

Szemcsefinomított Al-Zn-Mg ötvözetek mechanikai tulajdonságai

Szakedolgozat

Készítette:

Kántor Márk Bálint, fizika BSc hallgató

Témavezető:

Nguyen Quang Chinh, egyetemi tanár



Eötvös Lóránd Tudományegyetem
Budapest, 2019

Tartalomjegyzék

| | |
|---|-----------|
| I. Bevezetés | 2 |
| II. Irodalmi áttekintés | 4 |
| II.1. Kiválásos keményedés..... | 5 |
| a.) Orowan-mechanizmus | 5 |
| b.) Átvágási mechanizmus | 6 |
| II.2. Befagyasztási keményedés..... | 7 |
| II.3. Kiválásos keményedés..... | 7 |
| II.4. Szilárdoldatos keményedés..... | 7 |
| III. AlZnMg rendszerek kiválásos keményedése | 8 |
| IV. A szemcseméret hatása: Hall-Petch effektus | 12 |
| V. Szemcsefinomító eljárások | 14 |
| VI. Keménységmérés | 16 |
| VII. A vizsgált minták és az alkalmazott hőkezelések | 18 |
| VIII. Kísérleti eredmények és értelmezésük | 19 |
| VIII.1. Kiindulási állapotok | 19 |
| VIII.2. Különböző hőkezelések hatása | 20 |
| a.) Frissen edzett minták szilárdságára | 20 |
| b.) Hosszú időn át hevertetett minták keménységére | 21 |
| c.) Erősen deformált (4pECAP) minták keménységére | 21 |
| d.) HPT-vel erősen deformált minták szilárdsága hőkezelések hatására | 22 |
| e.) A HPT10-es minták keménysége különböző hőmérsékletű kezelés hatására | 24 |
| VIII.3. HTP-s és ECAP-os minták hőkezelés hatására bekövetkező keménységváltozásának összehasonlítása | 25 |
| IX. Mikrooszlopok készítése és összenyomása | 27 |
| X. Összefoglalás | 30 |
| Köszönetnyilvánítás..... | 31 |
| Irodalomjegyzék | 32 |

I. Bevezetés

A fémek és ötvözeteik alapvető szerepet töltenek be mindennapi életünkben. A fémek fontosságát az emberiség történelmében az is mutatja, hogy az ókor egyes szakaszait azon fémekről nevezték el, amelyből a szerszámokat, használati tárgyakat készítették. Ilyen például a kőrezkor, ahol a rezet még inkább a kőszerszámok díszítő anyagaként használták vagy az ezután következő bronzkor, amelyben az ötvözetek előállítását jellemezte az akkori civilizációk fémmegmunkálási szokásait.

Miért fontos a fémek alakíthatóságának vizsgálata? Miért érdemes ötvözeteket készíteni? Hogyan módosítják az egyes adalékanyagok a tiszta fémek mikroszerkezetét és annak mechanikai tulajdonságait? Az iparosodás folyamata által diktált fejlődési ütem megkívánta a kérdéskör részletes, kvantitatív vizsgálatát. Például az építőiparban fontos szempont a szerkezeti elemek stabilitásának, rugalmasságának növelése, a szerkezetromboló folyamatok (korrózió) minimalizálása, vagy akár az extrém környezeti hatások okozta instabilitási problémák kiküszöbölése.

A természetben fellelhető fémek alapvetően érc formájában találhatók meg. Az ércekből különböző fémeket állítanak elő, amelyeket ezután abból a célból ötvöznek egymással, hogy olyan anyagot hozzanak létre, amelynek bizonyos tulajdonságai jobbak, mint a tiszta fémeknek. Például a rezet és a cinket ötvözve kapjuk a sárgarezet, amelyet jó hő- és elektromos vezetőképessége miatt hőcserére használatos csövek és lemezek, dísz tárgy, illetve huzalok készítésére használnak.

Ahogy fejlődött a fémipar, úgy nőtt az alumínium iránti érdeklődés is. Eleinte az előállítás megglehetősen energiaigényes volt, így túl drága volt a tömeggyártáshoz. Köszönhetően a fejlődő előállítási folyamatoknak és a számos pozitív tulajdonságának manapság az egyik legelterjedtebb ötvözők közé sorolható. Külön megemlítendő az AlMgZn háromalkotós ötvözetek cirkóniummal, illetve rézzel történő szennyezésének tanulmányozása, köszönhetően azok széleskörű felhasználhatóságának. Az adalékok hozzáadásán kívül az alakítási és a kezelési eljárások sokfélesége is szélesíti az alkalmazhatósági területüket. Természetesen a képzési módszerek fejlődése szoros kapcsolatban áll ezen kutatások sikerességével. Így az elektronmikroszkópok megjelenésével lehetőségünk nyílt a fent említett ötvözetek szerkezetének behatóbb tanulmányozására.

Jelen dolgozatban röviden összefoglalom a szilárdságnövelő folyamatok alapvető jellemzőit, a nagynyomású csavarással (High Pressure Torsion vagy röviden HPT) előállított

minták szerkezeti sajátosságait és a hőkezelés hatására fellépő strukturális változásait, illetve összehasonlítom azokat a könyöksajtolással (ECAP) előállított minták megfigyelt tulajdonságaival. Emellett külön kitérek a mikropillárok kialakításának folyamatára és annak anyagfizikai jelentőségére.

II. Irodalmi áttekintés

Ismeretes [1], hogy a képlékeny alakítás egy olyan folyamat, melynek során külső erőhatásnak tesszük ki az anyagot, mely így maradandó alakváltozást szenved, anyagvesztés nélkül. A főbb folyamatokat mutatja sematikus az 1. ábra

A szilárd anyagok külső erőhatással szembeni viselkedésük alapján a következő csoportokba oszthatóak:

- 1.) **Ridegek** azok az anyagok, amelyek az igénybevételeket nem bírják képlékeny alakváltozás nélkül, könnyen törnek, hevítéssel sem alakíthatóak (pl. öntöttvas).
- 2.) **Rugalmasak** azok az anyagok, amelyek az igénybevételt jól bírják, alakváltozásuk a rájuk ható erővel arányos. Csak nagy alakváltozás után szakadnak vagy törnek (pl. lágyacélok).
- 3.) **Képlékenyek** azok az anyagok, amelyek könnyen alakíthatók, kis erőhatásra is deformálódnak, alakváltozás megy végbe. (pl. ón, ólom)

Ha egy anyagra tehát külső erő hat, akkor az erőhatás megszűnése után vagy visszanyeri alakját (rugalmas deformáció) vagy maradandó változást szenved (rugalmatlan deformáció). Azt a feszültségértéket, melynek során az anyag még nem szenved maradandó alakváltozást *folyáshatár*nak nevezzük.



1. ábra: Szakítódiaagram vázlata (forrás: Wikipédia)

A szilárd anyag képlékeny alakváltozása nagyszámú diszlokáció mozgásával valósul meg. Ezt a mozgást sokféle, kristályban lévő akadály gátolhatja, ezzel növelve annak folyáshatárát, vagyis szilárdságát. Ezen akadályok mennyiségétől és minőségétől (ötvözőatomok, GP zónák, szemcsehatárok, kiválások stb) függően különböző anyagoknak eltérő lehet a folyáshatárjuk.

Tekintsük át a legfőbb szilárdságot befolyásoló folyamatokat!

II.1. Kiválások keményedés

Ha az ötvöző atomok valamely szilárdfázisú reakció eredményeként keletkező kiválások formájában vannak jelen, akkor a szilárdságnövelő hatást az ún. kiválások keményedés váltotta ki. Ennek a folyamatnak a leírásakor a diszlokációk és az idegen fázis részecskéi között fellépő kölcsönhatást kell megvizsgálnunk [2].

Általában minden anyag deformációval szembeni ellenállása növekszik, ha idegen részecskéket is tartalmaz. Ezt röviden az alábbi analógiával értelmezhetjük: ha egy folyadékban idegen részecskék vannak jelen, akkor a réteges áramlás súrlódásossá válik, így tehát az idegen részek megkerülése következtében energia „vész el”. Kristályok esetében is hasonló a folyamat, a szennyező atomok perturbálják a folyást, ez pedig gyors alakítási keményedést eredményez.

A szilárdság növekedése függ az idegen atomok paramétereitől (méret, eloszlás, erősség stb). Az akadály erősségétől függően beszélhetünk inkohere ns részecskékről, melyeken keresztül az Orowan-mechanizmussal haladhatnak keresztül a részecskék, illetve koherens részecskékről. Ezutóbbi során, a mozgó diszlokáció lényegben átvágja a kiválásokat.

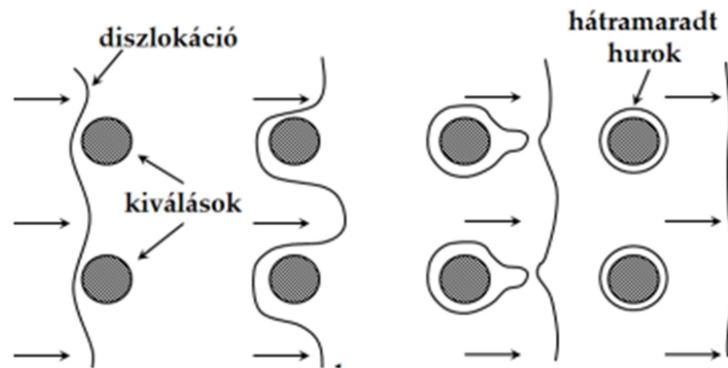
a.) Orowan-mechanizmus

Inkohere ns részecskék esetén a diszlokáció akkor képes áthaladni az idegen részecskék között, ha a két szomszédos részecske közötti rész éppen úgy hajlik ki a rá ható feszültség hatására, hogy a görbületi sugár pont a két akadály távolságának a fele. Az így keletkező diszlokáció hurok hátrahagyásával a diszlokáció továbbhalad. Ezen mechanizmus létrejöttének energetikai szempontjai vannak, ugyanis az akadály átvágása energiaigényesebb feladat, mint a hurok létrehozása. [3] Ezt a folyamatot mutatja szematikusan a 2. ábra.

A két akadály közti áthaladáshoz szükséges lokális feszültség az ún. Orowan-feszültség, melynek alakja:

$$\tau = \frac{Gb}{D} \quad (1)$$

Itt G a nyírási modulusz, b a diszlokáció Burgers-vektora és D a szomszédos részecskék távolsága.

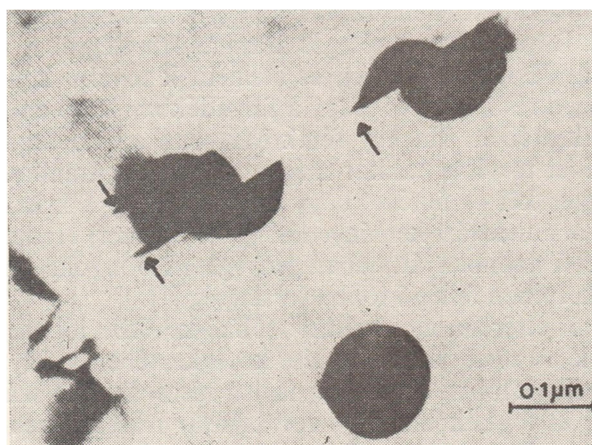


2. ábra: Az Orowan-mechanizmus vázlatos működése [14]

b.) Átvágási mechanizmus

Az átvágás általában akkor lehetséges, ha a részecskék legalább részben koherensek az alapmátrixszal. A részecskék erőssége ekkor kisebb az Orowan-mechanizmus fellépéshez szükségesnél, azonban diszperzításukat és térfogati hányadukat tekintve meghaladják az inkoherens részecskékét, így nagy szilárdságnövekedés érhető el.

A kiválások erősségét legegyszerűbb ha a diszlokáció és a kiválás közti kölcsönhatásokon keresztül értelmezzük. Ezek közül néhány példa : *mérethatás* (koherens kiválásnál kialakuló feszültség hatására a kiválás erőt gyakorol a diszlokációra), *modulusz hatás* (a G modulusz értéke különbözik a kiválás és a mátrix esetében, ezért a diszlokáció energia is különbözni fog, ami erő fellépéshez vezet), *rendeződségi kölcsönhatás* (ha a kiválás szerkezete rendezett, akkor ennek átvágása egy antifázis határ képződéshez vezet, ami szintén ellenállást jelent az átvágással szemben), rétegződési hibák energiakülönbsége (a kiválásokban a rétegződési hibák energiája különbözhet az alapmátrixétól, átvágás során a diszlokáció kiváláson belüli részének kiterjedtsége változhat, emiatt fellép egy erő, mely arányos a részecskék sugarával és a rétegződési hiba energia különbségével) [3,4]. A 3.ábrán a mechanizmusról látható egy elektronmikroszkópos felvétel.



3. ábra: A kiválásokat átvágó diszlokációk csúszósík feletti és alatti darabjainak elektronmikroszkópos felvétele [2]

II.2. Alakítási keményedés

Amennyiben az alakváltozás mértéke kellően nagy, úgy az anyagban nagyszámú deformáció képződik, melyek kölcsönhatnak egymással, így akadályozzák egymás mozgását, tehát az anyag szilárdsága növekszik. Mivel nem ismerjük pontosan a diszlokáció elrendeződést befolyásoló tényezőket, így nem tudjuk meghatározni a kölcsönhatások prioritását. Ezért ennek a folyamatnak az elméleti leírása meglehetősen bonyolult. [3]

II.3. Befagyasztási keményedés

Azt a folyamatot nevezzük befagyasztási keményedésnek, melynek során a magas hőmérsékletű fémet hirtelen hűtjük le és ennek hatására növekszik a folyáshatára.

A befagyasztási keményedésben nagy szerepet játszanak a vakanciák és az ezekből képződő másodlagos hibáknak. A keletkező többletvakanciák kölcsönhatásba lépnek a diszlokációkkal (kölcsönhatás diszpergált üregekkel, vakanciaeltűnés diszlokáción (lépcsőképződés), üregek kölcsönhatása diszlokációkkal), melynek hatására szilárdságnövekedés figyelhető meg az anyagban. [4]

II.4. Szilárdoldatos keményedés

Szennyező atomok a fém alaplátra kerülve és azzal ún. *szilárdoldatot* képezve megnövelik annak folyáshatárát. Az oldott atomok számsűrűsége a diszlokációk környezetében a legnagyobb. Ez könnyen belátható, ha figyelembe vesszük a két esetet, mely egy tetszőleges kristályrács esetén felléphet:

- a.) az atom mérete nagyobb, mint a mátrixban lévőké. Ekkor ezen oldott atomok a diszlokációk által kitágított (*expandált*) tartományban figyelhetők meg.
- b.) a szennyező atom mérete kisebb, mint az alapmátrixban lévőké. Ebben az esetben az atomok a diszlokációk által összenyomott (*kontrahált*) tartományban helyezkednek el nagyobb koncentrációban.

Természetesen a fenti esetek közül az valósul meg, amely energetikailag kedvezőbb, az oldott atom szempontjából.

A folyamatnak hőmérséklet függése is van. Ez úgy nyilvánul meg, hogy magasabb hőmérsékleten az idegen atomok mozgékonyasága megnő, ennek köszönhetően a diszlokáció idegen atomok felhőjét viszi magával mozgása során.

Alacsony hőmérsékleten a mozgási sebesség annyira lecsökkenhet, hogy az oldott atomok kvázi befagyottnak tekinthetők. Ekkor a diszlokációnak lényegében ki kell szakadnia az atomok felhőjéből, ezt nevezzük *súrlódásos esetnek*. Az oldott atomok felhőjének nagysága elérhet egy kritikus nagyságot, ami ekvivalens egy kellően erős feszültségtér kialakulásával, melynek következtében a diszlokáció mozgása teljesen lefékeződhet. Ez a *blokkolás jelensége*. [5]

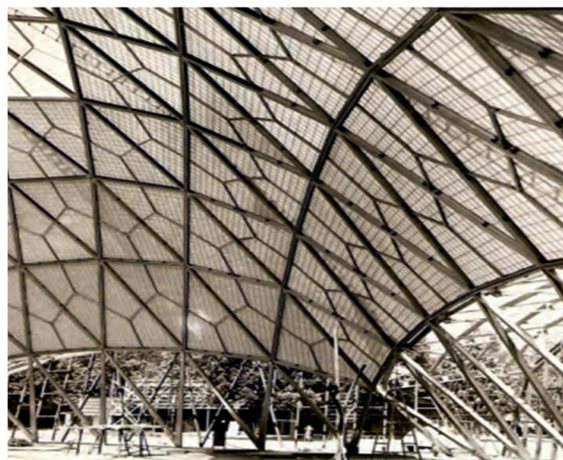
III. AlZnMg rendszerek kiválósos keményedése

Az AlMgZn ötvözetek iránti érdeklődés már a XX. század elejétől megindult. Ennek oka a Mg és Zn ötvözőatomok jótékony hatásainak összesége (szilárdságnövelés, korrózióállóság, önnemesedés stb).

A mérnöki gyakorlatban előszeretettel használják ún. könnyűszerkezeteket. Ezek alumínium ötvözetek, amelyek az acélt megközelítő szilárdságuk és kis sűrűségük miatt elterjedtek mind az építőiparban, mind a járműgyártásban. A fent említett tulajdonságok mellett meg kell említenünk a nagy energiaelnyelő képességét, melyet ütközéseknél tudunk kihasználni (járműgyártás) vagy a jó korrózió ellenálló képességét (építőipar), melynek köszönhetően leegyszerűsödik a felületkezelés folyamata, illetve karbantartani is ritkábban kell őket.[6] A 3. és 4. ábrán az alumínium ötvözeteknek látható pár gyakorlati alkalmazása.



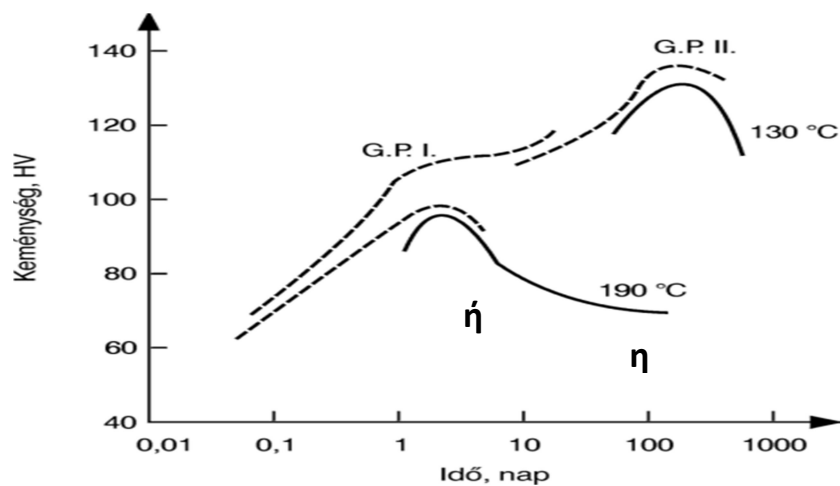
3. ábra: Az alumínium ötvözetek járműiparban történő alkalmazása [6]



4. ábra: Alumínium alapú könnyűszerkezetek alkalmazása az építőiparban [6]

Ezek a tulajdonságok már szobahőmérsékleten megmutatkoznak, köszönhetően annak, hogy viszonylag alacsony hőmérsékleten az alumínium kevés szennyező atomot tud oldatban tartani. Az anyag tehát túltelített lesz és olyan folyamatok játszódnak le, melyek során szabadenergia csökkenés tapasztalható.

Előzőleg már tisztáztuk, hogy mit értünk szilárdoldat alatt. Most tekintsük át röviden, hogy a szilárdoldatból milyen lépéseken keresztül érünk el az ún. egyensúlyi kiválási fázisig! A fent felsorolt szilárdságnövelő folyamatok hatását szematikusan foglalja össze az 5. ábra, melyen az AlMgZn ötvözetek keménységváltozása látható a különböző fázisok feltűntetésével a hőkezelési idő függvényében.



5. ábra: Az AlMgZn ötvözetek keménységének változása és az egyes fázisok megjelenése az idő függvényében

a.) Túltelített szilárd oldat → GP zónák kialakulása [4]

Azt is megemlítettük, hogy a legnagyobb szilárdság növelés akkor érhető el, ha a kiválás legalább féлкоherens az alaplátrixszal. Ilyen kisméretű kiválások a GP zónák (4-5 nm nagyságrendűek), melyet felfedezőikről Guinerről és Prestonról neveztek el. Ezek a zónák átlagosan 20°C-160°C közötti hőkezelések során keletkeznek és a stabilitásuk elsősorban az ötvöző atomok koncentrációjától függ.

Fontos megemlíteni, hogy a GP zónáknak két fő csoportja van: I.rendű GP zónák és II.rendű GP zónák. Előbbi néhány atom vastagságú és kiterjedése 8-10 nm. Ha növeljük a hőmérsékletet, keletkeznek a II.rendű GP zónák. Ezek jellemzően 1-4 nm vastagságúak és 10-100 nm kiterjedésűek, illetve legalább kétféle atom alkotja.

b.) η fázis [3]

A hőmérséklet további emelésével (80C felett) a már csak részben koherens szerkezetű η fázis képződik. Ez egy átmeneti fázis. Kísérleti tapasztalatok alapján, a GP zónák előzetes

képződése meggyorsítja a η részecskék kialakulását és növeli mennyiségüket.

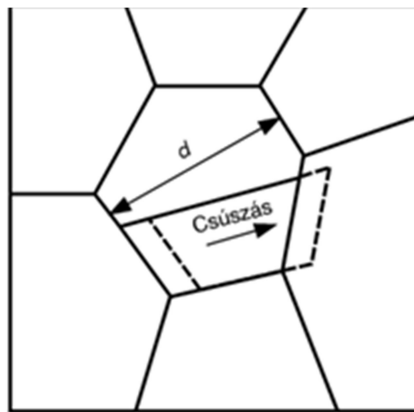
c.) η fázis [3,4]

A következő lépés az inkohereus illeszkedésű MgZn_2 összetételű η fázis létrejötte. Szerkezetét tekintve hexagonális (csak úgy mint az előző fázis). Ez és az előbbi η fázis a GP zónáktól eltérően merev akadályként viselkednek. Ez a fázis stabil ugyan, de mérések kimutatták, hogy a II.rendű GP zónák megjelenése a legkedvezőbb szilárdságnövelési szempontból. Tehát a hiába η a befejező fázis, mégis rontja a keménységet.

IV. A szemcseméret hatása: Hall-Petch effektus

A polikristályos fémek esetén a csúszási síkok statisztikusan rendezetlenül helyezkednek el.

Tehát lesznek olyan csúszósíkok, amely a külső terheléshez képest kedvezően és lesznek olyan síkok, amelyek a terheléshez képest kedvezőtlenül helyezkednek el. A kedvezőtlen orientációjú szemcsék környezetében mechanikai feszültség jöhet létre, amelyek bennük is megindíthatják a képlékeny alakváltozást. Tehát egy ilyen alakváltozás esetén jó közelítéssel az összes szemcse részt vesz, persze orientációtól függő súllyal, így az alakváltozásban inhomogenitás tapasztalható.[15]



6. ábra : Kristályok egybenyomódásának sematikus rajza [15]

Alakítás hatására a kristályok alakja változik az ötvözetben. Ennek a változásnak a hatására a szemcsehatáron történő csúszást az adott szemcse szomszédai is megnehezítik, azaz elmozdulás csak a kristályszemcsék egymásba nyomódásával történhet. Ezt mutatja sematikus a 6. ábra.

A kristályhatárok emellett a diszlokációk mozgását is akadályozzák, így a polikristályos anyagok esetén a szemcseméret és az alakításhoz szükséges feszültség között az összefüggés:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

ahol σ a külső feszültség, σ_0 a kristályban mérhető kezdeti feszültség, k az ötvözet típusától függő arányossági tényező és d a szemcseméret.

A fenti összefüggést nevezzük Hall-Petch egyenletnek, miszerint minél kisebb a szemcseméret, annál nagyobb a folyáshatár. Meg kell jegyezni, hogy 20nm szemcseméret alatt fellép az ún. inverz Hall-Petch effektus, melynek során a szemcseméret csökkenésével a folyáshatár is csökken, tehát az anyag egyre inkább lágyul. [9]

Méréseink során 200-300 nm szemcseméretű anyagokkal dolgoztunk, tehát a (2)-es formula használata megalapozott.

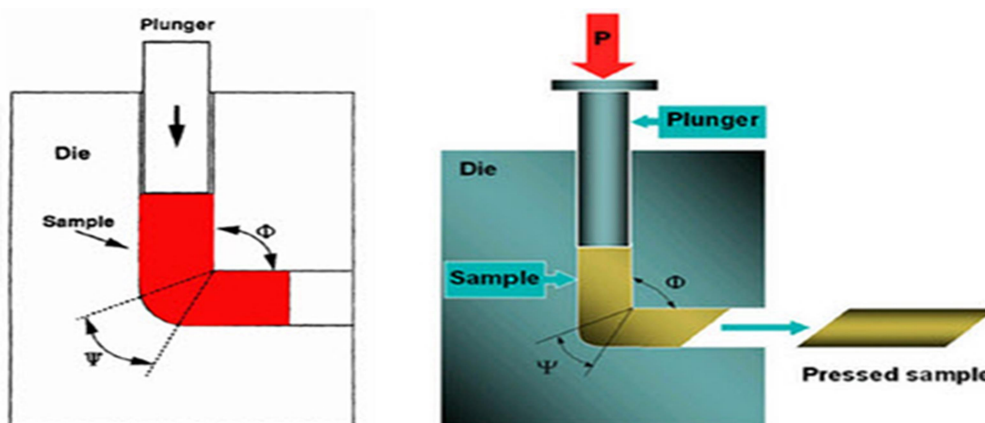
V. Szemcsefinomító eljárások

A fémek és ötvözeteik gyakorlati felhasználásában alapvető igény mutatkozik ezen anyagok folyáshatárának növelésére. Ahogy az előző fejezetben láthattuk, a Hall-Petch egyenlet alapján a szemcsefinomítás lehetőséget ad a szilárdság növelésére. Körülbelül 30 éve kezdték alkalmazni az ún. nagymértékű képlékeny deformációs eljárásokat. Megfelelő módon hőkezelt, alacsony diszlokáció sűrűséggel rendelkező kristályos anyagok esetén a megújulási hőmérséklet alatti hőfokon alkalmazott képlékeny deformáció során a mintában tárolt energia növekedéssel megy végbe. Ez az energia növekedés a diszlokáció sűrűség növekedésének tudható be. Ha ez a deformáció kellően nagymértékű, a diszlokáció sűrűség olyan nagy, hogy termodinamikai instabilitás keletkezik a rendszerben és a diszlokációk átrendeződnek, melynek során ún. diszlokáció falak képződnek, így átalakítva az eredeti cellás szerkezetet szubszemcsés- illetve nagyfokú finom-szemcsés szerkezetté. A tömbi, pórusmentes anyagok előállítására leggyakrabban két típusú eljárást használnak, melyeket röviden összefoglalok.[9]

Az első eljárás az úgy nevezett **Equal Channel Angular Pressing (ECAP)**, magyarul könyöksajtolás.

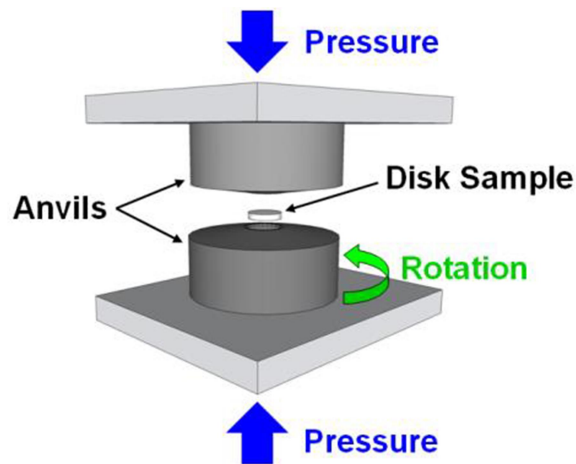
Ennek során a mintát egy L alakban hajlított csövön nyomják át, amelynek bemeneti és kimeneti keresztmetszete azonos. Mivel a minta keresztmetszete megegyezik a cső keresztmetszetével, így képlékeny deformáció csak a könyökben történő nyírás hatására történik. A deformáció mértéke arányos a két cső hajlásszögével (ϕ) és a külső csőfal görbületével (ψ).

Az átnyomás ismételhető és tekintettel arra, hogy a minta keresztmetszete nem változik a sajtolás során, így a deformáció mértékének növelése mellett befolyásolhatjuk a mikroszerkezetet is.



7. ábra: Minták előállítása könyöksajtolásos módszerrel [9]

A második eljárás a **High Pressure Torsion (HPT)**, azaz a nagynyomású csavarás.



8. ábra : A nagynyomású csavarással történő deformálás sematikus ábrája [8]

A kör alakú mintánkat egy acélperselyben nagymértékű (GPa-os nagyságrendű) nyomás alatt csavarják. A nyomás hatására a minta és a tartó között nagy tapadási súrlódás jön létre, így az alap- és a fedőlap együtt csavarodik a tartóval. Ezért ezzel az eljárással nyírási deformációnak tesszük ki a mintát, melynek összefüggése:

$$\gamma = N \frac{2\pi r}{l} \quad (3)$$

Itt r a kör alakú minta középpontjától sugárirányban mért távolsága, l a minta vastagsága és N a fordulatok száma. A 8. ábrán látható a folyamat sematikus rajza.

Látjuk, hogy a középpontban nem keletkezik deformáció, tehát a mintában keletkező deformáció inhomogén lesz. Mérések során azonban kiderült, hogy a kristályszerkezet miatt a minta közepén is deformálódnak a kristályszemcsék. Ezenkívül a szemcsefinomítás néhány fordulat után telítésbe megy, köszönhetően a szemcseméret és a diszlokációsűrűség telítettségének. A HPT eljárással előállított minták mikroszerkezete tehát homogén lesz. A fenti ábra is mutatja, hogy az negyedik forgatásra már homogenizálódik a mikroszerkezet.

VI. Keménységmérés [10]

A keménység a szilárd anyagok egyik alapvető tulajdonsága, lényegében az az ellenállás, amelyet az anyag fejt ki a felületével érintkező és arra nyomást kifejtő vizsgálószerszámmal szemben. Alapvetően négy csoportba sorolhatjuk a keménységmérő eljárásokat:

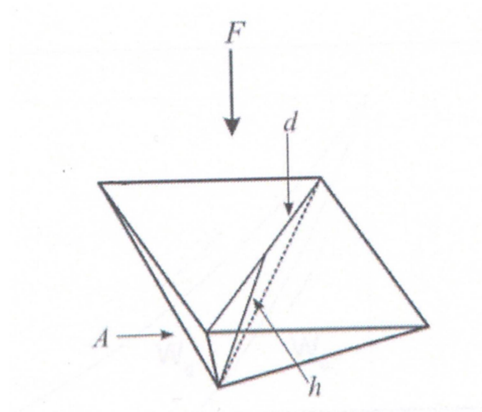
- Szűrő keménységmérés: a vizsgálandó anyagot egy nála keményebb szűrőszerszámmal nyomjuk egy előre megválasztott terheléssel. Az így képződő lenyomat területéből vagy a benyomódási mélységből következtethetünk a keménységre.

- Ejtő keménységmérés: a vizsgálandó anyagra egy testet ejtünk. A visszapattanás magasságából számítható rugalmas energia arányos lesz a keménységgel.

- Rezgő keménységmérés: a vizsgálandó anyagra rezgőfejet szorítunk, melynek rezgésben tartásához befektetett energia szükséges. Ezt megmérve információt nyerünk az anyag csillapítóképességéről, abból pedig következtethetünk annak keménységére.

- Karc keménységmérés: különböző „karcanyagokkal” karcoljuk a vizsgálandó anyagot, amely ha jelet hagy, akkor keményebb mint amivel karcoltunk.

Ezen kívül megkülönböztetünk statikus (lassú, nyomásszerű terhelés) és dinamikus (gyors, ütösszerű terhelés) eljárásokat. A statikus keménységmérés esetén a legelterjedtebbek : Brinell, Vickers, Rockwell eljárások. A dinamikus esetben : Poldi és a Shore-féle módszerek a legelterjedtebbek. Részletesebben az általam is használt Vickers-eljárással foglalkozom.



9. ábra: A Vickers-féle nyomófej[4]

A Vickers-módszernél a nyomófej egy 136° -os csúcshögű négyzetalapú gyémántgúla. A terhelés ideje és nagysága eltérő lehet a különböző anyagokra. Alapköötés, hogy a vizsgálándó anyagdarab vastagsága a lenyomat átlóinak legalább 1,5x-elegyen.

Mivel a gyémánt a legkeményebb ismert anyag, így minden más ismeretlen keménységű anyag fent említett tulajdonsága mérhető vele. Az ezen eljárással mért keménység a következő képpen definiálható:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{F}{\frac{d^2}{2 \sin 68^\circ}} = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (4)$$

Itt:

F - a nyomóerő

S - a lenyomat felülete

d - a lenyomat átlóinak számtani közepe

VII. A vizsgált minták és az alkalmazott hőkezelések

A mérések során főleg nagynyomású csavarási deformációval előállított mintákat vizsgáltunk, melynek összetétele: Al-4.8Mg 1.2Zn 0.14Zr.

A Zr kis részaránya ellenére is jelentősen befolyásolja az ötvözet tulajdonságait, mivel stabil Al_3Zn akadályokat képez az alumíniummal, amely megnehezíti a szemcsehatárok mozgását. Ez pedig nagyban hozzájárul a finomszemcsés szerkezet kialakulásában.[11]

A hőkezelést egy olajfürdővel valósítottuk meg, melynek hőfoka tetszőlegesen változtatható és a mágneses keverőbaba segítségével a hőmérséklet eloszlása jó közelítéssel homogén volt. A hőfürdő után a mintákat szobahőmérsékletű vízbe helyeztem, majd ezután a Zwick/Roell mikrokeménységmérő műszerrel elvégeztem a Vickers-féle keménységmérést. Egy minta esetén legalább három alkalommal mértem keménységértéket. A mérésekre jellemző paraméterek az alábbi táblázatban vannak összefoglalva:

| Előállítás módja | Csavarási fordulatszám (N) | Olajfürdő hőfoka (°C) |
|------------------|----------------------------|-----------------------|
| HTP | 10 | 80 |
| HTP | 10 | 120 |
| HTP | 10 | 170 |
| HTP | 1 | 170 |
| HTP | 2 | 170 |
| HTP | 5 | 170 |
| HTP | 10 | 170 |
| ECAP | 4 átnyomás | 170 |

1. Táblázat

Három mérés alkalmával hagytuk hosszabb ideig hőkezelti a mintákat, a többi esetben sűrűbb mintavételezést alkalmaztunk.

A következőkben a mikrokeménység mérések adatait fogom ábrázolni az idő függvényében és azokat elemezve, illetve összehasonlítva egy korábbi dolgozat ECAP mintákra vonatkozó mérési adataival [4], értelmezem a kapott eredményeket.

VIII. Kísérleti eredmények és értelmezésük

VIII.1. Kiindulási állapotok

Miután a mintákat méretre vágták, majd átették a csiszoláson és az elektropolírozáson, egy fél órás 480°C-os oldó hőkezelés következett. Ezt követően szobahőmérsékletű vízbe helyezték őket. Ezt a folyamatot nevezzük a minta edzésének.

Egy másik esetben a frissen edzett mintát szobahőmérsékleten hevertették, majd ezután mérték a keménységet.

A harmadik típusú minta egy erősen deformált, szemcsefinomított 4pECAP eljárással kezelt ötvözet volt [4]. Az alábbi táblázat a $t = 0$ (hőkezelést megelőző) időpillanatban mért Vickers-keménységeket tartalmazza az eljárás típusának függvényében. A táblázatot kiegészítettem a saját mérési eredményeimmel, azaz a HPT eljárással szemcsefinomított minták hőkezelés előtti szilárdságértékeivel.

| Eljárás | HV (Vickers-keménység) |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| Edzés[4] | 47 |
| Edzés utáni hevertetés (~1 év)[4] | 112 |
| 4pECAP[4] | 155 |
| HTP1 | 173 |
| HTP2 | 178 |
| HTP5 | 180 |
| HTP10 | 196 |

2. Táblázat

Látható, hogy a legkisebb keménységgel az edzés utáni minta rendelkezik, melynek oka a kiválások hiánya. A hevertetett minta esetén már megjelentek a különböző kiválások, GP zónák. A 4pECAP eljárással deformált minta esetén az előzőektől nagyobb keménységet tapasztalunk, köszönhetően az alakítási keménység jelenségének. A HPT minták még ettől is nagyobb szilárdsággal rendelkeznek, ami azt jelenti, hogy ez a szemcsefinomító eljárás kisebb szemcséket hoz létre, mint a 4pECAP, ami a Hall-Petch egyenlet értelmében nagyobb keménységet jelent. Megfigyelhető még a csavarások számával arányos folyáshatár növekedés. Ez úgy értelmezhető, hogy a deformáció hatására egyre nagyobb diszlokációsűrűség alakul ki a mintában, amely arányos lesz a csavarások számával.

A minták, úgy ahogy az előző dolgozatban [4], saját méréseimnél is 80°C, 120°C, illetve 170°C-os hőkezelésen estek át.

VIII.2. A különböző hőkezelések hatása:

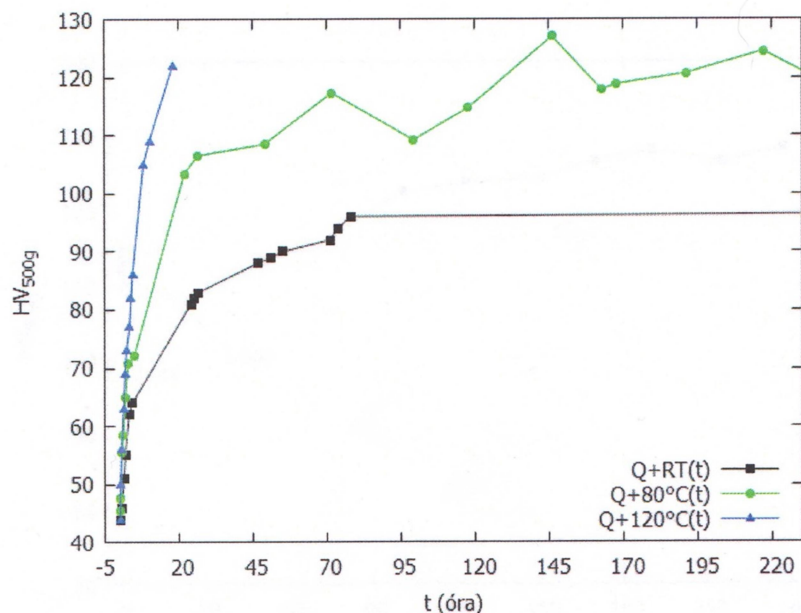
a.) Frissen edzett minták szilárdságára [4]:

Ebben az esetben a szobán való hevertetésnek, illetve a a 80°C-os és 120°C-os hőkezelések hatását vizsgálták a frissen edzett minta szilárdságára vonatkozólag.

A 10.ábrán a frissen edzett minták keménysége (HV_{500g}) látható a hevertetés, illetve a hőkezelés időtartamának (t) függvényében. Jól látható, hogy mind a három esetben a minta keménysége monoton nő a hevertetés, illetve a hőkezelés idejének növekedtével.

Megfigyelhetjük, hogy az anyag keménysége két napnyi hevertetés után körülbelül a kétszeresére nő, amely a Guiner-Preston zónák kialakulását jelenti. Ez a megfigyelés az AlZnMg ötvözet önnemesedő jellegére utal. A hevertetés harmadik napján megáll a növekedés és a görbe telítésbe megy, azaz a zónaszerkezet nem alakul tovább.

A 10.ábrán láthatóak a görbék, amelyen a Q a minta edzését jelenti (quenching), az RT pedig a szobahőmérsékletet (room temperature).

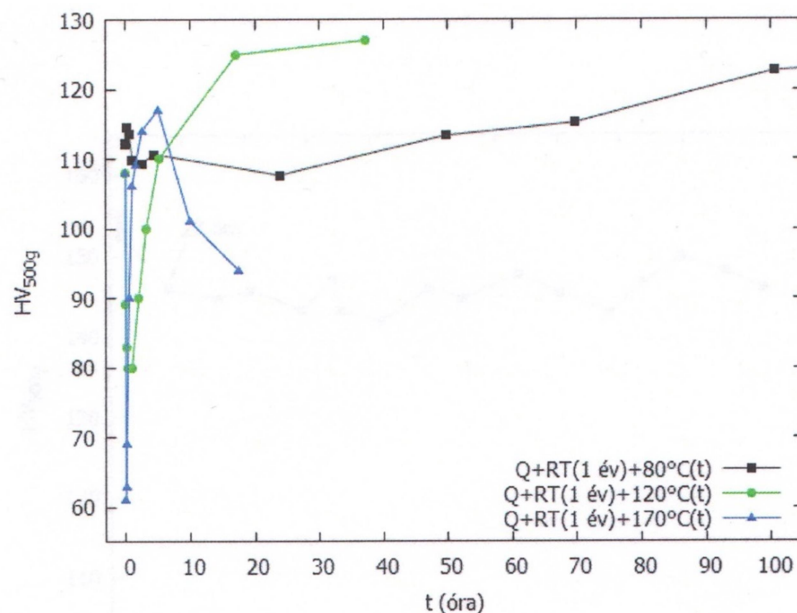


10. ábra: Frissen edzett minták keménysége a hevertetés, illetve a hőkezelés idejének függvényében

b.)Hosszú időn át hevertetett minták keménységére [4] :

A 11.ábra mutatja a különböző hőfokú kezelések hatását a minták szilárdságára. 80°C esetén egy kezdeti puhulás tapasztalható, ekkor oldódnak fel az instabilabb GP zónák. 24 órással később a keménység nölni kezd, majd a továbbiakban hasonlóan viselkedik, mint a frissen edzett minta 80°C-os hőfürdő hatására.

120°C esetén a GP zónák feloldódnak, ekkor zuhan a keménység. 30 perc elteltével keményedni kezd a minta, ezen a hőfokon már megjelennek a η kiválások, amelyek nagyobb keménységet biztosítanak a mintának. 170°C-on intenzívebb puhulás figyelhető meg: 2perc alatt a szilárdság a felére csökken, ekkor tehát a GP zónák feloldódnak és a diszlokációeltüntető folyamatok is megjelennek. Az ezután következő keménységnövekedés, melynek során a kezdeti érték fölé emelkedik a szilárdság a η kiválások jelenlétével magyarázható. Ez a hőmérséklet azonban már elég a $\eta \rightarrow \eta'$ átalakuláshoz, ami a minta túlóregedéséhez vezet (a keménység alacsonyabb, mint a hőkezelés előtt).

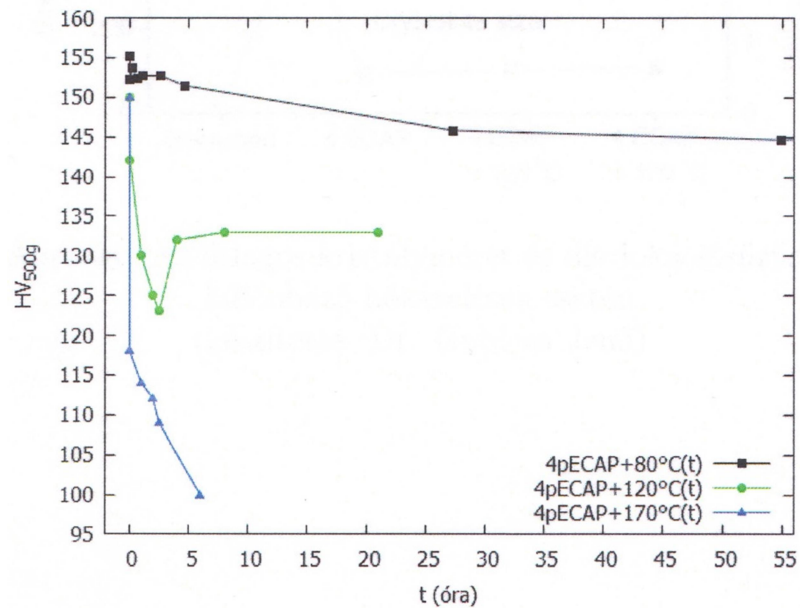


11. ábra: Edzést követően hosszú időn át hevertetett minta keménysége, különböző hőmérsékletű hőkezelések hatására az idő függvényében

c.) Erősen deformált (4pECAP) minták keménységére [4]:

Az ECAP mintákra jellemző a nagy diszlokációsűrűség, amely különböző módon reagál az egyes hőfokon történő hőkezelésre. Így a 80°C-os esetben puhulást tapasztalunk, megint csak az instabil GP zónák feloldódásának köszönhetően. A 120°C-os hőkezelés hatására egy kezdeti puhulási szakaszt enyhe keményedés követ, majd a görbe telítésbe megy. A 170°C-os hőfürdő romboló hatással van mind a zónaszerkezetre, mind pedig a diszlokációkra nézve.

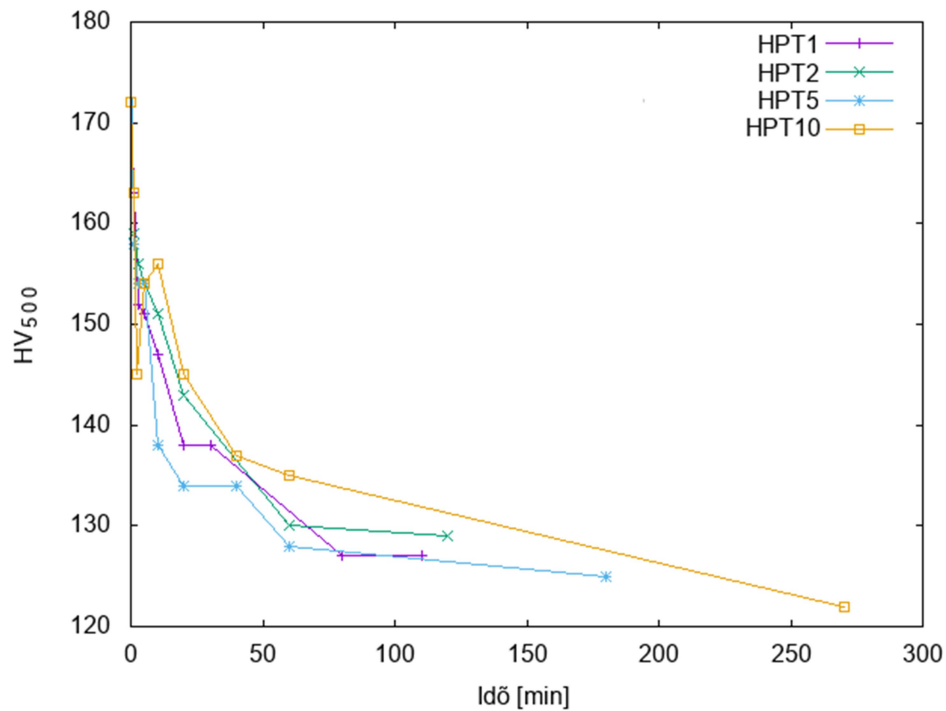
A 12. ábrán láthatóak az egyes hőkezelések hatására végbemenő változások.



12. ábra: A 4pECAP minták keménysége különböző hőfokú hőkezelések hatására

d.) HPT-vel erősen deformált minták szilárdságára:

Az összes mintát 170°C-on hőkezeltük, majd a szobahőmérsékletű vízben történő edzést követően elvégeztük a keménységmérést.



13. ábra: HPT minták szilárdsága 170°C-os hőkezelés hatására

A kezdeti adatok azt mutatták, hogy a tíz fordulatszámmal deformált minták esetén tapasztaljuk a legnagyobb feszültség értéket.

A keménység ebben az esetben is csökkent, ahogy azt a 13.ábrán is látjuk. Az N = 10-es esetben tapasztaljuk a legintenzívebb csökkenést, ami a GP zónák eltűnésével és a diszlokációsűrűséget csökkentő folyamatoknak köszönhető. Az alábbi táblázatból, amely HPT minták röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményeit tartalmazza látható, hogy a HPT10-es minták esetén tapasztaljuk a legnagyobb diszlokációsűrűséget, tehát itt a legnagyobb a keménység kezdeti értéke. Ez összhangban van a 2.táblázat értékeivel, amely a különböző mértékű csavarással előállított minták hőkezelés előtti szilárdságértékeire vonatkoznak.

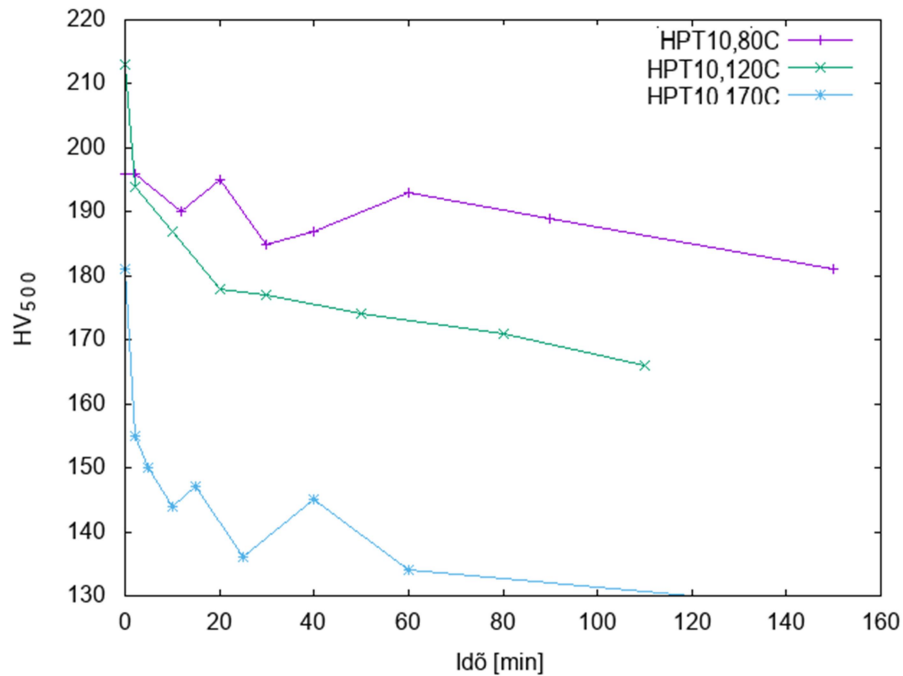
| Csavarások száma | Diszlokációsűrűség [10¹⁴ m⁻²] |
|-------------------------|--|
| 1 | 5.7 ± 0.6 |
| 2 | 6.7 ± 0.7 |
| 5 | 7.2 ± 0.8 |
| 10 | 8.0 ± 0.9 |
| 4pECAP | ~ 4.8 |

3.Táblázat (dr. Gubicza Jenő és Moustafa El-Tahawy röntgendiffrakciós mérési eredményei alapján)

A 3.Táblázat alapján leszűrhető, hogy a HPT minták esetén a legnagyobb a szilárdság, tekintve hogy az ő esetükben a legsűrűbb a diszlokációk elhelyezkedése.

Ennek megfelelően a HPT10-es mintákat vizsgáltuk tovább mind a különböző hőmérsékletű hőkezelések terén, mind pedig a mikropillár készítés esetén is.

e.) A HPT10-es minták keménysége különböző hőkezelések hatására:



14. ábra: HPT10-es minták szilárdsága különböző hőmérsékletű hőkezelések hatására az hőkezelés idejének függvényében

Elsőként tekintsük a 80°C-os hőkezelést! Amint a 14.ábrán is látszik, a keménység hőkezelés hatására csökken, szignifikáns növekedés nem tapasztalható.

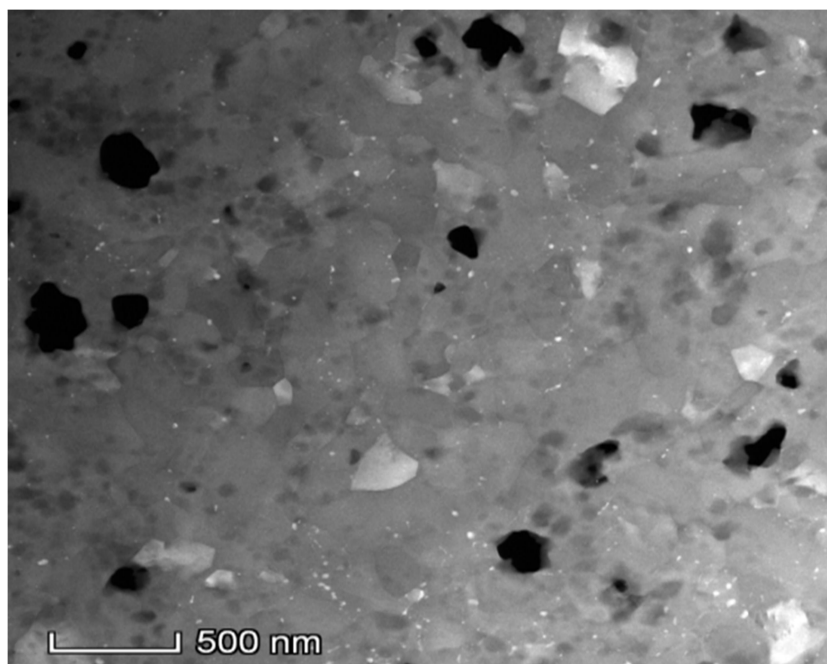
A 120°C-os hőfürdő hatására szintén csökkenést tapasztalunk, míg 170°C esetén ismét találunk enyhén kiugró értékeket, de a keménység itt is egyértelműen csökken. A 80°C-os kezelés hatására történő csökkenés üteme, egy meghatározott időtartamra nézve (pl a 100-ik percet kiválasztva, majd leolvassa a keménység csökkenését) kisebb, mint a 120°C-os fürdő esetén, legnagyobb mértékű a csökkenés a 170°C-os esetben.

Ez a jelenség a következőképpen értelmezhető: kezdetben a csavarás hatására létrejövő mikroszerkezet rendelkezik valamilyen kezdeti feszültség értékkel (180-190 HV érték körül mindhárom minta esetében). Ez a szerkezet hőkezelés hatására módosul. A feszültség csökkenése a GP zónák feloldódásának, illetve a szemcseméret csökkenésének tudható be. Utóbbi jelenség összhangban van a Hall-Petch formulával.

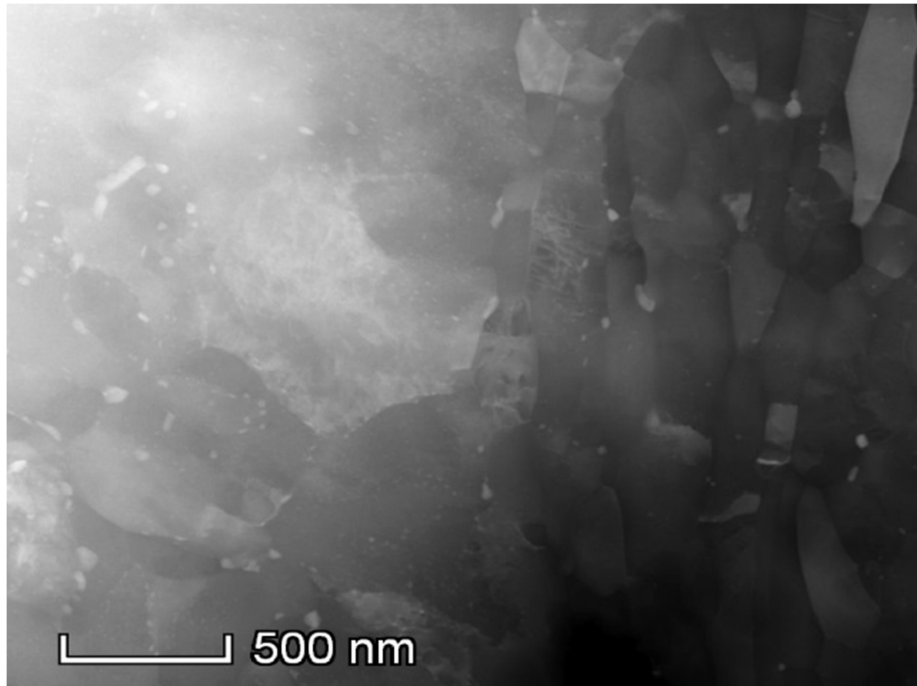
VIII.3. A HTP-s és ECAP-os minták hőkezelés hatására bekövetkező keménységváltozásának összehasonlítása [12]

Összehasonlítva a két típusú szemcsefinomító eljárással készült mintákat, azt tapasztalhattuk, hogy a HPT eljárás esetén finomabb szemcseméretetek képződnek, tehát az így finomított ötvözetek keményebbek lesznek mind az ECAP által előállított mintáktól, mind pedig a frissen edzett, illetve hosszú időn át hevertetett anyagoktól.

Ezt láttuk a 14. ábrán is, ahol a keménység minimumértéke bizonyos esetekben nagyobb, vagy legalább meghaladja a az ECAP-os minták maximális szilárdságát. A 3. Táblázatból leolvasható, hogy a diszlokációsűrűség is nagyobb a HPT –s minta esetében, illetve ahogy azt a 15. és 16. ábrán látjuk, a szemcseméret is különböző a két esetben. Az ECAP eljárással szemcsefinomított minták esetén nagyobb szemcsméretet tapasztalunk, ami a Hall-Petch egyenlet szerint, nagyobb folyáshatárt jelent. Ez utóbbi kijelentést pedig a IX. fejezetben tárgyalt elektronmikroszkópos kísérletek bizonyítják.



15. ábra: HPT minta felületének elektronmikroszkópos képe (Dr.Lábár János felvétele)



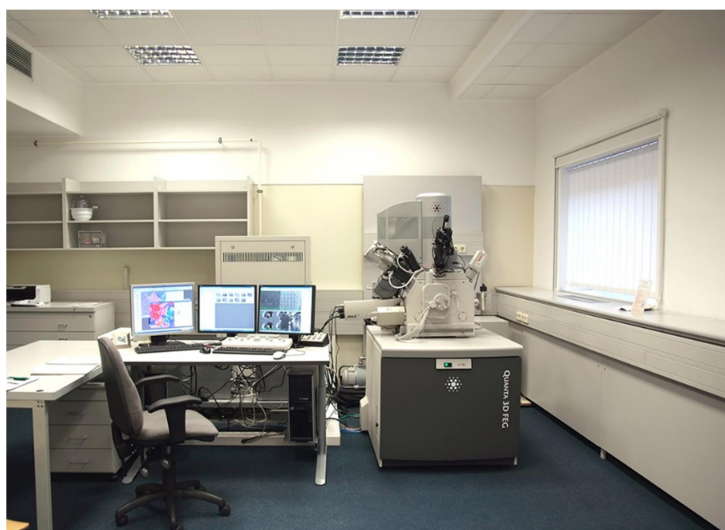
16. ábra: ECAP minta felületének elektronmikroszkópos képe (Dr.Lábár János készítette)

IX. Mikrooszlopok készítése és összenyomása

A FEI Quanta 3D típusú kétsugaras elektronmikroszkóppal végzett kísérletek során HPT és ECAP eljárással előállított minták felszínén hoztunk létre mikropillárokat, melyeket később úgyszintén a mikroszkóp segítségével összenyomtunk.

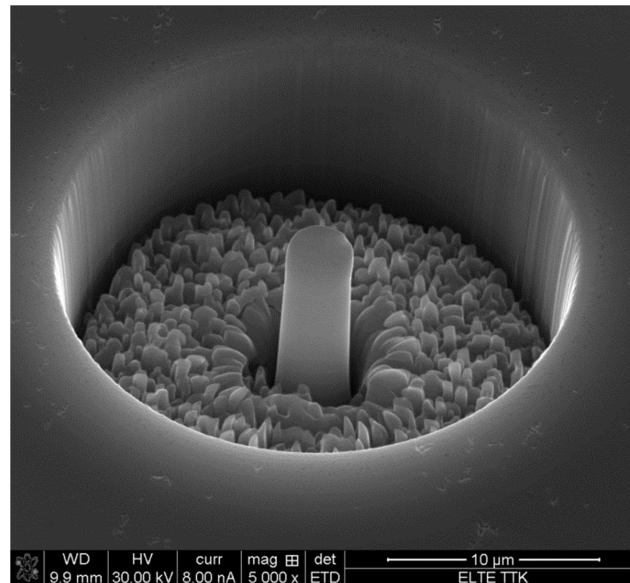
A mikroszkóp egyaránt rendelkezik elektron - és ionforrással is, ezutóbbinak köszönhetően tudunk felületet megmunkálni. Sok esetben, így a nanoobjektumok vizsgálatának során is felmerülhet az alábbi probléma: az elektronnyaláb által szállított töltés felhalmozódhat a minta felületén, az így kialakult elektromos tér pedig ellehetetleníti a további képalkotást. Tekintve, hogy a minta felületének bevonása aranyréteggel jelentősen módosítja annak topográfiáját és tulajdonságait, így az ilyen esetekben (ahogy a méréseink során mi is tettük) alacsony vákuumos üzemmódban mértünk.

A megmunkálás a fókuszált Ga ionnyalábbal történt, melynek segítségével a minta felülete porlasztható. A képalkotás porlasztás közben is lehetséges, tekintve, hogy az elektron-és az ionnyaláb egy közös pontban fókuszálódnak a minta felületén. A képalkotás a másodlagos elektronok segítségével történt. A másodlagos elektronok a minta atomjainak külső elektronhéjáról kilökött elektronok a sugárzás hatására. Ezek energiája kisebb, mint az elsődleges elektronoké, így ők a felülettől számított 1-10nm-es mélységből érkeznek, tehát a mintáról kapott információ elsősorban annak felületéről származik.[14]

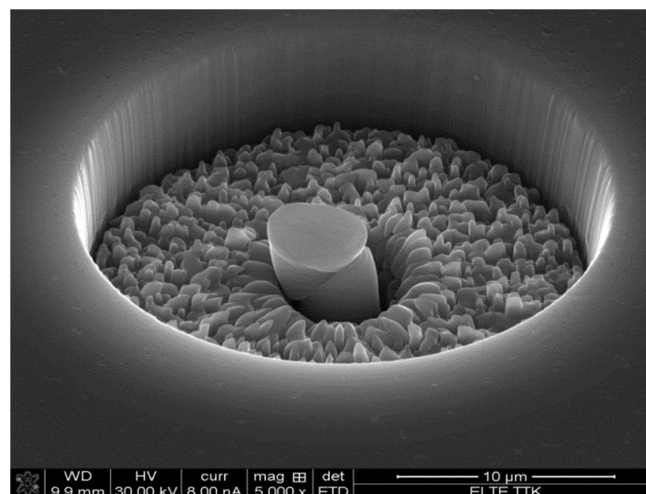


16. ábra: A FEI Quanta 3D típusú kétsugaras elektronmikroszkóp

Az elektronmikroszkópos felület megmunkálás eredménye és az összenyomás utáni állapot a 17. és 18. ábrán láthatóak. Az oszlop átmérője 3 mikron volt, magassága körülbelül 9 mikron.

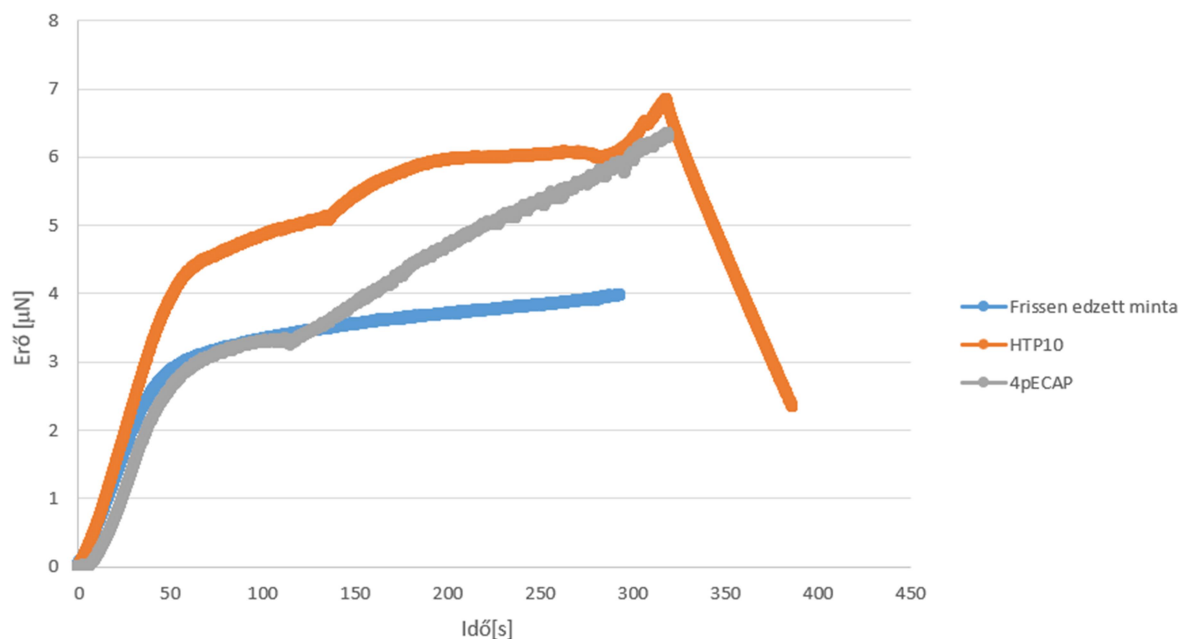


17. ábra: Erősen deformált minta felületén létrehozott mikrooszlop



18. ábra: A mikrooszlop összenyomás utáni állapota

A mérésből nyert adatok is világosan mutatják a fentebb tárgyalt szemcseméret-folyáshatár összefüggés helyességét a két eljárással előállított minta esetén.



19. ábra: Az oszlopok összenyomásához szükséges erő az idő függvényében

A 19. ábra mutatja az összenyomás folyamatára jellemző erő változását az idő függvényében. A három görbe egy meredeken emelkedő szakaszból és egy közel állandó mértékben növekvő részből áll, amely telítésbe megy.

A frissen edzett minta esetén tapasztaljuk a legalacsonyabb folyáshatár értéket, ezután az ECAP minta következik, majd a legnagyobb szilárdságértékkel rendelkező HPT jön. Ez onnan látható, hogy egy adott esetben minél nagyobb a deformációhoz szükséges erő, annál nagyobb lesz a folyáshatár és ezzel együtt, a Hall-Petch egyenlettel megegyezően, kisebb a szemcseméret is.

Látható tehát, hogy a mikrooszlop-összenyomási mérések eredménye összhangban van a hőkezelés során megfigyelt tulajdonságokkal.

A mikroszkópos mérés adatainak elemzése folyamatban van, jelen dolgozatban csak a keménységre vonatkozó résszel foglalkoztam.

X. Összefoglalás

A szakdolgozati munkám során elsőként a nagynyomású csavarással deformált finomszemcsés AlMgZn ötvözetek hőkezelés hatására végbemenő keménységváltozásait vizsgáltam. Ezeket az eredményeket a könyöksajtolással deformált mintákon kapott korábbi adatokkal is összehasonlítottam. A dolgozatom további részében a különféle hőkezelési eljárások hatását hasonlítottam össze a folyáshatár változás szempontjából. Emellett a különböző szemcsefinomító eljárással készült minták felületén kialakított mikrooszlopok összenyomását is elvégeztem. Az eredményeket röviden az alábbi pontokban foglalom össze:

1. A különböző csavarási számokkal deformált HPT (nagynyomású csavarás) minták esetén a legnagyobb ($N = 10$) fordulatszám esetén tapasztaltuk a legnagyobb kezdeti keménységértéket, ami azzal magyarázható, hogy a diszlokációsűrűség itt volt maximális.
2. Különböző hőmérsékletű hőkezelések hatását vizsgálva a legnagyobb fordulatszámmal deformált minta esetében, azt kaptam, hogy a 80°C -os hőkezelés hatására a szerkezet viszonylag stabil, míg a legintenzívebb puhulás a 170°C -os hőkezelés során tapasztalható.
3. A nagynyomású csavarással (HPT) előállított és a könyöksajtolással (ECAP) deformált minták szilárdságát megállapítottam, hogy a HPT eljárással nagyobb szilárdságnövelő hatás érhető el, mint az ECAP módszerrel.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Nguyen Quang Chinh tanár úrnak a rengeteg segítségért, mérhetetlen türelméért és tanácsaiért, melyek nélkül ez a szakdolgozat nem jöhetett volna létre.

Szeretném megköszönni továbbá az Ufa-i egyetem kutatóinak, hogy rendelkezésünkre bocsátották a mintákat, ezzel lehetővé téve e szakmunka létrejöttét.

Köszönöm továbbá Dr. Gubicza Jenőnek, Dr. Moustafa El-Tahawy-nak és Dr. Lábár Jánosnak, hogy rendelkezésemre bocsátották a röntgendiffrakciós, illetve transzmissziós elektronmikroszkópos mérések eredményeit. Megköszönöm Ugi Dávidnak a mikroszlop-összenyomási mérések adatainak értelmezésében nyújtott segítségéért és Olasz Dánielnek, aki az ECAP-os minták adatait biztosította számomra.

XI. Irodalomjegyzék

- [1] Szalayné Kovács Eszter: Képlékeny alakítás, nyújtás, egyengetés, zömítés
- [2] Lendvai János : Kiválásos keményedés Magyar Fizikai Folyóirat XXIX.kötet, Akadémiai kiadó, Budapest 1981
- [3] Székely Ferenc, Reich Lajos, Kovács Zsolt :Réz és Cirkónium Hatása AlMgZn-ötvözetekben Lezajló Kiválásos Folyamatokra és az Ötvözet Mechanikai Tulajdonságaira, Tudományos Diákköri Dolgozat, Budapest 1995. Témavezető : Dr. Nguyen Quang Chinh
- [4] Olasz Dániel : Szilárdságnövelő folyamatok Al-Zn-Mg ötvözetekben (szakdolgozat), ELTE, Budapest, 2018
- [5] Ungár Tamás, Honyek Gyula : Szilárdoldatos keményedés. Magyar Fizikai Folyóirat, XXIX. kötet, ELTE, 1981
- [6] Fémszerkezetek : Tervezés-gyártás-építés , II.évfolyam, 1.szám, 2013 tavasz
- [7] Nian Xian Zhang, Megumi Kawasaki, Yi Huang, Terence G. Langdon :
Microstructural evolution in two-phase alloys processed by high-pressure torsion
- [8] Kaveh Edalati : Phase transformations during high-pressure torsion (HPT) in titanium, cobalt and graphite
- [9] Nguyen Quang Chinh : Lapcentrált köbös fémek és ötvözetek képlékeny alakváltozási folyamatainak leírása és elemzése, MTA Doktori Értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai Intézet, Anyagfizikai Tanszék, Budapest 2015
- [10] Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai Mérnöki Kar Keménységmérés, gyakorlati jegyzet
- [11] Reich Lajos: Szilárdságnövelő és kiválásos folyamatok az AlZnMg(Cu,Zr) ötvözetekben, 1997
- [12] M.H.Shaeria,M.Shaerib,M.Ebrahimic,M.T.SalehidS, H.Seyyedeind: Effect of ECAP temperature on microstructure and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Cu alloy
- [13] Mikó Tamás : Alumínium-magnézium ötvözetek folyási viselkedése zömítés során, Doktori értekezés, Miskolc, 2015
- [14] Ugi Dávid : Egykristályok mikromechanikai tulajdonságainak kísérleti vizsgálata, Budapest, 2017
- [15] Dr. Gácsi Zoltán, Dr. Mertinger Valéria : Fémtan, Educatio Társadalmi Szolgáltató Nonprofit Kft.

NYILATKOZAT

Név: Kántor Márk Bálint

ELTE Természettudományi Kar, szak: Fizika BSc

NEPTUN azonosító: TD6YVB

Szakedolgozat címe:

Szemcsefinomított Al-Zn-Mg ötvözetek mechanikai tulajdonságai

A **szakedolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló szellemi alkotásom, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2019

a hallgató aláírása