

KERPÉLY ANTAL ANYAGTUDOMÁNYOK
ÉS TECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA



Doktori Iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria

MISKOLCI EGYETEM – MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
FÉMTANI, KÉPLÉKENYALAKÍTÁSI ÉS NANOTECHNOLÓGIAI INTÉZET

Ti-TiB₂-TiB nanokompozitok fejlesztése

Tézis füzet

Készítette:

Angel Dávid Ádám

Tudományos vezető:

Benke Márton

Gácsi Zoltán

2022

Bevezetés

Fejlődő világunkban egyre nagyobb igény van a különböző típusú, rendkívüli igénybevételnek ellenálló nagy szilárdságú funkcionális és szerkezeti anyagokra.

Ilyen típusú szerkezeti anyagok jellemzően kompozit anyagok, amik általában fém mátrixból és kerámia erősítő fázisból épülnek fel ötvözve mindkét anyagtípus előnyös tulajdonságait.

Napjainkban egyre nagyobb teret nyer az additív gyártástechnológia, amely során az iparban használatos anyagok (fémek, polimerek) feldolgozása és alakadása, valamint a kompozit anyagok előállítása új, hatékonyabb és környezetbarát módszerek mentén történhet. A fémes anyagok, illetve fémes kompozitok előállítására használt ezen technológiák egyik legnagyobb előnye, hogy jellemzően szilárd halmazállapotban történik az alapanyagok feldolgozása, így nincs szükség a teljes tömbi anyag megolvasztására. Ennek további előnye, hogy ezen új módszerek segítségével magas olvadáspontú fémek is feldolgozhatóvá kerülnek, elősegítve újabb, eddig nem kutatott összetételű kompozitok fejlesztését.

A repülőgépipar, űripar, de még az egészség ipar által is az egyik legkedveltebb alapanyag a titán számos kiváló tulajdonsága miatt, mint például a jó alakhatóság, nagy szilárdság, kiváló korrózióállóképesség és biokompatibilitás.

A titán nagy nitrogén, hidrogén és oxigén affinitása megnehezíti a feldolgozást, főleg a gyors és könnyű oxidálhatósága miatt, amely kritikus paraméter kifejezetten olyan területeken, ahol fontos a nagy tisztaságú, oxidmentes felület előállítása. Ilyen például az egészségügyi terület, ahol orvosi alkalmazású anyagok fejlesztése zajlik. Ezért és a titán egyéb fizikai tulajdonságaiból, valamint a piaci árából adódóan csak bizonyos modern technológiák segítségével dolgozhatóak fel költséghatékonyan és minimális mennyiségű hulladék mellett.

Ilyen technológiák a porkohászati eljárások, ahol por alapanyagokból állítható elő tömbi kompozit minta. Az ipari szféra folyamatos fejlődésének köszönhetően újabbnál újabb összetételű kompozitok kerülnek kidolgozásra, amik szélesítik ezen kompozitok alkalmazhatósági területeit, illetve kiszolgálják ezen anyagok fejlesztésének igényét.

Jelen disszertációban olyan eddig nem ismert és nem kutatott összetételű titán mátrixú kompozit került kifejlesztésre, ami teljes mértékben beleillik a növekvő igényeket kiszolgáló anyagok listájába. Továbbá kidolgozásra került egy olyan elmélet, amely segíti napjaink kutatóinak munkáját azzal, hogy egy mélyebb szinten vizsgálja és tárja fel az erre a kompozitokra jellemző fázisátalakulás eddig nem vizsgált aspektusait.

Tudáshiány, célkitűzések

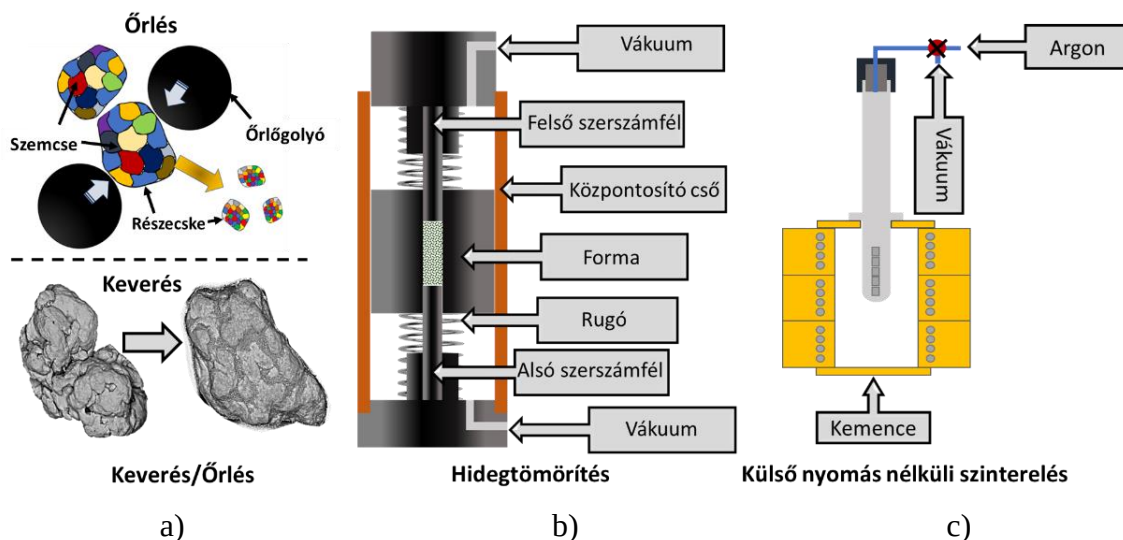
A feldolgozott szakirodalom alapján elmondható, hogy a Ti alapú kompozitokkal kapcsolatos kutatások java valamilyen kerámia részecske erősítésű (TiC, TiB₂, SiC, B₄C) kompozitról szólt. Ezen kutatások egyrésze a Ti-TiB₂ kompozitok porkohászati úton történő előállításával és a kompozitok tulajdonságainak leírásával foglalkozott. Ezen kutatások során vizsgálták az előállított kompozitok mikroszerkezetét, a kialakult mikroszerkezeti jelenségeket (TiB agglomerátum) részletesen tanulmányozták és leírták, továbbá kifejtették, hogy a kialakult mikroszerkezetnek milyen hatása van a kompozitok mechanikai tulajdonságaira. Egyes kutatások a kompozitokban lezajló $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ folyamat során kialakuló TiB fázis jellemzésével foglalkoztak. Ezen kutatók kitértek az átalakulás mechanizmusának vizsgálatára, valamint tanulmányozták, hogy milyen a kialakult TiB morfológia és milyen a kialakult kapcsolat a Ti mátrix és a TiB erősítő fázis között. Azonban a Ti-TiB₂ kompozitok mikroszerkezetének jellemzése során csupán SEM vizsgálatokra alapozott megfigyeléseket tettek és magyarázták meg a jelenségeket. Emellett a Ti-TiB₂ kompozitokban végbemenő $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ kinetikájának vizsgálatára nem tértek ki egyik kutatás során sem, így ez hiányzik a szakirodalomból. Továbbá az irodalomban eddig leírt Ti-TiB₂ kompozitok előállítása során egyetlen esetben sem adtak a kompozitokhoz további fémes, kifejezetten Ti erősítő fázist és vizsgálták annak a hatását a kompozitok szerkezetére és tulajdonságaira. Ezért a kutatásom célja, hogy megvizsgáljam és választ adjak a következő kérdésekre:

- 1) Milyen fázisok alkotják az irodalomban található Ti-TiB₂ kompozitok SEM felvételein megfigyelhető agglomerátumokat?
- 2) A Ti-TiB₂ kompozitokban megjelenő agglomerátumok vizsgálatára az eddig alkalmazott vizuális (morfológiai) azonosítás mellett, milyen más vizsgálati módszer használható?
- 3) Milyen mechanizmussal történik a $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ átalakulása?
- 4) Milyen szerepe van a Ti-TiB₂ fázisok közötti határfelület minőségének (oxidos, oxidmentes) a $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ átalakulásra?
- 5) A $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ átalakulás kinetikája milyen modellel közelíthető, írható le?
- 6) Előállítható-e Ti mátrixú TiB₂-dal és Ti-nal erősített kompozit porkohászati úton?
- 7) Milyen hatással van az erősítő fázisként hozzáadott Ti a Ti-TiB₂ kompozit szerkezetére, mechanikai tulajdonságára és az $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ átalakulásra?

1. Elvégzett vizsgálatok

1.1 Alkalmazott kompozitgyártási eljárás

A kompozitok előállítását egy három lépéses porkohászati technológia segítségével. A 1. ábra szemlélteti a keverés / őrlési lépés hatására a porokban bekövetkező szerkezeti különbséget, a hidegtömörítéshez használt szerszámot, illetve a szintereléshez alkalmazott berendezés sematikus vázlatát.



1. ábra A technológia lépései: a) keverés és őrlés hatására bekövetkező szerkezeti különbség, b) a hidegtömörítő szerszám, valamint c) a szinterelő kemence sematikus felépítése

Az első technológiai lépés a kívánt részecskemérettel/krisztallitmérettel, illetve összetétellel rendelkező porkeverékek előállítása egy Fritsch Pulverisette 5 típusú golyós bolygómalom segítségével. A kutatás során kétféle metódust alkalmaztam: az őrlést és a keverést. Az őrlés során a kiinduló por részecske és/vagy krisztallit méretének nano mérettartományba történő csökkentése a cél, amíg a keverési metódus célja a Ti és TiB₂ porok egy adott összetételű homogén keverékének létrehozása. A metódusok paramétereit a 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat Az őrlési és keverési paraméterek

Őrlési paraméterek	Őrlés	Keverés
Őrölt/kevert anyag megnevezése	Ti	Ti + TiB ₂
Őrlőtégely, őrlőgolyók anyaga	acél	acél
Őrlőgolyók átmérője	3 mm	8 mm
Golyó:por tömegarány	20:1	10:1
Védőközeg típusa	etanol + argon	argon
Fordulatszám	200 fordulat/perc	100 fordulat/perc
Őrlési/keverés időtartama	20 óra	0,5 óra

A hidegtömörítés során a porkeveréket betöltöttük a már grafit aeroszollal bevont alakadó szerszámba, majd egytengelyű nyomás segítségével 8 mm Ø és ~8 mm magas hengeres próbatesteket hoztunk létre, vákuum védőközegben az INSTRON 5982 típusú univerzális anyagvizsgáló berendezés segítségével. A grafit aeroszol kenőanyagként funkcionált a porrészecskék és a szerszám között, ami a mintakivételnél játszott különösen fontos szerepet, valamint a vákuum jelen esetben azt a célt szolgálta, hogy a tömörítés során a porrészecskék között lévő levegőből a lehető legtöbbet kiszorítsuk, ezzel megelőzve a későbbi mintakárosodás veszélyét (túlnyomás alakulhat ki a bezárt levegővel teli pórusokban, ami repedés kialakulásához vezethet, illetve a bezárt levegő elősegítheti a minta oxidálódását). A kutatás során minden egyes minta azonos paraméterekkel és körülmények között volt legyártva, amelyeket a 2. táblázat foglal össze.

2. táblázat A hidegtömörítés paraméterei

Hidegtömörítés paraméterei	
Kenőanyag	grafit aeroszol
Nyomás	1,5 GPa
Védőközeg	vákuum (10^{-2} mbar)
Alakítási sebesség	3 mm/perc
Hozzáadott porkeverék	2 g
Hengeres próbatest dimenzió	átmérő: $\varnothing$ 8 mm magasság: 8 mm

A harmadik technológiai lépés a tömörített minták nyomás nélküli szinterelése, a végső tulajdonságok beállítása egy SF 16 típusú három zónás ellenállásfűtéses kemence segítségével. A szintereléshez a kompozit próbatesteket egy mintatartó rácson rögzítettem, amit egy hőálló acél csőbe helyeztem. A szinterelés előtt a hőkezelő csőből argon átöblítéssel, majd vákuumozással távolítottam el a nem kívánt levegőt. A szinterelés során a hőkezelő cső 10^{-3} mbar vákuum alatt volt, majd a szinterelés végén a hőkezelő csövet vízben hűtöttem le. A szinterelést különböző hőmérsékleteken különböző ideig végeztem, amelyet a szinterelés végén vízben történő hűtés követett. A szinterelési paraméterek a kísérlet céljától függően változtak, ezeket a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat Az elvégzett szinterelések paraméterei

Szinterelés paraméterei	
Védőközeg	vákuum (10^{-3} mbar)
Hőmérséklet	800; 900; 1000; 1100 °C
Szinterelési idő	5 – 720 perc

1.2 Ti-TiB₂ nanokompozitok fejlesztése

Ebben a kísérletsorozatban különböző összetételű Ti-TiB₂ nanokompozitok előállítását és finomszerkezetvizsgálatát végeztem el. Az előállított kompozitok összetételét és a szinterelés pontos paramétereit a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat A kísérletsorozatban előállított kompozitok elméleti összetétele és a szinterelés paramétere

Elméleti összetétel		Szinterelési hőmérséklet (°C)	Szinterelési idő (óra)
Ti (m/m%)	TiB ₂ (m/m%)		
100	0	800; 900; 1000	2
99	1		
97	3		
95	5		

Ahogy azt a táblázat is mutatja, minden összetétel esetében 3 különböző hőmérsékleten történt a szinterelés, minden kísérletben 4 db párhuzamos próbatestet állítottam elő, amelyből 3 db-on nyomószilárdsági vizsgálatot végeztem, a 4. próbatestből, pedig két hosszmetzeti mintát munkáltam ki. Az egyik hosszmetzeti mintát gyantába ágyaztam, majd mikrokeménység és keménység mérést végeztem, amíg a másik hosszmetzeti mintát előkészítést követően mikroszerkezeti és XRD vizsgálat alá vetettem, azonban a roncsolásos anyagvizsgálatok megkezdése előtt az előállított minták mindegyikén relatív sűrűség mérést is végeztem mind szinterelés előtt, és utáni állapotban.

1.3. Ti-TiB₂ nanokompozitok kinetikájának vizsgálata

Ebben a kísérletsorozatban a $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ átalakulás kinetikai aspektusait (szinterelési hőmérséklet és idő hatása) vizsgáltuk és ennek a folyamatnak a jellemzésére egy kinetikai modellt dolgoztunk ki. A kompozitok kiinduló állapotukban minden esetben 5 m/m% TiB₂-ot és 0 m/m% TiB-ot tartalmaztak, a kísérleti paraméterek közül csak a szinterelési hőmérséklet és a szinterelés ideje változott (lásd 5. táblázat).

5. táblázat Az előállított kompozitok elméleti összetétele és a szinterelés paramétere [S2]

Összetétel	Szinterelési hőmérséklet (°C)	Szinterelési idő (perc)
Ti-5 m/m% TiB ₂	800	5; 15; 30; 60; 120; 240; 360; 480; 600; 720
	900	10; 20; 30; 60; 90; 120; 150; 180
	1000	5; 7,5; 10; 15; 30; 45; 60

1.4. Ti-TiB₂-nanoTi hibrid nanokompozitok fejlesztése

Ebben a kísérletsorozatban a kompozitok előállítása során további nanoméretű Ti részecskéket adtam a már korábban bemutatott Ti + TiB₂ porkeverékekhez, majd ezen porkeverékből a már ismertetett technológiával előállítottam a kompozit mintákat, melyek pontos összetételét és a szinterelés pontos paramétereit a 6. táblázat tartalmazza.

A továbbiakban az őrölt Ti-t tartalmazó kompozit mintákat hibrid kompozitként, míg az őrölt Ti-tól mentes mintákat, nem hibrid kompozitként fogom említeni (hibrid mert a Ti nemcsak mátrixként, hanem második fázisként is funkcionál). Az őrölt Ti port a már bemutatott Ti alapanyag nagy energiájú őrlésével állítottam elő. Az előállított por jellemzéséhez SEM, LPSA és XRD vizsgálatokat végeztem, melyek eredményeit a 7. táblázatban foglaltam össze [S3]. Az őrölt Ti por krisztallitmérete egyértelműen nanométeres tartományba esik. [S3].

6. táblázat A hibrid kompozitok elméleti összetétele és a szinterelés paramétere [S3]

Elméleti összetétel			Szinterelési hőmérséklet	Szinterelési idő
Ti	TiB ₂	őrölt Ti		
94 m/m%	3 m/m%	3 m/m%	800 °C	2 óra
			900 °C	
90 m/m%	5 m/m%	5 m/m%	1000 °C	

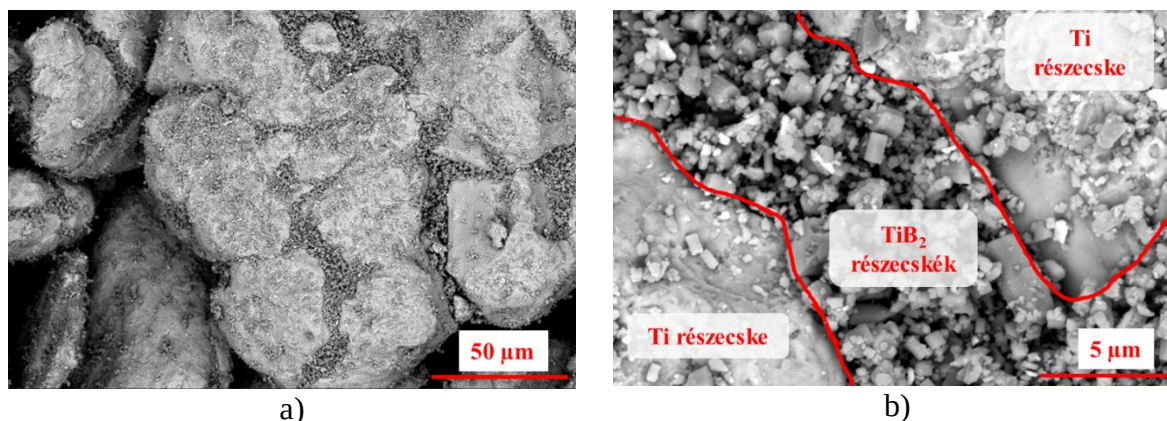
7. táblázat Az őrölt Ti por jellemzői [S3-S5]

Vizsgálati módszer	Vizsgált tulajdonság megnevezése	Ti por
XRD	Azonosított fázisok	Ti (PDF-44-1294)
	Fázismennyiség	100 m/m%
	Átlagos krisztallitméret	6±1 nm
SEM	Morfológia	szilánkszerű
LPSA	Átlagos részecskeméret	28 µm

2. Eredmények

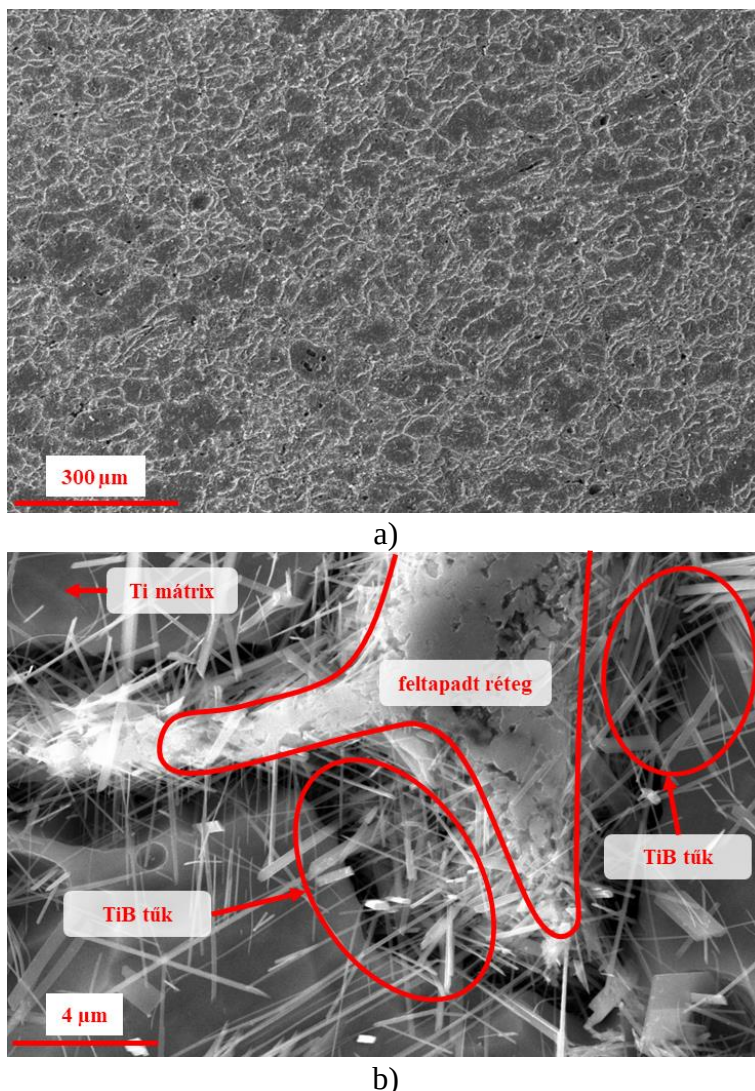
2.1 Ti-TiB₂ nanokompozitok fejlesztése

A különböző összetételű kompozit minták sikeres előállításához, nélkülözhetetlen a Ti-TiB₂ porkeverékek ismerete, ezért mindegyik összetétel esetében SEM felvételeket készítettem melyekből az 5 m/m% TiB₂-ot tartalmazó mintát mutatom be a 2. ábrán.



2. ábra 5 m/m% TiB₂-ot tartalmazó Ti-TiB₂ porkeverék SEM felvételei 30 perc keverés után kis (a) és nagy (b) nagyításban

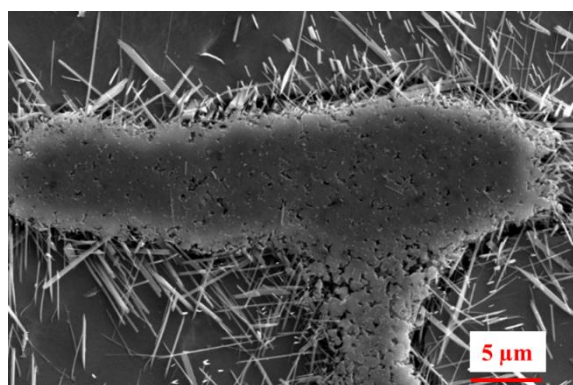
Ahogy az a felvételeken jól látható a keverés hatására a Ti mátrix eredeti szivacsos morfológiája nem változott meg, csupán a szerkezetéből adódó felületi üregekbe tapadtak bele a TiB₂ második fázis részecskéi. A SEM vizsgálat esetében is, csak az 5 m/m% TiB₂-ot tartalmazó minták közül az 1000°C-on szinterelt eredményeit mutatom be a legjobb szemléltetés érdekében. A kis nagyítású felvételen (3.a) jól látható, hogy a TiB tűk jellemzően a határokon alakulnak ki. A határok jelen esetben mind a kiinduló egyedi Ti részecskék határát és/vagy a szivacsos morfológiából adódó felületi üregek körvonalának keresztmetszeti vetületét jelentik. A TiB tűk eloszlását egyértelműen a kiinduló porkeverékek SEM felvételén látható TiB₂ részecskék eloszlása határozza meg. Mivel a TiB₂ részecskék jellemzően az egyedi Ti részecskék felületén és felületi üregeiben tapadtak meg, így a kialakuló TiB tűk kiinduló pontjai is ezekre a helyekre koncentrálnak. A minták összetételtől és szinterelési hőmérséklettől függetlenül hasonló mikroszerkezettel rendelkeztek, az egyetlen különbség a minták között, a kialakult TiB tűk mennyiségében volt megfigyelhető, miszerint a TiB mennyisége mind a szinterelési hőmérséklet növelésével, illetve a kiinduló TiB₂ tartalom növelésével egyaránt nőtt.



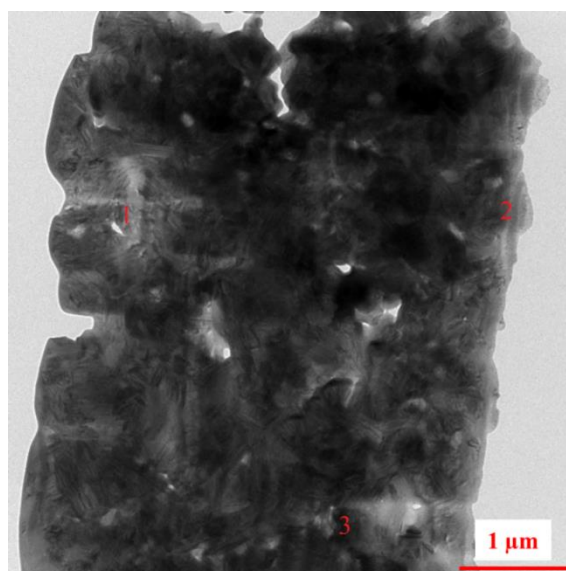
3. ábra 1000°C-on szinterelt 5 m/m% TiB_2 -ot tartalmazó kompozit minták mikroszerkezetéről készült SEM felvételei kis (a) és nagy (b) nagyításban

A mikroszerkezeti felvételeken jól látható, hogy egyfajta réteg (3.b ábra feltapadt réteg) alakult ki a TiB tűk végén, ami a SEM felvételeken a TiB tűk tetejének látszik, amely mikroszerkezeti jelenség minden kompozit esetében tapasztalható volt. Ez a feldolgozott irodalom alapján, első körben TiB agglomerátumnak tűnik, azonban az irodalom jellemzően SEM vizsgálatra alapozva azonosította ezt a réteget TiB agglomerátumnak. Ezért ezen rétegek fázisazonosításához egy agglomerátum körüli területből lamellát készítettünk TEM vizsgálatra. A lamellát a PFIB-SEM berendezésben található Xe ion sugár segítségével állítottuk elő. A vizsgálatot (lamella készítés + TEM vizsgálat) a 4.a ábrán látható 1000°C-on szinterelt 5 m/m% TiB_2 -ot tartalmazó kompozit agglomerátumán végeztük el. A lamella a 4.a ábra képsíkjával párhuzamosan lett kimunkálva oly módon, hogy a nem kívánt anyagrészeket a Xe ionokkal a lamella alsó felületéről kiindulva távolítottuk el. Az elkészített lamellán (4.b) végzett TEM vizsgálat során nagy nagyítású felvételeket készítettünk a vizsgált agglomerátum szerkezetéről,

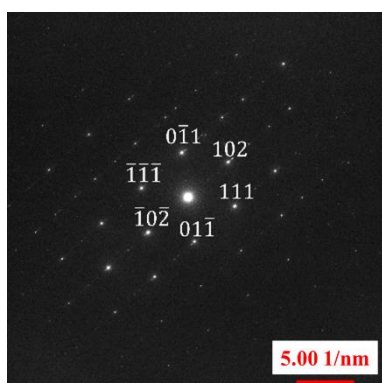
amelyeken lett elvégezve a diffrakciós fázisazonosítás (lásd 4.c-d-e) az eredményét pedig a 8. táblázat foglalja össze.



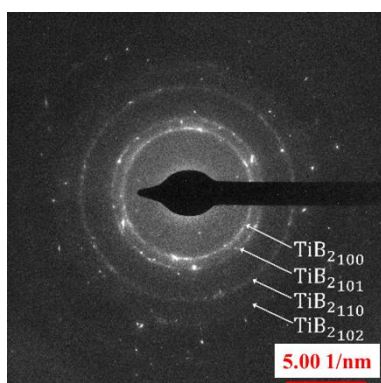
a)



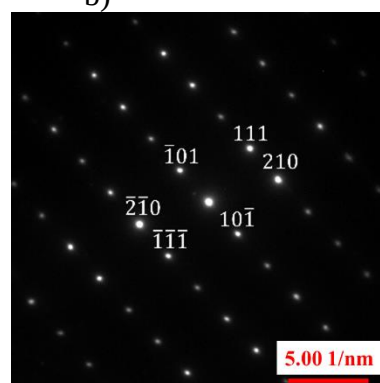
b)



c) 1-es diffrakciós vizsgálati terület



d) 2-es diffrakciós vizsgálati terület



e) 3-as diffrakciós vizsgálati terület

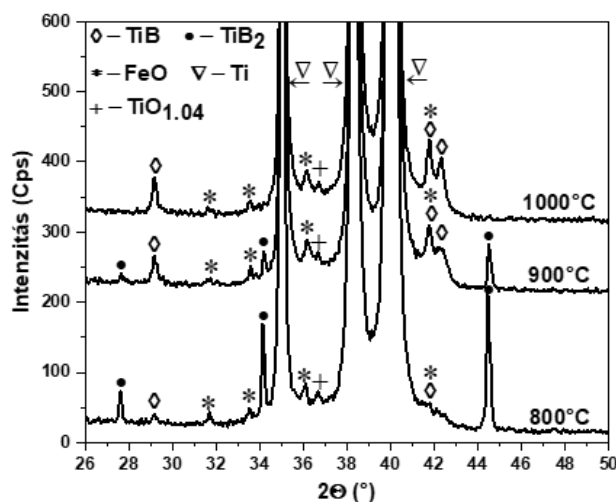
4. ábra 1000°C-on szinterelt 5 m/m% TiB₂-ot tartalmazó minta vizsgált agglomerátuma (a), agglomerátumból készített teljes lamella és a kijelölt három vizsgálati terület (b), TEM diffrakciós felvételek a három vizsgált területen (c-d-e)

8. táblázat A TEM lamella diffrakciós vizsgálata során azonosított rácssíksorozatok, azok rácstávolság értékeik és az azokhoz tartozó fázisok megnevezése

Vizsgált terület	1-es terület	2-es terület	3-as terület
Azonosított rácssíkok és rácstávolságaik	$d_{(011)} = 2,564 \text{ \AA}$ $d_{(111)} = 2,400 \text{ \AA}$ $d_{(102)} = 2,139 \text{ \AA}$	$d_{(100)} = 2,465 \text{ \AA}$ $d_{(101)} = 2,158 \text{ \AA}$ $d_{(110)} = 1,518 \text{ \AA}$ $d_{(102)} = 1,385 \text{ \AA}$	$d_{(101)} = 3,756 \text{ \AA}$ $d_{(111)} = 2,381 \text{ \AA}$ $d_{(210)} = 2,186 \text{ \AA}$
Beazonosított fázis	TiB (PDF-073-2148)	TiB ₂ (PDF-35-0741)	TiB (PDF-073-2148)

A beazonosított fázisok alapján kijelenthető, hogy a vizsgált réteg, egy közel homogén összetételű agglomerátum, amit jellemzően TiB tűk alkotnak, át nem alakult TiB₂ jelenléte mellett.

Az előállított kompozitok alkotó elemei ugyanazok, csupán a hozzáadott TiB_2 mennyisége változik, így a kompozitokban lejároló fázisátalakulások, XRD-vel kimutatható tendenciák a legnagyobb mennyiségű második fázissal rendelkező minták esetében a legszembetűnőbbek, így a továbbiakban csak az 5 m/m% TiB_2 -ot tartalmazó kompozitok minta eredményeit mutatom be, amelyet az 5. ábra szemléltet, amíg a számolt fázismennyiségeket a 9. táblázat tartalmazza.



5. ábra 800°C, 900°C, 1000°C-on szinterelt 5 m/m% TiB_2 -ot tartalmazó kompozit minták mért XRD intenzitás görbéi és azonosított fázisai

9. táblázat Ti-5 m/m% TiB_2 kompozitok számolt fázismennyiségei (hiba: ± 1 relatív szórás)

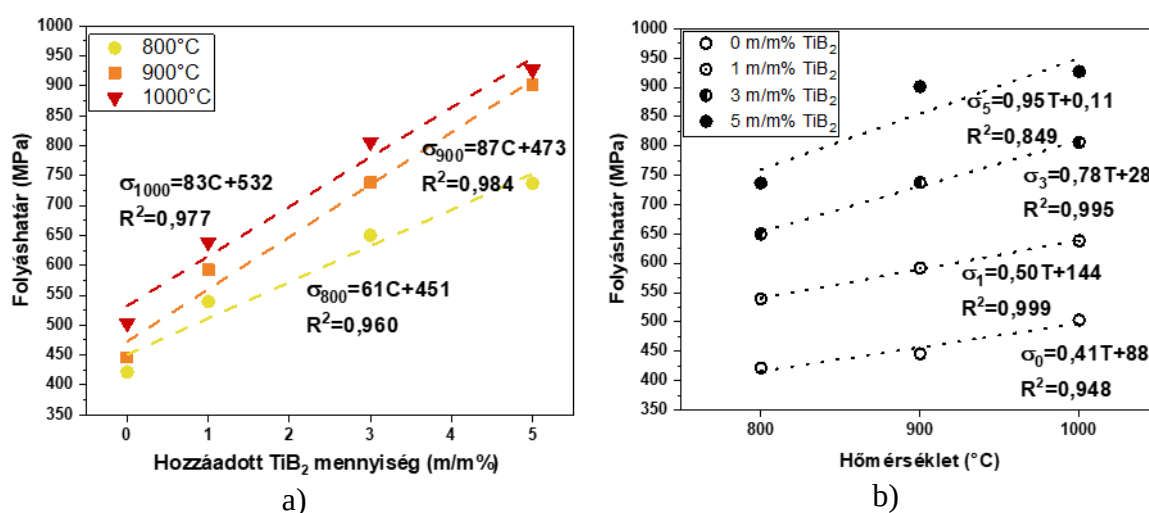
Szinterelési hőmérséklet (°C)	Fázismennyiség (m/m%)				
	TiB_2	TiB	FeO	$\text{TiO}_{1.04}$	Ti
800	3.8	2	1.8	0.2	92.2
900	1.1	6.5	0.5	k.h.a	91.9
1000	0	8.4	0.6	k.h.a	91

(Megjegyzés: k.h.a. = kimutatási határ alatt, $< 0,1$ m/m%)

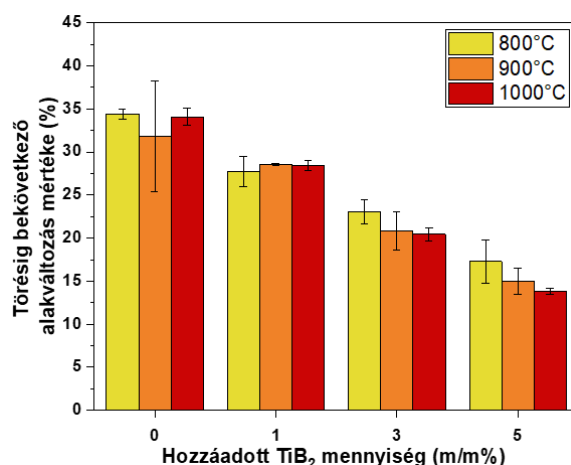
Látható, hogy mindegyik szinterelési hőmérsékleten végbemegy a $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ átalakulása, azonban eltérő mértékben, feltételezhetően az eltérő diffúziós sebességek miatt. Az eredményeken az is látható, hogy a szinterelési hőmérséklettel arányos az erősítő fázisok ($\text{TiB}_2 + \text{TiB}$) mennyisége. Továbbá, a TiB_2 mennyiségtől függetlenül, mindegyik kompozitban ugyanazt az öt fázist lehetett azonosítani melyek a Ti (PDF-44-1294), TiB (PDF-05-0700), TiB_2 (PDF-35-0741), $\text{TiO}_{1.04}$ (PDF-43-1295) és FeO (PDF-06-0615) voltak. A mintákban azonosított FeO az örlés során az acél örlőtégelyből és örlőgolyókból a porkeverékbe kerülő Fe szennyeződésből, illetve a Ti-on és TiB_2 -on lévő passzív oxidréteg oxigéntartalmából alakult ki a szinterelés során. A $\text{TiO}_{1.04}$ hasonlóan a szinterelés során alakul ki a mintákban, feltételezhetően szintén a passzív oxidrétegből. Az XRD görbéken jól kivehető, hogy a szinterelési hőmérséklet növelésével nő a TiB reflexiók intenzitása és csökken a TiB_2

intenzitása. Azt is megfigyelhetjük, hogy 1000°C-on már csak TiB reflexiók vannak, a TiB₂ nem mutatható ki. A 800°C és 900°C-on szinterelt minták esetében a TiB és TiB₂ csúcsok aránya eltér, amiből arra lehet következtetni, hogy 900°C-on több TiB keletkezik, mint 800°C-on, amit a számolt fázismennyiségek igazolnak is (lásd 9. táblázat). Érdekes megjegyezni, hogy az XRD eredmények alapján 1000°C-on a kompozit mintákban nem volt kimutatható már TiB₂, ezzel szemben a TEM-es diffrakciós vizsgálat során az egyik vizsgálati területen TiB₂-ot azonosítottunk, miszerint ezen minták még tartalmazhatnak át nem alakult TiB₂-ot azonban ezek mennyisége kimutatási határ alatti (<0,1 m/m %).

A nyomóvizsgálattal meghatározott folyáshatár és törésig bekövetkező alakváltozás mértékét a 6. ábra és a 7. ábra szemlélteti.



6. ábra A szinterelt kompozitok folyáshatár értékeinek változása a hozzáadott TiB₂ mennyiség (a) és a szinterelési hőmérséklet (b) függvényében



7. ábra 800°C, 900°C és 1000°C-on szinterelt kompozitok törésig bekövetkező alakváltozás mértékének értékei (oszlop diagram magassága)

A folyáshatár értékek esetében a hozzáadott TiB₂ mennyiségének növelésével és a szinterelés hőmérsékletének növelésével nő a folyáshatár értéke. Ennek oka, hogy a szinterelési hőmérséklet növelésével nő az erősítő fázisok együttes (TiB₂ + TiB) mennyisége. A 6. ábra jól

szemlélteti, hogy a folyáshatár értéke egyenesen arányos mind a szinterelési hőmérséklet változásával mind pedig a hozzáadott TiB_2 mennyiségének növelésével. Ezen arányos változásokat a 6. ábra egyenletei írják le, ahol, az σ_{800} , σ_{900} , σ_{1000} a 800°C , 900°C -on és 1000°C -on szinterelt kompozitok folyáshatár értékét, a σ_0 , σ_1 , σ_3 , σ , pedig a 0, 1, 3, 5 m/m% hozzáadott TiB_2 -ot tartalmazó kompozitok folyáshatár értékét mutatja. C jelöli a hozzáadott TiB_2 mennyiségét (m/m%) a T, pedig a szinterelési hőmérsékletet ($^\circ\text{C}$). Meg kell említeni, hogy a kiinduló TiB_2 és Ti részecskék felületén található oxidrétegből a szinterelés hatására Ti-O szilárdoldat képződhet, így ennek a szilárdságnövelő hatása is szerepet játszhat a kompozitok folyáshatár értékeiben. A TiB_2 részecskeméretéből következik, hogy nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik, mint a Ti por, így a hozzáadott TiB_2 mennyiségével nő a rendszerbe bevitt oxigén tartalom, ezáltal telíti a szilárdoldatot, ami hatására nő a folyáshatár értéke. Így a legjobb szilárdságot szintén az 1000°C -on szinterelt 5 m/m% TiB_2 -ot tartalmazó kompozitok esetében mértem. Ezzel összhangban a törésig bekövetkező alakváltozás mértékének értékei ezzel ellentétes jelleget mutatnak, miszerint a legjobb alakváltozással az erősítő fázis nélküli Ti minták, amíg a legkisebbel az 5 m/m% TiB_2 -ot tartalmazó kompozitok rendelkeznek.

2.2. Ti- TiB_2 nanokompozitok kinetikájának vizsgálata

A különböző szinterelési hőmérsékleteken előállított kompozit mintákban végbement $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ átalakulás mértékét XRD vizsgálatokkal követtem. A mintákhoz tartozó fázismennyiségeket a 10. táblázat tartalmazza. Az XRD-vel meghatározott fázismennyiségekből a TiB_2 -ból átalakult TiB hányadot kétféle képen számíthatjuk. Az átalakult hányadot számolhatjuk a mért TiB_2 mennyiségből a (1) egyenlet alapján vagy a mért TiB mennyiségből a (2) egyenlet alapján. Fontos megjegyezni, hogy a kompozitok megnevezéséhez továbbra is m/m%-ot fogok feltüntetni, azonban a modell számításához V/V%-ok szükségesek, így minden ezzel a kapcsolatos adat V/V%-ban értendő, nem pedig m/m%-ban.

$$Y_{\text{TiB}_2} = 1 - \frac{C_{\text{TiB}_2}}{4,99} \quad (1)$$

$$Y_{\text{TiB}} = \frac{C_{\text{TiB}}}{8,35} \quad (2)$$

Az Y ugyanúgy az átalakult hányadot jelenti mindkét esetben, amíg a C_{TiB_2} és C_{TiB} a TiB_2 és TiB fázisok XRD-vel meghatározott mennyiségét (V/V%). Elmondható, hogy a két egyenlettel számolt átalakult hányad értékek jó összhangban vannak egymással és mivel

mindkét Y ugyanazon folyamathoz tartozó átalakult hányadot hivatott jellemezni, ezért ezen két érték átlagát ($Y_{\text{átlag}}$) fogom felhasználni a további számításokhoz, diagramokon történő ábrázolásokhoz. Az átalakult hányad mennyiségeket (Y_{TiB_2} , Y_{TiB}) és azok átlagát ($Y_{\text{átlag}}$) a 10. táblázat utolsó három oszlopába gyűjtöttem össze. Azokban az esetekben, ahol csak TiB_2 vagy TiB fázis volt mérhető, ott az $Y_{\text{átlag}}$ értéke megegyezik azon fázisból számított Y értékkel [S2].

10. táblázat A különböző hőmérsékleteken szinterelt Ti-5 m/m% TiB_2 kompozitokban számolt fázismennyiségek V/V%-ban, illetve a számolt TiB_2 -ból és TiB -ból a (8) és (9) egyenletek alapján számított átalakult hányadok (Y_{TiB_2} , Y_{TiB}), valamint ezek átlaga ($Y_{\text{átlag}}$) [S2]

T (°C)	t (perc)	Fázismennyiség (V/V%)					Y_{TiB_2} (1)	Y_{TiB} (2)	$Y_{\text{átlag}}$
		TiB_2	TiB	FeO	$\text{TiO}_{1,04}$	Ti			
800	5	4,804	k.h.a.	0,128	k.h.a.	95,000	0,037	---	0,037
	15	4,320	k.h.a.	0,724	0,655	94,300	0,134	---	0,134
	30	3,254	2,552	k.h.a.	k.h.a.	94,151	0,348	0,306	0,327
	60	3,221	2,658	0,108	k.h.a.	94,001	0,355	0,318	0,336
	120	3,185	2,871	0,297	0,292	93,354	0,362	0,344	0,353
	240	3,032	3,238	0,670	0,586	92,474	0,392	0,388	0,390
	360	2,277	4,957	0,942	0,508	91,315	0,544	0,594	0,569
	480	1,797	5,627	0,595	0,541	91,440	0,640	0,674	0,657
	600	0,704	7,178	k.h.a.	k.h.a.	92,029	0,859	0,860	0,859
900	720	0,683	7,398	0,264	k.h.a.	91,581	0,863	0,886	0,875
	10	4,298	1,193	1,211	1,317	91,981	0,139	0,143	0,141
	20	3,350	3,017	0,876	1,946	90,812	0,329	0,361	0,345
	30	2,779	3,913	0,387	0,334	92,588	0,443	0,469	0,456
	60	2,539	4,579	0,843	0,362	91,677	0,491	0,548	0,520
	90	2,208	4,645	0,580	0,260	92,307	0,558	0,556	0,557
	120	1,384	6,130	0,854	0,523	91,109	0,723	0,734	0,728
	150	0,817	7,020	0,832	k.h.a.	91,297	0,836	0,841	0,838
1000	180	0,792	7,311	1,531	0,141	90,225	0,841	0,876	0,858
	5	2,162	4,802	1,101	0,278	91,657	0,567	0,575	0,571
	7,5	1,908	5,087	1,458	0,178	91,369	0,618	0,609	0,613
	10	1,155	6,416	1,481	0,763	90,184	0,769	0,768	0,768
	15	0,942	6,302	0,560	0,180	92,016	0,811	0,755	0,783
	30	0,673	7,237	0,869	0,956	90,265	0,865	0,867	0,866
	45	k.h.a.	8,003	0,166	0,506	91,325	---	0,958	0,958
	60	k.h.a.	8,694	0,795	k.h.a.	90,465	----	(1)	(1)

Megjegyzés: k.h.a. = kimutatási határ alatt, <0,1 V/V%; hiba: ± 1 relatív szórás

A szilárd állapotban történő átalakulásokat általában az Avrami modell alkalmazásával lehet legjobban leírni [1]–[3], melyet a (3) egyenlet szemléltet:

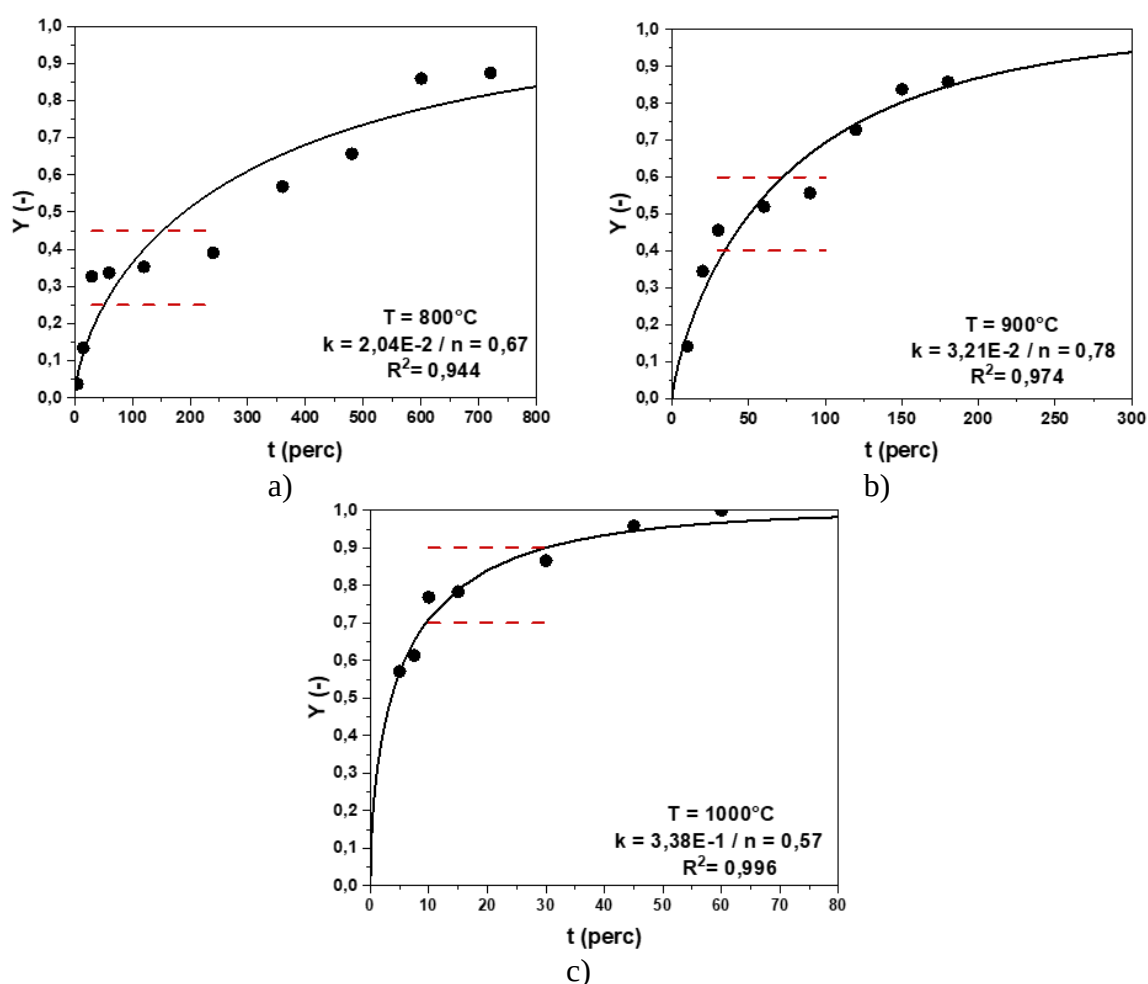
$$Y = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (3)$$

ahol, a t [perc] az adott konstans hőmérsékleten eltöltött idő, n [-] az Avrami kitevő, aminek az értéke általában 2 és 4 közötti, k [perc⁻ⁿ], pedig a sebességi együttható, amit általában az Arrhenius egyenlettel lehet kifejezni.

Az XRD-vel mért TiB_2 és TiB mennyiségekből számított Y átlag értékeket felhasználva a (3) egyenletet $k \cdot t^n$ -re kifejezve a (4) egyenletet kapjuk. Az egyenlet bal oldalát a szinterelési idő függvényében ábrázolva már meghatározhatók lesznek a k és n paraméterek úgy, hogy a felvett pontokra illesztett hatványfüggvény együtthatója és kitevője fogja megadni azokat. Mindhárom szinterelési hőmérséklet esetében elvégeztem ezt a műveletet.

$$-\ln(1 - Y) = k \cdot t^n \quad (4)$$

A leolvasott k és n paraméterek felhasználásával ismét a (3) egyenletbe behelyettesítve kiszámolhatóak már a modellhez tartozó Y értékek 800°C , 900°C és 1000°C -os szinterelés esetén, amelyeket a 8. ábra szemléltet.



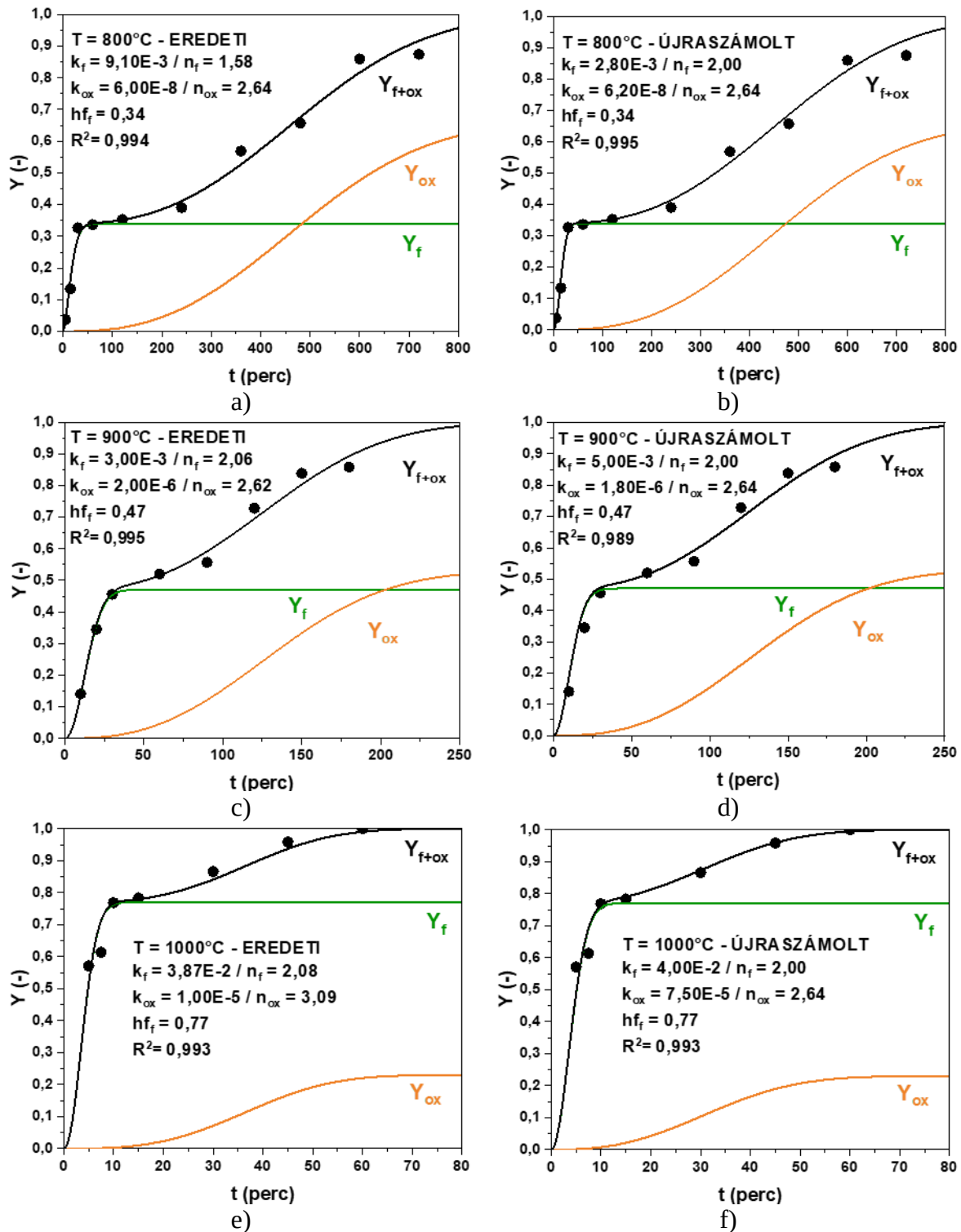
8. ábra 800°C (a), 900°C (b) és 1000°C (c) hőmérsékleteken szinterelt minták mért TiB_2 és TiB átlag mennyiségeiből a (4) egyenlettel számított átalakult hányadok (pontok) és a mérési pontokra a (3) egyenlet alapján illesztett modell (vonal) összehasonlítása (adott hőmérsékletekhez tartozó modell paraméterek a diagramokon). A szaggatott vonalak az átalakulási folyamatban jelentkező lassabb szakasz (plató) tartományát jelölik [S2]

Jól látható, hogy a modell jellege (8. ábra) és a kísérleti értékek változásának jellege nincs összhangban. Továbbá, a kísérleti értékekben az átalakulási folyamat ideiglenes lassulása

figyelhető meg a különböző szinterelési hőmérsékleteknél, mely jelenséget a továbbiakban platóként nevezek (lásd 8. ábra szaggatott vonalak közötti tartomány). Belátható, hogy az egyszerű Avrami modell nem alkalmas az átalakulás teljes jellemzésére, hiszen ezt a plató szakaszt a (3) egyenlet nem tudja lekövetni, illetve az Avrami kitevő értéke is indokolatlanul kicsi (1 alatti) [S2]. Továbbá, a platók jelenléte arra enged következtetni, hogy két különböző lépésben megy végbe a $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ reakció és az egyik domináns folyamat a tapasztalt platóig tart, míg a másik domináns folyamat a platótól kezdődik. A Ti és TiB_2 részecskék egy passzív oxidréteggel rendelkeznek, így logikusan következik, hogy ezen részecskék alkotta Ti/ TiB_2 határfelülete is oxidos lesz. Azonban, a hidegtömörítés során, ez a rideg oxidréteg a Ti és TiB_2 részecskék egymással történő összenyomásával (1,5 GPa) és egymáson történő elcsúszásával feltöredezik és így egy fémes Ti/ TiB_2 határfelületet alakít ki. Ezen fémes határfelületek aránya a szinterelési hőmérséklet növelésével tovább növelhető, az oxigén βTi -ban történő megnövekedett diffúziós sebességének köszönhetően. Továbbá feltételezhető, hogy az átalakulás kinetikája a fémes határfelületen viszonylag gyorsan, amíg az oxidos határfelületen ennél lassabban zajlik párhuzamosan, egy összetettebb folyamat együtteseként. Így jelen esetben ezen a két különböző határfelületen zajló részfolyamatok együttes modellezése szükséges, vagyis a fémes (Y_f) és oxidos (Y_{ox}) határfelületeken külön-külön kialakult hányadok összegének figyelembevétele ($Y = Y_f + Y_{ox}$). A fémes Ti/ TiB_2 határfelületek mennyiségének jelölésére bevezetjük a hf_f [-] paramétert, ami a fémes Ti/ TiB_2 határfelületek arányát jelenti az összes Ti/ TiB_2 határfelülethez képest és ennek értéke 0 és 1 között változhat. Ezek alapján a (3) egyenlethez hasonlóan felírhatóak az Y_f és Y_{ox} mennyiségek a (5) egyenlettel [S2]:

$$Y = hf_f \cdot [1 - \exp(-k_f \cdot t^{n_f})] + (1 - hf_f) \cdot [1 - \exp(-k_{ox} \cdot t^{n_{ox}})] \quad (5)$$

ahol a k_f és n_f illetve k_{ox} és n_{ox} a fémes és oxidos határfelületek modell paraméterei. A peremfeltételek a következők: $t \rightarrow \infty$, $Y_f \rightarrow hf_f$, $Y_{ox} \rightarrow (1 - hf_f)$ és $Y \rightarrow 1$. Fontos megjegyezni, hogy hasonló modellt alkalmaztak propilén-etilén kristályosodási folyamatának leírásához [4], azonban ezt a típusú megközelítést még soha nem alkalmazták Ti- TiB_2 kompozitokban lezajló átalakulási folyamatok jellemzéséhez. A 9. ábra a-c-e részei szemléltetik az (5) egyenlettel számolt modellt, mindhárom szinterelési hőmérséklet esetében.



9. ábra Az eredeti paraméterekkel illesztett dupla Avrami modell (a-c-e) és az újrászámolt paraméterekkel illesztett dupla Avrami modell (b-d-f) összehasonlítása

Jól látható, hogy a korábbi megközelítéshez képest a dupla Avrami modell sokkal jobb egyezést mutat a kísérleti értékekkel, lekövetve a különböző hőmérsékleteken tapasztalt platók jellegét is, ami egyben igazolja is a feltevésünket, miszerint két különböző határfelületen zajlik a reakció párhuzamosan [S2]. A 9. ábra a-c-e részében bemutatott kinetikai számítási módszerrel meghatározott Avrami kitevők (n) és sebességi együtthatók (k) értékei hőmérséklet

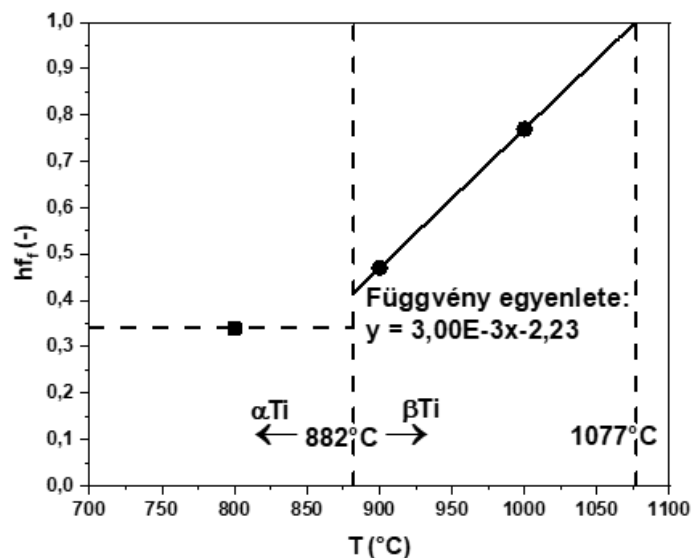
függők. Az is jól látható, hogy a fémes és oxidos folyamathoz tartozó n értékek eltérnek és az oxidos folyamathoz tartozó n értéke minden esetben nagyobb, mint a fémes folyamathoz tartozó n értéke. Ez ismét megerősíti feltételezésünket miszerint a $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ átalakulás feltételezhetően két különböző részfolyamat együtteseként megy végbe. A jelenlegi modell alkalmazásához 6 db n , 6 db k és 3 db h_{f} vagyis összesen 15 db paraméter szükséges. Továbbá a jelenleg rendelkezésre álló pontok mellett a jelenlegi állapotában a modell nem alkalmas a kísérleti tartományon kívüli extrapoláláshoz, melynek oka, hogy a Ti allotróp átalakulásánál az n , k és h_{f} paraméterek ugrásszerűen változnak. Valamint az is ismert, hogy az Avrami kitevők jellemzően hőmérséklet függetlenek, ezért a jelenlegi modellt egy globális paraméter illesztés alá vettem, ahol törekedtem arra, hogy az n_{f} és n_{ox} paraméterek hőmérséklet függetlenek legyenek, amíg a h_{f} értékeket az iterációban már nem változtattam. Az újraszámolt modellt a 9. ábra b-d-f részei szemléltetik. A modell paramétereinek újraszámítása szemmel láthatóan hasonlóan jó egyezést eredményez a kísérleti pontok és a modell görbéje között, valamint az n már hőmérséklet független. Az újraszámítás után a fémes határfelületi átalakulás n értéke 2,00, amíg az oxidos határfelületi átalakulás n értéke 2,64. Cahn szerint [5], ha az Avrami kitevők értéke 1 és 2 közötti, akkor a csíráképződési helyek véletlenszerűek a felületen bárhol. Ha 2 és 3 közötti értékűek, akkor a csíráképződési helyek nem véletlenszerűen helyezkednek el, hanem a részecskék szélén ($n=2$) vagy a részecskék sarkaiban ($n=3$). Ebből következik, hogy a fémes határfelületeken zajló átalakulás a részecskék szélein, amíg az oxidos határfelületek esetében inkább a részecskék sarkaiban indul meg. Az újraszámolt dupla Avrami modell paramétereit a 11. táblázat foglalja össze.

11. táblázat Az újraszámolt dupla Avrami modell paramétereinek értékei vagy számítási egyenletei. A (5) egyenletbe és a táblázatban leírt egyenletekbe a hőmérséklet behelyettesítése °C-ban, az idő behelyettesítése pedig percben történik [S2]

Paraméter	Érték / egyenlet	Hőmérséklet tartomány (°C)
h_{f}	0,34	882 alatt
	$h_{\text{f}} = 0,00300 \cdot T - 2,23$	882 és 1077 között
	1,00	1077 felett
n_{f}	2,00	bármilyen
k_{f}	0,0028	800
	$= \exp\left(21,2 - \frac{31100}{T + 273}\right)$	882 felett
n_{ox}	2,64	bármilyen
k_{ox}	$= \exp\left(28,3 - \frac{48300}{T + 273}\right)$	bármilyen

A különböző hőmérsékletekhez tartozó h_{f} paraméter hőmérséklet függését a 10. ábra szemlélteti. Érdekes megemlíteni, hogy az oxidos határfelületen zajló $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$

átalakulás feltételezhetően két különböző folyamat során vagy azok együtteseként mehet végbe. Az első lehetséges mechanizmus a bór atomok és/vagy ionok oxidrétegen át történő diffúziója és az azt követő fémes határfelületen végbemenő kémiai reakció. A második lehetséges mechanizmus a Ti-on és TiB₂-on jelenlévő oxidréteg oxigéntartalmának Ti mátrixban történő beoldódásának köszönhetően újonnan kialakult fémes határfelületen végbemenő kémiai reakció.



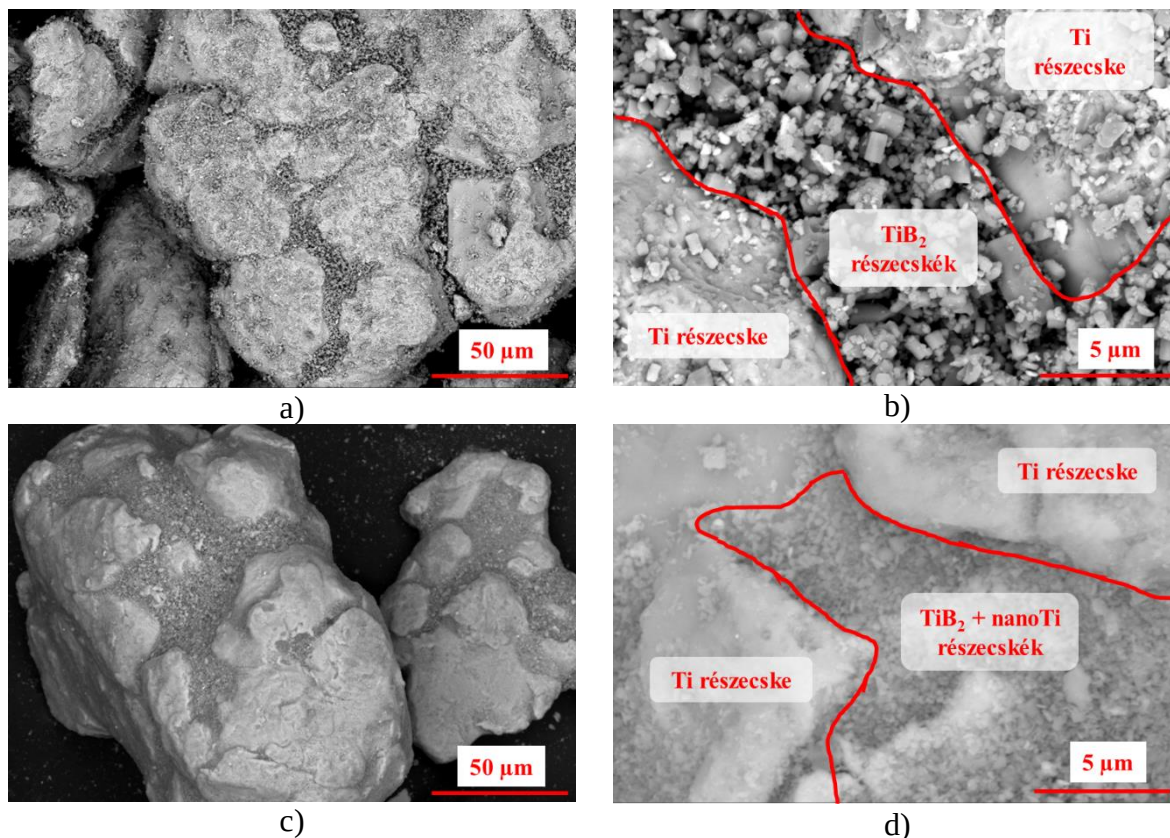
10. ábra A hf_f paraméter értékeinek hőmérséklet függése.

A bal oldali függőleges szaggatott vonal a Ti allotróp átalakulási hőmérsékletét jelöli, amíg a jobb oldali függőleges szaggatott vonal az $hf_f=1$ -re extrapolált hőmérsékletet jelöli [S2]

Látható, hogy az α Ti és β Ti fázisokhoz tartozó hf_f értékek nem egy ugyanazon egyenes mentén helyezkednek el, így feltételezhető, hogy a két eltérő fázisban két különböző trendnek megfelelően változik a hf_f paraméter és a két trend közötti váltópont az allotróp átalakulás pontja, hasonlóan az oxigén α Ti és β Ti fázisokhoz tartozó diffúziós sebességének változásához [6]. Ebből logikusan arra lehet következtetni, hogy a hf_f paraméter hőmérséklet függő tagja a már korábban feltételezett oxigén Ti-ban történő beoldódásával van viszonyban, hiszen amíg a bór diffúziójára nincs hatással a Ti allotróp átalakulása, addig az oxigén beoldódására jelentős hatással van.

2.3. Ti-TiB₂-nanoTi hibrid nanokompozitok fejlesztése

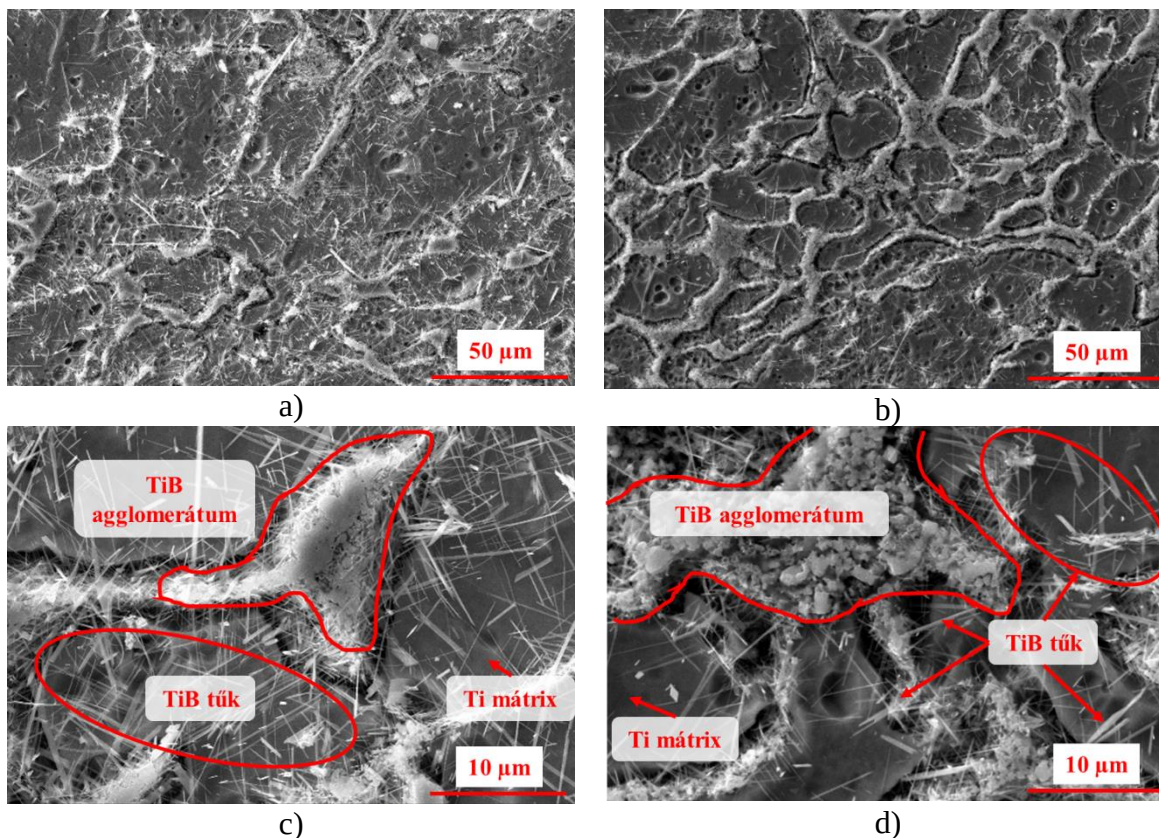
A hibrid kompozitok mechanikai és mikroszerkezeti tulajdonságaiban bekövetkező változások megértéséhez, elengedhetetlen a hibrid porkeverék és nem hibrid porkeverékek összehasonlítása, melyet az 11. ábra szemléltet.



11. ábra 5 m/m% TiB_2 -ot tartalmazó nano Ti nélküli porkeverék (a-b) és 5 m/m% TiB_2 -ot + 5 m/m% nano Ti-t tartalmazó porkeverék (c-d) SEM felvételei 30 perces keverést követően [S3]

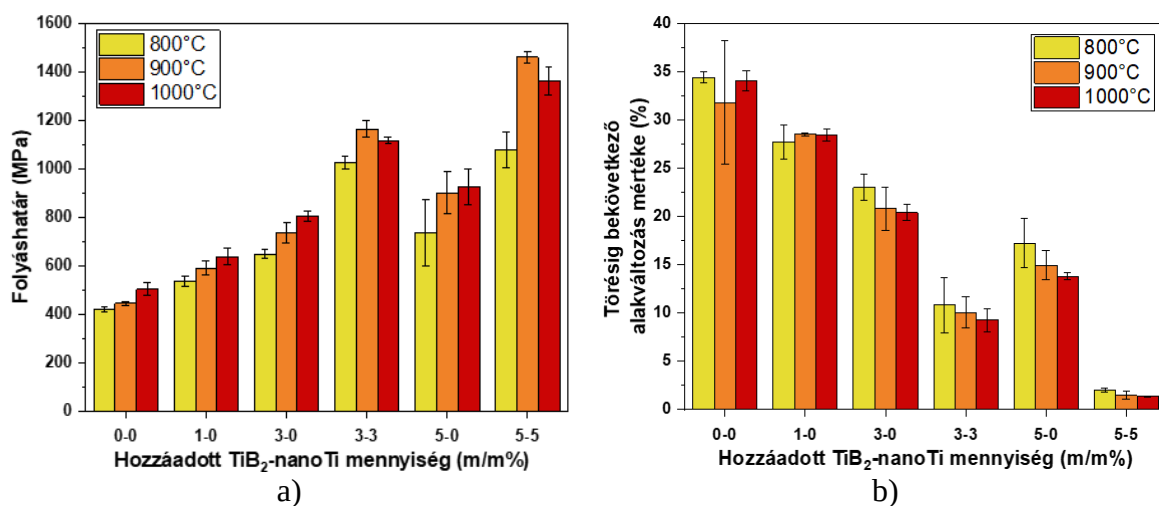
Látható, hogy az 5 m/m%-os hibrid porkeverék az 5 m/m%-os nem hibrid porkeverékhez hasonló szerkezettel rendelkezik, vagyis itt is megmarad a Ti kiinduló szivacsos morfológiája és a Ti részecskék üregei feltöltődnek a nano és mikronos második fázis részecskéivel. Fontos kiemelni, hogy a nem hibrid porkeverék esetében a Ti részecskék üregeibe feltapadt TiB_2 részecskék hézagosan helyezkednek el, köztük még vannak ki nem töltött terek (lásd 11.a és b ábra). Ezzel szemben a hibrid porkeverékben ezen TiB_2 részecskék között található üregek is teljes mértékben feltöltődnek a nano Ti részecskékkel, ezáltal pedig külsőre teljesen zárt részecskéket alkotva (lásd 11.c és d ábra) [S3]. Az 1000°C -on szinterelt nem hibrid és hibrid kompozitok minták SEM felvételeit az 12. ábra szemlélteti kis és nagy nagyításokban. A mikroszerkezet vizsgálat során nem lehetett szignifikáns különbséget kimutatni az 5 m/m%-os hibrid és 5 m/m%-os nem hibrid kompozitok között. Mindkét kompozit esetében jól láthatóak az átalakult TiB tűk, amelyek a kiinduló szivacsos Ti részecskék határan helyezkednek el elsősorban, valamint a már korábban bemutatott és vizsgált TiB agglomerátumok is megfigyelhetők [S3]. Az XRD vizsgálat során szintén öt fázist lehetett azonosítani, amelyek a Ti (PDF-44-1294), TiB (PDF-05-0700), TiB_2 (PDF-35-0741), $\text{TiO}_{1,04}$ (PDF-43-1295) és FeO (PDF-06-0615) voltak. A számolt fázismennyiségek alapján,

elmondható, hogy a hibrid és nem hibrid kompozit párok TiB és TiB₂ mennyiségében eltérés nem tapasztalható.



12. ábra A 1000°C-on szinterelt 5 m/m% TiB₂ tartalmú nem hibrid (a-c) és hibrid (b-d) kompozitok SEM felvételei [S3]

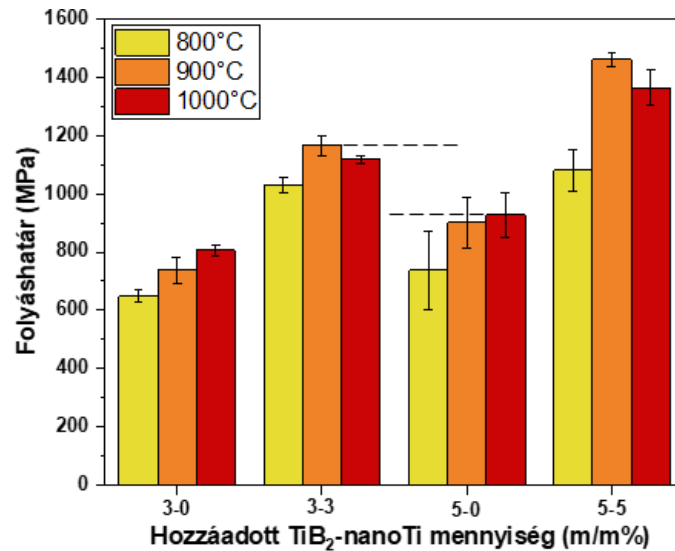
A nyomóvizsgálattal meghatározott folyáshatár, illetve a törésig bekövetkező alakváltozás mértékére is jelentős hatással van a hozzáadott nanoTi, melyet az 13. ábra szemléltet.



13. ábra 800°C, 900°C és 1000°C-on szinterelt hibrid és nem hibrid Ti-TiB₂ kompozitok folyáshatár (a) és a törésig bekövetkező alakváltozás mértékének (b) értékei (bal oldali érték a hozzáadott TiB₂, jobb oldali érték a hozzáadott nanoTi mennyiségét jelöli) [S3]

Megfigyelhető, hogy amíg a szinterelési hőmérséklet növelésének hatására a folyáshatár értékekben lineáris tendenciájú növekedés következik be a nem hibrid kompozitok esetében, addig a hibrid kompozitok esetében a folyáshatár érték maximumos görbe szerint változik, ami 900°C környékén tetőzik. Ennek a két eltérő jellegnek az oka a hibrid kompozitok porkeverékének szerkezetével magyarázható. Ahogy azt a 11. ábrán láthattuk a hibrid porkeverékben a nanoTi részecskék feltöltik a mátrix Ti részecskéinek üregeibe betapadt TiB₂ részecskék között üresen maradt területeket. A hibrid kompozitok szinterelése során az $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2 \text{TiB}$ reakcióban az átalakuláshoz szükséges Ti egyik forrása minden bizonnyal a nanoTi részecskék, mert ezek a részecskék vannak fizikálisan a legközelebb a TiB₂ részecskékhez, kifejezetten a mátrix Ti részecskéinek üregeiben. Így szintereléskor a TiB keletkezése során a hozzáadott nanoTi mennyisége csökkenni fog. Közismert, hogy minél nagyobb a hőmérséklet annál gyorsabban zajlik a reakció, amiből következik, hogy 1000°C-on gyorsabban zajlik, mint 900°C-on, így az 1000°C-on szinterelt mintákban kevesebb nanoTi mennyiség marad szinterelés végén mint 900°C-on. A hibrid kompozitok keménység és folyáshatár értékeit a hozzáadott TiB₂ mennyisége, a $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2 \text{TiB}$ reakciónak köszönhetően a TiB fázis mennyiségének növekedése és a hozzáadott nanoTi mennyisége, valamint a hozzáadott erősítő fázisokkal a kompozitok rendszerébe bevitt oldott oxigén tartalom együttesen adja. Ezért érthető, hogy az 1000°C-on szinterelt minták szilárdsági értékei a 900°C-on szintereltékhez képest azért csökkennek le, mert ugyan több TiB fázis keletkezik, azonban a nanoTi mennyisége lecsökken 1000°C-on a 900°C-on szinterelthez képest és a növekvő TiB mennyisége nem tudja kompenzálni a csökkenő nanoTi mennyiségének szilárdsági tulajdonságokra kifejtett hatását. Ezzel szemben, az kijelenthető, hogy a törésig bekövetkező alakváltozás mértéke (13.b ábra) a hibrid kompozitoknál minden esetben kisebb, mint a nem hibrid párjaik esetében.

A folyáshatár értékeket vizsgálva azt is láthatjuk, hogy a 3 m/m%-os és 5 m/m%-os hibrid kompozitok nemcsak a nem hibrid kompozit párjuk folyáshatár értékeit haladják meg, hanem nagyobb TiB₂ mennyiséggel rendelkező nem hibrid kompozitét is (lásd 14. ábra).

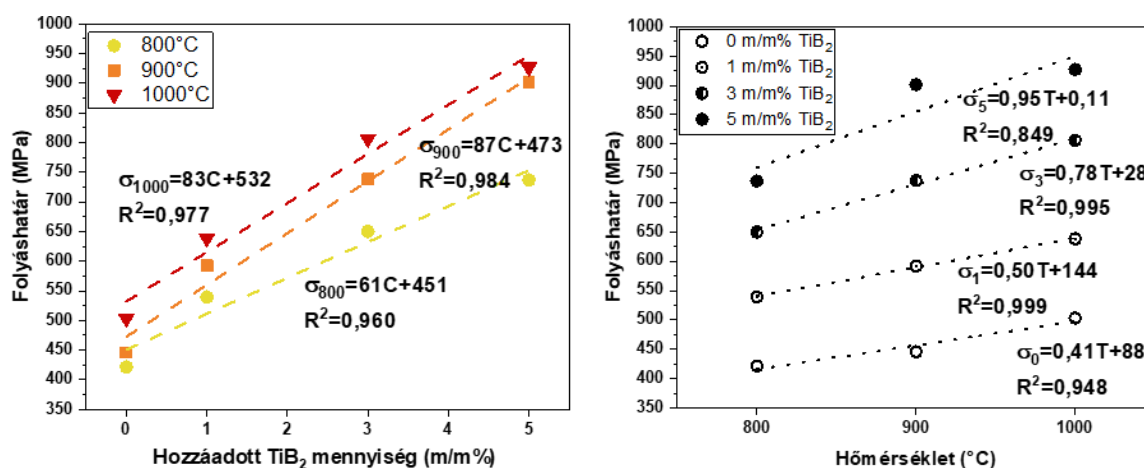


14. ábra 800°C, 900°C és 1000°C-on szinterelt 3 és 5 m/m% TiB₂-ot tartalmazó hibrid és nem hibrid kompozitok folyáshatár értékeinek összehasonlítása
(bal oldali érték a hozzáadott TiB₂, jobb oldali érték a hozzáadott nanoTi mennyiségét jelöli) [S3]

Az ábra jól szemlélteti, hogy a 3 m/m%-os hibrid kompozit jelentősen meghaladja az 5 m/m%-os nem hibrid kompozit folyáshatár értékét is. Ebből azt a következtetést tudom leszűrni, hogy a nanoTi hozzáadásával nemcsak egyszerűen növelhető a folyáshatár értéke, hanem akár a TiB₂ mennyiségének csökkentése is lehetséges a folyáshatár érték csökkenésének elkerülése mellett. Érdeemes megjegyezni, hogy a TiB₂ nanoTi-ra való cserélése a kompozit minták alakíthatóságát csökkenteni fogja, ami fontos lehet az utómegmunkálás és későbbi felhasználás szempontjából [S3].

Tézisek

- 1) A porkohászati technológiával Ti és TiB_2 por alapanyagokból előállított Ti-TiB- TiB_2 -FeO- $\text{TiO}_{1,04}$ összetételű kompozitok folyáshatár értékei a hozzáadott TiB_2 mennyiségével és a szinterelési hőmérséklettel egyenes arányban változnak, melyet az alábbi diagramok és egyenletek írnak le:



ahol, az σ_{800} , σ_{900} , σ_{1000} a 800 $^{\circ}\text{C}$, 900 $^{\circ}\text{C}$ -on és 1000 $^{\circ}\text{C}$ -on szinterelt kompozitok folyáshatár értékét, a σ_0 , σ_1 , σ_3 , σ_5 , pedig a 0, 1, 3, 5 m/m% hozzáadott TiB_2 -ot tartalmazó kompozitok folyáshatár értékét mutatja. C jelöli a hozzáadott TiB_2 mennyiségét (m/m%) a T, pedig a szinterelési hőmérsékletet ($^{\circ}\text{C}$).

- 2) Megállapítottam, hogy a $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ reakció során keletkező TiB képes a kompozitok folyáshatárát növelni, annak ellenére, hogy a TiB kisebb szilárdsággal rendelkezik, mint a TiB_2 . Ennek oka, hogy a keletkező TiB térfogataránya és tűs alakjából következő fajlagos felülete nagyobb a TiB_2 -hoz képest, ami képes kompenzálni a TiB és TiB_2 közötti eltérő szilárdsági tulajdonság értékekből adódó szilárdságnövelő hatást.
- 3) A Ti-TiB₂-TiB kompozitokban megjelenő agglomerátumot alkotó fázisokat illetően az irodalom ellentmondásos, néhány irodalomban TiB-ra és TiB_2 -ra utaló vizuális megfigyelés olvasható, amíg más irodalomban az agglomerátumot Ti fázisként írják le. Elektrondiffrakciós fázisazonosítással igazoltam, hogy ezen kompozit típusra jellemző agglomerátumot kizárólag TiB és TiB_2 fázisok alkotják.

- 4) A porkohászati technológiával Ti és TiB₂ por alapanyagokból előállított Ti-TiB-TiB₂-FeO-TiO_{1,04} összetételű kompozitokban lezajló $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ átalakulás dupla Avrami modellel írható le. A $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ átalakulás részben fémes Ti/TiB₂ és részben oxidréteggel borított Ti/TiB₂ határfelületeken keresztül zajlik. Dupla Avrami megközelítés a fémes területen az irodalomban nem található, egyedül a polimerek átalakulásához kapcsolódóan fordul elő. A dupla Avrami modellt az alábbi egyenlet írja le, paramétereit a táblázat tartalmazza:

$$Y = hf_f \cdot [1 - \exp(-k_f \cdot t^{n_f})] + (1 - hf_f) \cdot [1 - \exp(-k_{ox} \cdot t^{n_{ox}})]$$

ahol az Y az átalakult hányad mennyiségét jelenti, a k_f és n_f illetve k_{ox} és n_{ox} a fémes, illetve oxidos határfelületek sebességi együtthatói és Avrami kitevői, amíg a hf_f a fémes Ti/TiB₂ határfelület arányát jelenti az összes Ti/TiB₂ határfelülethez képest és ennek értéke 0 és 1 között változhat.

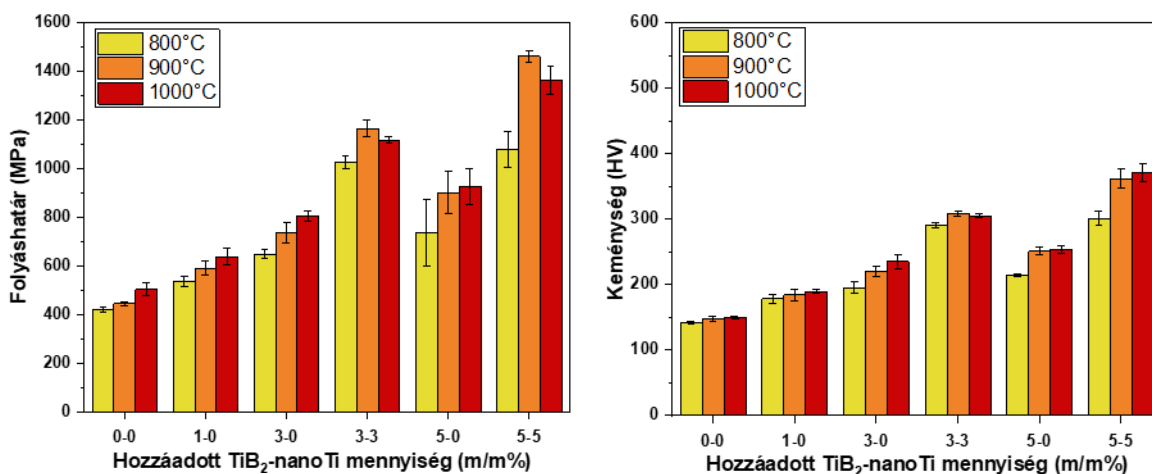
Paraméter	Érték / egyenlet	Hőmérséklet tartomány [°C]
hf_f	0,34	882 alatt
	$f_f = 0,00300 \cdot T - 2,23$	882 és 1077 között
	1,00	1077 felett
n_f	2,00	bármilyen
k_f	0,0028	800
	$= \exp\left(21,2 - \frac{31100}{T + 273}\right)$	882 felett
n_{ox}	2,64	bármilyen
k_{ox}	$= \exp\left(28,3 - \frac{48300}{T + 273}\right)$	bármilyen

- a) Az oxidos határfelületen zajló átalakulás fő mechanizmusa ugyanaz marad αTi és βTi állapotban is, ami az oxidok oxigéntartalmának Ti mátrixba történő beoldódásából majd a $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ kémiai reakcióból tevődik össze.
- b) Az Avrami kitevő értéke azt mutatja, hogy a fémes határfelületen a részecskék szélén, amíg az oxidos határfelületen a részecskék sarkaiban indul meg az átalakulás.

5) A nagy energiájú őrléssel előállított nanoszemcsés Ti segítségével, az irodalomban nem található hibrid nanokompozitot (Ti-nanoTi-TiB₂-TiB) állítottam elő.

a) A hibrid kompozitok szinterelése során az $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ reakcióban az átalakuláshoz szükséges Ti egyik forrása a nanoszemcsés Ti, mert ezek vannak a legközelebb a TiB₂ részecskékhez. Pásztázó elektronmikroszkópiás felvételekkel igazolható, hogy a nanoszemcsés Ti megjelenik a Ti részecskék üregeiben, ezzel segítve az átalakulást, ezzel szemben a nanoszemcsés Ti-t nem tartalmazó kompozitok Ti üregeiben csak TiB₂ található.

b) A hibrid kompozitok keménység és folyáshatár értékeit elsősorban a hozzáadott TiB₂, a $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ reakció során keletkező TiB, valamint a hozzáadott nanoszemcsés Ti mennyisége együttesen befolyásolja. Továbbá szerepe van a hozzáadott erősítő fázisokkal a kompozitok rendszerébe bevitt oldott oxigén tartalomnak is. Ugyanannyi TiB₂-ot tartalmazó hibrid kompozitok folyáshatár értéke (66%-kal) és keménység értéke (70%-kal) egyaránt jelentősen növekedett a nanoszemcsés Ti-t nem tartalmazó kompozitokhoz képest, melyeket az alábbi diagramok szemléltetnek:



c) Azonos hozzáadott TiB₂ és nanoszemcsés Ti-t tartalmazó hibrid kompozit minták esetében az 1000°C-on szinterelt minták szilárdsági értékei a 900°C-on szintereltékhez képest kisebbek. Ugyan több TiB fázis keletkezik azonban a nanoszemcsés Ti mennyisége lecsökken 1000°C-on a 900°C-on szinterelthez képest a $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ reakciónak köszönhetően és ezt már nem tudja kompenzálni a növekvő TiB mennyisége. Ugyanakkor a törésig bekövetkező alakváltozás mértéke a nanoszemcsés Ti hozzáadásával monoton csökken.

Az eredmények hasznosulása

A disszertációban ismertetett újszerű Ti-TiB-TiB₂-nanoTi összetételű hibrid kompozit alkalmazása esetén a nanoTi hozzáadásának köszönhetően csökkenthető a TiB₂ mennyisége anélkül, hogy csökkenne a kompozitok mechanikai tulajdonságainak értékei (folyáshatár, keménység).

A hibrid kompozit kisebb bór és nagyobb Ti tartalmának köszönhetően, lecsökken az intermetallikus vegyületek mennyisége és így valószínűsíthetőleg az újrahasznosítása is megváltozhat.

Továbbá a kevesebb rideg második fázis szükséglete miatt lehetőség nyílik a bevett technológiai paraméterek változtatására, aminek eredményeként akár csökkenhetnek az előállításához szükséges erőforrások is (kevesebb rideg, kemény fázis → könnyebb tömöríthetőség → kisebb energiabevitel).

A Ti-TiB-TiB₂ kompozitokban lezajló $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ átalakulás leírásához alkalmazott dupla Avrami modell, pedig lehetőséget biztosít olyan kísérletek megtervezésére, amelyekkel kapcsolatosan nincs előzetes adat, információ.

A hibrid kompozitok mindazokon a területeken alkalmazhatók, ahol a hagyományos Ti-TiB₂-TiB kompozitok, mint például az orvosi implantátumok, autóalkatrészek, vágószerszámok vagy magas hőmérsékleti körülmények között működő szerkezeti anyagok. Valamint a nagyobb szilárdsági és keménységi értékeknek köszönhetően az alkalmazási területek tovább bővíülhetnek.

Summary

In my research Ti-TiB-TiB₂ composites were produced by powder metallurgy. The composite production was built of the powder mixture making in a planetary ball mill, cold pressing and sintering of the green samples. In the Ti-TiB₂ system a well-known $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ reaction takes place forming TiB whiskers. The aim of my research was to investigate the kinetic aspects of the $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ reaction and to examine the effects of the different TiB₂ content on the mechanical properties and microstructure and also to describe the relation between these two properties. Furthermore, a new, Ti based hybrid composites were also fabricated, in which the Ti was used as both matrix and reinforcing material beside the TiB₂ reinforcing material.

Based on the results, it can be said that the TiB forming occurs in every sintering temperature (800-900-1000°C), however the transformed proportion differs and the most TiB whiskers are formed at 1000°C. The mechanical test showed that, the more the initial TiB₂ content and the higher the sintering temperature the highest mechanical properties values (hardness, yield strength) can be achieved. The reinforcing TiB₂ content and sintering temperature is directly proportional to the mechanical properties.

The novel, hybrid Ti based composites showed significantly higher mechanical properties values compared to the composites without nanoTi reinforcing phase. Furthermore, it can be said, that the addition of the nanoTi can also decrease the need of TiB₂ content and with that, it is not just maintaining but increasing the yield strength and hardness values in the hybrid composites compared to the traditional Ti-TiB-TiB₂.

The results of the experiments concerning the kinetic aspects of the $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = \text{TiB}$ transformation showed that, the simple Avrami model is not able to properly describe the process, due to the presence of the plateaus, however a double Avrami model can describe it. This double Avrami model supposes the transformation occurs on two different interfaces parallelly, namely metallic Ti/TiB₂ and oxidized Ti/TiB₂ interfaces until 1077°C. After 1077°C the oxidized transformation type ceases to exist due the dissolution of the oxides into the Ti matrix and the transformation turns back to a simple Avrami model type process. The model showed good relation, with the experimental data which supports the ideas mentioned above. Furthermore, using the parameters of the double Avrami model, it is possible to extrapolate to the temperature beyond the experimental values, helping the work of others in similar experiments.

Irodalomjegyzék

- [1] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. I General Theory,” *J. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, Dec. 1939, doi: 10.1063/1.1750380.
- [2] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei,” *J. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 2, pp. 212–224, Feb. 1940, doi: 10.1063/1.1750631.
- [3] M. Avrami, “Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 177–184, Feb. 1941, doi: 10.1063/1.1750872.
- [4] Y. L. Chiari, M. Vadlamudi, R. Chella, K. Jeon, and R. G. Alamo, “Overall crystallization kinetics of polymorphic propylene–ethylene random copolymers: A two-stage parallel model of Avrami kinetics,” *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 11, pp. 3170–3182, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.03.075>.
- [5] J. W. Cahn, “Transformation kinetics during continuous cooling,” *Acta Metall.*, vol. 4, no. 6, pp. 572–575, 1956, doi: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(56\)90158-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(56)90158-4).
- [6] G. V. Szamszonov, *Az oxidok fizikai és kémiai tulajdonságai*. Moszkva, 1978.

A tézisekhez kapcsolódó saját publikációk jegyzéke

[S1] – D. A. Angel, T. Mikó, M. Benke, Z. Gácsi, Characterization of Ceramic Particle Reinforced Titanium Composite Produced Via Powder Metallurgy, Arch. Metall. Mater. vol. 65, No 2, pp. 515-519-515–519, 2020, doi:10.24425/amm.2020.132788

[S2] – D. A. Angel, T. Mikó, F. Kristály, M. Benke, Z. Gácsi, G. Kaptay, Complex Avrami kinetics of TiB₂ transformation into TiB whiskers during sintering of Ti -TiB₂ nanocomposites, J. Alloys Compd., vol. 894, 162442, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162442>
(4. TÉZIS)

[S3] – D. A. Angel, T. Mikó, F. Kristály, M. Benke, Z. Gácsi, Development of TiB and nanocrystalline Ti reinforced novel hybrid Ti nanocomposite produced by powder metallurgy, J. Mater. Sci., published online: 2022.01.07, doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06833-x>
(5. TÉZIS)

[S4] – D. A. Angel, M. Benke, T. Mikó, Z. Gácsi, The Effect of the Mechanical Alloying on Rutile Reinforced Titanium Powder by High Energy Ball Milling, in WorldPM 2018 Conference Proceeding, 2018, pp. 114–117.

[S5] – D. A. Angel, M. Benke, T. Mikó, Z. Gácsi, The effect of the pressing on rutile reinforced titanium, in Congress proceeding Euro PM2018 Congress & Exhibition, EPMA 2019, ISBN: 9781899072507

[S6] – Angel Dávid Ádám, Mikó Tamás, Benke Márton, Gácsi Zoltán, A szinterelő közegek hatása a porkohászati úton előállított Ti-TiB₂ kompozitok mechanikai tulajdonságára. Anyagok Világa, 16 (1). pp. 12-17, 2021, ISSN 1586-0140

[S7] – Angel Dávid Ádám, Benke Márton, Gácsi Zoltán, Ti-TiB₂ kompozit porkohászati előállítása és mikroszerkezet vizsgálata színes maratással, Anyagmérnöki tudományok, 40/1 pp 5-8, 2020, ISSN 2063-6784