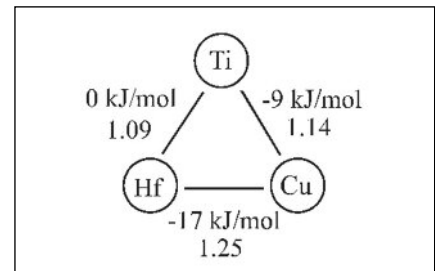


Cu-Hf-Ti amorf ötvözetek termodinamikai tulajdonságai

A Cu-alapú Cu-Hf-Ti ötvözetek a kísérletek szerint alkalmasak amorf szerkezet létrehozására öntéssel. A mesterötvözeteket tiszta színelemekből ívfényes olvasztással állítják elő, majd a mesterötvözet próbából szalagot vagy néhány mm átmérőjű rudat öntenek. Az öntött próbák szerkezetét röntgendiffraktométerrel (XRD) és átvilágításos elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgálják. Az amorf szerkezetűnek bizonyuló darabok néhány termodinamikai paraméterét differenciál szkenningskaloriméter (DSC) segítségével, méréssel határozzák meg, mint pl. T_L , T_S , T_g , T_x , néhányat pedig számítással kaphatnak, ΔT_x , T_{rg} . A paraméterek jellemezhetik egy ötvözet amorfképző képességét.



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

1. Bevezetés

A tömbi amorf fémek sorában a Fe-, Pd-, Co-, Zr-, Mg- stb. alapú fémötvözetek mellett néhány éve megjelentek a Cu-alapú amorf ötvözetek. Amorfképző képesség szempontjából a Cu-Zr, Cu-Zr-Al, Cu-Zr-Ti, Cu-Ti-Zr-Ni, Cu-Hf-Ti ötvözetek és ezek többkomponensű rendszerei [1–8] bizonyultak a legjobbaknak. Ez azt jelenti, hogy a szalagnál vastagabb, már néhány mm átmérőjű amorf rudat sikerült öntéssel előállítani. Egy ötvözet jó amorfképző tulajdonságát Inoue szabályai szerint három kritérium határozza meg [9]: 1) az alkotó atomok közötti méretkülönbség nagyobb legyen 12%-nál; 2) az egyes alkotópárok keveredési hője legyen minél nagyobb negatív érték; 3) az ötvözet legyen három, vagy ennél több alkotós. A kutatások előrehaladásával néhány ötvözet esetében sikerült bebizonyítani, hogy az említett kritériumoknak már részleges teljesülése esetén is képződhet tömbi amorf ötvözet. Ilyen ötvözetek vannak a Cu-Hf-Ti ötvözetrendszerben. Az atomok közötti méretkülönbségre és a keveredési hőre vonatkozó kitétel ezekben csak részben teljesül (1. ábra). A

$\text{Cu}_{100-x}\text{Hf}_x$ kétalkotós rendszerben $x = 32\text{--}40$ at% Hf-tartalom esetén öntéssel amorf szalag hozható létre, amelynek vastagsága $\sim 0,5$ mm. A Hf-nak, ill. a Cu-nak Ti-nal való részleges helyettesítése jelentős javulást hozott az ötvözet amorfképző képességében. Ez a javulás a hűtési sebesség drasztikus csökkenését is magával vonja, hiszen a szokásos $10^5\text{--}10^6$ K/s sebességnél jóval kisebb ($\sim 10^3$ K/s) lehűlési sebesség esetén is kaphatunk tömbi amorf fémeket.

2. A mesterötvözet és az amorf próbák előállítása

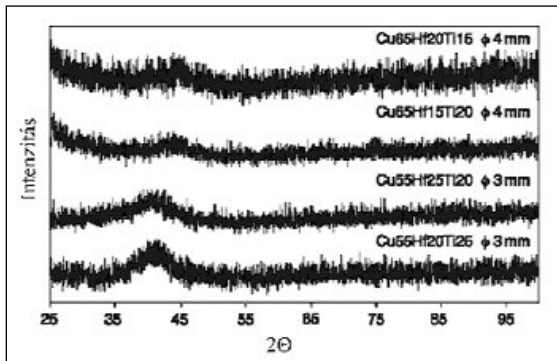
A különböző ötvözetek elkészítésekor tiszta színelemek (Cu, Hf, Ti 99,5–99,8%) kevertünk össze a kiválasztott összetételnek megfelelő arányban, majd ívfényes olvasztással készül el a mesterötvözet. Az olvasztandó elegyet egy vízhűtésű rézkokillába (hideg tégely) helyeztük. Az olvasztótérben néhány vákuumozás és Ar-gázzal való öblítési ciklus után azért, hogy a lehető legkevesebb oxigén maradjon a térben, a maradék megkötésére egy segédívvel Zr vagy Ti golyócskát (getter) olvasztottunk meg az ötvözet létrehozása előtt. A

mesterötvözet darabok olvasztásakor a 'pogácsákat' többször kell forgatni és újraolvasztani a jobb homogenitás elérése érdekében. Az elkészült mesterötvözet 'pogácsa' egy kis részét vizsgálatokhoz használtuk, a többi részéből vagy szalag készült az ún. melt-spinning technikával, vagy néhány mm átmérőjű rudat öntöttünk belőle olvadékleszívásos (suction casting) technikával, ill. rézkokillába történő öntéssel (copper mould casting). A szalag, ill. a rúd szerkezetét röntgendiffrakcióval és néhány esetben transzmissziós elektronmikroszkóppal ellenőriztük. Az előzetes vizsgálatok szerint amorf szerkezetűnek bizonyult darabok vizsgálata a termodinamikai tulajdonságok mérésével folytatódott (differenciál szkenningskaloriméterrel és termikus analízissel (DSC, DTA)).

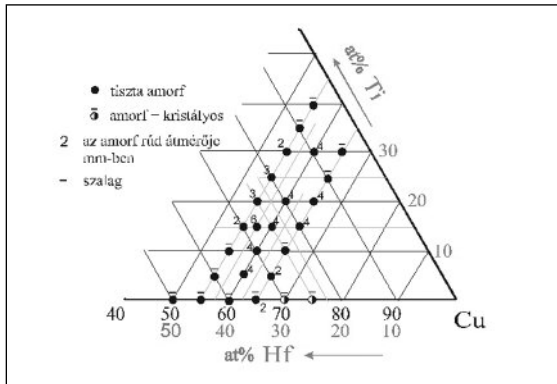
3. Az amorf próbák szerkezetvizsgálata

A különböző összetételű szalagok és rudak szerkezetét többnyire röntgendiffrakcióval ellenőriztük. A 2. ábrán háromalkotós Cu-Hf-Ti ötvözetekből készült 3, ill. 4 mm-es átmérőjű rudak [8] röntgendiffrakciós felvételei láthatók. A darabok amorf szerkezetét mutatja, hogy $2\Theta = 40^\circ$ környezetében egy széles diffrakciós 'domb' látható. A kristályos fázisra jellemző éles csúcsok nincsenek. Ebből az összetételből tehát sikerült több mm vastagságú amorf szerkezetű anyagot előállítani.

Rontó Viktória 1994-ben szerezte kohómérnöki oklevelét a Miskolci Egyetem Kohómérnöki Karán. 1994-től PhD-hallgatóként tanult a Miskolci Egyetem Fémteni Tanaszékén, később ugyanitt dolgozott tanársegédként, majd adjunktusként. 2001-ben szerezte doktori oklevelét, és 2002-től 20 hónapot töltött az olaszországi Torinói Egyetemen kutatói ösztöndíjjal. Itt kezdett foglalkozni Al-alapú amorf ötvözetekkel. 2007-től az MTA Anyagtudományi Kutatócsoportjában dolgozik, ahol Cu-alapú amorf fémek kutatása a fő területe.



■ 2. ábra. Cu-Hf-Ti rudak röntgendiffrakciós felvételei. $\text{CuK}\alpha$ [6]



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

A Cu-Hf-Ti ötvözetrendszer Cu sarkában vizsgált ötvözetek közül számos összetétel esetén érhető el amorf szerkezet, különböző vastagságokban. A 3. ábra összefoglalva ábrázolja a szakirodalomban eddig közzétett összetételeket, megadva az elérhető amorf szerkezetű darab méretét. Az ábrán vonal jelzi, ahol csak szalag önthető. A fekete kör egy számmal jelzi az amorf rúd átmérőjét mm-ben, és félig telt kör jelenti a részben kristályos, részben amorf szerkezetet.

Az elkészült próbák szerkezetét legtöbbször röntgendiffrakcióval vizsgáltuk, mivel az eljárás relatíve gyors, és a darabok nagy felületét lehet vele ellenőrizni. Ez a vizsgálótechnika azonban nem mutatja ki az $\sim 1\text{-}2\ \mu\text{m}$ -nél kisebb fázisokat. Pontosabb eredményt kapunk transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatokkal, amellyel már $3\text{-}5\ \text{nm}$ -es kristályos rész is kimutatható. Ez a módszer azonban nagyon időigényes, drága, és csak egy térfogat vizsgálatát teszi

lehetővé. Érdekes eredményt adott pl. a $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{10}$ ötvözet esetében egy HREM (high-resolution TEM) vizsgálat. Az öntött röntgenamorf szalagban összetétel szétválást mutatott ki. $5\text{-}10\ \text{nm}$ -es kristályos részek voltak láthatók az amorf mátrixban. Legtöbb esetben azonban megelégedtünk a röntgendiffrakciós mérési eredménnyel annak eldöntésére, hogy az elkészült darab amorf szerkezetű-e.

4. Termikus stabilitás és amorfképző képesség (GFA*)

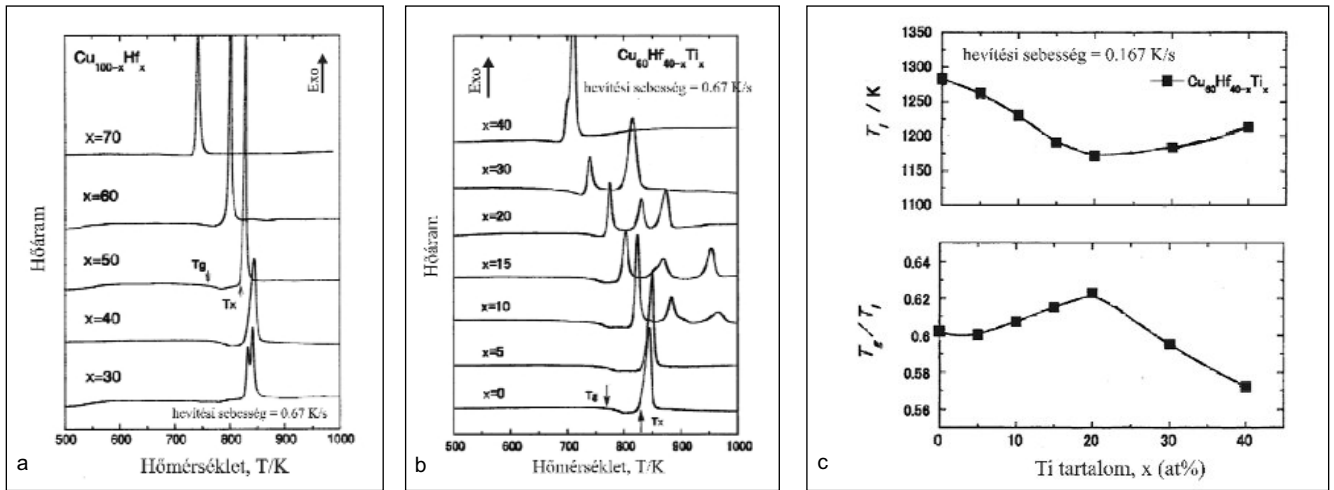
A Cu-Hf-Ti ötvözetrendszer Cu sarkában szisztematikus rendben állítottunk elő mesterötvözeteket, amelyekből öntéssel szalag vagy rúd formájú amorf darabok készültek (3. ábra) [5–8]. Az ötvözetek egyik jellemző paramétere a likvidusz (T_L) és a szolidusz (T_S) hőmérséklet, azaz az egyensúlyi kristályosodás kezdő és befejező hőmérséklete, amelyet DTA-val (differential thermal analysis) mérhetünk. Az amorf állapotú ötvözetek termikus paramétereit DSC-vel (differential scanning calorimeter) határoztuk meg úgy, hogy az amorf darabot szabályozott sebességgel hevítettük szobahőmérsékletre adott hőmérsékletre. Az amorf állapot stabilitását, ill. tulajdonságait leíró fontos paraméter az üvegesedési (T_g) hőmérséklet, amelyen a szilárd amorf ötvözet túlhűlt olvadék tartományba kerül, és a kristályosodási (T_x) hőmérséklet, ahol a túlhűlt olvadék tartományból metastabil vagy stabil fázis(ok) kristályosodása kezdődik. Ezekből a mért jellemzőkből származtatható a $\Delta T_x = T_x - T_g$, a túlhűlt olvadék tartomány, valamint a redukált üvegesedési hőmérséklet, a $T_{rg} = T_g/T_L$. E két paraméter közelítő becsléssel jellemzi az ötvözetek amorf-

képző képességét. Minél nagyobb a ΔT_x tartomány és a T_{rg} érték, annál stabilabb és jobb amorfképző egy ötvözet. Megfelelő értékek esetén az adott ötvözetéről feltételezhető, hogy a szalagnál vastagabb, amorf szerkezetű darab is önthető belőle.

Az 4. ábrán $\text{Cu}_{100-x}\text{Hf}_x$ (a) és $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{40-x}\text{Ti}_x$ (b) amorf szalagok DSC görbéi láthatók, bejelölve a T_g és T_x hőmérsékleteket. A görbéken a csúcsok megjelenése jelzi az amorf fázis átalakulását kristályos fázissá, ami történhet egy vagy több átalakulási folyamattal. Többalkotós ötvözetek esetében az átalakulás gyakran több metastabil, ill. stabil fázis képződésével megy végbe. Az 4c ábra a $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{40-x}\text{Ti}_x$ ötvözet likvidusz (T_L) és redukált üvegesedési (T_g/T_L) hőmérsékletét mutatja a Ti-tartalom függvényében. Látható, hogy ennél az ötvözetsorozatnál 20 at% Ti esetében mértük a legkisebb T_L -t, ennek következtében a T_g/T_L nagy (0,62). Korábbi kísérletek szerint azokból az ötvözetekből, melyeknek a T_g/T_L értéke nagyobb mint 0,6, tömbi amorf próbát lehet készíteni, Cu formába öntéssel [10]. A $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{20}$ ötvözet esetében ez egy 4 mm átmérőjű amorf rúd (3. ábra).

Az 5. ábra T_g -t, T_x -et, ΔT_x -et és T_{rg} -t ábrázolja az összetétel függvényében (z tengely). Az x és y tengelyeken a Cu-, ill. a Ti-tartalom atom%-ban van feltüntetve, a harmadik ötvöző mennyisége e kettőből már következik. A diagramokon a pontok 'xy' és 'zx' vetületét ábrázolva jól követhető valamely ötvöző változásának hatása. A pontok jobb elkülöníthetősége érdekében az ábrán az azonos Ti-tartalomhoz tartozó értékek azonos jelűek. Az 5a ábrán T_L látható az összetétel függvényében. Eddigi kísérleti tapasztalatok szerint azoknak az ötvözeteknek jó az amorfizálhatósága, amelyeknek az összetétele eutektikus közeli. A háromalkotós Cu-Hf-Ti ötvözetrendszer likviduszfelülete még nem ismert, de a mérési adatok alapján növekvő Ti-tartalom esetén likvidusz-hőmérséklet csökkenés tapasztalható. A vizsgált ötvözetartományban 15, 20 és 30 at% Ti-tartalomnál mérhető kis T_L hőmérséklet.

*Az amorfképző képesség angol megfelelője a 'glass forming ability', ennek rövidítése a GFA. Mivel ez a mozaikszó és tartalma már elterjedt a magyar szakirodalomban is, ezért úgy döntöttem, az angol rövidítést használok a magyar AKK helyett.



■ 4. ábra. $\text{Cu}_{100-x}\text{Hf}_x$ (a) és $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{40-x}\text{Ti}_x$ (b) amorf szalagok DSC görbéi [5,6]; c) a $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{40-x}\text{Ti}_x$ ötvözet likvidusz (T_L) és redukált üvegesedési hőmérséklete (T_g/T_L) a Ti-tartalom függvényében [6]

A 3. ábra is ezt bizonyítja, hiszen az ilyen összetételű ötvözetekből sikerült a legvastagabb amorf rudakat önteni. Az 5b ábrán jól megfigyelhető a T_g (hőmérséklet-átmenet szilárd amorf állapotból túlhűtött olvadék állapotba) csökkenése a Ti-tartalom növekedésével. 0%-tól 40%-ig növelve a Ti-tartalmat az ötvözetben a mért T_g hőmérséklet akár 100 °C-ot is csökken. Állandó Ti-tartalomnál viszont a Cu mennyiségének növekedésével (azaz a Hf-tartalom csökkenésével) enyhe növekedést mutat a T_g hőmérséklet. Ez a tendencia 30 at% Ti-tartalomig figyelhető meg. Hasonló változás

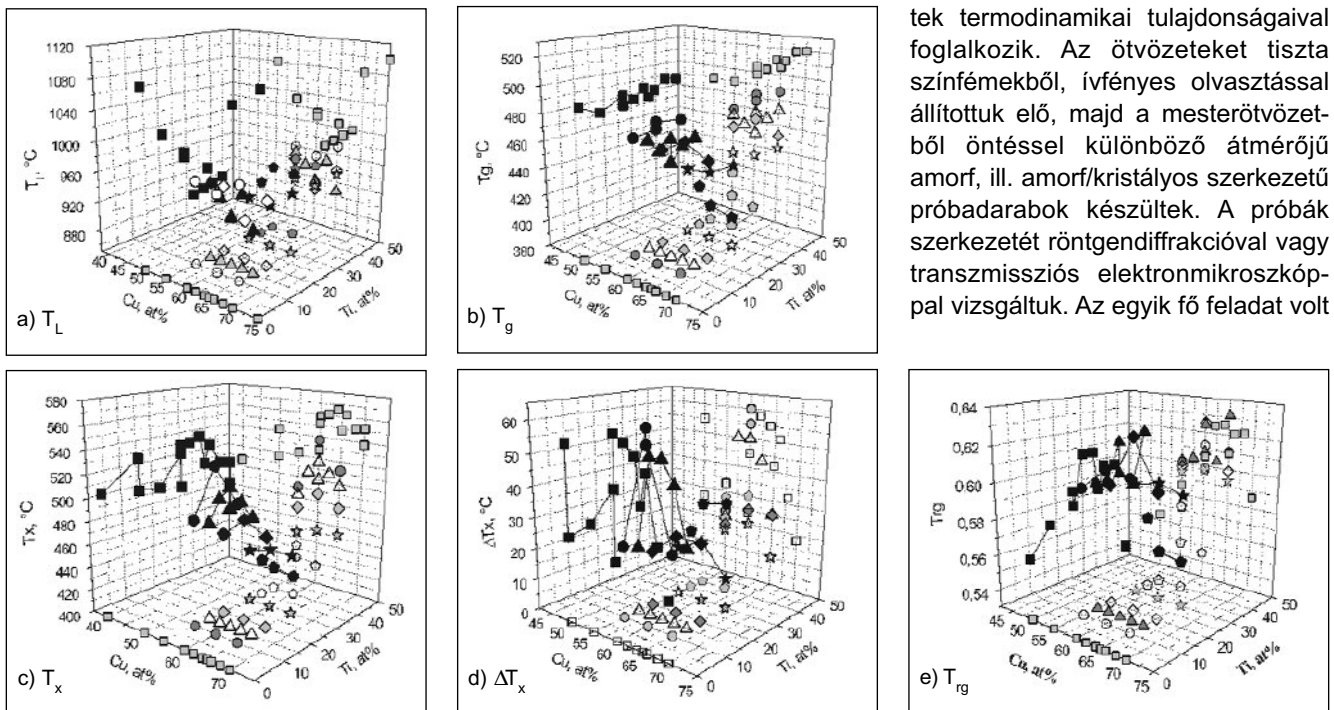
tapasztalható a T_x értékek (kristályosodás amorf állapotból) esetében (5c ábra). A Ti ötvöző hozzáadásával egyre csökken az ötvözetek T_x hőmérséklete. A T_g és T_x hőmérsékletek mutatják egy-egy ötvözet esetében az amorf szerkezet hőállóságát.

A ΔT_x hőmérséklet-tartomány ($T_x - T_g$) az amorf ötvözetek képlékenyalakítása szempontjából igen fontos tartomány, mert az ötvözet túlhűtött olvadéktartományban van, a viszkozitása annyira lecsökken, hogy a képlékenyalakítása könnyű. Az 5d ábrán jól látható, hogy a Ti-tartalom növekedése csökkenti a ΔT_x tartományt. Kevés

azoknak az ötvözeteknek a száma, amelyeknek 40 °C, vagy annál nagyobb a túlhűtött olvadék tartománya. Az 5e ábra a vizsgált ötvözetek T_{rg} értékeit mutatja. Korábbi tapasztalatok szerint jó amorfképző egy ötvözet, ha a T_{rg} értéke 0,6 vagy annál nagyobb. A Cu-Hf-Ti rendszer Cu sarok felőli ötvözeitei esetében az 55-65 at% Cu és 10-20 at% Ti (15-35 at% Hf) tartalmú ötvözetek a leginkább alkalmasak tömbi amorf darabok előállítására.

5. Összefoglalás

A cikk egyes Cu-Hf-Ti amorf ötvözetek termodinamikai tulajdonságaival foglalkozik. Az ötvözeteket tiszta színtémekből, ívfényes olvasztással állítottuk elő, majd a mesterötvözetből öntéssel különböző átmérőjű amorf, ill. amorf/kristályos szerkezetű próbadarabok készültek. A próbák szerkezetét röntgendiffrakcióval vagy transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. Az egyik fő feladat volt



■ 5. ábra. A Cu-Hf-Ti ötvözetrendszer termodinamikai paramétereit az összetétel függvényében

az amorf darabok termodinamikai jellemzőinek (T_L , T_S , T_g , T_x , ΔT_x , T_{rg}) meghatározása DTA-val, ill. DSC-vel. A T_g , T_x , ΔT_x , T_{rg} paraméterek fontos jellemzői egy ötvözet amorfképző képességének (GFA). A Cu-Hf-Ti ötvözetrendszerben maximum 6 mm átmérőjű, a legtöbb esetben 4 mm átmérőjű, tisztán amorf szerkezetű rudat sikerült önteni. A ΔT_x és a T_{rg} paraméterek azonban nem feltétlenül jelentik egy ötvözetnél, hogy tömbi amorf próba önthető belőle.

A további vizsgálatok célja az ötvözetek amorfképző képességének javítása, az alapötvözet összetételének módosításával, új ötvözők adagolásával. Az eddigi eredmények alapján azonban nem sikerült jelentősen növelni az alapötvözet GFA tulajdonságát.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt

részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] Yang, Y. J. – Xing, D. W. – Shen, J. – Sun, J. F. – Wei, S. D. – He, H. J. – McCartney, D. G.: Journal of Alloys and Compounds, Vol. 415, Issues 1–2, (2006), 106–110.
- [2] Lin, Tao – Jiang, Jianguo – Bian, Xiu-fang – Dong, Ying: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 16, Issue 3, (2006), 604–606.
- [3] Kim, Y. C. – Lee, J. C. – Cha, P. R. – Ahn, J. P. – Fleury, E.: Materials Science and Engineering: A, Vol. 437, Issue 2, (2006), 248–253.
- [4] Men, H. – Pang, S. J. – Zhang, T.: Materials Science and Engineering: A, Vol. 408, Issues 1–2, (2005), 326–329.
- [5] Jia, P. – Xu, J.: Journal of Materials Research, 24, (2009), 96–106.
- [6] Inoue, – Zhang, – Zhang, T. – Kurosaka, K.: Acta Materialia, 49, (2001), 2645–2652.
- [7] Figueroa, I. A. – Davies, H. A. – Todd, I. – Verduzco, J. A. – Hawksworth, P.: Journal of Materials Online, AZojomo 3, (2007), 1–8.
- [8] Figueroa, I. A. – Davies, H. A. – Todd, I.: Journal of Alloys and Compounds, 434–435, (2007), 164–166.
- [9] Inoue, A.: Bulk Amorphous Alloys—Preparation and Fundamental Characteristics, Trans Tech Publications Inc., Netherlands, 1998.
- [10] Inoue, A.: Materials Science and Engineering: A, 226–228, (1997), 357–363.

KÖNYVISMERTETŐ

Életpályák – Kohászat

Szerkesztette: Dr. Horn János

Horn János, az OMBKE tiszteleti tagja gondozásában 2002-ben jelent meg a hozzánk közelálló szakmák kiemelkedő hazai képviselőinek önvallomását tartalmazó Életutak/Életpályák sorozat első kötete. A sorozat most megjelent 12. kötetében a hazai kohászat meghatározó személyiségei vallanak pályájukról, tanulmányaikról, a szakma elmúlt 60 évében játszott szerepükről, a magyar kohászat és vállalatuk sorsának, helyzetének alakulásáról. A kötet kiadását a Vasas Szakszervezeti Szövetség mellett az OMBKE, a Magyar Vas- és Acélipari Egyesülés és az InnoFerro Kft. támogatta.

A kötet a következő személyiségek írásait tartalmazza: Drótos László, Farkas Ottó, Horváth Csaba, Horváth István, Károly Gyula, Pilissy Lajos, Szabó Ferenc (postumus megjelenés), Sziklavári János, Tardy Pál, Tolnay Lajos, Tóth László. A nyilatkozók összetétele önmagában is

figyelemre méltó: három korábbi Duna-ferr vezérigazgató, két korábbi vezérigazgató a Lenin Kohászati Művektől (Diósgyőr), két nyugalmazott egyetemi professzor, két korábbi OMBKE elnök, a hazai nemesacélgártás, ill. a hazai kohászati

K+F egyik vezéralakja, a Csepeli Fémmű egykori meghatározó műszaki vezetője és szaklapunk korábbi főszerkesztője vállalta a megszólalást. Egyéni sorsuk ismertetése mellett saját szempontjaik szerint mindnyájan értékelték a szakma, az általuk irányított szervezet helyzetének, sorsának alakulását. Érdekes és tanulmányos olvasmány egybevetni a meglehetősen különböző kiinduló helyzetekből a szakma csúcspontjára érkezett szakemberek véleményét az elmúlt évtizedekről, így a kiadvány a szak-



■ Könyvátadó a Vasas Szakszervezet Székházában

matörténészek részére is értékes forrásmunka.

A mintegy 450 oldalas könyv átadására stílszerűen a Vasas Szakszervezeti Székházban került sor (I. kép). A fő támogató és a szerkesztő bevezető szavai után jó hangulatú, érdekes beszélgetés alakult ki a jelenlévők között. Horn János bejelentette, hogy újabb felkérést fog közzé tenni önvallomás készítésére azon kohászok között, akik ebbe a kötetbe nem kerülhettek be.

Tardy Pál