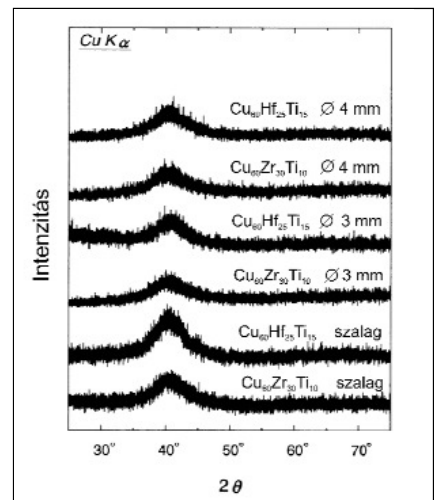


- Metallurgy 2011: Paper 895146. 6 p.(2011) doi:10.1155/2011/895146
- Sveda M., Janovszky D., Tomolya K., Sólyom J., Kálazi Z., Buza G., Roósz A.: Ni content surface layer produced by laser surface treatment on amorphisable Cu base alloy, Materials Science Forum 649: pp. 101–106. (2010)
 - Tomolya K., 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)
 - 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)
 - 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)
 - 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)
 - 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 szerkezetét röntgendiffraktométerrel (XRD) és átvilágítós 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

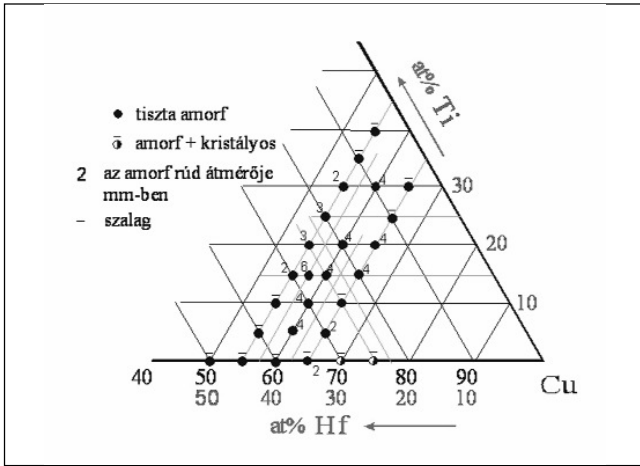
Néhány éve Cu-alapú ötvözetrendszerek is bekerültek az amorfképző ötvözetek körébe. A legjobb amorfképző ötvözeteknek a Cu-Zr, Cu-Zr-Al, Cu-Zr-Ti, Cu-Ti-Zr-Ni, Cu-Hf-Ti ötvözetek és ezek többkomponensű rendszerei [1-4] bizonyultak. Az ötvözetek amorfizálhatósága termodinamikai paramétereik alapján megbecsülhető,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

(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

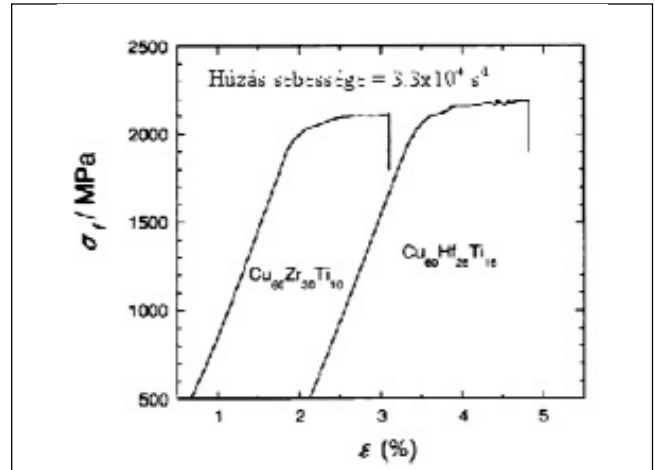
párosulva kedvező szilárdsági tulajdonságokkal, kedvező lehet további kísérletek és a jövőbeni felhasználás szempontjából.

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 közzeltük.



■ 2. ábra. Cu-Hf-Ti rudak röntgendiffrakciós felvételei. CuK α [6]



■ 3. ábra. Az irodalomban eddig vizsgált összetételek a Cu-Hf-Ti rendszerben [5–8]

2. A mesterötvözetek és az amorf próbák előállítása

A mesterötvözet készítésének folyamatát korábban már részletesen ismertettük [5], ezért most csak néhány szóval ismételjük meg. A különböző összetételű ötvözeteket nagy tisztaságú szívfémekből (Cu, Hf, Ti 99,5–99,8%) állították elő ívfényes olvasztással. Az olvasztandó elegy egy vízhűtésű rézkokillába került, majd a vákuumozás és argongázzal való öblítési lépések ismétlése után először a Ti-gettert olvasztották meg a maradék oxigén felszippantásához. Ezután került sor az ötvözet olvasztására. A mesterötvözet darabok olvasztásakor a 'pogácsákat' többször kell forgatni és újraolvasztani a lehető legjobb homogenitás elérése érdekében. A mesterötvözet 'pogácsa' egy részét különböző vizsgálatokhoz használták, a többi részéből pedig szalag vagy rúd alakú mintát öntöttek. A minták szerkezetét röntgendiffrakcióval és néhány esetben transzmissziós elektronmikroszkóppal ellenőrizték. Az amorf szerkezetűnek bizonyult darabok vizsgálata a termodinamikai tulajdonságok meghatározásával folytatódott differenciál szkennig kalori méterrel és termikus analízissel (DSC, DTA). A szilárdsági tulajdonságokat keménységméréssel, szakító-, ill. nyomóvizsgálatokkal határozták meg.

3. Az amorf próbák szerkezetvizsgálata

A különböző összetételű szalagok és

rudak szerkezetét öntés után röntgendiffrakcióval ellenőrizték. A darabok amorf szerkezetét egy $2\theta = 40^\circ$ körül rajzolódó széles diffrakciós 'domb' mutatja, kristályos fázisra jellemző éles csúcsok jelenléte nélkül. Az 1. ábra a $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$ és $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ ötvözetek különböző méretű próbáinak diffrakciós felvételeivel igazolja amorf szerkezetüket.

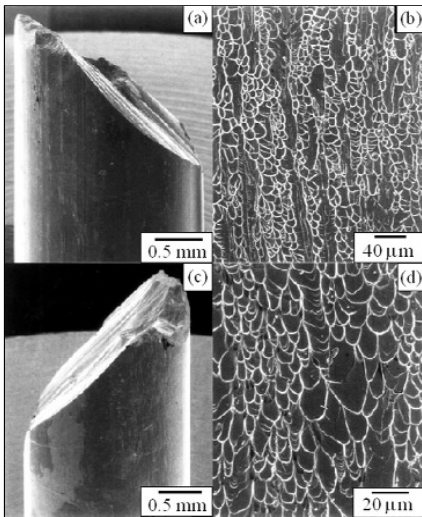
A Cu-Hf-Ti ötvözetrendszer Cu oldalán vizsgált ötvözetek közül számos összetételnél érhető el amorf szerkezet különböző vastagságokban. A 2. ábrán összefoglaltuk az irodalomban eddig vizsgált különböző összetételeket, megadva a maximálisan elérhető amorf szerkezetű darab méretét. Az ábrán vonal jelzi, ahol csak szalag önthető, fekete kör egy számmal jelzi az amorf rúd átmérőjét mm-ben, és félig telt kör jelenti a részben kristályos, részben amorf szerkezetet.

4. Mechanikai tulajdonságok

Amorf ötvözetek mechanikai tulajdonságait mikrokeménységméréssel, nyomó-, ill. szakítóvizsgálattal határozták meg. Legtöbb esetben inkább a nyomóvizsgálatot választották, mivel könnyebb a kivitelezése, a szakítópróbák kimunkálása amorf ötvözetből nagyon nehéz. W. Zhang és társai elvégezték ugyanannak az ötvözetnek a nyomó- és szakítóvizsgálatát és csak kis eltérés mutatkozott a szilárdsági értékekben [6]. A 3. ábra két amorf ötvözet nyomószilárdság-görbéjét mutatja. Az 1–1,5%-os rugalmas alakváltozást követően végbemegy a

próbadarabok képlékeny alakváltozása. Néhány esetben azonban a rugalmas alakváltozásnál már bekövetkezik a darab törése. A törés síkja a vizsgált eseteknél általában 45° , ill. 54° , amely a terhelés iránya és a törési felület által bezárt szög. A törési felületen jellegzetes ezetes minta látható (4. ábra). Mivel az amorf ötvözetekben nincsenek diszlokációk, kristálysíkok, csúsztási síkok, amelyek mentén el tud mozdulni feszültség hatására az anyag, a deformáció mechanizmusa más lesz. Amorf ötvözetekben az ezetes minta a szűk nyírási sávok deformációjából származik.

Különböző elméletek vannak arra nézve, hogy hogyan megy végbe a törés/szakadás amorf anyagokban. Az egyik elmélet szerint a nyíró sávok terheléskor hasonlóan viselkednek, mintha egy vékony viszkózréteg lenne két párhuzamos sík között. Sekély üregek keletkeznek, amelyek között lévő anyag eltörik, ezeteket hagyva a darabban. Egy másik elmélet szerint a viszkózítás csökkenését a kritikus nyíró felület mentén helyi hőmérséklet-növekedés okozza, mivel adiabatikus hő szabadul fel az alakítás hatására. Egy harmadik elmélet a viszkózítás csökkenését a 'szabad térfogat' jelentős növekedésével magyarázza, amely a nagy hidrosztatikai feszültség hatására képződik a nyírási sávban. A második magyarázatra lehet bizonyíték egy Zr-alapú amorf ötvözet elvégzett nyomószilárdság-vizsgálata, amelynek során a darab törésekor fényvillanást észleltek. A fényjelenség, valamint a

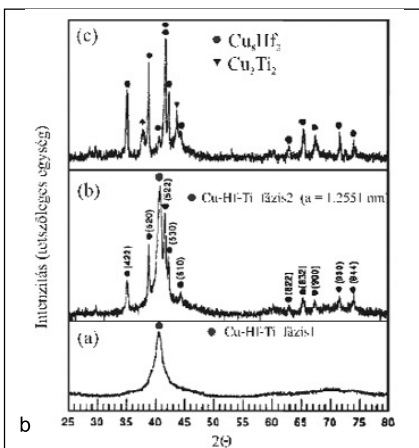
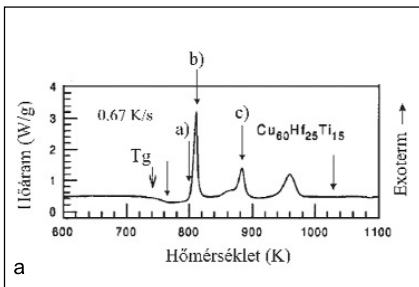


■ 4. ábra. A $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$ (a, b) és $(\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15})_{96}\text{Nb}_4$ (c, d) amorf ötvözetek törési felülete nyomószilárdsági vizsgálatot követően. a-b) [6]; c-d) [11]

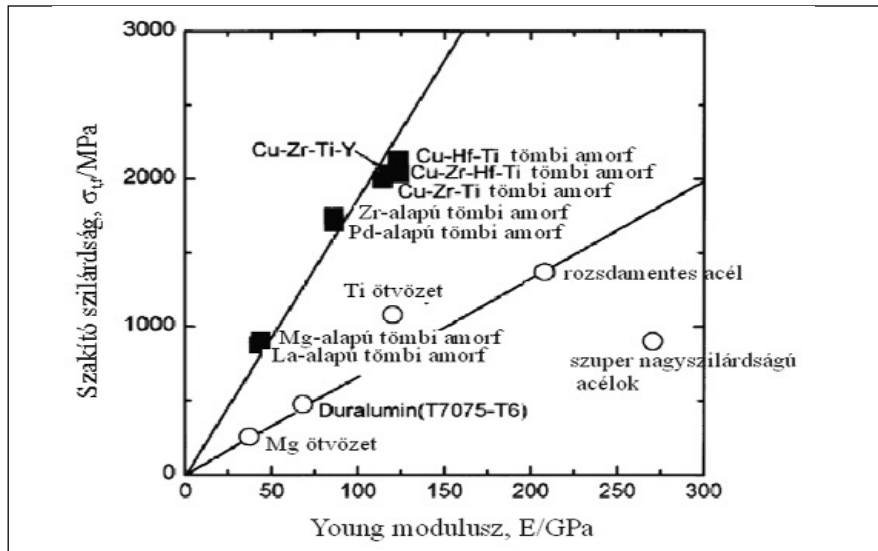
a dendritek keménységének.

7. A kristályosodás mechanizmusa

Amorf ötvözetek kristályosodási mechanizmusának vizsgálatok a hevítési DSC-görbéből indulunk ki. A DSC-görbe egy amorf szalag vagy rúddarab átalakulását mutatja, miközben szobahőmérsékletre felhevít-



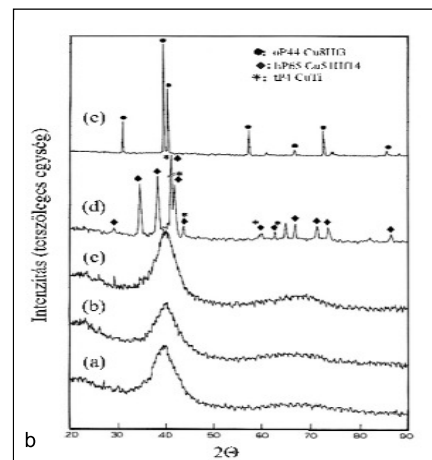
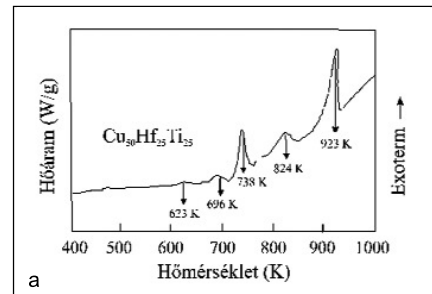
■ 6. ábra. A $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$ ötvözet átalakulási folyamatát ábrázoló a) DSC hevítési görbéi, b) a hőkezelt minták XRD-görbéi. [13]



■ 5. ábra. Tömbi amorf és hagyományos kristályos ötvözetek mechanikai tulajdonságainak összehasonlítása. [8]

jük. Endoterm mélyedés jelöli a próba üvegesedési hőmérsékleténél bekövetkező átalakulást, amikor az ötvözet a túlült olvadék tartományba kerül. Exoterm csúcsok mutatják a kristályos fázisok megjelenését az amorf mátrixban. Az egyes átalakulási folyamatokban keletkező fázisok vizsgálatához izoterm hűtési kísérleteket végeztek egy-egy hőmérsékleten, majd a próbadarabokat röntgen-difrakcióval (XRD), ill. átvilágítós elektronmikroszkóppal (TEM) elemezték. A hűtési hőmérséklet általában az exoterm csúcs maximumánál vagy az átalakulási folyamat végén, a csúcs után jelölték ki. A 10-20 perces hűtési tartás során olyan méretű kristályos fázis alakult ki, amelynek szerkezetét már lehetett vizsgálni. A Cu-Hf-Ti ötvözetrendszerben két ötvözetnek a kristályosodási mechanizmusát vizsgálták részletesen. A 6a és 7a ábrán a $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$ és a $\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{25}$ összetételű ötvözetek DSC hevítési görbéi láthatók, bejelölve rajtuk a próbák hűtési hőmérsékletét [13,14]. A 6b és 7b ábrán az átalakulás különböző fázisaiban hűtött próbák röntgendifrakciós felvételei láthatók. A $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$ ötvözet esetében jól látszik a T_g hőmérséklet, majd három exoterm folyamatban alakul át az amorf mátrix. A 6a ábrán a betűjelölések megfelelnek azoknak a hőmérsékleteknek (802 K, 810 K, 883 K), amelyeken a hűtött minták diffrakciós felvételeit ábrázolja a

6b ábra. A felsoroltakon kívül végeztek még hűtési tartást a T_g - T_x hőmérséklet-tartományban 772 K-en, ill. jóval a harmadik átalakulás után, 1030 K-en. A röntgendifrakciós és TEM-vizsgálatok szerint az átalakulás a következőképpen megy végbe ebben az ötvözetben: öntött, ún. 'as-quenched' állapotban már megtalálható egy ismeretlen kristályos fázis



■ 7. ábra. A $\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{25}$ ötvözet átalakulási folyamatát ábrázoló a) DSC hevítési görbéi, b) a hőkezelt minták XRD-görbéi. [14]

nyoma, későbbiekben fázis 1. Ezek néhány nm méretű szemcsék az amorf mátrixban. A 802 K-en hőntartott mintában ugyanezt a fázist találták. Az első exoterm reakció csúcánál, 810 K-en hőntartott mintában már egy fázis 2 nevű kristályos részt azonosítottak az amorf mátrix mellett. A fázis 1 tehát egy átmeneti metastabil kristályos rész volt, ami átalakult. A második exoterm folyamat maximumánál, azaz 883 K-en történő hőntartáskor három fázist azonosítottak, a fázis 2-t, az egyensúlyi Cu_8Hf_3 és a Cu_3Ti_2 fázisokat. A kristályos fázisok mellett még mindig található minimális mennyiségű amorf rész. A harmadik csúcs után 883 K-en történt hőkezelés során pedig már nem találtak amorf fázist, eltűnt a fázis 2 is, maradtak az egyensúlyi kétalkotós vegyületfázisok, a Cu_8Hf_3 és a Cu_3Ti_2 .

A $\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{25}$ ötvözetnél öt exoterm folyamat jelzi az átalakulásokat amorf állapotból kristályosba (7a ábra). A T_g átmenet nem látható a görbén. Mindegyik reakció csúcánál végeztek hőkezelést és a következőképpen megy végbe az átalakulás ebben az ötvözetben: az első három csúcánál, azaz 623 K, 696 K és 738 K hőmérsékleteken a diffrakciós görbe amorf szerkezetet mutat, bár a 40° -nál lévő 'domb' egyre hegyesedik. A 623 K-en hőkezelt darabon végeztek TEM-vizsgálatot is, amelynek során ~20-30 nm-es kristályos foltokat találtak az amorf mátrixban. A további két reakció azt mutatja, hogy keletkezhetnek kristályos fázisok, de kis méretük miatt csak a diffrakciós domb hegyesedése utal erre. 824 K-en már két fázist azonosítottak, a $\text{Cu}_{51}\text{Hf}_{14}$ és CuTi egyensúlyi fázisokat. Még nagyobb hőmérsékleten, 923 K-en pedig eltűnt az előző két fázis és csak a Cu_8Hf_3 fázist azonosították.

A két bemutatott példa jól szemlélteti az átalakulási folyamatok bonyolultságát, bár összetételben közeli ötvözetekről van szó.

8. Összefoglalás

Ez a cikk a Cu-Hf-Ti amorf ötvözetek mechanikai tulajdonságait foglalja össze. Az ötvözeteket nagy tisztaságú színtémekből ívfényes olvasztással állították elő, majd a mesteröt-

vözetből öntéssel különböző átmérőjű amorf, ill. amorf/kristályos szerkezetű próbadarab készült. A próbák szerkezetét röntgennel vagy transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgálták. A Cu-Hf-Ti ötvözetrendszerben maximum 6 mm átmérőjű, a legtöbb esetben 4 mm átmérőjű tisztán amorf szerkezetű rudat sikerült önteni.

A mechanikai tulajdonságok vizsgálata megmutatta, hogy a Cu-Hf-Ti amorf ötvözetek igen nagy szilárdságúak (1700–2300 MPa), kemények (HV ~630–670), a nyúlásuk viszont igen kicsi (1,5–2%). A próbadarabok töretfelülete jellegzetes erezetes mintát mutatott. Az amorf próbák szakadásának/törésének egyik lehetséges folyamata lehet, hogy a húzás/nyomás hatására hő fejlődik a szűk nyírási sávokban, ahol az anyag viszkozitása lecsökken. Ezekben a sávokban megfolyik az anyag, végül elszakad/törik.

További vizsgálatokat végeztek az ötvözet amorfképző képességének javítására különböző ötvözők adagolásával az alapötvözethez. Az eddigi eredmények alapján nem sikerült jelentősen növelni az alapötvözet GFA tulajdonságát. Az ötvözetek szilárdsága és képlékeny alakváltozása azonban jelentősen javítható kristályos/amorf kompozitötvözetek létrehozásával.

Az amorf ötvözet kristályosodási mechanizmusát csak néhány esetben vizsgálták a Cu-Hf-Ti rendszerben. A hevítési DSC-görbéről leolvashatjuk a reakciók számát, hőmérsékletét. Hogy melyik reakcióban mi történik, ahhoz izoterm hőkezeléseket végeztek, majd a kialakult szerkezetet röntgendiffrakcióval, ill. átvilágítással elektronmikroszkóppal vizsgálták. A $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$ és a $\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{25}$ ötvözetek vizsgálatából megállapíthatjuk, hogy már amorf állapotban is előfordulhatnak kisméretű kristályos fázisú részek, amelyek a T_x hőmérsékleten elkezdnek növekedni. A reakciók során metastabil fázisok keletkeznek, átalakulnak, majd végül kialakulnak az egyensúlyi stabil fázisok.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fej-

lesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalom

- [1] Lin, Tao – Jiang, Jiang, – Bian, Xiu-fang – Dong, Ying: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 16, Issue 3, (2006), 604–606.
- [2] Kim, Y. C. – Lee, J. C. – Cha, P. R. – Ahn, J. P. – Fleury, E.: Materials Science and Engineering: A, Vol. 437, Issue 2, (2006), 248–253.
- [3] Men, H. – Pang, S. J. – Zhang, T.: Materials Science and Engineering: A, Vol. 408, Issues 1–2, (2005), 326–329.
- [4] Figueroa, I. A. – Davies, H. A. – Todd, I. – Verduzco J. A. – Hawthorn, P.: Journal of Materials Online, AZojomo 3,(2007), 1–8.
- [5] Rontó V.: Cu-Hf-Ti amorf ötvözetek termodinamikai tulajdonságai, Bányászati és Kohászati Lapok, (2012), 145/2, 35–38.
- [6] Inoue, A. – Zhang, W. – Zhang T. – Kurosaka, K.: Acta Materialia, 49, (2001), 2645-2652.
- [7] Xing, L. Q. – Bertrand, C. – Dallas, J. P. – Cornet, M.: Materials Science and Engineering A, 241, (1998), 216–225.
- [8] Choi-Yim, H. – Conner, R. D.: Journal of Alloys and Compounds, 459, (2008), 160–162.
- [9] Inoue, A. – Zhang, W. – Zhang T. – Kurosaka, K.: Journal of Non-Crystalline Solids, 304, (2002), 20–209.
- [10] Figueroa, I. A. – Rawal, R. – Stewart, P. – Carroll, P. A. – Davies, H. A. – Jones, H. – Todd, I.: Journal of Non-Crystalline Solids, 353, (2007), 839–841.
- [11] Qin, C. – Zhang, W. – Asami, K. – Ohtsu, N. – Inoue, A.: Acta Materialia, 53, (2005), 3903–3911.
- [12] Bian, Z. – Kato, H. – Qin, C. – Zhang, W. – Inoue, A.: Acta Materialia, 53, (2005), 2037–2048.
- [13] Louzguine, D.V. – Inoue, A.: J. Mater. Res., Vol. 17, (2002), 2112–2120.
- [14] Basu, J. – Ranganathan, S.: Intermetallics, 17, (2009), 128–135.