



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Járműmérnöki Kar

Járműgyártás és –javítás Tanszék

**Fázisviszonyok és feszültség állapot vizsgálata FeB alapú
kristályos és amorf ötvözetekben termofeszültség
(méréssel) és keménységméréssel**

TDK dolgozat

Készítette: Varga Krisztián, Járműmérnöki szak, (BSc)
Ipach Robin, Járműmérnöki szak, (BSc)

Konzulens: Szabó Attila, tanársegéd

2013

Tartalom

Bevezetés.....	2
Irodalmi összefoglaló.....	4-20
1. Termoelektromos jelenségek.....	4
1.1 Seebeck hatás	4-6
1.1.1 A termofeszültséget befolyásoló hatások	6
1.2 Peltier hatás	8-9
1.3 Thomson hatás	9-10
1.4 Amorf anyagok	11
1.4.1 Az üvegtképződés és az üvegtképző hajlam (GFA)	11-12
1.4.2 Magas GFA magyarázata termodinamikai szempontból	12-13
1.4.3 Metastabil fémes fázisok előállítása olvadékok gyorshtésével ...	13-15
2. Keménységtérés	16
2.1 Makrokeménységtérés: a Vickers-eljárás.....	16-18
2.2 Mikro-Vickers keménységtérés	18-20
Alkalmazott eszközök	21-25
1. Hőkezelés	21
2. Termofeszültség mérés	22
3. A keménységtérés menete	23-25
Kísérleti eredmények	26-37
1. Az ötvözőhatás vizsgálata amorf állapotban.....	27
1.1 Metalloidtartalom változásának hatása a termofeszültségre	27-30
1.2 Az alapfém átmenetifémmel történő cseréjének hatása a termofeszültségre.....	31-32
1.3 A termofeszültség görbék meredekségének koncentrációfüggése FeNi alapú ötvözetekben	32-33
2. Termikus előélet, keménység és termofeszültség kapcsolata FeB amorf ötvözetekben.....	34-37
Összefoglalás	38
Irodalomjegyzék	39

Bevezetés

Jelen dolgozat a termofeszültségmérés, mint roncsolásmentes anyagvizsgálati módszer továbbfejlesztésével, ezen belül is a módszer anyagtudományi hátterének részletesebb megismerésével foglalkozik.

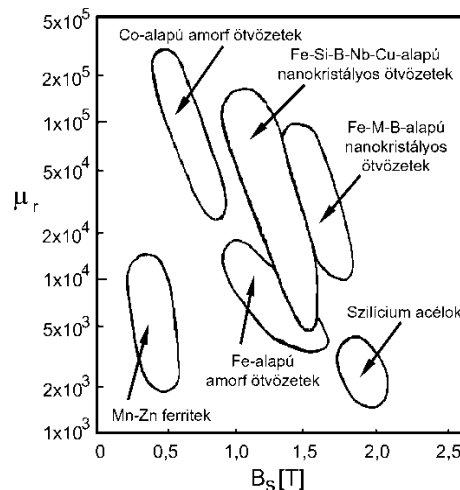
Ismert, hogy a roncsolásmentes anyagvizsgálatokkal komolyabb előkészület nélkül szerezhethetünk információkat a szerkezeti anyagok tulajdonságairól reálszerkezetéről; tájékozódhatunk például a hőkezelttség állapotáról (feszültségállapot), de indirekt információkat szolgáltat e mérés az összetételi viszonyokról is.

A nevezett mérési módszer egyszerűsége miatt tehát vonzó lehetőségként kínálkozik, szélesebb elterjedése azonban ennek ellenére korlátozott. Ennek legfőbb oka, hogy indirekt módon hordozza a szerkezeti információkat, előzetes kalibrálás nélkül tehát nem ad értékelhető eredményeket.

A kalibrálásra többféle lehetőség kínálkozik: vagy direkt szerkezetvizsgálatokhoz (jól bevált) igazolt roncsolásos vizsgálatokhoz (például röntgen szerkezetvizsgálat) rendeljük hozzá a mért termofeszültség értékeket, vagy már előzetesen kalibrált egyéb fizikai változókhoz rendeljük hozzá azokat.

A módszer alkalmazásának kiszélesítéséhez - ennek megfelelően - nélkülözhetetlenek az egyszerű modell-ötvözetek, amelyekben a termofeszültség az összetételtől és a fázisviszonyoktól ismert módon függ, így könnyen következtethetünk a feszültségállapot (hibaszerkezet) megváltozására.

Vizsgálatainkhoz olyan modellötvözeteket választottunk, amelyek önmagukban is kiemelkedőek a gyakorlati felhasználás szempontjából: a lágymágneses ötvözeteknek egy viszonylag új családját, a fémüvegeket, illetve a belőlük kristályos átalakulással keletkező nanokristályos ötvözeteket választottuk modellanyagul. Ezeknek fejlődését foglalja össze az 1. ábra.



1. ábra: A telítési indukció és a relatív permeabilitás kapcsolata különböző lágymágneses anyagokban ($F = 1 \text{ kHz}$) [1]

A metastabil lágymágneses ötvözetcsaládok látványos fejlődését látjuk itt, a két legalapvetőbb lágymágneses jellemző, a telítési indukció és a relatív permeabilitás függvényében. Az 1. ábra origo pontjából induló átlója jellemzi a fejlődés irányát.

Az ötvözetek egyre inkább egyesítik magukban a lágymágneses anyagok iránt támasztott kettős követelményt, azaz a nagy permeabilitás lehetőleg minél nagyobb telítési indukcióval járjon.

Látható az is, hogy a legkiemelkedőbb lágymágneses (főként amorf és nanokristályos) ötvözetek alapösszetétele a Fe-B biner ötvözetcsalád, valamint a már hagyományosnak tekinthető Fe-Ni ötvözetek. Elsősorban ez a gyakorlati szempont motiválta a vizsgálati anyagok kiválasztását. Itt jegyezzük meg, hogy ez a szisztematikus összetétel változtatásra lehetőséget nyújtó Fe-B amorf ötvözetcsoporthoz, lehetőséget nyújtott a fázisviszonyok szerepének vizsgálatára is, lehetőséget nyitva ezzel a kérdés megfogalmazására: hogy a fázisviszonyok megváltozása, változatlan kémiai összetétel mellett (pl.: amorf-kristályos átalakulás) miként nyilvánul meg a termofeszültség alakulásában.

A másik vizsgálati módszerünk a mikro-keménység mérés volt. Ez utóbbi közismerten érzékeny a Fe-alapú ötvözetek feszültségállapotának nyomon-követésére. A keménységmérés ugyanakkor jól kidolgozott anyagvizsgálati módszer, ezért **referenciaként** jó párosításnak tűnt a termofeszültség anyagtudományi háttérének feltérképezésében.

A dolgozat irodalmi összefoglalójában ismertetjük az alkalmazott mérési módszerek elvét és azoknak fizikai háttérét is. Ezután felsoroljuk a vizsgált ötvözeteket, röviden áttekintve az amorf állapottal járó különleges tulajdonságokat.

A kísérleti munkák eredményeinek felsorolása után kitérünk az eredmények értelmezésére is, főként az alapvető metallurgiai jellemzőkkel való kapcsolatot elemezzük és a konklúziót levonjuk a kapott mérési eredményeinkről.

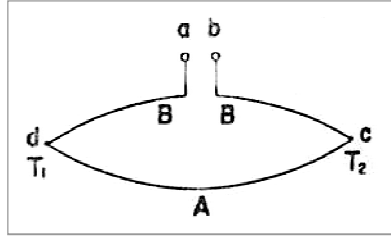
Irodalmi összefoglaló

1. Termoelektromos jelenségek

A termoelektromos hatás hőmérsékleti különbségek elektromos feszültséggé történő direkt átalakulása és fordítva. A termoelektromos eszköz feszültséget hoz létre, ha a két oldala különböző hőmérsékletű. Megfordítva, ha feszültséget adunk rá, hőmérsékleti különbséget hoz létre (ez az ún. Peltier hatás). Atomi szinten, ha egy hőmérsékleti gradienst alkalmazunk, az anyagban lévő töltéshordozókat – legyenek azok elektronok vagy lyukak – arra készteti, hogy a meleg oldalról a hideg oldalra diffundáljanak, hasonlóan a klasszikus gázokhoz, amelyek hő hatására expandálnak. Ez a hatás elektromos áram termelésére, hőmérsékletmérésre, tárgyak hűtésére vagy fűtésére használható. Mivel a hűtés, illetve fűtés iránya az alkalmazott feszültség előjelétől függ, a termoelektromos eszközök hőmérséklet-szabályozásra is alkalmasak. Hagyományosan a termoelektromos hatás vagy termoelektromosság három külön definiálható effektust foglal magába: ezek a Seebeck, a Peltier és a Thomson hatások. A Joule-hő, amely akkor keletkezik, ha feszültség alá helyezünk egy elektromos ellenállással rendelkező anyagot, bizonyos mértékben ide kapcsolható, habár általában nem nevezik hőelektromos hatásnak (és rendszerint a termoelektromos eszközök ideálistól eltérő tulajdonságai miatt keletkező veszteségként tekintik). A Peltier-Seebeck és a Thomson effektusok elvben termodinamikailag reverzibilisek, míg a Joule-hő nem [1].

1.1 Seebeck hatás

Seebeck német fizikus 1821-ben észrevette, hogy ha két különböző fém érintkezési helyei különböző hőmérsékletűek, akkor a két pont között elektromos feszültséget mérhetünk. Az így fellépő elektromotoros erő nagysága függ: a két fém anyagától, valamint a melegpont és hidegpont közötti hőmérséklet-különbségtől. Ha a hidegpontokra elektromos terhelést (pl.: ellenállást) kapcsolunk, akkor az elektromosan zárt körben áram indul meg. A hőmérséklet-különbséggel az áram nagysága közel arányosan növekszik, a két fémre jellemző összefüggés szerint. Az áram iránya megváltozik, ha a melegpontot a hidegpontoz képest hűtjük.



2. ábra: A Seebeck hatás szemléltetése

Az a és b végek között mérhető feszültség $\Delta V = V_b - V_a$, és a pár termoelektromos feszültsége

$$S_{AB} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} . \quad (1)$$

A vezetékek a és b végeinek hőmérséklete megegyezik, míg a c és d csomópontok a 2. ábra jelölései szerint T_1 és T_2 hőmérsékletűek. A hőmérsékletkülönbség hatására egy feszültség, az elektromotoros erő jön létre a két különböző fémbe vagy, melynek nagysága néhány $[\mu\text{V/K}]$ nagyságrendű. Amennyiben a vezetők zárt hurkot alkotnak, úgy az áramkörben folyamatos áram indul meg. Habár egy fém-pár termofeszültsége nyilvánvalóan a két fém hőmérsékleti gradiensre adott eltérő válaszát foglalja magába, egyébként lehetséges és kézenfekvő is az abszolút termofeszültséget (S) definiálni, mely egy adott anyag sajátos fizikai tulajdonsága és a következőképpen fejezhető ki:

$$\mathbf{E} = S \nabla T , \quad (2)$$

ahol E az anyagban lévő elektromos mező,
és ∇T a hőmérsékleti gradiens.

Az egyenletből következik, hogy

$$-\Delta V = S \nabla T \text{ vagy } dV = -S dT . \quad (3)$$

Ebből

$$\begin{aligned} \Delta V = V_b - V_a &= (V_b - V_c) + (V_c - V_d) + (V_d - V_a) = \\ &= \int_c^b dV + \int_d^c dV + \int_a^d dV = \\ &= -\int_c^b S_B dT - \int_d^c S_A dT - \int_a^d S_B dT = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\int_c^d S_B dT - \int_d^c S_A dT = \\
&= \int_{T_1}^{T_2} (S_B - S_A) dT.
\end{aligned} \tag{4}$$

Ha az A anyag abszolút termoelektromos feszültsége (az angol thermoelectric power kifejezésből ezután TEP) nulla, akkor az áramkör magasabb hőmérsékletű csomópontjához kötött vég pozitív potenciálú lesz az alacsonyabb hőmérsékletű véghez képest, ha S_B pozitív [2]. Nyilvánvalóan a fém pár egyenletben definiált termoelektromos feszültsége megadható, mint

$$S_{AB} = S_B - S_A. \tag{5}$$

A Seebeck hatás gyakran használatos a termopárookban, amelyeket relatív hőmérséklet-különbség mérésre, vagy az egyik véget ismert hőmérsékleten tartva abszolút hőmérséklet mérésére használnak. A jelenség megfordítható. ***Amennyiben egy ismert fém minta egy ismeretlen fém mintával hozunk kapcsolatba úgy, hogy a hideg és melegpontok hőmérsékletei ismertek, az ismeretlen fém beazonosítható a keletkező termofeszültség alapján.*** Ipari minőségellenőrző eszközök is a fent ismertetett Seebeck effektust használják fémötvözetek azonosítására, ez az úgynevezett termoelektromos ötvözet osztályozás. Ha több termopárt kötünk sorba, akkor egy termotelepet kapunk, amit a kimeneti feszültség növelésének érdekében hoznak létre, mivel az egyes termopárookban indukált feszültség kicsi. Ugyanezen az elven működnek a termáldiódák és a termoelektromos generátorok is, amelyek a hőmérsékletkülönbségből hoznak létre energiát [1].

1.1.1 A termofeszültséget befolyásoló hatások [2]

A tiszta fémek termofeszültségét két folyamat eredményének tekintik; S_d a diffúziós hatás, ami a vezető elektronokból származik, míg S_g az úgynevezett fonon-szórás hozzájárulása, ami a fonon rendszerben lévő nem egyensúlyi helyzet miatt a vezető elektronokban indukálódó feszültséget jelenti.

1.1.1.1 Töltéshordozók diffúziója [2]

Az anyagban lévő töltéshordozók (az elektronok a fémekben, az elektronok és a lyukak a félvezetőkben, az ionok az ionos vezetőkben) diffúziója megindul, ha a vezető egyik vége eltérő hőmérsékletű, mint a másik. A meleg töltéshordozók a magasabb hőmérsékletű végről a hidegebb felé diffundálnak, mivel ott a sűrűségük kisebb. Ugyanebből az okból a hidegebb hordozók a melegebb vég felé diffundálnak. Ha hagyjuk, hogy a vezető elérje a termodinamikai egyensúlyt, a folyamat eredményeképpen a vezető mentén egyenletes hőeloszlás jönne létre. A hő mozgását (meleg töltéshordozók formájában) egyik végről a másikra hőáramnak nevezzük. Mivel töltéshordozók vannak mozgásban, így ez egyben egy elektromos áram is. Egy olyan rendszerben, ahol vezetők két vége közötti hőmérséklet különbség konstans (állandó a hőáram egyik végről a másikra), állandó a hordozók diffúziója. Ha az ellenkező irányokban diffundáló hideg és meleg töltéshordozók aránya állandó lenne, nem lenne nettó változás a töltésben. Azonban a diffundáló töltések az anyagban található zárványok, hibák és rácsrezgések (fononok) miatt szétszóródnak. Amennyiben a szétszóródás energiafüggő, a meleg és hideg hordozók különböző mértékben diffundálnak. Ez a töltéshordozók nagyobb sűrűségét eredményezi az anyag egyik végén, a pozitív és a negatív töltésű vég közötti távolság potenciál különbséget, elektrosztatikus feszültséget hoz létre.

Ez az elektromos mező azonban ellentétes a hordozók egyenetlen szóródásával, egy egyensúlyi állapot áll be ahol az egyik irányba diffundáló töltéshordozók száma kiegyenlített az elektromos mezőtől, ellentétes irányba mozgó töltések számával. Ez azt jelenti, hogy ha egy anyag termofeszültsége több hatás együttes eredménye és nagyban függ az anyaghibáktól, a szerkezeti átalakulásoktól (amelyek nagyban változnak a hőmérséklettel vagy az elektromos mezővel).

1.1.1.2 Fonon szóródás [4]

Fononoknak a szilárd halmazállapotú testek rezgési átmeneteinek energiakvantumait nevezzük. A fononok nincsenek jelen a helyi termikus egyensúlyban, ezért elektronokkal és más kristályhibákkal való kölcsönhatás során vesztenek energiájukból. Ha a fonon-elektron kölcsönhatás a domináns, akkor fononok az elektronokat az anyag egyik vége felé kényszerítik, így a folyamat során energiájukat elvesztve. Ez hozzájárul a már jelenlévő termoelektromos mezőhöz. Ez a hozzájárulás abban a hőmérsékleti részben a legfontosabb, ahol a fonon-elektron szóródás túlsúlyban van. Ez a hőmérséklet

$$T \approx \frac{1}{5} \theta_D , \quad (6)$$

ahol θ_D a Debye hőmérséklet. Alacsonyabb hőmérsékleteken kisebb a fononszórás, magasabb hőmérsékleten pedig a fonon-fonon ütközésekben vesztik el az energiájukat a fonon-elektron ütközések helyett.

1.2 Peltier hatás

A három közismert termoelektromos hatás közül a második, felfedezője, Jean Charles Athanese után elnevezett Peltier effektus, amely a két különböző fémről alkotott áram alatt lévő kör csomópontjainál reverzibilis módon felszabaduló (vagy elnyelődő) hőhöz kapcsolódik. Ez a hő reverzibilis olyan értelemben, hogy ha Peltier hő szabadul fel, miközben A vezetőről B felé áram folyik, akkor az áram irányának megfordítása esetén ugyanakkora mennyiségű hő nyelődik el. Így könnyen megkülönböztethető kísérletileg a Joule-hőtől, mely független az áram irányától [2].

A Peltier-együttható megmutatja, hogy egy adott anyagban egységnyi töltés mekkora hőt hordoz. Mivel a csomóponton keresztül folyamatos a töltésáram, a hozzá kapcsolódó hőáramban törés lesz, ha Π_A és Π_B különbözőek. Ez nullától eltérő különbséget eredményez a csomópontnál, tehát a hőnek vagy felhalmozódnia, vagy távoznia kell onnan, az áram előjelétől függően. A hűtés mechanizmusának egy másik lehetséges értelmezésére nyílik lehetőség, ha a vezetési elektronokat ideális atomokként képzeljük el. Abban az esetben, ha az elektronok nagyobb sűrűségű helyről a kisebb sűrűségű helyre áramlanak, akkor azok ott fajlagos mozgási energiájuk lecsökken [1].

A TEP -hez hasonlóan az abszolút Peltier együttható is definiálható, habár a jelenség megfigyeléséhez itt is szükséges két különböző vezető. Π_A és Π_B abszolút Peltier-együtthatókat tekintve

$$\dot{Q}_P = \Pi_{AB} J , \quad (7)$$

ahol $\Pi_{AB} = \Pi_B - \Pi_A$, $\dot{Q}_P$ az egységnyi keresztmetszetre eső, időegység alatt elnyelt hő,

J az A vezetőből a B vezetőbe folyó áram sűrűsége.

Mivel mind a Seebeck, mind a Peltier effektusok csak akkor figyelhetők meg, ha két különböző fémeket alkalmazunk, joggal vetődik fel a kérdés, hogy az abszolút együtthatók hogyan mérhetők meg [2].

1.3 Thomson hatás

Az abszolút együtthatók mérésére a választ a harmadik termoelektromos hatás, szintén a felfedezőjéről elnevezett Thomson hatás adja, mely reverzibilis hőfelszabadulás (vagy elnyelés) egy homogén áramjárta vezetőkben, hőmérsékleti gradiens jelenlétében. Az egységnyi térfogatra eső fejlődő hő a

$$\dot{Q} = \rho J^2 - \mu \nabla T \quad (8)$$

egyenletből számítható, ahol ρ az ellenállás, J az áramsűrűség, μ a Thomson-együttható.

Az (8) egyenletben szereplő első kifejezés, ρJ^2 a Joule hő; a második kifejezés, $\mu \nabla T$ pedig a reverzibilis Thomson hő. A Thomson együttható, μ pozitív, ha hő nyelődik el a környezetből, miközben J és ∇T párhuzamosak [2].

A Thomson együttható egyedülálló a három termoelektromos együttható között, mert ez az egyetlen, amelyet közvetlenül mérhetünk önálló anyagokra vonatkozóan. A Peltier és a Seebeck együtthatók csak anyagpárookra határozhatók meg, így nincs semmilyen közvetlen kísérleti módszer, amellyel abszolút értékük mérhető lenne.

Mivel a Thomson együttható (μ) minden anyagra külön meghatározható, illetve mind a Peltier, mind pedig a Seebeck együttható egymás függvényei, s köztük a kapcsolatot a Kelvin reláció állítja fel, ezért:

$$\mu = T \frac{dS}{dT}. \quad (9)$$

Az abszolút hőmérsékletet (T), a Peltier együtthatót (Π) és a Seebeck együtthatót (S) a második Kelvin reláció kapcsolja össze:

$$\Pi = TS. \quad (10)$$

Az (9) egyenlet az energia-megmaradás törvényéből következik, míg a második Kelvin reláció termodinamikai megfontolásból adódik.

Az abszolút *TEP* és Peltier-együtthatók kiszámolhatók, ha ismerjük a Thomson együtthatót a hőmérséklet függvényében.

Egy anyag termofeszültsége a Thomson együtthatóból integrálással kapható meg a

$$S(T) = \int_0^T \frac{\mu(T')}{T'} dT' \quad (11)$$

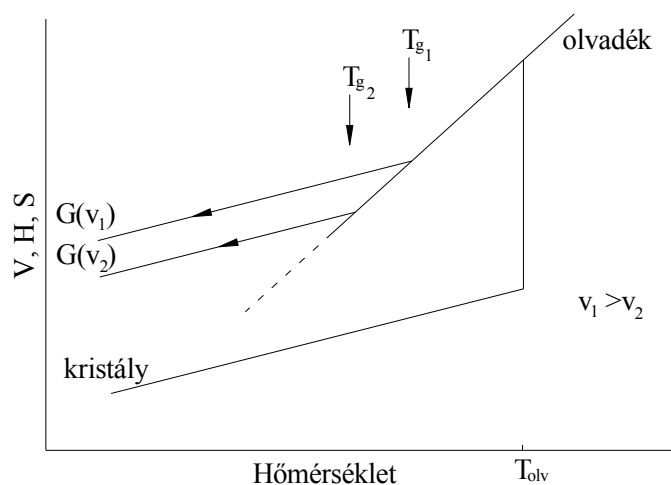
képlet alapján.

Természetesen a Thomson együttható pontos mérése nem egyszerű feladat, különösen alacsony hőmérsékleteken. Szerencsére a szupravezetők egyik kiemelkedő tulajdonsága itt előnyként használható. Alapvető elméleti megfontolásokból levezethető, hogy egy szupravezető *TEP*-je azonosan zérus. Ezért egy átlagos fém termofeszültsége alacsony hőmérsékleteken megmérhető, ha olyan fém párt alkotunk, melynek egyik tagja egy átlagos fém, míg a másik egy szupravezető. Ennek a párnak a termofeszültsége a kör nem szupravezető fémből lévő ágának a termofeszültségével egyenlő [1].

1.4 Amorf anyagok

1.4.1 Az üvegeképződés és az üvegeképző hajlam (GFA)

Az üvegeképző hajlam (Glass Forming Ability, GFA) az olvadéknak azt a tulajdonságát jelzi, hogy milyen átlagos hűtési sebesség alkalmazása mellett kerülhető meg benne a kristálycsírák keletkezése. Fenomenológiailag a kristályosodás és az üvegeképződés közötti különbséget a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra: Az olvadáspont és az üvegátalakulás hőmérséklete. A T_g nem egy meghatározott hőmérséklet, hanem a körülményektől függő „tartomány” [3]

A 3. ábrán a vízszintes tengelyen a hőmérséklet, a függőleges tengelyen az entalpia (H), az entrópia (S), valamint a fajtérfogat (V) szerepel. A korábban a kristályos rendszereknél látott diagramhoz (2. ábra) hasonlóan az ábra azt mutatja, hogy az olvadék fázis a lehűlés során egy jellemző, állandó hőmérsékleten kristályosan megszilárdul, miközben törésszerűen változik az entalpiája, entrópiája és fajtérfogata. Ez az átalakulás tehát egy, az összetételre jellemző, határozott hőmérsékleten megy végbe. Ha azonban az olvadékot túlhűtjük, akkor megszilárdulási/olvadási hőmérsékletnél alacsonyabb hőfokon szilárdul meg az a kérdéses anyag, hogy benne a rá jellemző rácsszerkezet nem alakul ki, hanem ún. **(úgynevezett)** üvegfázis jön létre. Az ábrából kitűnik, hogy ez az üvegeképződési hőmérséklet nem olyan határozott érték, mint ami a kristályos megszilárdulást jellemzi, hanem egy, a hűtési körülményektől függő, hőmérséklet-tartományon belül helyezkedik el [3].

A kristálycsírák keletkezésének elkerüléséhez szükséges sebességet, az ún. kritikus hűtési sebességnek (R_c) nevezzük. Az üvegeképző hajlamot ugyanakkor jellemzi az a kritikus

(maximális) mintavastagság is, amely adott hűtési sebességgel az adott olvadékból, állandó felületi hőátadási viszonyok mellett, már üvegállapotot eredményez [4].

A nagy üvegképző hajlam elveinek fizikai tartalma a jól ismert Hume-Rothery szabályok kijelentéseinek inverzeként fogható fel. Emlékeztetőül ezek a szabályok, amelyek a kölcsönös oldhatóság feltételeivel foglalkoznak két komponens között, a következők:

Az oldhatóság annál nagyobb,

- minél kisebb a méretkülönbség a komponensek között (max. 1-1,5 %),
- minél kisebb az elektronegativitásbeli eltérés,
- minél kisebb a valencia elektronjaik száma közötti különbség.

A korlátlan oldhatósághoz ezeken kívül az is kell, hogy azonos kristályszerkezetben kristályosodjanak [5].

1.4.2 Magas GFA magyarázata termodinamikai szempontból

NAGY GFA akkor érhető el, ha a folyadék-szilárd fázis átalakulással járó szabad energia-változás, vagyis a kristályos fázis képződésének termodinamikai hajtóereje, $\Delta G(T)$ **kicsi**. Gibbs szabadenergiára vonatkozó összefüggése:

$$\Delta G = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad (12)$$

ahol ΔG a rendszer szabadenergia-változása,
 ΔH_f az olvadáshő,
 T az olvadási hőmérséklet,
 ΔS_f az olvadás entrópiája.

Ebből az összefüggésből kiolvasható, hogy alacsony ΔG akkor érhető el, ha a ΔH_f kicsi és/vagy a ΔS_f nagy. Ismert, hogy a folyamat entrópiája arányos az állapotok számával, ezért többalkotós rendszerek esetében ΔS_f is nagyobb lesz.

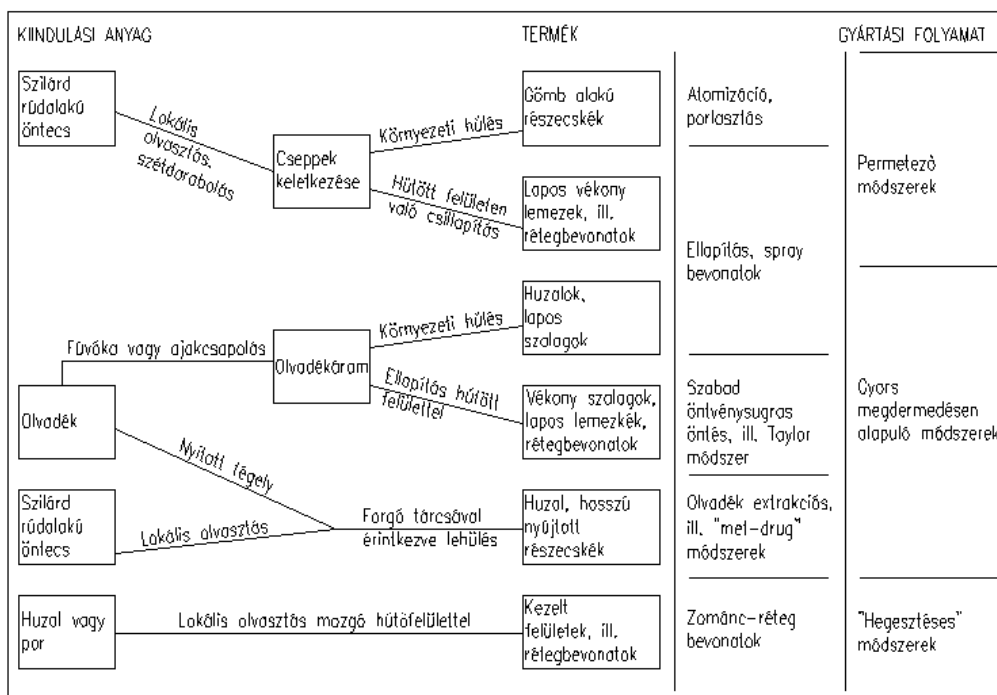
A szabadenergia állandó hőmérsékleten is csökkenthető, ha:

- alacsony az entalpia,
- magas a T_g/T_m arány,
- a folyékony és szilárd fázisok közötti felületi energia nagy.

Ezek a megállapítások kvantitatív módon alátámasztják, hogy több alkotó jelenléte hozzájárul a rendszer entrópia növekedéséhez, ami növeli a véletlenszerű, sok helyen meginduló megszilárdulást. Ez viszont ΔH_f csökkenéséhez és a folyékony és szilárd felületek közötti energia növekedéséhez vezet. Tehát termodinamikai nézőpontból alátámasztható az a kijelentés, hogy a többalkotós rendszerekben jobb lehet az üvegképződési hajlam [4].

1.4.3 Metastabil fémes fázisok előállítása olvadékok gyorshűtésével

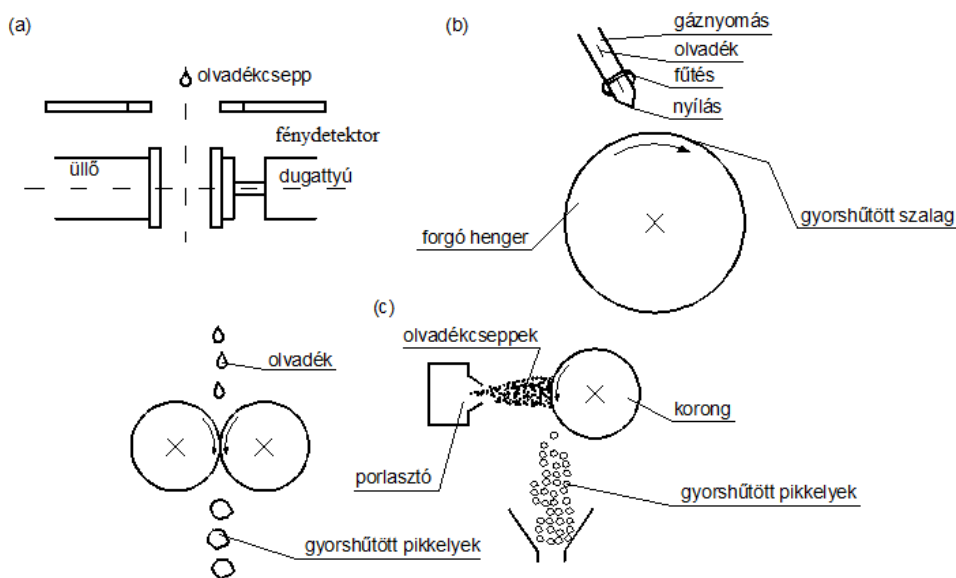
A metastabil fázisok előállításának gyakran alkalmazott módszere az olvadékalapból történő gyorshűtés, amelynek számos műszaki megoldását dolgozták ki. A legfontosabb módszereket az 1. táblázat tartalmazza. Itt összefoglaljuk a gyorshűtési folyamatok jellemzőit mind a kiinduló anyagok, mind a keletkező lehetséges termékek szempontjából.



1. táblázat: A metastabil fázisok keletkezésének elvei olvadékból, a hűtési módszerek, a keletkező termékek szempontjából[6]

A megszilárduláshoz szükséges hőelvonás megvalósulhat valamely hűtőköze­gen, közegben, vagy magán a lokálisan megolvasztott ötvözet felületén. A keletkező termék alakja ennek megfelelően lehet vékony szalag, huzal, csepp alakú granulátum vagy vékony felületi réteg. Geometriai megjelenésüket tekintve tehát igen nagy változatosságot mutatnak. Egy közös vonásuk azonban feltétlenül van: legalább egy méretben korlátozottak. A korlátozottság abból adódik, hogy a magas hőmérsékletű olvadék hőtartalmát olyan rövid idő alatt kell elvonni, hogy a hűlés ideje alatti mozgásuk során az atomok ne tudják létrehozni az alacsony hőmérsékleten stabil egyensúlyi fázisaikat. Ilyen gyors hőelvonás csak úgy valósulhat meg, ha a hőenergiát gyakorlatilag konvekciómentesen, hővezetéssel vonjuk ki a rendszerből. Ennek feltétele, hogy az egymással hőkontaktusban lévő anyagok mindegyike nagy belső hővezető képességgel rendelkezzen. A legnagyobb hűtési sebesség az úgynevezett „self-substrat” technikák alkalmazásával érhető el. Az ilyen hűtési sebességek fémes felületek impulzusszerű hevítése során valósulhatnak meg (pl. lézeres hevítés). Ekkor a felületen keletkező vékony hártyszerű olvadéktócsa és az alatta lévő szubsztrát (tömbi hordozóanyag) között tökéletes a hőkontaktus.

A 4. ábrán a műszaki megoldások elveinek néhány tipikus példáját látjuk. Ezek között laboratóriumi megvalósításokra és tömegtermelésre alkalmas megvalósítási elvek egyaránt megtalálhatók.



4. ábra: Az olvadékok gyors­hűtésekor leggyakrabban alkalmazott megoldások elvei [7]

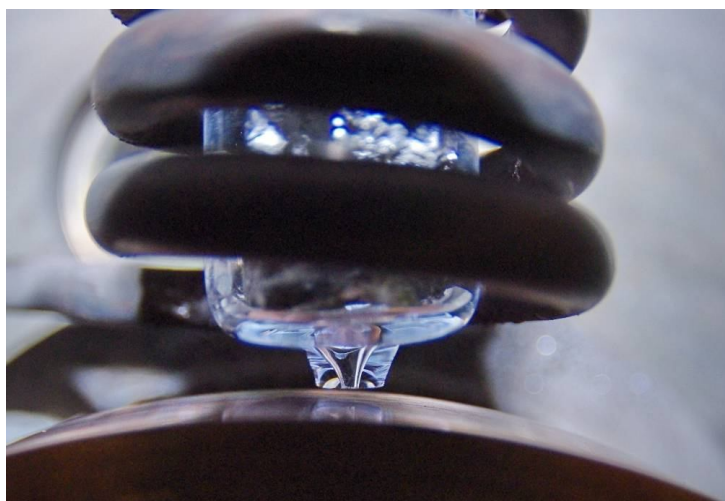
Ismételten hangsúlyoznunk kell, hogy az ábrákon vázlatosan ábrázolt módszerek nagyon különböző műszaki célokat szolgálnak. Alkalmazásuk igen eltérő geometriájú, és fizikai állapotú termékeket eredményeznek. Az egyes technológiai folyamatok határozottan

tömegszerű termelést tesznek lehetővé, mások pedig egyedi, kismennyiségű, kutatási célokat szolgáló anyagminták előállítását célozzák.

Az általam alkalmazott fémüveg előállítási technológia az ábrán látható „b” módszer (melt spinning), vázlata lényegileg azonos az 5. ábrán látható Planar Flow Casting (PFC) eljárással. Mindkettővel folytonos szalagok keletkeznek. A szalagok szélességét a profilfúvóka geometriájával szabályozzák. A módszerek folyamatos, tömegszerű termelést tesznek lehetővé. Főként lágy-mágneses ötvözetek előállítására alkalmazzák őket.

A kvarcüvegből készített fúvókát (amelyben a gyorshűtésre kerülő ötvözetet megolvasztják) a forgó réz-hengerhez néhány tízed [mm] távolságra közelítik.

A kvarc fúvókában levő, indukciós olvasztással megolvasztott fémre nyomást gyakorolva az olvadékot a forgásban levő, hűtött réz kerékre lövik. A gyors hűtés következtében a fém az olvadékalapot befagyásával megszilárdul, amorf szerkezet jön létre.



5. ábra: A PFC eljárás laboratóriumi méretű kivitelezése. Az indukciós tekercs veszi körül a kvarcból készült olvasztóteret, amelyből az olvadékot túlnyomással fecskendezik ki az alatta forgó hűtőkorongra, ahonnan a megszilárdult szalag a centrifugális erő hatására leválik [8]

2. Keménységmérés

A keménység egy dimenzió nélküli anyagjellemző, amely egy anyagnak egy próbatest behatolásával szembeni ellenállását fejezi ki. Értékének definiálásához szükséges a próbatest által ejtett lenyomat mérete, illetve a deformált felületre nehezedő nyomás pontos ismerete, aminek mérési metodikáját Brinell fejlesztette ki 1900-ban.

A vizsgálat során általában egy gömb, kúp vagy gúla alakú szerszámot nyomunk a fém felületébe meghatározott terheléssel adott időintervallum alatt. A keménység kalkulálható a maradó alakváltozás mértékéből, azaz az anyag plasztikus folyásából. A folyás mértékét meghatározhatjuk a létrehozott deformáció mélységéből, illetve a deformált tartomány méretéből (ha az anyag lágyabb, akkor a deformáció nagyobb, illetve fordítva). Ilyen vizsgálati módszer például a Brinell-, Knoop-, Rockwell- és a Vickers-eljárás.

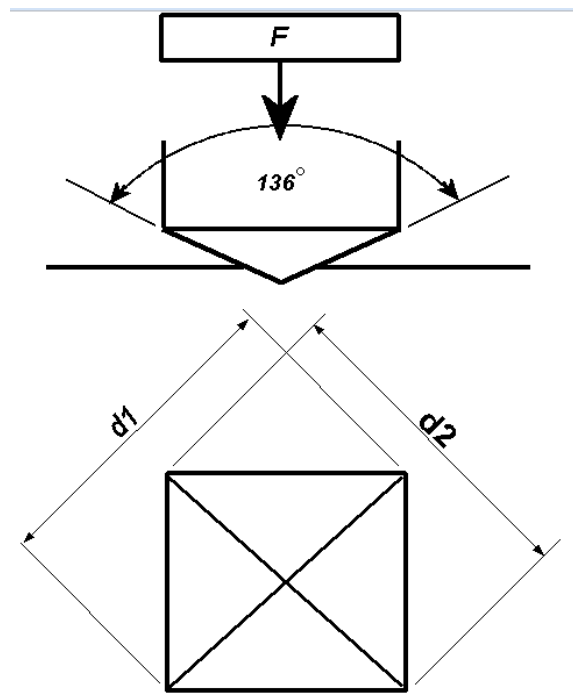
A fent ismertetett úgynevezett statikus keménységmérésnek két nagy csoportja különböztethető meg:

- Makrokeménység mérés: a terhelőerő a szúrószerszámon legalább 1 [kg].
- Mikrokeménység mérés: a terhelőerő kisebb, mint 1 [kg]. Az alkalmazás kisméretű tárgyak, edzett vékony alkatrészek, lapos felületek, fóliák és különböző anyagok egyes alkotóinak, fázisainak vizsgálatát foglalja magában.

2.1 Makrokeménységmérés: a Vickers-eljárás

A Vickers-keménységmérés mérőszáma a Brinell-eljáráshoz hasonlóan a terhelőerőnek és a lenyomat felületének a hányadosa. A két eljárás abban tér el egymástól, hogy a Vickers-eljárás behatolótestje négyzet alapú egyenes gúla, melynek lapja 136° -os szöget zárnak be egymással (6. ábra) ellentétben a Brinnell eljárással, ahol a behatoló test acél golyó.

Vickers eljárásnál a mérőgúla anyaga gyémánt. Ezzel a módszerrel csökken a mérési pontatlanság, ami a golyólenyomat átmérőjének a mérési hibájából ered, illetve nagy terheléseknél a golyódeformáció okozta lenyomathiba is kiküszöbölhető.



6. ábra: Vickers-keménységmérő gyémántgúlájának vázlata és lenyomata.

A 6-os ábra szerinti lenyomat ideális esetben egy szabályos négyzet alapú gúla felülete. Ennek nagysága:

$$S = \frac{D^2}{1,8544}, \quad (13)$$

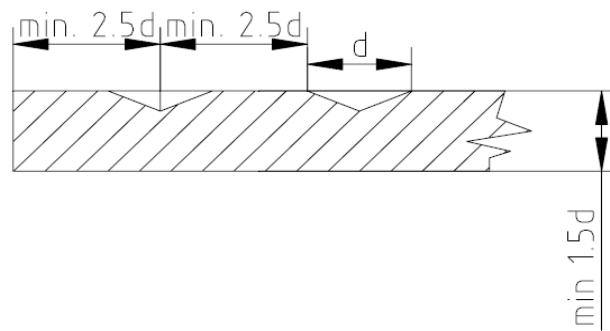
ahol D a négyzet alakú lenyomat átlója. Az esetek többségében a két lenyomatátló nem azonos hosszúságú, vagy a felület egyenlőtlensége miatt, vagy azért, mert a terhelés nem volt merőleges a felületre, de adódhat a mikroszerkezet egyenlőtlenségeinek következményeiből és lenyomat okozta képlékeny alakváltozásból is. Ezért mindkét átlót le kell mérni, és azok átlagát kell az egyenletben figyelembe venni. Ennek megfelelően a Vickers-keménység mérőszáma (ha az erő dimenziója [N], a lenyomaté [mm]):

$$HV = 18,192 \frac{F}{D_{\text{átl}}^2}, \quad (14)$$

ahol $D_{\text{átl}}$ a lenyomat két átlójának számtani közepe.

A Vickers-féle eljárás minden anyag mérésére alkalmas, beleértve az olyan kemény szerszámanyagokat is, mint a keményfémek vagy az edzett szerszámanyagok, de természetesen a lágy anyagok is jól mérhetők, mint az alumínium vagy az ólom.

A kialakuló felkeményedési zónák miatt a lenyomatokat egymástól, valamint a vizsgált minta szélétől – a lenyomat középpontjától mérve – a lenyomatátló 2,5 szeresénél közelebb nem szabad elhelyezni (7. ábra).



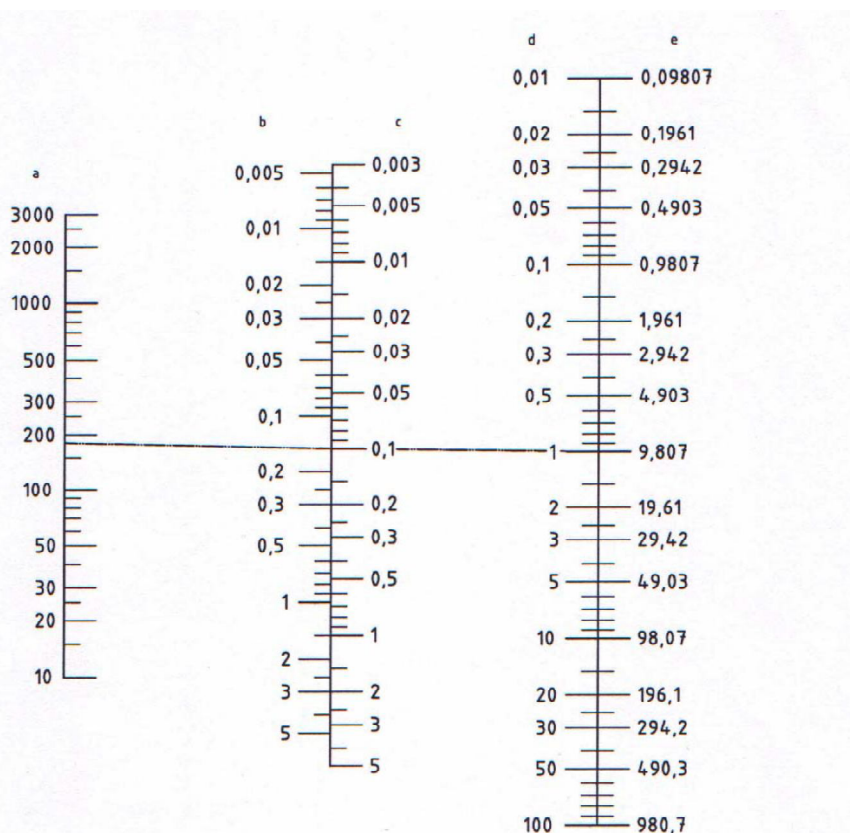
7. ábra: Keménységmérési lenyomatok elhelyezhetősége[9]

A mérés egy potenciális hibaforrása, hogy az átmérők mérését a lenyomatból kitüremkedő, képlékenyen alakított tartomány befolyásolja. Minél nagyobb a terhelés, ez a tartomány annál nagyobb. Ebből arra lehetne következtetni, hogy csökkenteni kellene a terhelést, ekkor azonban a kis terhelés okozta bizonytalanságot növeljük, mert a terheléstől is függ a keménységi mérőszám. Ezen hiba a mikor-Vickers eljárásnál már nem elhanyagolható.

2.2 Mikro-Vickers keménységmérés

A Vickers-keménységmérést rendszeresen használják egészen kis terheléssel, az ún. mikrokeménység meghatározására. Ennek a mérési eljárásnak elsősorban az a feladata, hogy az anyag mikroszerkezetével kapcsolatos részletekben segítsen eligazodni. Így pl.: egy kétfázisú rendszerben lehetővé teszi az egyes fázisok meghatározását a keménység eltérései alapján. Hasonlóan fontos a mikrokeménységmérés használata a vékony bevonatok, illetve vékony minták, pl.: fémüveg szalagok keménységének ellenőrzésénél. A fémüveg szalagok vastagsága gyakran olyan kicsi, hogy annak normál terheléssel való mérése szinte lehetetlen, mert ilyenkor a lenyomat mélysége összemérhető a szalag vastagságával. A felülettől az anyag belseje felé kialakult keménységváltozást (vonalmonti keménységeloszlás) csak mikrokeménységméréssel lehet megbízhatóan meghatározni.

Vékony minták mikrokeménység-mérésénél az alkalmazható terhelőerőt és a mintavastagságot az MSZ EN ISO 6507-1 szabványban, annak A részében található. A 2 nomogram szabályozza (8. ábra).



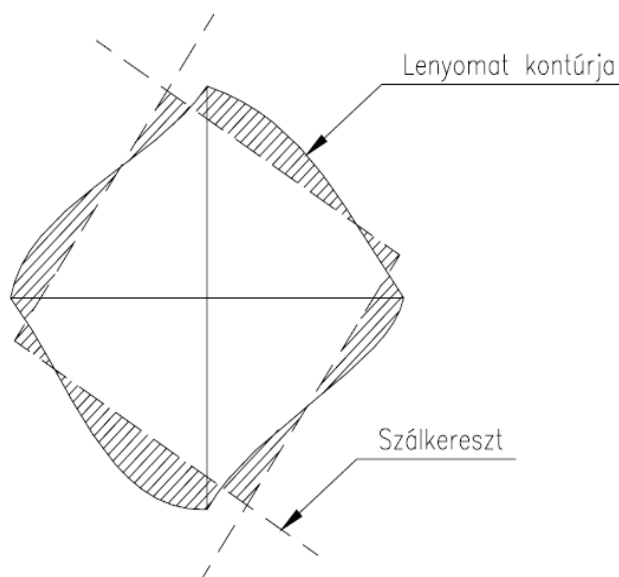
8. ábra: Vékony acél minták Vickers-féle mikrokeménység-mérésére (HV0,01-től HV100-ig) vonatkozó nomogram MSZ EN ISO 6507-1

Jelmagyarázat: a: keménység értéke [HV]; b: minimális vastagság, t [mm]; c: lenyomatátló hossza, d [mm]; d: keménység jelölési indexe (HV); e: alkalmazott terhelőerő, F [N].

A Vickers-keménység – táblázatból, az anizotrópia kiküszöbölése végett a két átló számtani középértékének segítségével – közvetlenül meghatározható. Eredménye független a választott terhelés nagyságától, mert a kapott lenyomatok geometriailag hasonlóak, és felületük – ugyanazon anyag vizsgálata esetén – a terheléssel egyenesen arányos. A terhelést szokás kp-ban kifejezni, ami SI mértékegységre átváltva: 1 [kp]≈9,81 [N]; 1 [N]≈0,102 [kp].

Vickers-féle mikro- és makrokeménység-mérés gyakran eltérő eredményeket ad, mivel a Vickers-féle mikrokeménység-mérésnél nem hanyagolható el a benyomás által okozott deformáció nagysága mellett az elasztikus jellegű anyagi viselkedés sem. Ennek az elasztikus tartománynak a nagysága alumínium esetén a benyomódási mélység 1-10[%]-a, réz esetén 5-20[%] és acélok esetében 10-30[%]. A Vickers-féle mikrokeménység-mérés leolvasási

pontatlansága (9. ábra) nagyobb, mint a makro Vickers-keménységmérési eljárás azonos jellemzője, ezért a mérések relatív hibája is nagyobb. Ez a probléma főleg rendkívül kis terhelések alkalmazásakor jelentkezik.



9. ábra: A szabálytalan alakú lenyomat leolvasási pontatlanságának rajza
[Hanemann D 32 mikrokeménység-mérő berendezés használati útmutatója alapján]

További probléma, hogy míg a makro Vickers-módszernél átlagos keménységértékeket mérünk, addig a mikrokeménység-mérésnél helyi lokális értékek mérésével növekedhet a mérési bizonytalanság (például kristályos anyagoknál az egyes alkotó fázisok keménysége), ezért megfelelő számú mérés elvégzése szükséges. Bár a két módszer némiképp eltérő eredményeket produkál, mindkettő azonos tendenciák levonására nyújt lehetőséget. Ezek a tendenciák az anyagok keménységén kívül más tulajdonságaikban is megnyilvánulnak.

Alkalmazott eszközök

1. Hőkezelés

A hőkezeléseket DENKAL6 típusú hőkezelő kemencén végeztem. A fémüvegek hőkezelése csempe lapok között történt, így elkerülhető volt a hőkezelés hatására esetlegesen fellépő spontán deformáció, amely a további mérések szempontjából nehézséget okoz. A mérésekhez szükséges hőkezeléseket az eddig ebben a témában végzett kísérletek alapján állítottam be.

A hőkezelés időtartamát és hőmérsékletét a fémüvegek esetében a 2. táblázat tartalmazza.



10-a



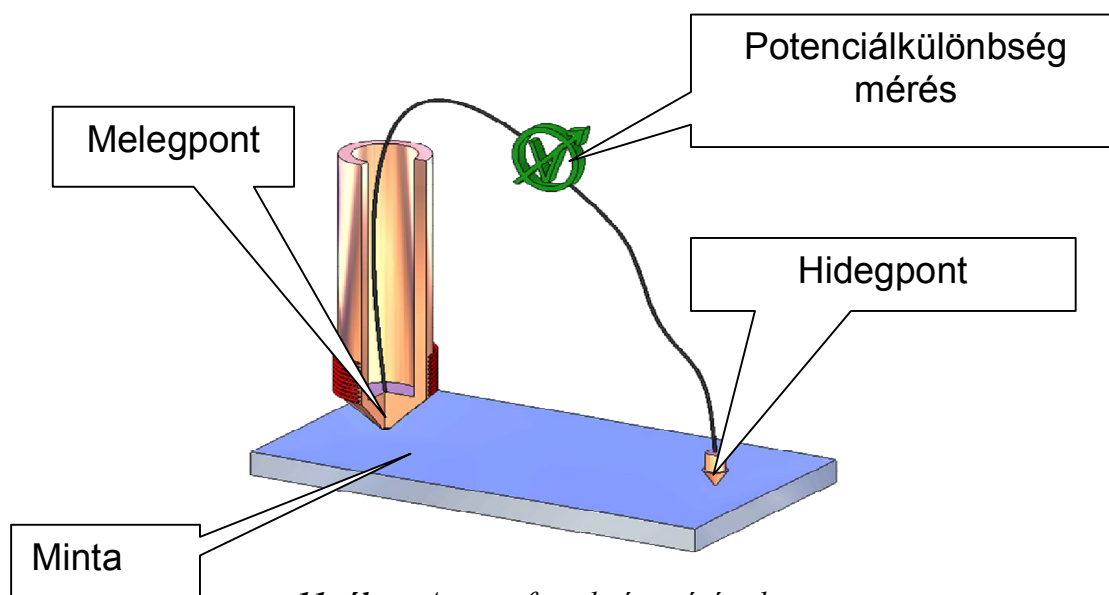
10-b

10. ábra: a: A hőkezeléseinkhez használt DENKÁL 6 hőkezelő kemence; b: A fémüveg szalagok előkészítése a hőkezeléshez.

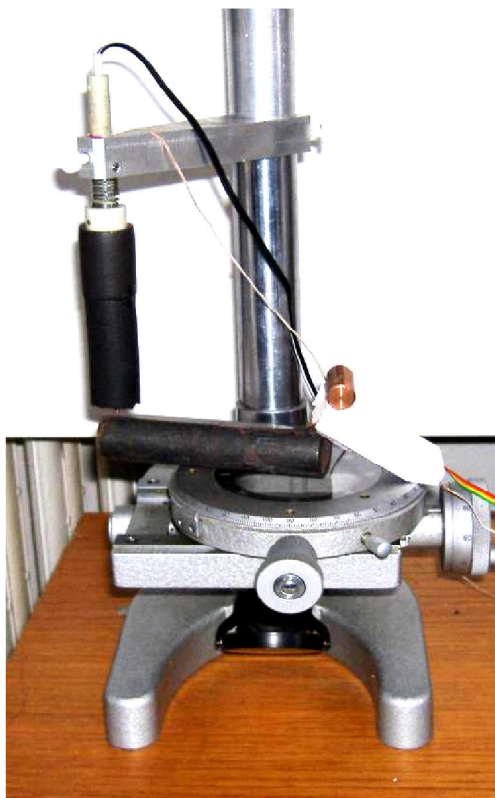
2. Termofeszültség mérés

A méréseimhez felhasznált mérőberendezéseket az alábbiakban ismertetjük. A termoelektromos jelenség méréséhez egy, a tanszéken üzemelő mérőrendszert alkalmaztuk, mely működésének fizikai alapjaival a dolgozat fenti része foglalkozik. A mérőberendezés működési elve a következő (lásd 11 és 12. ábra): a mérés során a mérendő minta felszínét két réz referenciaelektróddal érintjük meg, melyek közül az egyik a hideg pont, míg a másik a melegpont. A két mérőpont közti hőmérsékletkülönbséget a melegpontba épített termopár méri. A melegpont fűtését egy, az abba épített fűtőpatron látja el, mely közvetlenül a szonda hegyében helyeztek el a lehető legjobb hőtranszport és legkisebb mérési hiba végett.

A mérés során a melegpontot folyamatosan fűtjük, és fűtés során 20 alkalommal mintát veszünk, miközben a hőmérsékletkülönbség hozzávetőlegesen 1,5-2 [°C]-ot változik. A termoelektromos potenciál mérését a hideg (szobahőmérsékleten levő) és melegpont között nanovoltmérő végzi, a mért adatokat számítógépen rögzítjük.



11. ábra: A termofeszültség-mérés elve



12. ábra: A mérőberendezés mérés közben

3. A keménységmérés menete

Méréseinket egy Hanemann D32 típusú Vickers-féle mikrokeménység-mérő berendezéssel végeztem. A berendezésben a kisméretű, igen finoman csiszolt 136° -os gyémántgúlát az anyagvizsgálathoz használt mikroszkóp tárgylencséjébe erősítik úgy, hogy a gúla szimmetriatengelye egybe essék a lencse optikai tengelyével. A keletkezett lenyomat átlói mérőokulárral mérhetők. A keménység mérőszáma a makro eljárással azonos módon a lenyomat átlóiból számítható.

A mikrokeménység-mérés korábban említett általános problematikáján túl, a fémüvegszalagok vizsgálatánál egyéb gondok is felmerültek. Mivel vizsgálataim során különböző hőkezeltégi állapotú szalagokat vizsgáltam, így gyakran előfordult, hogy a szalagok elszíneződtek; vékony oxid réteg alakult ki felszínükön, mely a leolvasást nehezítette meg. Sokszor mérés közben is gondot okozott a szalagok nagy ridegsége: A nagyobb hőmérsékleten hőkezelt minták, a mérések közel felénél berepedeztek a lenyomat környékén, ami lehetetlenné tette a lenyomat méretének megállapítását. Ilyenkor minden esetben meg kellett ismételni a mérést.

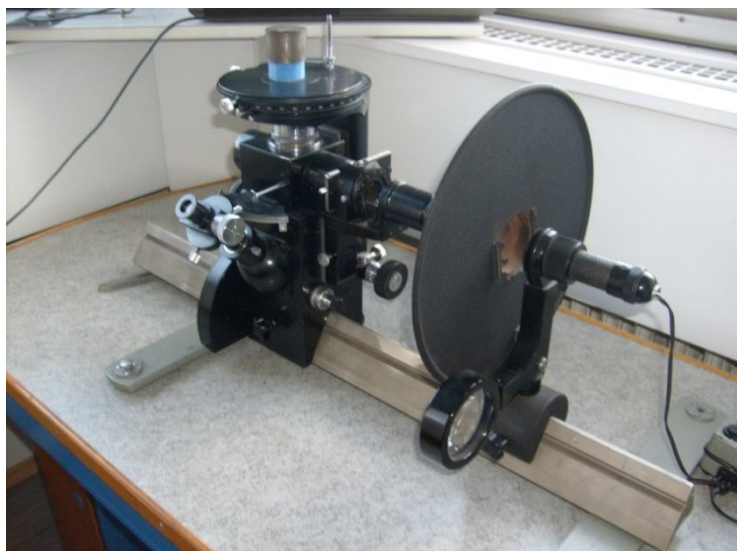
A vizsgálatok során a fémüveg szalagok megtámasztásához a szalagok keménységével összemérhető keménységű szubsztrátot alkalmaztam (kb 5 [mm] vastag finomra köszörült edzett acél lapot).

A szalagok rögzítésénél is több probléma merült fel. A mintákat többnyire ragasztószalaggal rögzítettük, hogy a minta és a szubsztrát között ne legyen egyéb, a mérés hitelességét befolyásoló anyag. Ezzel az volt a gond, hogy szalagok nem voltak teljes felületükkel rögzítve, ami az elmozdulást megakadályozta volna, illetve sokszor enyhén felpúposodtak, ami szintén a mérés pontosságát rontotta. A másik kézenfekvő megoldás a gyorskötésű ragasztó használata lehetett volna, ám ez sokkal időigényesebb. A legnagyobb gondot itt is a ragasztás vastagságának egyenetlensége okozta, valamint a két kemény réteg közé kerülő teljesen más szilárdsági tulajdonságokkal bíró anyagréteg. Ha a ragasztás túl vastag, akkor a gyémántfej benyomódásának nagy részét a ragasztó veszi fel. Így a mérések nagyobbik részénél egyáltalán nem keletkezett lenyomat. Éppen ezért részesítettem előnyben a ragasztószalagos rögzítést.

A keménységmérésnél alapvető szabály, hogy mindig a lehető legnagyobb terhelőerővel kell dolgozni. A mérőerő kiválasztásához több különböző erővel történő mérést hasonlítottam össze. A különböző anyagok keménységének összehasonlíthatóságának érdekében mindegyik mintánál ugyan azt az erőt alkalmaztam 0,065 [kp] ($=0,63765$ [N]). Ez bizonyult a legpontosabbnak. Ennél nagyobb erő alkalmazása esetén a vékonyabb szalagok szubsztrát hatás jelentkezését mutatták, tehát sokkal inkább az alátét keménységét mértük mint sem a rajta elhelyezkedő mintáét. Kisebb erővel, pedig a lenyomat méretének csökkenésével fordított arányosságban nőtt a mérési pontatlanság.

A szabványnak megfelelően 2,5d-nél nagyobb távolságot hagytam ki az egyes mérési pontok között. Általában 4-5 lenyomatnyi távolságban mértem, hogy a korábbi mérőpontok helye ne torzíthassa a keménység értékét.

A készüléket minden nagyobb méréssorozat előtt kalibráltam, a hozzátartozó precíz súlyokkal. A különböző anyagokat minden hőkezelés után lemértem. A később feltüntetett keménységi értékek mindegyike anyagonként és hőkezelésenként 5 jól sikerült külön keménységmérés átlag értéke. Az átlagolásra is a pontosság növelése érdekében volt szükség. (25. , 26. ábra).

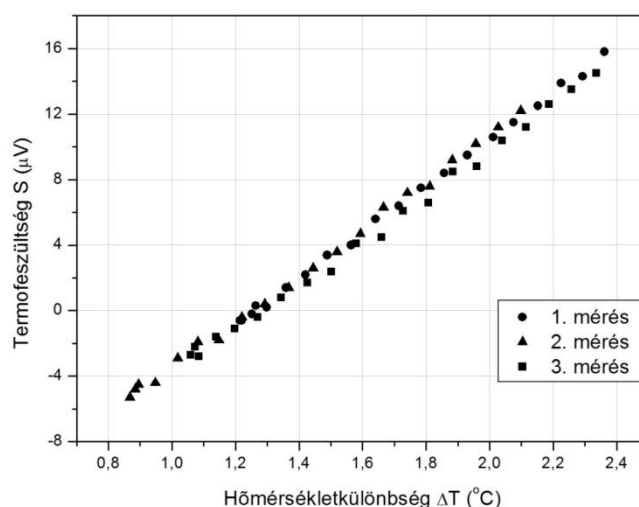


13. ábra: A mikrokeménységmérő berendezés

Kísérleti eredmények

Az irodalmi összefoglalóban ismertettem, hogy a termo-feszültséget nem egyetlen hőmérséklet- különbség esetén határoztuk meg, hanem meghatároztuk annak változását növekvő hőmérsékletkülönbség függvényében is. Az ilyen mérési sorozat többlet információkat hordozhat a vizsgált anyagok szerkezetére vonatkozóan.

A 14. ábrán érthetővé válik, hogy milyen információkat hordoz a termo-feszültség mérésnek ez a változata. Nyilvánvaló, hogy a termofeszültséget nem csupán annak előjele, illetve abszolút értéke jellemzi, hanem az $U(\Delta T)$ függvény meredeksége is, azaz deffiníció szerint a Seebeck együttható. Mind az előjel, mind a függvény meredeksége elsősorban a vizsgált fémes elem egyedi kémiai tulajdonságaitól függ. Az alábbi ábrán a Fe termofeszültségmérésének eredményeit láthatjuk három egymástól független méréssorozat esetén.



14. ábra: Fe termofeszültsége három különböző mérési sorozat esetén

Vizsgálataink során arra a kérdésre kerestük a választ, hogy két-komponensű ötvözetben, a kémiai összetételen kívül, a fázis viszonyok és a feszültségállapot szisztematikus változtatása miként járul hozzá a termo-feszültség hőmérsékletfüggésének változásához. E három tényező együttes jelenlétének figyelembevétele azonban igen bonyolult eredményre vezet, úgyhogy külön-külön vizsgáltuk az említett tényezőket. A komplex vizsgálatokban nagy segítségünkre volt, hogy rendelkezésünkre állt több amorf ötvözetcsalád, amelyekben a kémiai összetételt

szisztematikusan változtatták a mágneses jellemzők optimalizálásának céljából. Ugyanakkor a fémüvegek fizikai állapotuk miatt egyetlen fázisból állnak így a vizsgálatok leegyszerűsödnek a kémiai összetétel és a feszültségállapot vizsgálatára. Ami a feszültségállapot nagyságát illeti, ezekben az ötvözetekben az olvadék gyors lehűlése miatt igen nagy a befagyott feszültség szint és ez minden üvegállapotra közel azonos, úgyhogy az összetétel hatása tisztán vizsgálható üvegállapotban, az összetételt ugyanis széles koncentrációtartományban szabadon változtathatjuk az üvegek képződés tartományán belül. A vizsgált ötvözeteket az 2. táblázatban foglaltuk össze:

Fe _{100-x} B _x minta	Fe _{85-x} Cr _x B ₁₅ minta	Fe _{85-x} Ni _x B ₁₅ minta	FeB _{25-x} Si _x minta
FeB _{14,7}	FeCr ₁₂ B ₂₀	FeNi ₈ B ₂₀	FeB ₂₄ Si ₁
FeB _{15,6}	FeCr ₁₃ B ₁₅	FeNi ₁₀ B ₁₅	FeB ₂₃ Si ₂
FeB ₁₆	FeCr ₁₅ B ₁₅	FeNi ₁₀ B ₂₀	FeB ₂₂ Si ₃
FeB _{18,6}	FeCr ₁₅ B ₂₀		FeB ₂₁ Si ₄
FeB ₂₀			FeB ₁₈ Si ₇
FeB ₂₅			FeB ₁₅ Si ₁₀
			FeB ₁₂ Si ₁₃

2. táblázat: Méréseink során felhasznált anyagok

1. Az ötvözőhatás vizsgálata amorf állapotban

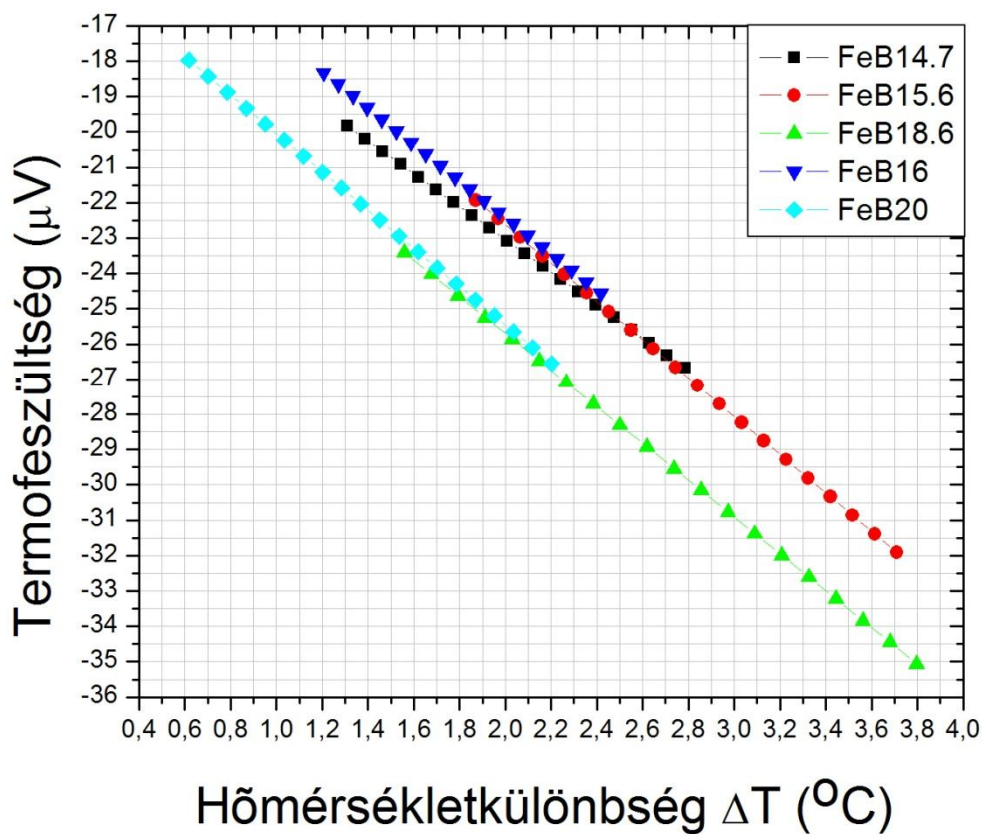
Vizsgálataink során kétféle ötvözőhatást vizsgáltunk:

- vizsgáltuk a a metalloid tartalom hatása,
- illetve az átmenetifém (Fe) cseréjének hatását, rögzített metalloid-tartalom mellett.

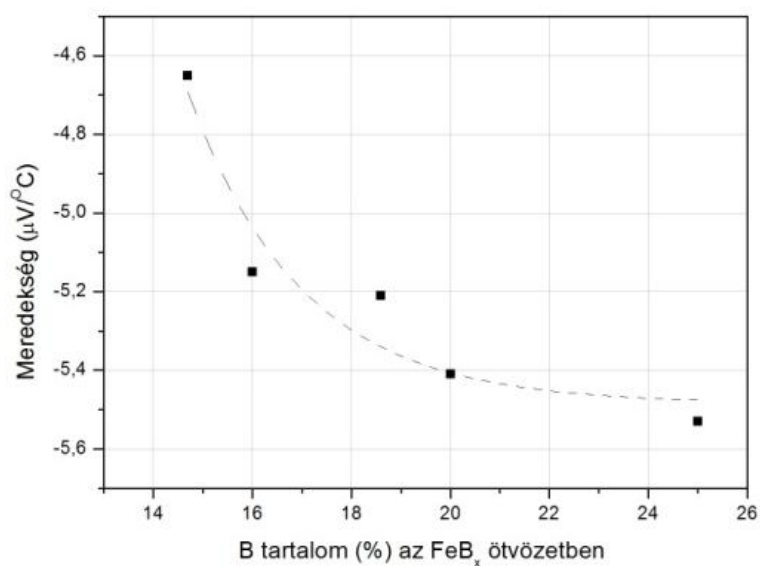
1.1 Metalloidtartalom változásának hatása a termofeszültségre

A metalloidok üvegek képző komponensként kerülnek a fémüvegekbe. Leggyakoribb üvegek képzők a B és a Si. Amint a táblázat mutatja, mi is ezeknek hatását vizsgáltuk. Fontos megjegyezni, hogy a Si egymagában nem üvegek képző elem, csak a B, amely viszonylag széles koncentrációtartományban biztosítja az üvegállapot keletkezését. A kétféle (Si és B) metalloid alkalmazása elsősorban a mágneses tulajdonságok javítását célozza.

A 14. ábrán az $U(\Delta T)$ függvényt ábrázoltuk több biner amorf Fe-B ötvözet esetében, míg a 15. ábra a 14. ábrából meghatározható S (Seebeck) együtthatók változását szemlélteti az összetétel függvényében.



15. ábra: A termofeszültség változása a hőmérséklet függvényében különböző összetételű FeB ötvözetek esetén

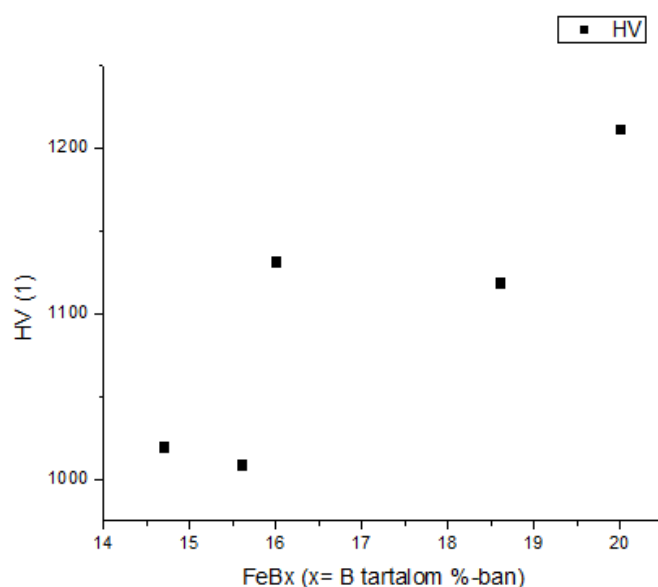


16. ábra: A Seebeck együttható változása az összetétel függvényében

A termofeszültség eltolódása a B tartalom növekedésével látszólag közel párhuzamosan történik. Pontosabb elemzés ugyanakkor azt mutatja, hogy a Sebeck együtthatók abszolút értéke csekély mértékben növekszik a B-tartalommal, ahogy azt a 15. ábrán is láthatjuk.

A későbbiekben majd látni fogjuk, hogy e csekély mértékű meredekség növekedés tapasztalható akkor is, ha a FeB₂₅ fémüvegben a B-tartalmat részlegesen Si-al cseréljük le. (Lásd 16 ábra)

Megfigyelhető, hogy a Seebeck együttható változásával párhuzamosan a keménység is változik, ahogy ezt a 17. ábra is mutatja.

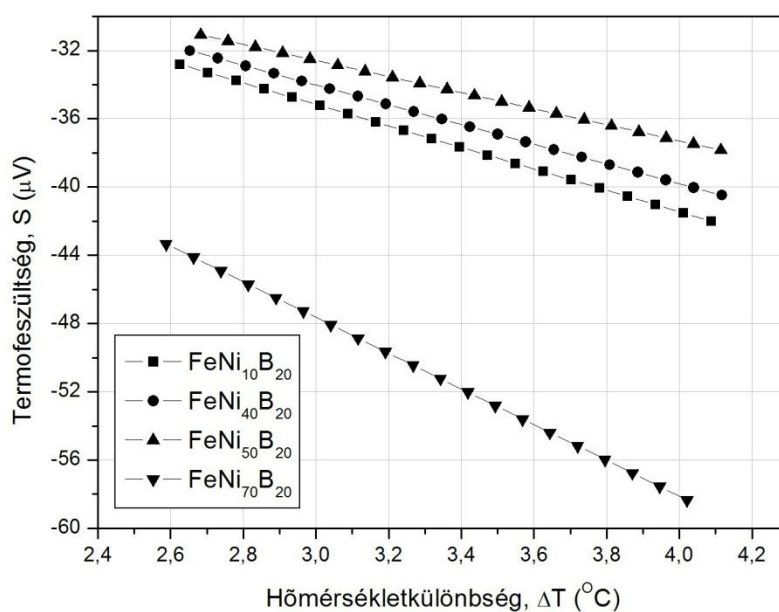


17. ábra: *Különböző B tartalmú Fe-B ötvözetek keménysége*

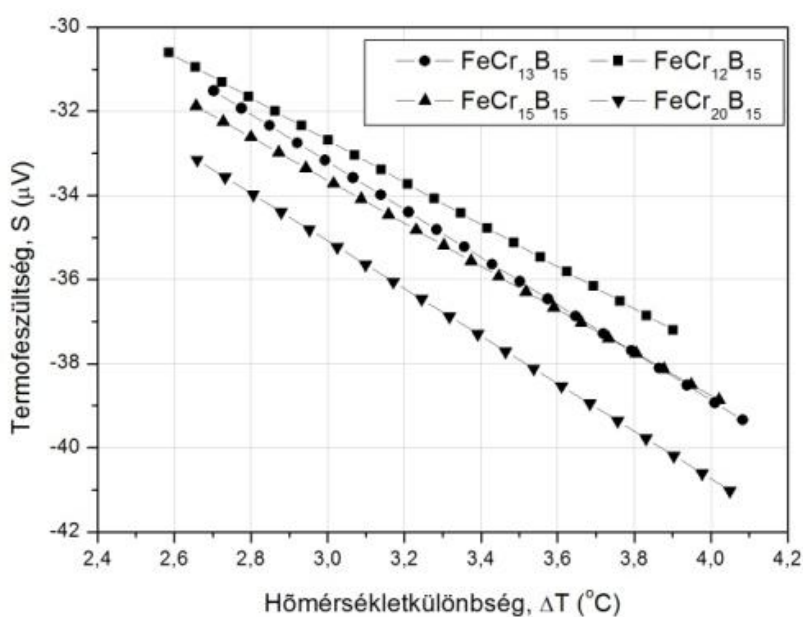
Az üvegállapotban mérhető keménység B-tartalommal való növekedésének oka érthető, mivel az összetétel fokozatosan közelít a metastabil Fe_3B kristályos vegyület összetételéhez. Ismert, hogy a kristályos boridok, magas olvadáspontú, rideg, kemény, intermetallikus ötvözetek. Megállapítható tehát, hogy az üvegállapot összetételében követi bizonyos mértékben a kristályos komponensek mechanikai tulajdonságait.

1.2 Az alapfém átmenetifémmel történő cseréjének hatása a termofeszültségre

További kísérleteink során két átmenetifémmel, Ni-el és Cr-al helyettesítettük a Fe alapfémeket, miközben a metalloidd tartalmát állandó értéken tartottuk (15 [at%]B) (2. táblázat). A mérési eredményeket a 18-19 ábrákban foglaltuk össze.



18. ábra: Alapfém Ni átmenetifémmel történő cseréjének hatása a termofeszültségre



19. ábra: Alapfém Cr átmenetifémmel történő cseréjének hatása a termofeszültségre

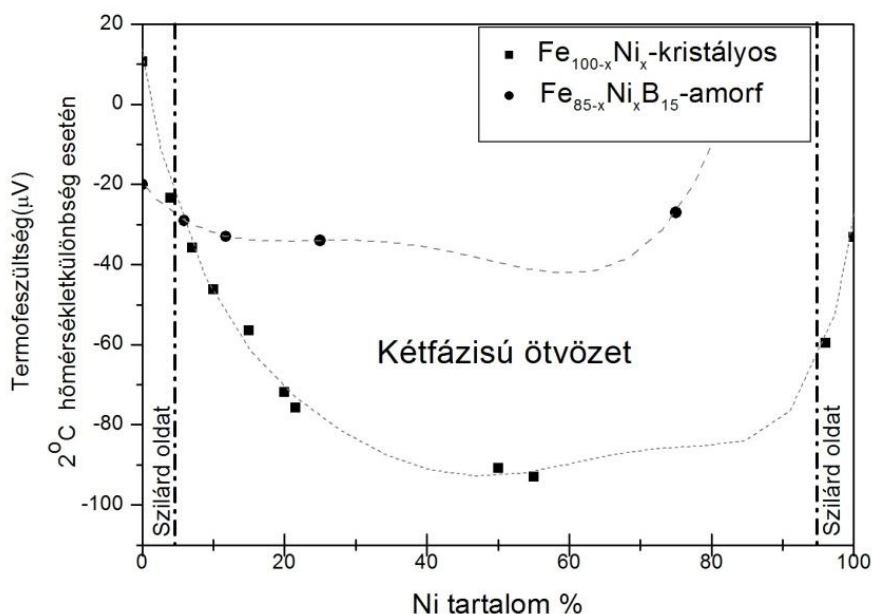
Legfeltűnőbb jelenség az, hogy az átmenetifém csere sokkal nagyobb hatást gyakorol termofeszültségre mind a negatív irányú eltolódás, mind a görbék meredekségének vonatkozásában, mintha a metalloidd tartalmát változtattuk volna.

A 3d átmenetifémek elektronszerkezetének elfogadott értelmezése alapján az ötvözőfémek, valamint az alapfém egymástól legeredményesebben úgy különböztethetők meg, hogy az eltérő d-elektronjaiknak száma növekszik a Cr-Fe-Ni irányában. Minthogy a metalloidd tartalom ezekben az ötvözetekben állandó, kimondhatjuk, hogy a fématomok d-elektronjainak száma határozza meg döntő mértékben a termofeszültség karakterét ezekben az amorf ötvözetekben.

1.3 A termofeszültség görbék meredekségének koncentrációfüggése FeNi alapú ötvözetekben

Tapasztalhattuk, hogy az $U(\Delta T)$ görbék meredeksége az ötvözet összetételének függvényében jóval nagyobb mértékben változik, mint a metalloidd koncentrációjának változtatásával.

Ezt a jelenséget megvizsgáltuk szélesebb koncentrációtartományban is, és összehasonlítottuk ebben a vonatkozásban az amorf és a kristályos, biner FeNi ötvözeteket. Az eredményeket a 20. ábrán mutatjuk be:

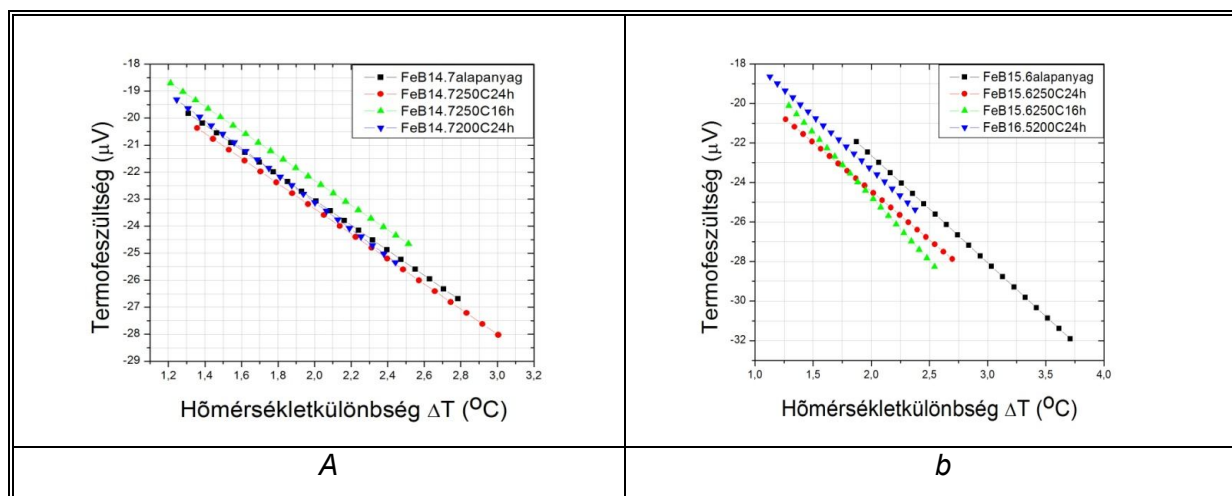


20. ábra: Amorf szerkezetű FeNiB ötvözet Seebeck együtthatója a Ni koncentráció függvényében

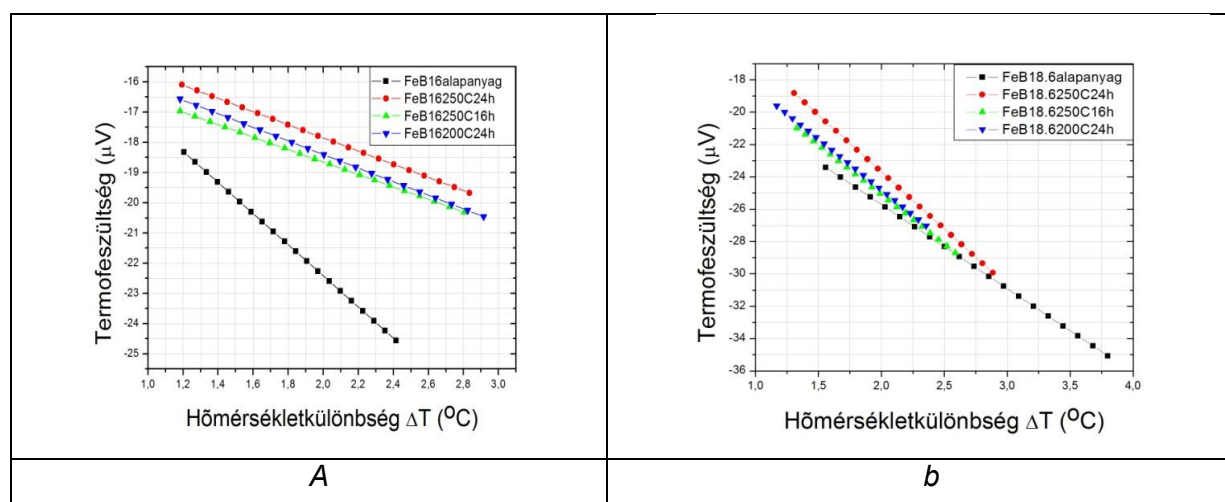
Az 20. ábrán látható, hogy a görbék meredeksége minimumon halad át, mind az amorf, mind a kristályos ötvözetekben a FeNi arány függvényében

Ennek oka elektronszerkezet stabilizáció, a minimum hely a képződéshő minimumához tehető.

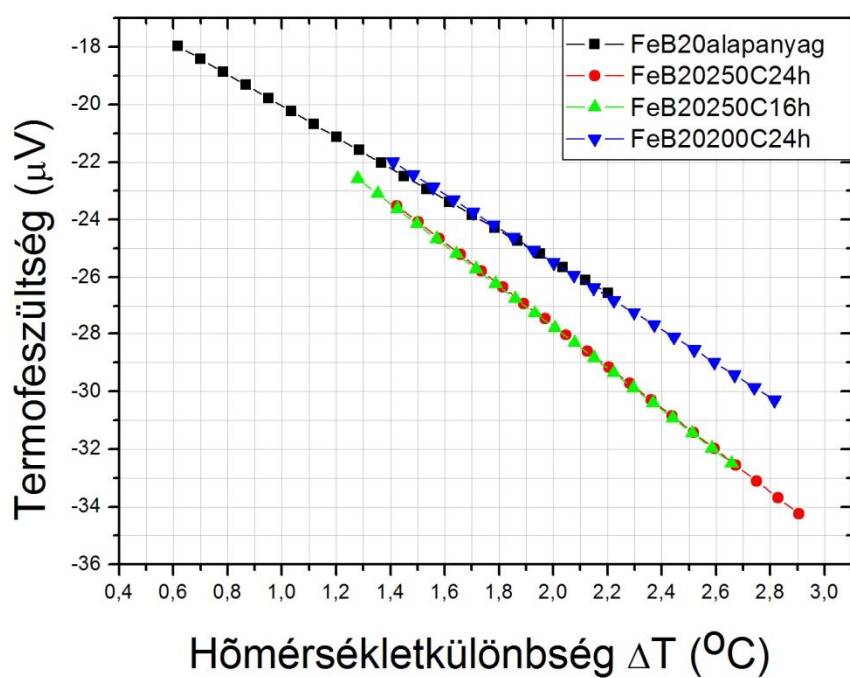
2. Termikus előélet, keménység és termofeszültség kapcsolata FeB amorf ötvözetekben



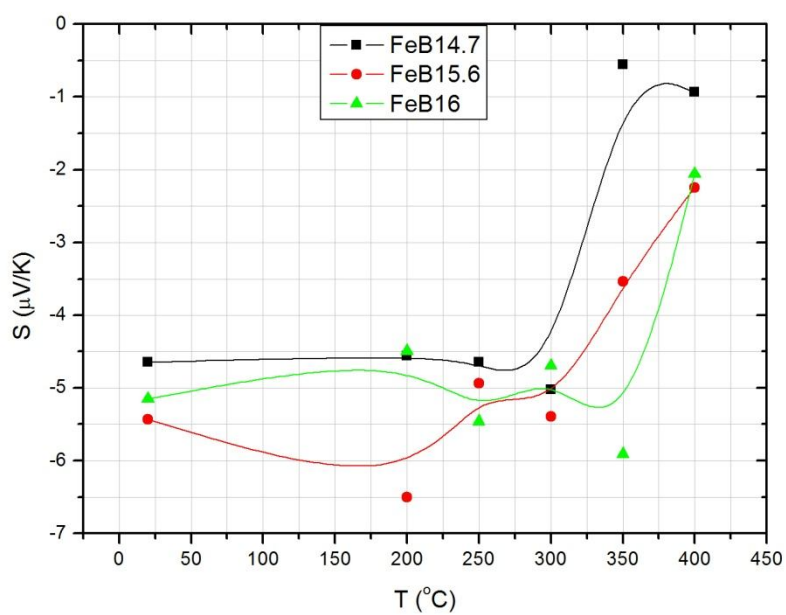
21. ábra: Termikus előélet hatása a termofeszültségre a: FeB14,7 és b: FeB15,6 mintákon



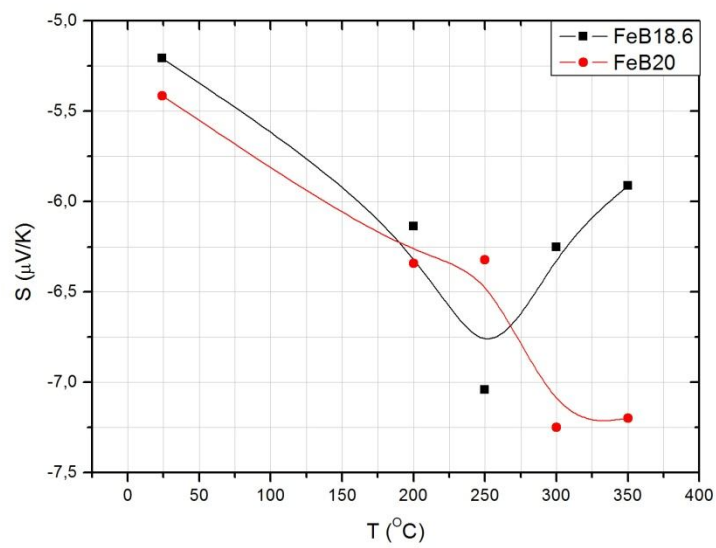
22. ábra: Termikus előélet hatása a termofeszültségre a: FeB16 és b: FeB18.6 mintákon



23. ábra: Termikus előélet hatása a termofeszültségre FeB20 mintán

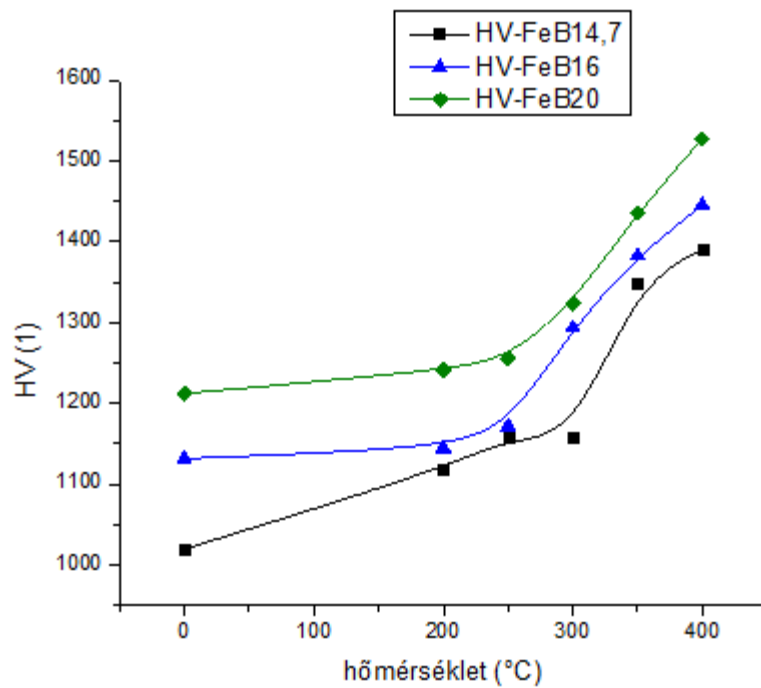


24-a

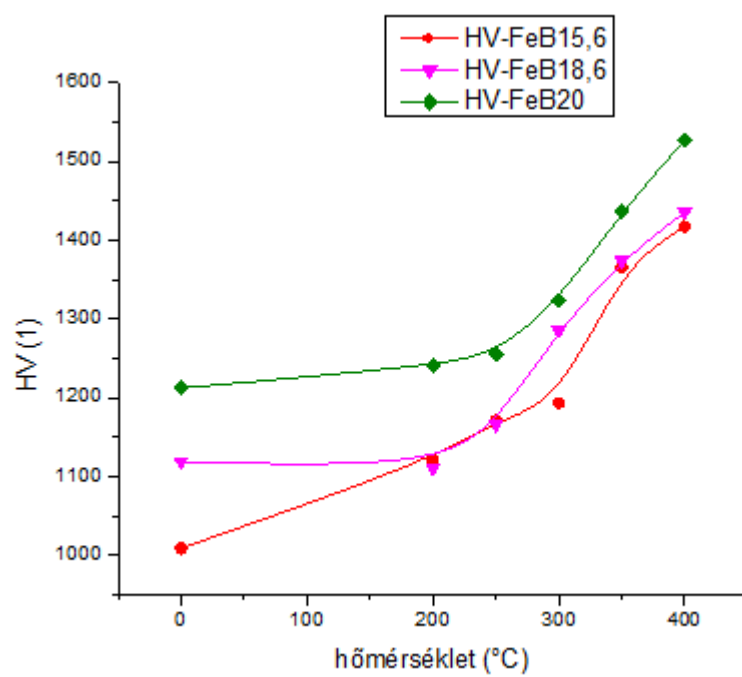


24-b

24. ábra: Seebeck együttható alakulása a hőkezelések hatására különböző összetételű FeB mintákon (a, -FeB_{14,7}; FeB_{15,6}; FeB₁₆) (b, -FeB_{18,6}; FeB₂₀)



25. ábra: Termikus előélet hatása a keménységre FeB amorf ötvözetekben



26. ábra: Termikus előélet hatása a keménységre FeB amorf ötvözetekben

Összefoglalás

A kémiai összetétel, a fázisviszonyok és a feszültségállapot hatását vizsgáltuk amorf és kristályos Fe-Ni alapú amorf és kristályos ötvözetekben termofeszültség és keménységmérés segítségével. A vizsgált ötvözetek a legismertebb lágymágneses anyagok csoportjait alkotják. Vizsgálataink eredményét az alábbiakban foglalhatjuk össze:

1. A termofeszültség változás összetételfüggése határozottabb, mint a metalloid koncentráció változtatásának hatása. Ez azzal magyarázható, hogy a vizsgált ötvözetekben az elektronszerkezet változására a fémes komponensek d-elektron sűrűségének van meghatározó szerepe.
2. Fe-Ni amorf és kristályos ötvözetekben a Seebeck együttható minimum értéket mutat a Ni-tartalom függvényében, hasonló összefüggés ismerhető fel a megfelelő összetételű amorf és kristályos ötvözetek képződés-hőjében. Ez a hasonlóság arra utal, hogy a Seebeck együttható (negatív irányban történő) eltolódása az elektronszerkezet ötvöztetés hatására történő stabilizációját jelzi.
3. A B-tartalom növekedésével az amorf Fe-B ötvözetek keménysége is növekszik, ami arra utal, hogy növekvő B-tartalommal az amorf állapot kötési-szerkezete közelít az ismert Fe_3B metastabil intermetallikus vegyület összetételéhez.
4. A kristályosodás hatására (az egyensúlyi fázisok megjelenésekor) az amorf Fe-B ötvözetek keménysége az összetételtől függetlenül jelentősen növekszik, az összetételbeli különbség azonban a kristályosodási folyamat után is megmarad.

Irodalomjegyzék

- [1] Rowe, D.M.: *Thermoelectrics Handbook: Macro to nano*.CRC Press, Boca Raton, 2006.
http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_effect
- [2] Blatt, F.J., Schroeder, P.A.: *Thermoelectric power of metals..* Plenum Press, New York, 1976. pp.1-6.
- [3] Debendetti P.G., Stillinger F.H., Nature 410/8 (2001) 259
- [4] Hung-Ju Yen, Mark Ching-Cheng Lin, Lih-Jin Chen, Measurement and simulation of residual stress in type 304 weld overlay stainless steel pipe, International Journal of Pressure Vessels and Piping, Volume 60, Issue 3, 1994, Pages 271-283, ISSN 0308-0161
- [5] B. Chassignole, R. El Guerjouma, M.-A. Ploix, T. Fouquet, Ultrasonic and structural characterization of anisotropic austenitic stainless steel welds: Towards a higher reliability in ultrasonic non-destructive testing, NDT & E International, Volume 43, Issue 4, June 2010, Pages 273-282, ISSN 0963-8695
- [6] Lovas A., Búza G.: Jövők anyagai, technológiái; Ötvözetolvadékok gyors hűtése és üvegképződés; Bányászati és kohászati lapok, Kohászat; 126:(11); (1993) szám, Az országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület Lapja; ISSN 0005-5670; pp.: 439-445
- [7] Lovas Antal, Az ötvözés és az előállítási körülmények szerepe a vas-bór alapú fémüvegek tulajdonságainak alakításában, Kandidátusi értekezés, KFKI 1990
- [8] Lovas A., – Kisdi-Koszó É., – Konczos G., – Potock L., – Vértési G.: Casting of ferromagnetic amorphous ribbons for electronic and electrotechnical applications; Philosophical Magazine B; 1990; Volume: 61; No. 4; ISSN 1364-2812; pp.: 549-565
- [9] Hugh O' Neill D. Sc., M. Met., F.I.M.: HARDNESS MEASUREMENT OF METALS AND ALLOYS; 1966 Second Edition; 1967; London : Chapman & Hall; Printed in Great Britain by Eyre and Spottiswode Limited at the Thanet Press

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani mindazoknak, akik segítségükkel hozzájárultak ezen dolgozat elkészítéséhez:

Szabó Attila Tanársegéd Úrnak, aki tanácsaival és szakmai észrevételeivel nélkülözhetetlen segítséget nyújtott mindvégig a dolgozat elkészítése alatt.

Dr. Lovas Antal c. Egyetemi Tanár Úrnak, aki a koncepcionális segítségen túl tanácsaival és észrevételeivel hozzájárult dolgozatunk létrejöttéhez.

Gépjárművek és Járműgyártás Tanszéknek, hogy a rendelkezésemre bocsátotta a vizsgálatokhoz szükséges eszközöket.