

Alkalmazott technológiai eljárások

Intézetünk már korábban kifejlesztett egy technológiai eljárást szilícium-nitrit alapú kerámiák előállítására. A kiinduló porkeverék szilícium- nitritet, alumínium-oxidot és ittrium-oxidot tartalmazott, az összetevők típusait az 1. táblázatban tüntettük fel. Jelen projektben is ezekből a porokból alakítottuk ki a karbon-kerámia kompozit keramikus összetevőjét. A másik összetevő legtöbb kísérletünkben a Szegedi Egyetemen előállított többfalú nanocső volt, de egyes esetekben összehasonlítás végett egyfalú nanocsöveket (gyártó Nanocyl), grafit mikro szemcséket (gyártó Aldrich) vagy korom nanoszemcséket (gyártó Taurus) adalékoltunk. A grafen tulajdonságainak megismerésére irányuló kísérleteinkben olyan lapkákat használtunk fel, melyek vastagsága néhány nanométer. Ezt az anyagot helyesen fóliásított (exfoliated) grafitnak kell nevezni, kísérleteinknek célja éppen az volt, hogy keramikus mátrixba ültetve a kapott tulajdonságok mutatnak-e érdekes eltérést a grafittal, vagy a karbon nanocsővel összehasonlítva.

1. Táblázat. Keramikus alapporok

Por	Gyártó	Márka	Mennyiség
Si ₃ N ₄	UBE	SN-ESP	90 súly %
Al ₂ O ₃	Alcoa	A16	4 súly %
Y ₂ O ₃	H. C. Starck	C	6 súly %

A kompozitok előállításánál nagy gondot fordítottunk a porkeverék homogenizálására, ugyanis a karbon nanocsövek szeretnek összetapadni, már pedig pozitív kompozit hatás csak akkor remélhető, ha a fázisok eloszlása egyenletes. Két őrlési technológiát alkalmaztunk, vagy Fritsch gyártmányú bolygómalomban etil-alkohol őrlőfolyadékkal és alumínium-oxid őrlőgolyókkal, vagy Union Process gyártmányú attritor malomban desztillált vízzel és cirkónium-oxid golyókkal. Kimutattuk, hogy az intenzívebb őrlés, például az őrlési idő növelése jelentősen gyorsítja a szinterelést és növeli a szilárdságot.

A porkeverék szárítása és szitálása után száraz sajtolással állítottunk elő pálcákat polietilén-glikol plasztifikátorral. Ezután ismét egy kényes művelet következett, a levegős hőkezelést úgy kellett beállítani, hogy a polietilén-glikol kiégjen, de a karbon nanocső nem. A befejező technológiai lépés izosztikus melegsajtolás (hot isostatic pressing, HIP) volt, nagytisztaságú nitrogént alkalmaztunk 1700 °C maximális hőmérséklet és 20 MPa maximális nyomás mellett.

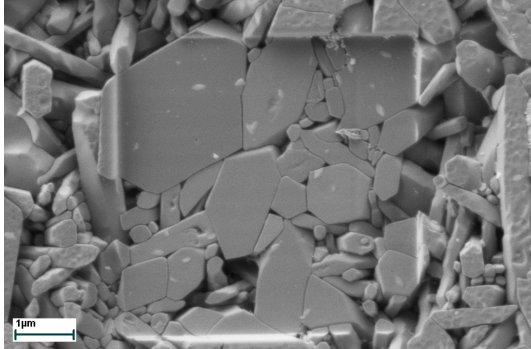
Módunk volt arra, hogy a HIP szinterelés hatását összevegyük a plazma szinterelésével (Spark Plazma Sintering, SPS). A kísérletet a Limericki Egyetem Dr. Sinter 2050 típusú berendezésén végeztük. A pulzáló egyenáram 100 °C/min hevítési sebességet eredményezett, az egytengelyű nyomás értéke 50 – 100 MPa, a hőtartási idő 3 – 5 min, a maximális hőmérséklet pedig 1650 °C volt.

A vizsgálati módszerek fejlesztése

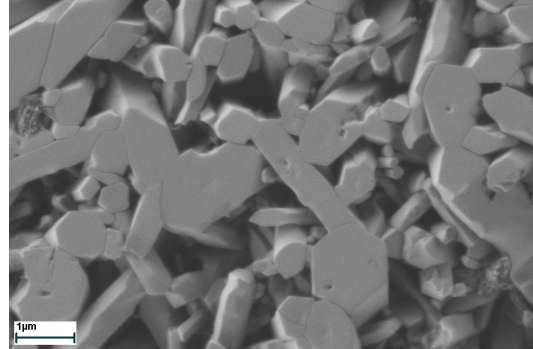
Kémiai eljárások

Kiegészítő kémiai, „roncsolásos” eljárásokat fejlesztettünk ki és vezettünk be az elektronmikroszkópos, röntgendiffrakciós, vagy mechanikai vizsgálatok mintáinak előkészítéséhez. A kutatás alapkérdése, hogy a karbon fázisok hogyan befolyásolják a szinterelési folyamatokat, hatásuk milyen mértékben érvényesül. A kompozit hatás megértéséhez tudni kell, hogy a C fázisok részecskéi milyen kapcsolatba kerülnek a

keramikus szemcsékkel. Ezekre a kérdésekre töretfelületek és polírozott felületek kémiai maratással kombinált SEM vizsgálatával kerestük a választ. A nitrid fázisok szelektív maratására KOH-t, a szemcsehatárok közötti oxid alapú kötőfázis szelektív maratására HF-et használtunk. Bevezettük a mechanikus polírozással előkészített mintafelületek elektronmikroszkópban történő utólagos „polírozását” FIB (focused ion beam) módszerrel, majd az így előállított felületi ablakokban végeztünk HF maratást.



1. ábra. FIB rásegítéssel polírozott Si_3N_4 HF maratás után. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ maradt, az oxidos kötőfázis kioldódott.



2. ábra. FIB rásegítéssel polírozott Si_3N_4 /6% CNT HF maratás után. Több nagyobb pórus, a CNT-t a kötőfázis kioldása kiemelte (lift off) a keramikus szemcsék közül.

Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

A felhasználástól függ, hogy a kompozitból készült termék élettartamát törés, vagy kopás határozza-e meg. A szilárdság a törésre való hajlamot jellemzi, értékét és a rugalmassági moduluszt szabványos, $50 \times 5 \times 3,5$ mm méretű mintatesteken mértük. A plazma szinterelt mintákon nem tudtunk szilárdságot mérni, mivel a berendezésbe nem fért volna be a próbatest, helyette KS Prüftechnik keménységmérővel mértük a keménységet, a rugalmassági moduluszt és a szívósságot 100 N terhelő erővel.

A kopást jellemző mennyiségek mérését csak a projekt végén tudtuk megvalósítani. Ekkor az MFA CSM gyártmányú mikrotribométerével mértünk laboratóriumi atmoszférában és hőmérsékleten, kenés nélkül. Si_3N_4 golyók szolgálták ellendarabként, a kopási nyom sugara 1,5 mm volt, a lineáris sebesség $0,05 \text{ m s}^{-1}$, a terhelő erő pedig 5 N. A kopási nyom profilját is mértük.

A modern műszaki kerámiák jellemzésére általánosan alkalmazott mechanikai jellemzők mérése kvázisztatikusnak tekinthető. Bizonyos felhasználásoknál az igénybevétel dinamikus is lehet, eddig nem volt adatunk arról, hogy ilyen esetben milyenek lehetnek a mechanikai jellemzők értékei. Első lépésként az általunk előállított keramikus mintákon műszerezett ütőmunka vizsgálatokat végeztek a Miskolci Egyetemen. A dinamikus törési szívósságot meghatározták mind bemetszett próbatestek méréséből, mind nem bemetszett minták fraktográfiai elemzéséből.

Fizikai tulajdonságok vizsgálata

A szilícium- nitrid alapú kerámiák szigetelők, fajlagos vezetőképességük nagyságrendje $10^{-12} \text{ S m}^{-1}$. Már a jelen projekt indulása előtt sikerült a világon elsőként olyan karbon nanocső/kompozitot előállítanunk, amelynél ez az érték $10^2 - 10^3 \text{ S m}^{-1}$. Mindazonáltal amikor meg akartuk határozni, hogy a vezetés hogyan függ az összetételtől és a technológiai paramétereiktől, szokatlan kísérleti és elméleti nehézségekkel kellett szembenéznünk. A kontaktusok ellenállása nem elhanyagolható, tehát csak négy pontos mérés jöhet szóba. Ismeretes, hogy a nanocsövek vonzzák egymást, szívesen képeznek nyalábokat (bundle). A kompozit előállításánál alkalmazott intenzív őrlés többé-kevésbé szétveri ezeket a nyalábokat,

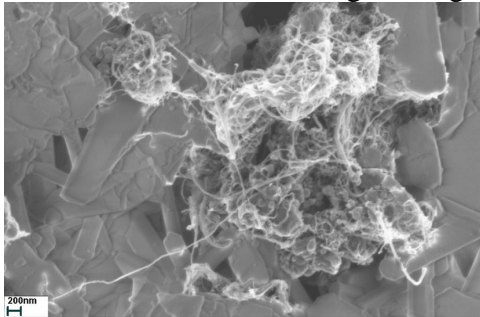
viszont a szinterelés során nanocső csomók alakulhatnak ki (3.ábra). A csomókban a lokális vezetőképesség nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint a kompozit átlaga, a csomók közötti térben alig van a vezető fázisból. Ilyen geometriánál a bevitt nanocső állomány jelentős hányada nem vesz részt az elektromos vezetésben, sokkal nagyobb ellenállást fogunk mérni, mint amekkora lehetne adott karbon tartalom mellett. Természetesen előfordulhat az is, hogy a mért ellenállás kisebb lesz az átlagosnál, például akkor, ha a felület közelében a karbon koncentrációja nagyobb, vagy az eloszlása egyenletesebb.

A kerámiák illetve kompozitok felhasználási területének meghatározásánál fontos lehet a termofizikai jellemzők értéke. Először most sikerült ilyen méréseket végeznünk az általunk kifejlesztett anyagokon. A Leobeni Montanuniversitaten különböző karbon adalékot tartalmazó minták emisszivitását és hővezető képességét mértük a laboratóriumi hőmérséklet közelében, míg a Netsch laboratóriumában egy kerámia és egy kompozit fajhőjét és hővezető képességét hasonlítottuk össze a 26°C – 900°C tartományban.

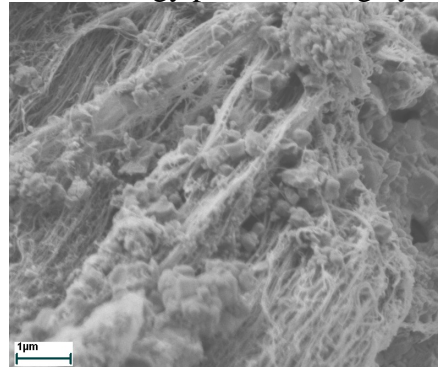
Az összetétel és a technológiai paraméterek hatása a kialakuló szerkezetre

A karbon adagolásának leginkább feltűnő hatása az volt, hogy a kompozit sűrűsége azonos technológiai paraméterek mellett kisebbnek bizonyult, mint a karbont nem tartalmazó kerámiáé, vagyis a karbon lassította a szinterelést. Ez a hatás függött a karbon adalék fajtájától és mennyiségétől, a nanocső erősebb volt, mint a grafité, vagy a koromé, legerősebbnek a fóliázott grafit bizonyult. Gáznomású szinterelés esetében már 1 súly % adalék 0,2 – 0,3 g cm⁻³ nyitott porozitást eredményezett. A hőkezelést nagy nyomással folytatva a nyitott pórusok bezáródtak, a testsűrűség nőtt, de értéke nem érte a teljesen beszinterelt kerámiákra jellemző szintet. Magas karbon tartalom (~10%) azt eredményezheti, hogy a zsugorodás meg sem indul, a sűrűség marad a szinterelés előtti „zöld” szinten.

A szilícium-nitrid alapú kerámiáknál a Si₃N₄ alappor α fázisú, ebből alakul ki a β'-szialon fázis mintegy 90% sűrűségnél. Azt tapasztaltuk, hogy karbon adagolására ez az átalakulás már 75% sűrűségnél megindul, annak dacára, hogy porozitás még nyitott.



3. ábra. 5 % CNT-vel adalékolt Si₃N₄ alapú kompozit HIP kezelés után



4. ábra. 5 % CNT-vel adalékolt Si₃N₄ alapú kompozit gáznomású szinterelés után

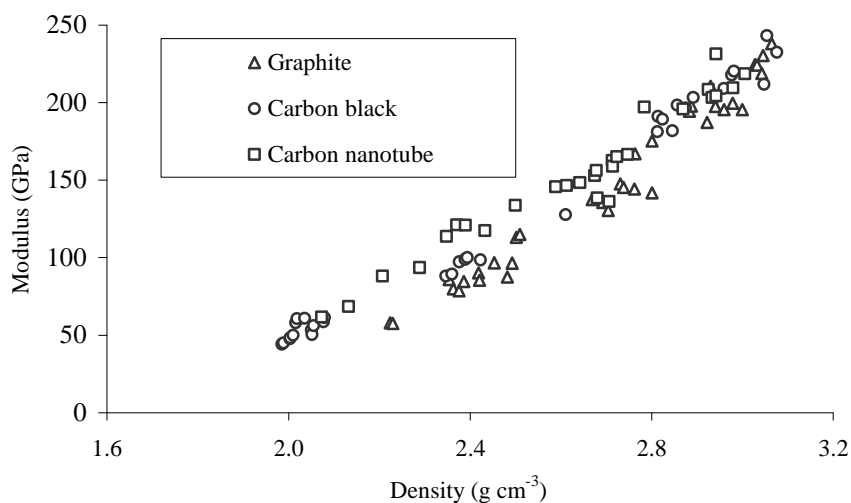
Az elektronmikroszkópos vizsgálatok közelebb vittek bennünket a kísérleti eredmények magyarázatához. Azt tapasztaltuk, hogy a szén nanocsővel adalékolt mintákban a nanocsövek eloszlása a kerámia vázszerkezetében többé-kevésbé egyenlőtlen, egyes mintákban három dimenziós hálót alkotnak (például a 4.ábrán), más mintákban a összecsomósodtak (3.ábra) a csomókat kevés számú cső köti össze. Úgy képzeljük, hogy a szinterelés elején a karbon fázis részecskéi, távtartóként működve, akadályozzák a kerámia-kerámia kötések egy részének kialakulását. A szén nanocsövek elhelyezkedése, az, hogy hol engedik a kötés kialakulását és hol nem, számos technológiai paramétertől függ. A szinterelés későbbi szakaszában ez az eloszlás módosul. Két effektusra gondolunk, az egyik az α→β' átalakulásnál lép fel, a másik a

nagy nyomás ráadásánál. A fázis transzformáció nem egyidejűleg zajlik le a minta térfogatában, de ott, ahol bekövetkezik, az α kristallitok feloldódnak, az $\alpha - \alpha$ kötések megszűnnek, a nanocsövek egyensúlyi helye megváltozik. A nagy nyomás mindkét fázist deformálhatja, amelyiknek kisebb folyáshatára, az indul meg kisebb feszültségnél. Jogos felvetni azt a kérdést, hogy – a számos elektron-mikroszkópos felvételen kívül – mi bizonyítja a vázolt modell valóságát. Mint látni fogjuk, a mechanikai és a fizikai jellemzők elemzése szolgáltatott ilyen bizonyítékot.

Abban az esetben, ha a karbon fázis nem nanocső, hanem korom, vagy grafit vagy fóliásított grafit, az előbbi okoskodás érvényben marad, de az eredmény függeni fog a részecskék alakjától, nagyságától és a kerámia-karbon kötés erősségétől.

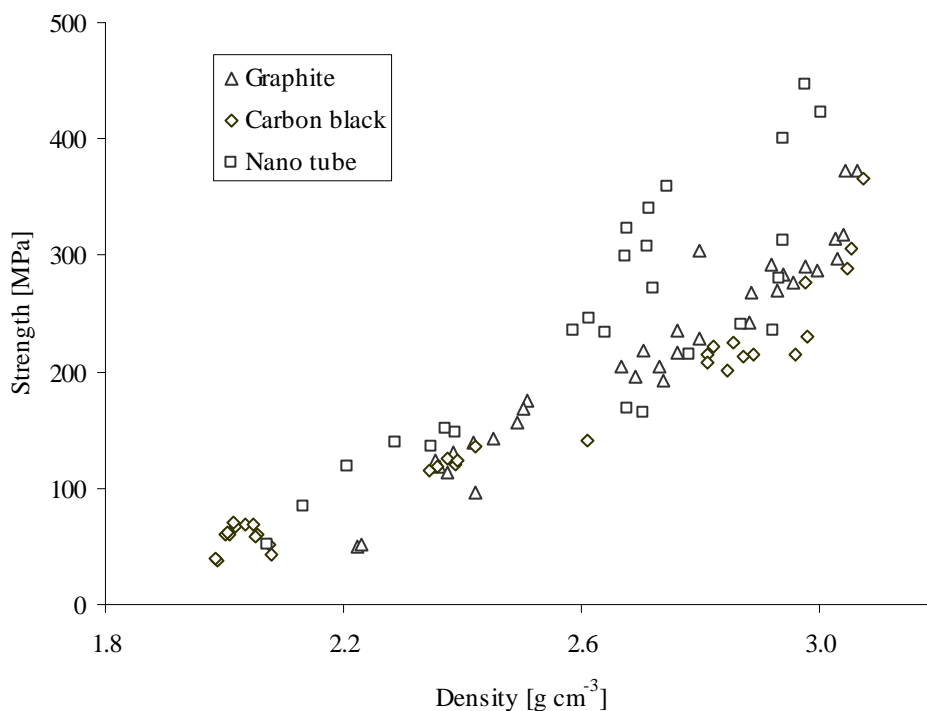
A mechanikai tulajdonságok függése a kialakult szerkezettől

Számos publikált kísérlet igazolta, hogy a korszerű műszaki kerámiák (például szilícium-nitrid vagy alumínium-oxid) esetében a rugalmassági modulus értékét elsősorban a sűrűség szabja meg; az, hogy ezt a sűrűséget milyen összetétel – technológia kombináció hozza létre, csak másodlagos fontosságú. Jelen projekt első két évében kimutattuk, hogy ezen összefüggés érvényes karbon nanocsővel, korommal, vagy grafittal adalékolt szilícium nitrid alapú kompozit esetében is (5. ábra). Kézenfekvő az a feltevés, hogy az egyező sűrűségfüggés mögött egyező mechanizmus áll, ez a mechanizmus aligha lehet más, mint az érintkező részecskék közötti „nyakak” kialakulása és vastagodása. Ha ez az elképzelés igaz, az adalék befolyásolja azt, hogy egy Si_3N_4 részecskének hány aktív nyaka van és azt, hogy ezek a nyakak milyen vastagok, de nem változtatja meg a nyakak egységnyi keresztmetszetének hatását a rugalmassági modulusra.



5. ábra A rugalmassági modulus a sűrűség függvényében

A szilárdság, ellentétben a rugalmassági modulussal, azonos sűrűség esetében is érzi az adalék milyenségét, nanocső adalék hatására 30 - 40%-kal nagyobb értéket kapunk, mint korom, vagy grafit esetében (6. ábra). Ezt a különbséget azzal magyarázhatjuk, hogy a törést előidéző repedés terjedés során a nanocsöveken át kell jutnia valamilyen mechanizmussal (például szálkihúzással), míg korom illetve grafit részecskék kerülgetéséhez kevesebb energia szükséges.

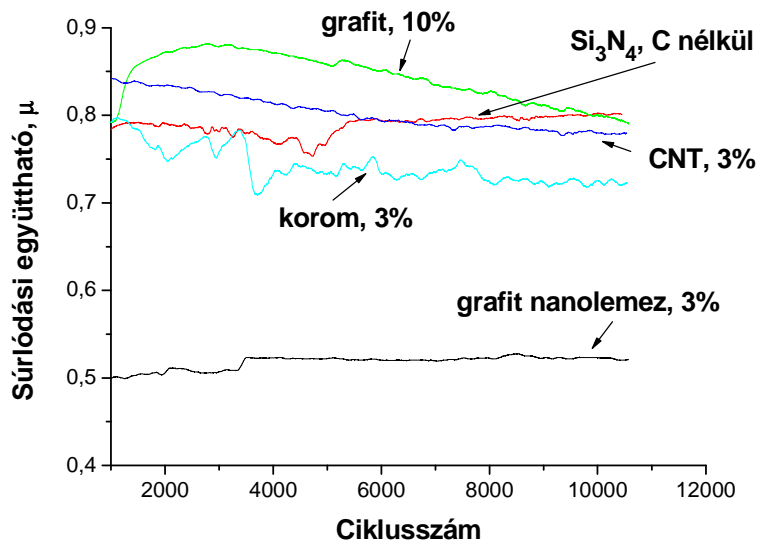


6. ábra A négy pontos szilárdság a sűrűség függvényében

Tribométeres méréseket karbon nanocsővel, korommal, grafittal és fóliásított grafittal adalékolt kompozitokon végeztünk. Azt tapasztaltuk, hogy egy 3% fóliásított grafittal tartalmazó minta súrlódási együtthatója 0,52, míg a többi vizsgált anyagé 0,8 körüli érték (7. ábra). Ez a jelentős effektus arra mutat, hogy a grafén esetében, sőt már a fóliásított grafittal esetében olyan szerkezeti elem játszik szerepet, amely a többi, általunk vizsgált anyagnál nem volt tapasztalható. Eddig nem végeztünk annyi mérést lapkával adalékolt kompoziton, hogy meg tudjuk mondani, hogy mi a helyzet a rugalmassági modulus sűrűségfüggésével, úgy tűnik, hogy azonos sűrűség esetén a modulus valamivel kisebb, mint a többi anyagnál. Egyértelmű viszont, hogy a fóliásított grafittal adalékolt kompozitok szilárdsága nagyobb, megközelíti a szén nem tartalmazó kerámiáét.

A plazma szinterelt mintákon mért adatokat olyan mintasorozaton mértük, amelynek elemei 3% adalékot tartalmaztak különböző karbon módosulatokból. A keménység és a rugalmassági modulus minden esetben nagyobb volt a plazma szinterelés után, mintha a szokásos HIP kezelést kapták volna. Ezzel szemben egy változat kivételével a HIP-pelt minták lettek szívósabbak. A módosulatok közötti eltérés minőségileg nagyobb, mint a gáznyomású szinterelés vagy a HIP kezelés esetében, ennek oka valószínűleg az, hogy az SPS jobban érzi azokat a nanoméretű tartományokat, amelyekben a szinterelődés végbemegy.

A dinamikus tulajdonságokat csak karbont nem tartalmazó kerámiákon mértük. Azt tapasztaltuk, hogy a dinamikus törési szívósság mindkét mérési módszer szerint csökken a terhelési sebesség növelésével. Átlagos értéke $0,78 \text{ m s}^{-1}$ sebességnél $4,40$ illetve $3,56 \text{ MPa m}^{1/2}$, $2,88 \text{ m s}^{-1}$ sebességnél $2,79$ illetve $2,56 \text{ MPa m}^{1/2}$ a sztatikus szívósság értéke pedig $7,43 \text{ MPa m}^{1/2}$.



7. ábra. A súrlódási együttható adalék nélkül , többfalú nanocső, korom, grafit , fóliásított grafit adalékkal

A fizikai tulajdonságok függése a kialakult szerkezettől

Azt vártuk, hogy az általunk vizsgált kompozitok villamos ellenállását lényegesen több tényező befolyásolja, mint ugyanezen anyagok rugalmassági modulusát. Ugyanis a vezetésben csak a karbon fázis vesz részt, ez a fázis a kompozit térfogatának néhány százalékát fedi le meglehetősen bonyolult alakzatot alkotva.

Sok, karbon nanocsővel, korommal, vagy grafittal adalékolt mintán mértünk egyenáramú feszültség-áramerősség görbét, mint gáznomású szinterelés, mint HIP kezelés után. Azt tapasztaltuk, hogy nagyságrendben is eltérő fajlagos villamos ellenállás értékeket kaphattunk akkor is, ha vezető fázis mennyisége azonos volt. Bármilyen adalékot alkalmaztunk 1 tömeg % mennyiségben az ellenállás nagyobb volt, mint amekkorát ki tudtunk mérni. 3 %-nál nagyobb koncentrációnál a szén nanocső adalék kisebb vezetőképességet eredményezett, mint a korom, de nagyobb, mint grafit. A sűrűség növelése növelte a vezetőképességet grafit vagy nanocső adaléknál, de csökkentette korom alkalmazásánál. A HIP technológiával készült minták vezetőképessége egyes esetekben nagyság-rendekkel kisebbnek bizonyult, mint az azonos anyagból gáznomású szintereléssel előállítottaké. A 3% fóliásított grafitot tartalmazó minták ellenállása nagyobb volt a mérhetőnél. Nem jutottunk el odáig, hogy ezeket az eredményeket meg tudjuk jósolni, de a direkt szerkezetvizsgálatok alapján kialakított modell a legfontosabb hatásokat magyarázni képes. Ha feltételezzük, hogy a keramikus fázis és karbon nanocső, illetve korom, illetve grafit közötti vonzás gyenge a szinterelés közben fellépő erőkhöz képest, nanocsövek kénytelenek lesznek a kerámia fázis pórusaiban helyet foglalni. Ha a kerámia fázis átrendeződik, a nanocsövek eloszlása is megváltozik. Ilyen átrendeződés mindenképpen fellép a HIP kezelés közben az $\alpha \rightarrow \beta'$ fázisátalakulásnál, a nanocsövek csomósodnak (vö. 3. és 4. ábrák), a csomók közötti térben nagyon kevés vezető fázis van, ezért a bevitt nanocső állomány jelentős hányada nem vesz részt az elektromos vezetésben. A fóliásított grafit esetében a sokkal kisebb súrlódási együttható és a nagyobb hajlítószilárdság

azt sugallja, hogy a karbon lapkák valamilyen módon kötődnek a keramikus fázishoz. Kézenfekvő, hogy ez a vonzás hozzájárul a vezetési utak darabolásához.

A termikus méréseket olyan mintákon végeztük, amelyek 3% CNT-t, vagy 5 % kormot, vagy 10% kormot, vagy 10% grafitot tartalmaztak. A szinterelés paraméterei változtak, ennek megfelelően a minták sűrűsége lényegesen eltért, 2,17 és 2,85 g cm⁻³ közötti értékeket kaptunk. Méréseink szerint ezen minták emisszivitása a hiba határon belül egyezik, 0,95 és 0,99 között van. A hővezető képesség 5% korom adalék esetén 60 W m⁻¹ K⁻¹ -nek adódott, 10 % grafit esetén 35 W m⁻¹ K⁻¹ -nek.

Az általunk mért nanokompozit fajhője szobahőmérsékleten 0,650 J g⁻¹ K⁻¹, a kerámiáé 0,632 J g⁻¹ K⁻¹, a hővezető képesség értéke 19.247 W m⁻¹ K⁻¹ illetve 18,465 W m⁻¹ K⁻¹. A kétfajta anyag közötti különbség 3-4%, a teljes hőmérséklet tartományban.