



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



Cu-Zr-Al ötvözetek amorfizálása őrléssel

Készítette:
Erdőhegyi Csongor

Konzulensek:
Dr. Czél Györgyné
tudományos főmunkatárs
Dr. Mizser-Tomolya Kinga
tudományos munkatárs

MTA-ME anyagtudományi kutatócsoport
2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés, célkitűzés	3
2. Amorf fémötvözetek.....	3
3. Amorf fémötvözetek előállítása	8
3.1. Öntés	8
3.2. Őrlés	8
4. Vizsgálati berendezések, az őrlött por ötvözetcsaládjának bemutatása.....	11
4.1. Röntgendiffrakciós berendezés.....	11
4.2. Pásztázó elektronmikroszkóp (Scanning Electron Microscope-SEM)	13
4.3. Cu-Zr-Al amorf ötvözetek tulajdonságai	14
5. Saját kísérletek.....	15
5.1. CuZrAl por őrlése	15
5.2. Őrlött porok röntgendiffrakciós mérése	16
5.3. Őrlött porok vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal	21
6. Összefoglalás.....	33
7. Köszönetnyilvánítás.....	35
8. Irodalomjegyzék	35

1. Bevezetés, célkitűzés

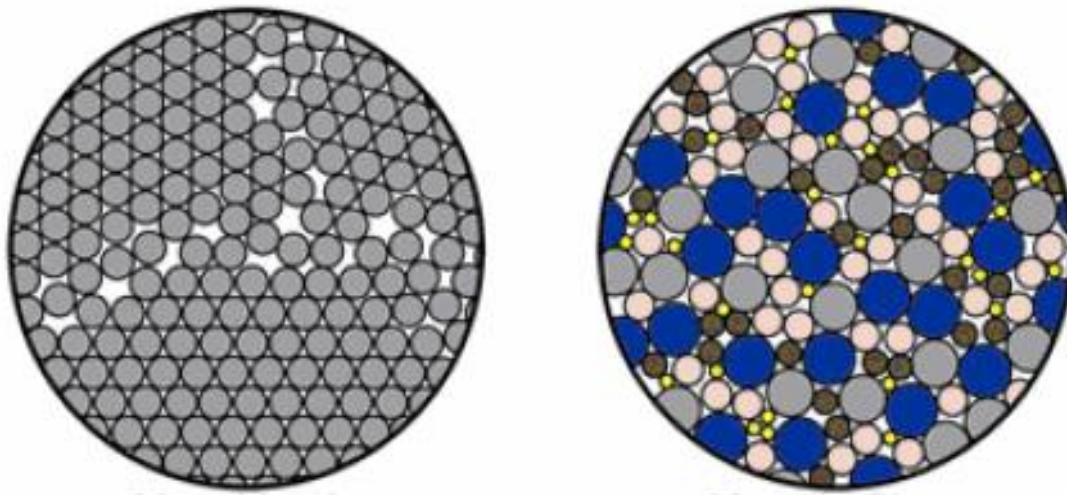
A fémek korunk egyik legalapvetőbb anyagszoportját alkotják, melyeknek számtalan ötvözetük ismert. Ezek a hagyományos technológiákkal előállított fémek összetételüktől függően mindig kristályrácsokba rendeződnek. Rácshibáik száma és jellege erősen befolyásolja mechanikai tulajdonságaikat. Az ötvözetek egy speciális csoportját, az amorf fémötvözeteket csak ötven éve fedezték fel. Különlegességük, hogy nem rendeződnek szabályos kristályrácsba, mint hagyományos társaik. Ez a szerkezeti eltérés képes arra, hogy megváltoztassa a fémek mechanikai és mágneses tulajdonságait, vezetőképességüket, valamint számtalan más jellemzőjüket. Előállításuk még gyerekcipőben jár, és még sok a megoldatlan probléma. Ezért kutatók százai foglalkoznak ezzel a témakörrel, amit a nemzetközi irodalomban publikált amorf ötvözetekkel foglalkozó cikkek száma is bizonyít. Kísérleteim célja kétféle összetételű fémötvözet amorfizálhatóságának vizsgálata. Amorf/kristályos por előállítása őrléssel. Ez az első technológiai lépés a tömbi amorf anyagok pometallurgiai gyártásában. Mindkét fémötvözet alumíniumból, cirkóniumból és rézből áll, $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ és $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ (at%) összetételben.

2. Amorf fémötvözetek

Nem is olyan régen a fémeket csak kristályos anyagként tudtuk elképzelni. A témában tájékozatlan ember ezt ma is így gondolja. Amikor fémekről van szó, akkor kristályrácsuk, fémes kötésük vagy delokalizált elektronjaik juthatnak eszükbe a legtöbbször.

A kristályok igen sokfélék lehetnek, ám egy tulajdonság mindenképp összeköti őket: található bennük bizonyos rend, mely háromdimenziójú periodicitást mutat. Ahol ez megszűnik, ott található a szemcsehatár, aminek mentén másik szemcsékhez kapcsolódhat az adott szemcse. Ezen határok mentén gyorsabb a diffúzió. A kristályok morfológiailag is igen változatosak. A rend lehet hosszú vagy rövidtávú, ez meghatározza szemcséink méretét, eszerint az anyag lehet akár egykristály, de lehet akár mikro- vagy nanokristályos is. Ezen kívül lehet kvázikristály is, ha a periodicitása ellenére nincs olyan elemi cella, amivel a tér maradéktalanul lefedhető lenne [1]. A rács elemi cellája meghatározható és résmentesen lefedi a teret, megadja az atomok egymáshoz képesti helyét, a rácsparamétert és a koordinációs számot is. Ebből fémek esetén már következtetni lehet bizonyos tulajdonságokra, például minél nagyobb a koordinációs szám, annál képlékenyebb a fém. A

fémek mechanikai tulajdonságait, alakváltozásukat nagyban befolyásolják általában a rácshibáik, tehát a vakanciák, a diszlokációk és a szemcsehatárok. Ezzel szemben az amorf anyagoknak nincs meghatározott kristályszerkezetük, mechanikai tulajdonságaikban nem következik be ugrásszerű változás az anyagban haladva, mivel nincsenek fázisok. Ilyenek például a műanyagok és az üvegek.



a) fémekre jellemző kristályos szerkezet

b) amorf ötvözetekre jellemző szerkezet

1. ábra: Atomszerkezet összehasonlítása kristályos és amorf fémötvözet esetében [2]

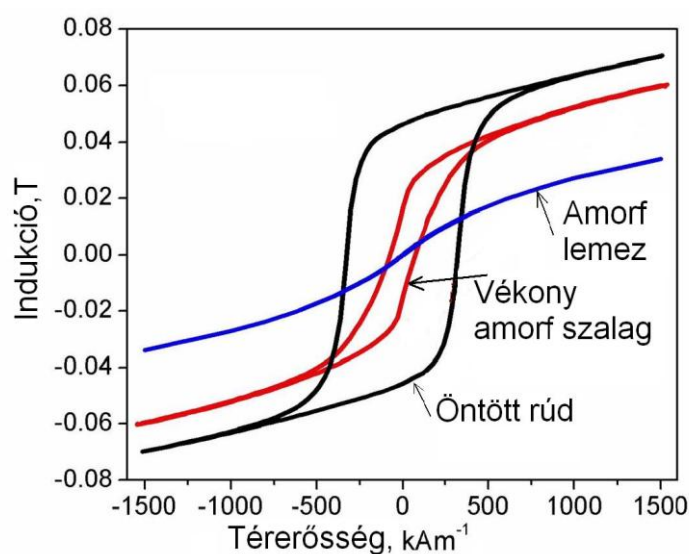
Az amorf ötvözetek viszonylag új anyagcsoportot alkotnak. Az első amorf fémötvözetet 1960-ban Duwez, Williams és Klement állította elő Au-Si ötvözet formájában, olvadékból nagy hűtési sebességgel [3]. Szerkezetük különlegessége, hogy nem fedezhető fel benne hosszú távú rend, az atomok elrendeződése a fémolvadékokéra hasonlít leginkább.

Az amorf szerkezetű anyagoknak két fajtája ismert térbeli kiterjedésük szerint: az üvegfémek (metallic glasses) és a tömbi amorf anyagok (bulk metallic glasses-BMG). Az üvegfémeket szalag formájában tudták előállítani maximálisan 0,5-0,6 mm vastagságban. Ezek az ún. első generációs amorf ötvözetek. A második generációs amorf ötvözetek a tömbi amorf anyagok, melyeknek van szignifikáns kiterjedése a vastagság irányában is. Ez a vastagság jelenleg cm nagyságrendű. Az amorf szerkezet kialakíthatóságának jelenleg nincsenek egyértelmű szabályai az ötvözetek esetén. Az amorf szerkezet létrejöttének előrejelzésére Inoue empirikus szabályai adják meg a támpontot [4]:

1. Az amorf állapot eléréséhez legalább két alkotó szükséges
2. Az alkotók atomátmérőit közt legalább 12 % eltérés legyen

3. Az ötvözetben a keveredési entalpia az alkotók közt páronként negatív legyen [4]

Az amorf ötvözetek érdekessége számunkra, hogy egyesítik a fémek nagy szilárdságát és keménységét, valamint az üvegek előnyeit, mint például korrózióállóság. Tulajdonságaik eltérnek azonos összetételű kristályos társaikétól, sokuknak jobbak a mechanikai mutatói vagy korrózióállóbbak. Néhány üvegfém rendkívüli lágymágneses tulajdonságokkal rendelkezik, ennek köszönhetően fel és lemágnesezéskor jelentősen kevesebb energia alakul át például hőenergiává, így sokkal kevesebb az energiavesztés, használatuk gazdaságosabb. Ez transzformátorok magjaként lehet hasznos, ilyeneket üvegfém szalagok tekercselésével állítanak elő [1,4].



2. ábra: Mágneses tulajdonságok összehasonlítása. [5]

Mechanikai tulajdonságaikat tekintve nagyobb szakítószilárdsággal, hajlítószilárdsággal, keménységgel és folyáshatárral rendelkezhetnek (1. táblázat). Csak egy példát felhozva a sok közül, egy átlagos alumínium bázisú kristályos ötvözet hajlítószilárdsága 550 MPa, Vickers keménysége 180 körül van, míg az amorf Al₈₈Y₂Ni₁₀ ötvözetnek ugyanezen mutatói 920 MPa és 340 HV. Ugyanakkor ilyen adatok mellett az amorfok rugalmas alakváltozása akár 2 % is lehet [1].

1. táblázat: Ötvözetek mechanikai tulajdonságainak összehasonlítása [1]

	Amorf ötvözet	Mg AZ-91	Al 380 series	Ti 6Al-4V	Rozsdamentes acél 17-4
Szakítószilárdság (MPa)	1900	150	159	790	870
Keménység (Vickers)	550	71	100	340	325

Az amorf fémötvözetek külsőleg általában fényesek, mivel nem törik úgy a fényt, mint kristályos társaik a szemcsehatárok hiánya miatt (3. ábra, 4. ábra). Tapintásuk általában melegebb a hagyományos fémekénél.



3. ábra: Amorf fémötvözetek megjelenése [6]

Összességében a következő jó tulajdonságok mondhatók el az amorf ötvözetekről [7]:

- nagy ütőszilárdság
- nagy rugalmas energia tárolás
- jelentős korróziós ellenállóság
- jó kopásállóság
- nagy viszkozus folyás
- jelentős lágmágneses tulajdonság
- nagyfrekvenciás permeabilitás
- nagy magnetostrikció

- jó hidrogéntartási képesség
- esztétikus felület
- nagy tapadószilárdság
- hőfárasztásnak ellenáll
- kiváló hővezető képesség.



4. ábra: Amorf fémötvözet külső megjelenése [8]

Mint minden anyagnak, természetesen az amorf fémötvözeteknek is vannak hátrányos tulajdonságaik. Ezek az ötvözetek nagyon érzékenyek a hőre, az olvadásponthoz képest alacsony hőmérsékleten beindul a kristályosodás szerkezetükben, ezért nem építhetők be bárhová, ha azt akarjuk, hogy megtartsa számunkra előnyös tulajdonságait. Bár nagy a folyáshatárunk, azt elhagyva hamar szakadás következhet be. Az amorf ötvözetek kifáradási határa is alacsony lehet bizonyos esetekben. Ezeket a tulajdonságokat próbálják úgy javítani, hogy az amorf fázist mátrixként használják, és ebben mikro- vagy nanokristályos fázisokat hoznak létre [9].

Amorf anyagok esetén fontos tényező az üvegesedési hőmérséklet (T_g -glass temperature), a kristályosodás kezdőhőmérséklete (T_x -onset temperature of crystallization) és az olvadási hőmérséklet (T_l –liquidus temperature). Az üvegesedési hőmérséklet az a hőmérsékleti érték, melynél melegítéskor az anyag viszkozitása 10^{12} Pas alá csökken (aminél magasabb hőmérsékleten képlékenynek tekinthető az anyag). Az üvegesedési hőmérséklet alatt szilárd állapotú az ötvözet, közte és a kristályosodási hőmérséklet közt túlhűtött folyadéknak kell tekinteni (supercooled liquid). A kristályosodási hőmérséklet és az olvadási hőmérséklet között szilárd halmazállapotú és kristályos a szerkezet, majd az olvadási hőmérséklet felett olvadék. Ha az olvadék hűtéskor a hűtési sebességet jól választjuk meg és a hőmérséklet-idő diagramon a görbénk elég meredek, a szilárd kristályos állapot elkerülésével üveges állapotba vihetjük az anyagot, így érve el az amorf szerkezetet. Tehát ha

a folyamatos lehűtésre vonatkozó C görbe orra elég távol van a függőleges tengelytől, akkor elég kisebb hűtési sebességet alkalmazni az amorf állapot eléréséhez. A kritikus hűlési sebesség az a sebesség, amellyel dolgozva a hűtési görbe éppen érinti a szilárd kristályos tartomány görbét a folyamatos átalakulási diagramon.

Az ötvözetek üvegtévképződési hajlamának (GFA-glass forming ability) nincs pontos definíciója és mérőszáma. Jelenleg a szakirodalomban elterjedten használják a GFA jellemzésére öntött amorf ötvözetek esetén az elérhető maximális vastagságot. Ez viszont függ a technológiától. Az amorf ötvözetporoknál a kész por anyagi jellemzőiből állapítják meg inkább az üvegtévképződési hajlamot, például $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$ [10].

3. Amorf fémötvözetek előállítása

3.1. Öntés

Az előállítási lehetőségek egyike az öntés. Ekkor a fémolvadékot kiöntés után annyira gyorsan kell hűteni, hogy az atomoknak ne legyen ideje és lehetősége kristályrácsba rendeződni. Kezdetben az első generációs ötvözetek esetében nagyon nagy, $10^5 - 10^6$ K/s hűtési sebességet kellett alkalmazni az amorf szerkezet eléréséhez, ennek az volt a következménye, hogy csak igen vékony, néhányszor tíz μm vékony szalagokat lehetett előállítani [4]. Ezeket a szalagokat nevezik üvegfémeknek (metallic glasses).

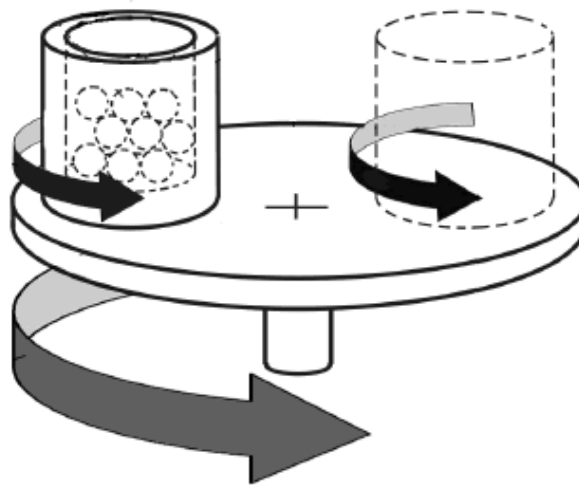
Az újabb, tömbi amorf ötvözeteknek (bulk metallic glasses) elég 10-100 K/s hűtési sebesség is, míg elérjük az olvadáspont (T_m) 50-60 %-át, ezért vastagabb darabokat is viszonylag egyszerűen készíthetünk, de ez így is limitált méretű, általában cm-es vastagságú [4]. Minél több alkotója van az ötvözetnek, annál egyszerűbb amorfizálni, de ma már viszonylag egyszerű előállítani három-négy alkotóval is [4].

3.2. Örlés

A mechanikai örlés technológiáját az ipar és a kutatások számos területén használják, így például kerámiák örléséhez, polimerek és fémek mechanikai ötvözéséhez, vagy nanoszemcsés szerkezetű anyagok előállításához. A nagyenergiájú mechanikai örlés olyan

eljárás, mely során lehetőség van amorf porokat létrehozni. Ehhez olyan eljárásra van szükség, mely a klasszikus képlékenyalakítási technológiáknál nagyobb deformációt képes előidézni. A nagyenergiájú mechanikai őrlés során az amorf / nano szerkezet az anyag szétbontásával érhető el. Ezzel az eljárással sok egyensúlyi és nem egyensúlyi fázis állítható elő, szilárd oldatok, intermetallikus, kvázikristályos, amorf és üveges fázisok. Mechanikai őrléssel előállíthatók metastabil fázisok, melyek többletenergiát hordoznak az egyensúlyi állapothoz képest. Ekkor nagy szabad entalpiájú állapot jön létre, az egyensúlyi állapothoz képest a szabadentalpia változás közelítőleg megegyezik a rendszerbe a változás érdekében bevitt többletenergiával [11].

A gyakorlatban számos vízszintes és függőleges elrendezésű, különböző elven működő őrlőberendezés létezik. A mechanikai energia származhat rázásból, centrifugális erőből, vagy akár ütésből is, de ezekben az esetekben az anyagot mindig az őrlőgolyók, vagy a golyók és a tégelyfal közötti ütközések munkálják meg [11]. A malom típusa, melyet saját vizsgálataim előkészítésére használtam Pulverisette 5 bolygó malom.



5. ábra: Bolygó malom vázlatrajza [11]

Az 5. ábrán egy bolygó malom vázlatrajza látható. A bolygó malmok esetén a bevitt energiát a golyók anyagával, átmérőjével, számával, a hengeres tégelyek átmérőjével, a fordulatszámmal és a forgási tengelyek távolságával szabályozhatjuk [11].

Az őrlés során nagyszámú diszlokáció, szemcsehatár és határfelület alakul ki, tehát megnő a porok felülete a térfogatukhoz képest. A diszlokációsűrűség növelésével alakítási keményedés lép fel. Megállapítható, hogy az őrlési idő növelésével a szemcse méret csak egy

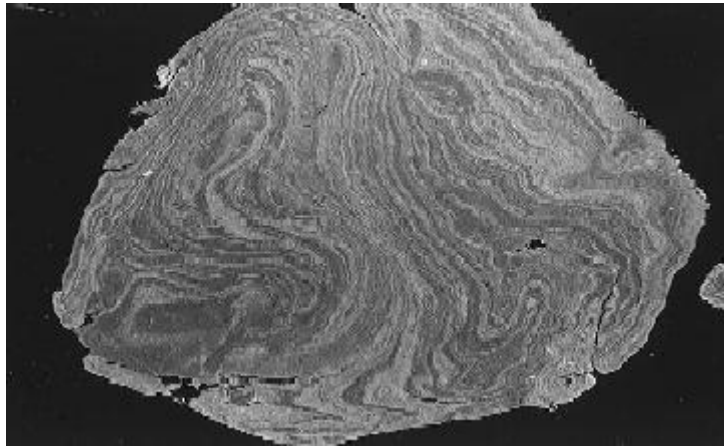
bizonyos határig csökken, és a rendszer akkor éri el a minimális szemcseméretet, amikor a tárolt energiája hirtelen meredeken lecsökken [11]. Bizonyos őrlési idő után a szemcse töredezése és összehegedése egyensúlyba kerül. Az őrlés során a rendszer felmelegszik, így intenzívebb diffúzió, vagy kémiai reakciók is végbemehetnek, ezért van szükség az egy órás őrlések közti két órás lehülési időre esetünkben.

A por előállítása során megkülönböztetünk a mechanikai őrlés mellett egy úgynevezett mechanikai ötvözt is. A mechanikai ötvözt során homogén anyagot állíthatunk elő különböző porokból. John Benjamin és kollégái a Paul D. Merica Research Laboratory of the International Nickel Company (INCO) kutatói fejlesztették ki az eljárást 1966-ban [12]. Ennek eredménye egy turbinákban használható szuperötvözt lett. További sikerein felbátorodva Benjamin úgy döntött, hogy a következő paraméterekkel fog porokat előállítani:

- nagy energiájú őrlés az őrlési idő csökkentésére
- mesterötvözetek és elemi anyagok használata a reakcióképesség csökkentésére
- nem használ felületaktív anyagokat, így elkerüli a szennyezést
- addig az átlagos szemcseméretig őrli, amíg az nem állandósul [12]

Őrlés során a bevitt mechanikai energiát az anyag eltárolja, így nő a szabadentalpiája. A kristályos anyagok őrlésével így előállíthatunk amorf/nano szerkezetű anyagokat is.

A mechanikai ötvözt során elemi porokból indulnak ki, és az őrlési energia hatására alakul ki az ötvözt. A mechanikai ötvöztéshez, tehát az őrlés minél hatékonyabbá tételéhez képlékeny anyagokat kell adnunk az őrölt porhoz. Ha a fém nem elég képlékeny, akkor nem tudnak hidegen összehegedni a szemcsék, és ezzel megakadályozzák az amorfizálást. Minél nagyobb a képlékeny anyag hányada, annál nagyobb a hatékonyság. A szemcsék folyamatos aprítódásával és összehegedésével először egy lemezes szerkezet jön létre [12].



6. ábra: Ag-Cu ötvözet lemezes szerkezetének elektronmikroszkópos felvétele [12]

Ezek után a szerkezet „lemezei” csavarodni kezdenek ahelyett, hogy kiegyenesednének, ahogyan ez az 6. ábrán is látható. Ebben a fázisban megkezdődik az ötvöződés, a szemcseméret és keménység ekkor hajlamos nőni. A továbbiakban az ötvöződés atomi szintig is eljut, és megfelelő paraméterekkel őrölve ez eredményezhet amorf szerkezetet is.

Mechanikai ötvözés során hosszú, akár száz órás őrlési idővel kell dolgozni. Mivel erre nem volt idő, a kísérletek során mechanikai őrlést választottam. Ívfényes olvasztással előállított kristályos ötvözetekkel dolgoztam, így az őrlés ideje jelentősen lecsökkenhető.

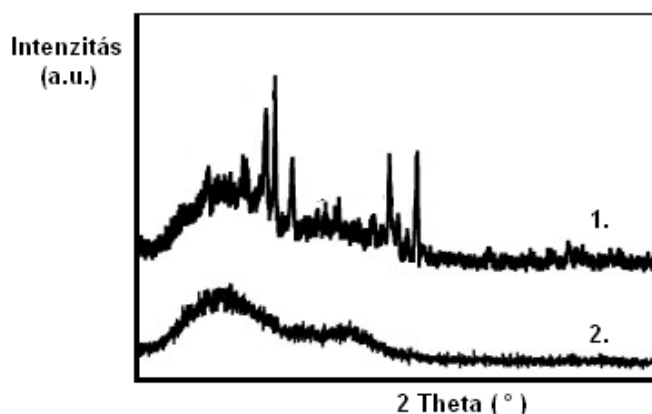
4. Vizsgálati berendezések, az őrlött por ötvözetcsaládjának bemutatása

4.1. Röntgendiffrakciós berendezés

A röntgendiffrakciós vizsgálat alapja a röntgensugarak és szilárd anyagok kölcsönhatása. A vizsgálati eredmények alapján meg tudjuk állapítani a minta alkotóit (fázisait), a kristályrács paramétereit, valamint a krisztallitok méretére és alakjára vonatkozó statisztikus adatokat. A röntgenfotonok az elektronokon szóródnak. Az elektronok periodikus ismétlődése miatt a röntgennyaláb elhajlik, interferálódik, ez a diffrakció kialakulásához vezet, így diffrakciós „kép” jön létre. A diffrakciós maximumok helyzete megadja a kristályrács geometriáját, az intenzitásuk pedig az atomkoordinátáikat és rendszámukat határozza meg. Az eredményeket adatbázisokból lekérhető referenciaértékekkel összevetve megbízhatóan azonosítható a vizsgált anyag. A laboratóriumi röntgendiffrakció során általában

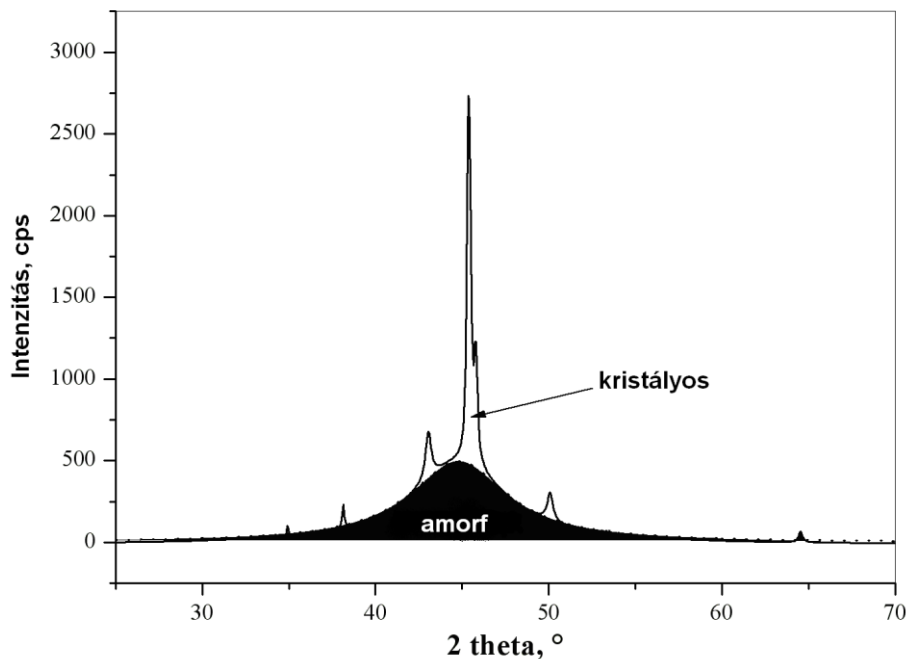
karakterisztikus röntgensugárzást alkalmaznak, leggyakrabban Cu, Co vagy Mo sugárforrás sugárzását [13].

A vizsgálat sugárforrásai a röntgensövek (katódsugárcsövek), melyekből gyorsított elektronok lépnek ki, és azok nagy tisztaságú fémlemezbe (anódba) csapódva röntgensugárzást keltenek. A detektáláshoz a röntgenfoton-anyag kölcsönhatás nyomait kell rögzítenünk [13].



**7. ábra: Kristályos és amorf anyag röntgendiffrakciós felvétele:
1) kristályos anyag, 2) amorf anyag**

A 7. ábra 1-es jelű felvételén jól megfigyelhetők a kristályok síkjairól visszaverődött röntgensugarak diffrakciós csúcsai. Az őrlés során ezek a csúcsok egyre kisebbek lesznek, majd optimális esetben el is tűnhetnek. A kristályos hányad méretét megkaphatjuk, ha az amorf dombra illeszthető, kristályos csúcsok nélküli görbe alatti területet kivonjuk a kristályos csúcsok alatti területből [14], amelyet a 8. ábra szemléltet.



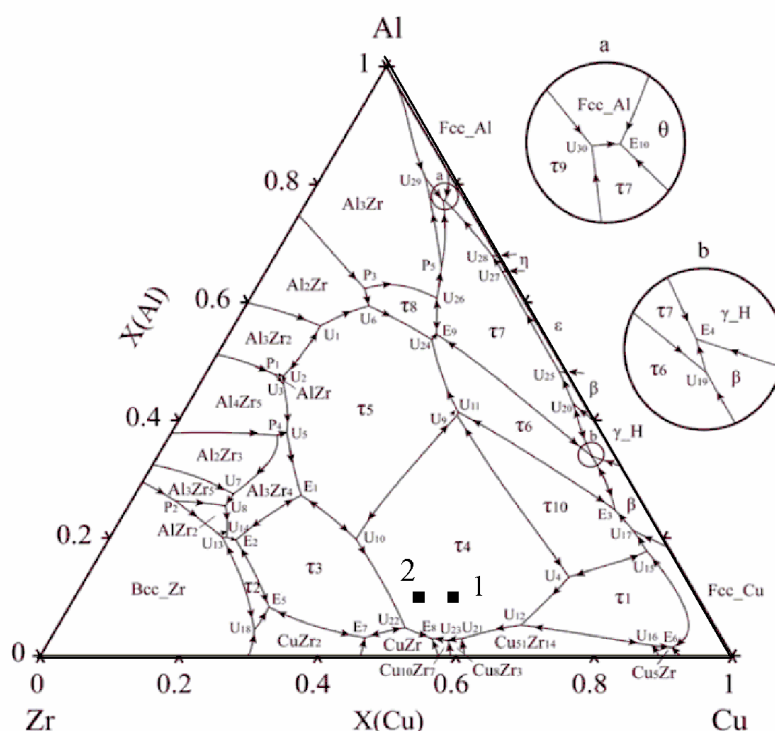
8. ábra: Kristályos és amorf anyag röntgendiffrakciós felvételének sematikus ábrája

4.2. Pásztázó elektronmikroszkóp (Scanning Electron Microscope-SEM)

A fénymikroszkópok néhány száz nanométernél jobb felbontásra nem képesek, azonban az elektronok rövid hullámhosszuk és jó fókuszálhatóságuk miatt alkalmasak akár az angströmös (10^{-10} m) felbontásra is. A sokféle technika közül az egyik leggyakrabban alkalmazott technikával, a pásztázó elektronmikroszkópiával végeztem vizsgálataimat. Az elektronmikroszkóp folyamatos elektronnyalábot állít elő, melynek felgyorsított elektronjai a vizsgált mintába csapódva visszaszóródnak, vagy másodlagos részecskéket váltanak ki. Ezeket detektálva lehet következtetni a mintában található elemekre, valamint morfológiai és szerkezeti sajátosságaira [13].

Az elektronágyúból kilépő elektronnyalábot egy elektronoptikai rendszer előre tervezett pályáján végigvezetve fókuszálják a minta egy pontjára. Ezen a ponton az elektronok vagy behatolnak valamilyen mértékben, vagy irányváltoztatással visszaszóródnak, tehát emissziót hoznak létre. Az így mért intenzitásmértékek sorba rendezve és ábrázolva egy képet alkotnak, melyek kontrasztban adják vissza a mérés információit. Ezeken a képeken minél nagyobb rendszámú egy elem, annál világosabb színnel jelenik meg [13].

4.3. Cu-Zr-Al amorf ötvözetek tulajdonságai



9. ábra: Al-Cu-Zr ternér diagram likvidusz felülete [15] a vizsgált két összetétellel:

1: $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ (at%); 2: $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ (at%)

A Cu-Zr binér rendszerhez adott alumínium jó hatással van annak mechanikai tulajdonságára, valamint termikus stabilitására. Az irodalomban talált adatok alapján a termikus stabilitás 8 at% alumínium hozzáadásával éri el maximumát, a túlhűtött folyadék tartomány ekkor 73 K [15]. 10 at% alumínium hozzáadásával érhetők el a legjobb mechanikai tulajdonságok, így az ötvözet Vickers keménysége 541 HV, melyből következtetni lehet a kúszására is [17].

Tapasztalatok szerint nagyobb GFA-t lehet elérni eutektikus összetételek közelében. A Cu-Zr-Al ternér rendszerben előzetes kutatások szerint több eutektikus összetétel van: $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7$, $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{49}\text{Al}_6$ és $\text{Zr}_{54}\text{Cu}_{38}\text{Al}_8$. Ezekről már az egy százalékkal való eltérés is nagy változást eredményezhet, de érdemes az eutektikus összetétel közelében maradni. A legjobb amorfképző régiókat itt mindig amorf és kristályos összetételű kompozit vette körül, amely azt bizonyítja, hogy sok potenciális felfedésre váró nagy GFA-val rendelkező ötvözet van még a már vizsgált rendszerekben is [17].

5. Saját kísérletek

5.1. CuZrAl por őrlése

Kísérleteimben őrléssel előállított amorf ötvözeteket vizsgálok, melyekben réz, cirkónium és alumínium található, az eutektikus ponthoz közeli összetételben, mivel így könnyebben hoznak létre amorf szerkezetet. Az összetételek atomszázalékban adottak, mert a külföldi szakirodalomban csak atomszázalékot használnak az amorf ötvözeteknél. Az őrlés elvégzése Pulverisette 5 típusú berendezésben történik, a következő paraméterekkel:

1. 1:20 golyóarány
2. Golyóméret: 6, 8, 10 mm
3. 200 rpm sebesség
4. 1h-2h őrlés-hűlés idő
5. 0h-30h őrlési idő
6. 5 óránként mintavétel.

Kísérleteimet megelőzte több az MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoportban elvégzett előkísérlet. Ezeknek eredményei tették indokoltá a saját kísérleteimhez használt, fenti paramétereket, mivel így sikerült a leghatékonyabban amorf fémötvözeteket létrehozni.

Az indukciós olvasztással készült mesterötvözetet először aprítottam, 320 μm -nél kisebb szemcseméretre frakcionáltam szitával. Az így kapott kiinduló port saválló acélból készült őrlőtégelybe tettem az ugyancsak saválló golyókkal és argonnal feltöltöttem.

Az így előállított fémporokat rendszerezni kell, ezért összetétel és őrlési idő szerint csoportosítva lettek. A 2. táblázat tartalmazza az elnevezéseket.

2. táblázat: A porminták elnevezései

Őrlési idő (óra)	Összetétel	
	$\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ (at%)	$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ (at%)
0	P1201	P1202
5	P1215	P1221
10	P1216	P1222
15	P1217	P1223
20	P1218	P1224
25	P1219	P1225
30	P1220	P1226

A fémporok vizsgálata az alábbi módszerekkel történt:

1. Pásztázó elektronmikroszkóp
2. Röntgendiffrakció

A porok szerkezetének és méretének változását az őrlési idő függvényében pásztázó elektronmikroszkóppal követtem nyomon. A minták röntgendiffrakciós vizsgálatát elvégeztem. Az elkészült eredményeket diagramokban és képekben összegeztem, majd megállapításokat tettem a vizsgált fémötvözetek amorfizálhatóságáról.

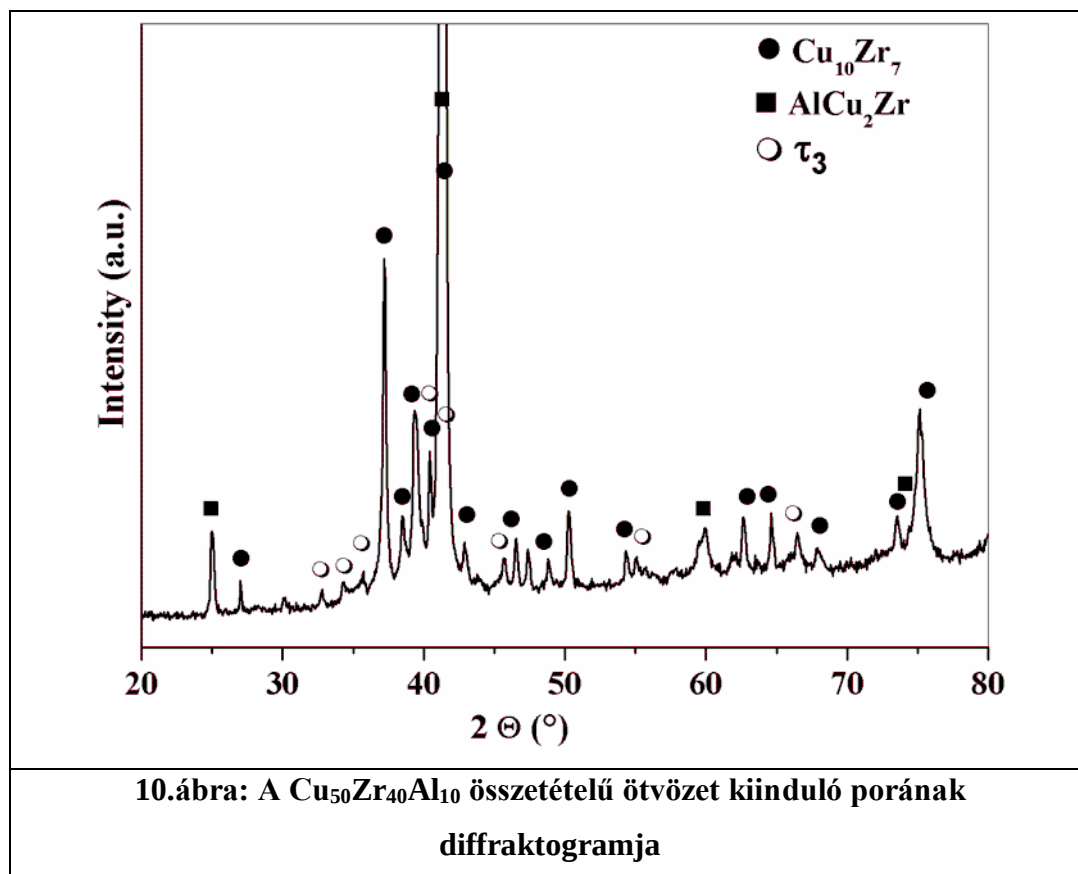
5.2. Őrölt porok röntgendiffrakciós mérése

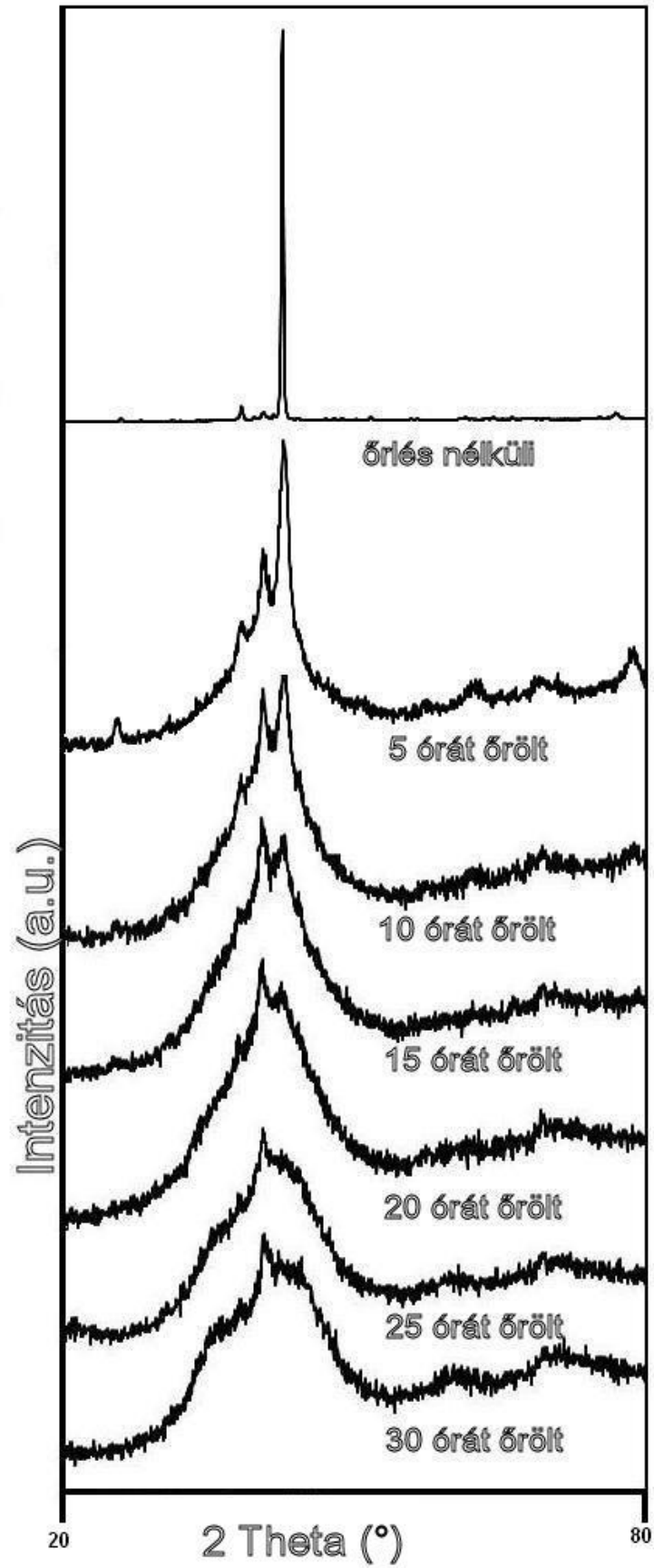
A röntgenes mérések Philips PW1830 röntgendiffrakciós műszerrel történtek a következő paraméterekkel:

- Katódcső: Cu
- Mérési tartomány: 20-80°
- Lépésköz (2Theta): 0,05°
- Gyűjtési idő: 12,5 s
- Gyorsító feszültség: 40 kV
- Fűtőáram: 30 mA

A röntgendiffrakciós mérés során a röntgendiffraktogramokat hasonlítottam össze. Összetétel szerint csoportosítottam őket, majd az őrlési idő függvényében egy diagramon ábrázoltam őket. Az őrlés előtti diffraktogramokon a kitüntetett kristállysíkok által visszaszórt kristályos csúcsokat kerestem, az őrlés közben vett mintákon pedig az amorf domb megjelenését, és a kristályos csúcsok visszaszorulásának mértékét vizsgáltam.

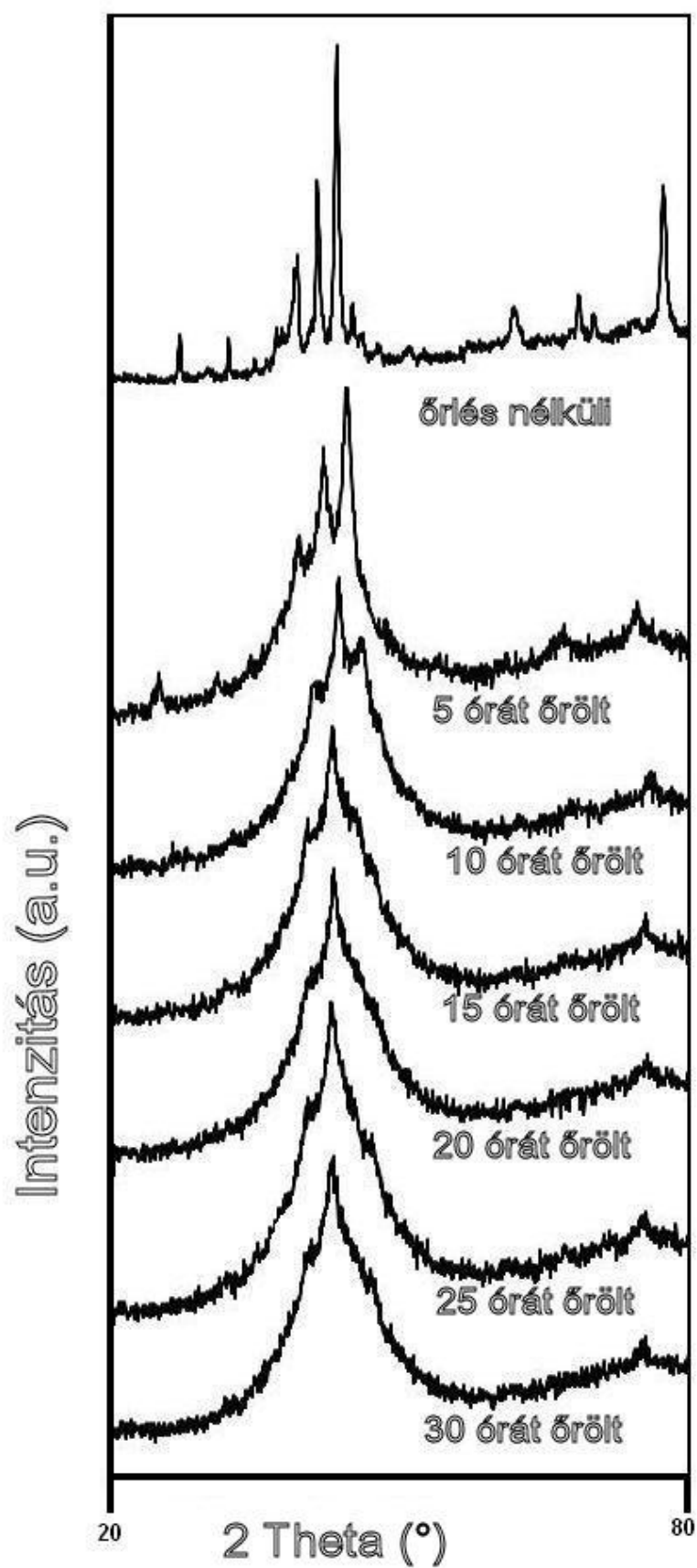
A kiinduló por röntgendiffraktogramján előzetes kísérletekben az Anyagtudományi Kutatócsoportban azonosították a kiinduló fázisokat (10. ábra). Az ötvözet három fázist tartalmaz összhangban az egyensúlyi fázisdiagrammal: az AlCu_2Zr (τ_4), a $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, és a τ_3 . A másik összetétel ugyan ezeket a fázisokat tartalmazza, de más mennyiségben.





11. ábra: $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet röntgendiffraktogramjai

A 11. ábrán $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ (at%) összetételű fémötvözet röntgendiffraktogramjai láthatók. A diffraktogramok közt fentről lefelé haladva nő a porok őrlési ideje. A kiinduló anyag felvételén egyértelműen kristályok síkjairól visszaverődő intenzitás reflexiók láthatók, amorf domb nem fedezhető fel, tehát kristályos a még nem őrlött fémötvözet. Tíz órás őrlés hatására a létrejövő amorf domb tetején két nagyobb reflexió látható, az oldalán egy kisebb. Ebből arra lehet következtetni, hogy a fémötvözetnek még mindig vannak kristályos részei, mivel a kitüntetett kristállysíkok még adnak intenzitás reflexiókat. A huszonöt órát őrlött por felvételén már csak egy kisebb csúcs látható az amorf domb tetején, mely arra enged következtetni, hogy a szerkezet nagy része röntgenamorffá vált. Harminc órás őrlés hatására az amorf térfogathányad már nem változik jelentősen, de a kristályra utaló csúcsok nem tűnnek el, ami csekély mennyiségű apró kristályok jelenlétére utal. A fázis azonosítása nem volt lehetséges. Elképzelhető, hogy az amorf domb tetején lévő csúcs valamilyen szennyezőtől származik, mely az őrlési eljárás során került bele, ezért nem tűnik el.



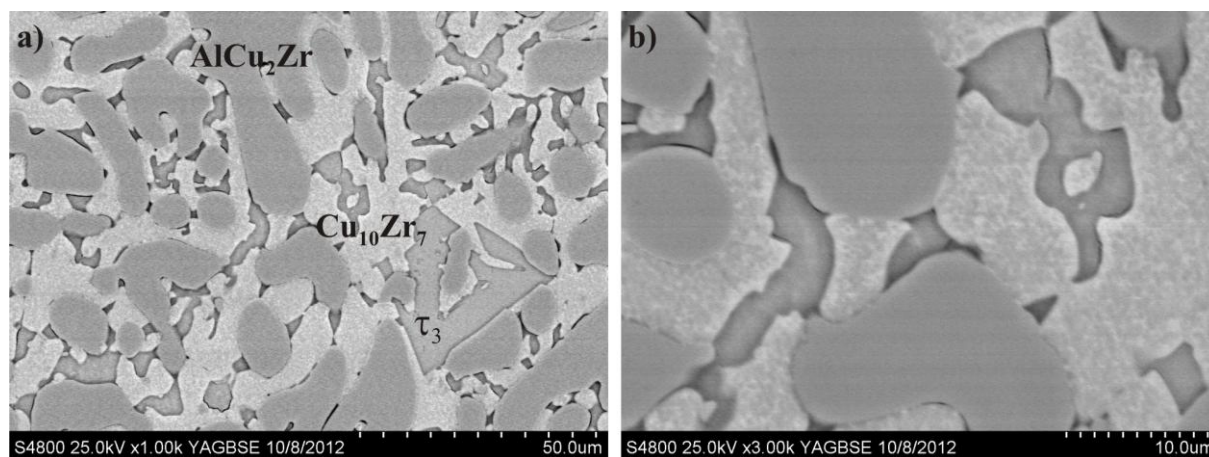
12. ábra: $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet diffraktogramjai az őrlési idő függvényében

A 12. ábrán $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet röntgendiffraktogramjai láthatók. A diffraktogramok közt fentről lefelé haladva nő a porok őrlési ideje. Az első diffraktogramon a kristályok jelenlétét bizonyítják a reflexiók. Amorf domb nem látszik, tehát egyértelműen kristályos szerkezetű az őrlés nélkül vizsgált por. Öt órás őrlés hatására a létrejövő amorf domb tetején három intenzitás csúcs látható, melyek jelentősen kiemelkednek, tehát a fémötvözet még semmiképp sem teljesen amorf. A húsz órát őrlött fémpor diffraktogramján már csak egy csúcs fedezhető fel az amorf domb közepén, utána az őrlési idő előrehaladtával ez a csúcs megmarad, csak az alatta lévő amorf domb vékonyodik. A fázis azonosítása itt sem volt lehetséges a röntgen adatbázisból. A megmaradó kristályra utaló csúcs szennyezőtől is származhat, mivel jelentős őrlési idő alatt sem csökken a mérete.

5.3. Őrlött porok vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal

Az elektronmikroszkóppal történő vizsgálathoz a fémporokat műgyantába kell ágyazni, majd annak érdekében, hogy felületük vezetővé váljon, vékony aranyréteget kell rájuk felvinni. Hitachi S-4800 pásztázó elektronmikroszkóppal és a hozzá csatlakoztatott Quantax rendszerű Bruker AXS energiadiszperzív spektrométerrel (EDS) történtek a vizsgálatok. A felvételek hátraszórt elektronokkal készült felvételek (backscattered image), azaz rendszám érzékenyek. A különböző összetételű fázisok így jobban elkülönülnek.

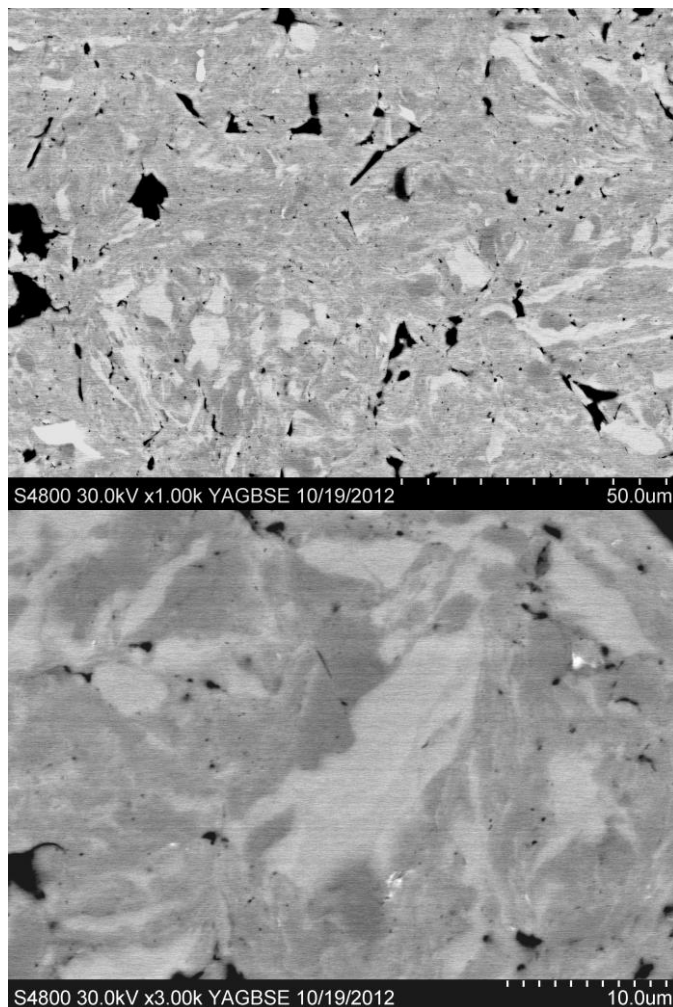
A dolgozatban a láthatóakon kívül több kép is készült, így itt mintánként azonos nagyítású, és az adott mintacsoportra nézve leginkább reprezentatív képek kerültek elemzésre.



13. ábra: $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet őrlés előtti SEM képe (P1201)

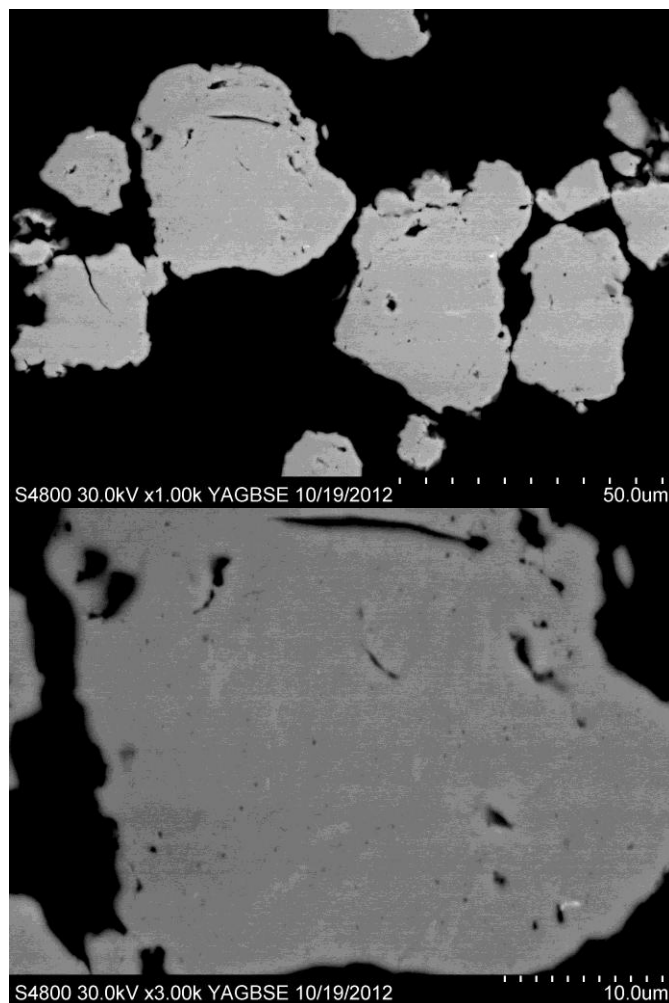
A 13. ábrán a $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet őrlés előtti SEM képe látható ezerszeres és háromezerszeres nagyításban. A képen három jól elkülöníthető a röntgendiffrakcióval azonosított három fázis: az AlCu_2Zr (τ_4), a $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, és a τ_3 [15]. A

fémötvözet szerkezetéről tehát egyértelműen megállapítható, hogy kristályos. A vizsgálattal ellenőrizhető, hogy milyen anyagok találhatók a porban, valamint meghatározható az atomszázalékos összetétel, fázisonként külön is. A mért átlagos összetétel Cu: 54 at%, Zr: 36 at%, Al: 10 at%, mely hibahatáron belül van.



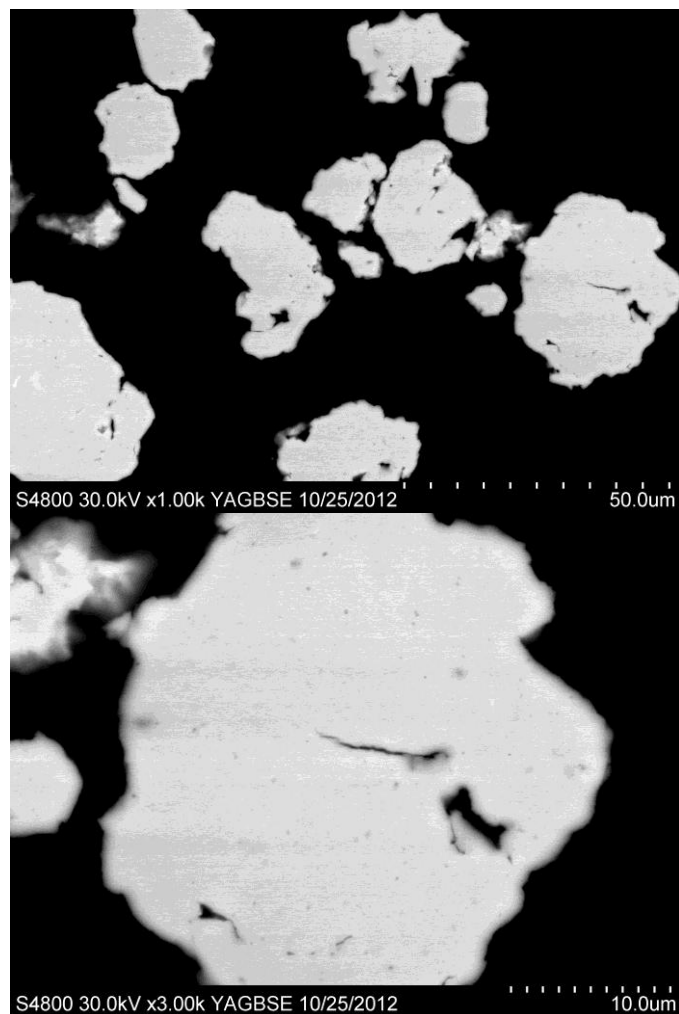
14. ábra: $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet 5 órát őrölt SEM képe (P1215)

A 14. ábrán az öt órát őrölt $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet látható. Ezeken a képeken a fázisok már nem különülnek el annyira egymástól, láthatóan elkezdtek átalakulni, a mechanikai ötvözésnél látott jelenséghez hasonlóan. Mindezek ellenére az ötvözetben még elkülöníthetőek a kristályos fázisok. A világosabb színű fázis a $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ a 14. ábrán.



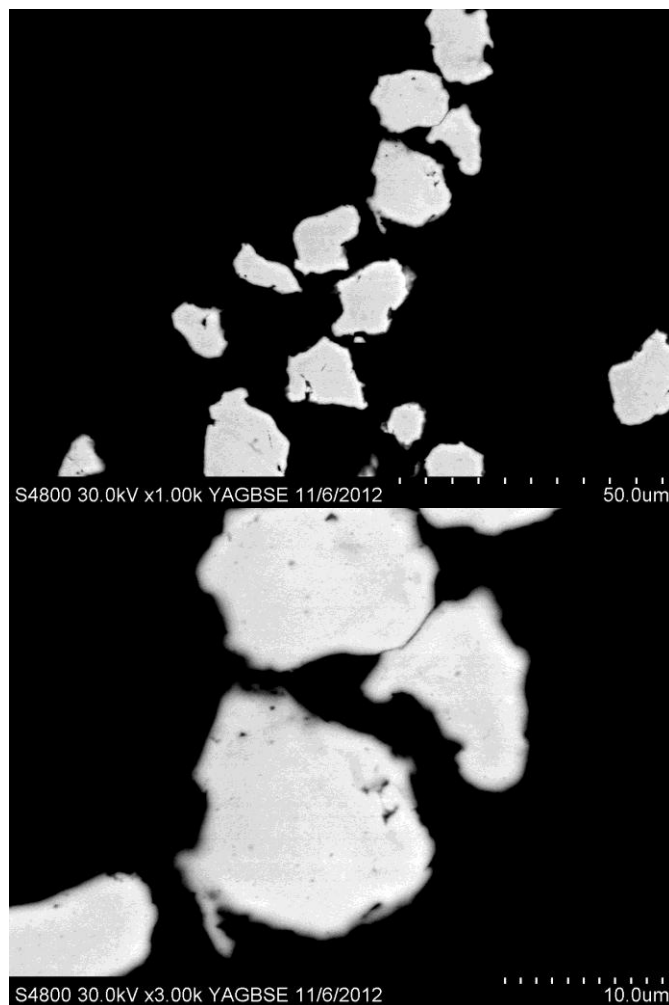
15. ábra: $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet 15 órás őrlés utáni SEM képe (P1217)

A 15. ábrán a 15 órát őrlött $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű minta látható. A vizsgált nagyítási tartományokban kristályos periodicitás nem fedezhető fel. Egyértelműen megállapítható a szerkezet változása, a kezdeti fázisok már nem láthatóak. Megfigyelhető továbbá a szemcsék aprózódása.



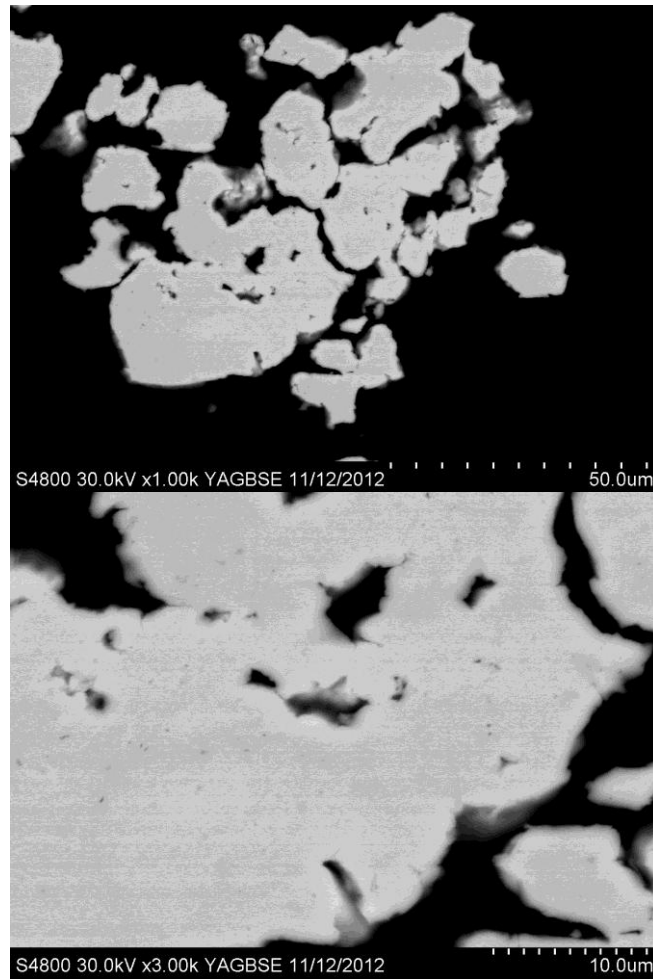
16. ábra: $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet 20 órás őrlés utáni SEM képe (P1218)

A 16. ábrán $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet 20 órás őrlés utáni SEM képe látható. A szerkezetben számottevő változás nem látható. Megfigyelhető a szemcsék továbbaprózódása.



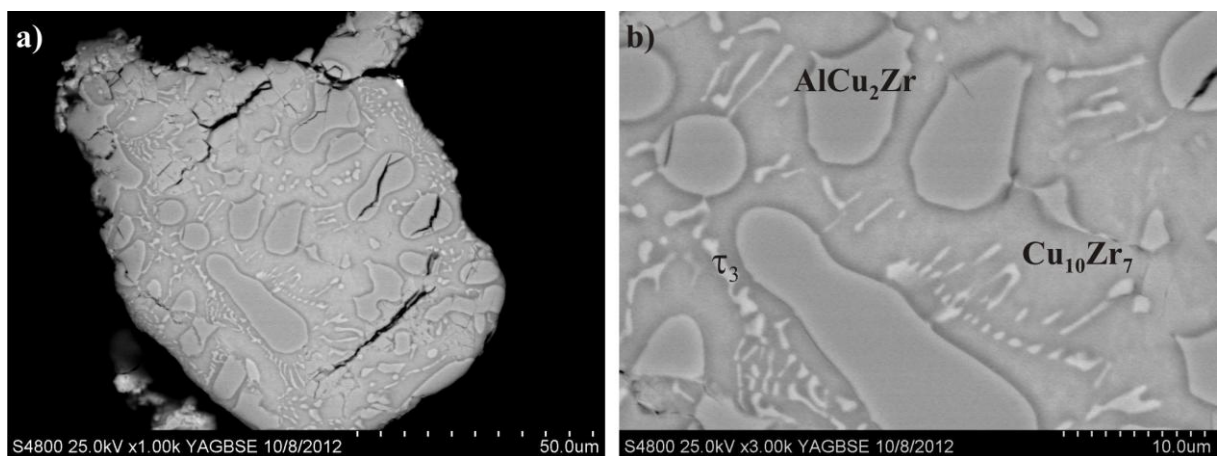
17. ábra: $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet 25 órás őrlés utáni SEM képe (P1219)

A 17. ábrán $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet 25 órás őrlés utáni képe látható. A vizsgált nagyítási tartományokban fázisok továbbra sem láthatók, a szerkezet periodicitást nem mutat. Megfigyelhető a szemcsék továbbaprózódása, valamint összehegedése is, ez arra enged következtetni, hogy a szemcsék lassan eléri az adott őrlési paraméterek melletti legkisebb elérhető átlagos szemcseméretet. Kristályos reflexiót az őrlési technológia miatt a porba került szennyezők is adhatnak.



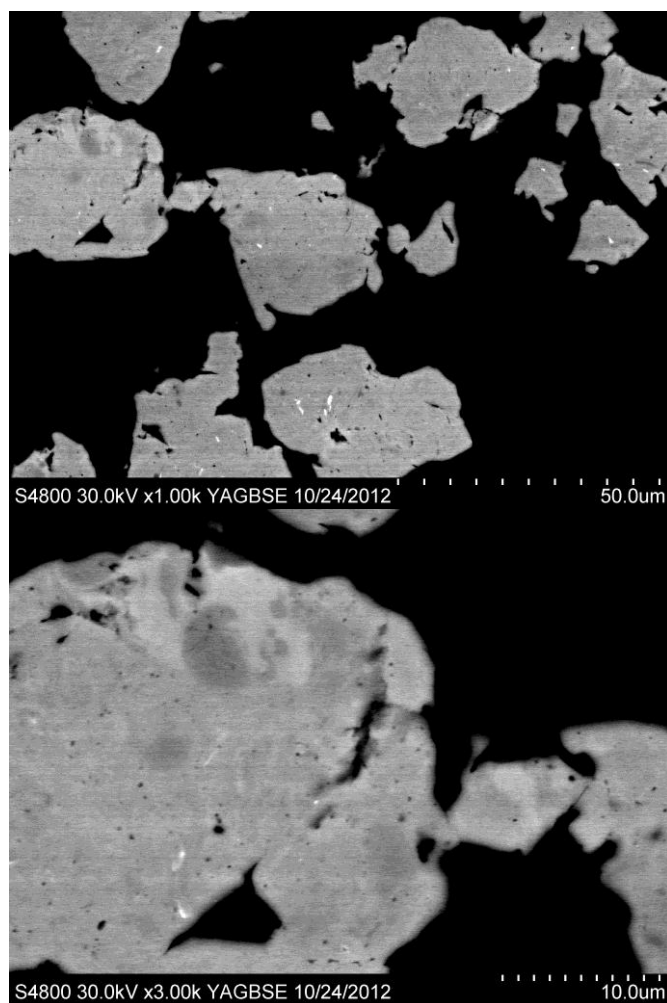
18. ábra: $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű por 30 órás őrlés utáni képe (P1220)

A 18. ábrán $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet 30 órás őrlés utáni képe látható. A huszonöt órás őrléshez képest nem fedezhető fel szemmel látható változás.



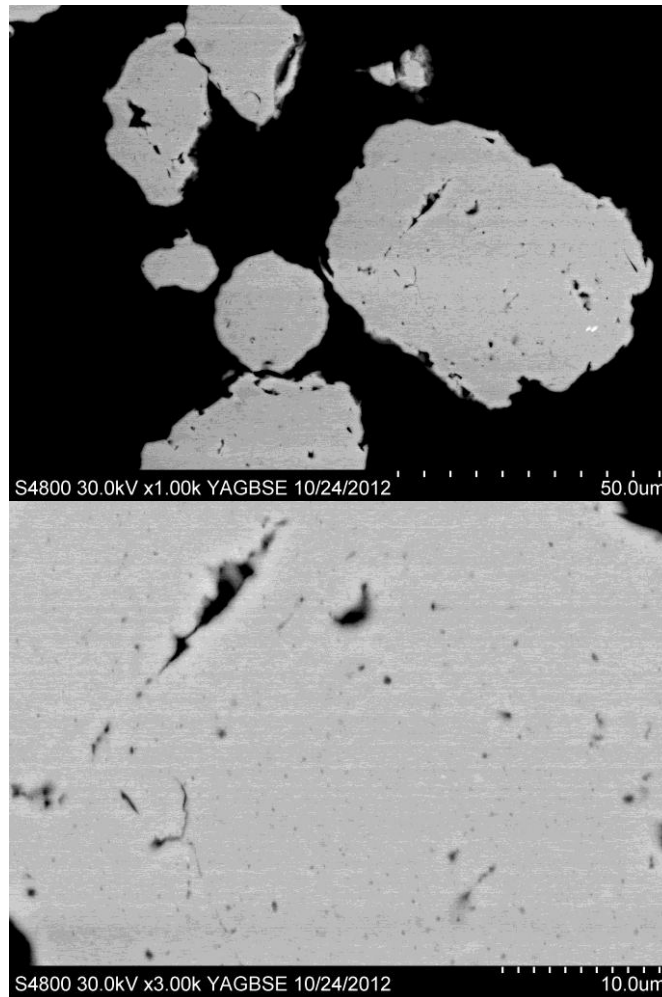
19. ábra: $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű fémpor őrlés előtti SEM képe (P1202)

A 19. ábrán a $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű fémpor őrlés előtti SEM képe látható. A fázisok megegyeznek a $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű mintán látott fázisokkal, tehát megtalálható az AlCu_2Zr , a $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ és a τ_3 , mennyiségük aránya eltér az előző ötvözetétől. A fázisok színe eltér a $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű pornál látottaktól, ennek oka az lehet, hogy a minták másképpen maródtak. Mivel kristályos fázisok vannak a mintában, ezért kijelenthetjük, hogy ez a fémötvözet kristályos. Ebben az esetben is megállapítható, hogy milyen anyagok találhatók a porban, valamint meghatározható az atomszázalékos összetétel, fázisonként külön is. A mért összetétel Cu: 52 at%, Zr: 39 at%, Al: 9 at%, mely a mérési hibahatáron belül van.



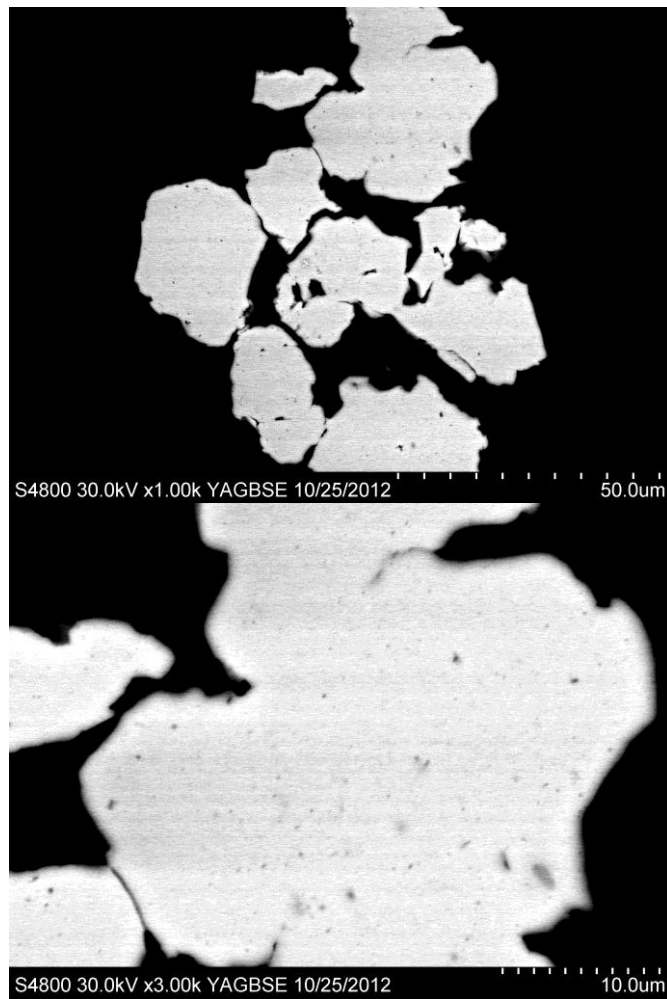
20. ábra: $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet por öt órás őrlés utáni SEM képe (P1221)

A 20. ábrán $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet por 5 órás őrlés utáni SEM képe látható. A fázisok nem ismerhetők fel mindenhol. A fázishatárok összemosódtak, a fázisok elkezdtek elkeveredni egymással. Szemcseaprózódás egyértelműen megfigyelhető.



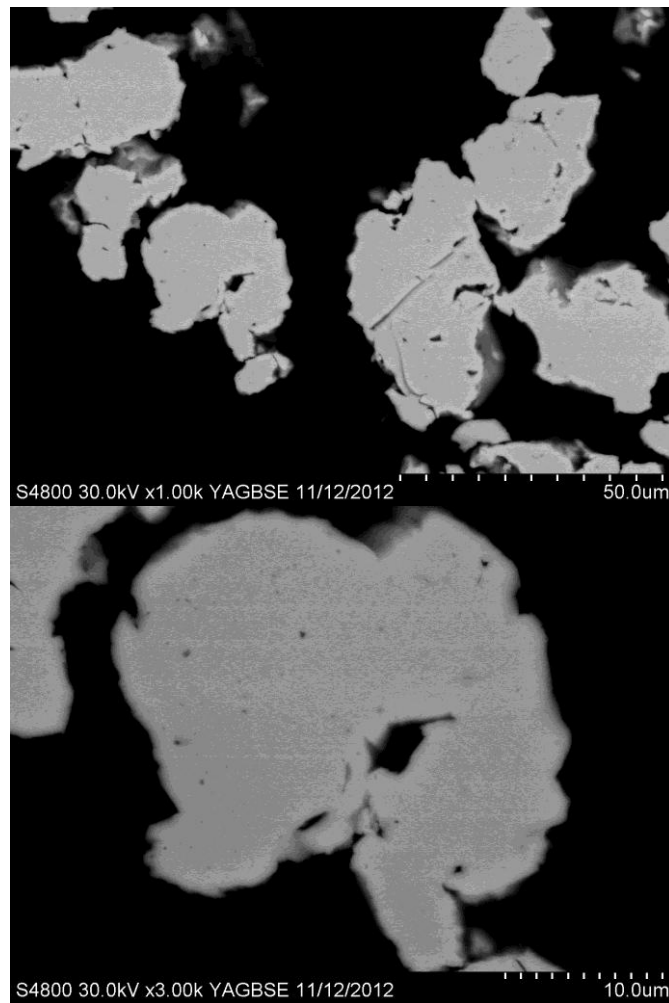
21. ábra: $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű tizenöt órát őrölt fémötvözet SEM képe (P1223)

A 21. ábrán $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű, 15 órát őrölt fémötvözet SEM képe látható. Az adott nagyítási intervallumban fázisok nem fedezhetőek fel, a kezdeti fázisok eltűntek. A képeken kristályos rend nem látható. Az előző képekhez képest nem figyelhető meg szemcseaprózódás.



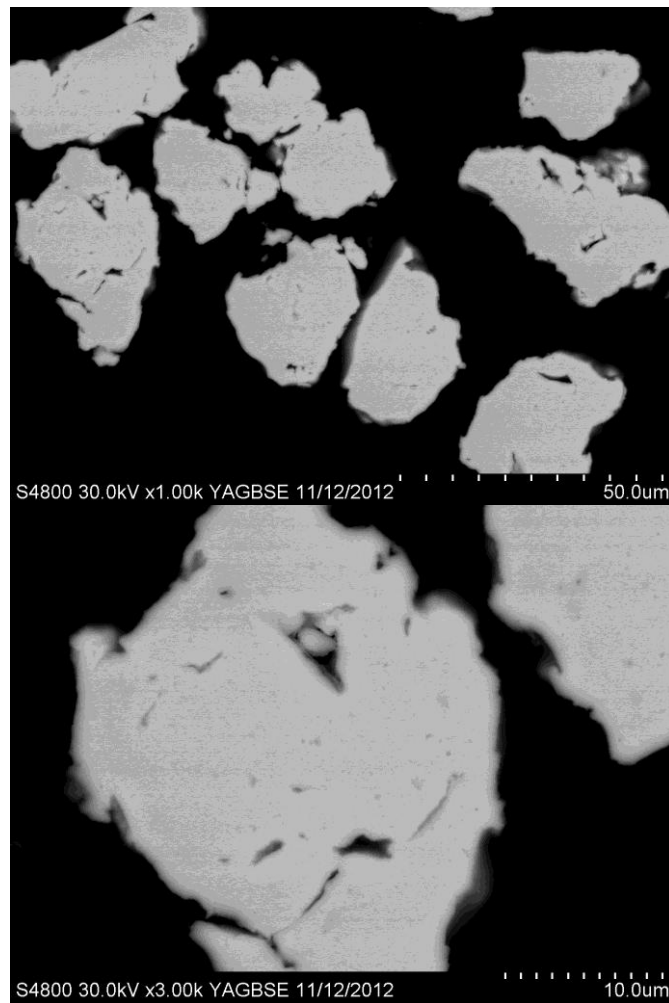
22. ábra: $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet 20 órás őrlés utáni SEM képe (P1224)

A 22. ábrán $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű, 20 órát őrlt fémötvözet látható. Fázisok és szerkezet tekintetében adott nagyítási tartományban vizsgálva az előző mintához képest különbséget nem mutat. Szemcseaprózódás és összehegedés megfigyelhető.



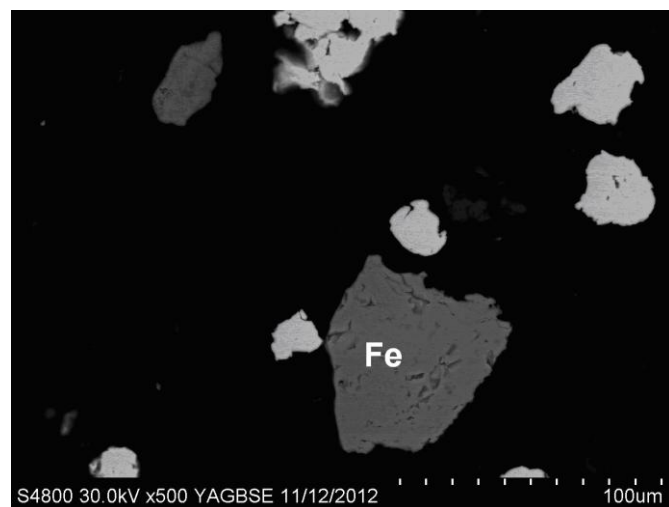
23. ábra: $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű por 25 órás őrlés utáni SEM képe (P1225)

A 23. ábrán $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet 25 órás őrlés utáni SEM képe látható. Szerkezeti különbség nem látható a húsz órás őrléshez képest. Szemcseméretben sem figyelhető meg egyértelmű változás.



24. ábra: $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű por 30 órás őrlés utáni képe (P1226)

A 24. ábrán $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet 30 órás őrlés utáni SEM képe látható. A korábbi felvételekhez képest szerkezeti és szemcseméretbeli eltérés nem tapasztalható a vizsgált tartományban.



25. ábra: Fe szennyező a 30 órát őrlött $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ összetételű porban

A 25. ábrán több, az eredeti ötvözetből eltérő színű szennyező látható. Ezek 30 órás őrlés után jelennek meg, főleg Fe és Cr. Ekkor a vizsgált helyeken a vas már 1-3%-ban kimutatható a porban, így érdemes kisebb őrlési idővel dolgozni.

A két különböző összetételű ötvözet SEM képei alapján megállapítható, hogy a $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$ és a $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{10}$ összetételű fémötvözet már öt órás őrlés hatására ~ 60% térfogathányadban röntgenamorf por. A két fémötvözet csak a fázisok mennyiségében tér el egymástól, a fázisok milyenségében nem. Az elkészült SEM képek alapján ahhoz, hogy az ötvözetek szerkezetének döntő része amorffá váljon már 15 órás őrlés is elegendő. Ezek a megfigyelések összhangban vannak a röntgendiffrakciós eredményekkel.

6. Összefoglalás

A dolgozatban szereplő megfigyelések kizárólag a vizsgált fémötvözetek amorfizálhatóságával foglalkoznak.

A vizsgálataim alapján megállapítottam a következőket:

1. A két ötvözet az őrlés során hasonló amorfizációs tulajdonságokat mutatott.
2. Nagy energiájú őrléssel mindkét vizsgált ötvözet amorf/kristályos kompozittá alakítható már 5 órai őrlést követve, melynek amorf hányada ~ 60%.
3. 100%-ban amorf por egyik ötvözet esetén sem jött létre 30 órás őrlést követően sem. Az elért amorf hányad ~ 90 %. A kristályos fázist nem sikerült azonosítani a röntgenfelvétel elemzésével, mert ugyanaz a csúcs több fázishoz is tartozik, valamint a SEM felvételeken egyértelmű fázisokat nem láttunk.
4. A 30 órás őrlött porban csak Fe és Cr szennyeződések sikerült kimutatni EDS analízissel. A pontos vizsgálathoz transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek szükségesek.

Ez a kísérlet sorozat csak az első lépés a tömbi amorf fémek gyártásában. További kutatás szükséges ahhoz, hogy hogyan állítható elő az amorf / kristályos porból tömbi darab. Szükséges meghatározni termikus stabilitásukat, az üvegesedési hőmérsékletet és a kristályosodás kezdőhőmérsékletét, melyek alapján megtudhatjuk, milyen hőmérsékleti tartományban végezhető el a szinterelés.

7. Köszönetnyilvánítás

Végezetül szeretném köszönetemet kifejezni

Dr. Czél Gyögné-nek

Dr. Mizser-Tomolya Kinga-nak

Dr. Sycheva Anna-nak

Kissné Dr. Svéda Mária-nak és

Dr. Benke Márton-nak, hogy munkám során segítségemre voltak.

Köszönetemet fejezem ki továbbá a ***TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0008 "A Miskolci Egyetemen működő tudományos képzési műhelyek összehangolt minőségi fejlesztése"*** programnak.

8. Irodalomjegyzék

- [1] Peter James Squire, Development of multi-component iron-based amorphous alloy, Department of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, April 2009
- [2] Tihanyi Tamás BSc Diplomaterv 2011
- [3] P. Duwez :Trans. Am. Soc. Metals, 60, (1967), p.607
- [4] A.Inoue: Acta Materiala, 48 (2000), p.279
- [5] G. Kumar et al. / Acta Materialia 51 (2003) 229–238
- [6] Donghua Xu, Gang Duan, and William L. Johnson, Physical Review Letters, Volume 92, Number 24
- [7] Akihisa Inoue, Stabilization of supercooled liquid and bulk amorphous alloys, Acta mater. 48 (2000) 279±306
- [8] www.liquidmetal.com
- [9] <http://thesis.library.caltech.edu/834/2/02thesis.pdf>
- [10] Z.P.Lu, C.T.Liu, Acta Mater.50(2002) 3501-3512
- [11] Csanády Andrásné, Kálmán Erika, Konczos Géza, Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, Eötvös kiadó, 2009.104-112
- [12] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401-1887, USA
- [13] Dr. Hegman Norbert, Pekker Péter, Kristály Ferenc, Dr. Váczi Tamás, Nanometrológia, Miskolc 2011
- [14] G. Kőrösy, K. Tomolya, D. Janovszky, J. Sólyom, Evaluation of XRD analysis of amorphous alloys, Materials Sciences Forum, Vol.729 419-424
- [15] H. Bo, J. Wang, S. Jin, H.Y. Qi, X.L. Yuan, L.B. Liu, Z.P. Jin, Thermodynamic analysis of the AlCuZr bulk metallic glass system, Intermetallics 18 (12) 2322-2327

[16] T. L. Cheung, C. H. Shek, Thermal and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glasses, Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Kowloon Tong, Hong Kong, China, Available online 13 October 2006

[17] D. Wang, H. Tan, Y. Li, Multiple maxima of GFA in three adjacent eutectics in Zr-Cu-Al alloy system – A metallographic way to pinpoint the best glass forming alloys, Department of Materials Science, Faculty of Science, National University of Singapore, Singapore 119260, Available online 22 April 2005