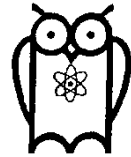




MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



Korszerű SiC előállítása bioanyagok felhasználásával

Készítette:
Lipusz Dóra

Konzulens:
Dr. Gömze A. László
Tanszékvezető, egyetemi docens

Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszék
2011

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	3
2. SZILÍCIUM-KARBID, A „HAMIS GYÉMÁNT”	4
2.1. Szilícium-karbid tulajdonságai.....	4
2.1.1. Fizikai és kémiai tulajdonságok	4
2.1.2. Szerkezet.....	5
2.2. Előállítási módok.....	6
2.2.1. Természetes Szilícium-karbid	7
2.2.2. Mesterséges Szilícium-karbid.....	7
2.3. Felhasználás	8
3. PRÓBADARAB KÉSZÍTÉS.....	11
3.1. Alapanyagok	11
3.1.1. Fehérvárcsurgói SiO ₂	11
3.1.2. Mezőgazdasági hulladék, bioanyag.....	11
3.2. Mintaelőkészítés	12
3.2.1. Keverés, őrlés	12
3.2.2. Sajtolás.....	13
3.2.3. Szinterelés	15
4. AZ ELŐÁLLÍTOTT SZILÍCIUM-KARBID VIZSGÁLATA SCANNING ELEKTRONMIKROSKÓPPAL.....	17
4.1. Argongázos reaktív szinterelés.....	17
4.2. Speciális égetés	18
4.3. Nyomelemek dúsulása.....	21
4.3.2 Nyomelemek	22
4.4. Röntgen diffrakciós vizsgálat.....	22
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	25
5.1. További lehetőségek.....	25
5.2. Köszönetnyilvánítás	25
6. FELHASZNÁLT IRODALOM.....	27

1. BEVEZETÉS

Természetes bioanyagok felhasználásával sikerült nagy tisztaságú szilícium-dioxidból olyan új, korszerű szilícium-karbid kerámiákat előállítani, amelyek alkalmasak lehetnek a kis testsűrűségű, nagy mechanikai szilárdságú és keménységű kerámia erősítésű könnyűfém kompozitok kifejlesztésére, gyártására. Az új technológiával előállított, korszerű SiC kerámiáknak szeretnénk bemutatni az anyagszerkezetét (SEM), és röntgen-diffraktogramos elemzését (XRD).

A szilícium-karbid felhasználása rendkívül széleskörű, mert míg az apróbb szemcséket csiszolópornak használják, addig ugyanezen anyag egyik módosulata moissanite gyémánt néven az ékszerek díszítőköve. Mivel a SiC a természetben ritkán fordul elő, ezért az előállítására többféle módot is kifejlesztettek az ipari igények kielégítésére. Dolgozatomban részletesen megismerkedhetünk a szilícium-karbiddal, mint alapanyaggal és mint termékkel; bemutatom a jelenleg alkalmazott és közzétett előállítási módokat, melyeket mi is tanulmányoztunk a kutatási irányok tervezésekor.

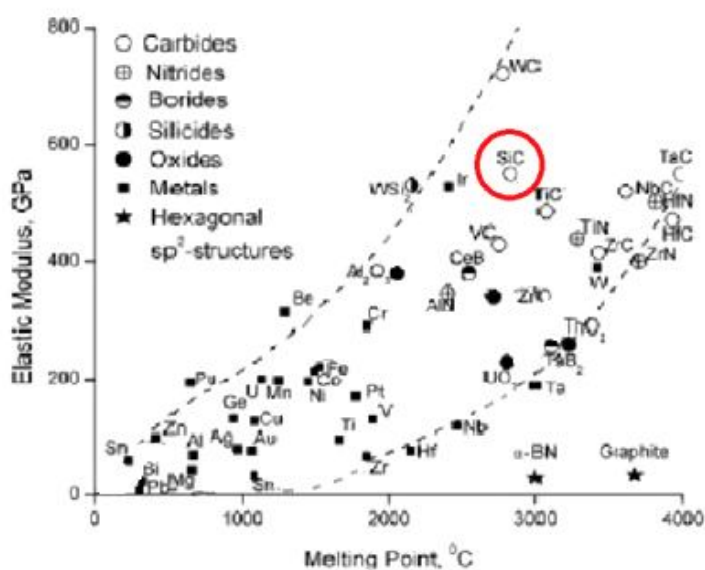
Vizsgálataink során a nagy finomságú fehérvárcsurgói kvarcliszthez különböző bekeverési arányban az Igrex Kft. által kifejlesztett növényi eredetű, IG-R₁ adalékanyagotadtunk, majd próbatesteket készítettünk a Kerámia és Szilikátmérnöki Tanszék laboratóriumában található sajtológépen. A lesajtolt és kiszinterelt próbadarabok anyagszerkezetét a tanszéken található scanning elektronmikroszkóppal valamint a Műszaki Földtudományi Kar Ásvány- és Kőzettani Tanszékén lévő röntgen készülékkel vizsgáltuk a morfológiáját és kristályszerkezetét.

Tudományos diákköri kutatásaim célja, hogy a széles körben használt, de drága szilícium-karbid előállításához olyan korszerű, versenyképes technológiát fejlesszünk ki, amely segítségével akár Magyarországon is nagyüzemi termelés folyhat, hiszen Hazánkban az alapanyagok adottak, vagy könnyen beszerezhetőek, termelhetők.

A Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszék részvételével már több kutatás is folyt egyetemünkön a bioeredetű szerves anyagok kerámiákban való viselkedésének megismerése érdekében. A kar régebbi vizsgálatainál megfigyelték, hogy téглаégetés során a pórusképző adalékanyagok lenyomatokat hagytak oly módon, ahogy az őskorban elhalt növények a kőzetekben [1]. Felvetődött a kérdés, hogyha a téглаégetésnél, oxidáló atmoszférában, 1000°C körül elkövesedés, keramizációs folyamat jött létre, akkor lejátszódhat-e elegykristály-képződés a bioanyagok alkotó komponense és SiO₂ között közvetlenül is. Mivel a téglaiiparban pórusképzőként fűrészport, vagy napraforgóhéjat használnak, úgy döntöttünk, hogy mi is mezőgazdasági eredetű anyagokkal kísérletezünk, így szélesíthető a növényi eredetű másodlagos nyersanyagok felhasználási köre.

2. SZILÍCIUM-KARBID, A „HAMIS GYÉMÁNT”

Napjainkban nagyon fontos szerepet kapnak a korszerű kerámiák a high-tech technológiák körében. Kedvező tulajdonságaiknak köszönhetően különösen a karbidok azok, amelyek nagy elismerést vívtak ki magunknak, ugyanis ezek az anyagok - ahogy az 1. ábrán is láthatjuk - magas olvadáspontúak és nagy rugalmassági modulussal rendelkeznek. Alacsony hőtágulási együtthatójuknak és sűrűségüknek köszönhetően szerkezeti anyagoknak is előszeretettel használhatjuk [2].



1. ábra. Korszerű műszaki anyagok olvadáspontja és rugalmassági modulusa [3] alapján.

2.1. Szilícium-karbid tulajdonságai

2.1.1. Fizikai és kémiai tulajdonságok

Kutatásunk témájához az egyik legelterjedtebb karbidot, a szilícium-karbidot választottuk, melynek tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze.

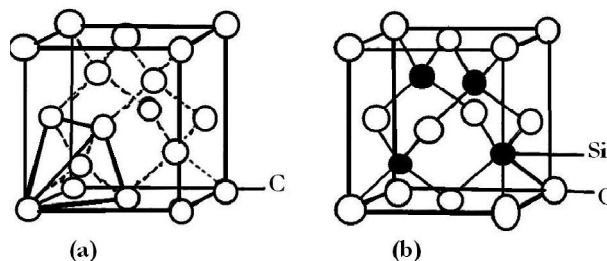
1. táblázat. Szilícium-karbid tulajdonságai [4], [5], [6] alapján

Magas olvadáspont	2300-2500 °C
Alacsony sűrűség	3,1 g/cm ³
Nagy nyomó szilárdság	3,900 GPa
Alacsony hőtágulási együttható	4,3 10 ⁻⁶ /°C
Jó hővezető-képesség	120 W/m•K
Nagy keménység	28 GPa (HV)
Nagy rugalmassági modulus	510 GPa
Kémiailag ellenálló	csak a foszforsav oldja
Kiváló hősokk-állóság	

- Színe átlátszó ha nagy tisztaságú, de a szennyeződés mértékének függvényében változik kék és fekete árnyalataiban [6].
- Kémiaileg igen ellenálló. Nem reagál vízzel, vízgőzzel, savakkal és lúgokkal.
- Olvadáspontja magas, de nem olvad meg, hanem atomjaira disszociál, ahol a szén grafit alakjában válik ki.
- Hővezető képessége nagy [7].
- Amennyiben szénfölsleget tartalmaz, félvezető tulajdonságú. A félvezetői tulajdonságot alapvetően a valencia- és vezetési sávot elválasztó úgynevezett tiltott sáv (band gap) jelenléte befolyásolja [8].
- A SiC szemcsék felületei - mint a legtöbb rideg anyagnál - éles, töredezett síkok.
- Olvadékfázisból nem növeszthető, mivel nem olvad meg.

2.1.2. Szerkezet

A kristályszerkezete a gyémántéhoz illetve a szfaleritéhez hasonlít. Ahogyan a 2. ábrán látható, a szilícium-karbid rácsában minden szénatomhoz négy szilíciumatom, és minden szilíciumatomhoz négy szénatom kapcsolódik tetraéderes elrendezésben, kovalens kötéssel. Ez a kötéstípus okozza a nagy keménységet. [6]

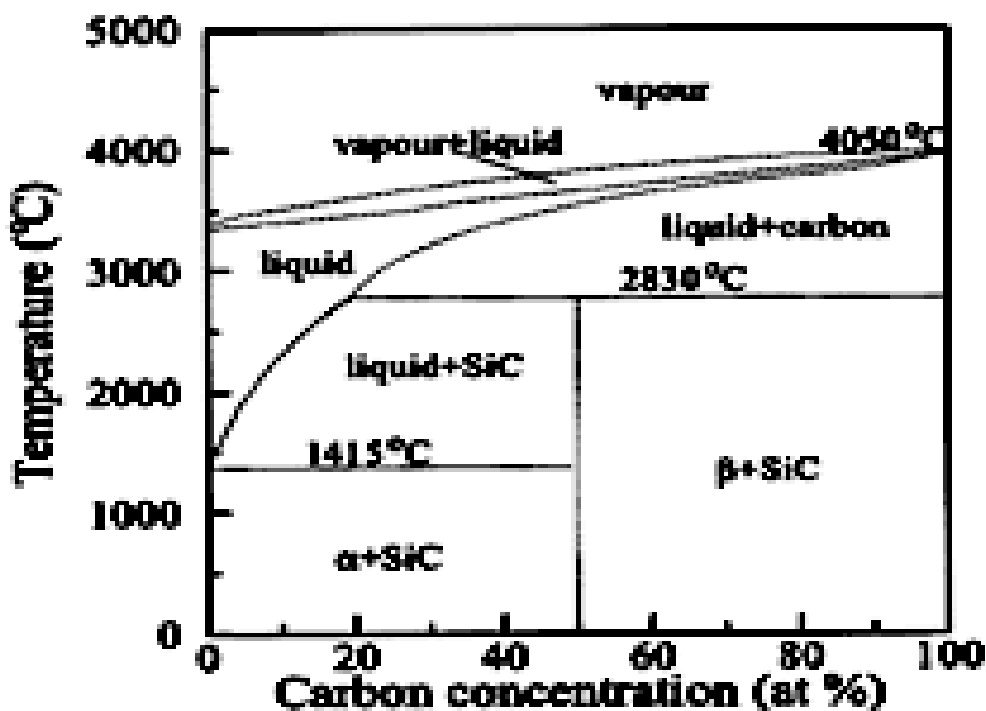


2. ábra. A gyémánt (a) és a SiC (b) köbös kristályszerkezete [7]

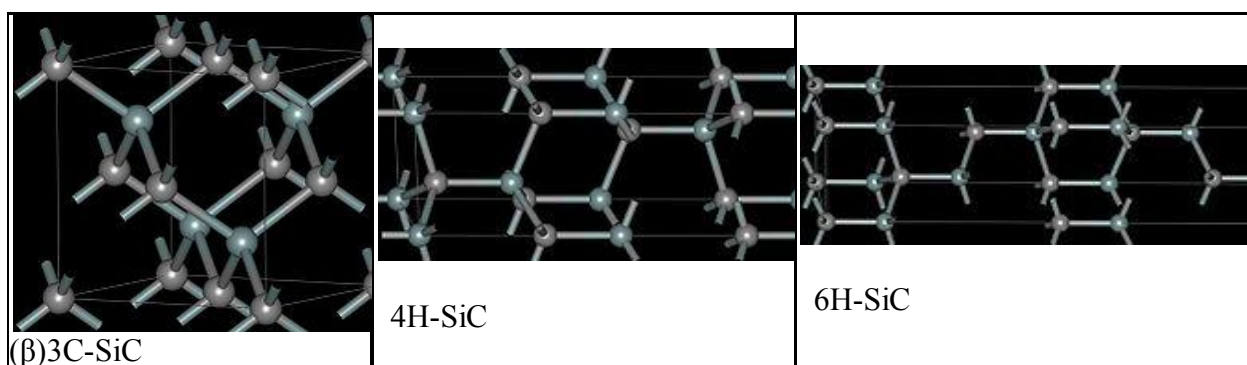
A kialakulás lehetőségeit magyarázó fázisdiagram a 3. ábrán látható. A tetraéderesen koordinált Si és C atomok sokféle módon kapcsolódhatnak egymáshoz, így több mint 250 polimorf módosulata létezik, amik közül a β -SiC (3C-SiC) a leggyakoribb (4. ábra), ami 1700°C alatt keletkezik köbös kristályráccsal [9]. A többi, nem köbös kristályrácsú polimorfot együttesen α -SiC-nak hívjuk.

Az ismertebb SiC polimorf alakok három nagy csoportba sorolhatók az elemi cellák alapján:

- Köbös (Zinchblende) (β -SiC)
 - Hexagonális (Wurtzite)
 - Rombos
- } α -SiC



3. ábra. Szilícium-karbon fázisdiagram [10]



4. ábra. A leggyakrabban előforduló szilícium-karbid változatok [11]

Ezek a kiváló tulajdonságok keltették fel az ipar érdeklődését a SiC iránt, amely extrém körülmények között is stabil marad. Ezért több irányban is kutatnak, hogy jó minőségű szilícium-karbidot állítsanak elő.

2.2. Előállítási módok

Ha egy ásvány, vagy kerámia mesterséges előállítása szóba kerül, nem tudjuk megállni, hogy gondolataink egy pillanatra se kalandozzanak a mesterséges gyémántok területére. Kedvenc regényeim közé tartozik Jules Verne, Dél csillaga című műve, amiben egy fiatal európai tudós elhagyja az egyetemet, hogy Dél-Afrikába költözzön, és a gyémántokat tanulmányozza. Őt is eléri a gyémánt és a gazdagság utáni sóvárgás, de mint tudós, ő nem a

bányákban próbál szerencsét, hanem mesterséges gyémántot állít elő. Az általa kitalált technológia ugyan kezdetleges – elvégre egy regényről van szó – mégis van tudományos alapja, mivel a gyémánt levegőtől elzárva, nagy nyomáson és magas hőmérsékleten keletkezik. Hogy miért beszélünk a gyémántról? Bár a mi anyagunk nem olyan értékes, anyagszerkezetét tekintve – melyet az előző fejezetben megismerhettünk – mégis hasonló anyagról van szó, ezért hasonló lehet az előállításuk is.

2.2.1. Természetes Szilícium-karbid

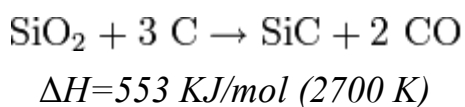
Ásványként, moissanite néven a természetben nagyon ritkán, csak meteorok krátereiben található meg. Nevét felfedezőjéről Henry Moissan-ról kapta, aki 1893-ban Arizonában bukkant rá. Mivel a természetes forrása szűkös, a ma használt szilícium-karbid mesterségesen előállított kerámia.

2.2.2. Mesterséges Szilícium-karbid

Elsőként Jons Jacob Berzelius, a szilícium felfedezője állította elő a XVIII. század elején [11].

- ❖ Acheson módszer: ezt a módszert Edward Goodrich Acheson 1893 körül találta ki és terjesztette el az abrazív SiC gyártásához. Az általa kitalált folyamatot jelenleg is használják az amerikai Acheson Carborundum Co. gyárban.

A grafit magot elektrolitként készítenek elő, és a szilícium-dioxid, valamint koks porkeverékét a mag köré helyezik el. Elektromos ellenállás fűtésű kemence segítségével 2500 °C fölé emelik a hőmérsékletet [4], ekkor az alábbi kémiai folyamatok játszódnak le:



Ez a folyamat a legegyszerűbb, de nem környezetbarát, mert ahogyan az egyenletben is látható, melléktermékként szén-monoxid keletkezik. A főtermék őrlésével finom SiC por készíthető [11].

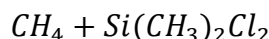
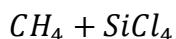
- ❖ SiO₂ alacsony hőmérsékletű karbonizációja során finom szilícium és karbon porkeverékének közvetlen reakciója (1400-1800°C-on) egy jó minőségű, finomszemcsés és tiszta β-típusú szilícium-karbidot eredményez [12].

- ❖ A Lely-folyamat alkalmazásakor gőz fázisú reakció megy végbe, mellyel ultrafinom, többnyire α -SiC egykristály nő, amelyet a drágakő iparban használnak fel.



5. ábra. Lely-folyamattal előállított tiszta SiC [11]

- ❖ Jó minőségű, finom szemcseméretű por készíthető különböző szilánokból magas hőmérsékleten, gőzfázisban az alábbi kémiai összetételű anyagokból [12]:



Bár a SiC porok minősége jobb, mint a korábban említett módszerek termékei, nem túl elterjedt technológia a magas előállítási költségek miatt.

- ❖ Reaktív szinterelés során tömörítményt készítenek Si és C porból, majd ezt a Si olvadáspontja feletti hőmérsékleten izzítják védőgázos környezetben. A reakció a Si olvadék és a szilárd C szemcsék között játszódik le.
- ❖ Meleg préssel 2000°C felett, folyadékfázisú szintereléssel is előállítható, de ezek a technológiák nem versenyképesek, mert nagyon drágák [13].
- ❖ Finom SiC szemcséket már 1988-ban is előállítottak mezőgazdasági termékből: Indiában, magas Si tartalmú rizs-héj égetéséből [14].

2.3. Felhasználás

Kiváló fizikai és mechanikai tulajdonságainak köszönhetően napjainkban rendkívül széleskörű a szilícium-karbid felhasználási köre. A felhasználás során fontos azonban figyelembe venni, hogy a kerámiák mechanikai tulajdonságai eltérnek a fémekétől. A kerámia alkatrészek tervezésénél oda kell figyelni, hogy éles szögletek helyett legömbölyítést alkalmazzunk, illetve próbáljuk elkerülni a húzó és hajlító igénybevételt, mert ez a szilárdsága csupán mintegy harmada a nyomószilárdságnak [15].

Felhasználás keménység és kopásállóság alapján

Nagy kopásállósága és keménysége (9,5 a Mohs skálán) miatt abrazív alapanyag [16], amit csiszolóporokban, papírokban, féktárcsákban, vagy műgyémántporban használnak ki. A csiszolókorongok és vásznak alapanyagai kompozitok, melyek mátrixa üveg, gyanta vagy polimer, az abrazív adalék pedig: $85\%Al_2O_3 + 15\%SiC$ [2].

Keménysége és kopásállósága miatt használják még szivattyúház borításhoz, csapágyakhoz és golyósszelepekhez is [4].

A többi kemény kerámiához hasonlóan ebből a karbidból is készülnek páncélzatok (Chobham páncél) és golyóálló mellények (Dragon skin-mellény) [11].

Felhasználás magas hőmérsékletű igénybevételekhez

A SiC-ből régóta készítenek fűtőelemeket ellenállás fűtésű kemencékhez (szilit rudak) [17]. Az oxidációnak jól ellenáll, ezért bevonatként is használják magas hőmérsékletnek kitett alkatrészekben. Ez főleg gázturbinákban, rakétahajtóművekben fordul elő, de használják hőcserélőknél és forró gázt vivő csöveknél is.



6. ábra. A SiC szerteágazó felhasználási köre 1. [11], [19]
(golyóálló mellény, SiC-val burkolt csövek, féktárcsa, égőfúvókák)

Felhasználása kompozitokhoz

Fém- és kerámia mátrixú kompozitokban erősítő szálként (féktárcsák, fékpofák) vagy szén-szén kompozitoknál bevonatként is használják, hogy megakadályozzák az oxidációt [18].

Felhasználása félvezető elemekhez

A nagy tisztaságú SiC félvezető tulajdonsága miatt ultragyors, nagyfeszültségű Schottky diódák [19] és magas hőmérsékleten üzemelő tirisztorok gyártására alkalmas.

Különleges felhasználási területek

- A nagy tisztaságú, darabos SiC szemcséket csiszolás után szintetikus drágakőként forgalmazzák.
- Dízel-motorok katalizátorának részecskeszűrőjeként (DPF).
- Gyémánt-kísérletek modellezésére (olcsóbb, mint a gyémánt, de a kísérlet kimenetelét nem befolyásolja)
- Kerámiahabok (zagyszűrők), (stb.)



7. ábra. A SiC szerteágazó felhasználási köre 2. (kerámiahabos szűrő, moissanite gyémánt, DPF)

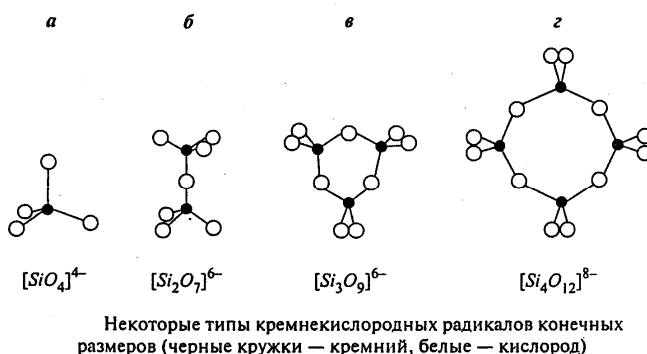
3. PRÓBADARAB KÉSZÍTÉS

3.1. Alapanyagok

Az alapanyagok kiválasztásánál fontos szempont volt, hogy könnyen beszerezhető, ellenőrizhető, jó minőségű anyagokat válasszunk.

3.1.1. Fehérvárcsurgói SiO_2

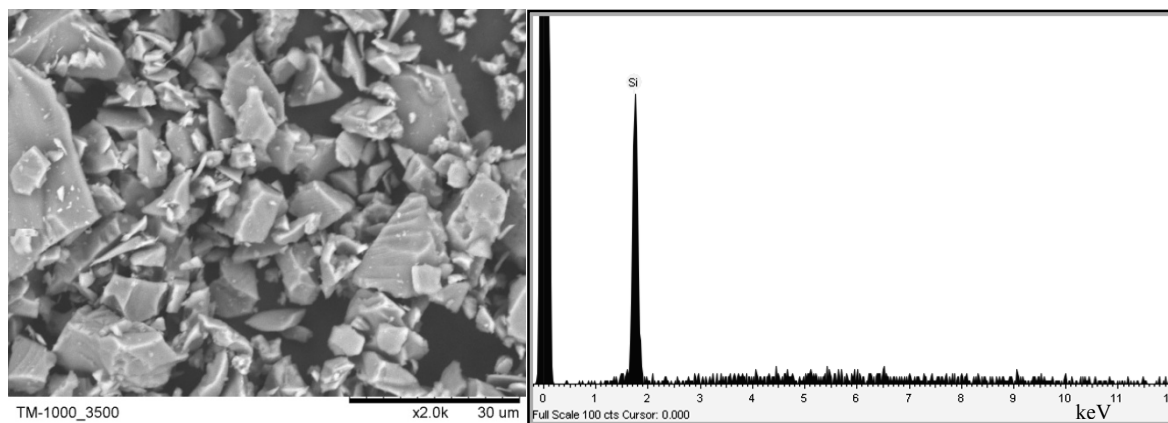
A kvarc nagy mennyiségben van jelen a különböző természetes ásványokban, de a mesterséges ásványok fontos forrása is [20]. Viszonylag aktív anyag, a 8. ábrán látható láncrendszerének köszönhetően képes vegyületek, geopolimerek létrehozására, hálók alkotására.



8. ábra. SiO_2 láncrendszerei [21]

A vizsgálataink során az üvegolvasztásnál használt, nagy tisztaságú, fehérvárcsurgói kvarcliszt finomfrakcióját használtunk, aminek 90%-a kisebb, mint $100\ \mu\text{m}$.

Az Üvegásvány kft. által gyártott kvarchomok SEM felvételét a 9. ábrán láthatjuk.

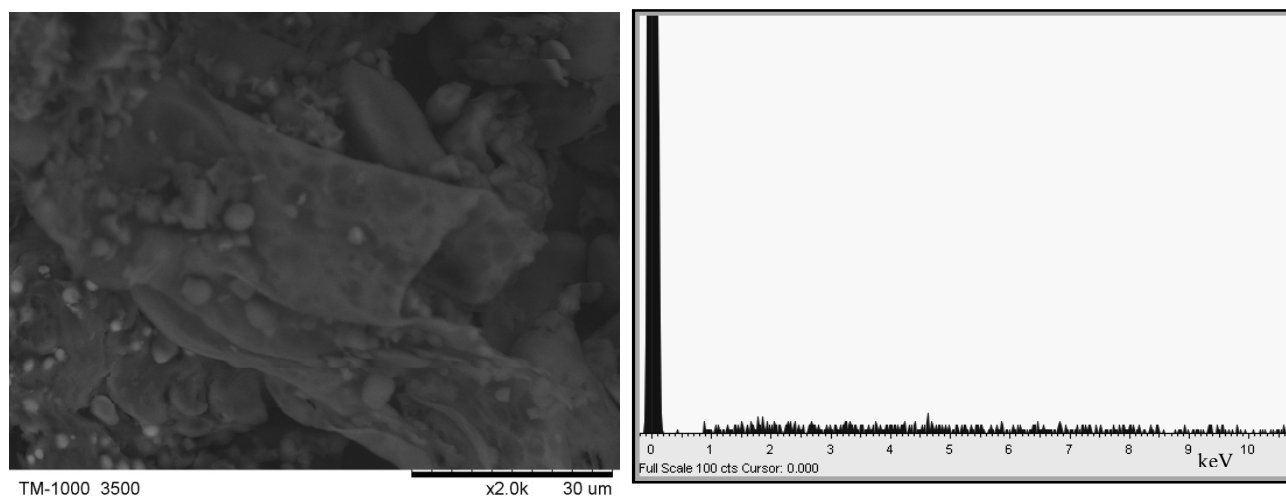


9. ábra Az alapanyagként használt SiO_2 szekunder elektron felvétele és röntgenspektrofotometriás képe.

3.1.2. Növényi eredetű bioanyag

Vizsgálatainkhoz az Igrex kft. által kifejlesztett IG-R1-es növényi eredetű, szárított, előhőkezelt és dúsított reagenst használtuk. Ez a mezőgazdasági hulladékokból dúsítás és

tisztítás után nyert őrlemény laza, könnyű szerkezetű, fehér porszerű anyag melynek mikroszerkezete a 10. ábrán látható.



10. ábra. A reagensként használt növényi eredetű anyag szekunder elektronfelvétele és röntgenspektuma

A fenti ábrán jól látható a szerves anyag lemezes, sejtfalas szerkezete, a közöttük lévő hézagterefogat, valamint az, hogy a szerves anyagnál nem kaptunk röntgenspektumot, mert a Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszéken található Htiachi TM1000 típusú készülékkel a szén nem mutatható ki. Ez a tény némileg megnehezítette az anyagösszetételre irányuló vizsgálatainkat.

3.2. Mintaelőkészítés

A kiválasztott alapanyagokat 11 különböző arányban kevertük be (2.táblázat), majd minden adagból 100 grammnyi port készítettünk, amiből 5 grammos mintatesteket préseltünk.

3.2.1. Keverés, őrlés

A keverékek elkészítésében a SiC rendszerben 1:1 arányban jelenlévő Si és C móltömegét vettük figyelembe, és ennek megfelelően kevertük a kvarchomokhoz a biológiai eredetű reagensünket.

$$M_{\text{Si}} = 28,09 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{C}} = 12,01 \text{ g/mol}$$

A móltömegek arányát figyelembe véve tökéletes reakció esetén a 70 m% SiO_2 + 30 m% R1 bekeverésnél vártuk a tiszta SiC rendszert, a kevesebb SiO_2 tartalomnál SiC-C a magasabb SiO_2 tartalomnál pedig SiC- SiO_2 rendszerek kialakulását – létrejöttét - feltételeztük.

2. táblázat. A minták elkészítéséhez használt bekeverési arány.

R ₁ aránya (%)	mintadarab (db)	Várt rendszer
5	18	SiO ₂ -SiC
10	19	
15	19	
20	20	
25	19	
30	20	SiC
35	17	SiC-C
40	18	
45	19	
50	18	
60	20	



11. ábra. Retsch PM400-as típusú golyósmalom

A homogenizáláshoz és száraz őrléshez a tanszéki portechnológiai laboratóriumban található Retsch PM400 típusú bolygómozgású golyósmalmot használtunk (11. ábra). Ahhoz, hogy semmilyen szennyeződést ne vigyünk a rendszerben, achát őrlőtégelyt és őrlőgolyókat használtunk. Az achát, az egyik legstabilabb semleges oxid, és emellett elég kemény (6,5-7 a Mohs-skálán) ahhoz, hogy hosszabb ideig használható legyen. Egyszerre két tégelyt használva (egyenletes eloszlás végett) minden keveréket 5 percig őrltünk 200 fordulat/perc-es fordulatszámmal. Mivel mindkét alapanyagunk 100 µm-nél kisebb szemcseméretű, ezért ez az 5 perces őrlés elégségesnek bizonyult a keverék homogenizálására, illetve a szemcsefelületek mechanikai aktiválására. A keverékeket a növekvő reagens-tartalom irányába őrltük. Minden őrlés (adag) után kiürítettük a tégelyt és a golyókról is lesepertük ecsettel a felpapadó őrleményt. Így a bemért 100 grammnyi mintából általában 90-95 gramm préselésre alkalmas port nyertünk. Ezzel is magyarázható, hogy nem minden keverékből készült el a tervezett 20 lesajtolt mintadarab.

Az így elkészült, leőrölt keverékeket az előállítás után a sajtolásig légmentesen letakarva tároltuk, hogy ne érintkezhessenek a levegő pára- és oxigéntartalmával.

3.2.2. Sajtolás

Az előkészített keverékekből két tizedes pontosságú digitális labormérlegen 5 grammot kimérve a 12. ábrán látható 15 mm-es présszerszámba töltöttük tölcserrel, majd egy vékony dróttal átforgattuk, hogy a beragadó levegőbuborékok eltávozzanak. Erre azért volt szükség,

mert egy jó présszerszámhoz illően a tűske elég szorosan illeszkedik a matricába, és az így bevitt levegő felkavarta a betöltött finomszemcsés anyagot, ami így kiporzott. Ezért óvatosan és lassan kellett a tűskét kezelni.



12. ábra. A használt présszerszám

Miután betöltöttük a port, a 13. ábrán látható laboratóriumi 100kN-os présgépen hajtottuk végre a sajtolást. A próbatesteket minden esetben 48kN erővel préseltük, ami esetünkben, 271,63 N/mm² sajtolónyomást jelent, az alábbi számítás szerint.

$$P = \frac{F}{A} = \frac{48000}{\frac{15^2}{4}\pi} = 271,63 \frac{N}{mm^2}$$



13. ábra. A laborban található prés gép

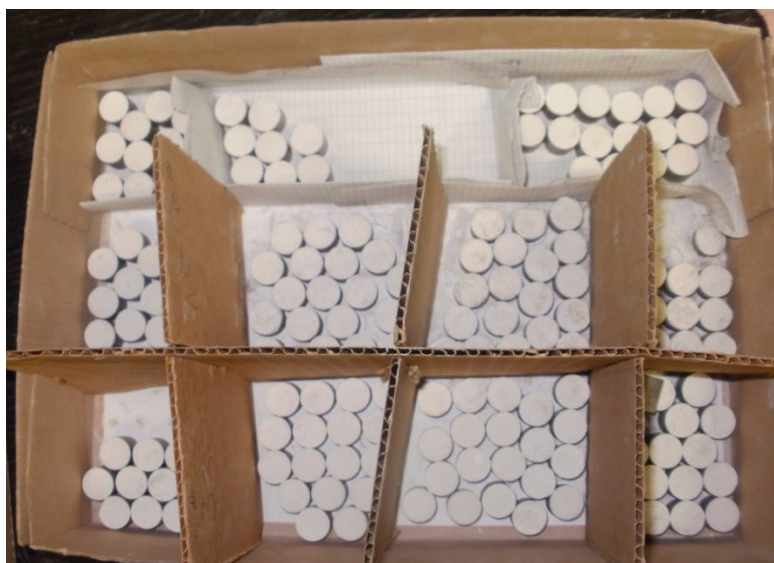
A préselés közben megfigyeltük, hogy a reagensünk egyfajta kötőanyagként is viselkedett. A 14. ábrán jól látható, hogy az 5 m% IG-R1 reagenst tartalmazó sajtoló mintadarabok könnyen morzsolhatók és sérülékenyek, míg a 60 m% IG-R1 reagens tartalmú préselt próbatestek kellő szilárdságúak és kevésbé sérülékenyek.



14. ábra. Az 5 m%-os (balra) és 60 m%-os (jobbra) mintadarab préselés után

3.2.3. Szinterelés

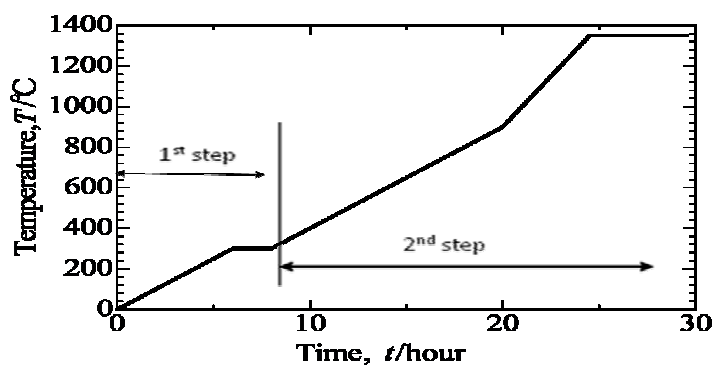
Az elkészült mintadarabokat a reagenstartalomnak megfelelően a 15. ábrán látható módon csoportosítottuk és kisebb adagokban elkezdtük a kiégetést – szinterelést - .



15. ábra. A préselt mintadarabok égetésre várva

Reaktív szinterelés:

Az általunk használt reaktív szinterelés lényege, hogy a laza porszerkezetű próbatestekből kémiai reakciókkal és nem csak polimorf átalakulással stabilan kötött szilárd test alakuljon ki. Mivel a biológiai eredetű anyagokban lévő karbon erős redukáló hatású – szívesebben társul az oxigénhez, mint a szilíciumhoz – ezért oxigénmentes hőkezelést választottunk, argon védőgázzal. Az égetési paraméterek a 16. ábrán láthatóak.



16. ábra. A kemence felfűtéséhez használt diagram

Az égetés során azt akartuk elérni, hogy a bioanyagból származó szén a bekevert SiO_2 -től vonja el az oxigént, ezáltal CO_2 , SiC és H_2O keletkezzen. A szinterelés után a kiégetett (fehér színű), mechanikailag megszilárdult darabok vizsgálatakor kiderült azonban, hogy a karbonizáció nem ment végbe a kívánt módon, mivel az argon védőgáz nem tudta megakadályozni, hogy a növényi rostokban található szén és szénhidrogének kigőzölögjenek, így azok a kívánt hőmérséklet előtt a már kipárologtak (szublimáltak) és eltávoztak a szilárd szerkezetből.

Speciális égetés:

Mivel az argon védőgáz égetéssel nem tudtuk SiC darabokat készíteni, ezért az Igrex Kft. által erre a célra kifejlesztett újfajta hőkezelési technológiát alkalmaztuk, amely a nagynyomású technológiákhoz hasonlóan megakadályozta a növényi anyagokból a szénvegyületek nagymértékű kigázosodását, ezáltal biztosítva a számunkra fontos vegyületek rendszerben maradását.

Ugyanazt a felfűtési diagramot használva mint korábban, az Igrex Kft. know-how-jával a 17. ábrán lévő fekete – nagy szilícium-karbid tartalmú -, égetett (szinterelt) próbatesteket kaptunk.



17. ábra. Az argongáz (balra) és a speciális Igrex Kft. know-how szerinti égetés (jobbra) termékei

4. AZ ELŐÁLLÍTOTT SZILÍCIUM-KARBID VIZSGÁLATA SCANNING ELEKTRONMIKROSKÓPPAL

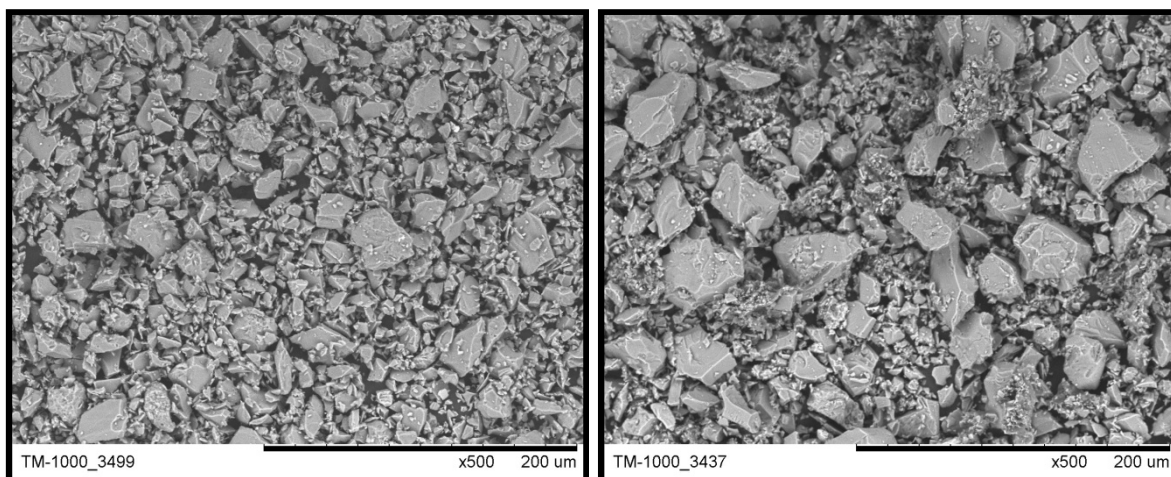
A Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszéken található Hitachi TM1000 típusú scanning elektronmikroszkóppal (18. ábra) felvételeket készítettünk a kiégetett mintadarab töretfelületéről, melynek segítségével megállapítható az anyagszerkezet és összetétel. Készítettünk szekunder elektron képeket és felületi röntgendiffrakciós (EDS) felvételeket is.



18. ábra. Hitachi TM-1000 típusú SEM

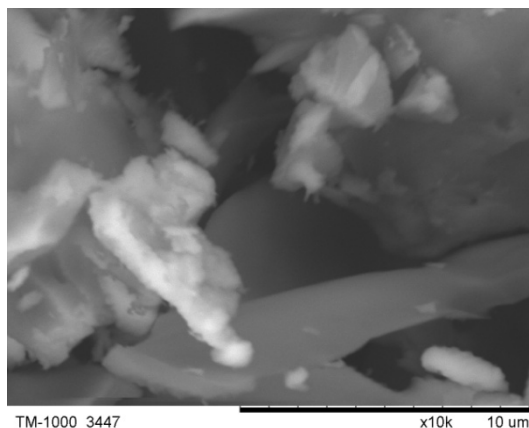
4.1. Argon gázos reaktív szinterelés

Az első kísérletek után kapott rendszer szemcseszerkezetét az alapanyaggal összehasonlítva a 19. ábrán láthatjuk, hogy a reagensünk nagyrészt eltűnt, a karbonizáció nem jött létre, a végeredmény továbbra is SiO_2 , csak nagyobb szemcseméretben.

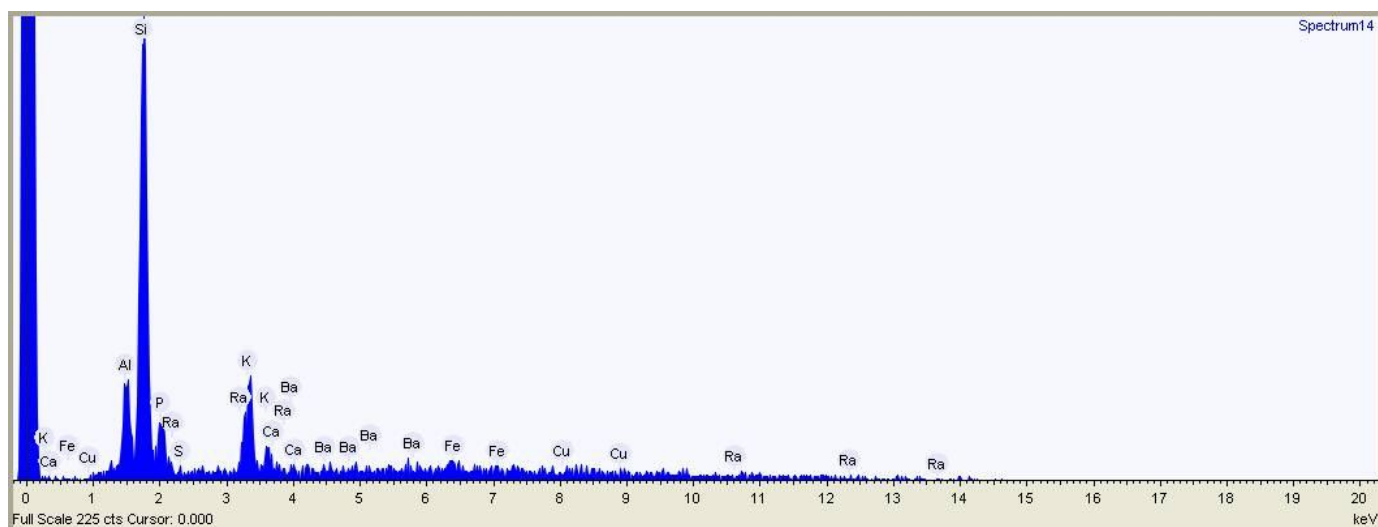


19. ábra. A kvarcliszt (balra) és az argongázos reaktív szinterelés után kapott rendszer(jobbra) SEM felvétele

Bár Szilícium-karbidot nem kaptunk, de ez kísérlet sem volt hiábavaló, mert a röntgen diffrakciós felvétel érdekes, új kutatási irányt nyitott meg. A következő két képen az első kísérletből származó anyag nagyfelbontású képét láthatjuk, illetve, az ehhez tartozó röntgendiffraktogramokat.



20. ábra. Reaktív szinterelés után kialakult rendszer nagyfelbontású SEM felvétele

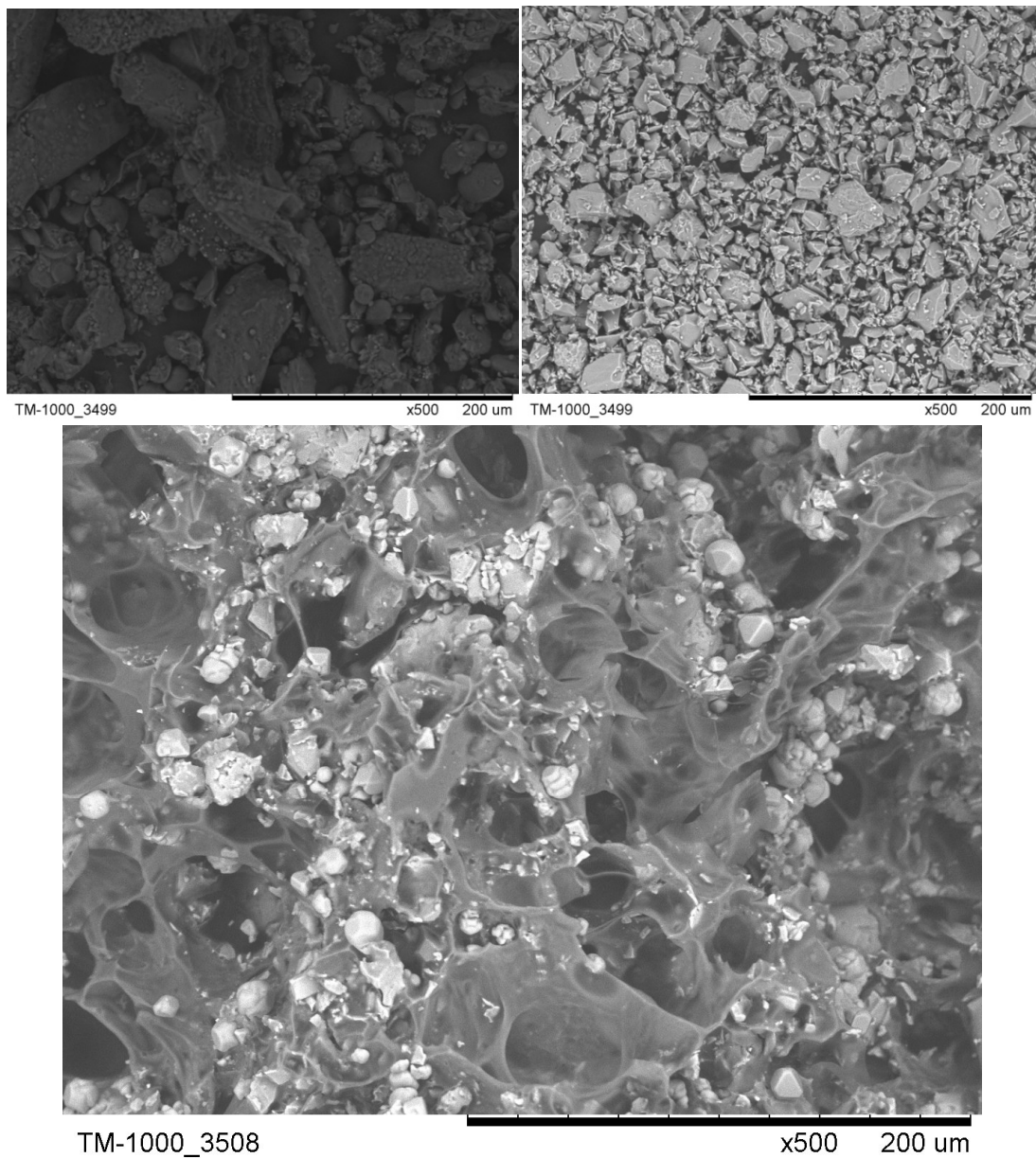


21. ábra. Reaktív szinterelés után kialakult rendszer röntgendiffraktogramja

Látható, hogy a 100%-ban SiO_2 alapanyaghoz képest a keletkezett anyagban már csak 50% körüli a Si-tartalom, mert megjelentek a bioanyagunkban lévő nyomelemek oxidja, karbonjai. Ezt a dúsulást most már figyelemmel kísérve vizsgáltuk az Igrex Kft. által kifejlesztett know-how segítségével kiégetett (szinterelt) darabokat is. A feldúsulással kapcsolatos észrevételeinket a 4.3. fejezetben fejtjük ki.

4.2. Speciális égetés

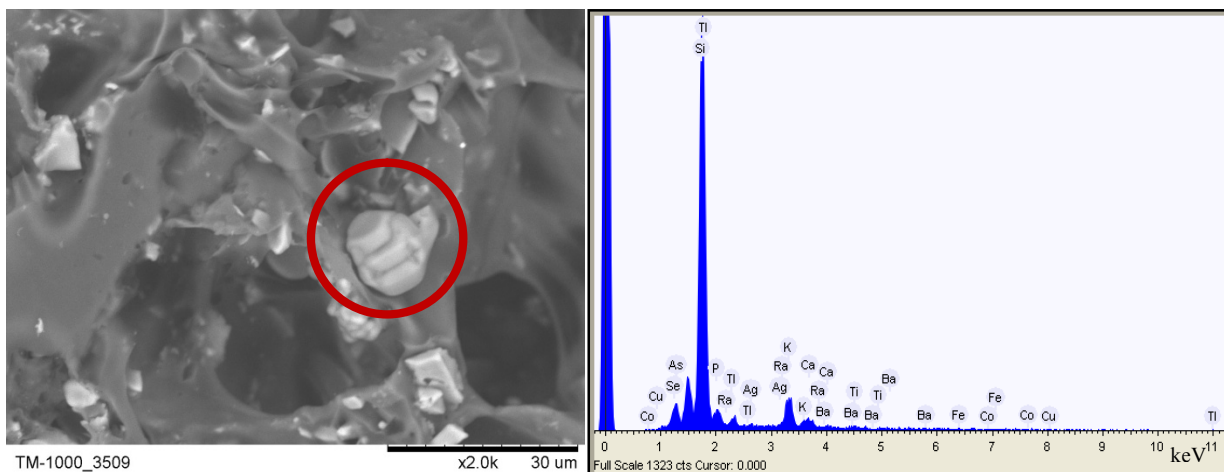
A feketére égett darabnál töretfelületen végeztük el a SEM vizsgálatot. Mivel jelenleg is tartanak az égetések (egyszerre csak 3-3 darabot tudunk kiégetni) ezért a 60 m% IG-R1-et tartalmazó minta eredményeit mutatjuk be, mert úgy tapasztaltuk, hogy a várakozásokkal ellentétben a 30 m%-nál több kell a reagensből ahhoz, hogy nagy szilícium-karbid tartalmú anyagot kapjunk. A 22. ábrán látható hogy az alapanyagokból milyen bonyolult hálós szerkezet alakult ki az égetés után.



22. ábra. Az IG-R1 (fent balra) és a kvarcliszt (fent jobbra) keverékéből kiégetett SiC (alul)

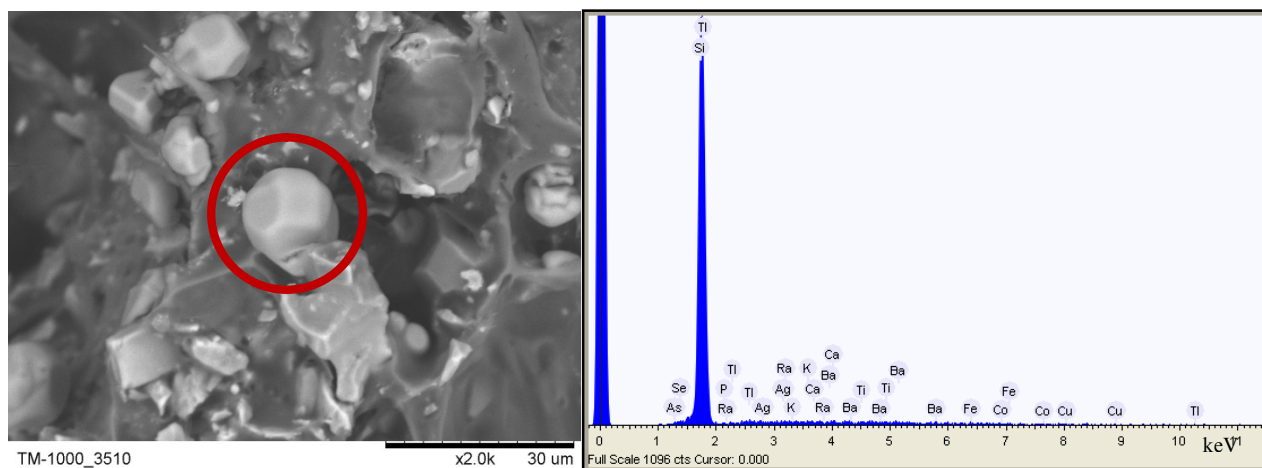
A meglehetősen bonyolult és sokfajta elemből felépülő rendszert nagyobb felbontásban továbbvizsgáltuk, ahol különböző kristályformákat, elemeket találtunk (23. és 24. ábra). Még egyszer megjegyezzük, hogy a Hitachi TM1000 típusú készülékünkön a karbon nem mutatható ki.

Szilícium-gömb: 72 m% Szilícium tartalom.



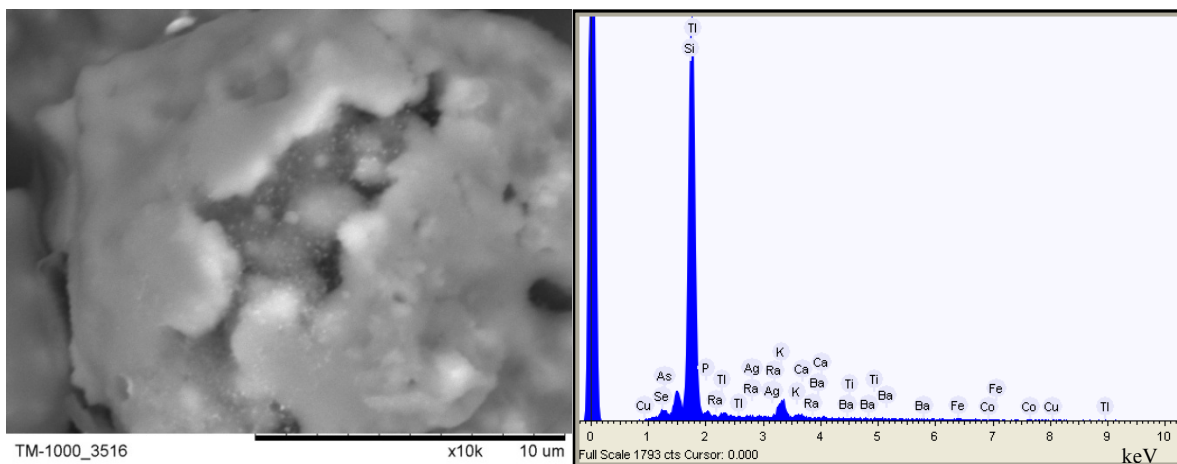
23. ábra. Szilícium-gömb SEM és EDS felvétele

Szilícium-sokszögletű: 96,6 m% Szilícium-tartalommal.



24. ábra. Szilícium-sokszögletű SEM és EDS felvétele

A vizsgálatok elvégzése után kijelenthetjük, hogy a SEM felvételeken világos, általában szabályos, éllel tagolt, kristályok a szilícium-karbid kristályok, melyek akár nanoszemcsés változatban is megjelenhetnek, ahogy a 25. ábrán látható rög apró foltjai is mutatják.

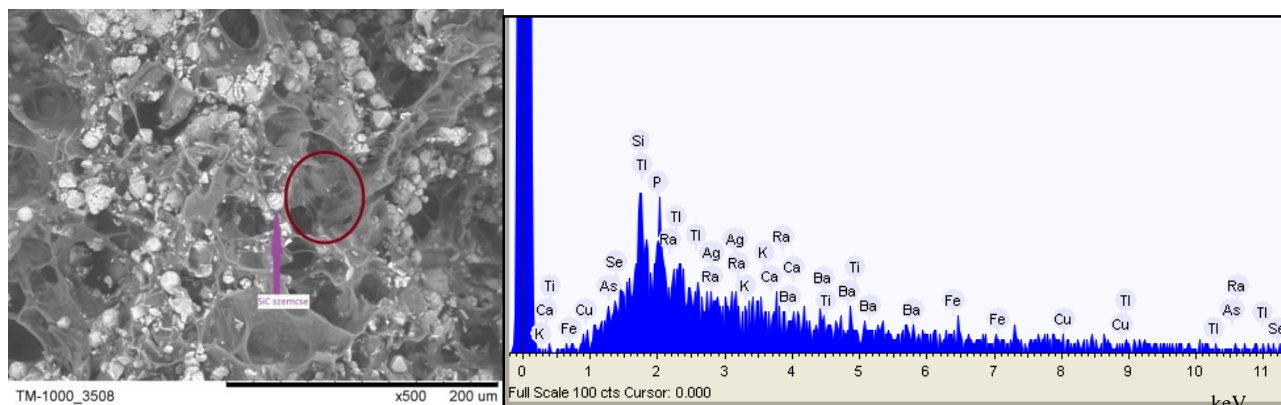


25. ábra. Nagyfelbontású felvétel egy SiC rögről.

4.3. Nyomelemek dúsulása

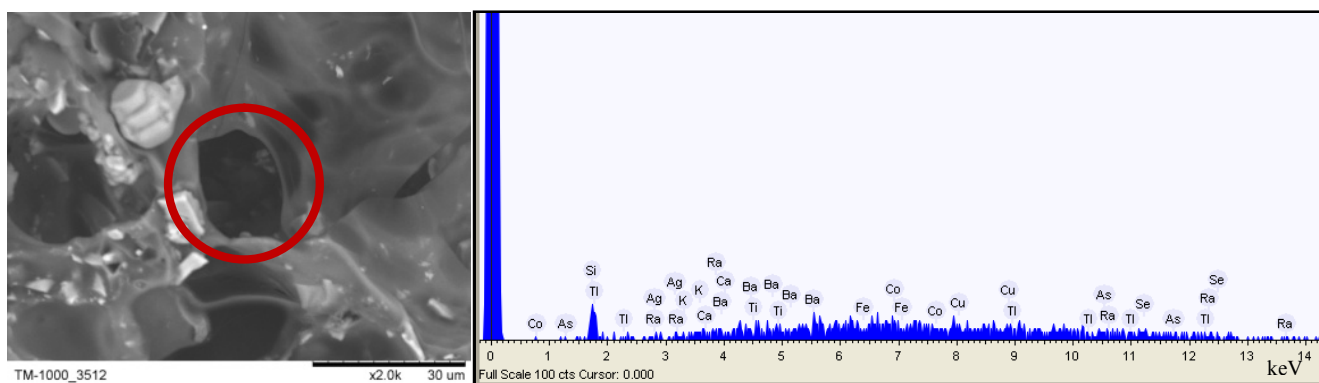
A 22. ábra alsó képén jól látható, hogy a keletkezett anyagrendszer szemcseeloszlása, morfológiája és fajtája is heterogén. A kísérlet folyamán végig a 3.1. fejezetben megvizsgált alapanyagokkal dolgoztunk, lehetőleg kerültük a szennyeződést, így felmerül a kérdés, hogy a felületi röntgenfelvételeknél miért jelennek meg olyan elemek, mint pl. radon, ezüst, kálium, titán, kalcium, tallium, arzén, réz? Mivel nagytisztaságú SiO_2 -vel dolgoztunk, ezért ezek az elemek kizárólag a reagensből származhatnak.

A 26. ábra bal képén bekarikázott rész elemzésekor látható, hogy a SiC szemcsék környezetében a bioanyag felbomlásakor a reagensben lévő nyomelemek feldúsultak és a szilíciummal együtt karbonizálódtak. Ezzel magyarázható az is, hogy a teljesen SiC rendszert nem 30 m%-nál, hanem magasabb reagens-tartalomnál érthettünk el.



26. ábra. Nyomelem tartalom a bekarikázott részen

Pásztázó elektronmikroszkóppal olyan területeket is be tudtunk vizsgálni, ahol szinte nincs is SiC, csak a nyomelemek karbidjai vannak jelen egy sokalkotós rendszerben. Ahogy ez a 27. ábrán is látható, ezek a sötétebb területek.



27. ábra. Sötét terület vizsgálata

Mivel ezek az elemek a növényi eredetű reagensből kerültek a rendszerbe, ezért valószínű, hogy kapcsolatban állnak azzal a területtel, ahonnan a növényt betakarították. Ezért fontos a bioanyag előzetes bevizsgálása is, mert az eltérő területekről kapott minták más-más

nyomelemeket tartalmaznak. Ezeket az elemeket a növények részben a talajból, részben a mezőgazdasági művelésből (műtrágya, permetezés) építették be a szervezetübe.

4.3.2 Nyomelemek

Az IG-R1 reagensnél mért nyomelemeket a 3. táblázatban foglaljuk össze.

3. táblázat. A bemérhető nyomelemek összegzése

vizsgált mintarészlet	200X nagyítás	500X nagyítás (22.ábra)	sötétszürke rész (26.ábra)	SiC gömb (23.ábra)	SiC sokszöglabda (24.ábra)	sötét kocka (27.ábra)	SiC rög (25.ábra)	átlag
Elem	Tömegszázalék							
Szilícium	74,0	72,2	15,5	72,3	96,6	38,4	83,0	64,6
Foszfor	2,4	1,4	16,6	5,3	0,5	0,0	2,3	4,1
Kálium	1,4	1,4	0,0	11,5	0,0	0,6	7,5	3,2
Kalcium	2,1	0,0	0,5	2,2	0,3	0,0	0,5	0,8
Titán	0,4	1,2	0,0	0,6	0,4	11,3	0,1	2,0
Vas	0,0	0,0	3,2	0,4	0,0	0,0	1,8	0,8
Kobalt	0,0	0,0	0,0	0,5	0,3	17,0	0,0	2,5
Réz	0,7	0,0	7,1	0,0	0,0	8,2	0,0	2,3
Arzén	0,2	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
Szelén	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ezüst	2,4	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,5	0,5
Bárium	0,0	5,9	23,1	0,0	0,0	0,0	0,0	4,1
Tallium	14,3	16,3	24,9	7,1	0,0	10,3	3,7	10,9
Rádium	1,8	1,7	8,1	0,0	1,2	14,2	0,6	3,9

Az eredetüket tekintve ezek az elemek származhatnak:

- Talajból (pl.: ezüst, tallium, radium, arzén): ezek az összetevők a reagens származási helyétől függenek.
- Mezőgazdasági termelésből (permetezés: rézgalic, műtrágya: foszfát, nitrogén).

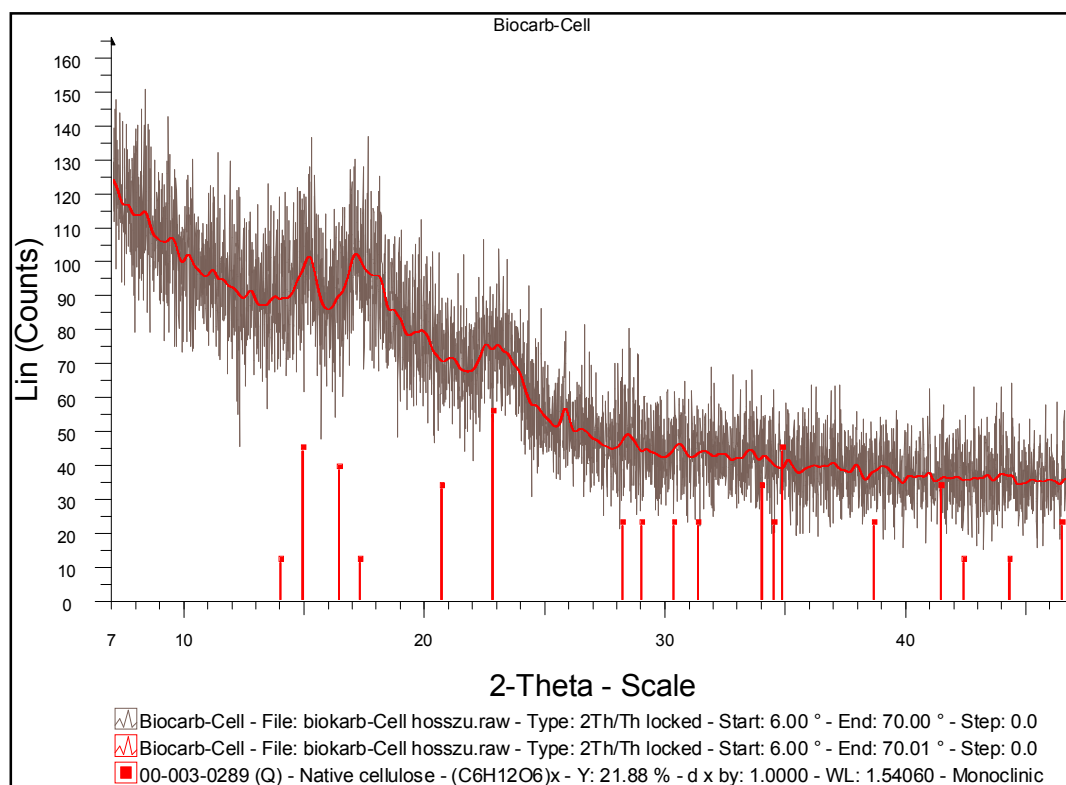
Ezek közül nagyon érdekes a tallium dúsítási lehetőségei, mert a talajban nem nagy százalékban van jelen, ugyanakkor a növényekben feldúsulhat olyan arányban, amit már érdemes kinyerni.

4.4. Röntgen diffrakciós vizsgálat

Felmerül a kérdés, hogy honnan tudjuk, hogy ezek valóban SiC szemcsék? Ha összehasonlítjuk az 22. ábra alsó képet a 19. ábra jobboldali képével, akkor is szemet szúr, hogy ez a két anyagszerkezeti rendszer különböző, így biztosra vehető, hogy nem egy egyszerű SiO₂ rendszerről van szó. Mivel a tanszéki scanning elektronmikroszkóphoz tartozó EDS-sel nem

mutatható ki a karbon, ezért a Műszaki Földtudományi Kar Ásvány- és Kőzettani Tanszékén található pordiffrakciós röntgenkészülékén is készítettünk pár felvételt, melyek szintén anyagszerkezeti – ásványszerkezeti- eredményeket mutatnak.

Mivel a Hitachi TM-1000es készülék nem tudta megmérni a karbon és a hasonló alacsony rendszámú elemeket, ezért itt készítettük el a IG-R1 reagensük röntgen felvételét is, ami a 28. ábrán látható.

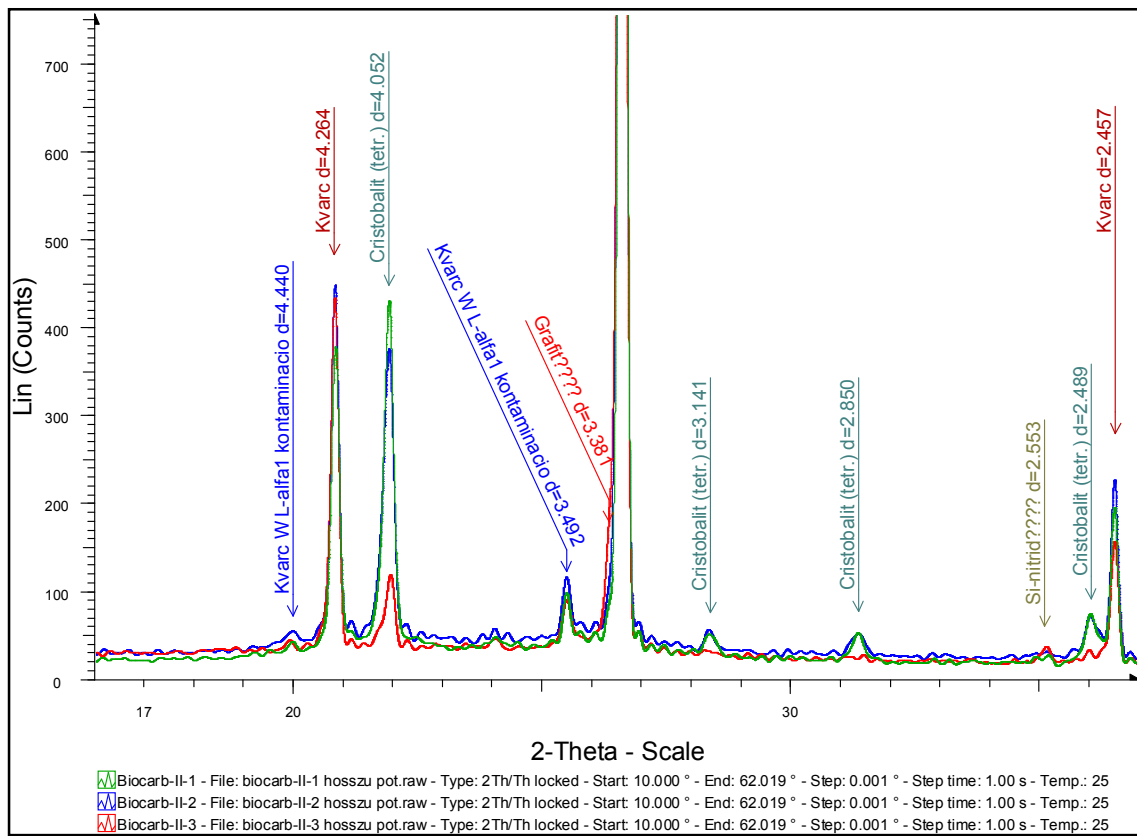


28. ábra. Az IG-R1 reagens röntgen pordiffrakciós felvétele

A 29. ábrán a speciális szinterelés során létrejött anyagrendszert vizsgáltuk. Itt már bizonyosan kijelenthető, hogy a rendszerben benne maradt a karbon, és a grafitként megjelölt csúcs jelzi a SiC létrejöttét.

A nagyobb kvarc-csúcsok arra utalnak, hogy még mindig maradt tiszta SiO₂ is, krisztobalittá alakult át.

A jobb oldalon lévő Szilícium-nitrid (Si₃N₄) csúcs pedig annak a bizonyítéka, hogy a növény elég sok nitrogént raktározott el az élete során a trágyázás, műtrágyázás következtében. Ez az eredmény szintén további kutatások kezdete lehet, mert célszerű lenne feltárni, hogy a növények a raktározás során mennyire tudják feldúsítani magukban a környező ásványi elemeket.



29. ábra. Biokarbid pordiffrakciós felvétele

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk célja - hogy két, mindennapi alapanyag segítségével állítsunk elő high-tech szilícium-karbidot úgy, hogy a karbont bio-eredetű anyag segítségével juttatjuk be a szilícium-dioxidhoz egy reaktív szinterelési eljárás mellett – teljesült.

Így tágítható a mezőgazdaság termékek felhasználási köre, elősegíthető a tudatos növénytermesztés, földgazdálkodás, mert az évente megújuló/megújítható bioanyagok megfelelő előkészítés és együttőrlés után bizonyítottan alkalmasak lehetnek high-tech kerámia anyagok előállítására.

A bemutatott SEM felvételek arra engednek következtetni, hogy a kísérleteink jó úton járnak, további vizsgálatokkal javítható a szilícium-karbid minősége és bővíthető a felhasznált reagensek köre is.

A SiC létrehozása mellett a növényi nyomelemek feldúsulásának felismerése a legfontosabb. A létrejött anyagszerkezetet tekintve a finomszemcsés komponensek főleg azokat a fémionokat (kálium, tallium, kalcium, réz, ezüst, bárium) tartalmazzák, amelyeket a növényi eredetű bioanyagok a fejlődésük során a környezeti talajból felvettek és beépítettek a sejtfaikba.

5.1. További lehetőségek

Az általunk előállított új anyagrendszer szeretnénk tovább vizsgálni, termoanalitikai, fizikai és mechanikai tulajdonságait is megismerni, illetve javítani.

Másik célunk a kapott szilícium-karbid utóhőkezelése, könnyűfém-olvadékkal való ötvözése, ezáltal kompozit, hibrid anyag létrehozása.

A 29.ábrán megfigyelhető nitrogén-tartalom kiaknázására újabb kísérleteket szeretnénk elvégezni más-más bekeverési arányokkal.

A tudatos növénytermesztés lehetőségeinek kutatása, hogy a termesztett növényt felhasználhassuk a talajban egyébként csak kis mennyiségben jelenlévő olyan értékes kémiai elemek feldúsítására, mint a tallium vagy ezüst.

Természetesen a bemutatott kísérleteket szeretnénk elvégezni az Igrax Kft. által más területről származó növényből dúsított reagensekkel is.

5.2. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani mindenekelőtt Dr. Gömze A Lászlónét, az Igrax Kft. ügyvezetőjét a rendelkezésünkre bocsátott reagensért, valamint a Kerámia- és Szilikátmérnöki Tanszék munkatársait, Gál Károly műszerészt, a labortevékenységek segítésében, valamint Géber Róbert tudományos segédmunkatársat a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

elkészítésében.

A Földtudományi Kar Ásvány- és Kőzettani Intézeténél végzett vizsgálatokért köszönet illeti meg Kristály Ferenc tanszéki mérnököt is.

Továbbá köszönetet szeretnék mondani Dr. Gömze A. László konzulensemnek, hogy felhívta a figyelmemet a műszaki kerámiák gyártásában, fejlesztésében rejlő lehetőségekre.

6. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Kristály Ferenc, Dr. Gömze A. László: Remnants of organic pore-forming additives in conventional clay brick materials: Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy study (Építőanyag 2008/2)
- [2] Szépvölgyi János: Korszerű műszaki kerámiák (Előadás jegyzet, BME) (www.mua.bme.hu/hallgatok)
- [3] L. A. Gömze, L. N. Gömze: Mechanical stress relaxation in hetero-modulus, hetero-viscous complex ceramic materials. (Építőanyag, 2010/4, 98-101.o.)
- [4] Accuratus cég honlapja: www accuratus.com
- [5] Z. Károly, I. Mohai, Sz. Klébert, A. Keszler, I.E. Sajó, J. Szépvölgyi: Synthesis of SiC powder by RF plasma technique (Powder Technology 2011, 300-305. o.)
- [6] V.A. Izhevskiy, L.A. Genova, A.H.A. Bressiani, J.C. Bressiani: Liquid Phase Sintered SiC. Processing and Transformation Controlled Microstructure Tailoring (Materials Research 2000, 131-138.o)
- [7] Konczos Géza: Kerámiák (www.nanoscience.hu)
- [8] Takács Sándor: Fotonikus kristályok- Új korszak küszöbén az optikai távközlés (www.hiradastechnika.hu)
- [9] A. Laref: Structural properties of partial dislocation in 3C-SiC (Materials Letters, 2011, 3301–3304.o.)
- [10] www.ioffe.ru : Tairov & Tsvetkov (1988)
- [11] wikipedia.org
- [12] Tomolya Kinga: Al-SiC és Al-SiC(Cu) porkohászati kompozitok előállítása és összehasonlító vizsgálata. (Phd értekezés, Miskolci Egyetem, 2007)
- [13] Yoshihiro Hirata, Naoto Suzue, Naoki Matsunaga, Soichiro Sameshima- Particle size effect of starting SiC on processing, microstructures and mechanical properties of liquid phase-sintered SiC (Journal of the European Ceramic Society 2010/July 1945-1954 o.)
- [14] S.K. Singh, K.M. Parida, B.C. Mohanty and S.B. Rao: High Surface Area Silicon Carbide From Rice Husk: A Support Material For Catalysts (React. Kinet. Catal. Lett., 1995, 29-34.o.)
- [15] Dr. Gömze A. László: Kerámiatan (egyetemi előadás, Miskolci Egyetem)
- [16] www.coorstek.com
- [17] Morgan Technical Ceramics honlapja: www.morgantechnicalceramics.com

- [18] Hegman N., Szűcs P., Lakatos J.: SiC védőréteg létrehozása karbonszálon gyors hevítéses módszerrel (Építőanyag 2003/3, 101-106. o.)
- [19] www.elektro-net.hu
- [20] The A to Z Materials honlapja: www.azom.com
- [21] Rabuhin A. I., Saveliev V. G.: Fizitseskya himiya tugoplavkih nemetallitseskih i silikatnih soedinenij (Infra-M, Moscow, 2004)