

ként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával folytatódott, illetve folytatódik.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Allen, R. J. – Booth, G. S. – Jutla, T.: Fat. Fract. Eng. Mater. Struct. Vol. 11 (1988) p. 45.
- [2] Allen, R. J. – Booth, G. S. – Jutla, T.: Fat. Fract. Eng. Mater. Struct. Vol. 11 (1988) p. 71.
- [3] Ohta, A. – Maeda, Y. – Kosuge, M. – Machida, S. – Yoshinari, H.: Trans. Jap. Weld. Soc. Vol. 20 (1989) p. 17.
- [4] Merkblatt DVS 2401 Teil 1: Bruchmechanische Bewertung von Fehlern in Schweissverbindungen. Grundlagen und Vorgehensweise (Oktober 1982).
- [5] Det norske Veritas, Classification Notes, Note No. 30.2: Fatigue strength analysis for mobile offshore units (August 1984).
- [6] BS 7910: Guide on methods for assessing the acceptability of flaws in fusion welded structures (1999).
- [7] Merkblatt DVS 2401 Teil 2: Bruchmechanische Bewertung von Fehlern in Schweissverbindungen. Praktische Anwendung (April 1989).
- [8] Paris, P. – Erdogan, F.: Journ. Bas. Eng., Trans. ASME. (1963) p. 528.
- [9] Lukács, J.: Repedést tartalmazó hegesztett kötések megbízhatósága ismétlődő igénybevétel esetén. Kandidátusi értekezés, Miskolc-Budapest, 1992.
- [10] Lukács, J.: Publ. Univ. Miskolc, Series C. Mech. Engng. Vol. 46 (1996) p. 77.
- [11] Balogh, A. – Török, I. – Gáspár, M. – Juhász, D.: Journ. Prod. Proc. Syst. Vol. 6, No. 1 (2012) p. 79.
- [12] Tisza, M.: in: Műszaki tudomány az észak-alföldi régióban 2010 Konferencia Előadásai, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Albizottsága, Debrecen, (2010) p. 1. (ISBN 978-963-7064-24-1)
- [13] Lukács, J.: in: Proceedings of the Sixth International Fatigue Congress (FATIGUE'96). Eds.: Lütjering, G. – Nowack, H. Elsevier Science Ltd., Vol. II (1996) p. 1189.
- [14] ASTM E 647: Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates (1988).
- [15] Owen, D. B.: Handbook of statistical tables. Vychislitel'nyjj Centr AN SSSR, Moskva, 1973. (Orosz nyelven).
- [16] Vincze, I.: Matematikai statisztika ipari alkalmazásokkal. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975.
- [17] Balogh, A. – Dukáti, F. – Sallay, L.: Minőségellenőrzés és megbízhatóság. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1980.
- [18] Taylor, D.: A Compendium of Fatigue Thresholds and Growth Rates. EMAS Ltd., Warley, 1985.
- [19] Bruchmechanische Werkstoffcharakterisierung. Ed.: Blumener, H. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991.
- [20] Lukács, J.: in: Pipeline Technology. Ed.: Denys, R.. Proceedings of the 3rd International Pipeline Technology Conference, Elsevier Science B. V., Vol. 2 (2000) p. 127.
- [21] Török, I.: Publ. Univ. Miskolc, Series. C, Mech. Engng. Vol. 46 (1996) p. 33.
- [22] Lukács, J.: in: FATIGUE 2002. Ed.: Blom, A. F. Proceedings of the Eighth International Fatigue Congress, EMAS, West Midlands, Vol. 3/5 (2002) p. 1179.
- [23] Lukács, J.: Mater. Sci. Forum Vols. 414-415 (2003) p. 31.
- [24] Lukács, J.: in: Metal Structures – Design, Fabrication, Economy. Eds.: Jármái K. – Farkas, J. Millpress, Rotterdam, (2003) p. 33.
- [25] Gáspár, M. – Balogh, A.: in: The Publications of the XXVI. microCAD International Scientific Conference, University of Miskolc, Miskolc, (2012) CD-Rom. (ISBN: 978-963-661-773-8)
- [26] Gáspár, M. – Balogh, A.: in: 26. Hegesztési Konferencia és Hegesztéstechnikai Kiállítás Kiadványa, Óbudai Egyetem, Budapest, (2012) p. 173.

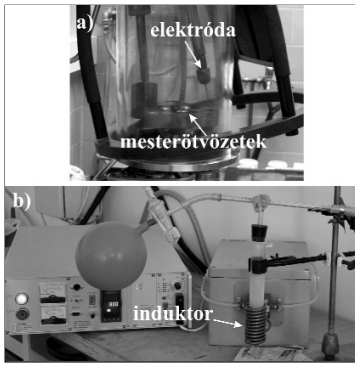
TOMOLYA KINGA – JANOVSKY DÓRA – SVÉDA MÁRIA – ROÓSZ ANDRÁS

Amorf ötvözetek előállítási lehetőségei az MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoportban

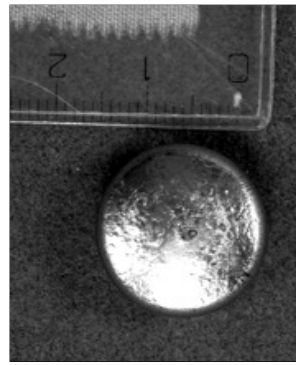
A cikk a Miskolci Egyetemen lévő Anyagtudományi Kutatócsoport kutatási területébe nyújt betekintést. A kutatócsoportban amorf és (nano)kristályos ötvözetek létrehozásával és vizsgálatával foglalkozunk. Három jelentős előállítási technikával dolgozunk, így öntéssel tömbi amorf fémet, örléssel amorf vagy amorf/kristályos porokat és lézeres felületkezeléssel amorf/nanokristályos réteget állítunk elő. Bemutatjuk az alkalmazott berendezéseket és összegezzük a darabok készítésénél és vizsgálatánál felmerült tapasztalatokat és eredményeket.

Bevezetés

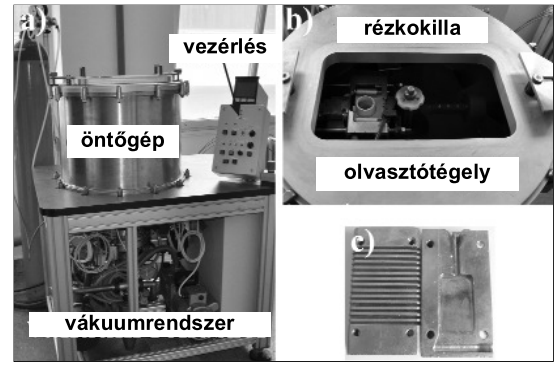
A használati fémötvözetek köztudottan kristályos szerkezetűek. Léteznek azonban olyan fémes elem kombinációk (ötvözetek), amelyek bizonyos behatás következtében nem rendelkeznek a már jól ismert szerkezettel, hanem amorf szerkezetűek. Színfém-



■ 1. ábra. Olvasztóberendezések fényképei a) ívfényes b) indukciós



■ 2. ábra. A mesterötvözet képe



■ 3. ábra. Centrifugál öntőgép fényképe

ből eddig nem sikerült amorf szerkezetet létrehozni, ahhoz legalább két alkotó szükséges. Az amorfizálható ötvözetek minél több elemet tartalmaznak, annál könnyebben lehet létrehozni ezt a termodinamikailag instabil állapotú szerkezetet. Az első amorf ötvözeteket vékony réteg és szalag formájában állították elő, maximum 50-60 μm vastagságúak voltak. Az utóbbi 20 évben kezdődött az ún. tömbi amorf ötvözetek (bulk amorphous alloy: BMG) előállítása. Ezeket nevezzük második generációs amorf ötvözeteknek. A kutatók és a felhasználók hamar rájöttek, hogy ezek a fémek kitűnnek tulajdonságaikkal az ugyanolyan összetételű kristályos ötvözetekből. Az egyedi mechanikai, kémiai és mágneses tulajdonságaik miatt méltán kerültek a kutatások középpontjába. Az alapfém tekintve beszélhetünk Mg-, La-, Zr-, Fe-, Co-, Ni-, valamint Cu-alapú tömbi amorf ötvözetekről. Tömbi amorf fémeket először a hadiipar számára készítettek, majd ezt követte az elektronikai ipar és az ékszeripar. A hadiipar számára készült termék a cirkónium bázisú alapanyagból készült nyílhegy, az elektronikai ipar

számára a Zr/Ti alapanyagú „okos telefon” tokok, borítások és az óratokok is. Valamennyi említett felhasználási terület a kitűnő szilárdságot (háromszor akkora, mint a kristályos titáné), karcállóságot és korrózióállóságot követeli meg az anyagtól, amelyet a tömbi amorf fémek teljesíteni tudnak. További információ olvasható a www.liquidmetal.com honlapon.

A legtöbb tömbi amorf ötvözet azonban törekeny, rideg, amelyért elsősorban az atomok kismértékű mozgékonyosságát lehet okolni. Ez a törekenység többféle módon javítható. Egyrészt ötvözéssel, például ha a Cu-Zr ötvözethez alumíniumot adagolunk, akkor a szívósság növelhető. Másrészt akkor szívósabb az amorf ötvözet, ha valamilyen módon kristályos részek vannak az amorf mátrixban. Ezek a jellemzően néhány (tíz-)nanométertől mikrométer nagyságrendig terjedő méretű kristályos részek létrehozhatók, oly módon, hogy részben kristályosítjuk az amorf szerkezetet vagy kristályos szemcséket adagolunk az amorf alapanyaghoz.

Tömbi amorf ötvözetet előállíthatunk olvadékból gyors hűtéssel vagy szilárd, kristályos állapotból kiindulva

örléssel és mechanikai ötvözéssel, majd pormetallurgiai úton való feldolgozással. Amorf/nanokristályos réteg létrehozható lézeres ötvözéssel és átolvasztással. Mindhárom előállítási mód legfontosabb befolyásoló tényezője a tisztaság. Így nagy tisztaságú fémeket, védőgázt, tégelyeket, illetve egyéb eszközöket kell használni az előállítás során.

Az MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoportban az idei év kezdetéig jórészt réz alapú amorf ötvözetek készítésével és vizsgálatával foglalkoztunk. Az alapfémhez cirkóniumot, hafniumot, mint amorfképző fémeket adagolunk. Emellett alumíniumot, ezüstöt, berilliumot, nikkelt is adagolunk, hogy a tulajdonságokat változtassuk. A műszerezettség lehetővé teszi, hogy mind öntéssel, mind pedig örléssel állítsunk elő amorf, és amorf/nanokristályos fémeket, illetve azok vizsgálatát teljes körűen elvégezzük.

1. Alapanyaggyártás

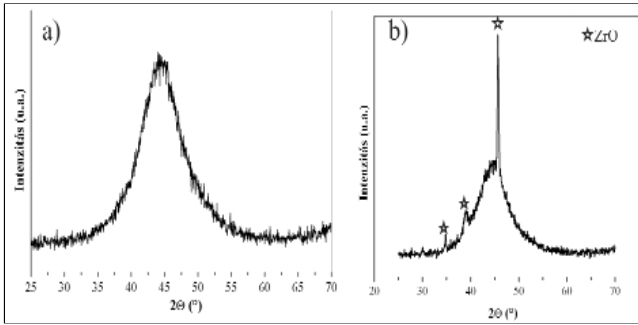
Először ún. mesterötvözetet állítunk elő, amely a többi művelet alapanyagául szolgál. Az előállítás egyrészt a

Mizser-Tomolya Kinga okleveles anyagmérnök, a Magyar Tudományos Akadémia (MTA) Miskolci Egyetemen lévő Anyagtudományi Kutatócsoportjában dolgozik, mint tudományos munkatárs. 2007-ben PhD-fokozatot szerzett alumínium mátrix szemcsékkel erősített kompozitok témakörben. Jelenleg fő kutatási területe ötvözetek amorfizálása örléssel és a kapott porok pormetallurgiai feldolgozása.

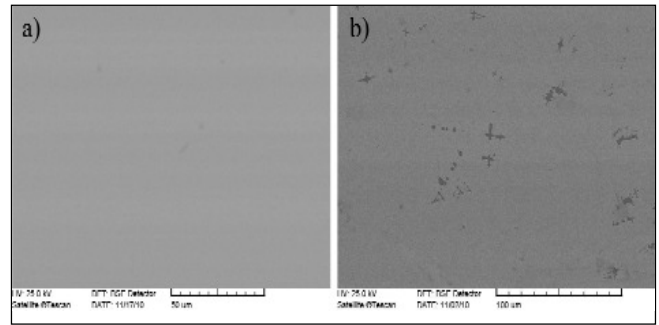
Czél Györgyné Janovszky Dóra okleveles kohómérnök, az MTA Miskolci Egyetemen lévő Anyagtudományi Kutatócsoportjában dolgozik, mint tudományos főmunkatárs. 1996-ban PhD-fokozatot szerzett ausztenites szerszámacélok hőkezelése tárgyában. Kutatási területe az amorf ötvözetek metallurgiai és porkohászati előállítása, valamint vizsgálata.

Kissné Svéda Mária okleveles anyagmérnök, az MTA Miskolci Egyetemen lévő Anyagtudományi Kutatócsoportjában dolgozik, mint tudományos munkatárs. 2007-ben PhD-fokozatot szerzett monotektikus felületi rétegek létrehozása lézersugaras felületkezeléssel témakörben. Jelenleg fő kutatási területe fémemulziók előállítása elektromágneses keveréssel.

Róosz András okleveles kohómérnök, egyetemi tanár, az MTA rendes tagja, a Magyar Tudományos Akadémia Miskolci Egyetemen lévő Anyagtudományi Kutatócsoport vezetője. 1983-tól a műszaki tudomány kandidátusa, 1994-től a műszaki tudomány doktora. 2006-tól a Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola Doktori Tanácsának elnöke. Fő kutatási területei: fémek fázisátalakulásai, kristályosodás, modellezés, úrananyag-technológia.



■ 4. ábra. A $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ (at%) ötvözet röntgendiffrakciós felvétele különböző hűtési sebesség alkalmazása esetén, a) $3000\text{ }^\circ\text{C/s}$ b) $< 1300\text{ }^\circ\text{C/s}$



■ 5. ábra. A $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ (at%) ötvözet SEM szövetképe különböző hűtési sebesség alkalmazása esetén, a) $3000\text{ }^\circ\text{C/s}$ b) $< 1300\text{ }^\circ\text{C/s}$

Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén lévő ívfényes olvasztó berendezésben (1. ábra a) képe), másrészt a Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézetében lévő indukciós olvasztóban (1. ábra b) képe) történik.

Az ívfényes olvasztóberendezés középpontjában egy vízzel hűtött réz téglgy áll, amelybe az olvasztandó elemi fémek kerülnek. A lezárt berendezésben vákuum (10^{-4} – 10^{-5} mbar) hozható létre. Kis mennyiségű, nagy tisztaságú argon beengedésével alkalmassá válik a tér az ívfény kialakítására. Az ívfény megolvastja a jelen lévő elemi fémeket, amelyek néhány másodperc alatt ötvözetet képeznek. Az ötvözet a felületi feszültség miatt közel gömb alakot vesz fel. Az olvadék áramlása szabad szemmel látható. Az olvasztást négyszer-öttször ismétljük az ötvözet forgatását követően. A végeredmény egy átlagosan 15 g tömegű, kb. 2 cm átmérőjű ötvözet (2. ábra). A mesterötvözet argonnal érintkező felületén a minimális hűlési sebesség $50\text{ }^\circ\text{C/s}$, amely egy becsült érték. A mesterötvözet alján, mely a vízzel hűtött réz próbatartóval érintkezett, a hűlési sebesség természetesen nagyobb,

egzakt eredménnyel nem rendelkezünk. Ennek eredményeként számos esetben már a mesterötvözetben is található bizonyos mértékű amorf térfogathányad. A berendezés előnye, hogy biztosítható a nagy tisztaság, amely elsősorban az oxigén kizárását jelenti. Az olvasztás terében működésbe hozunk egy ún. segédelektrodát, amely segítségével megolvastunk és folyamatosan olvadt állapotban tartunk egy titán darabkát. Ez az ún. titán getter, aminek a feladata az olvasztás során felszabaduló oxigén megkötése. Ezzel 150 ppm alatti oxigéntartalmú mesterötvözetet lehet készíteni. Mivel a cirkónium és a hafnium az oxigénnel szemben agresszíven viselkedik, így szükség van az oxigén jelenlétének elkerülésére vagy minimálisra szorítására, mert a keletkezett oxidok rontják az amorfizálhatóságot. A további öntési kísérletekhez kiválóan alkalmazható az így kapott mesterötvözet.

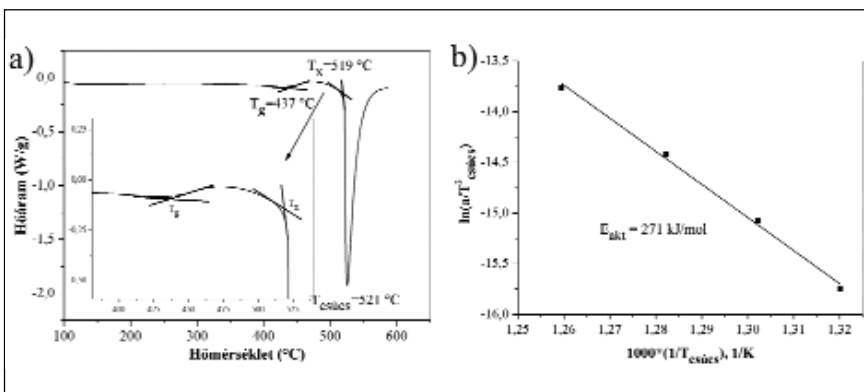
Az indukciós olvasztással készült mesterötvözet hűlési sebessége jóval kisebb, mivel nincs jelen nagy felületű hűtőközeg. Ebben az esetben egy kb. 2-5 cm átmérőjű kvarccsövet körbe veszünk egy induktorral, és mág-

neses teret generálva olvasztja meg a csőben lévő vákuumozott elemeket. Az előállítás hátránya, hogy a tisztaság nem kontrollálható olyan mértékben, mint az előző esetben (oxigéntartalom < 1500 ppm), illetve ha hosszabb ideig tart az olvasztás, akkor az alapanyagával reakcióba léphet az ötvözet. Előnye, hogy nagyobb mennyiségben állítható elő, így akár az előzőekben kapott 15 gramm tömegű mesterötvözet többszöröse is előállítható. Az örlési kísérletekhez megfelelőek ezek a mesterötvözetek.

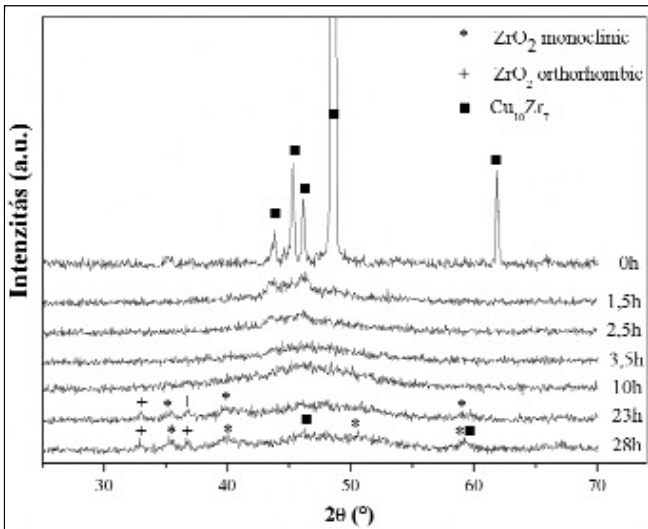
2. Amorf fém előállítása öntéssel

Olvadékból gyorsítással amorf szerkezetű ötvözetet úgy tudunk létrehozni, ha a csíráképződést meggátoljuk az úgynevezett üvegesedési hőmérséklet eléréséig. Az olvadék viszkozitása ezen a hőmérsékleten olyan nagy lesz, hogy az olvadék befagy anélkül, hogy kristályosodna, s így amorf szerkezet alakul ki. A hűtési sebességtől függően különböző tulajdonságú amorf szerkezet alakítható ki. A mesterötvözetből egy vákuumozható (10^{-3} mbar), majd argon atmoszférával feltölthető centrifugál öntőgépben ék formájú próbákat öntünk. A 3. a) ábrán az öntőgép látható, a b) képen felülnézetből az öntőgép (belső részén az olvasztótégely és a kokilla) látható, míg a c) ábrán az ék alakú darab kiöntésére alkalmas kokilla tekinthető meg.

Az öntőforma rézből készül a gyors hűtés biztosítása érdekében, segítségével egy $30\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ -es ék forma hozható létre. Az ékformát azért használjuk, hogy az eltérő hűtési sebesség hatását tudjuk vizsgálni. Tehát így egy maximum 3



■ 6. ábra. A $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ (at%) ötvözet a) DSC-felvétele b) Kissinger-egyenesese



■ 7. ábra. Különböző ideig örlött $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ por röntgendiffrakciós felvételei

mm vastag amorf ötvözet önhető. Ha a kritikus hűtési sebességnél gyorsabban hűl a darab, azaz a folyamatos hűtésre vonatkozó átalakulási diagram kristályosodásra vonatkozó C-görbe orrát elkerüljük, akkor teljesen amorf szerkezet alakul ki. Az amorf szerkezet röntgenfelvételén jól látható az amorf anyagokra jellemző ún. amorf domb (4. ábra). Ha viszont a kritikus hűtési sebességet nem érjük el, akkor részlegesen amorf vagy teljesen kristályos lesz a szerkezet. Az $1300\text{ }^\circ\text{C/s}$ -nál kisebb hűtési sebességgel hűtött ötvözet röntgenfelvételén az amorf domb mellett már a kristályos fázishoz (ZrO) tartozó csúcsok is láthatók.

A fent említett próbákról pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készült visszaszórt elektronmikroszkópos, rendszámérzékeny felvételeken jól látható, hogy a $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ (at%) ötvözetnél a $3000\text{ }^\circ\text{C/s}$ -os hűtési sebesség elegendő volt a teljesen amorf állapot létrehozásához, valóban nem láthatók kristályok. Az $1300\text{ }^\circ\text{C/s}$ -nál kisebb hűtési sebességnél az amorf mátrixban a ZrO mellett már Al-ban dús kristályok is találhatóak (5. ábra), de ezek mennyisége még oly kevés, hogy nem detektálható a röntgenes vizsgálatokkal.

Az ékek termikus vizsgálatával meghatározhatóak az amorf ötvözetekre jellemző paraméterek, az üvegesedési hőmérséklet (T_g), a kristályosodás kezdő hőmérséklete (T_x), a likvidusz hőmérséklet (T_l). A pásztázó szkennig kaloriméterrel (DSC) ké-

T_x (ΔT) hőmérséklet között az amorf ötvözet az ún. túlhűlt olvadék állapotban van, ahol plasztikusan deformálható az amorf anyag, pl.: fröccsönthető. A ΔT a tömbi amorf anyagoknál általában $30\text{ }^\circ\text{C}$ -tól $90\text{ }^\circ\text{C}$ -ig tart és minél nagyobb az értéke, annál könnyebben feldolgozható ebben a hőmérséklet tartományban. Ez a hőmérsékletköz $82\text{ }^\circ\text{C}$ a $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ (at%) ötvözetnél (6. ábra).

A Kissinger-módszer alkalmazásával a különböző sebességgel elvégzett DSC-mérések csúcshőmérsékletei alapján meghatározható a kristályosodás aktiválási energiája. Ennél az ötvözetnél 271 kJ/mol , ami az amorf ötvözeteknél elég kis energiának számít, de ez azt is jelenti, hogy ebben az amorf ötvözetben az atomok képesek elmozdulni a képlékenyalakítás hatására, vagyis szívós az ötvözet.

3. Amorf por előállítás a örléssel

A másik amorf előállítási mód az örlés, amikor kristályos anyagot örlve amorf/kristályos szerkezetű por állítható elő. A bolygóműves örlés során a bevitt energia hatására alakul ki

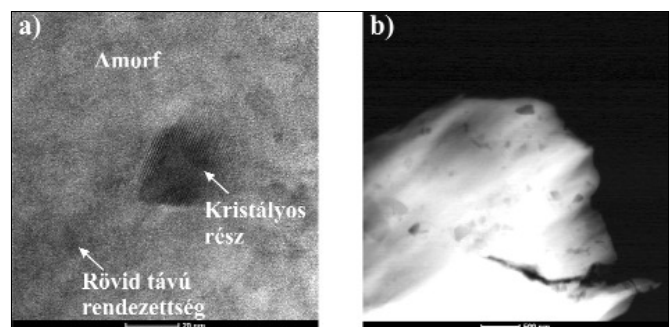
szült felvételen az alapvonalától az endoterm irányba való eltérésnél lehet kijelölni az üvegesedési hőmérsékletet, majd az első éles exoterm irányú csúcs kezdőhőmérséklete adja meg a kristályosodás kezdő hőmérsékletét, azaz azt a maximális hőmérsékletet, ameddig az amorf szerkezet fennáll. A T_g és

az amorf szerkezet. Az örléshez Fritsch által gyártott Pulverisette 5 golyósmalmot használunk, amely egyidejűleg két tégely helyezhető el. Esetünkben argonnal feltölthető, saválló acél tégelybe saválló acélból készült golyókat tettünk, amelyek átmérője 5, 7 és 10 mm. Az örlés paramétereit kikísérletezve 20:1 golyó/örlendő anyag aránnyal dolgoztunk.

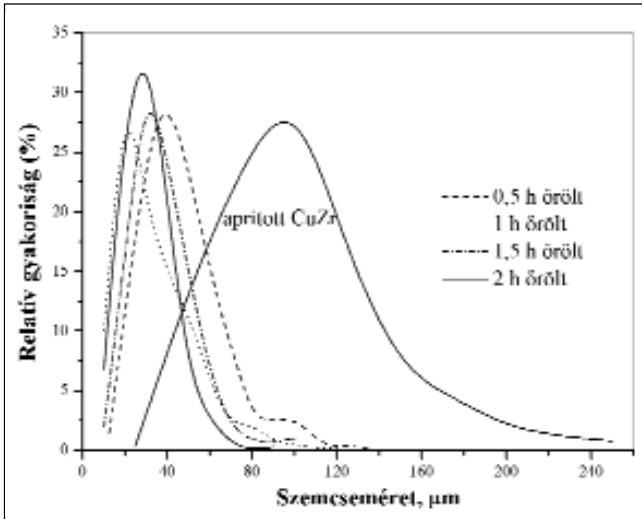
Az örlés előtt a mesterötvözet aprítását végeztük el, majd a felaprított szemcséket fémszita segítségével fracionáltuk. Így a kiinduló porunk szemcsemérete $<320\text{ }\mu\text{m}$ volt. A kiinduló por és golyó bemérését követően a lezárt tégelyt argonnal feltöltöttük, majd 200 fordulatszám/perc sebességgel különböző ideig örlöttünk.

Különböző szerkezetvizsgáló technikákkal figyeltük az amorf térfogathányad változását az örlési idő függvényében. Az örlési időt tekintve bizonyítottá vált, hogy a kristályos \rightarrow amorf \rightarrow kristályos átalakulás ciklikus folyamat (7. ábra). $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ (at%) kristályos port örlve viszonylag rövid időn belül (2 h) 90% amorf térfogathányadú a por. 3,5 órát követően 100% az amorf térfogathányad, ún. röntgen-amorf a szerkezet. A röntgen-amorf szerkezet a valóságban nem 100% amorf térfogathányadot jelent, mivel a röntgenes berendezésnek van egy kimutathatósági határa, amely $\sim 10\text{ nm}$. Az idő előre haladtával (23 h) az amorf örlemény röntgendiffrakciós felvételén megjelennek a kristályos csúcsok. Először oxidok képződnek, majd a 28 órás örlést követően $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ fázis keletkezik a porban.

Egy általunk fejlesztett GerKiDo szoftver és egy ingyenes, az interneten megtalálható Fityk nevű szoftver kombinációja a görbe simítását követően különválasztja az amorf és kris-



■ 8. ábra. A 3,5 óráig örlött $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ por TEM-felvételei, a) nagy feloldású kép b) világos látóterű kép



■ 9. ábra. Különböző ideig őrölt $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ por szemcseméret eloszlása

tályos térfogathányadhoz tartozó részt, majd kiszámolja az amorf térfogathányadot.

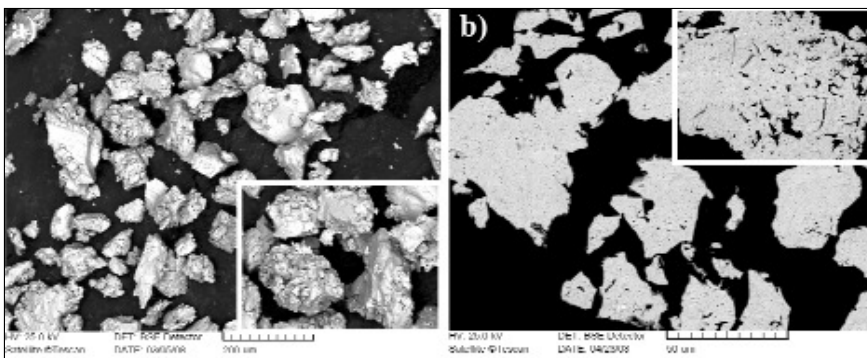
Transzmissziós elektronmikroszkóp segítségével kimutathatók a 10 nm-nél kisebb méretű fázisok (8. ábra). A 3,5 órát őrölt $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ (at%) porban 10 nm-nél kisebb méretű ún. rövid távú rendezett részek (short range order regions (SROR)) és 10-20 nm nagyságú kristályos részek találhatóak, amelyeket $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ fázisként azonosítottunk. További őrléssel ezek a fázisok is eltűntek. 28 órás őrlést követően 20-30 nm nagyságú kristályos részek mellett nagyobb, 100 nm-nél nagyobb kristályok is láthatók a porban, amelyek cirkónium-oxidok (ZrO). Hosszú idejű őrlést követően az előállítási technika következményeként már nyomokban megtalálható a porban a Si, Fe és Ni, mint szennyező, amely a tégelyből és a tégelytisztító homokból származhat.

Őrlés során lezajló folyamatok eredményeképp a porok aprózódása

kiinduló $\sim 90 \mu\text{m}$ -es átlagos szemcseméretű por a két órás őrlés végére $\sim 25 \mu\text{m}$ -es átlagos szemcseméretű por lett.

Az őrlés során lejátszódó folyamatok eredményeképpen a nagyobb szemcséket összehegedt apró kis szemcsék alkotják (10. ábra). A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek a $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ (at%) por szerkezetét mutatják be 1,5 órás őrlést követően. A keresztcsiszolaton látható (a b) kép kinagyított része), hogy egy-egy szemcsén belül üregek találhatóak, a szemcsék szerkezete lyukakkal teli, egyértelműen megfigyelhetők az alakváltozás nyomai.

A porok termikus vizsgálata bonyolultabb, mint a kristályosé. DSC-vizsgálatoknál nem a jól megszokott és így elvárt határozott, jellegzetes tulajdonságokkal rendelkező görbét kapjuk. Az amorf vagy részben amorf porok DSC-görbéi kevésbé éles csúcsokat tartalmaznak. Ennek oka a keletkezésükben keresendő, amely



■ 10. ábra. A 1,5 óráig őrölt $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ por SEM-felvétele a) felülnézet b) keresztcsiszolat

és hideghegedése tart egymással egyensúlyt. A szemcseméret változását a 9. ábra szemlélteti, amelyet képelemzővel mértünk meg. A kiinduló por szemcséinek nagy része 60 és $130 \mu\text{m}$ nagyságú. Az őrlési idő növekedésével a mérettartomány szűkül és a kisebb átlagos szemcseméret felé tolódik el. A

során nagy energiát közlünk a porral, aminek hatására feszültség marad bennük, amelynek relaxációs jele elfedi a mért értékeket, amely a 11. ábra diagramjain jól látható. Egy viszonylag alacsony hőmérsékleten hőkezelve, azaz relaxáltatva a port (11. ábra) láthatóvá válik a T_g hőmérséklet, azonban a görbe alatti terület erősen lecsökken. A relaxálást 350°C -on hajtottuk végre, amely egyértelműen a T_x és T_g alatt van.

4. Amorf réteg előállítása lézeres felületkezeléssel

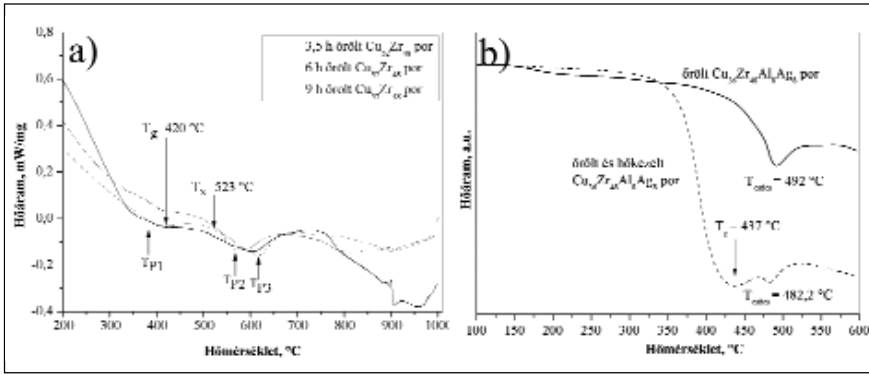
Lézersugaras felületkezeléssel amorf/nanokristályos szerkezetű réteget hoztunk létre. Kísérleteink a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. Anyagtudományi és Technológia Intézetének (BAYATI) Lézer technológia Osztálya berendezéseivel történtek:

- folyamatos üzemmódú 5 kW teljesítményű CO_2 gázlézer (12. a) ábra),
- impulzus és folyamatos üzeme-lésű 2,7 kW Nd:YAG szilárdtest lézer (12. b) ábra).

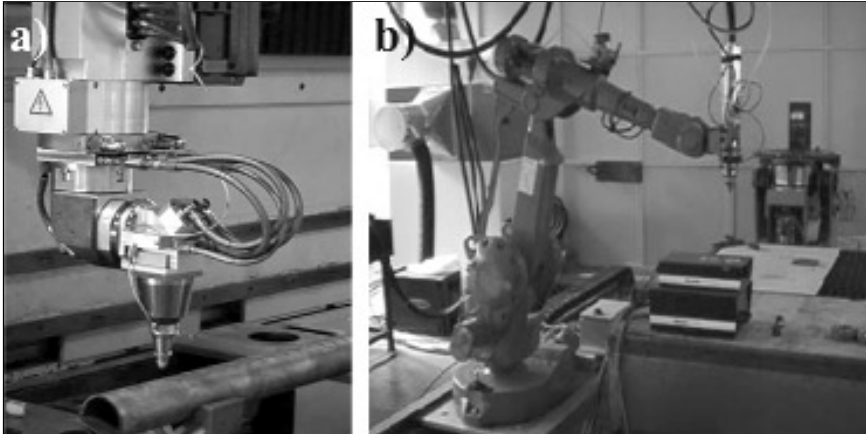
A lézersugaras felületkezelés során a felületi réteg tulajdonságait megváltoztathatjuk átolvasztással, bevonással és ötvözéssel. A felületkezelésekkel csak a felületi réteg tulajdonságait (pl.: mechanikai és kémiai) változtatjuk meg, míg a próbadarab többi része változatlan marad.

A kísérletek során különböző beállítási paraméterekkel dolgoztunk. Kétféle berendezéssel folyamatos és impulzus üzemmódban hoztunk létre rétegeket. A lézer teljesítményének, a lézersugár mozgatási sebességének és a kezelési időnek a manipulálásával meghatároztuk, hogy milyen beállítási paraméterek szükségesek a kritikus lehűlési sebesség eléréséhez, amely esetén a csíráképződést meg lehet akadályozni és amorf felületi réteget lehet létrehozni.

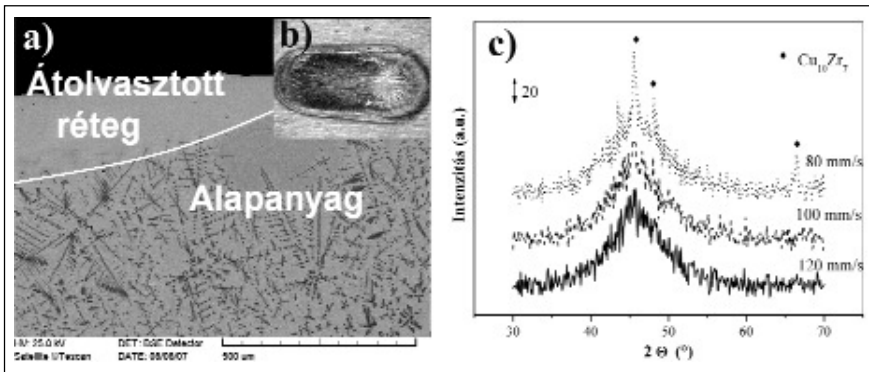
Megállapítottuk, hogy a lézersugár mozgatási sebességének emelkedésével növekedett, a kezelési idő növekedésével csökkent az amorf térfogathányad az átolvasztott rétegben. Több kísérlet során nem sikerül amorf bevonatot vagy felületi réteget létrehozni, mert az epitaxiális növekedés miatt az igen gyors hűtés hatá-



■ 11. ábra. Különböző őrlött porok DSC-felvételei



■ 12. ábra. Lézerberendezések a BAYATI-ban, a) CO₂ gázlézer b) Nd:YAG szilárdtest lézer



■ 13. ábra. Lézeresen átolvasztott Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ minta (P=1,5 kW v=120 mm/s) a) SEM-felvétele, b) felülnézete, c) röntgendiffrakciós felvételei

sára is részben vagy egészben kristályos rétegek keletkeznek.

A Cu_{54,8}Zr_{39,7}Al_{5,5} (at%) ötvözetben részben amorf szerkezetű (60% térfogathányad) felületi réteget alakítottunk ki impulzus üzemmódu, Nd:YAG berendezéssel 1,5 kW teljesítménnyel és 20 ms kezelési idővel.

Az indukciós olvasztással készült Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ mesterötvözetet folyamatos üzemmódu CO₂ lézer berendezéssel átolvasztottuk. A lézeres felületkezelés során a lézer teljesítménye 1,5 kW, a lézersugár mozga-

tási sebessége 120 mm/s volt és 10 l/perc mennyiségű argon védőgázt alkalmaztunk. Ezzel a beállítással 100% amorf térfogathányadú felületi réteget hoztunk létre ~250 mm vastagságban, amelynek szövetszerkezetét a 13. a) ábra mutatja be, míg a 13. b) ábra a létrehozott réteg felülnézetét szemlélteti.

A 13. c) ábra ennek az ötvözetnek a röntgendiffrakciós felvételeit mutatja be különböző kezelési idő alkalmazása mellett. A lézersugár mozgási sebességének növekedésével növe-

szik az amorf térfogathányad az átolvasztott zónában. 120 mm/s-nál kisebb sebességet alkalmazva kis mennyiségű Cu₁₀Zr₇ fázis található az átolvasztott zónában.

Összefoglalás

Az Anyagtudományi Kutatócsoportunk 10 éve foglalkozik az amorf ötvözetek kutatási területével. A kutatások során többféle előállítási módot próbáltunk ki, az ehhez szükséges berendezéseket beszereztük. Vertikumunk bővült az elmúlt évek alatt egy vákuumozható centrifugál öntőgéppel, egy ívfényes olvasztóberendezéssel, valamint meleg- és hidegsajtoló szerszámokkal. Az ismertetett három előállítási területen sikerült amorf szerkezetű próbákat előállítani, és az eredményeket nemzetközi konferenciákon és folyóiratokban bemutatni.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalom

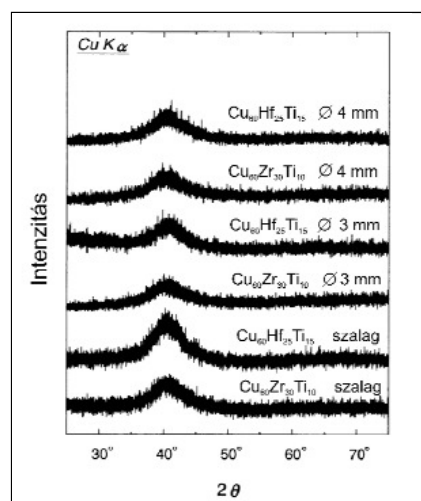
1. Tomolya K., Janovszky D., Janvari T., Sycheva A., Tranta F., Súlyom J., Ferenczi T., Roósz A.: Consolidation of Cu₅₈Zr₄₂ amorphous/nanocrystalline powders by PM. Journal of Alloys and Compounds 1: Paper 10.1016/j.jallcom.2011.12.107. 6 p. (2012)
2. Janovszky D., Tomolya K.: Amorf/kristályos szerkezetű Ag₈Al₈Cu₃₆Zr₄₈ ötvözet előállítása öntéssel és őrléssel. In: Bikfalvi Péter (szerk.) MicroCAD 2012, N szekció: XXVI. Nemzetközi Tudományos Konferencia. Miskolc, Magyarország, 2012. 03. 29.–2012. 03. 30. Miskolc: pp. D91–D98. (ISBN:978-963-661-773-8)
3. Janovszky D., Tomolya K., Sveda M., Roósz A.: Survey of BGFA criteria for the Cu based bulk amorphous alloys. Journal of

- Metallurgy 2011: Paper 895146. 6 p.(2011) doi:10.1155/2011/895146
4. Sveda M., Janovszky D., Tomolya K., Sólyom J., Kálazi Z., Buza G., Roósz A.: Ni content surface layer produced by laser surface treatment on amorphisable Cu base alloy, Materials Science Forum 649: pp. 101–106. (2010)
 5. Tomolya K., Janovszky D., Sveda M., Hegman N., Roósz A.: Analysis of Cu-Zr-Al amorphisable alloys produced by centrifugal casting. Materials Science Forum 649: pp. 93–99. (2010)
 6. Janovszky D., Tomolya K., Sveda M., Sólyom J., Roósz A.: Analysis of Cu-Zr-Ag amorphisable alloys produced by centrifugal casting. Materials Science Forum 649: pp. 75–80. (2010)
 7. Tomolya K., Janovszky D., Sveda M., Hegman N., Sólyom J., Roósz A.: CuZrAl Amorphous Alloys Prepared by Casting and Milling, Journal of Physics-Conference Series 144: p. 012032. (2009)
 8. Janovszky D., Tomolya K., Sveda M., Sólyom J., Roósz A.: New bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ag ternary system prepared by casting and milling, Journal of Physics-Conference Series 144: Paper 012033. 6 p. (2009)
 9. Nagy E., Janovszky D., Sveda M., Tomolya K., Varga L.K., Sólyom J., Roósz A.: Investigation of crystallization in an amorphous Cu-based alloy by X-ray, Materials Science Forum 589: pp. 131–136. (2008)

RONTÓ VIKTÓRIA

Cu-Hf-Ti amorf ötvözetek mechanikai tulajdonságai és kristályosodási mechanizmusa

A Cu-alapú Cu-Hf-Ti ötvözetek a kísérletek szerint nemcsak szalag, hanem tömbi amorf szerkezet létrehozására is alkalmasak öntéssel. Az öntött próbák szerkezete röntgendiffraktométerrel (XRD) és átvilágításos elektronmikroszkóppal (TEM) ellenőrizhető. Az amorf szerkezetűnek bizonyuló néhány mm átmérőjű próbákon nyomó-, ill. szakítóvizsgálatot végeztek. A mechanikai tulajdonságok vizsgálata megmutatta, hogy az amorf Cu-Hf-Ti ötvözetek igen nagy szilárdságúak, kemények, a nyúlásuk viszont igen kicsi. Összetételtől függően a szakító/nyomószilárdság 2000-2300 MPa között változhat. A szilárdság kis mértékben, a nyúlás jelentősen növelhető, ha az amorf mátrixban kristályos fázis is előfordul. Amorf állapotból történő hevítéskor az ötvözetek átalakulási folyamatokon mennek át. Először lejátszódik az ún. relaxáció, majd a T_g hőmérsékleten a túlhűlt olvadék tartományba kerül az ötvözet. A T_x hőmérsékleten megindul a kristályos fázis(ok) kialakulása az amorf mátrixból. A kristályosodási folyamat több lépcsőben mehet végbe, amelynek során metastabil, ill. stabil fázisok keletkeznek. A cikk az irodalomban található kísérletek, s azok eredményeinek összefoglalása.



■ 1. ábra. Az egyes atomok közötti keveredési hő és atomméret arány

1. Bevezetés

Néhány éve Cu-alapú ötvözetrendszerek is bekerültek az amorfképző ötvözetek körébe. A legjobb amorfképző ötvözeteknek a Cu-Zr, Cu-Zr-Al, Cu-Zr-Ti, Cu-Ti-Zr-Ni, Cu-Hf-Ti ötvözetek és ezek többkomponensű rendszerei [1-4] bizonyultak. Az ötvözetek amorfizálhatósága termodinamikai paramétereik alapján megbecsülhető, ezért az ehhez szükséges differenciál szkenning kaloriméteres

(DSC) méréseket minden új összetétel esetében elvégzik. A Cu-Hf-Ti ötvözetrendszer termodinamikai tulajdonságairól készült összefoglalás korábbi cikkünkben olvasható [5]. A Cu-alapú amorf ötvözetek azért is keltettek nagy érdeklődést, mert néhány ötvözetben igen nagy szakítószilárdságot mértek. A Cu-Hf-Ti ötvözetrendszerben azonban csak néhány összetétel esetében ismertek a szilárdsági tulajdonságok amorf állapotban. A jó amorfképző képesség

párosulva kedvező szilárdsági tulajdonságokkal, kedvező lehet további kísérletek és a jövőbeni felhasználás szempontjából.

Felhasználhatóság szempontjából másik fontos tulajdonság, hogy milyen az adott ötvözet termodinamikai stabilitása, azaz meddig marad amorf. Hőhatásnak kitett ötvözetekben különböző folyamatok játszódnak le először amorf, majd T_x felett amorf/kristályos állapotban. Néhány ötvözet esetében a folyamatos hevítés, ill. az izoterm hőntartás hatására bekövetkező átalakulás mechanizmusát vizsgáltam.

Dr. Rontó Viktória szakmai életrajzát lapunk 2012. évi 2. számában közzéltük.