

SZINTAKTIKUS FÉM HABOK MIKROSZERKEZETI VIZSGÁLATA MICROSTRUCTURAL INVESTIGATION OF METAL MATRIX SYNTACTIC FOAMS

Orbulov Imre Norbert*

ABSTRACT

Three types of hollow microspheres with different average diameters (100–150 μm) and two aluminium alloys as matrix material were used to produce metal matrix syntactic foams (MMSFs) by pressure infiltration. The phases, which formed at matrix-filler interface, were investigated by line scan energy dispersive spectrometry (EDS). The investigation showed that in syntactic foams, with the Al99.5 matrix, an exchange reaction took place between the matrix and the amorphous components of ceramic hollow microspheres and a relatively thick interface layer was formed. The reaction degraded the walls of the microspheres. In the case of the AlSi12 matrix the reaction was suppressed by the considerable Si content of the matrix. Therefore, the wall of the hollow microspheres remained unharmed and no real interface layer was found.

BEVEZETÉS

A szintaktikus habok a részecskeerősítésű kompozitok speciális osztálya, amelyek a '60-as években jelentek meg először [1]. Első darabjaik polimer mátrixanyag és üveg mikrogömbhéjak egybeépítésével jöttek létre, tulajdonságaikat számos publikációban tanulmányozták [2-6]. Napjainkban egyre inkább elterjedőben vannak fémmátrixú társaik, az úgynevezett szintaktikus fémhabok is. A szintaktikus fémhabokban a habanyagokra jellemző porozitást kerámia mikrogömbhéjak beépítésével hozzák létre. A kerámia mikrogömbhéjak anyaga oxidokból, nagyrészt SiO_2 -ből és Al_2O_3 -ból, kisebb részt egyéb oxidokból (K_2O , Fe_2O_3 és MgO) állnak. A szintaktikus fémhabok esetében túlnyomórészt alumínium ötvözeteket alkalmaznak mátrixanyagként. Kis sűrűségük miatt a szintaktikus fémhabok perspektívus anyagok burkolóanyagként, bútorok lapjaiként, gépjárműipari és elektromechanikai alkalmazásokban. További előnyös tulajdonságaik a nagy fajlagos nyomószilárdság és termikus stabilitás. A fenti tulajdonságaik alapján jól használhatók energiaelnyelőkként, hangcsillapítókként, vagy gépjárművek burkolóanyagaként.

A szintaktikus fémhabok gyártása és tulajdonságai széles körben tanulmányozottak. Leggyakrabban nyomásos infiltrálással, vagy keveréssel eljárásal állítják elő őket. Ramachandra és Radhakrishna [7, 8] részletesen leírták a keveréssel eljárás technikáját és az előállított fémhabok keménységét és kopási tulajdonságait vizsgálták. A keveréssel eljárás nagyon egyszerű, de csak körülményesen alkalmazható nagy mikrogömbhéj térkitöltés esetén (a keverék viszkozitása megnő és a mikrogömbhéjak tömni kezdenek). Nagy mikrogömbhéj térkitöltésű szintaktikus fémhabok gyártására a nyomásos infiltrálás a legalkalmasabb. Rohatgi és társai [9, 10] ezzel a módszerrel állították elő anyagaikat, amelyeknek aztán a nyomóvizsgálati jellemzőit és viselkedését vizsgálták. Más publikációkban lágyított és hőkezelt állapotú, szintén nyomásos infiltrálással előállított szintaktikus fémhabok tönkremeneteli mechanizmusait vizsgálták [11]. A szintaktikus fémhabok hőkezelésével kapcsolatban ugyancsak vizsgálták a SiC részecskék hozzáadásának hatását is [12]. Mint minden habanyag esetében, így a szintaktikus fémhabok nyomószilárdsága is különös fontossággal bír, mivel a nyomás a fémhabok fő igénybevételi formája [13-16]. Palmer és társai [17] különböző alumínium mátrixanyagokat alkalmazott és az előállított anyagokat zömítő, szakító és hajlítóvizsgálatnak vetették alá.

A sikeres nyomásos infiltráláshoz biztosítani kell egy küszöbnyomás, amely ahhoz szükséges, hogy az olvadt mátrixanyag a mikrogömbhéjak közé hatolhasson. Ezt a küszöbnyomást több kutató is megkísérelte elméleti úton meghatározni. Bárczy és Kaptay [18] elméleti modellt fejlesztett ki, amely figyelembe veszi a nedvesítési szöveget, a felületi feszültséget és a gravitációs, kapillaris és külső erők (infiltráló nyomás) egyensúlyán alapszik. Trumble [19] a mikrogömbhéjak alakján és térkitöltésén alapuló, úgynevezett hidraulikai sugár bevezetésével és a Young-Laplace egyenlet segítségével adott közelítést problémára és nagyon hasonló megoldást adott Rohatgi is [10].

A gyártás során az olvadt alumínium ötvözet mátrixanyag és a mikrogömbhéjak anyaga között kémiai reakció jöhet létre. A reakció hatására képződő átmeneti réteg fontos szerepet tölt be a terhelésátadásban a mátrixanyag és a mikrogömbhéjak között. A terhelésátadás mechanizmusát tanulmányozták is egy publikációban [20]. Mivel az átmeneti réteg legalább olyan fontos, mint a kompozit alkotóelemeinek

* egyetemi adjunktus, BME Anyagtudomány és Technológia Tanszék

tulajdonságai, vizsgálatuk kiemelt fontosságú. Erre a célra nagyon jól alkalmazhatók a vonalmenti energiadisziperzív röntgenspektrometriai (EDS) vizsgálatok. Jelen cikk célja a szintaktikus fémhabokban kialakuló átmeneti rétegek vizsgálata.

VIZSGÁLT ANYAGOK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A vizsgált fémhabokat nyomásos infiltrálással állítottuk elő. Az alkalmazott mátrixanyagok Al99,5 és AlSi12 ötvözetek voltak. Erősítőanyagként Envirospheres Ltd. [21] gyártmányú kerámia mikrogömbhéjakat építettünk be mintegy 64 tf%-ban. Három fajta, SL150, SLG és SL300 típusú mikrogömbhéjat alkalmaztunk (30-35 t% Al_2O_3 , 45-50 t% amorf SiO_2 , 19 t% mullit, 1 t% kvarc). Ezek tulajdonságait az 1. táblázatban foglaltuk össze [6, 21].

1. táblázat A mikrogömbhéjak tulajdonságai

Típus	Átlagos átmérő (μm)	Átmérő tartomány (μm)	Fajlagos felület (μm^{-1})
SL150	100	56-183	0,060
SLG	130	85-233	0,046
SL300	150	101-332	0,040

Összességében hat szintaktikus fémhab tömböt állítottunk elő $36 \times 55 \times 170 \text{ mm}^3$ méretben. Az infiltrálás az Al99,5 mátrixanyag esetében $710 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 430 kPa nyomással, míg AlSi12 mátrixanyag esetén $620 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 350 kPa nyomással történt ($\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ -os túlhevítés). Az előállított fémhabok sűrűségi és porozitási mérőszámai alapvetően befolyásolják a fémhabok tulajdonságait, ezeket lásd korábbi cikkünkben [22].

A kész fémhabokból polírozott mikrosziszolátokat készítettünk, amelyeken vonalmenti EDS méréseket végeztünk egy Phillips XL-30 elektronmikroszkóphoz csatolt EDAX Genesis műszerrel. A vonalmenti vizsgálatokat a mikrogömbhéjak falára merőlegesen hajtottuk végre, így átfogó képhez jutottunk a mátrixanyag és a mikrogömbhéj közötti átmeneti rétegben jelenlévő kémiai anyagok eloszlásáról. A vizsgálat gerjesztőfeszültsége 15 kV volt, egy adott vonalszakaszon 30 mérési pontot rögzítettünk.

EREDMÉNYEK

Az eredmények ismertetését egy korábbi munkánkban [23] végzett röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeinek összefoglalásával kezdem (2. és 3. táblázat), mivel ezek ismerete elengedhetetlen a vonal menti EDS vizsgálatok eredményeinek értelmezéséhez.

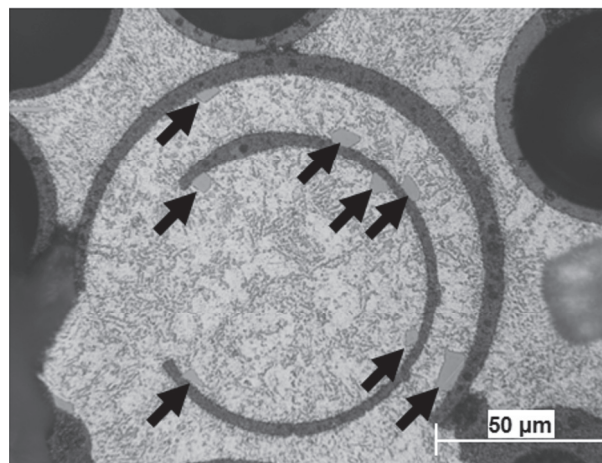
2. táblázat Röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei (Al99,5)

Jel	Al	Si	Mullit	γAl_2O_3	αAl_2O_3	Amorf
AlSL150	67	8	11	11	3	0
AlSLG	63	6	14	11	4	0
AlSL300	78	0	11	0	0	11

3. táblázat Röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei (AlSi12)

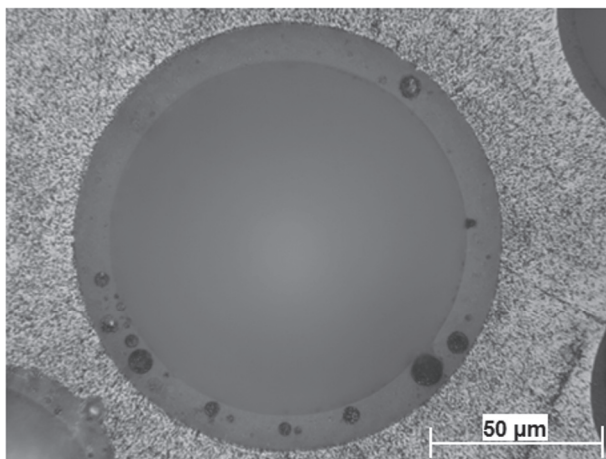
Jel	Al	Si	Mullit	Kvarc	amorf
AlSL150	72	7	13	0	8
AlSLG	72	7	13	0	8
AlSL300	72	7	12	0,5-1,0	8

A mikrogömbhéjak és a mátrixanyag közötti cserereakció ($4Al_{(liq)} + 3SiO_{2(sol)} \rightarrow 2Al_2O_{3(sol)} + 3Si_{(sol)}$, $\Delta G = -310 \dots -313 \text{ kJmol}^{-1}$, $700-850 \text{ }^\circ\text{C}$ között, [24,25]). során az olvadék redukálja a mikrogömbhéj SiO_2 tartalmát és Al_2O_3 -t, valamint elemi Si-t képez. Ez egy diffúzió vezérelte reakció, amely erősen függ az infiltrálási hőmérséklettől és az expozíciós időtől (az az idő, amíg a mátrix megszilárdul). A reakció hajtóereje a mikrogömbhéjak anyagának és a mátrix anyagának eltérő Si tartalma. Az Al99,5 mátrixanyag esetén Al_2O_3 (nagyobb részt γ , kisebb részt α módosulat) és elemi Si vált ki a mikrogömbhéjak környezetében (1. ábra). Az $SiO_2 \rightarrow Al_2O_3$ transzformáció alapvetően előnyösnek lenne mondható (az Al_2O_3 jobb tulajdonságokkal rendelkezik és kémiai is stabilabb), de mivel a reakció diffúziósan megy végbe a mikrogömbhéj fala nagymértékben sérül, így a reakció összességében káros.



1. ábra Al99,5 mátrixú hab sérült mikrogömbhéja, a nyílak az elemi Si kiválásokat mutatják

Az AlSi12 mátrix esetében a mátrixanyag eredendően is viszonylag nagy Si tartalma gátolta a diffúziós reakció létrejöttét, így a mikrogömbhéjak is sértetlenek maradtak (2. ábra).

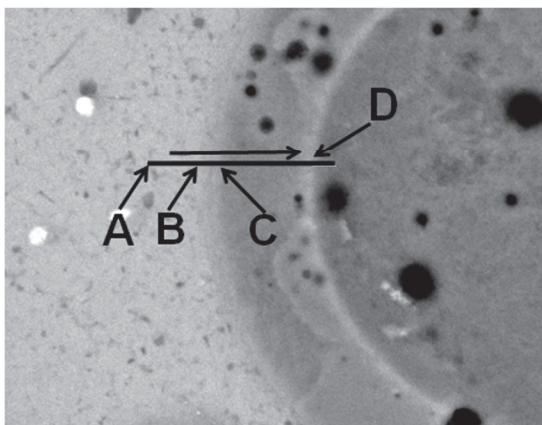


2. ábra AlSi12 mátrixú hab sértetlen mikrogömbhéja

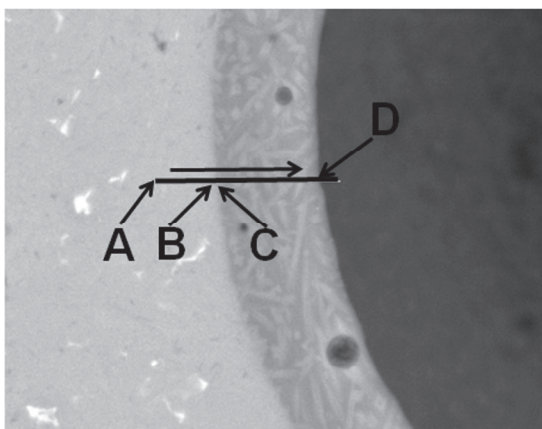
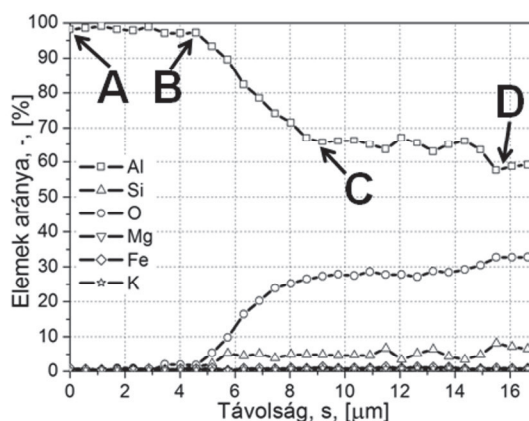
A fentieket figyelembe véve érdekes lehetőség lenne az alumínium mátrixanyag ötvözése olyan módon, hogy az ötvözőt a mikrogömbhéjak felületén, egy felületi rétegben vinnék be. Ez két előnnyel járna. Egyrészt az ötvöző anyag homogén módon eljutna a kompozit minden részébe, másrészt pedig az ötvöző oldódása időszakosan védelmet nyújtana a mikrogömbhéjak SiO₂ tartalmának az olvadt alumínium redukáló hatása ellen. A módszer fejlesztése folyamatban van.

Az EDS vizsgálatokat gondosan polírozott mintákon hajtottuk végre. A mérési eredmények megmutatják a vizsgált vonal mentén a kémiai elemek egymáshoz képesti százalékos arányát. Ez nagyon jó lehetőséget kínál arra, hogy alkalmas vizsgálati vonal felvételével (a mátrixanyagból a mikrogömbhéj belseje felé haladva, a falra merőlegesen, sugár irányban) vizsgáljuk az átmeneti réteg vastagságát és összetételét. A mérési eredményeket a mérési vonal rögzítésével és a mért pontok elemösszetételének diagramban történő rögzítésével ábrázoltam (3. és 4. ábra).

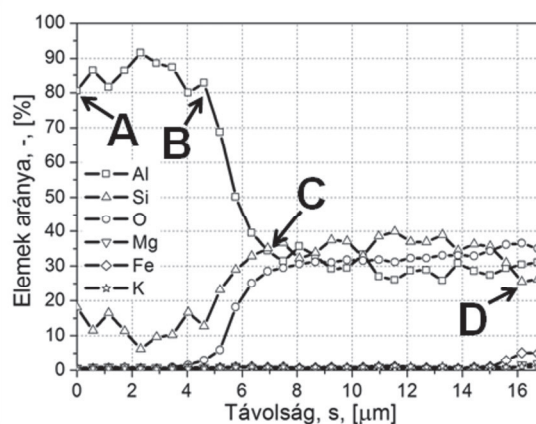
A 3. ábrán látható, hogy az Al99,5 mátrixanyagba épített mikrogömbhéj fala nem határozott, a BSE képen elmosódott. Ez a mikrogömbhéj falának sérülésére utal. A diffúziós reakció egy viszonylag vastag átmeneti réteget hozott létre (az ábrán jelölt B és C pontok között). Az átmeneti réteg vastagságát a rögzített Al diagram deriváltjának lényeges változásai (viszonylag éles meredekség változás) között mértük le és ~6 μm-nek adódott. Az átmeneti rétegben az Al mennyisége fokozatosan csökkent, míg az Si mennyisége fokozatosan nőtt. A C pont után az Al, Si és O mennyisége a mikrogömbhéj falának aktuális összetétele alapján állandó értékre állt be.



3. ábra Al99,5 mátrixú, SL150 típusú mikrogömbhéjakat tartalmazó szintaktikus fémhab vonalmenti EDS vizsgálatának eredménye



4. ábra AlSi12 mátrixú, SL150 típusú mikrogömbhéjakat tartalmazó szintaktikus fémhab vonalmenti EDS vizsgálatának eredménye



A D jelű ponttól a mérések megbízhatatlanná váltak, mert az elektronnaláb elérte a mikrogömbhéj belső, görbült felületét és szóródott.

Az AlSi12 mátrixanyag esetében (4. ábra) az A és a B pontok között az Al és az Si felváltva, ugrásszerűen változott a mátrixanyagban kivált primer Si részek jelenlétének köszönhetően. A mikrogömbhéj fala a BSE kép szerint éles és jól elhatárolható, azaz sértetlen. A cserereakciót a mátrix eredendően nagy Si tartalma gátolta, a SiO₂ redukciója nem ment végbe. A mérés során rögzített diagram szerint az átmenet a mátrixanyag és a mikrogömbhéjak anyagának összetétele között ugrásszerű volt, csak nagyon vékony átmeneti réteg alakult ki a B és C pontok meglehetősen közel, kevesebb, mint 3 µm távolságban helyezkedtek el egymástól. A mikrogömbhéjak falában (a C és a D pontok között) túszerű, világosabb részek figyelhetők meg. Az EDS vizsgálat szerint ezek a részek Al-ban dúsabbak, mint a környező, szürkébb területek. Ez arra utal, hogy a mikrogömbhéj eredendően amorf SiO₂-ből és mullitból álló anyagában Al₂O₃ részek helyezkednek el.

ÖSSZEFOGLALÁS

Sikeresen állítottunk elő alumínium ötvözet mátrixú, üreges kerámia mikrogömbhéjakkal töltött kompozitokat, vagyis szintaktikus fémhabokat. A kémiai összetétel nyomon követésével vizsgáltuk a mikrogömbhéjak és a mátrixanyag között létrejövő kémiai reakciókat és a kialakuló átmeneti réteget. Az elvégzett EDS vizsgálatok eredményeiből alább felsorolt következtetések vonhatók le.

Az Al99,5 mátrixú szintaktikus fémhabok esetében egy cserereakció következtében intenzív α- és γAl₂O₃ képződés volt megfigyelhető. A cserereakció során az olvadt mátrixanyag redukálta a mikrogömbhéjak falának SiO₂ tartalmát. A reakció diffúziósan ment végbe, a hajtóerő a mikrogömbhéjak anyagának és a mátrixanyagának az eltérő Si tartalma. A reakció folytán a mikrogömbhéjak fala sérült, a mátrixanyag és a mikrogömbhéjak közötti határvonal elmosódott, a mechanikai tulajdonságok várhatóan rosszabbak [26].

Az AlSi12 mátrixanyag esetében a cserereakció létrejöttét gátolta a mátrixanyag eredendően nagy Si tartalma. A mikrogömbhéjak és a mátrixanyag között nem alakult ki érzékelhető vastagságú átmeneti réteg, a mikrogömbhéj falának határvonala a mikroszkópi képeken jól elkülöníthető a mátrixanyagtól. A mikrogömbhéjak sértetlenek maradtak. Ez azt jelenti, hogy ha az Si tartalom közel van az oldhatósági határhoz, akkor a mikrogömbhéjak strukturális sértetlensége megmarad. Ezért az AlSi12 mátrixú szintaktikus fémhabok jobb választásnak bizonyulnak szerkezeti anyagként történő felhasználásra (a mechanikai tulajdonságaik várhatóan jobbák az Al99,5 mátrixú társaikénál [26]).

A kerámia mikrogömbhéjak alkalmazhatók ötvöző hordozókként. Akár úgy, hogy falanyagukban

hordozzák az ötvöző anyagot, akár úgy, hogy felületükön, felületi réteggént (bevonatként) hordozzák az ötvözőt. Az ilyen (akár lokális) ötvözéssel a szintaktikus fémhabok tulajdonságai kedvezően befolyásolhatók.

SUMMARY

Ceramic hollow microsphere filled aluminium matrix metallic foams were produced, and the possible reactions which can be taken place in the interfaces, were investigated by determining the phase and elemental composition of the metal matrix syntactic foams (MMSFs). From the results of the EDS measurements described above, the following statements can be made.

In the Al99.5 matrix syntactic foams intensive α- and γAl₂O₃ formation occurred due to an exchange reaction. These alumina phases formed in the reductive reaction of the amorphous SiO₂ by the molten aluminium. The driving force of this diffusion controlled reaction was the Si concentration gradient between the microspheres and the matrix. The interface was damaged and cannot be so easily separated. The reaction between the microsphere and the matrix degraded the hollow microspheres' wall.

As for the AlSi12 matrix syntactic foams, the exchange reaction were suppressed by the considerable amount of the Si in the matrix alloy: there were no interface layers between the hollow microspheres and the matrix. The wall of the hollow microspheres remained unharmed. This means, that when Si content of the matrix is near to the solubility limit, the ceramic hollow microspheres can preserve their structural integrity. Therefore, the AlSi12 matrix syntactic foams seem to be a much better choice for structural applications.

The ceramic microspheres can be used as a source of alloying elements in MMSF systems. The appropriate choice and concentration of alloying element in the wall material or in a surface coating of the microspheres can enhance the properties of the MMSFs.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az ÚMFT TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja. Köszönet Blücher József professzornak a támogatásáért. A Fémek Kompozitok Labor a GVOP 3.2.1-2004-04-0145/3.0. és az NKTH-OTKA PD 83687 szerződések támogatták. A kutatási eredmények és a cikk a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült. Külön köszönet Tóth Róbertnek és a C. H. Erbslöh Hungaria Speciality and Industrial Minerals Kft-nek a mikrogömbhéjak biztosításáért.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] KALLAS DH, CHATTEN CK (1969) *Ocean Eng* 4:421
- [2] GUPTA N, KISHORE, WOLDESENBET E, SANKARAN S (2001) *J Mater Sci* 36:4485. doi:10.1023/A:1017986820603
- [3] GUPTA N, WOLDESENBET E, KISHORE (2002) *J Mater Sci* 37:3199. doi:10.1023/A:1016166529841
- [4] WOLDESENBET E, GUPTA N, JADHAV A (2005) *J Mater Sci* 40:4009. doi:10.1007/s10853-005-1910-2
- [5] FINE T, SAUTEREAU H, SAUVAN-MOYNOT V (2003) *J Mater Sci* 38:2709. doi:10.1023/A:1024403123013
- [6] ISLAM MM, KIM HS (2007) *J MATER SCI* 42:6123. doi:10.1007/s10853-006-1091-7
- [7] RAMACHANDRA M, RADHAKRISHNA K (2005) *J MATER SCI* 40:5989. doi:10.1007/s10853-005-1303-6
- [8] RAMACHANDRA M, RADHAKRISHNA K (2007) *Wear* 262:1450
- [9] ROHATGI PK, GUO RQ, IKSAN H, BORCHELT EJ, ASTHANA R (1998) *Mater sci technol* a 244:22
- [10] ROHATGI PK, KIM JK, GUPTA N, ALARAJ S, DAOUD A (2006) *Compos Part A* 37:2006
- [11] BALCH DK, O'DWYER JG, DAVIS GR, CADY CM, GRAY GTIII, DUNAND DC (2005) *Mater Sci Eng A* 391:408
- [12] RAJPUT V, MONDAL DP, DAS S, RAMAKRISHNAN N, JHA AK (2007) *J Mater Sci* 42:7408. doi:10.1007/s10853-007-1837-x
- [13] DOU ZY, JIANG LT, WU GH, ZHANG Q, XIU ZY, CHEN GQ (2007) *Scripta Mater* 57:945
- [14] WU GH, DOU ZY, SUN DL, JIANG LT, DING BS, HE BF (2007) *Scripta Mater* 56:221
- [15] KISER M, HE MY, ZOK FW (1999) *Acta Mater* 47:2685
- [16] ZHANG LP, ZHAO YY (2007) *J Compos Mater* 41:2105
- [17] PALMER RA, GAO K, DOAN TM, GREEN L, CAVALLARO G (2007) *Mater Sci Eng A* 464:85
- [18] BÁRCZY T, KAPTAY GY (2005) *Mater Sci Forum* 473–474:297
- [19] TRUMBLE PK (1998) *Acta Mater* 46:2363
- [20] Balch DK, Dunand DC (2006) *Acta Mater* 54:1501
- [21] ENVIROSPHERES PTY. LTD. <http://envirospheres.com>
- [22] ORBULOV IN, DOBRANSZKY J (2008) *Period Polytech Mech Eng* 52:1
- [23] ORBULOV IN, DOBRÁNSZKY J, NÉMETH Á (2009) *J Mater Sci* 44:4013
- [24] WEAST RC (1990) *CRC handbook of chemistry and physics*, 70th edn. CRC Press, Boca Raton, FL, p D-33
- [25] SAMSONOV GV (1973) *The oxide handbook*. IFI/Plenum Data Corporation, New York, p 122
- [26] ORBULOV IN (2009) *Szintaktikus fémhobok*, PhD disszertáció