

„Korszerű ultrafinom-szemcsés anyagok mikroszerkezeti és mechanikai tulajdonságainak kapcsolata” című OTKA pályázat (K- 81360) záróbeszámolója

A pályázat munkatervének megfelelően a kutatás négy éve alatt korszerű ultrafinom-szemcsés (UFG) anyagok mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai közötti kapcsolatot vizsgáltuk. Az UFG mikroszerkezetet nagymértékű képlékeny deformációs eljárásokkal (pl. könyöksajtolás (ECAP), nagynyomású csavarás (HPT) és dinamikus képlékeny alakítás (DPD)) és porkohászati módszerekkel értük el együttműködésben külföldi partnereinkkel. Ezen kívül a tömbi amorf ötvözetek nagymértékű képlékeny alakítása során lezajló deformációs mechanizmusokat is vizsgáltuk. A következőkben felsoroljuk kutatásaink eredményeit, amelyeket 43 cikkben publikáltunk.

1. Nagymértékű képlékeny deformációval (SPD) előállított UFG anyagok vizsgálata

Korábbi kutatásaink során megfigyeltük, hogy az ECAP eljárással létrehozott alacsony rétegződési hibaenergiájú, 4N5 tisztaságú UFG ezüst kilágyul néhány hónapos szobahőmérsékleti tárolás során (önlágyulás). Röntgenvonalprofil analízis és nanokeménysegmérés együttes alkalmazásával feltártuk a megújulási és az újrakristályosodási folyamatok szerepét az önlágyulásában. Megállapítottuk, hogy a megújulás gyorsasága nő az ECAP során keletkezett diszlokációk sűrűségével. Mivel a 8. és a 16. ECAP átnyomási ciklus között a diszlokációsűrűség csökken az ikresedés hatására, ezért a megújulás a 16-szorosan átnyomott mintában lassabb, ami látszólagos ellentmondásban van azzal, hogy az önlágyulás éppen ebben a próbatestben a leggyorsabb. Megmutattuk, hogy ebben mintában a nagymértékű újrakristályosodás okozza a gyors lágyulást, amit az ikerhatárok nukleációt könnyítő hatásával indokoltunk.

Megvizsgáltuk, hogy a szennyezők milyen hatással vannak az ultrafinom-szemcsés mikroszerkezet kialakulására és az önlágyulásra könyöksajtólással alakított alacsony rétegződési hibaenergiájú ezüstben. A szennyezőtartalom kis mértékű változtatása (0.005%-ról 0.01%-ra) csak csekély hatással van a szemcsefinomodásra és a diszlokációsűrűség növekedésére, ugyanakkor jelentősen befolyásolja az ikresedést és ezáltal az ezüstben szobahőmérsékleten bekövetkező önlágyulást. A szennyezettebb anyagban kevesebb ikerhatár jön létre, ami a szennyezők rácshibákra gyakorolt rögzítő hatása mellett tovább növeli az ultrafinom-szemcsés szerkezet stabilitását.

Amerikai kutatókkal együttműködve megvizsgáltuk a szennyezés hatását az UFG mikroszerkezet magas hőmérsékleti termikus stabilitására alacsony rétegződési hibaenergiájú ezüstben. Az UFG szerkezetet ECAP eljárással állítottuk elő 4N5 (99.995 at.%) és 4N (99.99 at.%) tisztaságú mintákban. A termikus stabilitást kaloriméterrel (DSC) tanulmányoztuk. Az UFG mikroszerkezet megújulását és újrakristályosodását egy exotherm csúcs jelezte a DSC termogramon. Megállapítottuk, hogy a csúcs alatti területből számolt tárolt energia nagy részét a diszlokációk és a szemcsehatárok adják. A tárolt energia 15-20%-a a mintákban maradt a DSC csúcs után is, aminek oka az újrakristályosodott szemcsékben nagy mennyiségben megtalálható diszlokációhurkokban és a maradó UFG hányadban (10-17%) rejlik. Az eredmények azt mutatták, hogy a két anyagban az újrakristályosodás aktiválási energiája között nincs mérhető különbség. Ugyanakkor az újrakristályosodás hőmérséklete magasabb, míg a hőkezelés során felszabadult tárolt hő kisebb a szennyezettebb minta esetén. Méréseink szerint ez utóbbi megfigyelés annak köszönhető, hogy az ECAP-pal deformált szennyezettebb mintában kisebb a vakancia koncentráció, mint a tisztább anyagban.

A kutatások során arra is fény derült, hogy ezüstben HPT-vel 2-3-szor nagyobb telítési diszlokációsűrűség érhető el, mint ECAP-pal. Ennek oka a HPT során alkalmazott nagy hidrosztatikus nyomás, ami akadályozza a diszlokációk annihilációját. Megmutattuk, hogy

HPT-vel alakított ezüst korongokban a felületre merőleges irányban változik a rácshibaszerkezet és ezzel együtt az ultrafinom-szemcsés mikroszerkezet termikus stabilitása is. Ennek következtében a pásztázó kaloriméteres mérésekben két exoterm csúcs jelentkezik: alacsonyabb hőmérsékleteknél a minta belseje, míg magasabb hőmérsékleteknél a nagyobb stabilitású felszíni rétegek megújulása és újrakristályosodása ad jelet.

Orosz kollégákkal megvizsgáltuk, hogy a 99.98%-os tisztaságú rézben létrehozott UFG mikroszerkezet termikus stabilitása hogyan függ a nagymértékű képlékeny alakítás módszerétől. A mintákat a következő eljárásokkal deformáltuk: equal-channel angular pressing (ECAP), high-pressure torsion (HPT), multi-directional forging (MDF) és twist extrusion (TE). Megállapítottuk, hogy a kialakult közel azonos szemcseméret (kb. 200 nm) ellenére a különböző módszerekkel előállított UFG minták eltérő stabilitással rendelkeznek. Az MDF, TE, ECAP és HPT eljárásokkal alakított minták ebben a sorrendben csökkenő termikus stabilitást mutattak, aminek oka a növekvő diszlokációsűrűség volt. Megmutattuk, hogy a legkevésbé stabil ECAP és HPT módszerekkel deformált minták rácshibaszerkezete megváltozik a szobahőmérsékleti tárolás során. Korábban készített UFG minták vizsgálata kimutatta, hogy az ECAP eljárással alakított mintában lévő többlet vakancia koncentráció négy év alatt teljesen annihilálódik anélkül, hogy a diszlokáció- és szemcseszerkezetben bármilyen változás állna be. Így az anyagban tárolt energia jelentősen csökken, de a keménység változatlan marad. Ugyanakkor a HPT-vel alakított mintában ugyanennyi idejű tárolás során a diszlokációsűrűség közel egyharmadára csökkent és a szemcseméret is kb. 50%-kal növekedett. A HPT minta kis szerkezeti stabilitása elsősorban a kiemelkedően nagy diszlokációsűrűséggel indokolható, amely növeli a megújulás hajtóerejét. A magas diszlokációsűrűség oka a HPT során alkalmazott nagy hidrosztatikus nyomás (4 GPa), amely akadályozza a vakancia migrációt, ezáltal gátolja a diszlokációk annihilációját.

Tömbi, nagy tisztaságú fcc fémek plasztikus tulajdonságait széles deformáció-tartományban vizsgálva kimutattuk, hogy a szobahőmérsékleten nyerhető maximális – a nagy deformációnál kapható telítési – folyásfeszültség az abszolút olvadásponttal skálázható. Emellett, a deformációs folyamat kvázi-stacionáriusnak tekinthető, és egységesen leírható a vizsgált (Al, Au, Cu, Ni) fcc fémek esetében. Összehasonlítva a kísérleti adatokat az elméleti modellel, kapcsolatot tudunk megállapítani a makroszkópikus plasztikus deformációt leíró paraméterek és a mikroszkópikus folyamatok jellemzői között, fizikai jelentést adva a gyakran használt fenomenologikus paramétereknek. A tömbi, nagy tisztaságú fcc fémek képlékeny tulajdonságainak széles deformáció-tartományban való vizsgálatát folytatva, szélesebb hőmérséklet-tartományban is kimutattuk a makroszkópikus plasztikus deformációt leíró paraméterek és a mikroszkópikus folyamatok jellemzői közötti összefüggéseket. A kísérleti adatok alapján egyszerűsíteni tudtuk a gyakran használt Kubin-Estrin modellt, ami lehetővé tette a diszlokáció sűrűség fejlődésének analitikus leírását a deformáció függvényében.

Amerikai és orosz kollégákkal együttműködve sikerült nagymértékű képlékeny deformációs eljárással (HPT) finomszemcsés (kb. 300 nm-es) mikroszerkezetet létrehozni a közönséges Al-30%Zn ötvözetben úgy, hogy az eredetileg egyfázisú szilárdoldatból kétfázisú Al/Zn ötvözet alakult ki. Ebben a kétfázisú ötvözetben a kb. 300 nm méretű Al szemcsék határában képződnek a kisebb méretű Zn részecskék. Az Al/Al szemcsehatárokon levő Zn atomok gyors szemcsehatár menti diffúziójuk révén „nedvesítik” a határfelületeket, könnyebbé téve a szemcsehatár-csúszást a plasztikus deformáció során, aminek következtében az anyag érzékenyebb lesz a deformáció-sebesség változására. Az így előállított, nagy sebesség-érzékenységű Al-Zn ötvözet szobahőmérsékleten is szuperképlékeny, 150-160 %-os deformációra is képes, amire eddig még nem volt példa az Al ötvözetek körében. Az anyag nagy sebesség-érzékenységét szobahőmérsékleti nanokeményesség mérésekkel is igazoltuk. Az anyagból kifaragott 3 mikrométer átmérőjű

oszlopok (mikropillárok) összenyomásával demonstráltuk a szemcshatárcsúzás szerepét az alakváltozásban, valamint azt, hogy a szemcshatárcsúzás mechanizmusának köszönhetően a finomszemcsés anyag deformációs folyamata stabil, az egykristályok deformációjára jellemző káros csúzási lavinák nem jönnek létre. A kapott eredmények nemcsak az ultrafinomszemcsés anyagok deformációjának egyik mechanizmusára derítettek fényt, hanem elősegítik ezeknek az anyagoknak a mikro-elektronikai eszközökben való alkalmazását is.

Tanulmányoztuk a plaztikus instabilitás jelenségét túltelített AlZnMg ötvözetekben. Kimutattuk, hogy ezekben a szobahőmérsékleten önnemesedő ötvözetekben a jelenséget az ötvöző atomok és a GP zónák együttes hatása okozza, és ez a hatás – bizonyos körülmények között – egy önszerveződő kritikus állapothoz vezet. Ennek hatását figyelembe kell venni az anyag szemcsefinomítása során.

Cseh kollégákkal együttműködve megvizsgáltuk a könyöksajtolás hatását IF (interstitial-free) acél mikroszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira. Megállapítottuk, hogy az ECAP hatására a szemcseméret 41 mikronról 360 nm-re csökkent. Az első átnyomás után erős (110) textúra alakult ki, amely eltűnt a 8. átnyomási ciklus végére. A diszlokáció sűrűség a 4. átnyomás után telítődött és a diszlokációk erős csavar jelleggel rendelkeztek. Ennek oka, hogy bcc szerkezetekben a csavardiszlokációk magja több síkban is kiterjedt, ami nagymértékben nehezíti az annihilációjukat. A szilárdság monoton növekedett az átnyomások számával, míg az alakíthatóság az első átnyomás után lecsökkent, majd a deformáció növekedésével újra megnőtt. Megállapítottuk, hogy az ECAP alakításnak kedvező hatása van a magas hőmérsékleti mechanikai tulajdonságokra is, mert a 8-szor könyöksajtolt minta 300 °C-on hasonló alakíthatósággal, de kétszer akkora szakítószilárdsággal rendelkezett, mint a kiindulási anyag.

Indiai és német kollégákkal nanoszerkezetű Cu–3 at.% Ag ötvözetet állítottunk elő hengerléssel szoba-, illetve folyékony nitrogén hőmérsékleteken. A mintákat rövid ideig tartó (5 perces) hőkezelésnek vetettük alá az újrakristályosodási hőmérséklet alatt a jobb mechanikai tulajdonságok elérése érdekében. A hengerlés után az anyagban lévő nanokristályos ezüst kiválások egy része beoldódott a Cu mátrixba a hőkezelés során, ami inhomogén ötvöző eloszlást eredményezett. Azokban a térfogatrészekben, ahol az ötvöző koncentráció növekedett, ott a hengerlés során kialakult nagy diszlokáció sűrűség megmaradt, míg a többi tartományban csökkent. Így a hőkezelt anyag mikroszerkezete heterogénné vált, amely egyaránt tartalmazott nagy hibasűrűségű és megújult térfogatokat. A hengerelt minták ugyan kiemelkedően magas szilárdsággal rendelkeztek (600–700 MPa), de egyenletes megnyúlásuk rendkívül kicsi volt (1%). A hengerelt minták rövid idejű hőkezelése csak csekély (20–60 MPa) szilárdság csökkenést eredményezett, ugyanakkor az alakíthatóság 10%-ra nőtt a részleges megújulásnak köszönhetően.

Francia partnereinkkel együttműködve 98.4 % tisztaságú tömbi, durvaszemcsés nikkelt alakítottunk nagy sebességű összenyomással, úgynevezett Dynamic Plastic Deformation (DPD) módszerrel, annak érdekében, hogy UFG anyagot hozzunk létre. A DPD hatására bekövetkező mikroszerkezeti változásokat elektron mikroszkópiával (TEM és EBSD) és röntgen vonalprofil analízissel vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a DPD hatására a TEM-mel mért átlagos szemcseméret 9 mikrométerről 230 nm-re csökkent. A röntgen vonalprofil analízis azt mutatta, hogy a DPD során finom szubszemcse-szerkezet és nagy diszlokáció sűrűség jött létre. A kis szemcseméret és a nagy diszlokáció sűrűség eredményeképpen az anyag folyáshatára 5–6 szorosra növekedett. A mechanikai vizsgálatok során kapott maximális folyásfeszültség értéke 645 és 780 MPa között változott attól függően, hogy a DPD-vel alakított minta melyik részén és milyen irányban történt a vizsgálat. Ennek az oka a heterogén mikroszerkezet és a változó erősségű 220 textúra a minta átmérője mentén.

2. Porkohászati úton előállított UFG anyagok vizsgálata

Egy koreai egyetemmel együttműködve réz – szén nanocső kompozitok mikroszerkezetét és mechanikai tulajdonságait vizsgáltuk. Réz por és többfalú szén nanocső (CNT) keverékét tömörítettük nagynyomású csavarással szobahőmérsékleten és 373 K-en. A tömörítés során a nanocsövek grafit fragmentumokká törtek össze. A CNT fragmentumok akadályozták a diszlokációk annihilációját a HPT során, így a diszlokáció sűrűség háromszorosa, míg a szemcseméret fele a tiszta rézben mérhetőnek, ami a kompozit minták kiemelkedően magas keménységét eredményezte. A kisebb szemcseméret és a diszlokációcsúszást akadályozó nanocső daraboknál kialakult feszültségek miatt a kompozitban jelentős mértékű ikerhatár is keletkezett. A HPT hőmérsékletének növelése szobahőmérsékletre 373 K-re csak kis mértékű szemcseméret növekedést eredményezett, míg a diszlokáció és ikerhatár sűrűség felére illetve harmadára csökkent. Megállapítottuk, hogy a tiszta Cu minta és a Cu-CNT kompozitok folyáshatára jól egyezik a diszlokáció sűrűségből a Taylor-formulával kiszámított értékkel. Ez azt mutatja, hogy a CNT fragmentumok elsősorban indirekt módon a diszlokációk annihilációjának akadályozásával növelik a folyáshatárt.

A tiszta rézporból HPT-vel tömörített finomszemcsés anyag termikus stabilitását összehasonlítottuk egy durvaszemcsés tömbi réz HPT deformációjával kapott UFG mintáéval. Megállapítottuk, hogy a két anyag azonos rácshibaszerkezete ellenére a termikus stabilitásuk jelentősen eltér. A HPT-vel deformált tömbi réz szerkezete teljesen megújul és újrakristályosodik 400 és 540 K közötti hőmérséklet tartományban. Ezzel szemben a porból tömörített minta esetén a megújulás és újrakristályosodás folyamata kettéválk. 500 K hőmérsékleten kezdődik a megújulás, azonban az újrakristályosodás csak körülbelül 800 K hőmérsékleten következik be. A porkohászati anyag jelentősen jobb termikus stabilitása a gyártáskor elkerülhetetlen szennyeződéseknek és a diszperz oxidrészecskéknél köszönhető. A kísérletileg meghatározott tárolt hő jó egyezést mutatott a diszlokációkban és a szemcsehatárokból tárolt energiák számított összegével, mind a tiszta réz, mind pedig a szén nanocsővel erősített kompozit esetén.

Megállapítottuk továbbá, hogy a szén nanocső adalék jelentősen növeli az UFG szerkezet termikus stabilitását HPT-vel tömörített rézben. A kompozit mintában az újrakristályosodás még 1000 K hőmérsékletig történő hőkezelést követően sem figyelhető meg, míg a tiszta réz mintában ez már 800 K körül bekövetkezik. Mind a kompozit, mind tiszta anyag keménysége csökken a hőmérséklet növekedésével. Megmutattuk, hogy míg a tiszta réz minta keménységének csökkenését elsősorban az újrakristályosodás okozza, addig a szén nanocsővel erősített kompozitoknál a puhulás a porozitás növekedésének következménye.

SPS eljárással készített UFG cink és nagyszemcsés cink szobahőmérsékleti mechanikai tulajdonságait hasonlítottuk össze széles deformációsebesség tartományban (10^{-5} - 10^4 s⁻¹). A nagyszemcsés cinkben alacsony deformációsebességnél (≤ 10 s⁻¹) termikusan aktivált diszlokációmozgás és ikresedés kontrollálja a képlékeny deformációt, míg magas deformációsebességnél (10^3 - 10^4 s⁻¹) elsősorban a viszkózus diszlokáció fékeződés határozza meg az alakításhoz szükséges feszültséget. Az UFG anyagban a viszonylag nagy diszlokációsűrűség ($\sim 10^{14}$ m⁻²) és a kis szemcseméret (~ 220 nm) diszlokációmozgást akadályozó hatása limitálja a diszlokációk sebességét, ezért a viszkózus diszlokáció fékeződési jelenség nem figyelhető meg nagy deformációsebességeknél. Az UFG cink mintában az ikresedés nem játszott jelentős szerepet a képlékeny deformáció során. Megállapítottuk, hogy a hexagonális szerkezetű UFG cink kezdetben döntően prizmatikus <a> és egyfajta piramidális <c+a> típusú diszlokációkat tartalmaz. A deformáció során

bazális és piramidális $\langle a \rangle$, valamint prizmatikus és más típusú piramidális $\langle c+a \rangle$ diszlokációk keletkeztek.

Benyomódási kúszásméréssel tanulmányoztuk az SPS módszerrel előállított ultrafinom szemcsés cink magashőmérsékleti mechanikai tulajdonságait. Újrakristályosodás nem lépett fel a vizsgálatok során, ami az anyag kiemelkedő termikus stabilitását mutatja és az oxidfázis szemcsedurvulást gátló hatásának tulajdonítható. A mikroszerkezetet benyomás előtt és után EBSD és röntgen vonalprofil analízis segítségével tanulmányoztuk. A benyomó fej alatt (a deformált területen) és attól távol a diszlokációsűrűség és a szemcseméret hasonló volt, viszont a diszlokációszerkezetben jelentős különbségek észleltünk. A deformált zónán kívül prizmatikus $\langle a \rangle$ és piramidális $\langle c+a \rangle$ diszlokációk a jellemzők, míg belül további bazális és piramidális $\langle a \rangle$, valamint kívül nem aktivált piramidális $\langle c+a \rangle$ típusú diszlokációk jelentek meg. A diszlokációrendszerbeli különbségekből jelentős diszlokáció aktivitásra lehet következtetni a magashőmérsékleti benyomódás során.

3. Nagymértékű képlékeny deformációval (SPD) alakított fémüvegek vizsgálata

Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ fémüveg mintákat különböző mértékig alakítottuk HPT-vel. A deformáció függő mikroszerkezetet és a termikus tulajdonságokat vizsgáltuk pásztázó elektronmikroszkópia, hagyományos és nagy intenzitású szinkrotronos röntgendiffrakció, valamint kalorimetria segítségével. A HPT alakítás során a nyírási sávokban történt hőmérséklet emelkedés nanokristályos fázis kialakulását eredményezte. A kvázi három dimenziós hővezetési szimulációk azt mutatták, hogy a minta hőmérsékletének emelkedése és a lokális nyírási deformáció sebessége együttesen határozzák meg az adott helyen kialakuló mikroszerkezetet.

Nagynyomású csavarásnak kitett fémüveg mintákban kialakuló belső szerkezeti változásokat vizsgáltunk numerikus szimuláció keretében. A szimuláció a deformációs és termikus paramétereken túl a fémüvegek szerkezetének jellemzésére alkalmas szabadterefogat változását is figyelembe vette. Megállapítottuk, hogy a nagymértékű képlékeny alakítás során egy állandósult állapot keletkezik az alkalmazott deformációs sebességtől függetlenül. A modell-egyenleteket az állandósult állapot esetére egyszerűsítettük, és a mintában lévő feszültség-eloszlás és belső hőmérséklet, valamint a deformáció során alkalmazott forgatónyomaték között összefüggést állapítottunk meg.

Vitreloy-1b fémüveg minták belsejében egy finoman megmunkált felületen fókuszált ionnyaláb segítségével mintázatot alakítottunk ki. Nagynyomású csavarás módszerével deformált két félből összeállított hengeres mintákban a deformációt követve a belső felületet feltártuk. A képlékeny deformáció jelentős inhomogenitását figyeltük meg a képlékenyen alakított fémüveg mintákban. Pásztázó elektronmikroszkópos és atomi erő mikroszkópos vizsgálatok alapján hullámos deformációs sávokat figyeltünk meg, amelyek eltérnek a hasonló fémüvegen végzett, de más deformációs geometriában megfigyelt egyenes sávoktól. Az ionmaratott mintázat megváltozásának és a sík felület elmozdulásainak mérésével a sávokban végbement elmozdulásokat kvantitatíven meghatároztuk mind horizontális, mind pedig normális irányokban. A megfigyelt normál deformációs komponensek és a hullámos deformációs sávok a mintában párhuzamosan több deformációs sáv kialakulását jelezték. A nagyobb elmozdulással rendelkező deformációs sávok mentén megfigyelt anyagi kitüremkedések a deformációs sávban, illetve annak közelében jelentős képlékeny deformációról árulkodtak és a két mintafél összehegedéséhez vezettek.