

## Zárójelentés

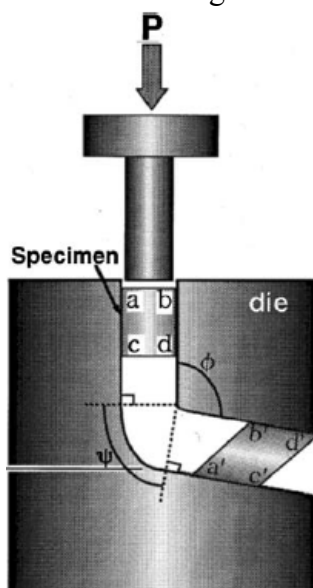
### a „Nanokristályos anyagok mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai” című OTKA pályázat (F47057) eredményeiről

Témavezető: Gubicza Jenő

A pályázat munkatervének megfelelően elsősorban nagymértékű képlékeny alakítással előállított nanokristályos tömbi fémek mikroszerkezetét és mechanikai tulajdonságait vizsgáltam. Ezen kívül tanulmányoztam az előállítási körülmények hatását a nagynyomáson szinterelt nanokristályos gyémánt-SiC kompozit mikroszerkezetére. Végül, de nem utolsósorban megvizsgáltam tömbi amorf anyag részleges kristályosításával előállított nanokristályos-amorf kompozit szerkezete és kúszási tulajdonságai közötti kapcsolatot. A mikroszerkezetet elsősorban röntgen vonalprofil analízissel tanulmányoztam, amit transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatokkal egészítettem ki. A következőkben pontokba szedve ismertetem a legfontosabb eredményeket.

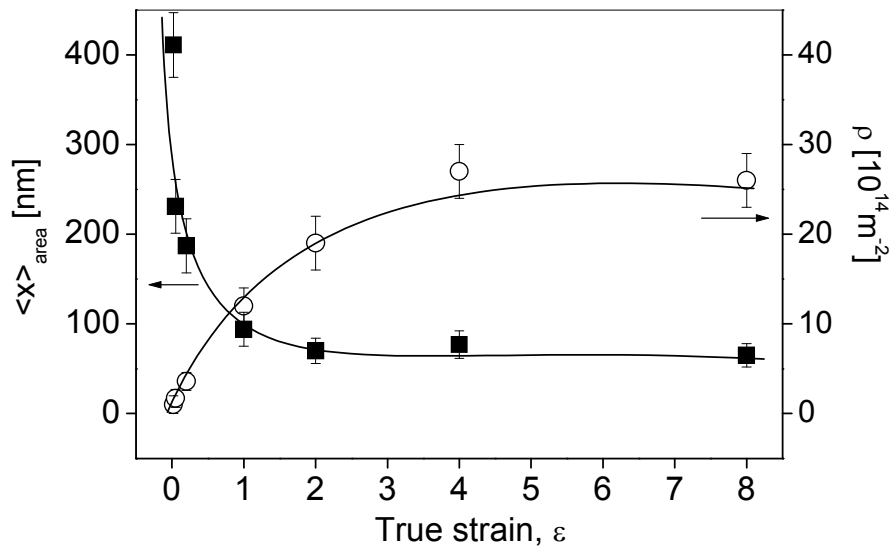
#### 1. Tömbi nanokristályos fémek előállítása nagymértékű képlékeny deformációval

Nagy térfogatú, pórusmentes ultra-finomszemcsés anyagok előállítására az egyik leghatékonyabb módszer a tömbi anyagok nagymértékű képlékeny alakítása (angolul: *Severe Plastic Deformation*, rövidítés: SPD). A nagymértékű, több száz százalékos képlékeny deformáció elérésére számos módszert dolgoztak ki. Ezek közül a leggyakrabban alkalmazott eljárás a könyöksajtolás (angolul: *Equal Channel Angular Pressing*, rövidítés: ECAP), mert ipari felhasználásra alkalmas nagyméretű (kb. 10-20 mm átmérőjű és 60-140 mm hosszú) próbatest állítható elő vele. A könyöksajtolás során a rúd alakú mintát egy derékszögű könyöksövön nyomtuk át. A könyöksajtoló szerszám sematikus képét mutatja az 1. ábra. Egy átnyomás kb.  $\epsilon=1$  (100%) deformáció értéknek felel meg. Mivel az átnyomás során a minta alakja nem változik, ezért az eljárás többször is megismételhető növelve a deformáció értékét.



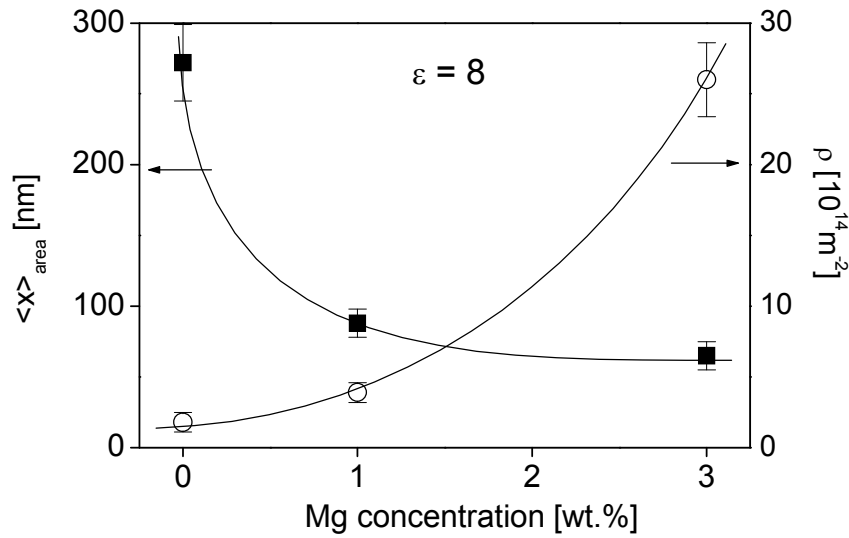
1. ábra: A könyöksajtoló szerszám sematikus képe.

A nagymértékű képlékeny deformációval előállított ultra-finomszemcsés lapcentrált köbös fémek (Al, Al-3%Mg ötvözet és Cu) mikroszerkezetének finomodását vizsgáltam a deformáció függvényében. A 2. ábrán a röntgen vonalprofil analízisből kapott szemcseméret és diszlokációsűrűség értékek láthatók a deformáció függvényében Al-3%Mg ötvözet esetén. Megállapítottam, hogy a deformáció növekedésével a szemcseméret csökkent, míg a diszlokációsűrűség növekedett. A diszlokációszerkezet dipól jellege is fokozódott. Ebből arra következtethetünk, hogy a diszlokációsűrűség növekedésével a diszlokációk energiájuk csökkentése érdekében falakba rendeződnek. Ez okozza a szemcsék felaprózódását szubszemcsékre illetve cellákra, azaz a szemcseszerkezet finomodását. Egy bizonyos deformáció után a mikroszerkezet nem változott tovább. Megállapítottam, hogy miután a szemcseméret elérte a telítési értékét, a diszlokációsűrűség még tovább növekedett. Mivel a diszlokációk nagy része a falakban (cellahatárokon) található, a diszlokációsűrűség növekedése a cellahatárok jellegének megváltozását eredményezte. Ez azt jelenti, hogy a szomszédos szubszemcsék/cellák orientációkülönbsége növekedett.



2. ábra. A szemcseméret ( $\langle x \rangle_{\text{area}}$ ) és a diszlokációsűrűség ( $\rho$ ) a deformáció függvényében Al-3%Mg ötvözet esetén.

Az ötvöző tartalomnak jelentős hatása van a nagymértékű képlékeny deformáció során kialakult mikroszerkezetre. A 3. ábra mutatja a szemcseméretet és a diszlokációsűrűséget a Mg koncentráció függvényében  $\epsilon=8$  deformáció értékig alakított minták esetén. A könnyöksajtolás eredményeképpen kb. négyszer kisebb szemcseméretet és 14-szer nagyobb diszlokációsűrűséget értünk el Al-3%Mg ötvözet esetén, mint a tiszta Al-nál. Ezek a különbségek a Mg atomok diszlokációkra gyakorolt rögzítő hatásának következménye. Az ötvözetben a Mg atomok a diszlokáció szerkezet megújulását gátolják, így ugyanakkora deformáció esetén az ötvözetben nagyobb a diszlokációsűrűség és kisebb a szemcseméret, mint a tiszta Al-ban.

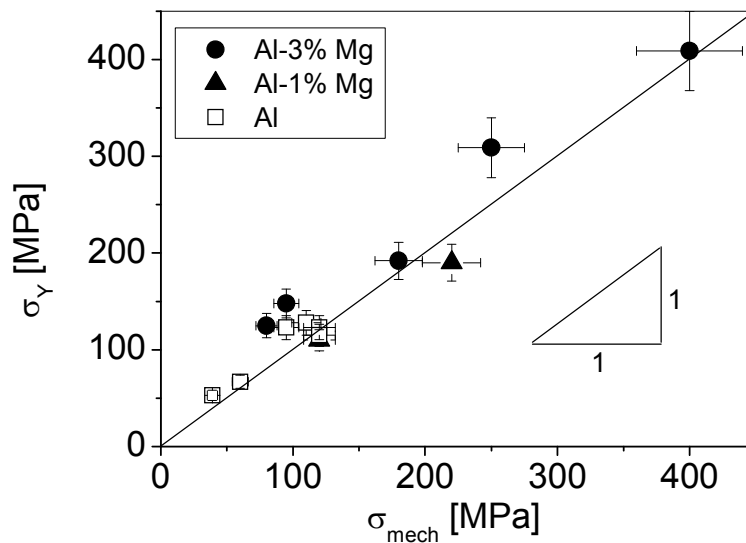


3. ábra. A szemcseméret és a diszlokációsűrűség a Mg koncentráció függvényében  $\epsilon=8$  deformáció értékig alakított minták esetén.

A nagymértékű képlékeny deformáció jelentős szilárdság-növekedést eredményez. A diszlokációk okozta szilárdság-növekedés leírására nagyszemcsés anyagoknál általában a Taylor-egyenletet szokták használni. Ez alapján a röntgen vonalprofil analizisből meghatározott diszlokációsűrűség segítségével kifejezhető az anyag folyáshatára ( $\sigma_Y$ ):

$$\sigma_Y = \sigma_0 + \alpha M^T G b \rho^{1/2}, \quad (1)$$

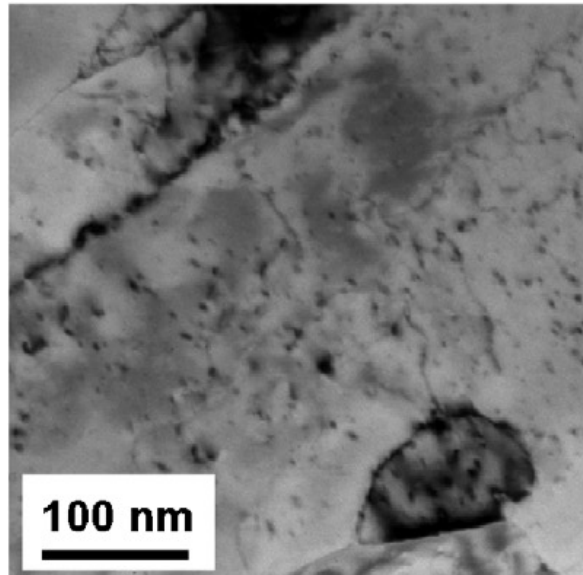
ahol  $\sigma_0$  a képlékeny alakváltozás elindításához szükséges küszöb feszültség,  $\alpha$  a diszlokációk elrendeződésétől függő konstans, ami közelítőleg 0.33,  $G$  a nyírási modulusz,  $b$  a diszlokációk Burgers-vektorának hossza és  $M^T$  az ún. Taylor-faktor ( $M^T=3,06$  textúramentes polikristályos anyagra). A 4. ábrán a mechanikai mérésből kapott folyáshatár ( $\sigma_{\text{mech}}$ ) függvényében ábrázoltam a Taylor-összefüggésből kapott  $\sigma_Y$  értékeket a különböző mértékig alakított tiszta Al és Al-Mg ötvözetek esetén. Megállapíthatjuk, hogy a Taylor-összefüggés a folyáshatár változását széles deformáció-tartományban jól leírja, azaz a szilárdságot elsősorban a diszlokációk közötti kölcsönhatás határozza meg. Ez az eredmény azért érdekes, mert ez alapján úgy tűnik, hogy a folyáshatár számításánál nincs szükség a szemcseméretet tartalmazó tagra. Ennek valószínűleg az oka, hogy a képlékeny deformációval előállított finomszemcsés anyagokban a szubszemcse/cella határok diszlokációkból állnak, így a szemcsehatárnak a diszlokációk mozgását akadályozó hatása jól leírható a diszlokációk közötti kölcsönhatással. Az Al-Mg szilárdoldatok esetén az ötvöző atomok kétféle módon is növelik az ötvözet szilárdságát. Egyrészt rögzítő hatásuk révén közvetlenül akadályozzák a diszlokációk mozgását, amit a tiszta Al-éhoz képest nagyobb  $\sigma_0$  értékkel vettem figyelembe. Másrészt az ötvözők a diszlokációk annihilálódását akadályozva növelik a diszlokációsűrűséget, így indirekt módon a diszlokációk közötti kölcsönhatás révén növelik az anyag szilárdságát. Mivel a 8-szor könyöksajtott Al-3%Mg ötvözet folyáshatára 280 MPa-val nagyobb, mint a tiszta Al-ra kapott, ugyanakkor a két minta  $\sigma_0$  értéke csak 30 MPa-val különbözik, ezért megállapíthatjuk, hogy nagymértékű deformáció esetén az ötvözők diszlokációsűrűséget növelő hatásának van döntő szerepe az ötvözetek szilárdságának növelésében.



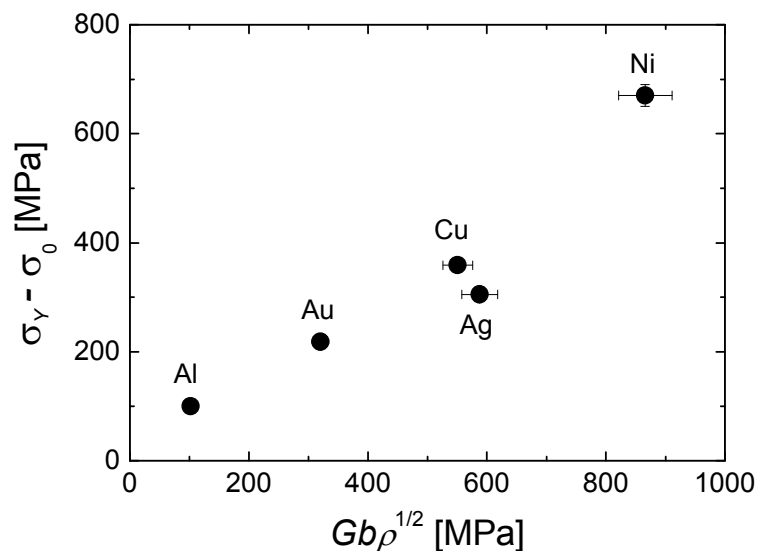
4. ábra. A Taylor-formula felhasználásával a diszlokációsűrűségből számított folyáshatár ( $\sigma_Y$ ) a mechanikai mérésből kapott értékek ( $\sigma_{mech}$ ) függvényében a különböző mértékig alakított tiszta és az ötvözött Al mintákra.

A nagymértékű képlékeny deformációval kapcsolatos irodalomban elsősorban nagy és közepes rétegződési hibaenergiájú tiszta lapcentrált köbös (fcc) fémekkel (pl. Al, Ni és Cu) foglalkoznak. Ugyanakkor szinte semmilyen adat nem található arra vonatkozóan, hogy milyen mikroszerkezet alakul ki a nagymértékű képlékeny alakítás hatására kis rétegződési hibaenergiájú tiszta fcc fémekben (pl. Au és Ag), pedig ezekben az anyagokban a diszlokációk jelentős mértékű disszociációja nagymértékben befolyásolhatja a mikroszerkezet fejlődését a deformáció során. Kutatási eredményeim azt mutatják, hogy mindegyik vizsgált fcc fém esetén a mikroszerkezeti paraméterek és a folyáshatár 4-8 könyöksajtolási ciklus után telítésbe jutnak. Ugyanakkor az 5. ábra TEM felvételén megfigyelhető, hogy a könyöksajtolással deformált igen alacsony rétegződési hibaenergiájú Ag esetén a szemcsék belsejében a diszlokációk viszonylag egyenletesen oszlanak el, ellentétben a magas vagy közepes rétegződési hibaenergiájú anyagokkal (pl. Al és Cu), ahol a telítési mikroszerkezetben a diszlokációk falakba illetve szubszemcsehatárokba rendeződnek. A különbség oka az, hogy az Ag-ban az alacsony rétegződési hibaenergia miatt a diszlokációk nagyon távol elhelyezkedő parciálisokra hasadnak szét. Minél nagyobb a parciálisok közötti távolság, annál nehezebben jön létre a keresztcsúszás, ami a diszlokációk falakba rendeződéséhez szükséges folyamat. Megvizsgáltam, hogy a diszlokációk elrendezésében tapasztalt különbség milyen hatással van a folyáshatár és a diszlokációsűrűség kapcsolatára. Mivel  $\alpha M^T \approx 1$ , ezért a Taylor-egyenlet érvényességét tiszta fcc fémekre (Al, Ni, Cu, Au és Ag) úgy ellenőriztem, hogy ábrázoltam a  $\sigma_Y - \sigma_0$  értékeket a  $Gb\rho^{1/2}$  függvényében (6. ábra). A  $\sigma_Y - \sigma_0$  és a  $Gb\rho^{1/2}$  mennyiségek közötti monoton kapcsolat azt mutatja, hogy a folyáshatárt elsősorban a diszlokációk közötti kölcsönhatás határozza meg. A kísérletileg meghatározott  $M^T$ ,  $\sigma_Y$ ,  $\sigma_0$ , és  $\rho$  értékeket felhasználva kiszámítottam a Taylor-egyenletben szereplő  $\alpha$ -t az öt fcc fémre, amit ábrázoltam a parciálisok közötti távolság ( $d_p$ ) függvényében a 7. ábrán. Megfigyelhető, hogy  $\alpha$  értéke csökken a  $d_p$  növekedésével. Hernandez Olivares és Gil Sevillano [1] modellszámításokkal megmutatták, hogy  $\alpha$  értéke jelentősen függ a

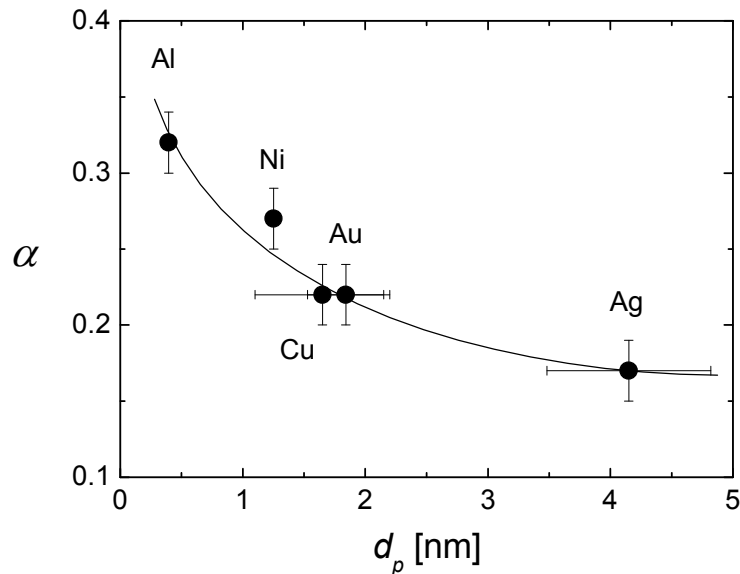
diszlokációk elrendeződésétől. Ha a diszlokációk egyenletesen helyezkednek el az anyagban, akkor  $\alpha$  értéke  $\sim 0.15$ , de ha a diszlokációk cellafalakba vagy szubszemcsehatárokba rendeződnek, akkor  $\alpha$  értéke növekszik. Vékony szubszemcsehatárok esetén  $\alpha$  eléri maximális értékét, ami  $\sim 0.37$  [1]. Ezt a modellszámítást figyelembevéve, az  $\alpha$  értékének csökkenése a  $d_p$  növekedésével azzal magyarázható, hogy a nagyobb mértékben kiterjedt diszlokációk nehezebben tudnak diszlokációfalakba és szubszemcsehatárokba rendeződni a nagymértékű képlékeny alakítás során.



5. ábra: A 8-szoros könyöksajtólással alakított Ag mikroszerkezete.



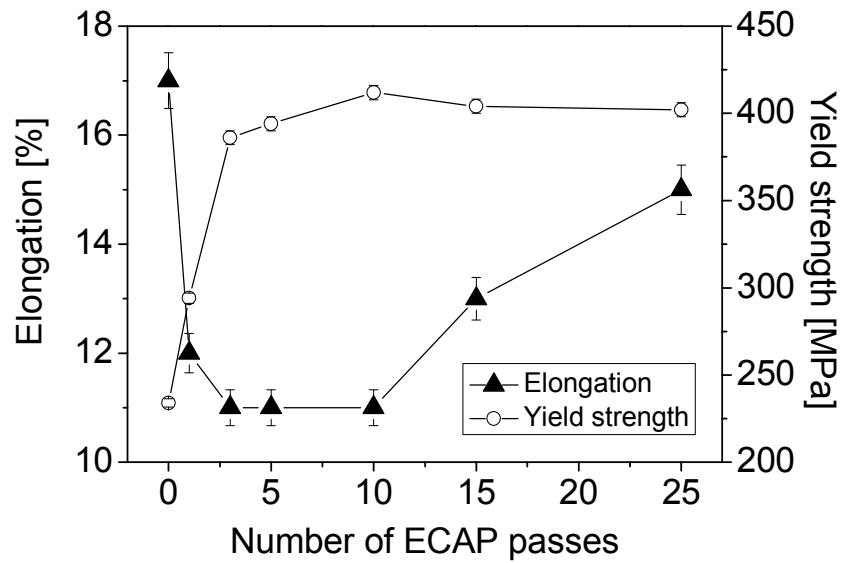
6. ábra: A  $\sigma_y - \sigma_0$  értékek a  $Gb\rho^{1/2}$  függvényében.



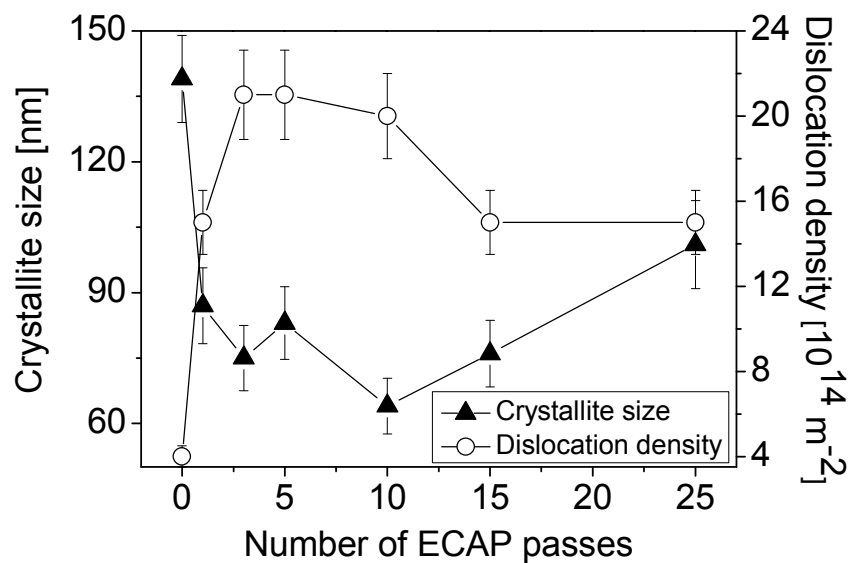
7. ábra: Az  $\alpha$  értéke a parciálisok közötti távolság ( $d_p$ ) függvényében.

Vizsgálataimból kiderült, hogy a mikroszerkezet és a mechanikai tulajdonságok változása nem monoton, ha a könyöksajtolást extrém nagy deformáció értékig ( $\varepsilon \approx 29$ ) folytatjuk. Az egytengelyű nyújtással meghatározott folyáshatárt és az alakíthatóságot (a törésig bekövetkező deformációt) ábrázoltam az átnyomások számának függvényében a 8. ábrán. A folyáshatár 5-10 átnyomás után telítődik, majd hibán belül nem változik a további átnyomások során. Az alakíthatóság már az első átnyomás után rendkívüli mértékben lecsökken a kiindulási állapothoz képest és alacsony értéken marad egészen 10 átnyomásig. Az alakíthatóság csökkenése jól ismert jelenség a nagymértékű képlékeny alakítással előállított ultra-fínomszemcsés anyagok esetén. Azonban 15 átnyomás után a szilárdság változatlanul magas értéke mellett az alakíthatóság elkezd növekedni és ez folytatódik a 25. átnyomásig. Az extrém nagy deformációknál tapasztalt alakíthatóság-növekedés magyarázatára meghatároztam a szemcseméretet és a diszlokációsűrűséget az ECAP átnyomások számának függvényében. A 9. ábrán látható, hogy a diszlokációsűrűség és a szemcseméret kb. 3-5 átnyomás után éri el maximális, illetve minimális értékét. A két mikroszerkezeti paraméter mérési hibán belül nem változik egészen 10 átnyomásig. Azonban 15 átnyomásnál a diszlokációsűrűség lecsökken, sőt 25 átnyomás esetén a szemcseméret is kisebb mértékben megnő, ami a mikroszerkezet deformáció hatására történő dinamikus megújulását mutatja. A 10. ábrák TEM képeit összehasonlítva azt is megállapíthatjuk, hogy a 25. átnyomás után a szemcsehatárok vastagsága is kisebb, mint a telítési mikroszerkezetnek megfelelő 5 átnyomás után. Szerzőtársaim azt is megmutatták, hogy a nagyszögű szemcsehatárok mennyisége is jelentősen megnő a 25. átnyomás után [2]. A szemcsehatárok vastagságának csökkenése és a nagyszögű határok mennyiségének növekedése egyensúlyi szemcsehatárok kialakulására utal, amelyekben elsősorban geometriailag szükséges diszlokációk vannak. Ebből arra következtethetünk, hogy a 10. átnyomás után elsősorban az extrinsez diszlokációk tűntek el a mikroszerkezetből. Az egyensúlyi szemcsehatár-szerkezet kedvez annak, hogy az anyag az akadályoztatott diszlokációsúszás helyett szemcsehatárcsúszással deformálódjon, ami megnöveli az anyag alakíthatóságát. Az eredmények azt mutatják, hogy Cu esetén az  $\varepsilon \approx 29$  deformáció értékig történő alakítás

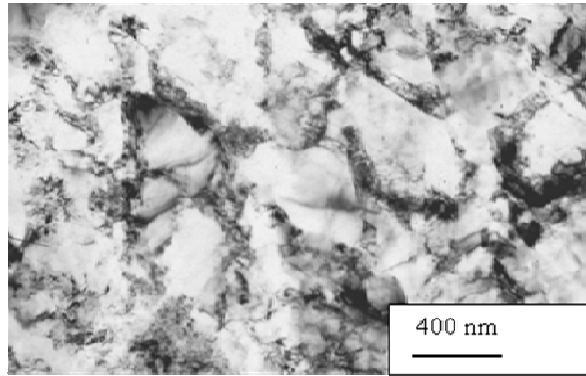
kedvező kombinációját eredményezi a magas szilárdságnak és a jó alakíthatóságnak, ami növeli az anyag felhasználhatóságát.



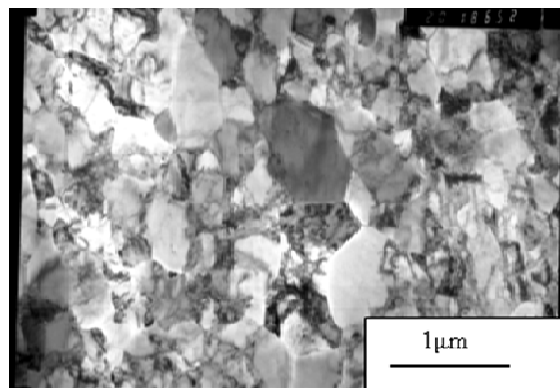
8. ábra: Az egytengelyű nyújtással meghatározott folyáshatár és alakíthatóság az ECAP átnyomások számának függvényében tiszta Cu esetén.



9. ábra: A szemcseméret és a diszlokációsűrűség az ECAP átnyomás számának függvényében tiszta Cu esetén.



(a)



(b)

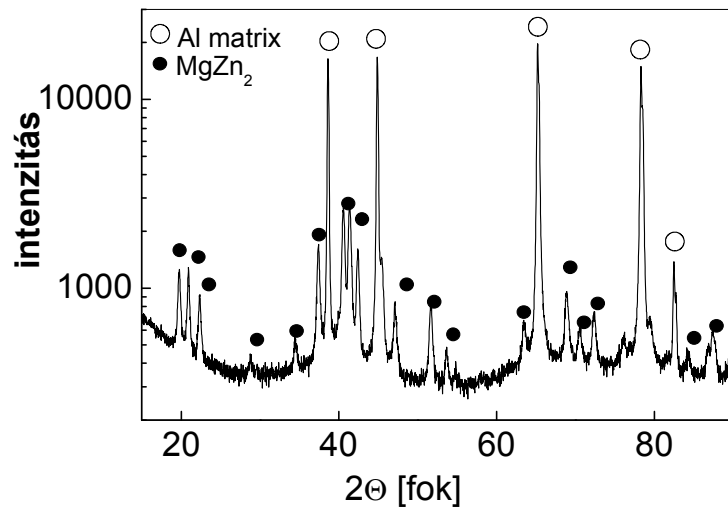
10. ábra: (a) 5 és (b) 25 átnyomással deformált Cu mikroszerkezetéről készült TEM képek.

Megvizsgáltam a nagymértékű képlékeny deformációval előállított nanokristályos Cu termikus stabilitását. Megállapítottam, hogy a könyöksajtolással alakított Cu esetén a mikroszerkezet megújulásának és újrakristályosodásának hőmérséklete csökken, míg a felszabadult hő növekszik a deformáció növekedésével. Ennek oka, hogy a diszlokációsűrűség növekedésével a megújulás/újrakristályosodás hajtóereje nagyobb, így az alacsonyabb hőmérsékleten következik be. A felszabadult tárolt energia növekszik a diszlokációsűrűséggel. A mikroszerkezet megújulása inhomogén módon kezdődik. Azokon a helyeken, ahol nagyobb a mikroszerkezet deformációja ott alacsonyabb hőmérsékleten már megindul az újrakristályosodás, míg más térfogatrészekben megmarad a nanoszerkezet. Ez a bimodális mikroszerkezet speciális röntgen vonalprofil alakot eredményez. A csúcspont ekkor egy keskeny és egy széles profil összege lesz. Megmutattam, hogy a széles profilkomponens megegyezik a hőkezelés előtti vonalprofillal, tehát ez a komponens a nem-megújult anyagtartományoktól származik. A bimodális mikroszerkezetben az ultra-finomszemcsés „mátrix” biztosítja a nagy szilárdságot, ugyanakkor a megújult nagy szemcsék növelik az anyag alakíthatóságát. A megújult és a nem megújult tartományok térfogatarányának változtatásával az anyag szilárdsága és alakíthatósága tervezhetővé válik.

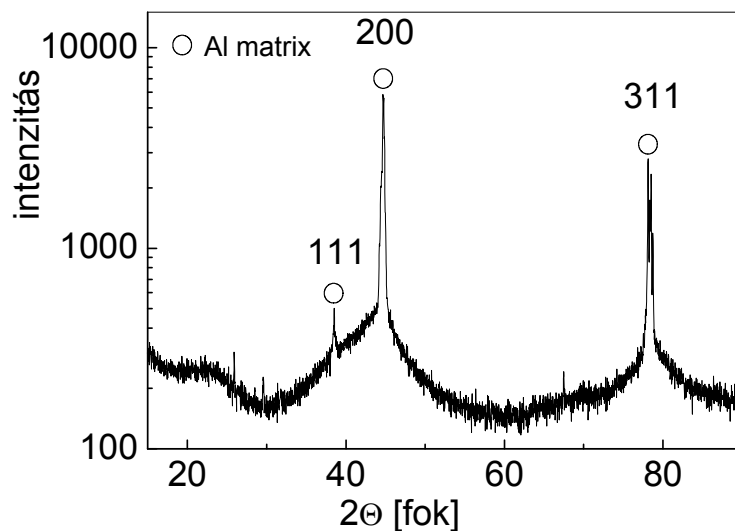
Irodalmi eredmények azt mutatják, hogy a kiváló ötvözeteken végzett könyöksajtolás nemcsak ultrafinom szemcseszerkezetet eredményez, de jelentős hatással van a mátrixbeli második fázisú részecskék és kiválások méretére és eloszlására is [3]. Ugyanakkor az irodalomban eddig még nem vizsgálták, hogy milyen kiválásszerkezet alakul ki, ha a precipitáció a nagymértékű képlékeny alakítás közben történik. Ezért kutatási célul tűztem ki, hogy túltelített szilárdoldatból kiindulva megmutassam a magas hőmérsékleten



(473 K) végzett könnyöksajtolás hatását a kiválásos mikroszerkezetre Al-Zn-Mg ötvözetekben. A magas hőmérsékleten könnyöksajtolott minták mikroszerkezetét összehasonlítottam képlékeny deformáció nélkül öregített minták mikroszerkezetével. A 11. ábra a könnyöksajtolt illetve az öregített Al-Zn-Mg-Cu mintákról készült röntgen-diffraktogramokat mutatja. Megfigyelhető, hogy a 473 K-en elvégzett könnyöksajtolás hatására az Al-mátrix erős reflexiói mellett megjelennek a hexagonális kristályszerkezetű  $MgZn_2$  kiválások ( $\eta$  fázis) csúcsai is. Az  $\eta$  kiválások általában öregítés alatt Guinier-Preston zónákból metastabil  $\eta'$ -fázison keresztül alakulnak ki.  $\eta$  kiválásoktól származó reflexiók nincsenek a 11.b. ábrán, amely az öregített Cu-tartalmú mintáról készült diffraktogramot mutatja. Ez azt jelzi, hogy a nagymértékű képlékeny alakítás elősegítette a stabil  $\eta$  kiválások képződését. Ezt kaloriméteres és TEM vizsgálatok eredményei is alátámasztották.



(a)

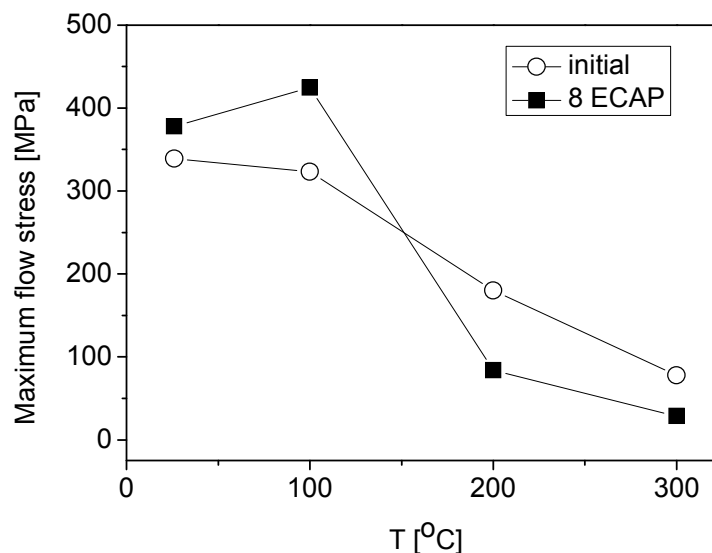


(b)

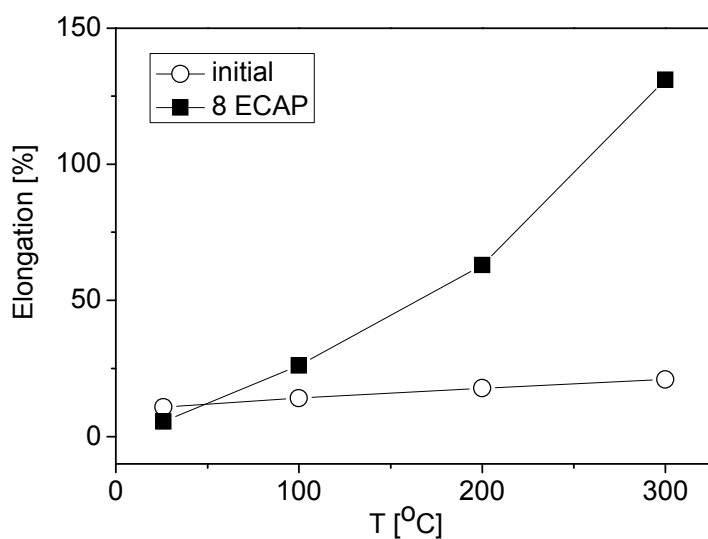
11. ábra. Az Al-Zn-Mg-Cu minta röntgendiffraktogramja (a) könnyöksajtolás után, és (b) 473 K hőmérsékletű 30 perces öregítés után (az intenzitás skála logaritmikus).

TEM felvételek alapján megállapítottam, hogy az Al-Zn-Mg-Zr ötvözetben a nagymértékű alakítás hatására gömbszerű nanokristályos  $\eta$  részecskék alakultak ki, míg a deformáció nélküli öregítés után hosszú rúd alakú kiválások is megfigyelhetők voltak. Ez azzal magyarázható, hogy a diszlokációk feldarabolják az alakítás elején keletkező GP zónákat és  $\eta'$  részecskéket, így a belőlük kialakuló  $\eta$  kiválások gömbszerű alakkal rendelkeznek. Kiszámítottam a könyöksajtolással alakított Al-Zn-Mg-Zr és Al-Zn-Mg-Cu ötvözetek folyáshatárát a diszlokációsűrűségből valamint a kiválások átlagos méretéből és távolságából, ami jó egyezést mutat a mechanikai mérésekből kapott értékekkel.

Szilárdoldatból kiindulva, ultra-finomszemcsés, kiválásos AZ91 magnézium alapú ötvözetet állítottunk elő könyöksajtolással 270°C-on. Megállapítottam, hogy a könyöksajtolás során kialakult kiválások és a nagyobb diszlokációsűrűség miatt, 100°C alatt a könyöksajtolat minta szilárdsága nagyobb mint a kiindulási anyagé (lásd 12. ábra). Ugyanakkor 200°C felett a könyöksajtolat minta kisebb szilárdsággal, de nagyobb alakíthatósággal rendelkezik, mint a kiindulási anyag (lásd 13. ábra). Ennek oka elsősorban az, hogy a magas hőmérsékletű könyöksajtolás során az AZ91 ötvözetben rúd alakú  $Mg_{17}Al_{12}$  kiválások keletkeznek, amelyek széttöredeznek a könyöksajtolás hatására, így magas hőmérsékleten nem akadályozzák a diszlokációk annihilálódását. A kiindulási anyag magas hőmérsékletű nyújtása során ezek a kiválások szintén kialakulnak és hosszúkás rúd alakjuk miatt hatékonyan akadályozzák a diszlokáció szerkezet megújulását, kisebb alakíthatóságot eredményezve. Megállapítottam, hogy alacsony hőmérsékletű deformáció hatására döntően a legkisebb Burgers-vektorú és ezért energetikailag legkedvezőbb <a>-típusú diszlokációk keletkeztek. Magas hőmérsékleten ezzel szemben a <c+a>-típusú diszlokációk csúszása is jelentősen hozzájárul a deformációhoz.



12. ábra: A maximális folyásfeszültség különböző hőmérsékleten a kiindulási és a 8-szor könyöksajtolat mintákra.



13. ábra: Az alakíthatóság különböző hőmérsékleten a kiindulási és a 8-szor könyöksajtott mintákra.

## 2. Nagy nyomáson és magas hőmérsékleten előállított nanoszemcsés gyémánt-SiC kompozit mikroszerkezete

Megvizsgáltam a szinterelési körülmények hatását a gyémánt-SiC kompozit mikroszerkezetére. A gyémánt-SiC kompozitot nanoszemcsés gyémánt- és szilíciumpor nagy nyomású szinterelésével (high pressure silicon infiltration) készítettük. Kétfajta kiindulási gyémánt szemcseméretet választottunk. Az egyik kiindulási gyémántpor szemcséinek mérete 1-2  $\mu\text{m}$ , a másiké 40-60  $\mu\text{m}$  volt. A szinterelés előtt mindkét gyémántpor fölé 44  $\mu\text{m}$  átlagos szemcseméretű szilíciumport rétegeztük. A szinterelés 8 GPa nyomáson 1900°C hőmérsékleten 30 s idő alatt történt. A szinterelés során a szilícium szemcsék megolvadnak és az alkalmazott nagy nyomás hatására az olvadék a gyémánt szemcsék közötti üregekbe szivárog. A gyémánt szemcsék felületén a Si és a gyémánt reakciója révén SiC szemcsék nukleálódnak. A szinterelés végén gyémánt-SiC kompozitot kapunk. Az 1. táblázat a két kiindulási gyémántpor esetén mutatja a szinterelt mintában a gyémánt és a SiC fázisok átlagos szemcseméretét, a diszlokációsűrűséget, a porozitást és a keménységet. A kisebb kiindulási porszemcseméret a szinterelés után a gyémánt fázisban nagyobb diszlokációsűrűséget és egyben kisebb szemcseméretet eredményezett. A kisebb szemcseméret és a nagyobb diszlokációsűrűség együttes megjelenése valószínűleg annak a következménye, hogy a gyémánt szemcsék felaprózódása a képlékenyen deformált fémekhez hasonlóan a diszlokációk falakba rendeződésével történik.

A kisebb kiindulási porszemcseméretű mintában a SiC fázis krisztallitmérete is kisebb, míg a minta porozitása nagyobb. Ez azzal indokolható, hogy a kisebb méretű kiindulási porszemcsék közötti pórusok mérete is kisebb. A szinterelés során az olvadt Si ezeken az üregeken keresztül jutnak el a gyémántszemcsékhez, ezért a kisebb méretű gyémánt porszemcsék közötti üregekben kisebb méretű SiC szemcsék jönnek létre. Másrészt, az olvadt Si a kis pórusméret miatt nem tud a kiindulási Si szemcséktől távoli üregekbe szivárogni, így nagyobb lesz a szinterelés után maradó porozitás. A nagyobb porozitás miatt a kisebb méretű porszemcsékből tömörített minta keménysége kisebb, mint a nagyobb méretű kiindulási

porszemcsékből álló mintáé, annak ellenére, hogy az előbbiben nagyobb a diszlokációsűrűség (1. táblázat). Megjegyzem, hogy a kisebb SiC szemcseméret azzal is indokolható, hogy a SiC szemcsék előszeretettel növekszenek irányítottan a gyémánt szemcsék felületén az ott található hibák (pl. diszlokációk) helyén. Így abban a mintában, ahol kisebb a kiindulási porszemcseméret, ezáltal nagyobb a diszlokációsűrűség, ott kisebb lesz a SiC szemcsemérete.

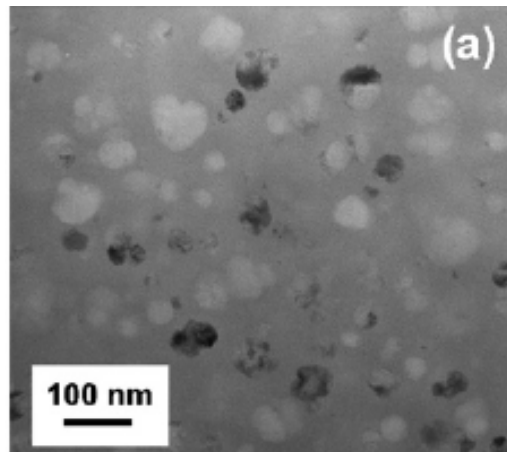
1. táblázat. A szemcseméret ( $\langle x \rangle_{vol}$ ), a diszlokációsűrűség ( $\rho$ ), a porozitás és a keménység ( $H_K$ ) a különböző kiindulási szemcseméretű gyémánt–SiC mintákra.

Kiindulási por	Szinterelési hőmérséklet	Fázis-összetétel	$\langle x \rangle_{vol}$ [nm]	$\rho$ [ $10^{14} m^{-2}$ ]	porozitás	$H_K$ [GPa]
1-2 $\mu m$ gyémánt 44 $\mu m$ Si	1900 °C	Diamond (76 %) SiC (24 %)	41 $\pm$ 4 17 $\pm$ 2	33 $\pm$ 5 42 $\pm$ 5	2.9 %	42 $\pm$ 2
40-60 $\mu m$ gyémánt 44 $\mu m$ Si	1900 °C	Diamond (86 %) SiC (14 %)	106 $\pm$ 10 37 $\pm$ 4	9 $\pm$ 1 41 $\pm$ 5	0.3 %	52 $\pm$ 2
50 nm gyémánt 30 nm Si	1800 °C	Diamond (85 %) SiC (15. %)	21 $\pm$ 3 12 $\pm$ 1	60 $\pm$ 7 40 $\pm$ 5	10.5 %	28 $\pm$ 1
50 nm gyémánt 30 nm Si	2000 °C	Diamond (85 %) SiC (15. %)	27 $\pm$ 3 19 $\pm$ 2	20 $\pm$ 2 20 $\pm$ 2	6.8 %	28 $\pm$ 1

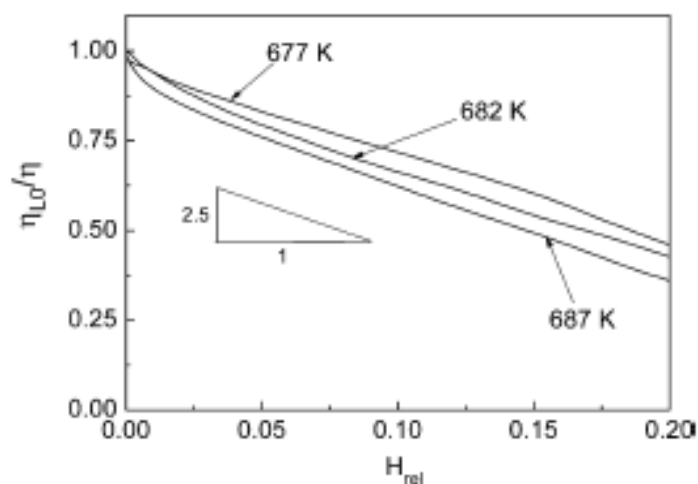
Megvizsgáltam, hogy milyen lesz a gyémánt-SiC kompozit mikroszerkezete és keménysége, ha a kiindulási porok nanokristályosak. A kiindulási gyémánt porszemcsék mérete 50 nm, míg a Si porszemcsék mérete 30 nm volt. Mivel a nanoporok szemcséi általában agglomerátumokká állnak össze, ezért a szinterelés előtt a kiindulási porkeveréket metanolban 100 órán át keveréssel homogenizáltuk. A szinterelést 8 GPa nyomáson és 1800 illetve 2000°C-on végeztük. A szinterelt mintákban a gyémánt és a SiC fázisok átlagos krisztallitméretét, a diszlokációsűrűséget, a porozitást és a keménységet a 1. táblázat mutatja. A nanoszemcsés kiindulási porokat alkalmazva mind a gyémánt, mind pedig a SiC fázis krisztallitmérete kisebb és a diszlokációsűrűség nagyobb, mint mikroszemcsés porok esetén. Ennek ellenére a mikronos méretű porból előállított minták keménysége jóval nagyobb, mint a nanoszemcsés porból szinterelt mintáké. Ennek az oka, hogy a nanoszemcsés porból szinterelt minták porozitása nagyobb, mint a mikroszemcsés porból előállított mintáké. A szinterelés során az olvadt Si a gyémánt szemcsék közötti csatornákon keresztül jut a távolabbi üregekbe. A nanoszemcsés por esetén ezek a csatornák szűkebbek, ezért az ott keletkező SiC könnyebben elzárhatja a Si olvadék útját, ami nagyobb maradó porozitáshoz vezet. A porozitás csökkenthető a kiindulási nanoporok gondosabb keverésével és a szinterelési hőmérséklet növelésével, ami csökkenti a Si olvadék viszkozitását. Ez az oka annak, hogy a 2000°C-on szinterelt minta porozitása kisebb, mint az 1800°C-on tömörített mintáé. Ugyanakkor, a kisebb porozitás okozta keménység-növekedést kompenzálja a szemcseméret növekedése és a diszlokációsűrűség csökkenése az előállítás alatt végbemenő megújulás miatt, így a hőmérséklet növelésével nem növekedett a kompozit keménysége.

### 3. Gyorshűtéssel előállított tömbi amorf ötvözetek

Megvizsgáltuk a gyorsűtéssel előállított  $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$  összetételű tömbi amorf ötvözet magashőmérsékleti mechanikai viselkedését. Vizsgálataink azt mutatták, hogy a 680 K körül végzett kúszási mérések alatt nanoszemcsés metastabil kvázikristályos szemcsék nukleálódtak (lásd 14. ábra). A kb. 100 nm-es kvázikristályos szemcsék belső szubszemcseszerkezettel rendelkeznek, ahol a szubszemcsék mérete 10-20 nm (14. ábra). A nano-kvázikristályos fázis hatását az anyag kúszási viselkedésére izotermikus benyomódási mérésekkel vizsgáltuk. A kvázikristályos hányadot kaloriméterrel határoztuk meg. Megállapítottuk, hogy a kvázikristályos fázis jelentősen hatással van a kúszási tulajdonságokra, hiszen 20%-os térfogathányad mellett az anyag viszkozitása kb. kétszeresére növekedett. A viszkozitás ( $\eta$ ) és a kvázikristályos térfogathányad ( $H_{rel}$ ) között egyszerű összefüggést találtunk, ahol a viszkozitás reciproka lineárisan csökken a térfogathányad növekedésével (lásd 15. ábra). Ezt az összefüggést adja az a modellszámítás is, amelyben az anyagot olyan kompozitként kezeljük, ahol a kvázikristályos szemcsék végtelen nagy viszkozitással rendelkeznek.

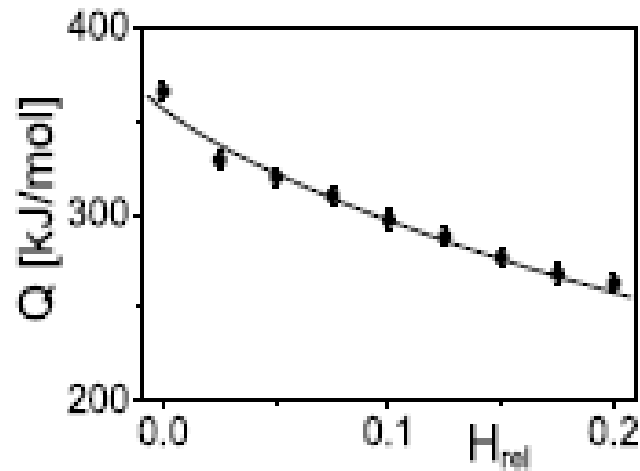


14. ábra: A kvázikristályos-amorf kompozitról készült TEM kép.

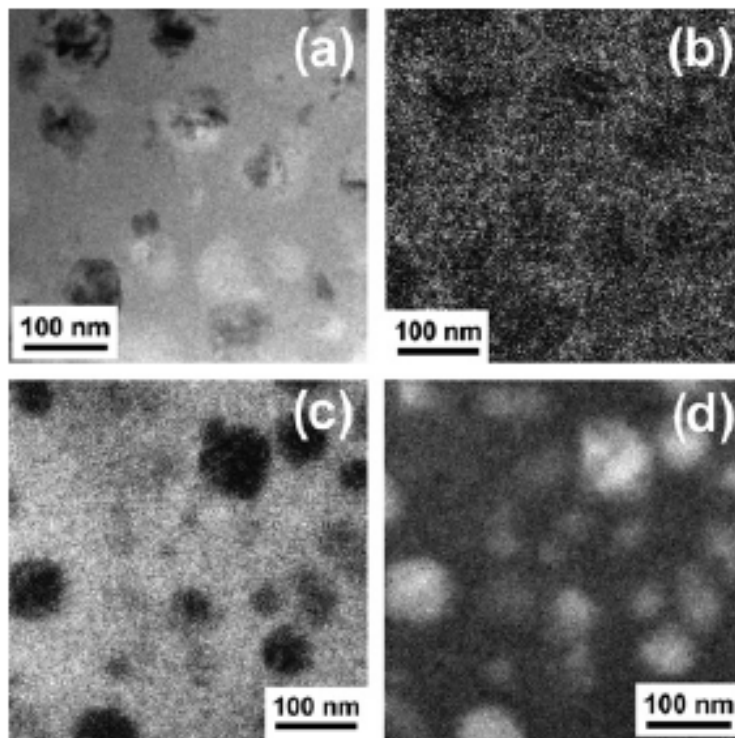


15. ábra: A viszkozitás reciproka ( $\eta$ ) normalva a tiszta amorfra kapott értékkel ( $\eta_0$ ) a kvázikristályos hányad ( $H_{rel}$ ) függvényében.

Megállapítottuk továbbá, hogy az amorf komponens kúszási aktiválási energiája ( $Q$ ) csökkent a kvázikristályos hányad növekedésével, ahogy ezt a 16. ábra mutatja. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a kvázikristályok kialakulásával a maradó amorf fázisban a Be/Ti arány megnő (lásd 17. ábra). A kisebb méretű Be atomok feldúsulásával csökken a diffúzió aktiválási energiája, ami megkönnyíti a kúszás termikus aktivációját.



16. ábra: A kúszási aktiválási energiája ( $Q$ ) a kvázikristályos hányad ( $H_{rel}$ ) függvényében.



17. ábra: A kvázikristályos-amorf kompozitról készült TEM kép (a), és elektron energia veszteség spektroszkópiával (EELS) kapott Cu (b), Be (c) és Ti (d) elem térképek.

A jelentésben bemutatott kutatási eredményekből témavezetésemmel két TDK dolgozat, három diplomamunka és egy PhD disszertáció is született, így az OTKA támogatása hozzájárult a tudományos utánpótlás kineveléséhez is.

### **Irodalom**

1. F. Hernández Olivares, J. Gil Sevillano, *Acta metall.* 35 (1987) 631.
2. S.V. Dobatkin, J.A. Szpunar, A.P. Zhilyaev, J.-Y. Cho and A.A. Kuznetsov, *Mater. Sci. Eng. A*, 462 (2007) 132.
3. C. Xu, M. Furukawa, Z. Horita, T.G. Langdon, *Acta Mater.* **51** (2003) 6139.