

Tomolya K., et al., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2014) 73-82

CuZr alapú ötvözetekben őrlés hatására végbemenő kristályos-amorf átalakulások vizsgálata

Crystalline-amorphous transformation by ball-milling in CuZr based alloys

Tomolya K.*, Janovszky D., Sycheva A., Roósz A.

MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoport, Miskolc-Egyetemváros

**femkinga@uni-miskolc.hu*

Absztrakt

A cikk $(\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{45}\text{Al}_6)_{100-x-y}\text{Ni}_x\text{Ti}_y$ ($x = 0, 10; y = 0; 10$) ötvözetek mechanikai őrlésével és az őrlés szerkezetre gyakorolt hatásával foglalkozik. Homogén, kristályos mesterötvözetet 25 óráig őrltünk, hogy amorf vagy amorf/kristályos szerkezetű port hozzunk létre. Az amorf átalakulás folyamata függ az ötvözet összetételétől. $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{45}\text{Al}_6$ esetében 15 órás őrlés elegendő volt az ún. röntgen-amorf szerkezet kialakulásához. Az őrlési idő azonban kis mennyiségű Ti és Ti-Ni ötvözők hozzáadásával megnövekedett.

Abstract

The paper deals with the effect of ball-milling on the structure in $(\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{45}\text{Al}_6)_{100-x-y}\text{Ni}_x\text{Ti}_y$ ($x = 0, 10; y = 0; 10$) alloys. Homogenous, crystalline master alloys were milled for 25 hours in order to produce amorphous or amorphous/crystalline powders. The amorphization progress depends on the composition of the alloys. Based on the XRD analysis, in the case of $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{45}\text{Al}_6$ alloy amorphous state could be reached after 15 h of milling. By Ti and Ti-Ni addition, the milling time enhanced.

Bevezetés

A tömbi amorf fémek (BMG: Bulk Metallic Glasses) az utóbbi pár évtizedben a kutatók figyelmének középpontjába került a kitűnő mechanikai, kémiai és mágneses tulajdonságaik miatt [1, 2, 3]. A réz alapú, és különösen a Cu-Zr-Al ötvözetek ígéretesek a nagy üvegeképző hajlamuk (GFA: Glass Forming Ability), viszonylag nagy nyúlásuk és olcsóságuk miatt [1]. Amorf állapotot létrehozhatunk olvadék állapotból vagy szilárd fázisú technikákkal, így például öntéssel vagy porkohászati úton (őrlés, sajtolás, szinterelés). Az öntészeti úton történő gyártást korlátozza, hogy az elérhető vastagságot befolyásolja a kritikus hűtési sebesség. Az ötvözet összetételétől függően változik az önthető amorf darab vastagsága. Így például CuZrAgAl esetében maximum 25 mm átmérőjű darabot tudtak eddig önteni [4].

A porkohászati technológia ezzel szemben vastagabb darabok előállítására is alkalmas lehet, ennek első lépése az amorf vagy amorf/kristályos kompozit por

Tomolya K., et al., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2014) 73-82

gyártása. Őrlés során a golyók által közölt mechanikai energia egy része az amorf szerkezet kialakulását szolgálja, miközben a szemcsék aprózódása és összehegedése egyaránt zajlik. Olyan folyamatok ismétlődnek, mint a mechanikai keveredés, a hideghegedés, a szemcsék töredezése. Végül megváltozott anyagszerkezetű, közepesen diszperz porokat (átlagos szemcseméret $<50 \mu\text{m}$) kapunk. A folyamat során kristályhibákat viszünk be a kristályos anyagok (fázisok) szerkezetébe, ilyenek a diszlokációk, rétegződési hibák, ikerhatárok [5,6,7]. A kristályos fázis ezeknek a folyamatoknak, a hibák halmozódásának (hibakonzentráció növekedés) köszönhetően amorf szerkezetűvé válik [8]. A porok ezt követően porkohászati úton (PM: Powder Metallurgy) feldolgozásra kerülnek és BMG-k készülnek belőlük. A szemcsék mérete és más paraméterei befolyásolják a végtermék minőségét, amely nem képezi a cikk részét.

Ebben a munkában kristályos $(\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{45}\text{Al}_6)_{100-x-y}\text{Ni}_x\text{Ti}_y$ ($x = 0, 10$; $y = 0; 10$) ötvözeteket őrltünk golyós malomban. Az őrlés során folyamatosan vizsgáltuk a szemcsék szerkezetváltozását, az ötvözők hatását és meghatároztuk a teljesen amorf szerkezet kialakulásához szükséges időt.

Kísérletek

$(\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{45}\text{Al}_6)_{100-x-y}\text{Ni}_x\text{Ti}_y$ ($x = 0, 10$; $y = 0; 10$) összetételű mesterötvözeteket állítottunk elő Cu, Zr, Al tiszta fémek argon alatt történő ívfényes olvasztásával. Az 1. táblázat a mesterötvözetek összetételét mutatja be.

1. táblázat: A mesterötvözetek összetétele					
	Elemek, at%				
	Cu	Zr	Al	Ti	Ni
1. ötvözet	49	45	6	0	0
2. ötvözet	44,1	40,5	5,4	10	0
3. ötvözet	39,2	36	4,8	10	10

A mesterötvözeteket előkészítettük az őrléshez, azaz aprítottuk és $300 \mu\text{m}$ szemcseméret alá frakcionáltuk szita segítségével. A mechanikai őrlés nagy energiájú Pulverisette 5 golyósmalomban történt. A tégely és a golyók anyaga saválló acél volt. A golyók átmérője 5, 7 és 10 mm. Az őrlés szárazon, argon védőatmoszféra alatt történt, 200 fordulat/perc sebességgel, 20:1 golyó-por tömegarányal. A használt őrlési paraméterek korábbi kísérleti munka eredményein alapulnak [9]. A teljes őrlési folyamatot 25 óráig vizsgáltuk. Egy órás őrlést követően 2 órás állás következett, hogy a tégely lehűljön. 5 óránként mintát vettünk a szerkezet vizsgálatának céljából és ezáltal az őrlés közben lezajló események eredményeit vizsgáltuk.

A szerkezetvizsgálatokhoz a mesterötvözetet és a porokat is műgyantába ágyaztuk, políroztuk, majd 0,5 %-os HF-ban 5 másodpercig marattuk. A mesterötvözetek és a porok szerkezetét Bruker AXS Energy-dispersive X-ray Spectrometer (EDAX) berendezéssel felszerelt Hitachi S4800 pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope) vizsgáltuk. Philips PW 1830 röntgendiffraktométer (XRD) segítségével elemeztük a szerkezetet monokromatizált

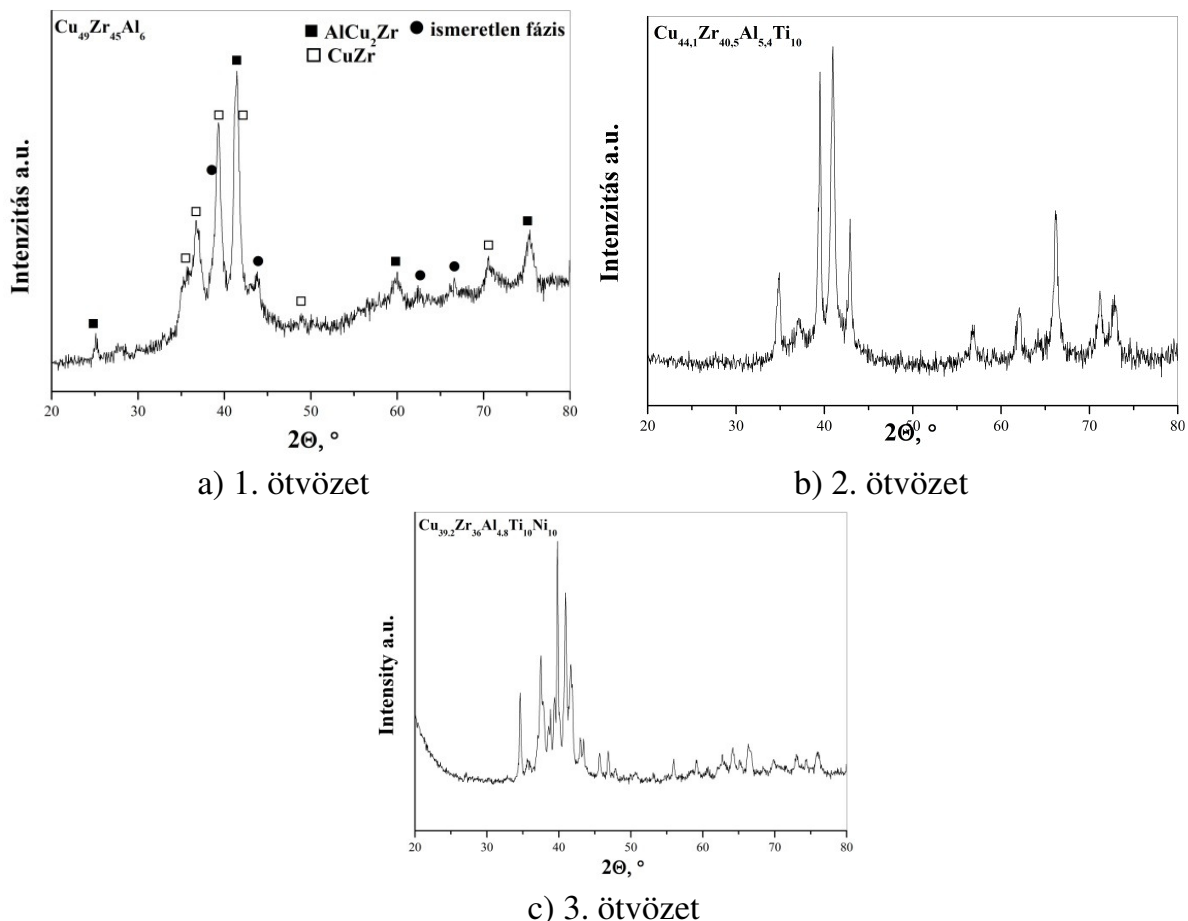
Tomolya K., et al., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2014) 73-82

CuK α 0,15418 nm hullámhosszú sugár segítségével. Az amorf hányad meghatározása a röntgendiffraktogram alapján történt, amelyhez az ingyenes Fityk 0.98 szoftvert és a saját fejlesztésű GerKiDo programot használtuk. Az ingyenes programmal görbékét illesztettünk a csúcsokra és az amorf dombra, míg a GerKiDo program a görbék alatti területeket számolja. A kapott eredményeket felhasználva adható meg az amorf térfogat hányada az adott mintában [10].

Eredmények

Mesterötvözetek vizsgálata

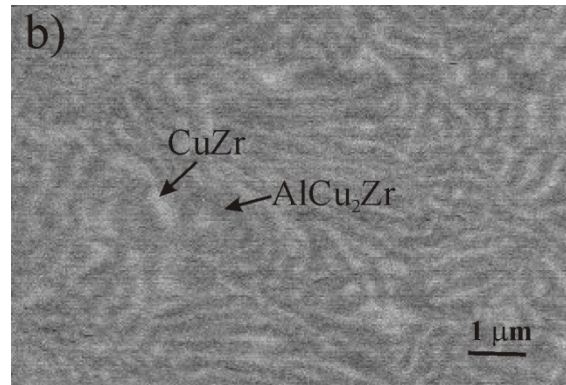
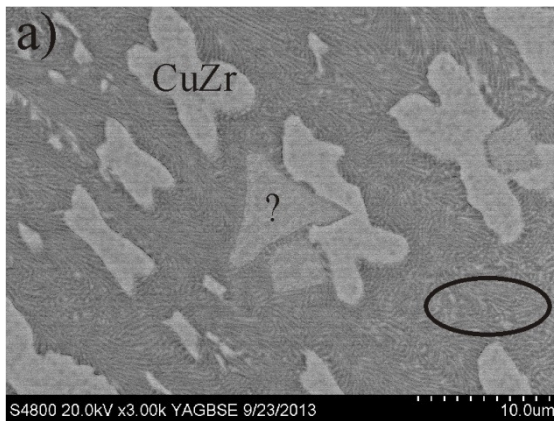
A mesterötvözeteket ívfényes olvasztó berendezésben állítottuk elő, amelyben a megolvasztást követően nagy hűlési sebességgel hűthető a darab. A darabok felső része az argon védőatmoszférával érintkezik, amely legalább 100 K/s hűtési sebességgel hűlt. Az 1. ábra a mesterötvözetek röntgendiffrakciós felvételeit mutatja, amelyeken az éles csúcsok a kristályos szerkezetre utalnak. Az 1a. ábrán a háromalkotós ötvözet (1. ötvözet) diffraktogramja látható, amely AlCu₂Zr-t, CuZr-t és egy ismeretlen fázist tartalmaz. 1b. ábra és a 1c. ábra a 2. ötvözet és a 3. ötvözet felvételét demonstrálja. Ezekben az ötvözetekben lévő fázisok azonosítását nem végeztük el.



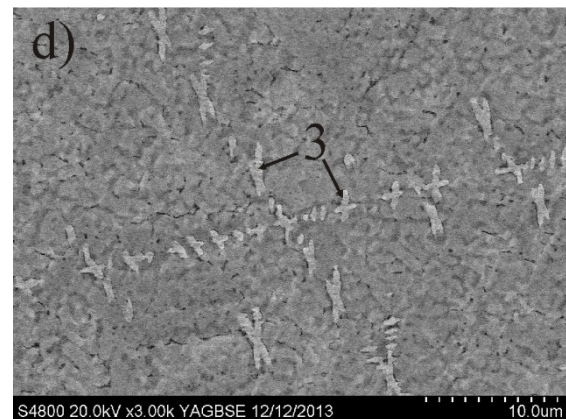
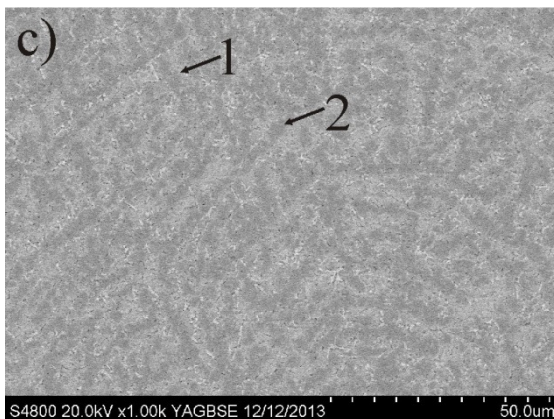
1. ábra: A mesterötvözetek diffraktogramjai

Tomolya K., et al., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2014) 73-82

A 2. ábra a mesterötvözetek pásztázó elektronmikroszkópos felvételeit mutatja. Az 1. ötvözet fázisai egyértelműen megkülönböztethetők és a röntgenes eredményeket alapul véve azonosíthatóak. Egy nagyon finom eutektikus szövetelemben, mint mátrixban található a CuZr és az ismeretlen fázis. Az eutektikumot a CuZr és az AlCu₂Zr fázisok alkotják. Ezen fázisokat transzmissziós elektronmikroszkóppal azonosítottuk (TEM: Transmission Electron Microscope), amelyet egy korábbi munkánkban közöltünk [11]. A 2. ötvözet szintén egy finom eutektikus szövettel rendelkezik, amelyekben primér dendritek találhatóak (3. fázis). Az eutektikum szürke fázisa (2. pont) egy titánban gazdag fázis, amelyben mind a négy összetevő megtalálható.

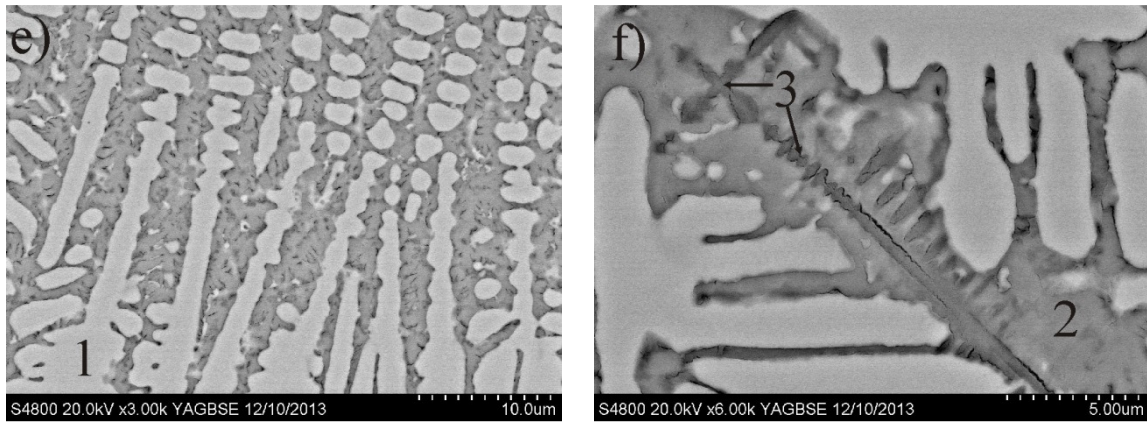


a) és b) Az 1. ötvözet keresztcsiszolata



b) és c) A 2. ötvözet keresztcsiszolata

Tomolya K., et al., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2014) 73-82



d) és e) A 3. ötvözet keresztcsiszolata

2. ábra: A mesterötvözetek szerkezete

A 2. táblázat a 2. ötvözet és a 3. ötvözet fázisainak EDAX-szal mért összetételét mutatja ~1 atomszázalékos hibahatárral. A 3. ötvözetben kétféle dendrites fázis található (2d-e. ábra, 1. pont és 3. pont) a titánban gazdag, szürke mátrixban (2. pont). Valamennyi esetben megállapítható, hogy a szerkezet homogén, aminek nagy a jelentősége a további műveletek szempontjából.

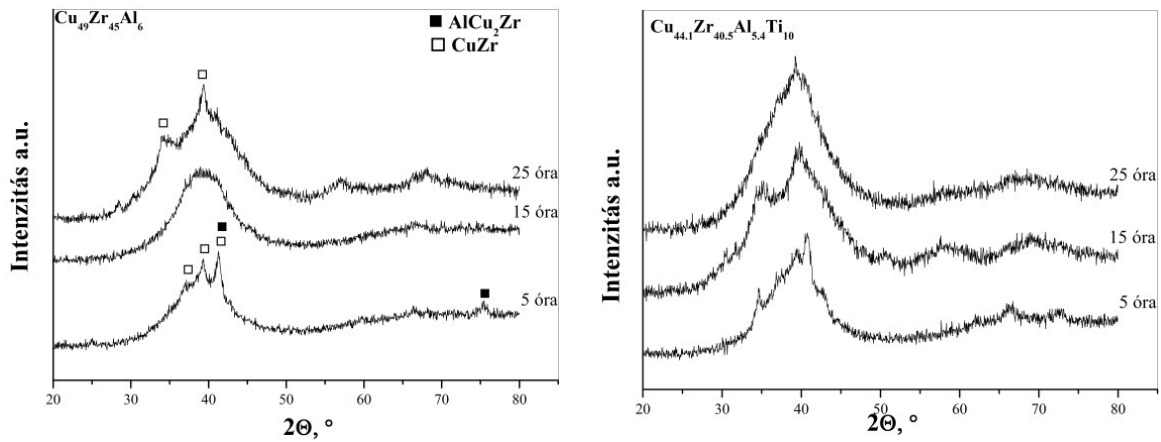
2. táblázat: A fázisok EDAX-szal mért összetételei

Minta	Fázis	Ábra	Összetétel, at%				
			Cu	Zr	Al	Ti	Ni
2. ötvözet	1	2b. ábra	51	41	2	6	-
	2	2b. ábra	46	35	5	14	-
	3	2c. ábra	40	45	6	9	-
3. ötvözet	1	2d. ábra	40	38	3	10	9
	2	2e. ábra	42	30	5	15	8
	3	2e. ábra	46	32	3	11	8

Őrölt porok vizsgálata

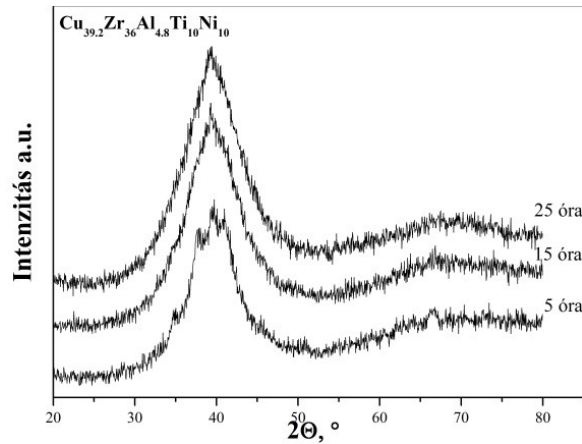
A 3. ábra az őrölt porok röntgenes eredményeit mutatja, amelyen keresztül tanulmányozható az idő függvényében a porok szerkezetváltozása.

Tomolya K., et al., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2014) 73-82



a) 1. ötvözet

b) 2. ötvözet

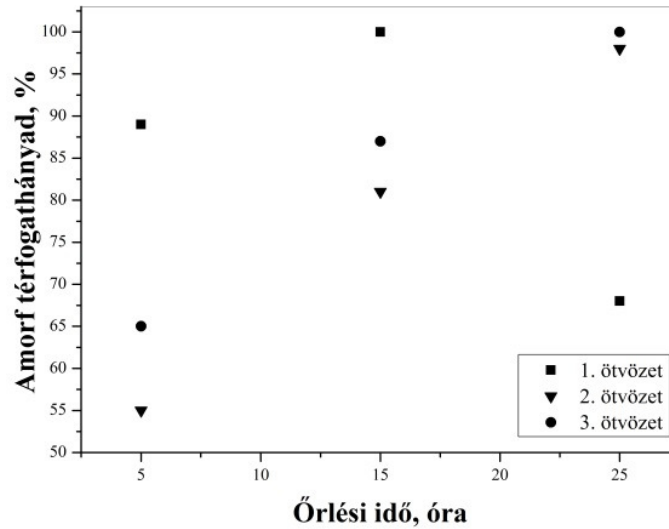


c) 3. ötvözet

3. ábra: Az őrlött porok röntgendiffraktogramjai

A kristályos ötvözet röntgendiffraktogramja a kristályos fázisokhoz tartozó csúcsokat tartalmazza. Amorfizálás során a csúcsok száma és intenzitása csökken és megjelenik az ún. amorf domb. Teljesen amorf szerkezetnél csak ez az amorf domb látható. A golyósmalomban történő amorfizálás egy reverzibilis, ciklikus folyamat, további őrlés hatására újra kristályos csúcsok jelennek meg, mivel új kristályos fázisok keletkeznek. Valamennyi őrlési kísérletet 25 óráig végeztünk, mivel a korábbi kísérleteink alapján ezt választottuk maximális őrlési időnek, hogy a tégelyből és a golyókból bekerülő szennyeződések elkerüljünk (Fe, Cr, Ni). Az amorf átalakulás függ az ötvözet összetételétől, így ötvözetenként meghatározható a teljes amorfizációhoz szükséges idő.

Tomolya K., et al., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2014) 73-82

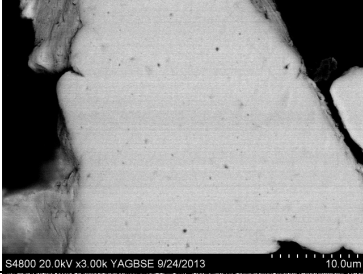
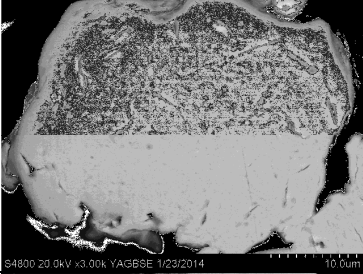
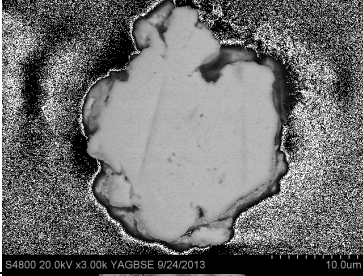

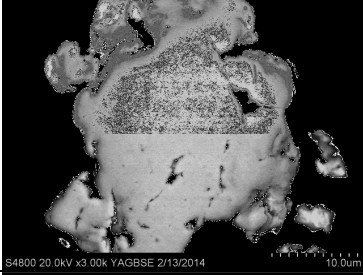
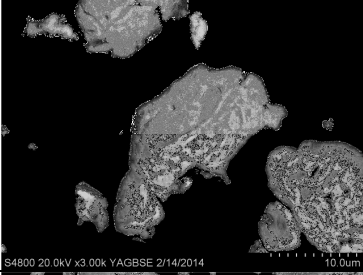
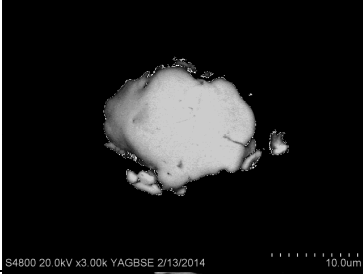
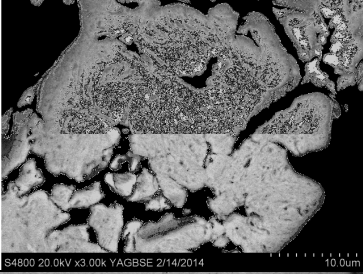
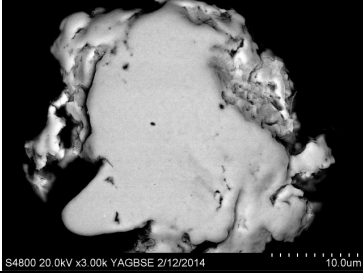
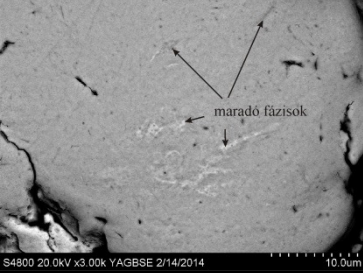
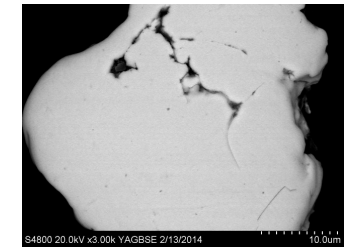
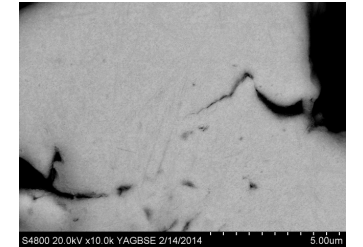


4. ábra: Amorf térfogathányad az őrlési idő függvényében

A 4. ábra a röntgenes diffraktogramokból számolt amorf térfogat hányadokat mutatja az őrlési idő függvényében. Az 1. ötvözetnél, 5 órás őrlést követően a szerkezet 85 térfogatszázaléka alakult át amorf szerkezetűvé, 15 órát követően pedig 100 százaléka. Ez az ún. röntgen-amorf szerkezet. A 3. ötvözetnek több időre van szüksége a teljes amorfizációra, míg a 2. ötvözetben nem megy végbe teljes amorfizáció 25 óra alatt sem. Ebben az esetben 98 térfogatszázalék az amorf hányad 25 órát követően.

A 3. táblázat visszaszórt pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket mutat a porokról 15 és 25 órás őrlést követően. Az átlagos szemcseméret 10-40 μm 25 órás őrlés után. A 15 órás porokban pórusok és üregek találhatóak, amely egyértelműen az őrlés közben lejároló folyamatok, mint a törés és összehegedés eredménye. A nagymértékű mechanikai hatás következményeként repedések találhatóak a szemcséken. További őrlés során az eredeti fázishatárok eltűnnek és a fázisok az őrlés végén már nem különböztethetőek meg egymástól. A korábbi vizsgálatok is kimutatták, hogy a 2. ötvözet eltérően viselkedik, mint a többi ötvözet, a porokban helyenként megfigyelhetőek a fázisok. A másik két ötvözetnél az őrlés korai szakaszában megfigyelhető, hogy a kiinduló fázisok határai elmosódnak, és 25 óra után teljesen eltűnnek és még nagyobb nagyításban sem láthatók (1. ötvözet és 3. ötvözet, 25 óra, maratott).

Tomolya K., et al., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2014) 73-82

	Örlési idő	Polírozott felület	0,5 % HF-ban maratott felület
1. ötvözet	15 óra		
	25 óra		
2. ötvözet	15 óra		
	25 óra		
3. ötvözet	15 óra		
	25 óra		

3. táblázat: A porok keresztcsiszolatai polírozás és maratást követően

Tomolya K., et al., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2014) 73-82

Összefoglalás

A kísérleti munkában kristályos $(\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{45}\text{Al}_6)_{100-x-y}\text{Ni}_x\text{Ti}_y$ ($x = 0, 10; y = 0; 10$) ötvözeteket örltünk golyósmalomban. Homogén mesterötvözetet gyártottunk a kísérletekhez. A $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{45}\text{Al}_6$ (1. ötvözet) szerkezete megváltozott Ti és Ti-Ni ötvözők hozzáadásával. A kristályos fázisokhoz tartozó diffrakciós csúcsok intenzitása és száma csökken az őrlés hatására. Az amorf átalakulást befolyásolja az ötvözet összetétele és a fázisszerkezete. Az 1. ötvözetnek elegendő 15 órás őrlés a teljesen amorf szerkezet kialakulásához (röntgen-amorf). A Ti és a Ni hozzáadása az ötvözethez (3. ötvözet) megnöveli a teljes amorfizációhoz szükséges időt. A 2. ötvözet (csak Ti az ötvöző) teljesen amorfá válása nem történik meg 25 óra alatt.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás az Európai Unió és Magyarország támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretei között valósul meg.

Irodalomjegyzék

- [1] M. Abbasi, R. Gholamipour, F. Shahri, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 2037–2041
- [2] S. Pauly, J. Das, J. Bednarcik, N. Mattern, K.B. Kim, D.H. Kim, J. Eckert, *Scripta Materialia* 60 (2009) 431–434
- [3] Y. Wu, H. Wang, H.H. Wu, Z.Y. Zhang, X.D. Hui, G.L. Chen, D. Ma, X.L. Wang, Z.P. Lu, *Acta Materialia* 59 (2011) 2928–2936
- [4] Kim, Y.C. Lee, J.C. Cha, P.R. Ahn, J.P. Fleury, E., *Mater. Sci. Eng. A* 437 (2006) 248–253
- [5] Bian, Z. Chen, G.L. He, G. Hui, X.D., *Mater. Sci. Eng. A* 316 (2001) 135–144
- [6] Tomolya Kinga: Golyósmalomban örlt CuZr alapú ötvözetek szerkezetváltozásának vizsgálata, *BKL Kohászat* 146:(3) (2013) 15-18
- [7] Csanády, Á.: Mechanikai őrlés-ötvözés-nanoőrlés (3.1.), in Csanády Á.; Kálmán E., Konczos G.: *Bevezetés az Anyagok világába* (2009) Eötvös Kiadó, 105-115
- [8] Bhatt, J. Murty, B.S., *J. Alloys Compd.* 459 (2008) 135-141
- [9] K. Tomolya, D. Janovszky, T. Janvari, A. Sycheva, F. Tranta, J. Solyom, T. Ferenczi, A. Roos, *J. Alloys Compd.* 536 (2012) S154-S158
- [10] G. Körösy, K. Tomolya, D. Janovszky, J. Solyom, *Mater. Sci. Forum* 729 (2013) 419-423
- [11] K. Tomolya, D. Janovszky, A. Sycheva, *Mater. Sci. Forum*, 790-791 (2014) 509-514