

Nagynyomású csavarással deformált réz alapú amorf ötvözetek vizsgálata

Doktori értekezés tézisei

Hóbor Sándor

Témavezetők:

Dr. Kovács Zsolt Ph.D. adjunktus és Dr. Révész Ádám Ph.D. adjunktus



Fizika Doktori Iskola

Doktori Iskola vezetője: Dr. Csikor Ferenc az MTA doktora

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika alprogram

Alprogram vezetője: Dr. Lendvai János, az MTA doktora

Budapest

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Anyagfizikai Tanszék

2012

Bevezetés

Napjainkra az anyagtudományban a metastabil anyagokkal kapcsolatos vizsgálatok váltak az egyik legkutatottabb területté. Ennek legfőbb oka az, hogy az alkalmazások egyre különlegesebb szükségletei egyre extrémebb tulajdonságú anyagokat igényelnek. Speciális tulajdonságokkal pedig legtöbbször a termodinamikai egyensúlytól távoli, metastabil ötvözetek rendelkeznek. Ez a gyakorlati felhasználás felől érkező igény az alaputatást is meghatározza, érdekes és sok esetben nehéz feladat elé állítva a kutatókat.

A metastabil rendszerek közé tartozó fémüvegeket, azaz az amorf szerkezetű, így hosszú távú renddel nem rendelkező fémötvözeteket mintegy öt évtizede fedezték fel Duwez és munkatársai. Speciális szerkezetük miatt, mely jellemzően a folyadék állapot befagyasztásával jön létre, viselkedésük jelentősen eltér a hasonló összetételű kristályos ötvözetekétől. Már a korai kísérletek rámutattak különleges mechanikai tulajdonságaikra, mint például a nagy keménység, magas rugalmassági határ, jó korrózióállóság és a szűk hőmérséklet tartományban jelentősen változó deformálhatóság.

Az első fémüvegek kétkomponensű Au-Si ötvözetek voltak, és csak igen nagy hűtési sebességgel lehetett őket üveg állapotban előállítani, mely erősen korlátozta az elérhető mintaméreteket. Tömbi méretben fémüvegeket először a 80-as években sikerült előállítani, mely Pd-alapú fémüvegek legkisebb mérete már meghaladta az egy millimétert. A 90-es évek közepétől az olcsóbb és már akár szerkezeti anyagként is alkalmazható Cu- és Zr-alapú magas folyáshatárral rendelkező fémüveg családok kifejlesztése helyezte a fémüvegeket a kutatások homlokterébe.

A fémüvegek széles körű alkalmazhatóságát azonban erősen behatárolja, hogy szobahőmérsékletű képlékeny deformáció során szerkezetük nem homogén módon, hanem úgynevezett nyírási sávokba koncentrálódva deformálódik. Ennek következtében a kristályos szerkezeti anyagok esetében fontos alakítási keményedés helyett a fémüvegek alakítási lágyulást mutatnak. Ráadásul a deformáció következtében kialakuló nyírási sávok környezetében a metastabil amorf szerkezetben nanokristályok nukleációja figyelhető meg, mely megváltoztatja a kiinduló rendszer tulajdonságait.

A fémüvegek deformációjának pontos mechanizmusát és az azt kísérő jelenségeket igen nagy intenzitással vizsgálták az elmúlt években mind kísérleti, mind különböző szimulációs módszerekkel. A leggyakrabban használt modellanyagok közé tartoznak a jelen dolgozatban is tárgyalt kétalkotós Cu-Zr, illetve a háromalkotós Cu-Zr-Ti rendszerek.

A munka célkitűzései

Fémüvegek képlékeny alakítására alkalmas technikák közül munkám során a nagynyomású csavarás (high pressure torsion – HPT) módszerét alkalmaztam, mely akár rideg anyagok esetén is igen nagy képlékeny deformációt tesz lehetővé. A HPT módszert az irodalomban általában jelentős hőmérsékletemelkedéssel nem járó, jellegzetesen szobahőmérsékletű deformációs módszernek tekintik. Ez a HPT módszerrel általában deformált tiszta kristályos anyagok esetén jó közelítés, azonban fémüvegek esetében ez a feltételezés a nagy folyásfeszültség miatt korántsem biztos, hogy maradéktalanul helytálló. Mi több, az üvegátalakulási hőmérsékleten bekövetkező drasztikus változások miatt fémüvegek esetén a hőmérséklet emelkedésének igen nagy jelentősége van.

A doktori munkám célja volt, hogy a fémüvegek HPT deformációja során kialakuló hőmérsékletviszonyokat, valamint a képlékeny alakítás és a járulékos hőmérsékletemelkedés hatását a fémüveg szerkezetére részletesen megvizsgáljam. Ennek érdekében felállítottam egy hővezetésen alapuló kvázi-háromdimenziós modellt, melynek numerikus megoldása segítségével meghatározható a hővé alakuló plasztikus munka okozta hőmérsékletnövekedés és annak eloszlása a mintában. Továbbá, kísérletileg tanulmányoztam a különböző Cu-Zr-Ti háromalkotós amorf ötvözetek mikroszerkezetének és termikus tulajdonságainak nagy képlékeny deformáció hatására történő változásait. A megfigyelt nukleációs jelenségeket a numerikus számítások segítségével értelmeztem. Továbbá a modell eredményeinek igazolása céljából különböző paraméterekkel előállított mintasorozatok szerkezeti jellemzőit vizsgáltam.

Alkalmazott módszerek

A doktori munka során vizsgált $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ és $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ amorf ötvözetek gyors hűtéssel készültek. A felaprított szalagokat nagynyomású csavarással deformálva korong alakú, tömör mintákat kaptunk. Az ily módon nagy képlékeny deformációnak kitett fémüveg korongok mikroszerkezetét pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkóppal, valamint röntgendiffrakcióval vizsgáltuk. A diffrakciós mérések egy részét hagyományos röntgendiffraktométerrel, másik részét a European Synchrotron Radiation Facility-ben (ESRF), kis méretűre fókuszált nagyintenzitású röntgennyaláb segítségével végeztük.

A minták termikus paramétereinek meghatározásához, illetve izoterm hőkezelések elvégzéséhez dinamikus kalorimétert használtunk. A deformáció során kialakuló hőmérsékletviszonyok meghatározásához szükséges numerikus számításokat Mathematica programcsomag segítségével végeztük.

Tézispontok

1. Gyorshűtött fémüveg mintákban nagy képlékeny deformáció hatására létrejövő mikroszerkezeti változásokat, valamint a deformációs mód szempontjából releváns hőmérsékletviszonyokat vizsgáltuk. Ennek keretében közelítő számításokat végeztünk a plasztikus munka hatására létrejövő hőmérsékletemelkedés becslésére az egyik legelterjedtebben vizsgált fémüveg (Vitreloy), mint modellanyag nagynyomású csavarása esetén. A hővezetési egyenleten alapuló egydimenziós numerikus számítások segítségével meghatároztuk a kialakuló hőmérséklet-profilokat mind a korong alakú minták átmérője mentén, mind a lapjukra merőlegesen. A szimulációhoz tipikus mintaelőállítási paramétereket választva megállapítottuk, hogy a mintában jelentős hőmérsékletemelkedés következhet be. Ebből kifolyólag a fémüveg korong hőmérséklete a deformáció időtartamánál jelentősen rövidebb idő alatt elérheti az üvegátalakulási hőmérsékletet. Ezek alapján felírtunk egy, a jelentős hődisszipációt is figyelembe vevő szemi-analitikus kifejezést ezen kritikus deformációs idő kiszámítására. [S4, S5]

2. Az egydimenziós számítások továbbfejlesztéseként létrehoztunk egy, a nagynyomású csavarás során uralkodó hőmérsékletviszonyokat realizisztikusan leíró kvázi-háromdimenziós hengersizmetrikus modellt. Ennek segítségével megállapítottuk, hogy létezik olyan, a kísérletekben alkalmazott paramétertartomány (a deformált korong vastagsága és a csavarás periódusidejének tekintetében), amelyek esetén a deformáció során a fémüveg minták hőmérséklete eléri az üvegátalakulási hőmérsékletet. Numerikus számítások sorozata alapján megállapítottuk, hogy a hőmérsékletemelkedés mértékét elsősorban a fenti deformációs paraméterek határozzák meg, míg a fémüveg konkrét összetétele, így anyagi paraméterei e tekintetben másodlagosak. Azt találtuk, hogy vékony minták, illetve gyors deformáció esetén a hőmérséklet eléri az üvegátalakulási hőmérsékletet, míg vastag minták, illetve lassú deformáció esetén alatta marad. A szimulációk eredményeit egy paraméterterképen foglaltuk össze. [S6, S8]

3. Szinkrotronnál végzett in-situ, illetve hagyományos röntgendiffrakciós mérések alapján megmutattuk, hogy az amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ fémüveg ötvözetek nagy plasztikus deformációja során lezajló mikroszerkezeti folyamatok jelentősen eltérnek a tiszta hőkezelés során megfigyelhetőektől. Míg a fémüveg lineáris felfűtése során előbb $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, majd magasabb hőmérsékleten Cu_2ZrTi fázis nukleálódik, addig a nagynyomású csavarással deformált mintában kizárólag az utóbbi jelenik meg. Ennek oka az, hogy a tiszta hőkezelés során a kristálynövekedéshez szükséges atomi mozgásokat a termikusan aktivált diffúzió biztosítja, amely esetén a nanokristályok körül kialakuló „kiürült zóna” korlátozza egy adott összetételű nanokristály méretét. Ezzel szemben a nagynyomású csavarás magas hőmérsékletű szakasza során a fémüveg viszkózus folyadék állapotban külső nyíró feszültség hatása alatt van, így az atomok diffúziós úthossza jelentősen megnövekedhet, amely lehetővé teszi az eltérő kristályosodási szekvencia megvalósulását. [S1, S2, S3, S4]

4. A termoplasztikus modell kísérletekkel történő alátámasztása céljából $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ fémüveg ötvözetből különböző deformációs paraméterekkel történő nagynyomású csavarással előállított mintasorozatok mikroszerkezetét szinkrotronos és hagyományos röntgendiffrakció, valamint pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével vizsgáltuk.

A) Megállapítottuk, hogy a szalagdarabkákból már fél fordulat hatására egy kompakt, homogén szerkezetű korong jön létre. Nagyobb deformáció hatására a korongok morfológiája drasztikusan megváltozik, és igen erős sugár menti deformációfüggés figyelhető meg. A csavarási tengelyhez legközelebbi tartományban nagyméretű, a tisztán termikus hatásra megjelenő krisztalitoknál mintegy húszszor nagyobb, kristályos Cu_2ZrTi fázisból álló erősen deformált blokkok találhatók, melyek a további deformáció hatására Ti-gazdag illetve csaknem Ti-mentes tartományokra esnek szét. Az erősebben deformált külső tartományokban ezen blokkok mérete csökken, a peremhez közel a morfológia mikrométeres skálán csaknem homogén. Transzmissziós elektronmikroszkóppal végzett vizsgálatok azonban megmutatták, hogy ezek az erősen deformált mintarészek nagyszámú nanokristályt tartalmaznak.

A szimulációk alapján kijelenthetjük, hogy ezen kísérletekben a csavarás már egy fordulatot követően az üvegátalakulási hőmérsékletet felett zajlott, így a rendszer viszkózus folyadék állapotban nagymértékű nyírási deformációnak volt kitéve. Ennek következtében a rendszerben két versengő folyamat zajlott: egyrészt az atomok diffúziós úthossza a nyírás nélküli hőkezeléshez viszonyítva jelentősen megnőtt, segítve a nanokristályok nukleációját, másrészt a nagymértékű, sugárral arányos nyírás jelentősen gátolta azok növekedését. Így

jöhettek létre a csavarási tengelyhez közeli tartományokban a robosztus kristályos blokkok, majd zajlott le azokban a koncentráció szerinti szétválás, míg a peremhez közel a nyírás kristálynövekedést gátló hatása vált dominánssá, és ez vezetett a homogénebb mikroszerkezet kialakulásához. [S9]

B) A nagynyomású csavarás periódusidejét változtatva szimulációk alapján meghatároztuk azt a periódusidő tartományt, amelyben a minták hőmérséklete nem éri el az üvegátalakulási hőmérsékletet. Ebben a tartományban végzett kísérletek hatására az amorf mátrixban kis térfogati hányadban elnyúlt, kristályos lemezkötegek alakulnak ki ellentétben a korábbi esettel. Ezek a kristályos kötegek az üvegátalakulási hőmérséklet alatt képlékeny módon alakított üvegekre jellemző magas hőmérsékletű deformációs sávok jelenlétére utalnak, feltehetően azok mentén alakultak ki.

A fentiek alapján kijelenthetjük, hogy nagynyomású csavarással eltérő mértékben illetve eltérő periódusidővel deformált fémüveg minták mikroszerkezete és termikus viselkedése a termoplasztikus modell eredményeivel összhangban jól magyarázhatók. [S7]

A tézisek alapjául szolgáló publikációk

S1 Á. Révész, **S. Hóbor**, P.J. Szabó, A. P. Zhilyaev és Zs. Kovács:

“Deformation induced crystallization in an amorphous $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alloy by high pressure torsion”

Mater. Sci. Eng A 460–461 (2007) 459–463

S2 **S. Hóbor**, Á. Révész, A. P. Zhilyaev és Zs. Kovács:

“Different nanocrystallization sequence during high pressure torsion and thermal treatments of amorphous $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alloy”

Reviews on Advanced Materials Science. 18 (2008) 593-596

S3 Zs. Kovács, P. Henits, **S. Hóbor** and Á. Révész:

“Nanocrystallization Process in Amorphous Alloys during Severe Plastic Deformation and Thermal Treatments”

Reviews on Advanced Materials Science. 18 (2008) 590-592

S4 **S. Hóbor**, Á. Révész, P. J. Szabó, A. P. Zhilyaev, V. Kovács Kis, J.L. Lábár és Zs. Kovács:

“High pressure torsion of amorphous $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alloy”

J. Appl. Phys 104, (2008) 033525

S5 **S. Hóbor**, Zs. Kovács és Á. Révész:

“Estimation of heat production during high pressure torsion of Cu-based metallic glass”

J. Alloys and Comp. 495, (2010) 352-355

S6 **S. Hóbor**, Zs. Kovács és Á. Révész

“Macroscopic thermoplastic model applied to the high pressure torsion of metallic glasses”

J. Appl. Phys. 106, (2009) 023531

S7 S. Hóbor Zs. Kovács, A. P. Zhilyaev, L. K. Varga, P. J. Szabó és Á. Révész:

“High pressure torsion of Cu-based metallic glasses”

IOP Science, Conference Series, 240 (2010) 012153

S8 N. Van Steenberge, **S. Hóbor**, S. Surinach, A. Zhilyaev, F. Houdellier, F. Momprou, M.D.

Baro, A Révész és J. Sort:

“Effects of severe plastic deformation on the structure and thermo-mechanical properties of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass”

J. Alloys and Comp. 500, (2010) 61-67

S9 S. Hóbor, Zs. Kovács és Á. Révész:

„High pressure torsion of Cu-based metallic glass with different ultimate deformation”

J. Alloys and Comp. 509 (2011) 8641-8648

A tézisek alapjául szolgáló publikációkra kapott független hivatkozások száma: 16