

BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK

Kohászat

A felsőoktatás minőségének javítása kiválósági központok fejlesztésére alapozva a Miskolci Egyetem stratégiai kutatási területein
TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001

Vaskohászat

Öntészet

Fémkohászat

Anyagtudomány

Hírmondó

145. évfolyam

2012/3. szám



Az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület lapja.

Alapította Péch Antal 1868-ban.

TARTALOM

1 Alkalmazott Anyagtudomány és Nano-technológia Kiválósági Központ működése a Miskolci Egyetemen

Vaskohászat

2 **Károly Gyula – Lengyel Attila – Gyerák Tamás – Szabó Zoltán:** A gumiabroncsok újrahaznosítása során elkülöníthető cordacélhuzal-hulladékok kohászati hasznosíthatósága

6 **Török Tamás – Dénes Éva – Fajger János:** Fejlesztések a folyamatos tűzi mártó szalaghorganyzásban

Öntészet

12 **Molnár Dániel – Dúl Jenő – Fodor Krisztina:** Az öntészeti szimuláció alkalmazása a technológiatervezésben

16 **Gergely Gréta – Gácsi Zoltán:** Az alumínium-szilícium eutektikum módosítási mechanizmusa

Fémkohászat

21 **Zupkó István – Szabó Gábor:** Plattírozási kísérletek a Von Roll hengerállványon brazing alapanyagok hengerléséhez

25 **Szabó Gábor – Mertinger Valéria:** Alumínium lemezek plattírozási technológiájának optimalizálása

29 **Radányi Ádám – Sycheva Anna – Gácsi Zoltán:** Ön tükrisztály képződés vizsgálata ölommentes forrasztási technológiáknál

Anyagtudomány

34 **Kardos Ibolya – Gácsi Zoltán:** Színes maratás alkalmazása öntöttvasak szövetszerkezetének jellemzésére

39 **Ferenczi Tibor – Dobó Zsolt:** Aerogél tartalmú tűzálló falazatok vizsgálata

43 **Lukács János:** Módszer fáradásos repedésterjedésre érvényes tervezési görbék meghatározására és annak alkalmazása nagyszilárdságú acélokhoz

48 **Tomolya Kinga – Janovszky Dóra – Svéda Mária – Roósz András:** Amorf ötvözetek előállítási lehetőségei az MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoportban

54 **Rontó Viktória:** Cu-Hf-Ti amorf ötvözetek mechanikai tulajdonságai és kristályosodási mechanizmusa

Hírmondó

59 Interjú **dr. Voith Mártonnal**, a Miskolci Egyetem professor emeritusával

61 Interjú **dr. Gulyás Józseffel**, a miskolci egyetem professor emeritusával

63 Száz éve született **Gillemot László** akadémikus

65 Hírek

69 Köszöntések

70 Nekrológok

Öntészet rovatunkat az 1950-ben indított és 1991-ben megszűnt önálló szaklap, a BKL Öntöde utódjának tekintjük.

FROM THE CONTENT

Gyula Károly, Attila Lengyel, Tamás Gyerák, Zoltán Szabó: Steelmaking utilization of steel cord made in end-of-life-tyres recycling 2

Even though waste utilization is subsidized and increased efforts directed to it, the utilization of the annually generated 5 000 tons of waste steel wires from used tyres is still unsolved. In this paper we report on the utilization of waste tyre steel wires at two different Hungarian steel plants (ÓAM Ltd. and Dunafer Co.). We concluded that the wires can be utilized in steelmaking and can serve as a low cost raw material by the developed technology. Feeding of the steel wires can be carried out in the form of a loose block, however, metallic yield has increased by compaction due to the higher specific weight.

Tamás Török, Éva Dénes, János Fajger: Novel developments in the continuous hot dip galvanizing 6

There are lots of new technological improvements made in the past few decades on the process of continuous hot dip galvanizing. Following the course of such developments the present study starts with the description of the traditional Sendzimir-type technology which has been the only continuous hot dip galvanizing system in Hungary, then it demonstrates also the advantages in corrosion resistance of the highly alloyed Zn bath with Al and with Al and Mg (Zn-5% Al; Al-2% Al-2% Mg; respectively). A short description of the new possibilities based on the Double Dip galvanizing is also given, and the main aspects and tendencies of the replacement of the traditional post-treatments using aqueous solutions containing Cr(VI) compounds are also reviewed.

Dániel Molnár, Jenő Dúl, Krisztina Fodor: Foundry simulation in technology process planning 12

Gating- and feeding system design, as casting technology problems, are coeval with the history of the casting industry. In the beginning design was only the experimentation of solution proposals. Later the application of manufacturing knowledge and the description of natural phenomena were the key methods to solve foundry questions. Computer simulation of foundry processes also applies these experimental and natural phenomena to solve casting processes on a quick, economical and reproducible way. In this paper we demonstrate the application of computer simulation via the example of a large dimension compression pump casting to fulfill customer requirements.

Gréta Gergely, Zoltán Gácsi: Modification mechanism of the Al-Si eutectic 16

Typical aluminum-silicon alloys have two major microstructural components, namely primary

aluminum and aluminum-silicon eutectic. While nucleation and growth of the primary aluminum in the form of dendrites have been well understood, the understanding of the formation of the Al-Si eutectic is still incomplete. The microstructural changes caused by the addition of strontium to these alloys are another important phenomenon that still puzzles the scientific community. This article summarized the most important results in this topic.

István Zupkó, Gábor Szabó: Experimental plating on the "Von Roll" roll mill stand producing base material of brazing technology 21

Nowadays the use of multi-layered alloys is constantly increasing. These alloys are composed by different behaviour of metals. One of the methods of multi-layered alloys productions is plating by rolling. In this study the process of aluminium alloys plating by hot rolling and technological parameters of bonding properties was investigated. The capability of laboratory environments plating of the "Von Roll" experimental roll mill stand was demonstrated.

Gábor Szabó, Valéria Mertinger: Optimalization of plating technology of aluminium sheets 25

Plated aluminium sheets with different properties were investigated. The examinations were performed on Von Roll roll mill in the Institute of Physical Metallurgy, Metalforming and Nanotechnology of University of Miskolc. The start temperature of plating was 480 °C. An optimization of rolling schedule was worked out for ensure the proper bonding quality. Bonding faults and a method for testing the goodness of bonding are showed in this paper.

Ádám Radányi, Anna Sycheva, Zoltán Gácsi: Investigation of tin-whiskers formation in a lead-free soldering technology 29

The use of lead-free solders is often accompanied by whisker formation, which is undesired. The process of whisker formation is influenced by several factors, out of which in this paper the effect of mechanical stress and that of thickness of the tin layer being on the contact surface have been studied taking into consideration the oxidation processes, too. As a result of our studies, we can conclude that increase of both the mechanical stress and exposition time increases the number of whiskers formed in the first 4 hours of exposition. Increasing the thickness of the tin layer from 2 micrometers to 4 micrometers leads, on average, to a 4-fold increase in the number of whiskers formed, while heat treatment – to a 6-fold decrease (due to the effect of a thicker oxide layer).

• **Szerkesztőség:** 1051 Budapest, Október 6. utca 7., III. em. • **Telefon:** 06-1-201-7337 •

• **Levélcím:** 1371 Budapest, Pf. 433, e-mail: bkl.kohaszat@gmail.com •

• **Felelős szerkesztő:** Balázs Tamás •

• **A szerkesztőség tagjai:** dr. Buzáné dr. Dénes Margit, dr. Klug Ottó, dr. Kórodi István, Lengyelné Kiss Katalin, Schudich Anna, Szende György, dr. Takács István, dr. Tardy Pál, dr. Török Tamás •

• **Kiadó:** Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület • **Felelős kiadó:** dr. Nagy Lajos •

• **Nyomja:** Press+Print Kft. 2340 Kiskunlacháza, Gábor Áron u. 2/a • **HU ISSN 0005-5670** •

Belső tájékoztatásra, kereskedelmi forgalomba nem kerül. • A közölt cikkek fordítása, utánnyomása, sokszorosítása és adatrendszerekben való tárolása kizárólag a kiadó engedélyével történhet. •

Internetcím: www.ombkenet.hu/bkl/kohaszat.html

ként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával folytatódott, illetve folytatódik.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Allen, R. J. – Booth, G. S. – Jutla, T.: Fat. Fract. Eng. Mater. Struct. Vol. 11 (1988) p. 45.
- [2] Allen, R. J. – Booth, G. S. – Jutla, T.: Fat. Fract. Eng. Mater. Struct. Vol. 11 (1988) p. 71.
- [3] Ohta, A. – Maeda, Y. – Kosuge, M. – Machida, S. – Yoshinari, H.: Trans. Jap. Weld. Soc. Vol. 20 (1989) p. 17.
- [4] Merkblatt DVS 2401 Teil 1: Bruchmechanische Bewertung von Fehlern in Schweissverbindungen. Grundlagen und Vorgehensweise (Oktober 1982).
- [5] Det norske Veritas, Classification Notes, Note No. 30.2: Fatigue strength analysis for mobile offshore units (August 1984).
- [6] BS 7910: Guide on methods for assessing the acceptability of flaws in fusion welded structures (1999).
- [7] Merkblatt DVS 2401 Teil 2: Bruchmechanische Bewertung von Fehlern in Schweissverbindungen. Praktische Anwendung (April 1989).
- [8] Paris, P. – Erdogan, F.: Journ. Bas. Eng., Trans. ASME. (1963) p. 528.
- [9] Lukács, J.: Repedést tartalmazó hegesztett kötések megbízhatósága ismétlődő igénybevétel esetén. Kandidátusi értekezés, Miskolc-Budapest, 1992.
- [10] Lukács, J.: Publ. Univ. Miskolc, Series C. Mech. Engng. Vol. 46 (1996) p. 77.
- [11] Balogh, A. – Török, I. – Gáspár, M. – Juhász, D.: Journ. Prod. Proc. Syst. Vol. 6, No. 1 (2012) p. 79.
- [12] Tisza, M.: in: Műszaki tudomány az észak-alföldi régióban 2010 Konferencia Előadásai, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Albizottsága, Debrecen, (2010) p. 1. (ISBN 978-963-7064-24-1)
- [13] Lukács, J.: in: Proceedings of the Sixth International Fatigue Congress (FATIGUE'96). Eds.: Lütjering, G. – Nowack, H. Elsevier Science Ltd., Vol. II (1996) p. 1189.
- [14] ASTM E 647: Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates (1988).
- [15] Owen, D. B.: Handbook of statistical tables. Vychislitel'nyjj Centr AN SSSR, Moskva, 1973. (Orosz nyelven).
- [16] Vincze, I.: Matematikai statisztika ipari alkalmazásokkal. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975.
- [17] Balogh, A. – Dukáti, F. – Sallay, L.: Minőségellenőrzés és megbízhatóság. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1980.
- [18] Taylor, D.: A Compendium of Fatigue Thresholds and Growth Rates. EMAS Ltd., Warley, 1985.
- [19] Bruchmechanische Werkstoffcharakterisierung. Ed.: Blumener, H. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991.
- [20] Lukács, J.: in: Pipeline Technology. Ed.: Denys, R.. Proceedings of the 3rd International Pipeline Technology Conference, Elsevier Science B. V., Vol. 2 (2000) p. 127.
- [21] Török, I.: Publ. Univ. Miskolc, Series. C, Mech. Engng. Vol. 46 (1996) p. 33.
- [22] Lukács, J.: in: FATIGUE 2002. Ed.: Blom, A. F. Proceedings of the Eighth International Fatigue Congress, EMAS, West Midlands, Vol. 3/5 (2002) p. 1179.
- [23] Lukács, J.: Mater. Sci. Forum Vols. 414-415 (2003) p. 31.
- [24] Lukács, J.: in: Metal Structures – Design, Fabrication, Economy. Eds.: Jármái K. – Farkas, J. Millpress, Rotterdam, (2003) p. 33.
- [25] Gáspár, M. – Balogh, A.: in: The Publications of the XXVI. microCAD International Scientific Conference, University of Miskolc, Miskolc, (2012) CD-Rom. (ISBN: 978-963-661-773-8)
- [26] Gáspár, M. – Balogh, A.: in: 26. Hegesztési Konferencia és Hegesztéstechnikai Kiállítás Kiadványa, Óbudai Egyetem, Budapest, (2012) p. 173.

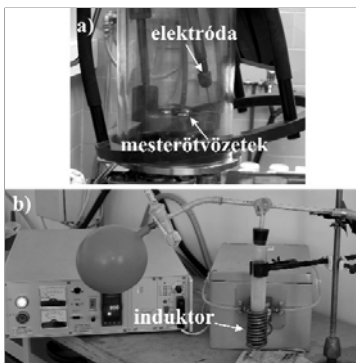
TOMOLYA KINGA – JANOVSKY DÓRA – SVÉDA MÁRIA – ROÓSZ ANDRÁS

Amorf ötvözetek előállítási lehetőségei az MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoportban

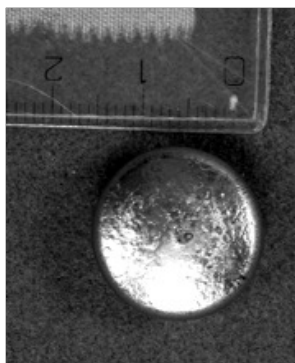
A cikk a Miskolci Egyetemen lévő Anyagtudományi Kutatócsoport kutatási területébe nyújt betekintést. A kutatócsoportban amorf és (nano)kristályos ötvözetek létrehozásával és vizsgálatával foglalkozunk. Három jelentős előállítási technikával dolgozunk, így öntéssel tömbi amorf fémet, őrléssel amorf vagy amorf/kristályos porokat és lézeres felületkezeléssel amorf/nanokristályos réteget állítunk elő. Bemutatjuk az alkalmazott berendezéseket és összegezzük a darabok készítésénél és vizsgálatánál felmerült tapasztalatokat és eredményeket.

Bevezetés

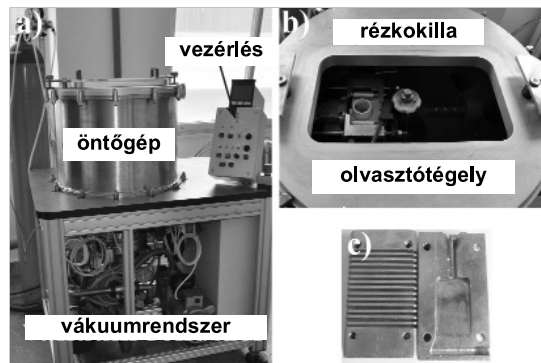
A használati fémötvözetek köztudottan kristályos szerkezetűek. Léteznek azonban olyan fémes elem kombinációk (ötvözetek), amelyek bizonyos behatás következtében nem rendelkeznek a már jól ismert szerkezettel, hanem amorf szerkezetűek. Színfém-



■ 1. ábra. Olvasztóberendezések fényképei a) ívfényes b) indukciós



■ 2. ábra. A mesterötvözet képe



■ 3. ábra. Centrifugál öntőgép fényképe

ből eddig nem sikerült amorf szerkezetet létrehozni, ahhoz legalább két alkotó szükséges. Az amorfizálható ötvözetek minél több elemet tartalmaznak, annál könnyebben lehet létrehozni ezt a termodinamikailag instabil állapotú szerkezetet. Az első amorf ötvözeteket vékony réteg és szalag formájában állították elő, maximum 50-60 μm vastagságúak voltak. Az utóbbi 20 évben kezdődött az ún. tömbi amorf ötvözetek (bulk amorphous alloy: BMG) előállítása. Ezeket nevezzük másod generációs amorf ötvözeteknek. A kutatók és a felhasználók hamar rájöttek, hogy ezek a fémek kitűnnek tulajdonságaikkal az ugyanolyan összetételű kristályos ötvözetekből. Az egyedül mechanikai, kémiai és mágneses tulajdonságaik miatt méltán kerültek a kutatások középpontjába. Az alapfém tekintve beszélhetünk Mg-, La-, Zr-, Fe-, Co-, Ni-, valamint Cu-alapú tömbi amorf ötvözetekről. Tömbi amorf fémeket először a hadiipar számára készítettek, majd ezt követte az elektronikai ipar és az ékszeripar. A hadiipar számára készült termék a cirkónium bázisú alapanyagból készült nyílhegy, az elektronikai ipar

számára a Zr/Ti alapanyagú „okos telefon” tokok, borítások és az óratokok is. Valamennyi említett felhasználási terület a kitűnő szilárdságot (háromszor akkora, mint a kristályos titáné), karcállóságot és korrózióállóságot követeli meg az anyagtól, amelyet a tömbi amorf fémek teljesíteni tudnak. További információ olvasható a www.liquidmetal.com honlapon.

A legtöbb tömbi amorf ötvözet azonban törekeny, rideg, amelyért elsősorban az atomok kismértékű mozgékonyosságát lehet okolni. Ez a törekenység többféle módon javítható. Egyrészt ötvözéssel, például ha a Cu-Zr ötvözethez alumíniumot adagolunk, akkor a szívósság növelhető. Másrészt akkor szívósabb az amorf ötvözet, ha valamilyen módon kristályos részek vannak az amorf mátrixban. Ezek a jellemzően néhány (tíz)-nanométertől mikrométer nagyságrendig terjedő méretű kristályos részek létrehozhatók, oly módon, hogy részben kristályosítjuk az amorf szerkezetet vagy kristályos szemcséket adagolunk az amorf alapanyaghoz.

Tömbi amorf ötvözetet előállítunk olvadékból gyors hűtéssel vagy szilárd, kristályos állapotból kiindulva

örléssel és mechanikai ötvözéssel, majd pormetallurgiai úton való feldolgozással. Amorf/nanokristályos réteg létrehozható lézeres ötvözéssel és átolvasztással. Mindhárom előállítási mód legfontosabb befolyásoló tényezője a tisztaság. Így nagy tisztaságú fémeket, védőgázt, tégelyeket, illetve egyéb eszközöket kell használni az előállítás során.

Az MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoportban az idei év kezdetéig jórészt réz alapú amorf ötvözetek készítésével és vizsgálatával foglalkoztunk. Az alapfémhez cirkóniumot, hafniumot, mint amorfképző fémeket adagolunk. Emellett alumíniumot, ezüstöt, berilliumot, nikkelt is adagolunk, hogy a tulajdonságokat változtassuk. A műszerezettség lehetővé teszi, hogy mind öntéssel, mind pedig örléssel állítsunk elő amorf, és amorf/nanokristályos fémeket, illetve azok vizsgálatát teljes körűen elvégezzük.

1. Alapanyaggyártás

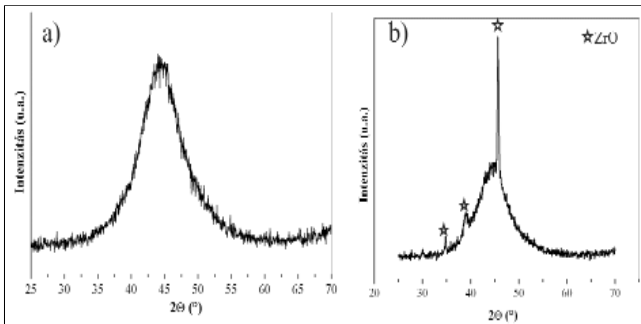
Először ún. mesterötvözetet állítunk elő, amely a többi művelet alapanyagául szolgál. Az előállítás egyrészt a

Mizser-Tomolya Kinga okleveles anyagmérnök, a Magyar Tudományos Akadémia (MTA) Miskolci Egyetemen lévő Anyagtudományi Kutatócsoportjában dolgozik, mint tudományos munkatárs. 2007-ben PhD-fokozatot szerzett alumínium mátrix szemcsékkel erősített kompozitok témakörben. Jelenleg fő kutatási területe ötvözetek amorfizálása örléssel és a kapott porok pormetallurgiai feldolgozása.

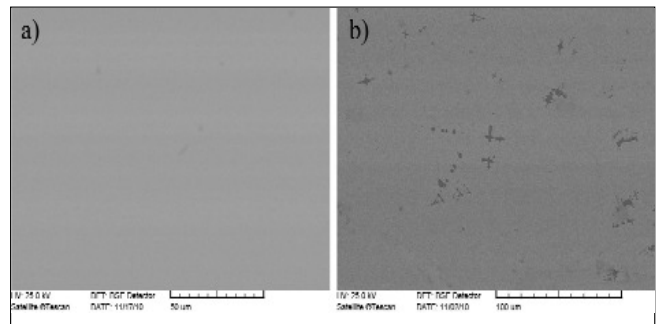
Czél Györgyné Janovszky Dóra okleveles kohómérnök, az MTA Miskolci Egyetemen lévő Anyagtudományi Kutatócsoportjában dolgozik, mint tudományos főmunkatárs. 1996-ban PhD-fokozatot szerzett ausztenites szerszámacélok hőkezelése tárgyában. Kutatási területe az amorf ötvözetek metallurgiai és porkohászati előállítása, valamint vizsgálata.

Kissné Svéda Mária okleveles anyagmérnök, az MTA Miskolci Egyetemen lévő Anyagtudományi Kutatócsoportjában dolgozik, mint tudományos munkatárs. 2007-ben PhD-fokozatot szerzett monotektikus felületi rétegek létrehozása lézersugaras felületkezeléssel témakörben. Jelenleg fő kutatási területe fémemulziók előállítása elektromágneses keveréssel.

Roósz András okleveles kohómérnök, egyetemi tanár, az MTA rendes tagja, a Magyar Tudományos Akadémia Miskolci Egyetemen lévő Anyagtudományi Kutatócsoport vezetője. 1983-tól a műszaki tudomány kandidátusa, 1994-től a műszaki tudomány doktora. 2006-tól a Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola Doktori Tanácsának elnöke. Fő kutatási területei: fémes anyagok fázisátalakulásai, kristályosodás, modellezés, úranyag-technológia.



■ 4. ábra. A $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ (at%) ötvözet röntgendiffrakciós felvétele különböző hűtési sebesség alkalmazása esetén, a) $3000\text{ }^\circ\text{C/s}$ b) $< 1300\text{ }^\circ\text{C/s}$



■ 5. ábra. A $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ (at%) ötvözet SEM szövetképe különböző hűtési sebesség alkalmazása esetén, a) $3000\text{ }^\circ\text{C/s}$ b) $< 1300\text{ }^\circ\text{C/s}$

Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén lévő ívfényes olvasztó berendezésben (1. ábra a) képe), másrészt a Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézetében lévő indukciós olvasztóban (1. ábra b) képe) történik.

Az ívfényes olvasztóberendezés középpontjában egy vízzel hűtött réz téglény áll, amelybe az olvasztandó elemi fémek kerülnek. A lezárt berendezésben vákuum (10^{-4} – 10^{-5} mbar) hozható létre. Kis mennyiségű, nagy tisztaságú argon beengedésével alkalmassá válik a tér az ívfény kialakítására. Az ívfény megolvastja a jelen lévő elemi fémeket, amelyek néhány másodperc alatt ötvözetet képeznek. Az ötvözet a felületi feszültség miatt közel gömb alakot vesz fel. Az olvadék áramlása szabad szemmel látható. Az olvasztást négyszer-öttször ismétljük az ötvözet forgatását követően. A végeredmény egy átlagosan 15 g tömegű, kb. 2 cm átmérőjű ötvözet (2. ábra). A mesterötvözet argonnal érintkező felületén a minimális hűlési sebesség $50\text{ }^\circ\text{C/s}$, amely egy becsült érték. A mesterötvözet alján, mely a vízzel hűtött réz próbatartóval érintkezett, a hűlési sebesség természetesen nagyobb,

egzakt eredménnyel nem rendelkezünk. Ennek eredményeként számos esetben már a mesterötvözetben is található bizonyos mértékű amorf térfogathányad. A berendezés előnye, hogy biztosítható a nagy tisztaság, amely elsősorban az oxigén kizárását jelenti. Az olvasztás terében működésbe hozunk egy ún. segédelektrodát, amely segítségével megolvastunk és folyamatosan olvadt állapotban tartunk egy titán darabkát. Ez az ún. titán getter, aminek a feladata az olvasztás során felszabaduló oxigén megkötése. Ezzel 150 ppm alatti oxigéntartalmú mesterötvözetet lehet készíteni. Mivel a cirkónium és a hafnium az oxigénnel szemben agresszíven viselkedik, így szükség van az oxigén jelenlétének elkerülésére vagy minimálisra szorítására, mert a keletkezett oxidok rontják az amorfizálhatóságot. A további öntési kísérletekhez kiválóan alkalmazható az így kapott mesterötvözet.

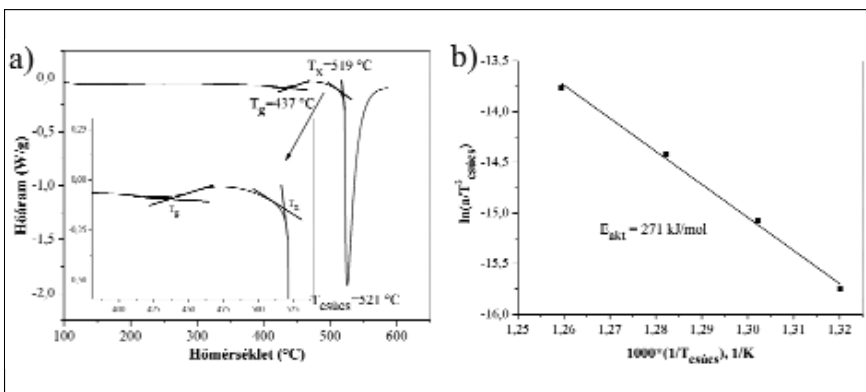
Az indukciós olvasztással készült mesterötvözet hűlési sebessége jóval kisebb, mivel nincs jelen nagy felületű hűtőközeg. Ebben az esetben egy kb. 2-5 cm átmérőjű kvarccsövet körbe veszünk egy induktorral, és mág-

neses teret generálva olvasztja meg a csőben lévő vákuumozott elemeket. Az előállítás hátránya, hogy a tisztaság nem kontrollálható olyan mértékben, mint az előző esetben (oxigéntartalom < 1500 ppm), illetve ha hosszabb ideig tart az olvasztás, akkor a cső alapanyagával reakcióba léphet az ötvözet. Előnye, hogy nagyobb mennyiségben állítható elő, így akár az előzőekben kapott 15 gramm tömegű mesterötvözet többszöröse is előállítható. Az örlési kísérletekhez megfelelőek ezek a mesterötvözetek.

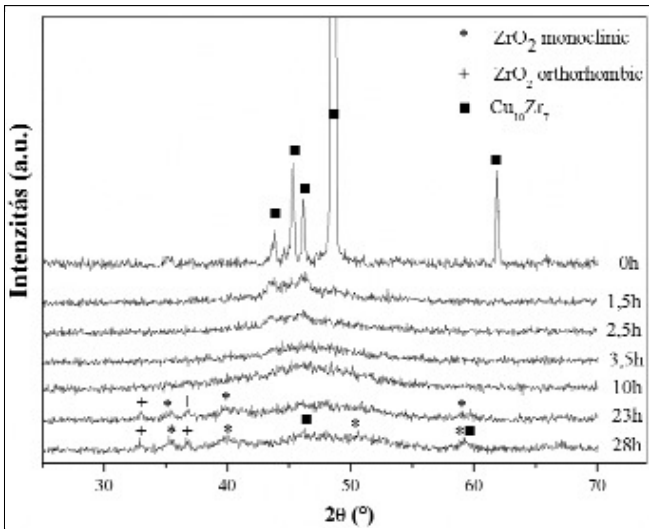
2. Amorf fém előállítása öntéssel

Olvadékból gyorsítással amorf szerkezetű ötvözetet úgy tudunk létrehozni, ha a csíráképződést meggátoljuk az úgynevezett üvegesedési hőmérséklet eléréséig. Az olvadék viszkozitása ezen a hőmérsékleten olyan nagy lesz, hogy az olvadék befagy anélkül, hogy kristályosodna, s így amorf szerkezet alakul ki. A hűtési sebességtől függően különböző tulajdonságú amorf szerkezet alakítható ki. A mesterötvözetből egy vákuumozható (10^{-3} mbar), majd argon atmoszférával feltölthető centrifugál öntőgépben ék formájú próbákat öntünk. A 3. a) ábrán az öntőgép látható, a b) képen felülnézetből az öntőgép (belső részén az olvasztótégely és a kokilla) látható, míg a c) ábrán az ék alakú darab kiöntésére alkalmas kokilla tekinthető meg.

Az öntőforma rézből készül a gyors hűtés biztosítása érdekében, segítségével egy 30 mm x 20 mm x 3 mm-es ék forma hozható létre. Az ékformát azért használjuk, hogy az eltérő hűtési sebesség hatását tudjuk vizsgálni. Tehát így egy maximum 3



■ 6. ábra. A $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ (at%) ötvözet a) DSC-felvétele b) Kissinger-egyenesese



■ 7. ábra. Különböző ideig őrlött $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ por röntgendiffrakciós felvételei

mm vastag amorf ötvözet öntható. Ha a kritikus hűtési sebességnél gyorsabban hűl a darab, azaz a folyamatos hűtésre vonatkozó átalakulási diagram kristályosodásra vonatkozó C-görbe orrát elkerüljük, akkor teljesen amorf szerkezet alakul ki. Az amorf szerkezet röntgenfelvételén jól látható az amorf anyagokra jellemző ún. amorf domb (4. ábra). Ha viszont a kritikus hűtési sebességet nem érjük el, akkor részlegesen amorf vagy teljesen kristályos lesz a szerkezet. Az $1300\text{ }^\circ\text{C/s}$ -nál kisebb hűtési sebességgel hűtött ötvözet röntgenfelvételén az amorf domb mellett már a kristályos fázishoz (ZrO) tartozó csúcsok is láthatók.

A fent említett próbákról pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készült visszaszórt elektronmikroszkópos, rendszámérzékeny felvételeken jól látható, hogy a $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ (at%) ötvözetnél a $3000\text{ }^\circ\text{C/s}$ -os hűtési sebesség elegendő volt a teljesen amorf állapot létrehozásához, valóban nem láthatók kristályok. Az $1300\text{ }^\circ\text{C/s}$ -nál kisebb hűtési sebességnél az amorf mátrixban a ZrO mellett már Al-ban dús kristályok is találhatóak (5. ábra), de ezek mennyisége még oly kevés, hogy nem detektálható a röntgenes vizsgálatokkal.

Az ékek termikus vizsgálatával meghatározhatóak az amorf ötvözetekre jellemző paraméterek, az üvegesedési hőmérséklet (T_g), a kristályosodás kezdő hőmérséklete (T_x), a likvidusz hőmérséklet (T_l). A pásztázó szkennig kaloriméterrel (DSC) ké-

T_x (ΔT) hőmérséklet között az amorf ötvözet az ún. túlhűlt olvadék állapotban van, ahol plasztikusan deformálható az amorf anyag, pl.: fröcsönthető. A ΔT a tömbi amorf anyagoknál általában $30\text{ }^\circ\text{C}$ -tól $90\text{ }^\circ\text{C}$ -ig tart és minél nagyobb az értéke, annál könnyebben feldolgozható ebben a hőmérséklet tartományban. Ez a hőmérsékletköz $82\text{ }^\circ\text{C}$ a $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Ag}_8\text{Al}_8$ (at%) ötvözetnél (6. ábra).

A Kissinger-módszer alkalmazásával a különböző sebességgel elvégzett DSC-mérések csúcshőmérsékletei alapján meghatározható a kristályosodás aktiválási energiája. Ennél az ötvözetnél 271 kJ/mol , ami az amorf ötvözeteknél elég kis energiának számít, de ez azt is jelenti, hogy ebben az amorf ötvözetben az atomok képesek elmozdulni a képlékenyalakítás hatására, vagyis szívós az ötvözet.

3. Amorf por előállítás a őrléssel

A másik amorf előállítási mód az őrlés, amikor kristályos anyagot őrlve amorf/kristályos szerkezettű por állítható elő. A bolygóműves őrlés során a bevitt energia hatására alakul ki

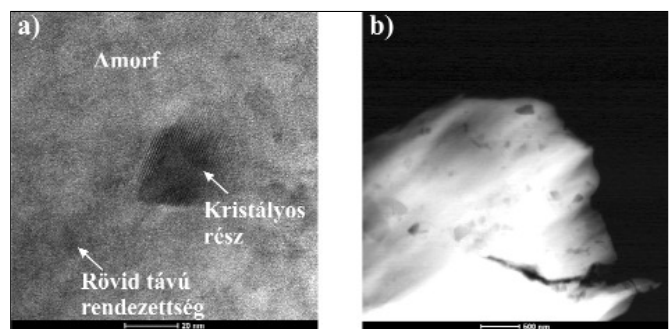
szült felvételen az alapvonalról az endoterm irányba való eltérésnél lehet kijelölni az üvegesedési hőmérsékletet, majd az első éles exoterm irányú csúcs kezdőhőmérséklete adja meg a kristályosodás kezdő hőmérsékletét, azaz azt a maximális hőmérsékletet, ameddig az amorf szerkezet fennáll. A T_g és

az amorf szerkezet. Az őrléshez Fritsch által gyártott Pulverisette 5 golyósmalmot használunk, amelybe egyidejűleg két tégely helyezhető el. Esetünkben argonnal feltölthető, saválló acél tégelybe saválló acélból készült golyókat tettünk, amelyek átmérője 5, 7 és 10 mm. Az őrlés paramétereit kikísérletezve 20:1 golyó/őrlendő anyag aránnyal dolgoztunk.

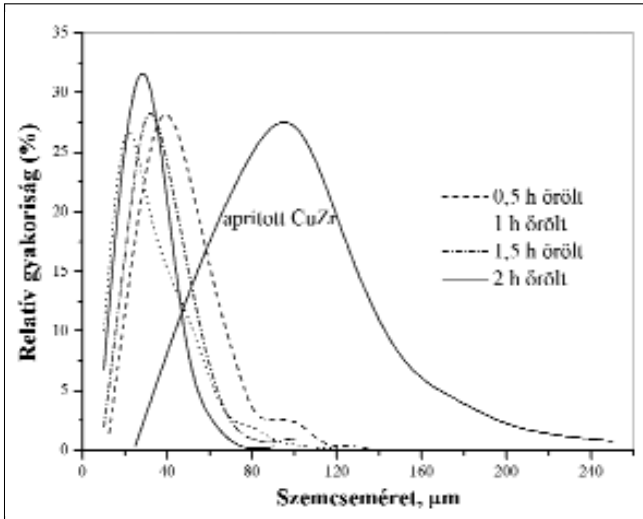
Az őrlés előtt a mesterötvözet aprítását végeztük el, majd a felaprított szemcséket fémszita segítségével fracionáltuk. Így a kiinduló porunk szemcsemérete $<320\text{ }\mu\text{m}$ volt. A kiinduló por és golyó bemérését követően a lezárt tégelyt argonnal feltöltöttük, majd 200 fordulat/szám/perc sebességgel különböző ideig őrlöttünk.

Különböző szerkezetvizsgáló technikákkal figyeltük az amorf térfogathányad változását az őrlési idő függvényében. Az őrlési időt tekintve bizonyítottá vált, hogy a kristályos \rightarrow amorf \rightarrow kristályos átalakulás ciklikus folyamat (7. ábra). $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ (at%) kristályos port őrlve viszonylag rövid időn belül (2 h) 90% amorf térfogathányadú a por. 3,5 órát követően 100% az amorf térfogathányad, ún. röntgen-amorf a szerkezet. A röntgen-amorf szerkezet a valóságban nem 100% amorf térfogathányadot jelent, mivel a röntgenes berendezésnek van egy kimutathatósági határa, amely $\sim 10\text{ nm}$. Az idő előre haladtával (23 h) az amorf őrlemény röntgendiffrakciós felvételén megjelennek a kristályos csúcsok. Először oxidok képződnek, majd a 28 órás őrlést követően $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ fázis keletkezik a porban.

Egy általunk fejlesztett GerKiDo szoftver és egy ingyenes, az interneten megtalálható Fityk nevű szoftver kombinációja a görbe simítását követően különválasztja az amorf és kris-



■ 8. ábra. A 3,5 óráig őrlött $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ por TEM-felvételei, a) nagy feloldású kép b) világos látóterű kép



■ 9. ábra. Különböző ideig őrölt $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ por szemcseméret eloszlása

tályos térfogathányadhoz tartozó részt, majd kiszámolja az amorf térfogathányadot.

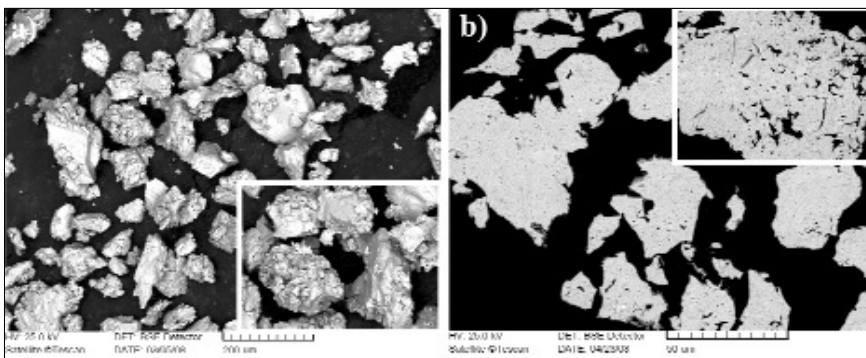
Transzmissziós elektronmikroszkóp segítségével kimutathatók a 10 nm-nél kisebb méretű fázisok (8. ábra). A 3,5 órát őrölt $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ (at%) porban 10 nm-nél kisebb méretű ún. rövid távú rendezett részek (short range order regions (SROR)) és 10-20 nm nagyságú kristályos részek találhatóak, amelyeket $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ fázisként azonosítottunk. További őrléssel ezek a fázisok is eltűntek. 28 órás őrlést követően 20-30 nm nagyságú kristályos részek mellett nagyobb, 100 nm-nél nagyobb kristályok is láthatók a porban, amelyek cirkónium-oxidok (ZrO). Hosszú idejű őrlést követően az előállítási technika következményeként már nyomokban megtalálható a porban a Si, Fe és Ni, mint szennyező, amely a tégelyből és a tégelytisztító homokból származhat.

Őrlés során lezajló folyamatok eredményeképp a porok aprózódása

kiinduló $\sim 90 \mu\text{m}$ -es átlagos szemcseméretű por a két órás őrlés végére $\sim 25 \mu\text{m}$ -es átlagos szemcseméretű por lett.

Az őrlés során lejátszódó folyamatok eredményeképpen a nagyobb szemcséket összehegedt apró kis szemcsék alkotják (10. ábra). A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek a $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ (at%) por szerkezetét mutatják be 1,5 órás őrlést követően. A keresztcsiszolaton látható (a b) kép kinagyított része), hogy egy-egy szemcsén belül üregek találhatóak, a szemcsék szerkezete lyukakkal teli, egyértelműen megfigyelhetők az alakváltozás nyomai.

A porok termikus vizsgálata bonyolultabb, mint a kristályosé. DSC-vizsgálatoknál nem a jól megszokott és így elvárt határozott, jellegzetes tulajdonságokkal rendelkező görbét kapjuk. Az amorf vagy részben amorf porok DSC-görbéi kevésbé éles csúcsokat tartalmaznak. Ennek oka a keletkezésükben keresendő, amely



■ 10. ábra. A 1,5 óráig őrölt $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$ por SEM-felvétele a) felülnézet b) keresztcsiszolat

és hideghegedése tart egymással egyensúlyt. A szemcseméret változását a 9. ábra szemlélteti, amelyet képelemzővel mértünk meg. A kiinduló por szemcséinek nagy része 60 és $130 \mu\text{m}$ nagyságú. Az őrlési idő növekedésével a mérettartomány szűkül és a kisebb átlagos szemcseméret felé tolódik el. A

során nagy energiát közlünk a porral, aminek hatására feszültség marad bennük, amelynek relaxációs jele elfedi a mért értékeket, amely a 11. ábra diagramjain jól látható. Egy viszonylag alacsony hőmérsékleten hőkezelve, azaz relaxáltatva a port (11. ábra) láthatóvá válik a T_g hőmérséklet, azonban a görbe alatti terület erősen lecsökken. A relaxálást 350°C -on hajtottuk végre, amely egyértelműen a T_x és T_g alatt van.

4. Amorf réteg előállítása lézeres felületkezeléssel

Lézersugaras felületkezeléssel amorf/nanokristályos szerkezetű réteget hoztunk létre. Kísérleteink a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. Anyagtudományi és Technológia Intézetének (BAYATI) Lézer technológia Osztálya berendezéseivel történtek:

- folyamatos üzemmódú 5 kW teljesítményű CO_2 gázlézer (12. a) ábra),
- impulzus és folyamatos üzemi-
lésű 2,7 kW Nd:YAG szilárdtest lézer (12. b) ábra).

A lézersugaras felületkezelés során a felületi réteg tulajdonságait megváltoztathatjuk átolvasztással, bevonással és ötvözéssel. A felületkezelésekkel csak a felületi réteg tulajdonságait (pl.: mechanikai és kémiai) változtatjuk meg, míg a próbadarab többi része változatlan marad.

A kísérletek során különböző beállítási paraméterekkel dolgoztunk. Kétféle berendezéssel folyamatos és impulzus üzemmódban hoztunk létre rétegeket. A lézer teljesítményének, a lézersugár mozgatási sebességének és a kezelési időnek a manipulálásával meghatároztuk, hogy milyen beállítási paraméterek szükségesek a kritikus lehűlési sebesség eléréséhez, amely esetén a csiraképződést meg lehet akadályozni és amorf felületi réteget lehet létrehozni.

Megállapítottuk, hogy a lézersugár mozgatási sebességének emelkedésével növekedett, a kezelési idő növekedésével csökkent az amorf térfogathányad az átolvasztott rétegben. Több kísérlet során nem sikerül amorf bevonatot vagy felületi réteget létrehozni, mert az epitaxiális növekedés miatt az igen gyors hűtés hatá-