

# A gyorsűtés és hidrogénoldódás okozta makroszkópos feszültség szerepe néhány vasalapú fémüveg tulajdonságaiban

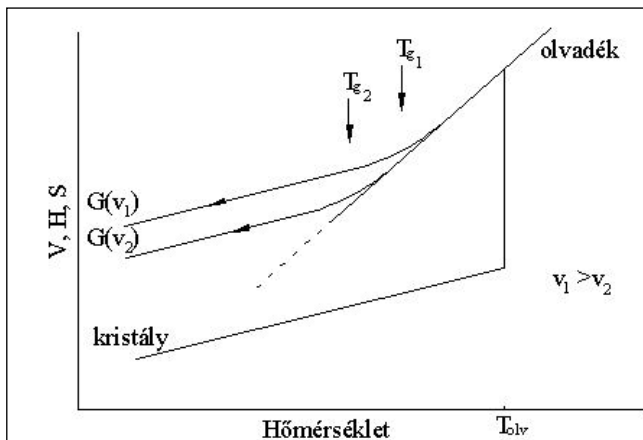
A makroszkópos feszültségek kialakulásának szerkezeti háttere fémüvegekben az üvegtálatalkulásakor befagyasztott „szabad térfogat” inhomogén eloszlása, amit a lokálisan eltérő hűtési sebesség eredményez. Ez a feszültségállapot nagymértékben összetételétől függő, vagyis kapcsolatban van az üvegtálatalkuló hajlammal is. A cikk első részében ezt a jelenséget írják le a szerzők irodalmi eredmények felhasználásával. Ezt követően néhány eredmény ismertetésére kerül sor arra vonatkozóan, hogy miként nyilvánul meg a gyorsűtés során kialakuló makroszkópos feszültség inhomogenitása néhány mechanikai jellemzőben, illetve a hidrogénabszorpció mechanizmusában. A gyorsűtött mintába bediffundáló hidrogén eloszlása leköveti a feszültségtér inhomogenitását, és emiatt a minta reverzibilisen elgörbül a hidrogénabszorpció folyamata alatt. A deformáció azonban reverzibilis annak megfelelően, hogy a hidrogénoldódás termodinamikailag endoterm. Az endoterm jelleg a vas alapfém kémiai tulajdonságaiból öröklődik.

## A makroszkópos feszültséggradiens eredete

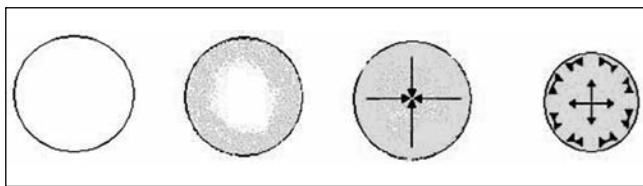
Kristályos vasalapú ötvözetekben a gyorsűtést rendszerint a fázisviszonyok módosítására alkalmazzák, ezek a fázisátalakulások többnyire szilárd fázisok között mennek végbe. Ezzel szemben az olvadékok gyors hűtése többnyire a szemcseszerkezet tervezésében játszik szerepet. Ez utóbbi – olvadék-szilárd – fázisátalakulás fontos jellemzője, hogy a fajtérfogat (V), a hőtartalom (H) és az entrópia (S) törésszerű változása történik az olva-

dásponton (1. ábra). Ismert, hogy a kristályosodással járó megszilárdulás nem jelent szükségképpen azonos állapotot még ugyanazon hűlési folyamatban sem. A lokális hűlési sebesség változhat, így feszültségek lépnek fel az ötvényekben, amelyek megszüntetése, illetve csökkentése utólagos hőkezelésekkel alapvető műszaki követelmény.

A fémes olvadékok egy része kellő-



1. ábra. A fajtérfogat (V), entalpia (H) és entrópia (S) hőmérsékletfüggése a kristályos- és az üvegtálatalkulás során.  $G(v_1)$  és  $G(v_2)$ , a  $(v_1 > v_2)$  sebességgel hűtött olvadékokra vonatkozó üvegtálatalkulásokat, illetve üvegállapotokat ábrázolják



2. ábra. Üvegrúd keresztmetszetében kialakuló hőmérséklet-eloszlás a lehülési folyamat alatt, illetve a keletkező húzó-nyomó feszültség a lehülési folyamat végén

en nagy hűlési sebesség teljesülése esetén nem kristályosodással szilárdul meg, hanem az olvadékszerkezetet öröklő üvegállapotba fagy be. Ellentétben a kristályosodással, ez az átalakulás (üvegtálatalkulás) nem rendelhető határozott hőmérsékletre, hanem egy viszonylag szűk hőmér-

**Dr. Szabó Attila** 2006-ban a BME Közlekedésmérnöki Karán okl. gépészmérnök szakképzettséget szerzett. 2009-től tanársegédként dolgozott, 2014-ben PhD-fokozatot szerzett. Kutatási témája volt dr. Lovas Antal témavezetésével a termofeszültségmérésen alapuló roncsolásmentes anyagvizsgálati módszer fejlesztése. 2014-től a németországi Breuckann GmbH & Co KG-nál posztdoktori ösztöndíjas. 2016-tól a Dunaújvárosi Egyetem Gépészeti Intézetének munkatársa, kutatási területe anyagmegmunkálásokhoz

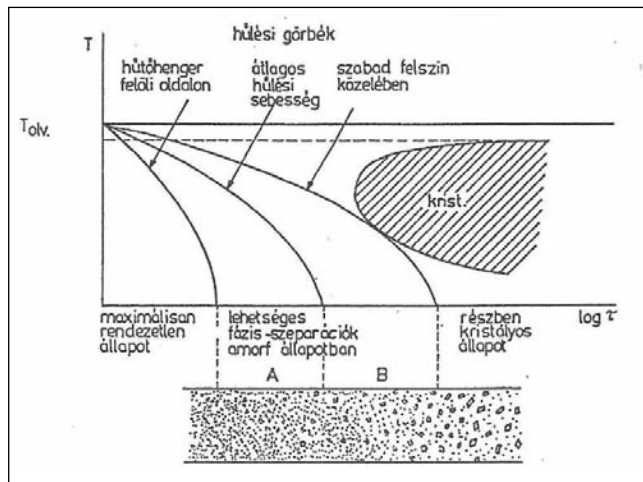
kapcsolódó nem-egyensúlyi átalakulások vizsgálata amorf állapotú fémes rendszerekben.

**Dr. Balla Sándor** a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Közlekedésmérnöki Karán 2006-ban okl. gépészmérnöki diplomát kapott. Majd ugyanott PhD-képzésben vett részt, ezzel egy időben 2007-től tanársegédként dolgozott. 2012-ben doktori fokozatot szerzett. Doktori munkásságát dr. Lovas Antal témavezetésével a fémüvegek hidrogénabszorpciók kutatásai képezték.

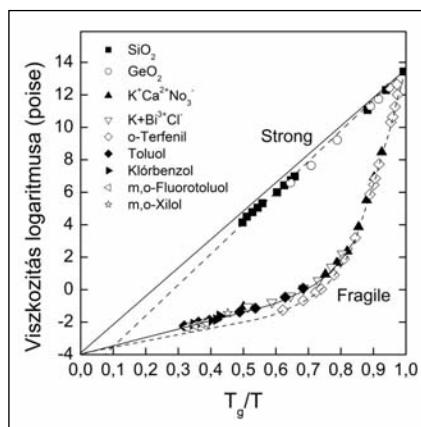
**Dr. Lovas Antal** okl. vegyész, a műszaki tudományok kandidátusa (1992). Akadémiai doktori értekezését 2014-ben védte meg. A BME Gépárműtechnológia Tanszékén c. egyetemi tanár. Kutatói területe az anyagtudomány, melyen belül híg ötvözetek, nagy tisztaságú fémek, fém-gáz reakciók, illetve nem-egyensúlyi ötvözetek vizsgálatával foglalkozik. Műszaki területhez kötődő kutatói tevékenysége elsősorban a lágymágneses fémüvegek gyakorlati alkalmazásának előkészítéséhez kapcsolódik.

séklet-tartományban zajlik le, így az állapotfüggvények változása nem törésszerű (1. ábra). A különböző hűlési sebességgel keletkező üvegállapotok nem teljesen azonosak fizikai tulajdonságaikat illetően. Noha közös jellemzőjük a hosszú távú (kristályos) rend hiánya, a rendezetlenség mértékében, a befagyasztott hőtartalom és az úgynevezett „szabad térfogat” nagyságában különböznek (a kristályos állapothoz képest). Az üvegállapot sűrűsége láthatóan kisebb, mint a kristályos fázisé.

A hűtési folyamat során keletkező, lokálisan eltérő hűtési sebesség eredménye lehet húzónyomó feszültség egyidejű kialakulása. Ezt az esetet mutatja a 2. ábra, ahol egy hengeres üvegtestben kialakuló hőmérséklet-eloszlást láthatunk sematikus ábrázolásban a hűlési folyamat során. Az eddigiek alapján már érthető, hogy ilyen feszültségpár kialakulására a hűtési folyamatban döntő szerepet játszik a külső és belső hővezetési tényező nagyságának viszonya, valamint a határfelületen lejátszódó hőcsere kinetikája. A 2. ábra szerinti esetben a feszültség kialakulásának nyilvánvaló oka az, hogy az üveg belső hővezetési képessége kisebb, mint a környező levegőé, vagyis a szabad felület környezetében nagyobb hűtési sebesség érvényesül, így a határfelülethez közeli rétegekben a befagyott szabad térfogat nagyobb. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy inhomogén makroszkópos feszültségter alakul ki a minta keresztmetszetén belül. Ez a feszültséggradiens teszi a befagyott üveget törékennyé, ezért feszültségmentesítő hőkezeléseket alkalmaznak ennek csökkentésére. Hasonló mechanizmussal keletkeznek a feszültségek az öntvényekben is, továbbá ilyen mechanizmus alapján értelmezhető az átedző képesség fogalma is az acélokban. Érzékelhető tehát, hogy a makroszkóposan is definiálható átedző képesség fogalmi kapcsolatban van az üvegek képző hajlammal: mindkét jelenségben, az atomi szintű mozgékonyosság (mint belső képesség) és a környezetbe történő



■ 3. ábra. A gyorsítási folyamatban a hűtőhenger és a szalag szabad felszínének környezetében lokálisan érvényesülő lehűlési görbék, valamint egy „átlagos”-nak definiálható hűlési sebesség ábrázolása [1]



■ 4. ábra. A viszkózitás hőmérsékletfüggése erős és gyenge üvegek képző hajlamú olvadékok esetén [2]

energiadisszipáció sebességének viszonya határozza meg az átalakulások irányát, illetve természetét. Az üvegek képző hajlam kísérletileg jellemezhető azzal az (olvadékból megszilárdult) szalagvastagsággal, amelyre még igaz, hogy mindkét oldalának környezetében röntgen-amorf állapot alakul ki, ahogyan ezt a 3. ábra is szemlélteti.

A több tulajdonságban is megmutató, lokálisan eltérő hűtési sebesség eredménye érvényesül tehát a szalagminta két szemközti oldalán az egyoldalú hőelvonás következtében. Definiálható – ezen kívül – egy „átlagos” hűtési sebesség is a globálisan röntgen-amorf állapoton belül. Az olvadék kémiai összetételétől is függően, néhány nanométeres tértartományokra kiterjedő „mikrofázis szeparáció” is létrejöhet a szalag vastagsága mentén. Ezt a jelenséget figyelték meg FeNiSiB amorf ötvözetek esetében

[3]. Elméleti megfontolásokkal igazolható, hogy az üvegállapotra jellemző, egy atomra jutó szabad térfogat is változik a hűtési sebességgel még a gyorsított szalag vastagsága mentén is, vagyis a „termikus előélet” nem szükségképpen azonos a makroszkópos röntgen-amorf anyagmintán belül sem. Maga az üvegek képzési hajlam jól jellemezhető a túlhűlt olvadék viszkózitásának hőmérsékletfüggésével,  $(\eta(T))$  is. Ez a hőmérsékletfüggés a translációs, atomi szintű elmozdulások elemi lépéseinek gyakorisága alapján érthető meg.

Ez a karakterisztikus idő hőmérséklettől függően  $10^{-6} - 10^{-14}$  sec nagyságrendbe esik. Ez a hőmérsékletfüggés képezi tehát a  $\eta(T)$  atomi szintű hátterét.

Ennek matematikai leírásához karakterisztikus aktivációs energiaspektromot kapcsolnak. Segítségével írható le a különböző üvegek képző hajlamú olvadékok viszkózitásának hőmérsékletfüggése. Ilyen összefüggéseket szemléltet a 4. ábra, ahol a  $T_g$ -re normált hőmérséklet függvényében ábrázolták számos üvegek képző olvadék viszkózitását.

Alapvetően kétféle olvadéktípus különböztethető meg: az egyik az ún. „strong liquids”, amelyekben a viszkózitás hőmérsékletfüggése a túlhűlés teljes tartományában (4. ábra) egyetlen aktiválási energiával, az ún. Arrhenius-típusú összefüggéssel írható le (1):

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

ahol  $k$  a Boltzmann-állandó,  $T$  a hőmérséklet,  $E$  az aktiválási energia és  $A$  a preexponenciális állandó.

Azt feltételezik, hogy ezeknek az olvadékoknak a szerkezete nem változik a túlhűlés mértékével a hűlési folyamat során, és nagy üvegek képző hajlamuk lévén, igen kis hűtési sebességgel is üvegállapotot alkotnak szobahőmérsékleten (tipikus példa a  $\text{SiO}_2$  olvadék).

A másik típust a „fragile” olvadékok alkotják. Ezekben többféle kötéstípus

van jelen, és valamelyik kötéstípus dominánssá válik egy adott hőmérséklet-tartományban a hűlési folyamatban. Ezt a viselkedési típust az ún. Vogel–Tammann–Fulcher-jellegű összefüggéssel közelítik, amelyben az aktiválási energia csak korlátozott,  $(T-T_0)$  hőmérséklet-tartományban tekinthető állandónak.

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

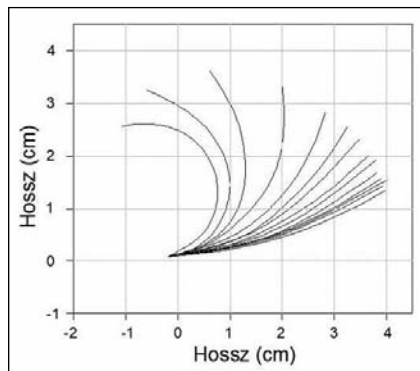
ahol  $\eta_0$  és  $B$  hőmérsékletfüggő anyagjellemzők,  $T_0$  a Vogel-hőmérséklet, ami kb. 50 °C-kal az üvegátalakulási hőmérséklet alatt van.

Ez az összefüggés (2) tehát többféle kötéstípust tartalmazó olvadékok leírására alkalmazható, üvegek képző hajlamuk rendszerint csekély, és csak nagy hűtési sebességgel hozhatók üvegállapotba ( $10^5$  °C/sec nagyságrendű hűlési sebesség). Ide tartoznak az egyszerű összetételű fémüvegek (pl. Fe-B, Fe-Si-B rendszerek). Mint-hogy itt a túlhűlő olvadék viszkozitás változása mögött különböző kötéstípusok (fémes, kovalens, másodlagos kötések), illetve atomi átrendeződések vannak, az egy atomra jutó szabad térfogat is nagyobb változáson megy át a túlhűlés folyamán. Belátható ezért, hogy a képződő szalag vastagsága mentén kimutatható sűrűség- és feszültséggradiens alakulhat ki, vagyis a szalag keresztmetszetének feszültségtérképe a 2. ábrán láthatóra emlékeztet.

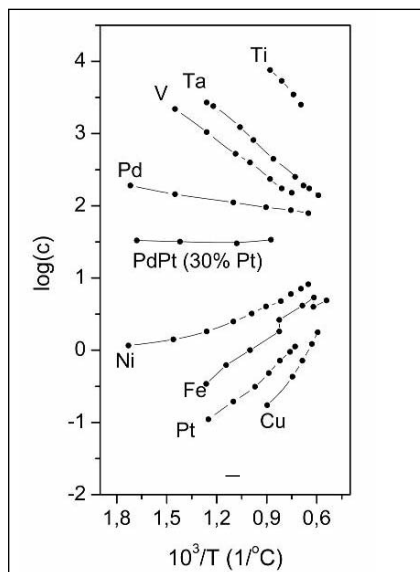
### A makroszkópos feszültségállapotra érzékeny fizikai tulajdonságok

Már a kutatások korai szakaszában megfigyelték, hogy a gyorsított amorf szalagok elektrokémiai tulajdonságai (korróziós hajlam) nem azonosak a szalagok két szemközti felületének környezetében [4] (ún. henger felőli oldal, illetve a szabad felszín környezete: matt és fényes felszín). Ezt követte az a felismerés, hogy a mágneses felhasználások céljára készített, felcsévelt lágy-mágneses vasmag jellemzői (koercitív erő  $H_c$ , veszteség) jelentősen függenek attól, hogy a szalagok fényes felülete konkáv, vagy konvex görbület mentén van felcsévelve.

Ezek a jelenségek azért figyelemreméltóak, mert a két felület környeze-



■ 5. ábra. FeB<sub>15</sub> amorf szalag átlagos görbületének grafikus ábrázolása hidrogén-deszorpció 15 percig történő megfigyelése során [7]



■ 6. ábra. Különböző fémek hidrogénoldó képessége (ill. egyensúlyi hidrogéntartalom) a hőmérséklet függvényében [8]

tében észlelt különbségek még az ún. feszültségmentesítő, „relaxációs” hőkezelések hatására sem tűnnek el teljesen [5]. Feltehető ennek alapján, hogy a makroszkópos szalag keresztmetszetében kialakuló feszültségtér szegregációs folyamathoz is kapcsolódik, amelynek eredete a gyorsított folyamat mechanizmusában keresendő.

### Oldott hidrogén okozta makroszkópos deformációk

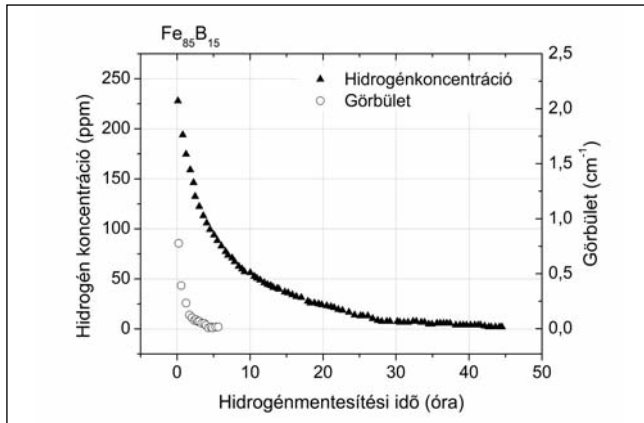
Kristályos fémekben, ill. ötvözetekben az oldott hidrogén által keltett belső feszültségek és az okozott törekenység (elsősorban a Cu esetében) régen ismert. Ez a feszültségtípus [6] – mind keletkezésében, mind mechanizmusában – különbözik attól, amelyet a következőkben leírunk. Az előbbi az oldott hidrogén másodlagos ha-

tásával áll összefüggésben, a hatás itt tehát többnyire közvetett. Maga a keletkező feszültség, amely végül is törekenységet okoz, pl. a rézben, lokális (nem kiterjedt) jellegű. Itt a szemcsehatárokon felgyülemelő vízgőz hatásáról van szó, amely a rézben oldott, kis mennyiségű oxigén és hidrogén kölcsönhatásakor keletkezik nagy hőmérsékleten.

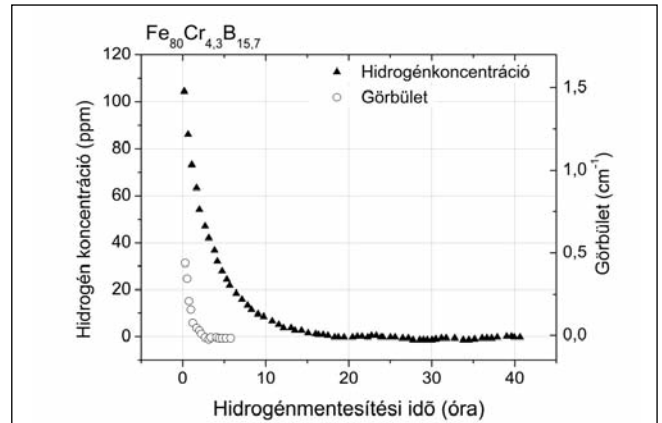
Ezzel ellentétben, a gyorsított szalagoknál, valójában az egész szalagmintára kiterjedő feszültségtérrel beszélhetünk, amelyet az atomosan oldott hidrogén kelt az amorf mátrixban, és ezzel a szalagok makroszkópos elgörbülését okozza. Amorf szalagokban tehát valóban az oldott hidrogén kelti az anyagminta makroszkópos elgörbülését, és az atomosan oldott hidrogénatomok mennyiségétől függő makroszkópos elgörbülését okozza az amorf gyorsított szalagnak, amint ez az 5. ábrán látható [6].

A fémüvegek kémiai tulajdonságai nagymértékben az alapfém kémiai tulajdonságaiból öröklődnek, az alapfém koncentrációjának meghatározó arányai miatt (80 at%).

Ez tükröződik a különböző alapfémekből felépülő fémüvegek hidrogénoldó képességének, illetve a hidrogénoldódás mechanizmusának összehasonlításában is. A 6. ábra különböző fémek telítési hidrogénkoncentrációját mutatja a hőmérséklet függvényében gázfázisból történő telítés után. Legfeltűnőbb különbség a fémek két csoportja között, az exoterm típusú oldódás során a telítési hidrogéntartalom nagymértékű eltérése és annak hőmérsékletfüggése. Ez utóbbi szempontból pozitív, illetve negatív hőmérsékletfüggést különböztethetünk meg. Az exoterm oldódás során negatív, az endoterm típusú esetben pozitív iránytangens jelzi. Az endoterm oldódás kismértékű ugyan, de a hőmérséklettel növekvő értéket mutat. Ez a tendencia jellemzi a Fe fémét is, azzal a különlegességgel, hogy az  $\alpha-\gamma$  fázisátalakulás során az oldékonyság törésszerűen megnő: az fcc ( $\gamma$ ) módozatban a telítési oldékonyság nagyobb. Az endoterm típusú oldódási tendencia öröklődik a vasalapú fémüvegekben is, ha állandó hőmérsékleten, a telítési idő függvényében követjük a hidrogéntartalom megváltozását, pozitív iránytangensű összefüggést



■ 7. ábra. A hidrogéntartalom és a  $\text{FeB}_{15}$  amorf szalag görbületének változása szobahőmérsékletű H-deszorpció során [7]



■ 8. ábra. A hidrogéntartalom és a görbület változása  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{4.3}\text{B}_{15.7}$  amorf szalag esetén a deszorpció idő függvényében [9]

kapunk. Ha a hidrogéntartalmú környezet (gáz, vagy elektrolittal történő direkt kapcsolat) megszűnik, spontán deszorpció következik be, az endoterm típusú oldódás termodinamikai követelményének megfelelően. Ezt a tendenciát láthatjuk a 7. ábrán  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  összetételű fémüveg szalag esetében.

Látható itt, hogy az anyagminta görbülete inverz módon változik az oldott hidrogénatomok koncentrációjával. Az elektronszerkezeti kölcsönhatás a vas- és hidrogénatomok között elhanyagolható, ennek megfelelően az oldódás reverzibilis, vagyis a hőmérséklet csökkenésével, illetve az elektrolit oldattal való direkt kapcsolat megszűnésével spontán deszorpció veszi kezdetét [7].

A hidrogénoldódás okozta maximális feszültség szint, valamint az oldott hidrogénatomok mennyisége természetesen befolyásolható a fémüveg összetételének változtatásával. Összehasonlításként egy  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{4.3}\text{B}_{15.7}$  ötvözetre vonatkozó eredményt mutatunk be a 8. ábrán.

Végezetül a mágneses mérések alapján számolható feszültségállapot változását hasonlíthatjuk össze a hidrogéntartalom függvényében a 9. ábrán  $\text{FeB}_{15}$  és  $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{4.3}\text{B}_{15.7}$  amorf ötvözetekben [9].

## Összefoglalás

A makroszkópos feszültségállapot kialakulásának mechanizmusát ismertettük FeB-alapú fémüvegek esetében. Ez a feszültségállapot az olvadék gyors hűtése során keletkezik az egyoldalú hűtés következményeként.

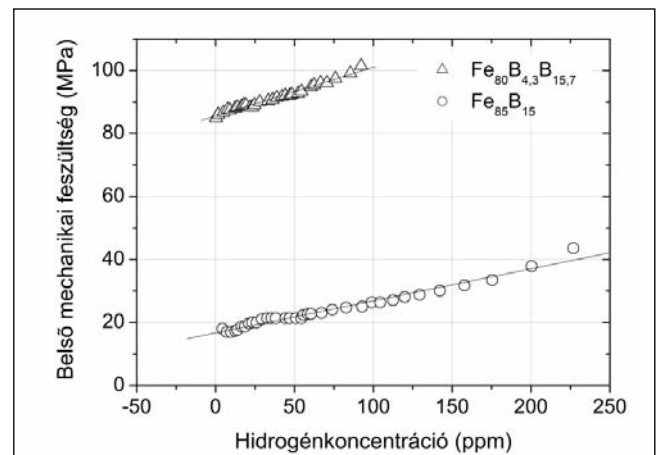
A makroszkópos feszültséggradiens atomi szintű háttere az amorf állapot befagyásakor keletkező „szabad térfogat”, amelynek nagysága a szalag vastagsága mentén változik annak megfelelően, hogy a hűtési sebesség eltérő a hűtőhenger felőli oldalon, illetve a szalag szabad felszínének környezetében. E feszültségteret az oldott hidrogénatomok felnagyítják, és a szalag reverzibilisen elgörbül. Az oldott hidrogénatomok spontán deszorpciója következtében az eredeti görbületi sugár áll be.

## Köszönetnyilvánítás

A közlemény az EFOP 3.6.2-16-2017-00016 „Autonóm járművek dinamikája és irányítása” c. pályázat támogatásával valósult meg.

## Irodalom

- [1] Lovas A., Kisdi-Koszó É., Potocky L., Novák L.: J. Mater. Sci. 22 (1987) 1535
- [2] Angell C. A. J.: Non-Cryst. Solids 102 (1988) 205
- [3] Piller J., Haasen P.: Acta Met. 30, (1982) 1
- [4] Farkas J., Kiss L., Lovas A., Ko-



■ 9. ábra. A számolható feszültségállapot változása a hidrogéntartalom függvényében [9]

vács P., Géczi E.: Conference on Metallic Glasses Science and Technology 2 (1980) 367

- [5] Csizmadia E.: Magánközlemény
- [6] Thornton A. P., Colangelo V. J.: Fundamentals of Engineering Materials, p. 660, Prince-Hall international Inc., London, Toronto
- [7] Kladvivova M., Ziman J., Novák L., Kovalakova M.: Acta Electrotechnica et Informatica, Vol. 13, No 12, 65-69, DOI: 10248/aei, 2013-0014
- [8] Fast, J. D.: Interaction of Metals and Gases Vol. 1. Thermodynamics and Phase Relations, Philips Technical Library, 1965
- [9] Kovalakova M., Kollár P., Novák L.: Sevcovic L, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 304 (2006) e648-ee650