor is alkalmaznak. Az előformába helyezett erősítőszemcsék közé az olvadék egy nedvesítőszernek köszönhetően könnyedén beszivárog. Ezáltal viszonylag nagy akár 40-50% erősítő fázist is tartalmazó fémkompozit is előállítható. Az így előállított darabokat öntödék dolgozzák fel: A további feldolgozás újraolvasztás, esetleg 10-30%-ra történő hígítás és öntés.

Szegregáció. Elválasztás, elkülönítés.

Szubsztitúció. Más néven helyettesítés. Kémiai gőzfázisú reakciók esetében azt jelenti, hogy a kiinduló

Szubsztrát. A felületkezelés során azt a felületet, tömbi anyagot, vagy szilárd szemcsét, melyre a fémréteg leválik, szubsztrátnak nevezik.

Sztöchiometria. Kémiai folyamatok során tapasztalható súly- és térfogatváltozásokat és törvényszerűségeket megállapító kémiai tudományág.

Target. Olyan céltárgy, melyet a részecskegyorsítóban felgyorsított részecskékkel bombáznak.

Törési szívósság (fajlagos törési szívósság K_{IC}). Anyagjellemző, anyagvizsgálati módszerekkel meghatározható, értéke a ridegtörés megindulásakor a kritikus feszültségintenzitási tényezővel azonos. Az anyag szívósságát jellemzi.

Weibull-féle törési valószínűség. A fárasztó vizsgálatok mérési eredményeit matematikai statisztikai módszerekkel kiértékelve adott törési illetve túlélési valószínűséggel adják meg az adott terheléshez tartozó ismétlési számot. A matematikai statisztikai kiértékeléshez sok, feszültségszintenként legalább 10 próbatest szükséges. A Weibull-eloszlás háromparaméteres. Akkor használják, ha a 0 törési valószínűséghez tartozó N_0 értéket akarják kijelölni. A valószínűségi változó N. A paramétereket grafikusan kell meghatározni.
Weibull-függvény: $F(x) = 1 – \exp[-a(x – x0)b]$ ahol a, x_0, b paraméterek.

Zárványok. A kristályokba keletkezésük idején beépült idegen anyagtest. Lehet gáz-, vagy szilárd halmazállapotú.

IRODALOMJEGYZÉK

[1] *A Magyar Optikai Művek megbízásából készített 384.322/84 témaszámú mikroprocesszoros derivatograph Praktikum.*

[2] *Ásvány és kőzettani Tanszék, Miskolci Egyetem.* (2008). Letöltés dátuma: 2008. december 15, forrás: http://www.asko.uni-miskolc.hu/~askmf/hpage/segedlet/muszeres/muszeres4.html

[3] B. Navinšek, P. P. (116–119 (1999)). PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes. *Surface and Coatings Technology* , old.: 476–487.

[4] B.Mani, B., & Paydar, M. (2010). Application of forward extrusion-equal channel angular pressing (FE-ECAP) in fabrication of alumínium metal matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds 492* , 116-121.

[5] Bártfai, B., & Bártfai, M. (1971). *Galvanizálók Zsebkönyve.* Budapest: Műszaki Könyvkiadó.

[6] Berecz, E. (1980). *Fizikai Kémia.* Budapest: Tankönyvkiadó.

[7] Böhm, H., Eckschlager, A., & Han, W. (2002). Multi-inclusion unit cell models for metal matrix composites with randomly oriented discontinuous reinforcements. *Computational Materials Science 25* , 42–53.

[8] Campo, M., Urena, A., & Rams, J. (2005). Effect of silica coatings on interfacial mechanical properties in aluminium—SiC composites characterized by nanoindentation. *Scripta Materialia 52* , 977-982.

[9] CEKA PRECI-LINE. (2010). *CEKA Attechments Preci-Line.* Letöltés dátuma: 2010. július 22, forrás: http://www.ceka.hu/fogt_ceka/extrakor06.htm

[10] Cheonga, W., Luana, B. L., & Shoesmith, D. W. (2004). The effects of stabilizers on the bath stability of electroless Ni deposition and the deposit. *Applied Surface Science 229* , 282-300.

[11] Costello, J. A., & Tressler, R. E. (1986). Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics I; In Dry Oxygen. *J. Am. Ceram. Soc., 69 (9)* , 674-81 .

[12] Daniel, B., Murthy, V., & Murty, G. (1997). Metal-ceramic composites via in-situ methods. *Journal of Materials Processing Technology 68* , 132-155.

[13] Davis, J. R. (1993). *ASM Speciality Handbook: Electroless Nickel Plating.* Davis&Associates, ASM International.

[14] Davis, J., & Associates, D. &. (1996). *ASM SpecialityHandbook; Aluminum and Aluminum Alloys*. USA: ASM International Handbook Committee.

[15] Donaldson, S. L., & Miracle, D. B. (2001). *ASM Handbook - Volume 21- Composites*. The Materials International Society.

[16] Ecka Alumix Granules. (2007). *UEM-ECKA*. Letöltés dátuma: 2009. június 29, forrás: ECKA Alumix: http://www.ecka-granules.com/en/ecka-granules; http://uem-ecka.ru/en/production/ekka_granule/alyuminiev_poroshki/ekka_alyumiks

[17] Eckschlager, A., Han, W., & Böhm, H. (2002). A unit cell model for brittle fracture of particles embedded in a ductile matrix. *Computational Materials Science 25* , 85–91.

[18] eFunda Inc. (2009). *eFunda Aluminium and Alloys*. Letöltés dátuma: 2009. 08 26, forrás: http://www.efunda.com/materials/alloys/aluminum/show_aluminum.cfm?ID=AA_2014&prop=all&Page_Title=AA%202014

[19] Euh, K., & Kang, S. B. (2005). Effect of rolling on the thermo-physical properties of SiCp/Al composites fabricated by plasma spraying . *Materials Science and Engineering A 395* , 47–52.

[20] Fang, D. R., Zhang, Z., Wu, S., Huang, C., Zhang, H., Zhao, N., és mtsai. (2006). Effect of equal channel angular pressing on tensile properties and fracture modes of casting Al-Cu alloys. *Material Science and Engineering A 426* , 305-313.

[21] Felhős, D., Dr. Váradi, K., & Dr. Klaus, F. (2005). *Fiatalok Fóruma*. Letöltés dátuma: 2010. február 13, forrás: (http://www.muanyagipariszemle.hu/2005/04/funkcionalisan-gradiens-anyagszerkezetu-kompozit-gorgo-vegeselemes-vizsgalata-16.pdf

[22] Fodor, Á. (2008). AlMgSi1 ötvözet intenzív képlékenyalakítása. *PhD értekezés* . Budapest, Magyarország: Műegyetem.

[23] Földvári, M. (2008.). *Termoanalízis a földtani gyakorlatban/I. alapfogalmak*. Földvári Mária.

[24] Fritsch GmbH - Milling and Sizing. (2010). *Fritsch*. Letöltés dátuma: 2010. június 16, forrás: http://www.fritsch.de/sample-preparation/products/milling

[25] Gácsi, Z. (2008-2009). *Fémötvözetek hőkezelése*. Dr. Gácsi Zoltán, Miskolc, Egyetemváros, Magyarország.

[26] Gácsi, Z., Gergely, G., Makszimus, A., Pázmán, J., & Póliska, C. (2009). Korszerű anyagok és különleges technológiák. *XI. Bányászati, Kohászati és Földtani Konferencia* (old.: 15-23.). Máramarossziget: EMT.

[27] Garcia-Infanta, J., Zhilyaev, A., Cepeda-Jimenez, C., Ruano, O., & Carreno, F. (2008). Effect of the deformation path on the ductility of a hypoeutectic Al–Si casting alloy

subjected to equal-channel angular pressing by routes A, BA, BC and C. *Scripta Materialia 58* , 138-141.

[28] Gergely, G., Makszimus, A., Pázmán, J., & Gácsi, Z. (2009). Különleges anyagok és korszerű technológiák. *Bányászati és Kohászati Lapok, 142. évfolyam, 4. szám* , 31-36.

[29] Graduate School of Engineering, T. U. (2004-2010). Letöltés dátuma: 2010. 10 6, forrás: Tohoku University: http://www.google.hu/imgres?imgurl=http://www.material.tohoku.ac.jp/~kaimenb/Figs/CVD3.gif&imgrefurl=http://www.material.tohoku.ac.jp/~kaimenb/e_research_F.html&usg=__jucgFXCMnxeprq2Ff85xLX3vpfM=&h=231&w=350&sz=12&hl=hu&start=18&zoom=1&tbnid=pLk-gMNkTHYUK

[30] Gubicza, J. (dátum nélk.). *Tömbi ultra finomszemcsés fémek és ötvözetek előállítása porkohászati módszerekkel.* ELTE Fizikai Intézet, Magyarország.

[31] Guerfia, K., Lagerge, S., Meziani, M., Nedellec, Y., & Chauveteau, G. (2005). Influence of the oxidation on the surface properties of silicon carbide. *Thermochimica Acta 434* , 140–149.

[32] Gulbransen, E. A., Andrew, K., & Brassart, F. (1966). The oxidation of silicon carbide at 1150 8C to 1400 8C and at 9 X 10-3 to 5 X 10-3 torr oxygen pressure. *J. Electrochem. Soc. 113–1 (1–6)* , 1311–1314.

[33] Hameed, M. A., Aal, M. I., Mahallawy, N. E., & Shehata, F. A. (2009). Effect of Cu content and number of passes on evolution of microstructure and mechanical properties of ECAPed Al/Cu alloys. *Materials Science and Engineering A 517* , 46-50.

[34] Hanyecz, I., Dr. Tóth, Z., Budai, J., & Szilágyi, E. (2007). *Impulzuslézeres vékonyréteg építéssel előállított SiCx rétegek vizsgálata ellipszometriával és ionsugaras analitikával.* Szeged: OTDK 28.

[35] Hashim, Looney, L., & Hashmi, M. (2001). The wettability of SiC particles by molten aluminum alloy. *Journal of Materials Processing Technology 119* , 324-328.

[36] HC Electron. (2004). *hcelectron*. Letöltés dátuma: 2010. július 20, forrás: HC Electron: www.hcelectron.com

[37] Hou, X., & Chou, K. (2008). Model of oxidation of SiC microparticles at high temperature. *Corrosion Science 50* , 2367–2371.

[38] Hou, X.-m., Chou, K.-C., & Li, F.-s. (2009). A new treatment for kinetics of oxidation of silicon carbide. *Ceramics International 35* , 603–607.

[39] Huber, T., Degischer, H., Lefranc, G., & Schmitt, T. (2006). Thermal expansion studies on aluminium-matrix composites with different reinforcement architecture of SiC particles. *Composites Science and Technology 66* , 2206–2217.

[40] Hwang, S., Nishimura, C., & McCormick, P. (2001.). Mechanical milling of magnesium powder. *Materials Science and Engineering: A, Vol. 318, Issue: 1-2* , 22 – 33.

[41] Kainer, K. U. (2006). *Metal Matrix Composites; Custom-made Materials for Automotive and Aeropace Engineering.* Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

[42] Kaptay, G. (2005). Modelling Interfacial Energies in Metallic Systems. *Materials Science Forum Vols. 473-474* , 1-10.

[43] Kaptay, G. (2008. szeptember 20). *Határfelületi jelenségek.* Kaptay György, Miskolc, Borsod-Abaúj-Zemplén, Magyarország.

[44] Kaptay, G. (1997). Kerámiával erősített fémmátrixú kompozitok gyártásának határfelületi vonatkozásai - I. A határfelületi kritériumok levezetése. *BKL - Kohászat 130. évf. 5-6. szám* , 201-208.

[45] Kaptay, G. (1997.). Kerámiával erősített fémmátrixú kompozitok gyártásának határfelületi vonatkozásai - II. Határfelületi kritériumok meghatározása preformába öntött MMC-k gyártásának biztosítására. *BKL - Kohászat 130. évf. 8-9. szám* , 311-314.

[46] Köves, E. (1984). *Alumínium kézikönyv.* Budapest: Műszaki Kiadó.

[47] Krállics, G. (2008). *Intenzív képlékeny alakítás.* Krállics György, Miskolc, Magyarország.

[48] Kramer, E., Cahn, R., & Haasen, P. (1993). *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment; Volume 13: Structure and Properties of Composites.*

[49] Lebedev, A., Tregubova, A., Chelnokov, E., Scheglov, M., & Glagovskii, A. (1997). Growth and investigation of the big area Lely-grown substrates. *Materials Science and Engineering B46* , 291-295.

[50] Li, F., Kang, Y., Zhang, D., & Sichen, D. (2008). Nickel coating on some organic and carbon fibres by chemical plating. *Int.J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.) 99* , 1 84-91.

[51] Li, L., & An, M. (2008). Electroless nickel–phosphorus plating on SiCp/Al composite from acid bath with nickel activation. *Journal of Alloys and Compounds* , 85–91.

[52] Li, L., An, M., & Wu, G. (2006). A new electroless nickel deposition technique to metallise SiCp/Al composites. *Surface & Coatings Technology* , 5102 – 5112.

[53] M. Sokovi´c, J. M. (2005). Cutting properties of the Al2O3 + SiC(w) based tool ceramic reinforced with the PVD and CVD wear resistant coatings. *Journal of Materials Processing Technology* , old.: 924–929.

[54] Mallory, G. O., & Hajdu, J. B. (1990). *Electroless Plating Fundamentals & Applications.* Orlando: AESF.

[55] Manish Mehta. (1997). *AlMMC Consortium and Technologies Research Corporation, AMMC.* Letöltés dátuma: 2010. július 22, forrás: http://www.almmc.com

[56] MediaWiki. (2008. november 3). *hamWiki*. Letöltés dátuma: 2010. augusztus 3, forrás: http://wiki.ham.hu/index.php/MOSFET

[57] Merriam-Webster, I. (2009). http://www.merriam-webster.com/dictionary/inert.

[58] Micromeritics, C. I. (2008.). *micromeritics*. Letöltés dátuma: 2008. november 12., forrás: http://www.micromeritics.com/products/tristar_overview.aspx

[59] Mikó, J. (1998). *Tűzállóanyagok I.* Miskolc: Miskolci Egyetem Kohómérnöki Kar, Hőenergiagazdálkodási intézet, Tűzeléstani Tanszék.

[60] MIKRONS. (2010). *MIKRONS Grinding& Dispersion Made Easy*. Letöltés dátuma: 2010. június 15, forrás: http://www.google.hu/imgres?imgurl=http://www.attritor.in/images/attritor_home1.jpg&imgrefurl=http://www.attritor.in/&h=300&w=295&sz=21&tbnid=--l-yO8iAIlriM:&tbnh=116&tbnw=114&prev=/images%3Fq%3DAttritor&hl=hu&usg=__h5OIbTTgd8Ib8sDZViLt05h-7gY=&sa=X&ei=bA

[61] MIT. (2006-2009). *MIT International Review*. Letöltés dátuma: 2010. július 22, forrás: http://web.mit.edu/mitir/-img/2007/spring/articles/taboo-trident-lg.jpg

[62] *MOM*. (2008). Letöltés dátuma: 2008. december 3, forrás: http://www.mom.hu/#újder

[63] Moulder, J. F., Strickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.

[64] Murayama, M., Horita, Z., & Hono, K. (2001). Microstructure of two-phase Al-1.7at% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing. *Acta mater. 49* , 21-29.

[65] Nagy, E. (2008). *Kvalitatív fázisanalízis – Gyakorlati útmutató; PHARE HU 9705-0201-0006*. Miskolc: Miskolci Egyetem Anyag- és Kohómérnöki Kar.

[66] Naidich. (1998). The wettability of silicon carbide by Au-Si alloys. *Materials Science and Engineering A245* , 293-299.

[67] Nam, T. H., Requena, G., & Degischer, P. (2008). Thermal expansion behaviour of aluminum matrix composites with densely packed SiC particles . *Composites: Part A 39* , 856–865.

[68] Nanotest Hungary Kft. (2010). Letöltés dátuma: 2010. június 20, forrás: http://www.nanotest.hu/index.php?option=com_content&view=article&id=333:nano-kristalyos-keramia-oxidok-eloallitasa-nagyteljesitmenyu-golyos-malommal-&catid=73:anyagtudomany&Itemid=184)

[69] *NMS Archive, SiC Thermal properties.* (dátum nélk.). Letöltés dátuma: 2010. november 15, forrás: http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/thermal.html

[70] Óbudai Egyetem, M. é. (dátum nélk.). Letöltés dátuma: 2010. 10 5, forrás: http://mti.kvk.bmf.hu/sites/mti.kvk.bmf.hu/files/vekonyreteg-technologiak-(MFA).pdf

[71] Óbudai Egyetem; Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai Mérnöki kar. (2010. június 14). Letöltés dátuma: 2010. január 15, forrás: http://www.banki.hu/~aat/oktatas/bizttech/muszkeramia.doc

[72] Orgován, L. (1989). *Felületvédelmi Kézikönyv.* Budapest: Műszaki Kiadó.

[73] Ozcatalbas, Y. (2003). Investigation of the machinability behaviour of Al4O3 reinforced Al-based composite produced by mechanical alloying technique. *Composites Science and Technology 63* , 53-61.

[74] Pázmán, J. (2010). *Porkohászati és öntészeti AlCuSiMg-ötvözet könyöksajtolása.* Miskolc: Miskolci Egyetem, Diplomamunka.

[75] Pázmán, J., Ferenczi, T., Dr. Török, T., & Dr. Gácsi, Z. (2008). Electroless nickel-phosphorous plating on SiC particles. *Miskolci Egyetem.* Miskolc: microCad 2008 Konferencia.

[76] Pázmán, J., Ferenczi, T., Gácsi, Z., & Török, T. (2008. október 8-12.). *Improving the Interfacial Metal-Ceramics Bond of Metal Matrix Composites with Electroless Nickel Plating.* Gácsi Zoltán, Ankara, 5th International Powder Metallurgy Conference , Törökország.

[77] Pázmán, J., Ferenczi, T., Kovács, Á., & Gácsi, Z. (2008). Szilícium-karbid-szemcsék kémiai nikkelezése. *Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat,* , vol. 141., no. 2., pp. 37-42.

[78] Pázmán, J., Ferenczi, T., Török, T., & Gácsi, Z. (2008). Metal Matrix Composite with Electroless Nickel Plated SiC. *Euro PM2008 International Powder Metallurgy Congress & Exhibition, Conference Proceedings* , 179-184.

[79] Pázmán, J., Mádai, V., Tóth, J., & Gácsi, Z. (2010). Effect of the interfacial phases on the mechanical properties of Al/SiC(Ni)p composites. *Wolrd PM 2010* (old.: Proceedings Volume 4, 87-94;). Firenze, Olaszország: EPMA.

[80] Pázmán, J., Mádai, V., Tóth, J., & Gácsi, Z. (2009). Electroless Nickel Plating with Different Pre-treatments on Silicon Carbide Particles. *Euro PM2009 International Powder Metallurgy Congress & Exhibition* (old.: EuroPM2009 Proceedings Vol1, p377-382.). Koppenhága, Dánia: EPMA.

[81] Pázmán, J., Tóth, J., & Dr. Gácsi, Z. (2009). Electroless nickel plating of SiC particles with PdCl2 activation. *microCad 2009, International Scientific Conference.* Miskolc: Miskolci Egyetem.

[82] Pennwell Corporation. (2009). *ElectroIQ, Portal for Electronics Manufactoring.* Letöltés dátuma: 2010. július 21, forrás: http://ap.pennnet.com/articles/ap_products.cfm

[83] Perez, R., Huang, B., Crawford, P., Sharif, A., & Lavernia, E. (1996). Synthesis of nanocrystalline Fe-B-Si powders. *Nanostructured Materials, Vol. 7, Issue: 1-2* , 47-56.

[84] Pozsgai, I. (1995). *A pásztázó elektronmikroszkópia és elektronsugaras mikroanalízis alapjai.* Budapest: ELTE Kiadó.

[85] Prados, E., Sordi, V., & Ferrante, M. (2009). Tensile behaviour of an AL-4wt% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing. *Materials Science and Engineering A 503* , 68-70.

[86] Quanli, J., Haijun, Z., Suping, L., & Xiaolin, J. (2007). Effect of particle size on oxidation of silicon carbide powders. *Ceramics International 33* , 309–313.

[87] Ramu, G., & Bauri, R. (2009). Effect of equal channel angular pressing (ECAP) on microstructure and properties of Al-SiCp composites . *Materials and Design 30* , 3534-3539.

[88] Ru-jun, X., & Yu-cheng, W. (2007). Mechanism and Microstructure of Electroless Ni-Fe-P Plating on CNTs. *J China Univ Mining & Technol* , 0424–0427.

[89] S.P. Rawal. (2001). *Lockheed Martin Space Systems–Aeronautics Operations, Advanced Structures and Materials and Thermal Control Group*. Letöltés dátuma: 2010. július 22, forrás: Minerals, Metals and Materials Society: http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0104/Rawal-0104.html#authors

[90] Sabirov, I., Kolednik, O., Valiev, R., & Pippan, R. (2005). Equal channel angular pressing of metal matrix composites: Effect on particles distribution and fracture toughness. *Acta Materialia 53* , 4919-4930.

[91] Saint Gobain Ceramics. (2010). *Saint Gobain Ceramics*. Letöltés dátuma: 2010. március 12, forrás: http://www.hexoloy.com/history-of-sic

[92] Socha, R., Nowak, P., Laajalehto, K., & Väyrynen, J. (2004). Particle-electrode surface interaction during nickel electrodeposition from suspensions containing SiC and SiO2 particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , 45-55.

[93] Suryanarayana, C., Ivanov, E., & Boldyrev, V. (2001). The science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A 304* , 151-158.

[94] Swain, B., & Pattanayak, D. (2008). Simulated body fluid (SBF) adsorption onto a-SiC:H thin films deposited by hot wire chemical vapor deposition (HWCVD). *Materials Letters 62* , 3484–3486.

[95] Szépvölgyi, J. (2002/7). Korszerű szerkezeti kerámiák. *Magyar Tudomány (Anyagtudomány)* , 890.

[96] Taheri, R. (2003). *Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings*. Saskatchewan, Canada: University of Saskatchewan.

[97] Tairov, Y. M., & Tsvetkov, V. (1978). Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. *Journal of Crystal Growth 43* , 209-212.

[98] Takáts, D., Sziráki, L., Török, T., Sólyom, J., Gácsi, Z., & Gál-Solymos, K. (2007). Effects of pre-treatments on the corrosion properties of electro less Ni–P layers deposited on AlMg2 alloy. *Surface and Coatings Technology, 201(8)* , 4526-4535.

[99] Tisza, M. (2005). *Anyagvizsgálat.* Miskolc: Miskolci Egyetemi Kiadó.

[100] Tjong, S., & Chen, H. (2004). Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering R 45* , 1-88.

[101] Tomolya, K. (2007). Al-SiC és Al-SiC(Cu) porkohászati kompozitok előállítása és összehasonlító vizsgálata. *doktori értekezés* . Miskolc; MIskolci Egyetem, MAK, Magyarország: Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola.

[102] Torralba, J., Lancau, V., Martinez, M., & Velasco, F. (2000). P/M aluminum matrix composite reinforced with (AlCr2)p. *Journal of Materials Science Letters 19* , 1509-1512.

[103] TotalCar.hu Kft. (2000-2009). *totalcar*. Letöltés dátuma: 2010. július 27, forrás: http://totalcar.hu/magazin/kozelet/szallopor

[104] Tóth, T. (2001). *Az alumínium és ötvözetei.* Dunaújváros: Főiskolai Kiadó.

[105] Török, T. (2004). *Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási módszerek.* Miskolc: Miskolci Egyetem, CD könyv.

[106] Urena, Martınez, E., Rodrigo, P., & Gil, L. (2004). Oxidation treatments for SiC particles used as reinforcement in aluminium matrix composites . *Composites Science & Technology 64* , 1843-1854.

[107] Vahlas, C., Caussat, B., Serp, P., & Angelopoulos, N. (2006). Principles and applications of CVD powder technology. *Materials Science and Engineering R 53* , 1–72.

[108] Valiev, R., Islamgaliev, R., Kuzmina, N., Li, Y., & Langdon, T. (1999). Strengthening and grain refinement in an Al-6061 metal matrix composite through intense plastic straining. *Scripta Materialia, Vol. 40, No. 1,* , 117-122.

[109] Verő, J., & Káldor, M. (1996). *Fémtan (Második, javított kiadás).* Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó.

[110] Veszprémi, T., & Nyulászi, L. (dátum nélk.). A fotoelektron-spektroszkópia alkalmazási lehetőségei és újabb módszerei I.-II. Veszprémi tamás, Nyulászi László:A fotoelektron-spektroszkópia alkalmazási lehetőségei és újabb módszerei I.-II. *Magyar kémikusok lapja 52.évfolyam; 1. szám és 3. szám.* , 52.

[111] Villegas, M., Sierra, T., Lucas, F., Fernandez, J. F., & Caballero, A. C. (2007). Oxidation treatments for SiC particles and its compatibility with glass. *Journal of the European Ceramic Society 27* , 861–865.

[112] Voith, M. (1998). *A képlékeny alakítás elmélete - Nagy alakváltozások tana.* Miskolc: Miskolci Egyetemi Kiadó.

[113] Wagner, C., & Riggs, W. (1979). *Handbook of X-ray photospectrometry.*

[114] Washington Mills. (2010). *Washington Mills.* Letöltés dátuma: 2010. július 10, forrás: http://www.washingtonmills.com/products/silicon-carbide.html

[115] Wikimedia Foundation, Inc. (2010). *Wikipedia.* Letöltés dátuma: 2010. július 23, forrás: http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_carbide

[116] Yaghmaee, M. S., & Kaptay, G. (2005). Stability of SiC in Al-rich Corner of Liquid Al-Si-Mg System. *Materials Science Forum, Vols. 473-474* , 415-420.

[117] Yong, G., Kang, E., & Neoh, K. (2001). Electroless deposition of copper and nickel on poly(tetra-fluorethylene) films modified by single and double surface graft copolymerization. *Applied Surface Science* , 165-177.

[118] Zebarjad, S., & Sajjadi, S. A. (2006). Microstructure evaluation of Al-Al2O3 composite produced by mechanical alloying method. *Materials and Design 27* , 684-88.

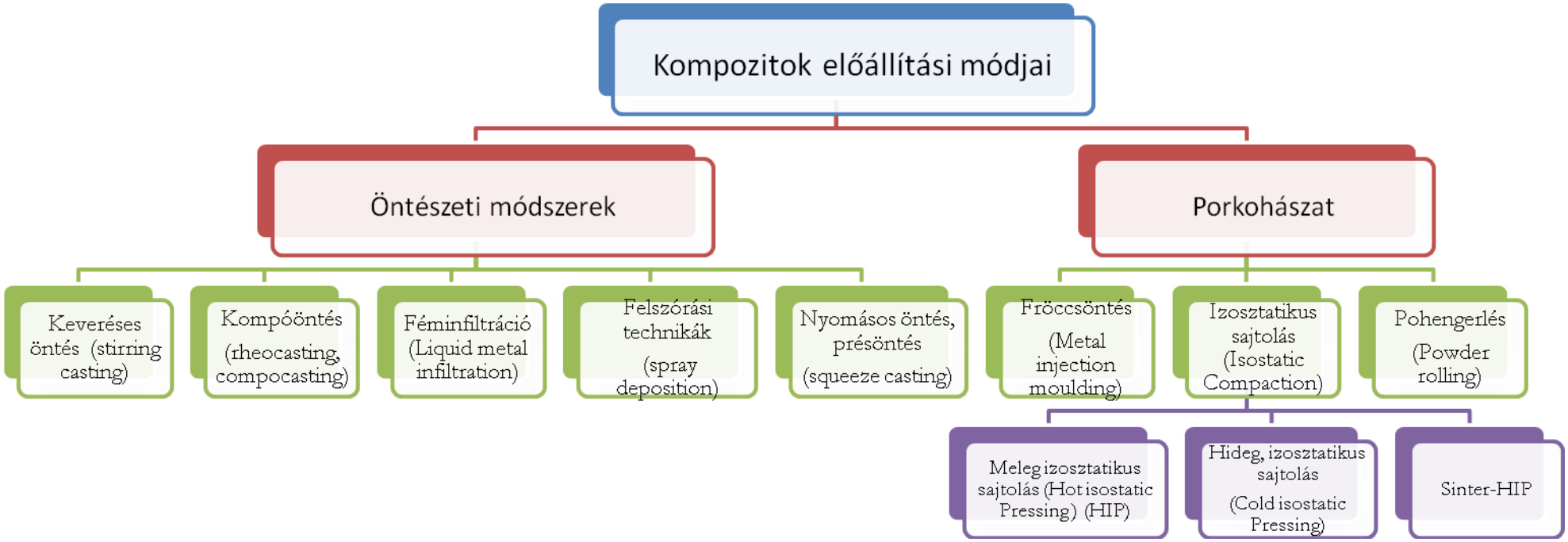
[119] Zhang, H., & Wu, X. (2007). Preparation and microwave properties of Ni-SiC ultrafine powder by electroless plating. *Materials and Design 28* , 1369-1373.

[120] Zhang, Z., Wu, S., Li, Y., Liu, S., & Wang, Z. (2005). Cyclic deformation and fatigue properties of Al–0.7 wt.% Cu alloy produced by equal channel angular pressing. *Materials Science and Engineering A 412* , 279-286.

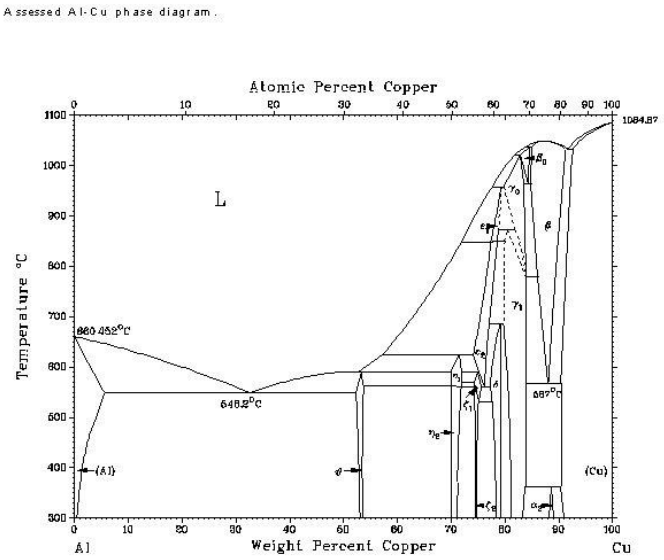
[121] Zhu, X., Dong, H., & Lu, K. (2008). Coating different thickness nickel-boron nanolayers onto boron carbide particles. *Surface &Coating Technology* , 2927-2934.

[122] Zou, G., & Cao, M. (2006). Nickel layer deposition on SiC nanoparticles by simple electroless plating and its dielectric behaviors. *Powder Technnology* , 84-88.

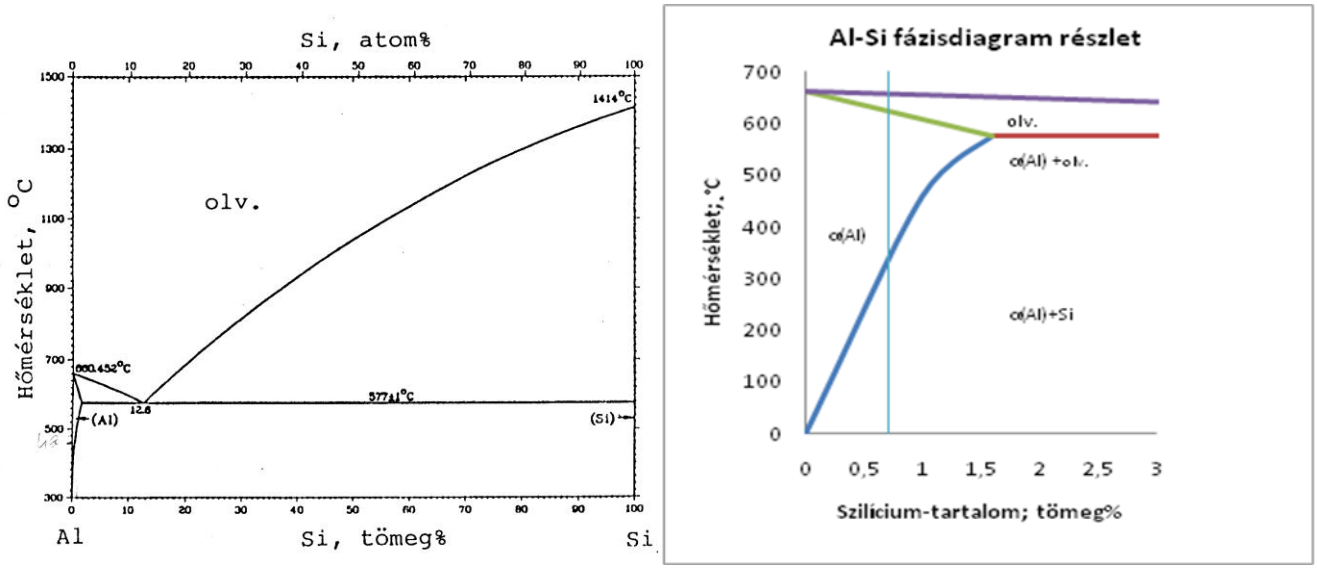
6. **MELLÉKLETEK**



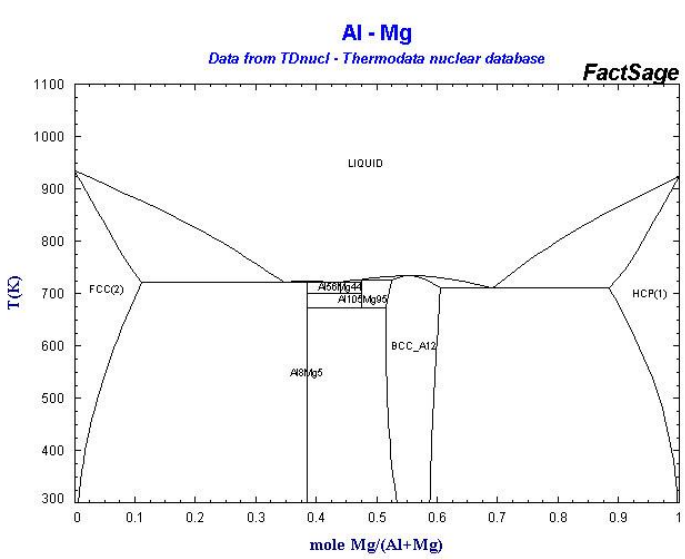
6-1. melléklet Kompozitok előállítási módszerei

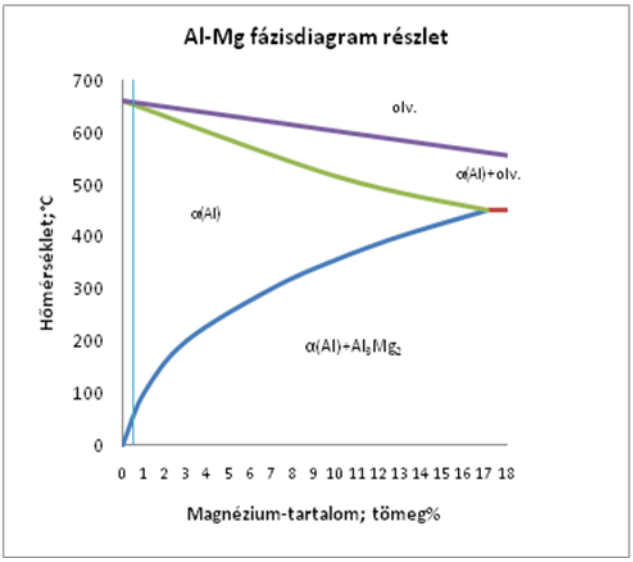


6-2. melléklet Al-Cu egyensúlyi fázisdiagramja

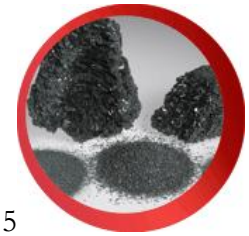
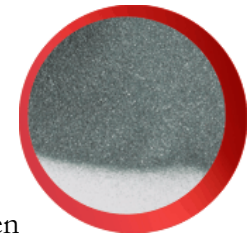
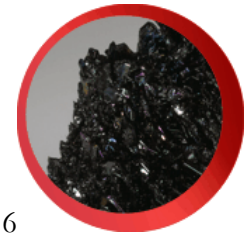


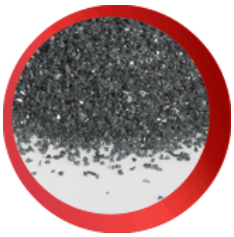
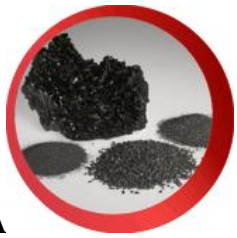
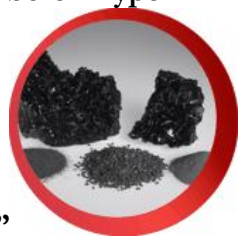
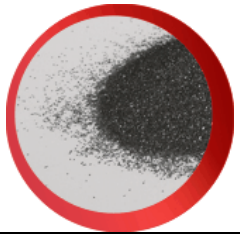
6-3. melléklet Al-Si kétalkotós rendszer egyensúlyi fázisdiagramja





6-4. melléklet Al-Mg kétalkotós rendszer egyensúlyi fázisdiagramja

Washington Mills	Carborex C-  5	*zöld, nagy tisztaságú, porló, közepes sűrűségű SiC. Leginkább csiszoló, kemény rideg anyag, mint pl. vaskarbid, alkalmas gyors, hideg vágásra és szilán felületkezeléseknél.* *abrazív termékek, zománcozott csiszolókorongok, refraktorok, szárító kemencék, kompozitok, úrhajózás*
	Carborex  Green	*nagy tisztaságú, fél-porlós, közepes sűrűség, szűz zöld SiC; nyomásos fúvás, tükrösítés, csiszolás, polírozás, ahol a nagytisztaságú SiC csiszoló kívánatos.*
	Carborex C-  6	*fekete, fél-porlós, közepes sűrűség, SiC csiszoló.* *használják mind szerves, mind zománcozott csiszolókorong esetében csiszolandó, kemény és rideg anyagok, mint pl. öntött vasak, kerámiák, és üvegek. csiszolás kis szakítószilárdságú, hajlítható, nem-vas alapú anyagok esetén, és szilán felületkezelésnél.*

	Carborex No. 1  **RF**	*nagy tisztaságú, refraktor szemcsézetű, megmunkált finoman válogatott kvarc és szén, elektromos kemencében ellenőrzött körülmények között a kívánt tisztaság és kristályszerkezet elérése érdekében. Sajtolt refraktor termékek nagy hővezetőképességgel, kémiai stabilitással, melegszilárdsággal, hősokk és abrazív kopásállósággal. refraktor kötőanyag, laza refraktor szemcse, és elektromos fűtőelemek.*
	Carborex G21 and Carborex G21P 	*hegyes, szögletes, kis sűrűségű, fekete SiC csiszoló. kémiai és fizikai tulajdonságai megengedik az elektrosztatikus és gravitációs adagolást. SiC-dal bevont koptatók, nagy sebesség, nagy szakítószilárdság, nagy teljesítményű automatizált alkalmazások a fémiparban. használják papír, szál vagy szövet szilárdításra, és ragasztó és gyanta kötéseknél.*
	Carborex  **RA**	*fekete, fél-porlós, közepes sűrűségű, szűz SiC csiszoló. elsősorban tükrösítéses műveleteknél, kerámia és fém felületek tükrösítése, üvegcsiszolás, és gránit polírozás.*
	Carborex Type  **“P”**	*porleválasztó berendezésekből gyűjtött a zúzó és aprító berendezések alkalmazása mellett a legjobb minőségű SiC elérése érdekében. Nagy gonddal szétválogatott, szennyeződéstől mentes. Az anyag SiC koncentrációja változó. Általában refraktoroknak használják.*
	Carborex WSC 	*csoportosan osztályozott, fekete, fél-porlós, közepes sűrűségű, szűz SiC csiszoló. Drótfűrészelés, gránit, márvány, és építőiparban használják. Alkalmazható nyomásos fúvásnál, rázódob (csiszolásnál), csúszásgátló és más ipari alkalmazásoknál, ahol a csoportosan osztályozott SiC termék az ajánlatos és/vagy kívánatos.*

6-5. melléklet Iparban gyártott SiC típusok összefoglaló táblázata

2007/001

Product information

SIKA Silicon Carbide

SIKA® MET

Silicon Carbide for metallurgical applications is used in steel foundries as an inoculant or deoxidizing agent, and as an alloying element, replacing the carbon / ferro-silicon additions in induction and cupola furnaces.

Packaging

25 kg paper bags or loose material.
1.000 kg – 1.500 kg big bags.

SIKA MET 90%

	SiC	Si	C
Typical Chemistry	~ 90,00 %	~ 63 %	~ 27 %
Standard fractions		0 –10mm / 1 – 10mm / 10 – 50mm	

SIKA MET 85%

	SiC	Si	C
Typical Chemistry	~ 85,00 %	~ 59,5 %	~ 25,5 %
Standard fractions		0 –10mm / 1 – 10mm / 10 – 50mm	

SIKA MET 80%

	SiC	Si	C
Typical Chemistry	~ 80,00 %	~ 56 %	~ 24 %
Standard fractions		0 –10mm / 1 – 10mm / 10 – 50mm	

SIKA MET 70%

	SiC	Si	C
Typical Chemistry	~ 70,00 %	~ 49 %	~ 21 %
Standard fractions		Briquettes	

The information contained in this Product Information Document is the sole property of Saint-Gobain, and cannot be distributed outside Saint-Gobain or its Customers, entirely or by parts, without the prior consent of Saint-Gobain. The Product Information Documents display typical characteristics for Saint-Gobain's products as currently produced in Saint-Gobain's various manufacturing locations. These typical characteristics do not constitute a precise Customer Specification, which has to be elaborated separately between the Customer and Saint-Gobain in the frame of a commercial offer. Only with this precise Customer Specification can Saint-Gobain be bound to any commitment or liability regarding the quality of its products.

6-6. melléklet SIKA MET adatlapja

20.07/001

Product information

SIKA Silicon Carbide

SIKA® TECH FCP05 / FCP07 / 100F HD

Green Silicon Carbide Powders for recrystallized (RSIC) and nitride-bonded (NSiC) technical ceramics.

Chemically treated, high purity green silicon carbide used for production of re-crystallized and nitride- bonded ceramic parts. The FCP07 with its unique slip properties used in combination with 100F HD provides a maximum green density and high oxidation resistance in applications such as production of kiln furniture or semiconductor components and process materials.

Packaging

25 kg paper bags.

Typical Chemistry

	Free-SiO_2	Free-Si	Free-C	Tot. Oxygen	S.S.A.	pH	Conductivity
FCP05	0,70 %	0,10 %	0,25 %	0,75 %	5,0 m^2/g	4,5 – 5,5	na
FCP07	1,60 %	0,25 %	0,30 %	1,10 %	7,0 m^2/g	4 – 5	10 µS
Analytical Procedures:	ANSI 74.15 1992			LECO	Micromeritics Gemeni V	25 gr. SiC + 50 ml D.I.H_2O	5 gr. SiC + 100 ml D.I.H_2O

Typical Trace elements

	Tot. Fe ppm	Tot. Al ppm	Tot. Ni ppm	Tot. V ppm	Tot. Na ppm	Tot. Cr ppm	Tot. Ca ppm	Tot. Ti ppm	Tot. Mg ppm	Tot. K ppm
FCP05	500	150	100	200	< 100	25	30	100	< 100	60
FCP07	600	250	140	250	< 100	30	50	150	< 100	50
Analytical Procedures:	X-RAY Fluorescence									

Typical Analysis

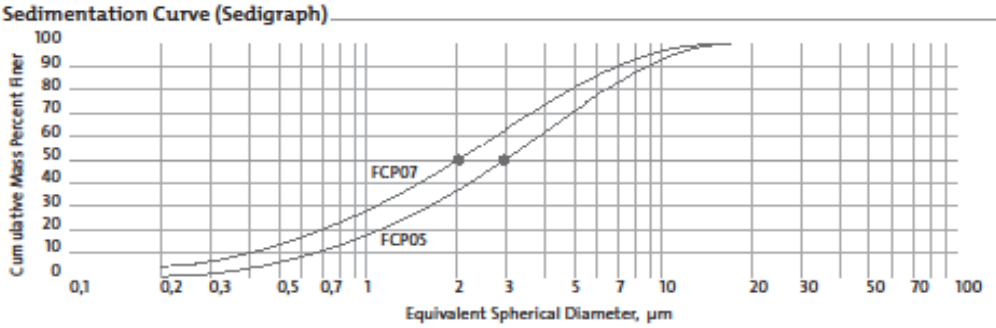
	SiC	Free-SiO_2	Free-Si	Free-C	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO
100F HD	99,5 %	0,15 %	0,15 %	0,10 %	0,02 %	0,005 %	0,005 %

Typical sieve Analysis on ASTM sieve No

	50	100	120	140	200	325	< 325	LPD	TPD*
100F HD	0 %	2 %	17 %	22 %	35 %	23 %	1 %	1,59 gr/ml	1,82 gr/ml

* Engelmann jolting volumeter

Typical Sedimentation Curve (Sedigraph)



The information contained in this Product Information Document is the sole property of Saint-Gobain, and cannot be distributed outside Saint-Gobain or its Customers, entirely or by parts, without the prior consent of Saint-Gobain. The Product Information Documents display typical characteristics for Saint-Gobain's products as currently produced in Saint-Gobain's various manufacturing locations. These typical characteristics do not constitute a precise Customer Specification, which has to be elaborated separately between the Customer and Saint-Gobain in the frame of a commercial offer. Only with this precise Customer Specification can Saint-Gobain be bound to any commitment or liability regarding the quality of its products.

www.sic.saint-gobain.com

SAINT-GOBAIN GRAINS & POWDERS

6-7. melléklet SIKA TECH FCP adatlapja

2007/001

Product information

SIKA Silicon Carbide

SIKA® TECH FCP10C / FCP13 / FCP13C / FCP15 / FCP15C

Silicon Carbide powders for solid-state (SSiC) or liquid-phase (LP-SiC) sintered technical ceramics

Fine silicon carbide powders produced to specific surface area and purity for high performance structural ceramic application. The powders are specially designed to obtain optimum sinterability in production of solid state (SSiC) and liquid phase (LP-SiC) sintering applications.

Packaging

25 kg cardboard or 500 kg big bags.

Typical Chemistry

	Free-SiO_2	Free-Si	Free-C	Tot. Oxygen	S.S.A.	pH
FCP10C	0,60 %	0,05 %	0,20 %	0,65 %	10 m^2/g	6 – 7
FCP13	1,50 %	0,50 %	0,30 %	1,75 %	13 m^2/g	7 – 8
FCP13C	0,70 %	0,05 %	0,15 %	0,75 %	13 m^2/g	6 – 7
FCP15	1,20 %	0,10 %	0,20 %	1,10 %	15 m^2/g	6 – 7
FCP15C	0,75 %	0,05 %	0,20 %	0,85 %	15 m^2/g	6 – 7

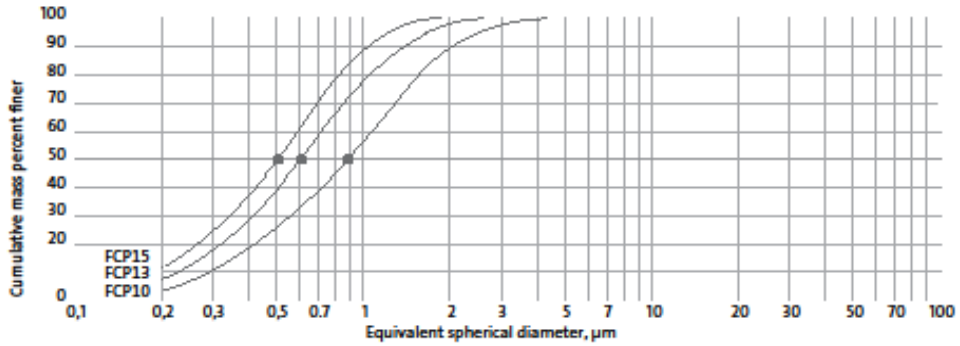
Analytical Procedures:	ANSI 74.15 1992	LECO	Micromeritics Gemini V	25 gr. SiC + 50 ml D.I.H_2O

Typical Trace elements

	Tot. Fe ppm	Tot. Al ppm	Tot. Ni ppm	Tot. V ppm	Tot. Na ppm	Tot. Cr ppm	Tot. Ca ppm	Tot. Ti ppm	Tot. Mg ppm	Tot. K ppm
FCP10C	30	400	< 10	70	< 100	< 10	20	200	< 100	20
FCP13	1500	1750	na	na	na	na	na	na	na	na
FCP13C	50	1200	< 10	60	< 100	< 10	20	200	< 100	20
FCP15	250	400	< 10	70	< 100	< 10	20	200	< 100	20
FCP15C	30	200	< 10	50	< 100	< 10	20	75	< 100	20

Analytical Procedure:	X-RAY Fluorescence

Typical sedimentation curve (sedigraph)



The information contained in this Product Information Document is the sole property of Saint-Gobain, and cannot be distributed outside Saint-Gobain or its Customers, entirely or by parts, without the prior consent of Saint-Gobain. The Product Information Documents display typical characteristics for Saint-Gobain's products as currently produced in Saint-Gobain's various manufacturing locations. These typical characteristics do not constitute a precise Customer Specification, which has to be elaborated separately between the Customer and Saint-Gobain in the frame of a commercial offer. Only with this precise Customer Specification can Saint-Gobain be bound to any commitment or liability regarding the quality of its products.

www.sic.saint-gobain.com

SAINT-GOBAIN GRAINS & POWDERS

6-8. melléklet SIKA TECH FCP 10C, 13C és 15C adatlapja

20.07/001 **Product information**

SIKA Silicon Carbide

SIKA® TECH FCP13 RTP / FCP15 RTP

Silicon Carbide Ready-To-Press granules for solid-state (SSiC) sintered technical ceramics.

RTP granules are spray dried granules, bases on our standard black FCP13C or green FCP15C. The premix is doped with sintering additives, temporary binder and pressing aids and is ready to be pressed into a green body.

FCP13 RTP is suitable for dry pressing, uniaxial and isostatic.
FCP15 RTP is particularly suitable for isostatic dry pressing.

Packaging

15 kg plastic pails.

Composition

	Sintering additives		Binder content (total organic)	Moisture content	SiC type
	Carbon	Boron	%	%	balance
FCP13 RTP	Carbon black	Boron Carbide	approx. 6,8	0,5 - 1,0	FCP 13 C
FCP15 RTP	Resin	Boron Carbide	approx. 8,2	0,5 - 1,0	FCP 15 C

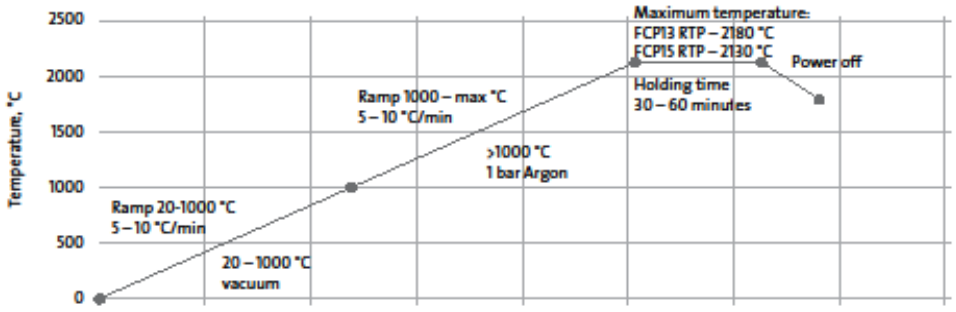
Typical Physical Properties

	Granule size		Bulk density	Flowability "Hall"	Green strength by diametral compression test	Green density		
	max	average	g/cm³	Sec / 25gr.	3-5hr after heat treat. In Ar	125 MPa	175 MPa	225 MPa
FCP13 RTP	300 µm	100 µm	0,74	45 – 65	1,0 MPa	1,82 g/cm³	1,85 g/cm³	1,89 g/cm³
FCP15 RTP	300 µm	100 µm	0,80	45 – 65	0,8 MPa	1,79 g/cm³	1,82 g/cm³	1,85 g/cm³

Typical Properties of sintered parts

	Density	Microhardness HV 500	Indentation fracture toughness, K_{IC}	Max. pore size	Max. crystal size
	g/cm³	GPa	MPa m$^{1/2}$	µm	µm
FCP13 RTP	3,13	24 – 25	3,5	50	50
FCP15 RTP	3,16	25	4,0	50	25

Typical Sintering Cycles



Remarks: Properties given have been achieved on a test specimen that has been pressureless sintered without using a powder bed. A recommended sintering cycle is shown on the above curve. It must be emphasized that the cycle is furnace and load dependent.

The information contained in this Product Information Document is the sole property of Saint-Gobain, and cannot be distributed outside Saint-Gobain or its Customers, entirely or by parts, without the prior consent of Saint-Gobain. The Product Information Documents display typical characteristics for Saint-Gobain's products as currently produced in Saint-Gobain's various manufacturing locations. These typical characteristics do not constitute a precise Customer Specification, which has to be elaborated separately between the Customer and Saint-Gobain in the frame of a commercial offer. Only with this precise Customer Specification can Saint-Gobain be bound to any commitment or liability regarding the quality of its products.

6-9. melléklet SIKA TECH FCP13RTP adatlapja

20.07/001 **Product information**

SIKA Silicon Carbide

SIKA® TECH GC07 / GC13 / GC18

Green Silicon Carbide powders for reaction bonded (SiSiC) technical ceramics, or intermediate product for further processing.

High purity green silicon carbide produced according to customer specification to be used in reaction bonded silicone carbide applications or as intermediate product for ceramic powders.

Packaging

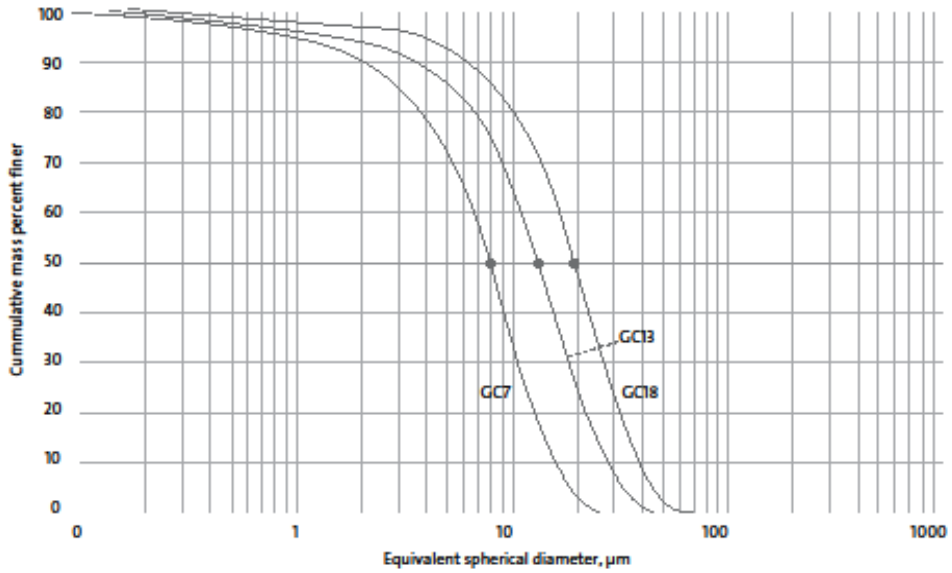
25 kg paper bags or 1000 kg big bags.

Typical Chemistry

	SiC	Free-C	Free-SiO_2	Free-Si	Fe_2O_3
GC07	99,40 %	0,20 %	0,20 %	0,10 %	0,05 %
GC13	99,50 %	0,20 %	0,20 %	0,10 %	0,03 %
GC18	99,60 %	0,20 %	0,15 %	0,10 %	0,03 %

Analytical Procedures:	ANSI 74.15 1992

Typical size distribution curves (Malvern Mastersizer)



Other grades are available on request

The information contained in this Product Information Document is the sole property of Saint-Gobain, and cannot be distributed outside Saint-Gobain or its Customers, entirely or by parts, without the prior consent of Saint-Gobain. The Product Information Documents display typical characteristics for Saint-Gobain's products as currently produced in Saint-Gobain's various manufacturing locations. These typical characteristics do not constitute a precise Customer Specification, which has to be elaborated separately between the Customer and Saint-Gobain in the frame of a commercial offer. Only with this precise Customer Specification can Saint-Gobain be bound to any commitment or liability regarding the quality of its products.

6-10. melléklet SIKA TECH GC07 adatlapja

20.07/001

Product information

SIKA
Silicon Carbide

SIKA® TECH LP-SiC RTP

Silicon Carbide Ready-To-Press granules for liquid phase (LP-SiC) sintered technical ceramics.

LP-SiC RTP is used for production of liquid phase sintered SiC and is a spray granulated powder based on our standard black FCP13C. The powder is doped with oxides, temporary binders and pressing aids, and is ready to be pressed into a green body.

Packaging

15 kg plastic pails.

Composition, approx. weight (dry basis)

FCP13C	Al_2O_3	Y_2O_3	Moisture content	Binder content (total organic)
85%	5,50 %	3,50 %	1 %	6 %

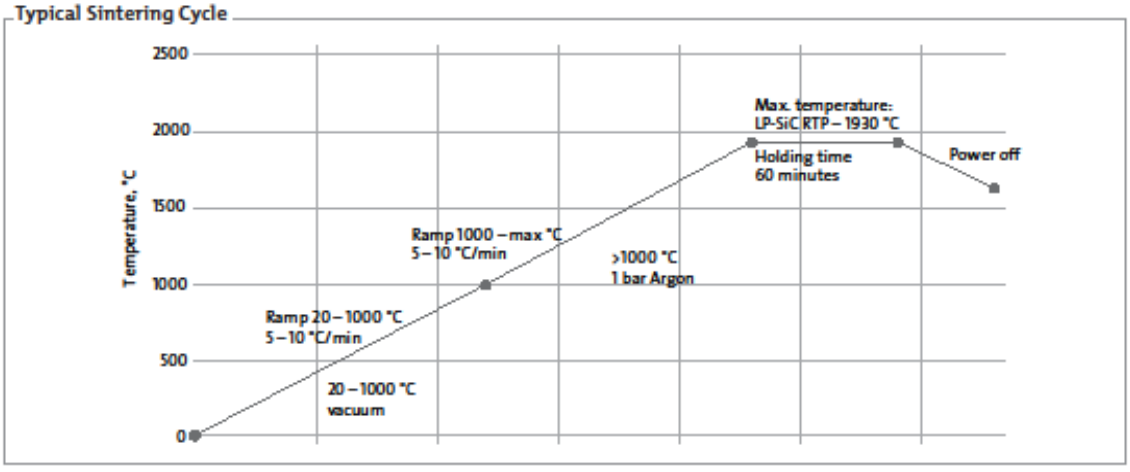
Typical physical properties

Spray granule size		Bulk density	Flowability "Hall"	Green density, axial pressure, incl. organics & moisture		
max	average	g/cm³	Sec / 25gr.	125 MPa	175 MPa	225 MPa
300 µm	100 µm	0,82	45 – 65	1,81 g/cm³	1,85 g/cm³	1,88 g/cm³

Typical properties of sintered parts

Density	Microhardness HV500	Indentation fracture toughness, K_{IC}	Max. pore size	Max. crystal size
g/cm³	GPa	MPa m$^{1/2}$	µm	µm
3,20	23	4,5	30	10

Typical Sintering Cycle



Remarks: Properties given have been achieved on a test specimen that has been pressureless sintered without using a powder bed. A recommended sintering cycle is shown on the above curve. It must be emphasized that the cycle is furnace and load dependent.

The information contained in this Product Information Document is the sole property of Saint-Gobain, and cannot be distributed outside Saint-Gobain or its Customers, entirely or by parts, without the prior consent of Saint-Gobain. The Product Information Documents display typical characteristics for Saint-Gobain's products as currently produced in Saint-Gobain's various manufacturing locations. These typical characteristics do not constitute a precise Customer Specification, which has to be elaborated separately between the Customer and Saint-Gobain in the frame of a commercial offer. Only with this precise Customer Specification can Saint-Gobain be bound to any commitment or liability regarding the quality of its products.

6-11. melléklet SIKA TECH LP- SIC RTP adatlapja

6-12. melléklet Könyöksajtolt alumínium ötvözetek mechanikai tulajdonságait összefoglaló táblázat

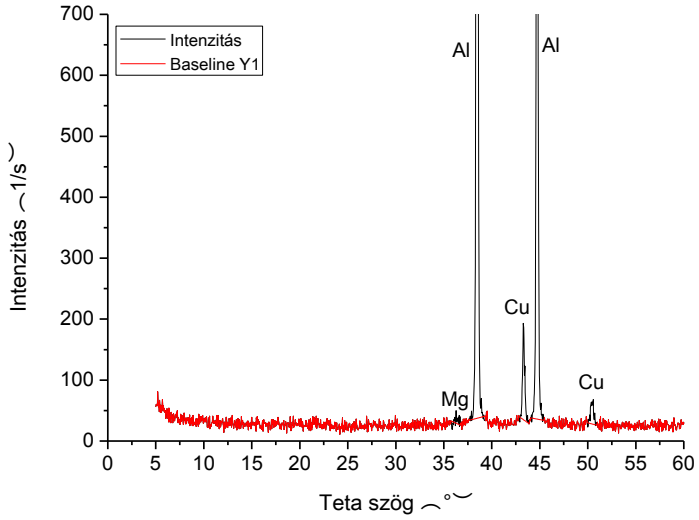
Ötvözet típusa	Hőkezelés alakítás előtt	Mért paraméterek					
		Szakítószilárdság	Folyáshatár	Keménység	Szemcsenagyság		Nyúlás %
					alakítás előtt	alakítás után	
Al-0,7% Cu	550°C 84h homogenizálás	182,4 MPa (4)	-	-		-	16
Al-1,7 at% Cu	550°C 7 nap homogenizálás 525°C 30 perc oldó hőkezelés vízhűtés 200°C 26h öregítés ECAP-pal	-	-	105 HV (kétfázisú) 140 HV (egyfázisú)	-	-	-
Al, Al-2Cu, Al-3Cu, Al-5Cu	öntött, 550°C-on 7 napig homogenizált	188,6 MPa (Al) 363 MPa (Al-2Cu; 9) 446 MPa (Al-3Cu; 8) 493 MPa (Al-5Cu; 8)	~130 MPa (Al) ~290 MPa (Al-2Cu; 9) ~320 MPa (Al-3Cu) ~360 MPa (Al-5Cu; 8)	~60 VHN (Al) ~168 VHN (Al-2Cu) ~187 VHN (Al-3Cu) ~200 VHN (Al-5Cu)	470 μm (Al) 261 μm (Al-2Cu) 252,6 μm (Al-3Cu) 175 μm (Al-5Cu)	476-463 nm (Al; Bc; 8 átsajtolás) 250-270 nm (Al-2Cu; Bc; 9 átsajtolás)	12 (Al) 7 (Al-2Cu) 10 (Al-3Cu) 6 (Al-5Cu)
Al-4 Cu	öntött, homogenizált (520°C/24h) kemencében hűlt – H jelű öntött, homogenizált (520°C/24h) hagyományosan sajtolt, levegőn hűlt	~380 MPa (4) ~325 MPa (4)	-	-	-	-	8 8

	– E jelű utó-ECAP hőkezelés: 250°C 1h – R jelű						
Al 2024	ECAP-pal öregítés 373K-n 10,20,30h	532 MPa (UE) 528 MPa (Ö10) 609 MPa (Ö20) 589 MPa (Ö30) 660 MPa (E) 711 MPa (E10) 715 MPa (E20) 706 MPa (E30)	330 MPa (UE) 329 MPa (Ö10) 421 MPa (Ö20) 410 MPa (Ö30) 566 MPa (E) 632 MPa (E10) 628 MPa (E20) 630 MPa (E30)	-	-	-	28 (UE) 24 (Ö10) 20 (Ö20) 19 (Ö30) 10 (E) 14 (E10) 16 (E20) 15 (E30)
Al-0,63%Cu Al-3,9% Cu	-	239 MPa (0,63Cu; 6) 290 MPa (3,9Cu; 4)	-	-	-	-	19,4 (1) 1,5 (1)
Al-4,5Cu	öntött, oldó hőkezelés 773 K 1.5 h; öregítés 443 K 7h.	220 MPa	-	-	-	-	8,6

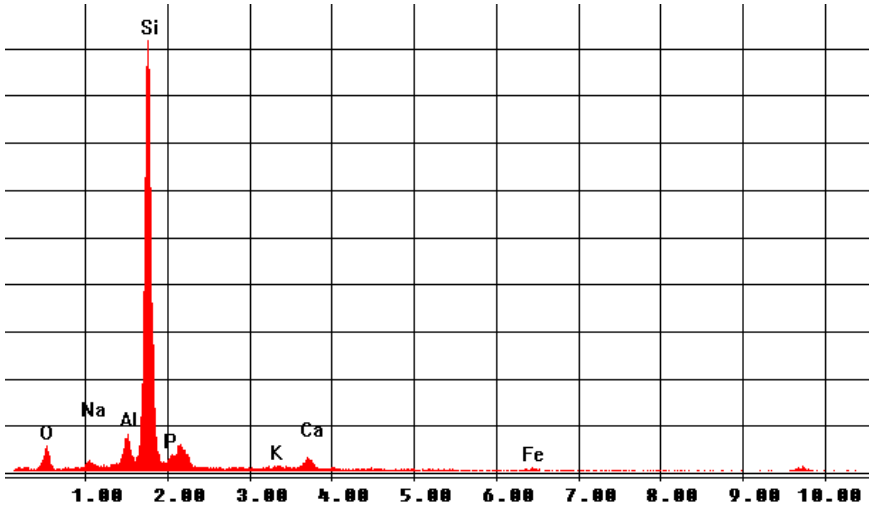
Megjegyzés: a zárójelben lévő számok az átsajtolási számot jelentik.

Egyéb jelölések:

UE – Nincs ECAP; Ö10 – 373K-n 10h-s öregítés; Ö20 – 373K-n 20h-s öregítés; Ö30 – 373K-n 30h-s öregítés; E10 – ECAP+373K 10h-s öregítés; E20 – ECAP+373K-n 20h-s öregítés; E30 – ECAP+373K-n 30h-s öregítés.



6-13. melléklet Sajtolt AlCuSiMg por XRD-spektruma

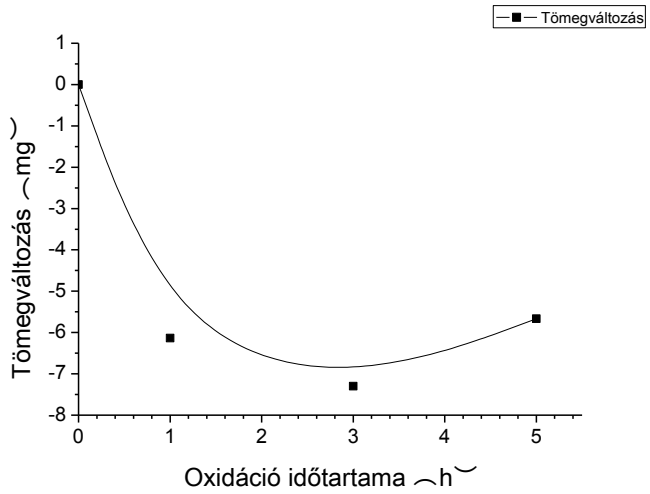


Elemek (tömeg%)	*O*	*Na*	*Al*	*Si*	*P*	*K*	*Ca*	*Fe*
Savas (105°C-on 15 percig szárított)	*22,75*	*2,08*	*5,08*	*61,3*	*4,17*	*0,56*	*2,69*	*1,37*

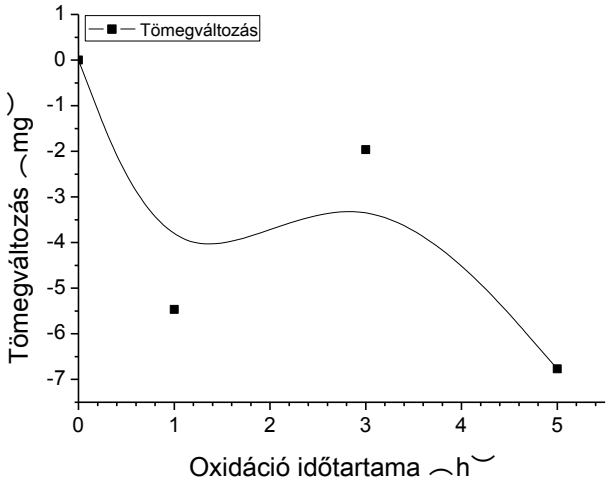
6-14. melléklet Savas előkezelésű SiC szemcse SEM-EDX spektruma

6-1. táblázat SiC oxidációjakor bekövetkező tömegváltozás (mérési adatok összefoglaló táblázata)

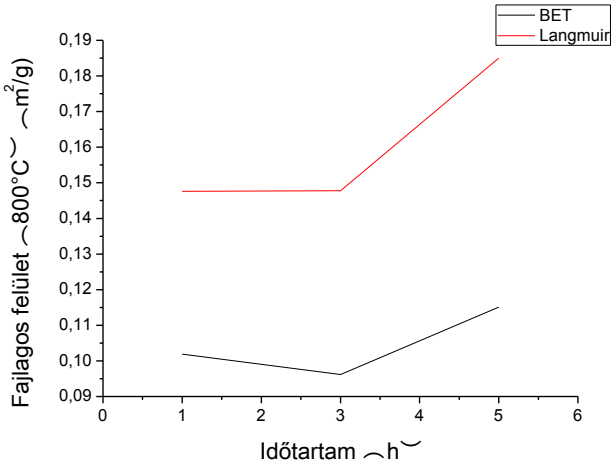
Hőmérséklet	idő-tartam (h)	bemért tömeg	tégely tömege ox. után	ox.után sum1	ox. után sum 2	ox.után sum 3	ox.után sum átlag	SiC ox. után	tömegváltozás (g)	tömegváltozás (mg)
800	1	*2,0043*	*9,3682*	*11,3663*	*11,3664*	*11,3664*	*11,366*	*1,998*	*-0,006*	*-6,133*
800	3	*2,006*	*10,1287*	*12,1274*	*12,1274*	*12,1274*	*12,127*	*1,999*	*-0,007*	*-7,300*
800	5	*2,0046*	*9,6624*	*11,6613*	*11,6614*	*11,6613*	*11,661*	*1,999*	*-0,006*	*-5,667*
900	1	*2,0051*	*9,6631*	*11,6628*	*11,6627*	*11,6627*	*11,663*	*2,000*	*-0,005*	*-5,467*
900	3	*2,0033*	*10,1257*	*12,1272*	*12,127*	*12,1269*	*12,127*	*2,001*	*-0,002*	*-1,967*
900	5	*2,0017*	*9,369*	*11,364*	*11,364*	*11,3638*	*11,364*	*1,995*	*-0,007*	*-6,767*
960	1	*2,0045*	*10,1278*	*12,1245*	*12,1244*	*12,1245*	*12,124*	*1,997*	*-0,008*	*-7,833*
960	3	*2,0064*	*9,3692*	*11,3721*	*11,3721*	*11,3719*	*11,372*	*2,003*	*-0,004*	*-3,567*
960	5	*2,004*	*9,6631*	*11,6641*	*11,6641*	*11,6641*	*11,664*	*2,001*	*-0,003*	*-3,000*
960	7	*2,5007*	*9,364*	*11,8626*	*11,8625*	*11,8625*	*11,863*	*2,499*	*-0,002*	*-2,167*
1000	1	*2,5008*	*9,6627*	*12,1584*	*12,1584*	*12,1584*	*12,158*	*2,496*	*-0,005*	*-5,100*
1000	3	*2,0045*	*9,6636*	*11,6661*	*11,6661*	*11,6661*	*11,666*	*2,003*	*-0,002*	*-2,000*
1000	5	*2,004*	*9,3672*	*11,3711*	*11,37*	*11,37*	*11,370*	*2,003*	*-0,001*	*-0,833*
1000	7	*2,5006*	*9,3673*	*11,867*	*11,8669*	*11,8669*	*11,867*	*2,500*	*-0,001*	*-0,967*
1050	1	*2,5009*	*9,3669*	*11,8646*	*11,8645*	*11,8643*	*11,864*	*2,498*	*-0,003*	*-3,333*
1050	3	*2,5007*	*9,6625*	*12,1628*	*12,1628*	*12,1627*	*12,163*	*2,500*	*0,000*	*-0,433*
1050	**6**	***2,4998***	***9,6623***	***12,1623***	***12,1623***	***12,1624***	***12,162***	***2,500***	***0,000***	***0,233***
1050	**7**	***2,5006***	***9,3663***	***11,868***	***11,8679***	***11,8679***	***11,868***	***2,502***	***0,001***	***1,033***
1100	1	*2,5017*	*9,6607*	*12,1541*	*12,1542*	*12,1543*	*12,154*	*2,494*	*-0,008*	*-8,200*
1100	**3**	***2,5004***	***9,3666***	***11,8674***	***11,8671***	***11,8672***	***11,867***	***2,501***	***0,000***	***0,233***
1100	**5**	***2,501***	***9,6585***	***12,1624***	***12,1619***	***12,1618***	***12,162***	***2,504***	***0,003***	***2,533***
1100	**7**	***2,5001***	***9,3649***	***11,8699***	***11,8697***	***11,8696***	***11,870***	***2,505***	***0,005***	***4,733***



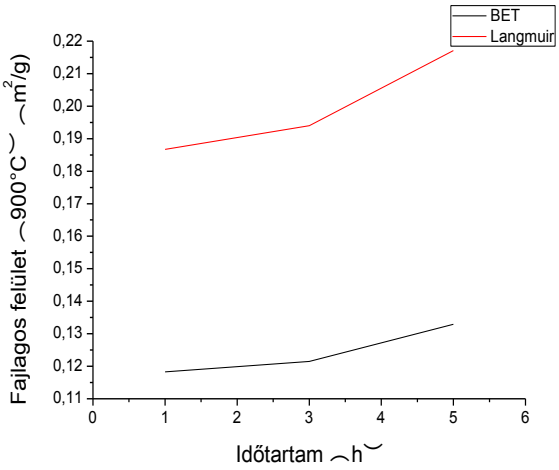
6-15. melléklet SiC tömegváltozása a 800°C-os oxidációt követően (időfüggés)



6-16. melléklet SiC tömegváltozása 900°C-os oxidációt követően (időfüggés)



6-17. melléklet Fajlagos felület változása a 800°C-on oxidált minták esetén



6-18. melléklet Fajlagos felületnövekedése a 900°C-on oxidált SiC porminták esetén