

Végleges szakmai jelentés
OTKA Posztdoktori Kutatási Pályázat

Témavezető: Kovács Zsolt

Téma: Amorf ötvözetek deformáció-mechanizmusai

Kutatási időszak: 2004. október 1-től, 2007. szeptember 30-ig

Szerződés szám: D 048461

Vezető kutató: Lendvai János egyetemi tanár

Posztdoktori munkám három éve során Cu, Zr, Al és Mg alapú amorf ötvözetek, mechanikai és termodinamikai tulajdonságait, az amorf ötvözetek deformáció-mechanizmusát tanulmányoztam.

A fémüvegek mechanikai tulajdonságai igen eltérőek annak függvényében, hogy az üvegátalakulási hőmérsékletükhöz viszonyítva jóval alacsonyabb, vagy azzal összemérhető hőmérséklet tartományban vizsgáljuk őket. Az üvegátalakulási hőmérséklet környezetében viszkózus folyadékként, vagy nagy képlékenységet mutató szilárd testként viselkednek a vizsgálat időskálájának függvényében. Jóval alacsonyabb hőmérsékletek tartományában a képlékeny deformáció általában kis számú és 10-100 nm karakterisztikus méretű úgynevezett nyírási sávra korlátozódik amelyek aktiválása csak az anyag elméleti nyírófeszültségének közelében lehetséges. Ennek oka, hogy az üvegszerkezet hiányában van olyan, hosszú távon kompatibilis/mozgatható egységeknek, mint például az egyszerű szerkezetű kristályos mintákban a plasztikus deformációért általában felelős diszlokációk.

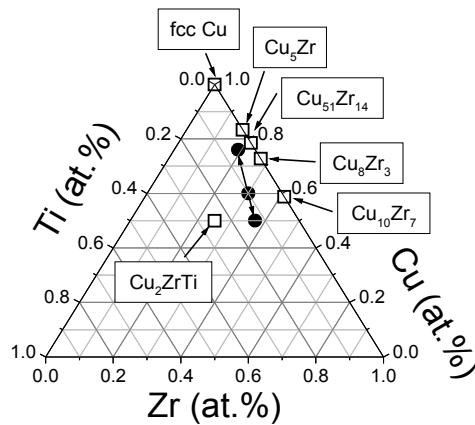
A nyírási sávok ezen lokalitása miatt vizsgálatuk és egészében az alacsony hőmérsékleti képlékeny deformáció, illetve az azt okozó deformáció-mechanizmusok vizsgálata általában lokális, atomi szintű vizsgálati módszerek alkalmazásával lehetséges. Ilyen, transzmissziós elektronmikroszkópos

vizsgálatokat végeztünk Mg-alapú fémüvegeken egy nanokeménység mérés lenyomatának közelében a deformáció hatására kialakuló szerkezet változás (megjelenő plusz szabad térfogat) kvalitatív kimutatására [1].

A deformáció hatásának mélyebb vizsgálatához a nyírási sávok térfogati hányadát külső és belső anyagi kényszerek (nagy nyomású csavarás és szabad végű csavarás) alkalmazásával sikerrel növeltük, lehetővé téve ezáltal makroszkopikus, így statisztikailag jobban definiálható és a mintaelőállítástól, mint hibaforrástól függetlenebb módszerek (pl. termikus vizsgálatok, tömbi transzmissziós röntgen diffrakció) érdemi alkalmazását is.

A további munkát három anyagcsaládon végeztük: egy nagy szilárdságú Cu-alapú ötvözetcsaládon (Cu-Zr-Ti) [2-8], viszonylag alacsony üvegátalakulási hőmérséklettel jellemezhető Al-alapú ötvözeteken (Al-Ce-Ni-Co, Al-Y-Ni-Co) [9-14] és két nagy stabilitású Zr-alapú ötvözetben (Zr-Cu-Al-Ni és Zr-Ti-Cu-Ni-Be) [15-16]. Az érdekesebb eredményeket a továbbiakban anyagcsaládonként ismertetem.

A Cu-Zr-Ti ötvözetcsalád nagy túlhűtött-olvadék tartománnyal rendelkező összetételeinek részletes termodinamikai vizsgálata alapján megtudtuk, hogy ezen ötvözet első kristályosodási folyamata az amorf ötvözetekhez képest szokatlanul nagy (kb. 4eV) aktiválási energiát mutat, valamint a kristályosodási folyamat kinetikája lecsengő jellegű [2]. Következtetéseink szerint ennek oka az amorf ötvözetben közvetlenül az üveg lágyulása során azonnal képződő igen kis szemcseméretű, metastabil kristályos fázis, amely az első kristályosodási folyamat során megnő, illetve átalakul. A metastabil fázis megjelenését irodalmi adatok is megerősítették. A kiinduló ötvözet így igen érzékeny mind termikus, mind mechanikai behatásokra és már kis perturbációk hatására átbillen metastabil állapotba, amely állapot viszont nagy stabilitással rendelkezik és ez okozza az ötvözet(család) kedvező termikus és mechanikai tulajdonságait. Ezen metastabil fázis azonosítására több egymásnak többé-kevésbé ellentmondó vizsgálati eredményt publikáltak az elmúlt években. Ezen eredmények koherens értelmezését végeztük el és rámutattunk, hogy a Cu és a Zr nagy keveredési entalpiája képes egy rendezett $L1_2$ szerkezetű metastabil $Cu_3(Zr,Ti)$ fázis képződésének elősegítésére [3].

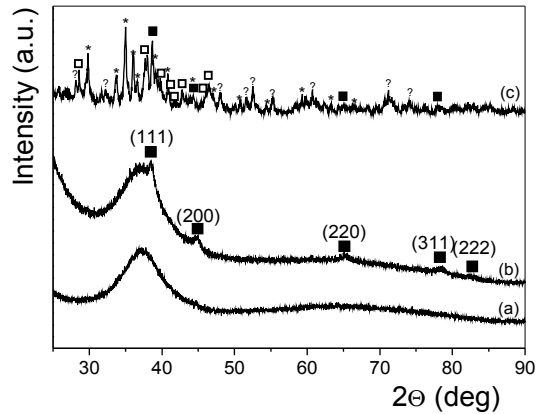


1. ábra: Sematikus Cu-Zr-Ti fázisdiagramm a stabil fázisok (□) és a széteső $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ amorf fázis (●) feltüntetésével.

Az ötvözetcsalád mechanikai stabilitásának vizsgálatára nagy nyomású csavarásnak tettünk ki amorf Cu-Zr-Ti mintákat. A deformáció hatására több tíz mikrométer átmérőjű jelentős koncentráció különbséget mutató kristályos tartományok képződnek, majd a további deformáció hatására felaprózódnak és összekeverednek. [4-6]

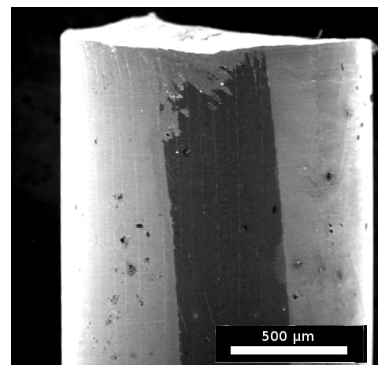
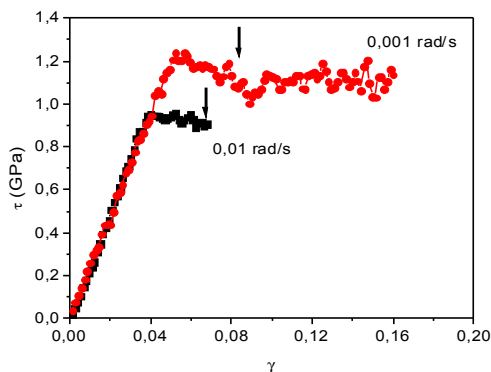
A kristályos komponensek aprózódásának és az amorf fázis esetleges újraképződésének megfigyelésére kiegészítő nagy nyomású csavarás vizsgálatokat végeztünk $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ összetételű kristályos mintákon. A deformált mintában pásztázó elektronmikroszkóppal megfigyelt mikroszerkezet a minta közepén (viszonylag kis deformációknál) a kiindulási kétfázisú szerkezetet mutatja, majd a minta pereme felé a kétfázisú szerkezet mikronos skálán homogénné válik és a kiinduló kristályelegynél jóval kevésbé rideg amorf tartalmú nanokristályos felületi réteg jelenik meg [7,8].

Hasonló nagydeformációs és amorfizációs vizsgálatokat végeztünk Al-Ce-Ni-(Co) mintákon is [9-13]. $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ ötvözetben kimutattuk, hogy a termikus hatásokra lineáris felfűtés mellett képződő kristályos fáziselegy és a HPT deformáció keltette kristályosodás terméke egymástól eltérnek. Deformáció hatására csak az egyszerű szerkezetű fcc Al fázis jelenik meg. Ezzel megerősítettük a fémüvegekben deformáció hatására létrejövő kristályos fázisok atermális képződését [10,11].



2. ábra: Amorf referencia (a), deformált (b) és hőkezelt (c) $Al_{85}Ce_8Ni_5Co_2$ amorf minták röntgen spektrumai. A deformált és a hőkezelt állapot közötti különbség a deformáció-mechanizmus atermális jellegére utal.

Nagy stabilitású Zr-alapú tömbi amorf mintákon nagy nyomású csavarás segítségével deformációs vizsgálatokat végeztünk. Az egytengelyű feszültségek hatására rövid plaszticitási tartományt követve rideg törést mutató ötvözetek nagy nyomáson zárt térfogatban jelentős képlékeny alakításra képesek kristályosodás nélkül. Nagy pontosságú szinkrotron röntgen diffrakcióval kimutattuk, hogy az alacsonyhőmérsékletű deformáció hatására a fémüvegben szerkezeti változások mennek végbe, anizotrópia jelenik meg igen hasonlóan az üvegesedési hőmérséklet közelében kialakuló deformációs anizotrópiához [12].



3. ábra: Amorf minták kvantitatív nyírási deformáció görbéi és a képlékeny deformációt jelző ferde marker egy csavaró minta pásztázó elektronmikroszkópos képén.

Továbbá, Zr-Ti-Cu-Ni-Be ötvözetben végzett szabadvégű csavarás segítségével kvantitatívan meghatároztuk a képlékeny deformáció hatását az aktuális nyírási feszültségre, megfigyelve egy a nyírással arányosan lágyuló szakaszt [13].

Posztdoktori munkám során, tevékeny részvételemmel a fenti eredményeken kívül született még egy a témához kapcsolódó Mg alapú tömbi amorf ötvözetekkel kapcsolatos cikk [17], valamint másik négy mélységérzékeny keménységméréssel, illetve nagy képlékeny deformációval foglalkozó publikáció [18-21].

A vizsgálatok jelentős részét kollégámmal Révész Ádámmal és két közösen vezetett korábban diplomandusz, most doktorandusz hallgatónkkal együtt végeztük. Munkánk során számos esetben vettünk részt nemzetközi együttműködésben. Ezen nemzetközi kapcsolatok kialakítására és elmélyítésére, valamint a tudományos munka személyes bemutatására rangos nemzetközi konferenciákon az OTKA támogatásával és további a témához kapcsolódó sikeres pályázati munkával nyílt lehetőség (Mecenatura, Tét, ESRF). Ez úton is köszönöm az OTKA-nak és az egyéb szervezeteknek a nyújtott támogatást és kérem az OTKA Bizottságot D 048461 posztdoktori ösztöndíjam szakmai beszámolójának pozitív elbírálására.

Az OTKA posztdoktori pályázat alatt született, illetve a pályázat alatti munkáról későbbiekben publikálandó, előkészületben lévő publikációk:

[1] Alberto Castellero, S.J. Lloyd, S.V. Madge, **Zsolt Kovács**, J.F. Löffler, Marcello Baricco, A. Lindsay Greer: "Shear-band propagation in fully amorphous and partially crystallized Mg-based alloys studied by nanoindentation and transmission electron microscopy" J. of Alloys and Compounds accepted Journal of Alloys and Compounds **434–435** (2007) pp. 48–51

[2] Ádám Révész, Péter Henits, Sándor Hóbor, **Zsolt Kovács**: "*Thermal stability, microstructure and mechanical behaviour around the glass transition temperature of a Cu₆₀Zr₂₂Ti₁₈ amorphous alloy*" J. of Metastable and Nanocrystalline Materials/Mater. Sci. Forum, **24-25**, pp 495-498 (2005)

[3] **Zsolt Kovács** and Ádám Révész: "*The effect of the local ordering on the decomposition of amorphous Cu-Zr-Ti alloys*" Applied Physics Letters, **87** 251909 (2005)

[4] Ádám Révész, Sándor Hóbor, Péter J. Szabó, Alex P. Zhilyaev and **Zsolt Kovács**: "*Deformation induced crystallization in an amorphous Cu₆₀Zr₂₀Ti₂₀ alloy by high pressure torsion*" Mater. Sci. Eng. A **460-461** (2007) 459-463

[5] Sándor Hóbor, Ádám Révész, Alex P. Zhilyaev and **Zsolt Kovács**: "*Different nanocrystallization sequence during high pressure torsion and thermal treatments of amorphous Cu₆₀Zr₂₀Ti₂₀ alloy*" J. of Alloys and Compounds publikáció benyújtva

[6] Sándor Hóbor, Ádám Révész, Péter J. Szabó, Alex P. Zhilyaev, Viktória K. Kis, János L. Lábár and **Zsolt Kovács**: "*High pressure torsion of amorphous Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ alloy*" J. of Mater Res. publikáció benyújtva

[7] **Zsolt Kovács**, Sándor Hóbor, Péter J. Szabó, János Lendvai, Alex P. Zhilyaev and Ádám Révész: "*Radial dependence of the microstructure in a HPT Cu-Zr-Ti disc*" Mater. Sci. Eng. **449–451** (2007) 1139–1142

[8] Ádám Révész, János L. Lábár, Sándor Hóbor, Alex P. Zhilyaev and **Zsolt Kovács**: "*Partial amorphization of a Cu-Zr-Ti alloy by high pressure torsion*" J. of Appl.Phys., **100** 103522 (2006)

[9] Ádám Révész, Péter Henits and **Zsolt Kovács**: "*High temperature behavior of ball-milled Al-Ni-Ce-Co alloys*" Journal of Alloys and Compounds **434–435** (2007) 424–427

[10] **Zsolt Kovács**, Péter Henits, Alex P. Zhilyaev and Ádám Révész: "Deformation induced primary crystallization in a thermally non-primary crystallizing amorphous $Al_{85}Ce_8Ni_5Co_2$ alloy" Scripta Mater. **54**, pp 1733-1737 (2006)

[11] **Zsolt Kovács**, Péter Henits, Alex P. Zhilyaev, Nguyen Quang Chinh and Ádám Révész: "Microstructural characterization of the crystallization sequence of a severe plastically deformed Al-Ce-Ni-Co amorphous alloy" Materials Science Forum, **519-521** 1329-1334 (2006)

[12] Péter Henits, **Zsolt Kovács**, Alex P. Zhilyaev and Ádám Révész "Pressure dependence on crystallization of amorphous $Al_{85}Ce_8Ni_5Co_2$ HPT-alloys" J. of Alloys and Compounds publikáció benyújtva

[13] Péter Henits, **Zsolt Kovács** and Ádám Révész: "Crystallization of amorphous $Al_{85}Ce_8Ni_5Co_2$ HPT-alloy" J. of Alloys and Compounds publikáció benyújtva

[14] Péter Henits, Ádám Révész, Alex P. Zhilyaev and **Zsolt Kovács**: "Severe plastic deformation induced nanocrystallization of melt-spun $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ amorphous alloy" Journal of Alloys and Compounds in press

[15] Ádám Révész, Erhard Schafner and **Zsolt Kovács**: "Structural anisotropy in a $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ bulk metallic glass deformed by high pressure torsion at room temperature" publikáció benyújtva

[16] Zsolt Kovács, Fathallah Quods, János Lendvai and László S. Tóth: "Plastic deformation of a Zr-based metallic glass in torsion" előkészületben

[17] Marcello Baricco, Alberto Castellero, M. Di Chio, **Zsolt Kovács**, Paula Rizzi, M. Satta, A. Ziggotti : "Thermal stability and hardness of Mg-Cu-Au-Y amorphous alloys" Journal of Alloys and Compounds **434-435** (2007) 183-186

[18] Ádám Révész, Livia Nagy, Gábor Ribárik, **Zsolt Kovács**, Tamás Ungár and János Lendvai: "Microstructural evolution in mechanically alloyed nanocrystalline Al-20at.% Mg alloy" J. of Metastable and Nanocrystalline Materials/Mater. Sci. Forum, **24-25**, pp 149-152 (2005)

[19] István Schiller, Jenő Gubicza, Zsolt Kovács, Nguyen Quang Chinh and Judit Illy: "Precipitation and mechanical properties of supersaturated Al-Zn-Mg alloys processed by severe plastic deformation" Materials Science Forum, 519-521 835-840 (2006)

[20] Nguyen Quang Chinh, Győző Horváth, **Zsolt Kovács**, András Juhász, György Bérces and János Lendvai: "Kinematic and dynamic characterization of plastic instabilities occurring in nano- and microindentation tests" Mater. Sci. Eng. A, **409**, pp 100-107 (2005)

[21] Nguyen Quang Chinh, Jenő Gubicza, **Zsolt Kovács** and János Lendvai:
“*Review: Depth Sensing Indentation Tests in Studying Plastic Instabilities*” J.
Mater. Res., **19**, pp. 31 (2004)

elfogadott, illetve megjelent cikkek: 11 db + 4 db egyéb témakörben

cikkek publikálás alatt (benyújtva): 5 db

cikkek előkészületben: 1 db