

Ph.D. értekezés tézisei

KARBON SZÁLLAL ERŐSÍTETT ALUMÍNIUM MÁTRIXÚ KOMPOZITOK AL/C HATÁRFELÜLETÉNEK JELLEMZÉSE

Magyar Anita
okl. anyagmérnök

Tudományos vezető:
Dr. Gácsi Zoltán
egyetemi docens

Kerpely Antal
Anyagtudományok és technológiák
Doktori Iskola

Miskolc
2004

1. Bevezetés, célkitűzések

A kompozitok olyan mesterségesen előállított, mikroszkópiusan összetett szilárd anyagok, amelyeket több –egyedi anyagként is alkalmazható– különböző alapanyag épít fel. A kompozitok jellemzői tehát az őket alkotó anyagok (mátrix és erősítő fázisszál vagy részecske) sajátosságaiból kombinálódnak azok térfogatarányának megfelelően. A tulajdonságok természetesen az erősítés típusától, morfológiájától és elrendeződésétől (eloszlásától) is függnék. Fontos, hogy a kiindulási anyagok tulajdonságainak halmazából előtérbe kerüljenek a kompozitok alkalmazhatóságát növelő jellemzők (pl. szívósság, magas szakítószilárdság, ugyanakkor kis tömeg és sűrűség), míg a tervezett felhasználás szempontjából gátló tényezők kerüljenek háttérbe (pl. alacsony folyáshatár).

A kompozitok egyik legfontosabb része a mátrix és az erősítés között húzódó *határfelület*. Fontos szerepe van a kompozitokat ért igénybevételek hatásainak közvetítésében. Ha a határfelület megfelelően működik, a kompozit képes ellenállni akár húzásnak, akár nyírásnak stb. nagyobb erőhatások esetén is. A határfelület akkor működik jól, ha a mátrix és az erősítés között megfelelő nedvesítés alakul ki az előállítás során, illetve minimális, de szükségeszerű kémiai reakció képes lezajlani a két alapanyag között.

A kísérletek során három különböző típusú, karbon szállal erősített alumínium mátrixú kompozit előállításával, és az *Al/C* határfelület vizsgálatával, összetétel elemzésével foglalkoztam. Minden esetben metallosztatikus (kisnyomásos) infiltrációs előállítási módszert alkalmaztam. Ahhoz, hogy a mátrix és az erősítés között megfelelő kapcsolat jöjjön létre, minden esetben vegyszeresen felületkezelttem a karbon szálakat az infiltrációt megelőzően.

A munka elején felmerült a kérdés, vajon milyen technológiai paraméterek lesznek megfelelőek? Hogyan helyezzem el a karbon szálak kötegeit, hogy használható előformát alkossanak az öntéshez? Vajon tényleg zajlik-e le kémiai reakció a határfelületeken? Milyen összetételű és morfológiájú vegyületek képződnek a határfelületen? A képződő vegyületek milyen átalakulásokon mennek keresztül? Milyen szerepe van a hőkezelésnek?

Ezek alapján az értekezés fő célkitűzése az volt, hogy karbon szálas, alumínium mátrixú kompozitok metallosztatikus infiltrációs módszerrel, laboratóriumi körülmények között történő előállításának lehetőségeit vizsgáljam és optimalizáljam az előállítási paramétereket. Széleskörűen jellemezzem az általam előállított kompozitok határfelületét. Megadjam, hogy milyen vegyületek képződnek, milyen feltételek mellett, milyen összetétellel, és milyen morfológia a legjellemzőbb. Megvizsgáljam, hogy hőkezelés hatására a vegyületek összetétele, elhelyezkedése és alakja változik-e.

2. Az elvégzett kutatás rövid összefoglalása

A bevezetésben említést tettem arra, hogy a kompozitok egyik legfontosabb része a *határfelület*. Leglényegesebb dolog, hogy a határfelületen megfelelő nedvesítés alakuljon ki, illetve nagyon fontos bizonyos minimális kémiai reakciók lejátszódása is a két anyag között.

Éppen ezért a kísérleteket megelőzően termodinamikai számításokat végeztem, hogy megbecsüljem, a határfelületeken megy-e végbe kémiai reakció, és milyen termékek keletkeznek. Irodalmakból ismert, hogy az alumínium olvadék szinte semmilyen kerámiát nem nedvesít a felületén elnyúló oxidréteg miatt, ezért a karbon szálakat az infiltrációt megelőzően felületkezelttem. A felületkezelést vegyszeres bevonással végeztem (K_2ZrF_6 és K_2TiF_6). A módszer a K_2ZrF_6 vegyületre irodalomból származik, a K_2TiF_6 -ot pedig azért alkalmaztam a kísérletekben, hogy megállapítsam, mennyire tér el a hatásmechanizmusa a K_2ZrF_6 -étól. Ennek oka, hogy a K_2TiF_6 vegyszer nagyságrendekkel olcsóbb. Ez fontos szempont lehet az előállítás során, főleg akkor, ha a két vegyszer hatásmechanizmusa hasonló.

A számításokban az így előállt rendszer termodinamikai folyamatait „vizsgáltam”. A kompozit előállíthatósága szempontjából pozitív eredményt kaptam. Az eredmények alapján végbemennek minimális kémiai reakciók a határfelületen. Azt is megbecsültem, hogy a K_2TiF_6 összegképletű vegyszert alkalmazva milyen reakciók zajlanak. A termodinamikai számítások alapján számottevő eltérés nem mutatkozott a két vegyület (K_2ZrF_6 és K_2TiF_6) hatásmechanizmusa között.

A kísérletek során három különböző kompozitot állítottam elő a geometria optimalizálása érdekében. Először ún. hibridszerkezeteket öntöttem, melyek makroszkópiusan összetett anyagok, és különböző típusú kompozitokból állnak. A hibridszerkezeteket Al_2Cu/Al in-situ kompozit és Al/C_f kompozit építette fel. Számos mennyiségű hibridszerkezet előállítása során sikeresen optimalizáltam az előállítás paramétereit, és az infiltrációt reprodukálhatóvá tettem. Az előforma előmelegítésének hőmérsékletét 650-680°C-ra, míg idejét 12-15 percre állapítottam meg. Az olvadék hőmérsékletét mindig 900-930°C között tartottam. Az erősítő szálak lokális mennyiségének és homogén eloszlásának optimalizálása érdekében a hibridszerkezetek szerkezeti vizsgálatát és elemzését követően új előformát terveztem. A hibridszerkezetekben jellemző, a henger alakú minta hossz tengelyére merőleges szálirányt a minta hossz tengelyével párhuzamos elhelyezésre változtattam.

A határfelületek elemzése során az előző kísérletsorozat eredményeihez hasonlóakat kaptam, de a szerkezetvizsgálatokból azt tapasztaltam, hogy a szálelőforma javításra szorul. A

szálak nedvesítése és a kémiai kapcsolat szempontjából jobbnak, míg a szálak eloszlását tekintve negatívabbnak bizonyult a második előforma.

Utolsó lépésben jutottam el a megoldáshoz: a karbon szálak kötegét a vegyszeres felületkezelést követően viasszal vontam be. A viasz az olvadék öntéséig megfelelő irányban és távolságra tartotta a felületkezelt karbon szálakat, majd az öntés pillanatában elbomlott, és helyét az olvadék töltötte ki. Így megfelelően végbemehettek a reakciók.

Az előállítási paraméterek optimalizálásával párhuzamosan szerkezeti vizsgálatokat és elemzéseket végeztem. Első lépésben *DSC* berendezésben modelleztem mind az *Al/K₂ZrF₆/C_f*, mind az *Al/K₂TiF₆/C_f* kompozitok határfelületeit. A vizsgálat során a „valódi” kompozit anyagait kevertem össze, és helyeztem be a *DSC* berendezésbe, ahol 20°C-ról 690°C-ra hevítettem, 10 percig izotermán tartottam, majd lehűtöttem a mintát. Eközben felvettem az átalakulásokat kísérő energiaváltozások görbéit, és értékelést végeztem. A *DSC* kompozit minták szerkezetét és kémiai összetételét scanning elektronmikroszkóppal vizsgáltam, és mikroszondával elemeztem. A továbbiakban a *DSC*-ben előállított kompozit modellek és a valódi kompozitok kémiai összetételét elemeztem röntgendiffrakciós módszerrel.

A következőkben öntött és az öntés után hőkezelt minták scanning elektronmikroszkópos vizsgálatát és mikroszondás elemzését végeztem el. Az összetételt tekintve az előzőekkel megegyező eredményeket kaptam, és fontos megállapításaim születtek a hőkezeléssel kapcsolatban is. Az összetételi elemzéseket tekintve utolsó lépésben megvizsgáltam a kompozitok határfelületét transzmissziós elektronmikroszkóppal is. A 20.000x-es, illetve 60.000x-es nagyítású felvételek, a *TEM-EDS* elemzések és az elektrondiffrakciós vizsgálatok eredményei –az előző vizsgálati eredményekhez hasonlóan– bizonyították számomra, hogy a termodinamikai számítás, a becslés a folyamatok végbemenetelére, a kémiai reakciókban keletkező elemekre, vegyületekre tekintve helytálló.

A vizsgálatok utolsó fázisában képelemző berendezéssel szerkezetvizsgálatot végeztem. Mértem a szálak morfológiai paramétereit, eloszlását jellemeztem, és kapcsolatot kerestem a szálak távolsága és a közöttük lévő mátrix térfogat összetételére vonatkozóan. Vizsgáltam a hőkezelés hatását a szálak morfológiájára. Másrészt szürkekép átalakítások és Fourier transzformáció segítségével morfológiailag jellemeztem a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeken látható, az *Al/C* határfelületen kialakult vegyületfázisokat.

3. Az értekezés tézisei

1. A határfelületek lehetséges kémiai folyamatai

1.1. Az $Al / K_2ZrF_6 / C$ rendszer termodinamikai számításai alapján megállapítottam, hogy a karbon szál és a K_2ZrF_6 vegyület határfelületén kémiai reakció nem játszódik le. Igazoltam, hogy a vegyszer és az alumínium határfelületén biztosan zajlik le kémiai reakció, melynek során Al_3Zr intermetallikus vegyület és egy kétkomponensű, 40mol% AlF_3 -at tartalmazó $KF-AlF_3$ rendszer ($K_3AlF_6 + AlF_3$) keletkezik. Valószínűsíthető, hogy a keletkező fluoridos sóolvadék feloldja az alumínium felületén lévő oxidréteget (amely a nedvesítést és a kémiai reakciókat gátolja), így az alumínium atomi szinten is kapcsolatba kerülhet a karbon szállal. A termodinamikai számítások alapján Al_4C_3 vagy ZrC képződik az Al/C határfelületen. (Ebben az esetben a részt vevő anyagok képződési szabadentalpia értékeinek bizonytalansága miatt egyértelmű eredmény termodinamikailag nem adható.) Bármelyik fázis keletkezik azonban, a határfelületen végbemennek a minimális, szükségeszerű kémiai reakciók, melyek biztosítják a megfelelő nedvesítést és kémiai kapcsolatot a két alapanyag (alumínium és karbon) között.

1.2. Az $Al / K_2TiF_6 / C$ rendszer termodinamikai számításaival igazoltam, hogy a K_2TiF_6 vegyszer és a karbon szál határfelületén nem megy végbe kémiai reakció. A $K_3AlF_6-AlF_3$ rendszer ebben az esetben is jelen van, és emellett még Al_3Ti is keletkezik. A határfelületen TiC , és nem Al_4C_3 képződésével kell számolni.

2. A határfelületek kémiai átalakulásai

2.1. Az $Al/K_2ZrF_6/C_f$ kompozit és az $Al/K_2TiF_6/C_f$ kompozit fizikai modelljét *DSC* berendezés segítségével elemeztem. Megállapítottam, hogy az előállítás szempontjából lényeges 400-900°C hőmérséklet tartományban a K_2TiF_6 vegyület kevesebb allotróp átalakulást mutat, mint a K_2ZrF_6 , ezért ebben az esetben a *DSC* görbe könnyebben értelmezhető.

2.2. A minták olvadását mindkét esetben egy-egy exoterm lezajlású reakció előzi meg, amely a K_2ZrF_6 esetén egyértelmű maximummal rendelkező csúccsal, míg a K_2TiF_6 esetében egy lapos görbével jelentkezett. A K_2TiF_6 és az Al között más irányú reakció zajlik le, mint a K_2ZrF_6 esetén. Hevítéskor kb. 550°C-ig azonban egyik vegyület sem lép reakcióba az alumíniummal.

2.3. A szilárdulás kezdeti fázisában az Al reakcióba lépett a K_2TiF_6 -tal, mert a szilárdulást egyértelműen két csúcs jelzi. Ez azt igazolja, hogy több fázis szilárdult meg, tehát a K_2TiF_6 oldott az alumíniumból. A K_2ZrF_6 esetében a szilárdulást egy csúcs jelöli a

vegyszer-alumínium görbén, ami arra utal, hogy a K_2ZrF_6 nem oldott az alumíniumból, egy fázis szilárdult meg. A szilárdulás befejeződéséig mindkét vegyület esetében még egy-egy fázis szilárdulása állapítható meg a *DSC* görbék alapján.

3. A határfelületeken kialakuló kristályos fázisok

3.1. A röntgendiffraktogramok alapján megállapítottam, hogy az előállítás körülményeitől függetlenül képződik Al_3Zr , illetve Al_3Ti vegyület fázis. Az Al_3Zr , illetve Al_3Ti vegyület fázisok képződése a *DSC* kompozitokban teljesen nyilvánvaló, hiszen ezek a vegyületek akkor képződnek, amikor a Zr/Ti „túlsúlyba kerül” a reakcióban. A hibridszerkezetben valószínűleg ez volt tapasztalható.

3.2. K -oxidot (K_2O) csak a *DSC* kompozitokban találtam, mind a K_2ZrF_6 -tal, mind a K_2TiF_6 -tal végzett kísérlet esetében, és ZrO_2 -t is csak a K_2ZrF_6 -ot tartalmazó *DSC* kompozitban azonosítottam. A ZrO_2 jelenlétét irodalmak említették $Al/K_2ZrF_6/C_f$ kompozitokban. Ezzel kapcsolatban eltérést tapasztaltam az irodalomtól, én a valódi kompozitokban nem azonosítottam ZrO_2 -t, csak a *DSC* kompozitokban, ahol a vegyületek túlzott mértékű jelenléte igazolja, hogy a K_2ZrF_6 oxidációjának eredményeként jelenik meg. A ZrO_2 képződése is nagyon érzékeny a résztvevő elemek arányára, mennyiségére, esetleg a végbemenő kémiai reakciók sorrendjére is.

3.3. Al_4C_3 vegyületfázist csak a valódi, öntött hibridszerkezetben találtam. Az Al_4C_3 jelenléte az $Al/K_2ZrF_6/C_f$ kompozitban eleget tesz a becslésnek.

3.4. A K_2TiF_6 -ot tartalmazó modellben azonosítottam két komplex összetételű kristályos fázist, míg a K_2ZrF_6 -os mintában nem találtam hasonló összetételű vegyületeket. A vegyületek összegképlete a következő: K_3AlF_6 , illetve $K_8Ti_3O_2F_{16}$.

4. Öntött és hőkezelt Al/C_f kompozitok szövetszerkezete

4.1. Öntött és hőkezelt hibridszerkezeteket vizsgálva megállapítottam, hogy *SEM* és *SEM-EDS* eredmények alapján számottevő különbség a K_2ZrF_6 és a K_2TiF_6 vegyszerek viselkedése között nem jellemző. A minták *EDS* pontelemzése alapján ugyanis megállapítottam, hogy a Zr/Ti jelenléte a vegyület agglomerátumokban minden esetben kimutatható volt. Az Al (mátrix) és a Zr/Ti után a Cu volt kimutatható legtöbb esetben a vegyületfázisokban, ami az Al/Al_2Cu (in-situ kompozit) szerves részét képezte. Ha az elemek mennyisége alapján rangsorolok, az oxigén a következő. Jelenléte alátámasztja a fázisok különböző oxid-tartalmát. A K elem mindig a szálak között maradt sók, rideg fázisok vagy a pórusok melletti mátrix térfogat alkotóeleme volt. A C is felfedezhető volt a szálak kötegei között elhelyezkedő vegyületcsoportokban is. Az elemzés nem vegyületeket, csak elemeket

mutat ki, így az Al_4C_3 jelenlétét ez közvetve igazolja. A F nagyon kevés helyen volt értékelhető, de ott nagy intenzitással jelent meg.

4.2. Hőkezelt minták eredményei alapján megállapítottam, hogy az öntést közvetlenül követően keletkező vegyületek összetétele ugyanaz, mint a nem hőkezelt mintákban, elhelyezkedésük azonban különbözik.

4.3. Hosszúszálas kompozitokat vizsgálva *SEM-EDS* mérésekkel igazoltam, hogy a szálak kötege által bezárt mátrix térfogatban a felületkezelő vegyszernek semmilyen alkotóeleme nem volt analizálható. Arra következtettem, hogy a viasz olvadása és távozása közben elősegítette az öntés és a szilárdulás során keletkezett vegyszer agglomerátumok mozgását a minta felszíne felé.

4.4. Az $Al/K_2ZrF_6/C_f$ hibridszerkezet Al/C határfelületét vizsgálva, 20.000x-es nagyítású *TEM* felvételeken az Al/C határfelületen három különböző morfológiájú kristályos fázist különítettem el, melyeket alakjuk alapján pálcikának, gömbszerűnek és fűzérnek neveztem el. A fázisok *TEM-EDS* elemzési spektrumai alapján megállapítható, hogy a gömbszerű fázis azonos morfológiájú kristályai ellenére két különböző, de nem általánosan jellemző összetételű részből áll. A fázis Al -ot, Zr -ot tartalmaz, de a vizsgált pontokban eltérő összetételben. Másrészt a fűzér alak ugyancsak tartalmaz Al -ot és Zr -ot is, de mennyisége alapján az Al mellett a K jellemző. Végül, a pálcikák Al -ot, Zr -ot tartalmaznak, összetételük alapján 3:1 arányban. Ez alátámasztja az előzetes számításokat, miszerint az Al_3Zr vegyület alkotóelemeinek spektruma lehet.

4.5. $Al/K_2ZrF_6/C_f$ hibridszerkezeten végzett elektrondiffrakciós vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy a keletkezett vegyületfázisok egyike α - $KZrF_3$.

4.6. Megállapítottam, hogy a hőkezelt mintákban a karbon szálak területe, kerülete kisebb, mint a nem hőkezelt mintákban. Ennek magyarázata az, hogy a hőkezelés alatt a határfelületen megindult a diffúzió, és különböző kémiai reakciók indultak be. A szálak elkezdtek oldódni új vegyületek képződése közben. Ezzel párhuzamosan a körszerűség értékeik csökkentek.

4.7. *SEM-EDS* mérések alapján megállapítottam, hogy a felületkezelő vegyszer öntés közben végbemenő kémiai reakcióiból visszamaradó rideg vegyület fázisok elhelyezkedése összefüggésben van a K jelenlétével. Igazoltam, hogy a szálak távolságának látóterenkénti növekedésével a K részaránya csökkenő tendenciát mutat, azaz növekvő száltávolsággal csökken a K részaránya a térfogatban. Megállapítottam, hogy létezik egy maximálisnak tekinthető száltávolság (maximális térfogat), amitől nagyobb értékek esetén a K mennyisége már nem növekedett; ez 18,5 μm volt.

4. Tudományos közlemények

Tudományos folyóiratcikkek

- 1) Szalai Ibolya - Gácsi Zoltán - Magyar Anita: *Hibridszerkezet fejlesztése, BKL (2000), 279-284. old.*
- 2) Anita Magyar - Zoltán Gácsi - Lajos Daróczi - György Kaptay: *Morphological Investigation of the Intermetallic Phases in C/Al Composite by Image Analysis, Image Analysis & Stereology, CD Különkiadás (2001), pp. 275-280*

Tudományos konferencia kiadványok

- 1) Anita Magyar - Zoltán Gácsi - Ibolya Szalai: *Development of Hybrid Structure, 2nd Stereology and Image Analyzer in Materials Science, Krakow, Proceeding, 19th-23rd Sept 2000., pp.253-258*
- 2) Magyar Anita - Gácsi Zoltán - Buza Gábor: *Karbonszál-erősítésű fémmátrixú kompozit előállítás és mikroszerkezetének vizsgálata, Doktoranduszok Fóruma, ME, 1999. nov. 4-5., konferencia kiadvány, 46-51. old.*

Tudományos előadások tudományos konferenciákon

- 1) Magyar Anita: *Karbon szállal erősített alumínium mátrixú kompozitok Al/C határfelületének jellemzése, A Miskolci Egyetem Anyag- és Kohómérnöki Karának Tudományos Ülésszaka, ME, 2003. szept. 04.*
- 2) Magyar Anita: *Karbon szállal erősített alumínium mátrixú kompozitok Al/C határfelületének jellemzése, A Miskolci Egyetem Kémiai Intézeti Konferenciája, ME, 2003. jún. 20.*
- 3) Magyar Anita: *Karbon szállal erősített alumínium mátrixú kompozitok Al/C határfelületének jellemzése, A Miskolci Egyetem Anyag- és Kohómérnöki Karának Tudományos Ülésszaka, Miskolc, ME, 2002. aug. 29-30.*
- 4) Anita Magyar - Zoltán Gácsi - Lajos Daróczi: *Examination of Interface of C/Al Composite by Transmission Electronmicroscope, 3rd Hungarian Conference and Exhibition on Materials Science, Testing and Informatics, Balatonfüred, Proceeding, 14-17th Oct 2001*
- 5) Anita Magyar: *Interface of Carbon Fiber Composite, MicroCAD2001, International Scientific Conference, 1st-2nd Marc 2001, Miskolc*

- 6) Magyar Anita: Szálas kompozit szerkezetvizsgálata, Doktoranduszok Fóruma, ME, 2000. október 30.
- 7) Anita Magyar - Zoltán Gácsi: Production and Characterization of Hybrid-Structure, Junior Euromat'2000, 28th Aug-1st Sept 2000, Lausanne, Switzerland
- 8) Sándor Kun - Anita Magyar: Development of Mechanical Properties of Hybrid-Structure, Junior Euromat'2000, 28th Aug-1st Sept 2000, Lausanne, Switzerland
- 9) Magyar Anita - Gácsi Zoltán - Kaptay György - Szalai Ibolya: Hibridszerkezetek fejlesztése, MicroCAD2000, ME, 2000. febr.22-24.
- 10) Zoltán Gácsi - Anita Magyar - Gábor Buza: Production of Carbon-Fibre Reinforced Composite, 2nd Hungarian Conference and Exhibition on Materials Science, Testing and Informatics, Balatonfüred, 10-13rd Oct 1999
- 11) Anita Magyar - Gábor Sárközi - Zoltán Gácsi - Jenő Kovács: Microstructure of Carbon-Fibre Reinforced Composite, Third International Conference on Solidification and Gravity, Miskolc-Lillafüred, 26-29th Apr 1999
- 12) Anita Magyar - Magdolna Szigethy - Zoltán Gácsi - Gábor Buza: The Tungsten Fibre Reinforced Aluminium Matrix Composite, Junior Euromat'98, 7-11st Sept 1998, Lausanne, Switzerland
- 13) Anita Magyar - Magdolna Szigethy - Zoltán Gácsi - Gábor Buza: Production of Tungsten Fibre Reinforced Aluminium Matrix Composite, First Student Conference of Materials Science, Budapest, 30th Jun 1998
- 14) Magyar Anita: C/Al kompozitok vizsgálata transzmissziós elektronmikroszkóppal, Doktoranduszok Fóruma, ME, 2001. nov. 06.
- 15) Gácsi Zoltán – Magyar Anita: Intermetallikus fázisok morfológiai vizsgálata C/Al kompozitban képelemzéssel, A Miskolci Egyetem Anyag- és Kohómérnöki Karának Tudományos Ülésszaka, Miskolc, MAB Székház, 2001. szept. 11-12.
- 16) Magyar Anita: Alumínium mátrixú kompozitok, Inotai Szakmai Nap, 2000. szept. 28.
- 17) Magyar Anita – Gácsi Zoltán: Hibridszerkezetek fejlesztése, A Miskolci Egyetem Anyag- és Kohómérnöki Karának Tudományos Ülésszaka, Miskolc, MAB Székház, 2000. aug. 30-31.