## KLASZTERJELENSÉGEK ÁTMENETIFÉM ALAPÚ, NEM EGYENSÚLYI ÖTVÖZETEK TULAJDONSÁGAIBAN ÉS ÁTALAKULÁSAIBAN

Akadémiai doktori értekezés

Lovas Antal

BME Közlekedésmérnöki és Járműmérnöki Kar Járműgyártás és-javítás Tanszék

2013

## Tartalomjegyzék

| T  | artalomjegyzék   | 2   |
|----|--|-----|
| 1. | Bevezetés  | 4   |
| 2. | Irodalmi összefoglaló  | 7   |
|    | 2.1. Eltérés a termodinamikai egyensúlytól: az eltérés mértéke és a megnyilvánulás formái        | 7   |
|    | 2.2 Az üvegállapot kialakulása   | 9   |
|    | 2.3. Molekuláris mozgások (dinamikus jelenségek) és a viszkozitás kapcsolata a túlhűtött olvadék | Ĺ.  |
|    | állapotban   | 13  |
|    | 2.4. A rövidtávú rend elméleti közelítései   | 15  |
|    | 2.5. Középtávú rendeződés a fémüvegekben   | 17  |
|    | 2.6 Az üvegszerkezet klaszteres felépítése   | 17  |
|    | 2.7 A kinetikai túlhűlés és a kristályos fázisok keletkezésének elkerülése                       | 20  |
| 3. | Szerkezeti relaxáció fémüvegekben és ennek néhány megnyilvánulása                                | 23  |
|    | 3.1 Monoton, irreverzibilis relaxáció  | 23  |
|    | 3.2 A szabadtérfogat-elmélet   | 24  |
|    | 3.3 A reverzibilis relaxáció   | 28  |
|    | 3.4 A fizikai tulajdonságok és az atomi szerkezet közötti kapcsolat a szerkezeti relaxáció során | 29  |
|    | 3.5 A kémiai rövidtávú rend és az amorf Curie hőmérséklet kapcsolata                             | 30  |
|    | 3.6 A reverzibilis relaxációval kapcsolatos modellek és fontosabb kisérleti eredmények           | 31  |
|    | 3.7. Gyártási körülmények és a szerkezeti relaxáció kapcsolata                                   | 31  |
| 4. | Az amort-nanokristályos átalakulás   | 33  |
| 5. | A Hidrogén oldódása nem-egyensúlyi ötvözetekben  | 39  |
|    | 5.1 A H-oldódás termodinamikai vonatkozásai, az oldott hidrogén vegyérték állapota témekben és   | S   |
|    | otvozetekben   | 40  |
|    | 5.2. A kristaly- es az elektronszerkezet valtozasa hidrogenoldodas soran                         | 42  |
|    | 5.3. Az amort allapot hatasa a hidrogenoldodas mechanizmusara                                    | 43  |
|    | 5.4. A hidrogen abszorpcio mechanizmusa amorf otvozetekben a Harris-Curtin-Tennover model        | 44  |
|    | 5.5 Hidridkénződés és elektronszerkezet amorf ötvözetekben                                       | 45  |
| 6  | Összefoglalás és célkítűzés  | 46  |
| 7  | Kísérleti eredmények és értelmezésük   | 49  |
|    | 7.1. Anvagok, kísérleti módszerek  | 49  |
|    | 7.2. Kísérleti berendezések  | 50  |
|    | 7.3. Klaszterielenségek az amorf Fe-B ötyözetek mágneses tulaidonságaiban és az amorf-kristályo  | os. |
|    | valamint az amorf-nanokristálvos átalakulás mechanizmusában                                      | 51  |
|    | 7.4. A Fe-B alapú féművegek klaszteres felépítésére utaló ötvöző hatások                         | 55  |
|    | 7.5. Az amorf-nanokristályos átalakulás fémtani háttere FINEMET típusú fémüvegekben: A Fe-B      | 5   |
|    | biner hipoeutektikus ötvözetek kristályosodási mechanizmusa, mint az amorf-nanokristályos        |     |
|    | átalakulás őstípusa  | 59  |
|    | 7.6. A Cu nukleációt elősegítő szerepe és a nukleáció mechanizmusa, mint klaszterjelenség        | 60  |
|    | 7.6. A nukleáció mechanizmusa mint klaszterjelenség  | 63  |
|    | 7.8. Klaszterszerkezet és a dinamikus mágneses tulajdonságok változása az amorf-nanokristályos   |     |
|    | átalakulás során (permeabilitás és mágneses veszteség frekvencia-függése)                        | 64  |
| 8. | Klaszterjelenségek a féművegek termikus előéletében és a szerkezeti relaxációban                 | 66  |
|    | 8.1. A Curie hőmérséklet és az atomi elmozdulások viszonya néhány gyorshűtéssel előállított      |     |
|    | kristályos és amorf Fe(Ni) ötvözetben  | 68  |
|    | 8.2. Az irreverzibilis T <sub>c</sub> <sup>am</sup> relaxáció irányának magyarázata              | 72  |
|    | 8.3. Alacsony hőmérsékletű kezelések hatása néhány mágneses tulajdonságban                       | 77  |
|    | 8.4. A középtávú rendeződés, mint mikrofázis szeparáció  | 79  |
|    | 8.5. Néhány relaxációs jelenség értelmezése a Fe allotróp módosulatainak hatása alapján (memóri  | a   |
|    | effektus, a fázisemlékezés elv)  | 81  |

| 8.6. A hidrogén oldódása és a klaszerszerkezet kapcsolata Fe(Ni)-alapú fémüvegekben és                          |     |
|---|-----|
| nanokristályos prekurzor ötvözetekben   | 82  |
| 8.7. A hidrogén-abszorpció és az amorf Curie-hőmérséklet kapcsolata   | 88  |
| 8.8. H-abszorpció és alacsony hőmérsékletű kezelés hatása a T <sub>C</sub> <sup>am</sup> változására FeNi-alapú |     |
| fémüvegekben  | 91  |
| 9. Exoterm típusú hidrogénoldódás és a hidrogén okozta nanométeres kiterjedésű fázis-szeparációk                |     |
| amorf állapotban (Ni <sub>61-x</sub> Zr <sub>33</sub> Cu <sub>x</sub> fémüveg rendszer) [191, 194]              | 95  |
| 9.1. A ciklikus feltöltés és kiürítés néhány szerkezeti következménye: az oldott hidrogén okozota               | a   |
| nanométeres struktúraváltozások az abszorbens ötvözetben (térfogati klaszterjelenségek)                         | 95  |
| 9.2. A ciklikus feltöltés és kiürítés néhány szerkezeti következménye: az oldott hidrogén okozta                |     |
| nanométeres struktúraváltozások (klaszterjelenségek)  | 101 |
| 9.4. A hidrogén által keltett mikro-fázisszeparáció értelmezése   | 104 |
| 10. Összefoglalás   | 106 |
| 11. A tudományos eredmények megfogalmazása tézisek formájában   | 107 |
| 12. A tézisekkel kapcsolatos közlemények  | 110 |
| Irodalomjegyzék   | 112 |
| A dolgozatban található legfontosabb rövidítések jegyzéke   | 120 |
|   |     |

### 1. Bevezetés

A nem egyensúlyi ötvözetfázisok keletkezését a vasötvözetek, az acél metallurgiájának fejlődése során figyelték meg először (Epstein [1], Austin J. B. [2]). Hazánkban Verő J. és iskolájának volt nagy érdeme a kezdeti eredmények elterjesztésében és kutatásában [3]. A metastabil fémes fázisok lehetséges megjelenési formáinak önálló diszciplínaként történő átfogó kutatása azonban csak az 1960-70 es évektől kezdődően indult el Turbull D., Cohen M. [4], Duwez P. [5] közleményei alapján.

Természetes jellemzője volt e területnek, hogy az alapkutatásokkal párhuzamosan az alkalmazások lehetőségét is intenzíven keresték. Ez napjainkig így van. Az 1978-90 közötti időszak főként a lágy- [6-8] és keménymágneses alkalmazások tekintetében hozott újat [9]. Az utóbbi 10 évben a potencális szerkezeti anyagok iránti érdeklődés is kibontakozott [10]. Témafelvetését tekintve túlnyomóan a lágymágneses nem-egyensúlyi ötvözetek tulajdonságaival és a hidrogénoldódással kapcsolatos kölcsönhatások néhány részletével foglalkozik a jelen dolgozat. *Több tulajdonságot és átalakulást érintő jelenséget foglal össze és a kisérleti eredmények egységes értelmezését kísérli meg.* E jelenségek túlnyomó többségének értelmezése még ma sem tekinthető teljesen lezártnak. A metastabil lágymágneses ötvözetcsaládok látványos fejlődésére utal az 1. ábra, amelynek 0,0 pontján átmenő átlója a kompromisszumok állandó irányaként jellemzi a lágymágneses anyagok fejlődését:



**1.** *ábra* A telítési indukció( $B_s$ ) és a relatív permeabilitás( $\mu_r$ ) kapcsolata különböző lágymágneses anyagokban ( $F = 1 \ kHz$ ) [11]

Az ötvözetek egyre inkább egyesítik magukban a lágymágneses anyagok iránt támasztott kettős követelményt, hogy a nagy permeabilitás lehetőleg minél nagyobb telítési indukcióval is

párosuljon. Ma a nem egyensúlyi ötvözetek (a fémüvegek és az ú.n. nanokristályos ötvözetek) felelnek meg leginkább e kettős követelménynek. Az utóbbiak jellemző technológiai sajátsága, hogy fémüvegekből, tehát metastabil prekurzorokból részleges kristályosítással keletkeznek és felhasználásuk állapotában sem teljesen egyensúlyi fázisokból állnak. Mindkét ötvözetcsalád keletkezésében és átalakulásaiban fellelhetők azok a jelenségek, amelyeknek összefoglalásával és értelmezésével a jelen dolgozat foglalkozik.

Többféle ötvözettípusról van szó, egy szempontból azonban közösek: valamennyit olvadékból állítják elő gyors hűtéssel. Ebben az állapotukban üvegek, tehát termodinamikai szempontból homogén, egyfázisú rendszerek. Az irodalmi összefoglaló ennek megfelelően áttekinti az üvegképző hajlamról valamint az üvegállapot néhány jellegzetes, az értelmezésekhez szükséges, ma már általánosan elfogadott, a szerkezeti leírására alkotott, elképzelést, továbbá a kísérleti eredményeket is. Rövid áttekintést ad az irodalmi összefoglaló néhány olyan, főként mágneses jellemzőről is, amelyek alapfogalmakként a kísérleti rész tárgyalásához szükségesek. A hidrogén abszorpció jelenségének rövid ismertetése is megtalálható az irodalmi összefoglalóban. Ez utóbbi jelenségnek részben az előállított ötvözetek feldolgozásában, azoknak hőkezelései során, mint a lehetséges technológiai környezetnek van alapvető jelentősége. A környező hidrogén atmoszféra jelenléte – a hőkezelendő ötvözetek kémiai összetételétől függően - igen eltérő hatásokat válthat ki. Reverzibilis és irreverzibilis jelenségek egyaránt fellépnek ennek kapcsán. Értelmezésükhöz fontos fogalom a dolgozat címében szereplő. ún. "klaszter jelenség".

A "klaszter jelenségek" kifejezés azt sugallja, hogy számos tulajdonság megértéséhez, értelmezéséhez a leggyakoribb, és valóban alapvető, szerkezeti fogalmaknak kizárólagos alkalmazása nem elegendő (pl. a hosszútávú kristályos rend hiánya, kémiai rövidtávú rend, stb). Az üvegállapot fizikai tulajdonságainak leírásában - ezek alapján ugyanis - kizárólag az üvegállapot "homogén kontinuum" jellege rajzolódik ki. Az amorf állapot szerkezeti jellemzésében valóban ez a legalapvetőbb adottság, Ezen ötvözetekben. emellett több, akár az olvadék szerkezetéből öröklődő, akár az előállítási technológiai valamely fázisából eredő jelenség is megfigyelhető. Ilyen pl. a makroszkóposan is kimutatható öntési anizotrópia, amely mind a mágneses, mind a mechanikai tulajdonságokban kimutatható [12-15]. Ezek arra utalnak, hogy a számos, olykor nagy műszaki jelentőségű tulajdonság kialakulásában egyéb szerkezeti tényezők figyelembe vétele is indokolt lehet. Szerkezetvizsgáló módszerekkel nem mindig azonosítható szerkezeti jellemzőkről van szó. Gyakran csak indirekt módon, valamely tulajdonság megváltozásából következtetünk létükre.

Az üvegképző hajlam tárgyalásához, annak fizikai tartalma alapján kapcsolódnak a "klaszter" és a "kritikus csíra" fogalmak is. A három fogalom között az "üvegállapot poliklaszter koncepciója" teremt kapcsolatot [16]. Kondenzált rendszerekben a "klaszter" fogalma azt a tényt tartalmazza, hogy valamely atomhalmaz tagjai összetartoznak tartósan vagy csak ideiglenesen a megfigyelés ideje alatt. Leírásuk viszonylag egyszerű, ha az atomhalmaznak szabad felülete van (vákuum), tehát nincs kondenzált közegbe beágyazva. Ekkor egyértelműen feltehető az a kérdés, hogy milyen összetartó erők szabják meg az atomi együttest, vizsgálhatjuk pl. a különféle kémiai reaciókban mutatkozó affinitást stb.

Például az ilyen szabad felületű klaszterek vizsgálata egyértelműen bizonyítja, hogy az összetartozó atomok közötti kötéserősség, vagy például annak minősítésére használható ionizációs energia nem azonos a makroszkópos, a termodinamikai értelemben stabil fázisra jellemző értékkel, hanem méretfüggővé válik [17].

A többkomponensű olvadékokban a klaszterek az összetételtől és a hőmérséklettől is függő, dinamikus koncentráció fluktuációkat jelentenek, többnyire csak a következményeiket ismerjük meg a féművegek tulajdonságaiban [18,19].

Az utóbbi típusú klaszterjelenségek vizsgálatát két oldalról közelíthetjük: vizsgálatjuk a tulajdonságokat a túlhűtött olvadékokban lejátszódó jelenségek felől közelítve, vagyis az üvegát-

alakulásnál nagyobb hőmérsékletek irányából. Ekkor a kiinduló olvadék hőmérsékletére, a hőmérséklettől függő dinamikus jelenségekre, a viszkozitás hőmérsékletfüggésére, ill. az alkalmazott hűtési sebességre irányítjuk figyelmünket. A kérdéskört megközelíthetjük az üvegátalakulásnál kisebb hőmérsékletek tartományából is. Ekkor a szerkezeti relaxáció jelenségkörében mozgunk.

A hidrogén abszorpció-deszorpció jelenségkörében a fentiektől eltérő folyamatok eredményezik a klaszterek keletkezését vagy megszűnését: az üvegátalakulásnál jóval alacsonyabb hőmérsékleteken a hidrogén diffúziójával összetétel változást hozunk létre. Ekkor a befagyott klaszterszerkezetet lokális kémiai összetételét változtatjuk meg új komponens bevitelével.

A fenti gondolatmenetből adódóan a következő sorrendet követi az irodalmi háttér áttekintése:

- A termodinamikai egyensúlytól való eltérés mértéke és megnyilvánulási formái
- Az üvegállapot keletkezése: a túlhűtött olvadék és az üvegállapot viszonya
- Szerkezeti relaxáció üvegállapotban és ennek mágneses megnyilvánulásai
- Az üvegállapot megszűnéséhez vezető reakciók típusai, különös tekintettel az amorfnanokristályos átalakulásra
- Az endoterm és exoterm títusú hidrogén oldódás fémüvegekben és ezek szerkezeti következményei

Az eredmények felsorolása az alábbi területekre összpontosul:

- I. Klaszterjelenségek az amorf Fe(Ni)-B alapú ötvözetek (mágneses) tulajdonságaiban és az amorf-kristályos, valamint az amorf-nanokristályos átalakulás mechanizmusában
- II. Klaszterjelenségek a fémüvegek termikus előéletében és a szerkezeti relaxációban (A termikus előélet és az amorf Curie hőmérséklet (Tc<sup>am</sup>) viszonya Fe ill Fe(Ni)-alapú üvegfémekben: irreverzibilis és reverzibilis jelenségek, a klaszterjelenségek, mint fázisreminiszcenciák.
- III. Az oldott hidrogén és a klaszerszerkezet kölcsönhatása Fe(Ni)-alapú fémüvegekben és nanokristályos prekurzor ötvözetekben, valamint hidridképző komponenst tartalmazó Ni(Cu)-Zr üvegfémekben.

### 2. Irodalmi összefoglaló

### 2.1. Eltérés a termodinamikai egyensúlytól: az eltérés mértéke és a megnyilvánulás formái

A dolgozatban szereplő fémüvegek és nanokristályos ötvözetek nem egyenúlyi rendszerek. Termodinamikai jellemzésük Turnbull szerint a stabil állapothoz képesti többlet energiájukkal, ill. a metastabilitás megjelenési formájával lehetséges [20]. Ezt foglalja össze az *1. sz.* táblázat.

Látható, hogy az egyensúlyi állapothoz képest legnagyobb többlet energája a túltelített oldat jellegű metastabilitási formáknak van. Kisebb többlet energia (excess energy) származik abból, ha változatlan összetétel mellett a hosszútávú kristályos rend felborul és amorf állapot keletkezik (entrópiatöbblet), vagy ha egy intermetallikus vegyület kristályszerkezete nem felel meg az adott hőmérsékletnek (metastabil allotróp módosulatok). Ekkor tehát a többletenergia forrása ill. megszűnése egy adott kristályszszerkezet megváltozásával, vagy a kristálytani rendezettség felborulásával kapcsolatos.

**1.sz. táblázat** Metastabilitási formák osztályozása a többlet energia ill a megjelenési forma alapján

| A METASTABIL<br>ÁLLAPOT JELLEGE                 | PÉLDÁK  | TÖBBLET<br>ENERGIA<br>(RT <sub>m</sub> ) | TÖBBLET<br>ENERGIA<br>J/mol) |
|---|---|--|------------------------------|
| ÖSSZETÉTELLEL<br>KAPCSOLATOS                    | TÚLTELÍTETT<br>OLDATOK  | ≤ 1                                      | 10                           |
| SZERKEZETTEL<br>KAPCSOLATOS                     | TÚLHŰTÖTT<br>OLVADÉKOK,<br>AMORF FÉMEK ÉS<br>INTERMETALLIKUS<br>FÁZISOK | ≤ 0.5                                    | 5                            |
| MORFOLÓGIAI<br>VAGY<br>TOPOLÓGIAI<br>TERMÉSZETŰ | NAGY<br>FELÜLETŰ,NANO-<br>MÉRETŰ<br>FÁZISDISZPERZIÓK                    | ≤ 0.1                                    | 1                            |

Itt tehát nincs feltétlenül kémiai hajtóereje a metastabil-stabil átalakulásnak és elsősorban magával az átalakulással járó entrópiaváltozás jelenti a metastabilitás fellépését vagy megszűnését. A legkisebb energiatöbblettel járó ún. morfológiai ill. topológiai természetű metastabilitás a nagy határfelület (ultra kis szemcsemérettel) jelenlétéhez köthető. Az egyensúlyi állapottól való lehetséges eltérés mértékén kívül tipikus szerkezeti jegyek is kapcsolhatók az egyes metastabilitási formák fellépéséhez. Erre is utal az 1. sz. táblázat.

dc\_619\_12



**2.a.** *ábra* A fémes klaszterek redukált ionizációs potenciálja (W(R)- $W_{inf}$ ) a klaszter sugár reciprokának (1/R) függvényében [17]



**2.b. ábra** Gyémánt egykristály és nanométeres gyémántszemcsék Raman spektrumának összehasonlítása [21]

A metastabilitások fellépésének az atomi együttes (klaszter) méretétől függő jellegére látunk példákat a 2.a., b. ábrákon. Jól látható rajtuk, hogy miként szűnnek meg vagy alakulnak át a termodinamiai értelemben stabil fázisokra jellemző legalapvetőbb fizikai tulajdonságok vagy éppen a kötéstípusok pusztán a méret megváltozásával. Az ionizációs energia egyértelműen az atomi kötőerők nagyságáról, természetéről hordoz információt. A 2.a. ábra a fémes klaszterek ionizációs potenciáljának és a megfelelő tömbi munkafüggvénynek különbségét mutatja a klaszterméret változásával. A 2.b. ábrán pedig a kémiai kötéstípus fokozatos megváltozását követhetjük nyomon a méretváltozás következményeként. A kisméretű atomi együttesekben (klaszterekben) tehát már nem beszélhetünk a makroszkópos (fázisokra jellemző) tulajdonságokról[21].

A dolgozat eredményeinek alapjául szolgáló fémüvegek és nanokristályos ötvözetek többkomponensű rendszerek. Ezek a morfológiai ill. szerkezeti metastabilitáson kívül (kristályos rend tel-

jes vagy részleges hiánya) a kémiai összetétel tekintetében is metastabilok, igy többletenergiájuk az 5-10 kJ/mól nagyságrendbe esik, amint ezt a kristályosodási entalpia értékei is mutatják [22, 23.]. A fémüvegekben a kémiai összetétellel kapcsolatos és a topológiai természetű metastabilitás egyidejű jelenléte nyilvánvaló abból a tényből, hogy az alkotó egyensúlyi kristályos fázisok öszszetétele is lényegesen különbözik az üvegfázis összetételétől (3. sz. ábra). Sematikus ábrázolásban az amorf (*am* jelölés) állapot stabilitási tartományához tartozó szabadenergia görbét ill. az  $\alpha$  és  $\beta$  egyensúlyi kristályos fázisok szabadenergia görbéti láthatjuk itt. Az ábra nem csak az üveg és kristályos állapotok közötti szabadenergia viszonyokat ábrázolja, hanem utal az amorf állapot megszűnéséhez vezető reakciók típusaira is. Ez utóbbiak ismertetésére az amorf-nanokristályos átalakulás tárgyalásakor kerül sor.



3. ábra Hipotetikus szabadentalpia diagram az amorf és kristályos állapotok képződési viszonyainak ábrázolására (am – amorf fázis,  $\alpha$  – szilárd oldat,  $\beta$  – vegyület) [24]

### 2.2 Az üvegállapot kialakulása

### Az üvegképződés kinetikai és termodinamikai háttere

Az üvegek olvadékok befagyásával keletkeznek. Szerkezeti szempontból (kristályos rendet jellemző periodikus atomi elrendeződés hiánya) az olvadékokra emlékeztetnek, mechanikai tulajdonságaikat tekintve azonban szilárd testekként viselkednek. A két fázis viszonyában a viszkozitás ( $\eta(T)$ ) hőmérséklettől függő értéke teremti meg az összekötő fogalmi kapcsolatot. Olvadáspont felett a fémes olvadékok viszkozitása 1-2 poisse (N/m<sup>2</sup>s) nagyságrendű. Megszilárduláskor a viszkozitás már 10<sup>14</sup> poisse. Amíg azonban a kristályosodáskor a viszkozitás egy határfelület mentén, törésszerűen változik és éri el ezt a 14 nagyságrendnyi különbséget, addig *az üvegátalakulási hőmérséklet környezetében a viszkozitás gyors, de folyamatos növekedésével az olvadék teljes tömegében közelíti meg a szilárd testekre jellemző értéket*. Tehát nem határfelületet, hanem a túlhűlő olvadék egész térfogatát érinti ez a változás.

Bár a vizsgált ötvözetek túlnyomó többsége üvegállapotú, összetételük és az üvegképzési hajlamaik tekintetében igen eltérőek. Emiatt, valamint a jelenségek értelmezése okán is, az irodalmi összefoglalóban nagy hangsúlyt kap az üvegképződés jelensége. E tekintetben fontos kérdés, hogy milyen kapcsolata van a képződő üvegállapotnak a túlhűtött olvadékkal, amelyből keletkezik. Az üvegképződés (üvegátalakulás) jelenségét ezért termodinamikai és kinetikai szempontból is át kell tekinteni.

#### A túlhűtött olvadék és az üvegállapot viszonya

Az üvegállapot és a túlhűtött olvadékállapot között az üvegátalakulás jelensége jelenti a kapcsolatot (4. ábra). A két állapot különbözik egymástól termodinamikai és kinetikai szempontból egyaránt. A túlhűtött olvadék belső termodinamikai egyensúlyban van. Ezt "ergodikus" tulajdonságnak nevezik, ami annyit jelent, hogy akár hűtési, akár fűtési módban a teljes termodinamikai makroállapot pontosan leképezhető azokkal a mikroállapotokkal (atomi konfigurációkkal) amelyeknek összegeként a rendszer termodinamikai értelemben felépül. A tulajdonságoknak ebben a hőmérséklet tartományban tehát függetlenek a "termikus előélettől". A 4. ábrán ezt az "A" szakasz jelöli. Ezzel szemben a B szakaszt az jellemzi, hogy a rendszerben "relaxáció" zajlik a megfigyelést jelentő "kísérlet" során, tehát a termikus beavatkozás irányától és a hőmérséklet-változás sebességétől függően nem szükségképpen azonos hőtartalommal vagy fajtérfogattal rendelkezik a vizsgált rendszer. A C szakaszban pedig teljes befagyásról van szó (kivételt jelenthetnek az ún. "másodlagos" relaxációs jelenségek, amelyekről a kísérleti részben még szó esik).



Hőmérséklet

**4. ábra** Az üvegátalakulás fenomenológiáját összefoglaló ábra: "A" hőmérséklet- tartomány a belső egyensúly állapotát, "B" a relaxációs események tartományát, "C" a teljesen befagyott állapot hőmérséklet-tartományát jelöli [25]

Az üvegátalakulás tehát kinetikai jelenség, az egyensúlyi állapotból történő kiesés folyamataként jelenik meg, amikor a kristályos fázisok képződéséhez szükséges csíraképződés elmarad, és az olvadék túlhűlése bizonyos mértéket meghalad (ez sok esetben az olvadáspont kétharmada körüli hőmérsékletet jelent:  $2T_m/3$ ). Szemben a kristályosodással, amelyet az entalpia, entrópia, a fajtérfogat ugrásszerű változása jellemez, az üvegátalakulásnál az említett állapotfüggvényekben (ill. jelzőben) nincs ilyen változás. Az üvegátalakulás hőmérsékletének környezetében mindegyiknek változása gyors ugyan, de folyamatos. Emiatt nem is tekinthető igazi értelemben fázisátalakulásnak [26], nem is rendelhető egyetlen hőmérséklethez, mint a kristályosodás, hanem a hűtési sebességgel változik (általában 3-4 <sup>0</sup>C -ot egy nagyságrendnyi hűtési sebesség növekedéssel)[26] (5.a. ábra). Ennek megfelelően, a különböző hűtési sebességgel előállított üvegek fajtérfogata, hőtartalma, entrópiája és ebből következően számos makroszkópos fizikai tulajdonsága is eltérő lehet [27].



**5.a.** *ábra.* A fajtérfogat, entalpia és entrópia hőmérséklet-függése a kristályos és az üvegátalakulás során.  $G(v_1)$  és  $G(v_2)$ , a  $(v_1 > v_2)$  sebességgel hűtött olvadékokra vonatkozó üvegátalakulásokat ill. üvegállapotokat ábrázolják

**5.b. ábra.** A Kauzmann hőmérséklet jelentése: az olvadék és a kristályos fázis entrópiájának hőmérsékletfüggése [28]

Az olvadékok túlhűthetőségének elvi határa a Kauzmann hőmérséklet ( $T_k$ ) [28]. Magyarázata a 5.b. ábráról leolvasható. A  $T_k$  hőmérséklet alatt a túlhűtött olvadék-állapot entrópiája kisebb lenne a kristályos fázisénál egy adott mértékű túlhűlést meghaladóan, (negatív entrópia), ami lehetetlen. A Kauzmann hőmérséklet tehát ekvi-entrópiájú pont a túlhűlő olvadék és a szilárd kristályos fázis között. Nem merő fikcióról van szó, vannak anyagok, amelyeknél a  $T_k$  értéke kisérletileg is ismert [26].

#### Dinamikus jelenségek a túlhűlő olvadékban és az üvegátalakulási hőmérséklet környezetében

A fentiek alapján látható, hogy a Kauzmann hőmérséklet fogalma elvi kapcsolatot teremt a túlhűtött olvadékok termodinamikája és az üvegátalakulás kinetikai tartalma között. Az elvi jellegű kapcsolaton túl azonban szükségünk van azoknak az atomi mechanizmusoknak az ismeretére is, amelyeknek eredményeként bizonyos feltételek mellett a kristályos csírák keletkezése és növekedése, a másik esetben az olvadék kollektív befagyása, vagyis az üvegátalakulás bekövetkezik. Az üvegátalakulás kinetikai és termodinamikai jelenségei közötti kapcsolat jóval szerteágazóbb, mint azt a jelen dolgozatban vizsgált fémüvegek képződési feltételeinek kapcsán idézzük. Érinti a nemfémes üvegállapot keletkezését, valamint a polimerek átalakulásainak jelenségkörét is.

A kristályos fázisok nukleációjának és növekedésének elkerülhetőségében nagy szerepet játszik az olvadék viszkozitása ill. annak hőmérséklet függése ( $\eta$  (T)) a túlhűlő olvadékban. Ebből a szempontból az olvadékok széles skáláját különböztethetjük meg. Amíg az egyszerű folyadékok viszkozitása  $\eta \sim 10^{-2}/10^{-1}$  p nagyságrendben van, a jelentősebben túlhűthető folyadék- vagy olvadékfázisoké a  $10^{10}$  p értéket is elérheti nagymértékű túlhűlés esetén [29]. A túlhűthetőség tényén túl azonban két alapvető típusra különülnek el az üvegképző olvadékok attól függően, hogy a  $\eta(T)$ konkrétan milyen függvénnyel írható le és ez a matematikai leírás milyen hőmérséklet tartományban érvényes. A  $\eta(T)$  jellege az olvadékban érvényesülő kötőerők természetétől és az atomi koordinációs környezettől függ. Kétféle  $\eta(T)$  függvény típussal írható le az üvegképző olvadék viszkozitásának hőmérsékletfüggése a túlhűlés során:

1. Arrheniusz jellegű:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \tag{1}$$

Ez a hőmérsékletfüggés az ún. erős (strong) olvadékokra jellemző, amelyekben tetraéderesen koordinált, irányított kötések vannak. Tipikus példáik az SiO<sub>2</sub>-alapú olvadékok (szilikát-üvegek olvadékai). Ezekben egyetlen fő kötéstípus van, állandó aktiválási energiával változik a viszkozitás a túlhűlés teljes hőmérséklet tartományán belül. Alapvető atomi folyamatként a Si-O kötések felszakadását és rekombinációját tételezik fel az atomi mozgások és a viszkozitás változásának háttereként [26].

2. A Vogel-Tammann-Fulcher jellegű egyenlettel leírható  $\eta(T)$ -függést mutató olvadékokat ún. gyenge (fragile) típusúaknak is nevezi az irodalom:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{(T - T_0)}\right) \tag{2}$$

A strong-fragile kifejezés arra utal, hogy az olvadék szerkezete mennyire érzékenyen változik a hőmérséklettel. A "fragile" olvadékokat a nem koordinált kötéstípusok (mint pl. a szilikát üvegekben) és a zömmel nem irányított atomi kötések jellemzik. Az üvegképzési hajlamuk az előzőeknél jóval gyengébb. A két olvadéktípus összehasonlításához jó eligazítást nyújt a 6. ábra.



6. ábra A "strong" és "fragile" üvegképző olvadékok viszkozitás-hőmérsékletfüggé-sének összehasonlítása túlhűtött olvadékál-lapotban [30]



7. ábra Az üvegképző hajlamot jellemző viszkozitás- hőmérsékletfüggés és az ún. fragilitási paraméter különböző üvegképző fémes rendszerekben [31]

Az ábrákból levonható következtetés az, hogy a "strong" típusú olvadékokban (amelyekben az Arrhenius jellegű  $\eta(T)$ , vagy ezt megközelítő hőmérsékletfüggés érvényesül) az üvegképződési hajlam nagy, tehát kis hűtési sebesség esetén is az üvegfázis kialakulása figyelhető meg bennük, a kristályos fázisok nukleációjának megkerülésével. *Ezzel szemben a "fragile" típusú olvadékok üvegképzési hajlama jóval gyengébb, nagyobb hűtési sebesség szükséges a kristályosodás megkerüléséhez.* Ezért, az üvegképzési hajlamot néhány szerző az ún fragilitási paraméter bevezetésével jellemzi. Erre látunk kísérleti eredményeken alapuló példákat a 7.sz. ábrán [31].

# 2.3. Molekuláris mozgások (dinamikus jelenségek) és a viszkozitás kapcsolata a túlhűtött olvadék állapotban

Az atomi (molekuláris) mozgások értelmezésének nehézségei főként abban gyökereznek, hogy az elemi mozgások karakterisztikus ideje miatt (10<sup>-6</sup> - 10<sup>-14</sup> sec nagyságrendű időtartamok) a direkt megfigyelésre csak korlátozott lehetőségek állnak a rendelkezésre [32]. Az előzőekben láttuk, hogy kísérleti eredmények elemzésében fontos fogalom a relaxáció, amelynek értelmezése itt tágabb, mint a fémüvegek irodalmában használt, a Tg hőmérséklet alatt lezajló jelenségeket összefoglaló szinoním fogalomé. Maga az üvegátalakulás is relaxációs jelenségeket tartalmaz abban az értelemben, hogy valamely szabadsági fok (ill. a kapcsolódó tulajdonságok változásának) relaxációs idői összemérhetővé válnak a kísérlet (megfigyelés) idejével. Ebből következik, hogy a relaxációs idő, így a  $T_{\sigma}$ , helye attól is függ, hogy milyen tulajdonság megfigyeléséről beszélünk. Ebben a szemléletben a relaxációs idő tehát azt jelenti, hogy milyen időtartományban áll helyre az ergodikus állapot a kérdéses tulajdonságra nézve [25, 30]. Számos nemfémes olvadékban szoros kapcsolatot találtak pl. a dielektromos állandó változása és az üvegátalakulás hőmérséklet tartománya között. Ebből azt a következtetést vonták le, hogy a dipól molekulák két egyensúlyi állapota közötti átbillenés (ill. ennek hőmérsékletfüggése), mint elemi atomi mozgási folyamatnak a sebességváltozása, jelzés értékű lehet maguknak az elemi atomi mozgások sebességváltozásának tekintetében is, így az üvegállapot kialakulását jellemző szabadsági fokok befagyása tekintetében is fizikai tartalmat hordoz [32,33].

Abból a tényből, hogy az üvegképző olvadékok viszkozitása az üvegátalakulás hőmérséklete körül 10<sup>13</sup> poise, valamint annak figyelembevételével, hogy a Newtoni viszkózus folyás (viszkozitás) és a hőmérséklet között az Eyring vagy az Einstein összefüggés értelmében

$$1/\eta = \lambda^2 A/lkT k_o \tag{3}$$

alakú matematikai kapcsolat van (A állandó, k a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet,  $\lambda$  és l a molekulaméret tartományába eső távolságok, k<sub>o</sub> a sebességi állandó) [32]. Ez alapján az várható, hogy a molekuláris mozgások elemi lépéseinek gyakorisága 10<sup>13</sup>/sec nagyságrendhez közelít *az olvadáspont közelében, vagyis 10<sup>-13</sup>/sec nagyságrendű relaxációs idővel kell számolnunk ugyanebben a hőmérséklet tartományban.* 

A 6-7. ábrákon láttuk, hogy a viszkozitás hőmérsékletfüggése alapján két különböző típusra különülnek el az üvegképző olvadékok: Arrhenius típusú  $\eta$  (*T*) függést mutató olvadékokban az aktiválási energia T-független (azaz  $\eta = \eta_0 e^{-E/kT}$ ). Ezzel szemben a "fragile" olvadékokban lényegesen nő az aktiválási energia, amint a T csökken. Ez utóbbi kísérleti tény arra utal, hogy az  $\eta$ T-függésének kialakításában több atomi mozgástípus részesedik, amelyek közül adott hőmérséklet tartományban valamelyik meghatározóvá válik.

Az ábra alapján nyilvánvaló, hogy a "fragile" olvadékok viszkozitása nagy hőmérsékleteken jóval kisebb a "strong" olvadékokénál, viszont növekvő túlhűtéssel, kb. 1,2 T<sub>g</sub> környezetében, gyorsan növekedni kezd, és – az ennek megfelelő relaxációs idők is - hirtelen növekedést mutatnak. Nagy hőmérsékleteken az olvadáspont közelében tehát látszólag egyetlen relaxációs mechanizmust követ számos olvadék, de csökkenő hőmérséklettel látható, az egyre inkább túlhűlő olvadékban növekvő mértékű szétcsatolódás jelenik meg a relaxációs idők között.



8. ábra A dielektromos relaxációs frekvencia hőmérsékletfüggése egy üvegképző szerves vegyület keverékben. Nagy hőmérsékleten egyetlen relaxációs frekvencia jellemzi a rendszert. Nagyobb túlhűlésnél egy Arrhenius-típusú (β, gyors) és egy "nem-Arrhenius" tipusú relaxációs frekvenciára esik szét (α, lassú). Az α típusú relaxáció a Tg környezetében eltűnik [32, 34]

A gyors ( $\beta$ ) típusú relaxációs jelenséget többféle mérési technikával (neutron-, dielektromos és fényszórási jelenségek) mérése útján kimutatták [33]. Megállapították, hogy a gyors relaxációs

jelenségek szisztematikusan függnek az üvegképző rendszerek szerkezeti adottságaitól. Ugyancsak kapcsolatot látnak a gyors és lassú relaxációs jelenségi között is, de konkrétan ez még nem azonosítható pontosan.

Több szerző szerint a relaxációs idők széthasadásának jelensége transzlációs és rotációs mozgások hőmérsékletfüggésének eltérő jellegével és ezeknek a diffúziót is meghatározó eltérő kapcsolataival áll összefüggésben [35,36]. Meg kell jegyezni azonban, hogy az értelmezés szempontjából az irodalomban jelenleg nincs egységes álláspont. Több szerző szerint az ún. "fragile" olvadékokban az 1,2 Tg körüli nagymértékű és a hőmérséklettel gyorsan növekvő viszkozitás a kollektív mozgások megjelenésével és dominanciájuk erősödésével függ össze. Ez az értelmezés kvalitatív egyezésben van a Cohen és Grest által képviselt, az üvegátalakulásra alkalmazott ún. perkolációs elmélettel [37]. Ugyancsak ellentmondásmentesen illeszthető az olvadék- és üvegállapotban értelmezett "szabad térfogat" létezésével kapcsolatos meggondolásokhoz is. Ezeknek közös kijelentése, hogy az atomi méretű cellákhoz rendelhető egy hőmérséklettől függő "szabad térfogat", amelynek egy rendszerspecifikus küszöbértéke alatt az atomi mozgások zömmel csak oszcilláló jellegűek lehetnek, míg e küszöbérték felett a transzlációs mozgások is megengedettek. Hasonló fizikai tartalmú értelmezés fedezhető fel az üvegátalakulás termodinamikai és kinetikai vonatkozásai között kapcsolatot teremtő Adam-Gibbs formalizmusban is [38]:

$$t = Aexp(B/TS_C) \tag{4}$$

ahol t a relaxációs idő (nyilván kapcsolatos a viszkozitás hőmérsékletfüggésével), A és B konstansok, S<sub>C</sub> a konfigurációs entrópia.

A képből az következnék, hogy a Kauzmann hőmérsékleten a túlhűlő olvadék elérné az üvegállapotban elérhető legnagyobb rendezettséget és legalacsonyabb energiaszintet, vagyis "ideális" üveg keletkezne. Elképzelésükben megfogalmazzák a kooperatív módon átrendeződő tartományok fogalmát is. Ezek a tartományok a túlhűlés mértékének növekedésével egyre inkább megjelennek az olvadékban. Belátható, hogy ez a fogalom a lassú ( $\alpha$ ) relaxációs időkhöz kapcsolódó jelenségként kezelhető.

#### Fémüvegek atomi szerkezete

Bár az üvegekben a speciális megszilárdulási mechanizmusból adódóan nem alakul ki hosszú távú kristályos rend, a klasszikus oxidüvegekhez hasonlóan az atomi első koordinációt tekintve beszélhetünk topológiai és kémiai rövidtávú rendről. Míg az oxidüvegek rendszerint hosszú, kovalens kötéssel kapcsolódó atomok molekuláris láncaiból épülnek fel, a fémüvegek legkisebb önálló egységet képező alkotóelemei az egyes atomok, illetve néhány atomból álló atomcsoportosulások [39]. Ennek megfogalmazása történhet a kísérleti tapasztalatok alapján (diffrakciós módszerek) és elméleti úton is, atomi modellek felállításával.

#### 2.4. A rövidtávú rend elméleti közelítései

Legismertebb az ún. DRP HS (Dense Random Packing Hard Spheres) közelítés, amely lényegileg az olvadékok szerkezeti leírásából származik [40,41]. Eszerint az üvegállapot szerkezete merev golyók által alkotott gömbszerű térfogategységek véletlenszerű eloszlásával modelezhető sikeresen. A modell létjogosultságát igazolja, hogy olyan nem periodikus struktúra alakítható ki általa, amelynek sűrűsége közel azonos a kristályos állapotban mérhetővel. Ez a nagy pakolási sűrűség a fémüvegek általános jellemzője. A DRP HS modell érvényességét a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei is alátámasztják. Jól tükrözi azt a kísérleti megfigyelést is, hogy az amorf színfémek sűrűsége mintegy 16%-kal kisebb, mint a megfelelő, szoros illeszkedésű kristályos fázisé (szabad térfogat, ami a szerkezeti relaxáció során csökken).

A nagy pakolási sűrűség azonban atomi szintű feszültségek keletkezését is magában hordozza. Ezt a fogalmat Born és Huang alapján Egami vezete be a fémüvegek atomi szintű szerkezetének leírásába [42]. Eszerint az atompárok összegezésével kapható teljes kötési és torzulással kapcsolatos energiák összegének (E) minimuma van N=12,5 koordinációs szám körül (lásd 9. ábra).

Az ábra a teljes kötési energiának változását ( $E_{total}$ ) mutatja a koordinációs szám függvényében, amely először növekszik, amint a koordinációs szám nő, majd meredeken megfordul amiatt, hogy a központi atom körüli koordinációs partnerek közötti taszitó potenciál hatása dominánssá válik. Észre kell vennünk, hogy a teljes (vonzási) potenciál abban a tartományban éri el maximumát, ahol az a DRP (véletlen szoros illeszkedésű) modell alapján is számolták a pakolási sűrűséget, illetve ami megegyezik a legszorosabb illeszkedésű kristályos fémes (fcc) fázisok pakolási sűrűségével. Természetes ugyanakkor, hogy a 10 koordinációs szám felett már tekintélyes torziós feszültségek is fellépnek amiatt, hogy a jelenlévő üvegképzők direkcionális, tehát a nagy elektronegativitású partnerekre jellemző kötési hajlamot képviselnek.



9. ábra Az atompárok kötési energiáinak összegezésével kapható teljes kötési és torzulással kapcsolatos energiák összege (E<sub>total</sub>) a koordinációs szám(N<sub>c</sub>) függvényében

#### Lokális klaszter modellek

A gyakorlatban előállítható fémüvegek többkomponensű ötvözetek és számos esetben alakul ki bennük az ún. kémiai rövidtávú rend, (CSRO). Ez az eredeti DRP HS modell továbbfejlesztését tette szükségessé. A kémiai kölcsönhatások figyelembevétele különösen ott indokolt, ahol az üvegképződés elősegítésére a fématomokon kívül az ún. "metalloidok" is szerepelnek a komponensek között. A fém-metalloid párkapcsolatok és a belőle következő geometriai elrendezés létezését a kísérleti vizsgálatok is alátámasztják [43, 44].

A fémüvegekben tapasztalható kémiai rövidtávú rend nem azonos egyik egyensúlyi kristályos fáziséval sem, hanem (szintén kristályos ötvözetekből származó meggondolások alapján) az ún. Warren és Cowley által bevezetett CSRO paraméterrel közelíthető:

$$\alpha^{CRSO} = 1 - \frac{N_c^{AB}}{c_B N_c^A} \tag{5}$$

ahol  $N_c^{AB}$  a B atomok átlagos száma az A atomok körül és  $N_c^A$  egy A atom átlagos koordinációs száma. Eszerint  $\alpha$  negatív lesz, ha az eltérő komponensek közötti kémiai affinitás miatt asszociációs tendenciák vannak A és B atomok között. Amorf rendszerekben a

$$dc_{619_{12}}$$

$$N_{c}^{AB} = 4\pi c_{B...} \int_{0}^{lm} \rho_{AB}(r) r^{2} dr$$
(6)

megfelelő eloszlásfüggvényt kell használni.

Egami értelmezése szerint a fent említett atomi szintű feszültségek létezése, valamint a kémiai rövidtávú rend fenti leírása szerepet kap néhány mágneses tulajdonság, ill. az üvegképzési hajlam leírásában [45, 46].

#### 2.5. Középtávú rendeződés a fémüvegekben

A fentiekben vázolt rövidtávú renden kívül számos szerkezeti információ utal arra, hogy 1-2 nm-es kiterjedésű struktúráltság is kimutatható a fémüvegekben. Ezek az információk nagyfelbontású traszmisszió elektronmikroszkópos, térionmikroszkópos felvételeken alapulnak [47-50]. A megfigyelések szerint e struktúráknak térbeli kiterjedése összetételfüggő, és a megfigyelhető egységek között nincs éles kontraszt. Több esetben textúráltságot is mutathatnak, hőkezelések hatására pedig (kristályosodás nélkül!) méretnövekedés is figyelhető e szerkezeti egységekben. A 10-11. sz. ábrák ilyen szerkezet képét és kétdimenziós modelljét mutatják.



**10. ábra** Fe<sub>81</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>12</sub> ötvözet klaszteres szerkezete **11. ábra** Egy háromszög-négyzet hálózat részlete

Az ilyen struktúrákat középtávú rendeződésnek (medium range ordering, MRO) nevezi az irodalom. Túl az egyszerű megfigyelésen csak Bakai [16] tett kísérletet e szerkezeti jelenség mélyebb értelmezésére. Az általa kifejlesztett ún "poliklaszter" koncepció egyik kísérleti evidenciájának tekinti a MRO létét.

### 2.6 Az üvegszerkezet klaszteres felépítése

Az előzőek szerint a kémiai rövidtávú rend leírásán kívül nagyfelbontású szerkezetvizsgálatokkal is igazolható nagyobb szerkezeti egységek létezése a fémüvegekben. Ezek tehát az

első koordinációs környezeten túlterjedő klasztereket jelentenek. Ebből a képből továbblépve alakult ki a poliklaszter elmélet, mely több szempontból hasonlít az anyagok polikristályos szerkezetére és leírására.

### A poliklaszter szerkezet okai, kialakulása

Az elmélet a poliklaszter szerkezet kialakulásának okait már a megszilárdulás előtt álló olvadék szerkezetére vezeti vissza. Az olvadék megszilárdulás előtti szerkezete kapcsolatban van azzal, hogy milyen mértékben hűthető túl, vagyis eldönti, hogy az olvadék egyáltalán mutat-e üvegképző hajlamot, és milyen mértékűt, amint ezt az előzőek során már tárgyaltuk. Az irodalom ennek megfelelően három olvadéktípust különböztet meg, amelyből számunkra a 12. ábrán látható típus a fontos, és ez a nagy üvegképző hajlamú fémötvözetekre igaz.



**12.** ábra A klasztercsoportosulások hőmérsékletfüggése (x(T)) kis hőmérsékletű folyadékállapotban (1) és nagy hőmérsékletű folyadékállapotban (2) az olvadási hőmérséklethez ( $T_m$ ) viszonyítva. A termodinamikai üvegátalakulás hőmérsékletén ( $T_g^{th}$ ) $x(T)=x_g$  [16]

Az ábra arra utal, hogy a túlhűtött olvadéknak két állapota alakul ki. Az egyik nagy hőmérsékleten stabil, normális folyadékállapot (2-es görbe), míg a másik kis hőmérsékleten stabil, klaszteres olvadékállapot (1-es görbe). Erre az állapotra az jellemző, hogy nagy benne a klaszter jellegű atomcsoportosulások aránya (x>0,5). Ebben az olvadékban a szubkritikus kristálycsírák nem képesek növekedni, mert olyan kis hőmérsékleten jelennek meg, amelyen a folyadékállapotú "klaszteresedés" elnyomja azok növekedését. Amikor a klaszterek aránya az olvadékban elér egy küszöbértéket (x<sub>g</sub>=0,84), akkor beszélünk a termodinamikai értelemben üvegátalakulásról (Tg<sup>th</sup>).

Míg színfémek esetében kicsi a túlhűthetőség mértéke, üvegötvözeteknél ez jóval nagyobb. A színfémek ezért normális olvadékszerkezetből kristályos csírák kialakulásával és növekedésével szilárdulnak meg. Az üvegötvözeteknél a megszilárdulás előtt kialakul a folyadék klaszteres szerkezete. Egyértelmű, hogy ennek a szerkezetnek a kialakulásában szerepet játszik az összetétel is, ugyanis a túlhűtéskor az olvadékban jelenik meg az a térbeli koncentráció-ingadozás, amely közelíti a kristályos fázisok összetételét, előkészítve a kristályosodást. Ez a folyamat (analógiaként!) látható sematikus ábrázolásban a 13.sz. ábrán egy ötvözet eutektikumának kristályosodási frontja előtt is, ahol látható, hogy a megszilárdulási front előtt kialakuló összetétel-ingadozás nagyságát a túlhűtés mértéke határozza meg. Az ábra áttételesen jól szemlélteti azt a tényt, hogy a kristályosodás kezdete is megköveteli (különösen eutektikus ötvözet esetében) az olvadékösszetétel megfelelő térbeli átrendeződését, amely a kristályos csíra kialakulásának feltétele.



13. ábra Kétkomponensű eutektikus ötvözetrendszer eutektikumának kristályosodása. A határfelület közelében koncentrációingadozás alakul ki [51]

Mint a kristályos csírák esetében, túlhűtött olvadékban a klasztercsírákra is meghatározható a csíraméret és a szabadenergia-változás összefüggése (14 ábra). Az ábrán a kristályos csíra és a klasztercsíra ( $\Delta G^c$  és  $\Delta G^{cl}$ ) többlet szabadenergiája látható az atomcsoportosulásban résztvevő atomok száma (N) függvényében. Ezen a hőmérsékleten a kristályosodás és az olvadék szerkezetének kinetikáját a csíraképződés sebessége valamint a képződő N méretű atomcsoportosulások száma határozza meg. A csíra keletkezéséhez szükséges aktiválási energia tulajdonképpen nem más, mint a kritikus csíramérethez tartozó szabadentalpia:  $\Delta G^c(N_c^c)$  és  $\Delta G^{cl}(N_c^{cl})$ . Így a csíra-képződés sebessége exp $\left[-\Delta G^c(N_c^c)/k_BT\right]$ -vel és exp $\left[-\Delta G^{cl}(N_c^{cl})/k_BT\right]$ -vel lesz arányos. A kriti-kus csíraméretnél kisebb kristályos atomcsoportosulások száma pedig exp $\left[-\Delta G^c(N)/k_BT\right]$ -vel és nem kristályos esetben exp $\left[-\Delta G^{cl}(N)/k_BT\right]$ -vel lesz arányos. Ennek megfelelően minden olyan N atomszámnál, ahol  $\Delta G^c(N) > \Delta G^{cl}(N)$ , klaszterek, azaz nem kristályos atomcsoportosulások

jönnek létre. Olyan olvadéknál, melyet az (a) diagram mutat, a kisebb atomcsoportosulások esetén a klaszterek kialakulásának nagyobb a valószínűsége. Ebben az esetben, amikor a gyorshűtés miatt mind a kristályos, mind a nem kristályos kritikus csíra méreténél nagyobb csíra keletkezése kizárt, a klaszteres olvadékszerkezet fagy be, amely kevés kristályos fázist is tartalmazhat. Az ötvözetünk ekkor tulajdonképpen egy befagyott poliklaszteres olvadék.

A (b) esetben a túlhűtött olvadék kristályosodása gátolt, mert a  $\Delta G^{c}(N_{c}^{c}) > \Delta G^{cl}(N_{c}^{cl})$ , ezért először egy amorf fázis keletkezik csíraképződéssel és növekedéssel. Idővel ez a folyamat átmehet kristályos fázisok keletkezésébe, mert nagyobb N esetében  $\Delta G^{c}(N) < \Delta G^{cl}(N)$  lesz érvényes.

A harmadik esetben (c) csak polikristályos átalakulás indulhat meg, mert minden N esetén a  $\Delta G^{c}(N) < \Delta G^{cl}(N)$ , így a kristályos atomcsoportosulások kialakulásának kisebb az aktivációs energiája.



14. ábra Kristályos (1-es görbe) és nem kristályos (2-es görbe) csírák szabadenergia-változása az atomcsoportosulásban részt vevő atomok számának függvényében T≈T<sub>g</sub> hőmérsékleten. Az (a) és (b) olvadék üvegképző, a (c) nem üvegképző olvadékot mutat [16]

#### 2.7 A kinetikai túlhűlés és a kristályos fázisok keletkezésének elkerülése

Kinetikai túlhűlés alatt azt értjük, hogy az olvadék belső energiáját valamely intenzív hőelvezetési folyamattal olyan nagy sebességgel vonjuk el, hogy a diffúziós mozgások amelyek a kritikus kristályos csírát is létrehoznák, nem képesek a kristályos, növekedésre képes fáziskezdeményt létrehozni. Hogy e hőelvonásnak milyen sebességűnek kell lennie, az olvadék összetételének és az alacsony hőmérsékleten stabil kristályos fázisok összetételeinek viszonyától függ.

Alapvetően erre a viszonyra utal az egyensúlyi fázisdiagramokban szereplő likvidusz és szoliduszgörbék alakjának - egymáshoz viszonyított meredekségének - kapcsolata is. Ezért tár-gyalják az üvegképződés termodinamikai háttere mellett kezdettől fogva az ún. "szerkezeti" kritériumokat is [52].

Az egyensúlyi fázisdiagramokban e két görbe viszonyát a megoszlási hányados jellemzi, amely, az előző meggondolások szerint (lásd 13. sz ábra!) függ a megszilárdulás sebességétől is. Ha az egyensúlyi megszilárdulás feltételétől távolodunk, vagyis a megsziládulási front v sebessége növekszik, a 7. kifejezés értéke 1-hez tart [53] (K(v) a v front előrehaladási sebességhez, K<sub>0</sub> a lassú, (v-> 0) front előrehaladási sebességhez tartozó ún. egyensúlyi megoszlási hányados,  $\beta_0$ , állandó):

$$K(v) = \frac{K_0 + \beta_0 \cdot v}{1 + \beta_0 \cdot v} \tag{7}$$

Vagyis megoszlásmentes megszilárdulás során túltelített kristályos szilárd oldat keletkezhet, ami az üvegállapotnak a kisebb szabadenergiáju alternatívája. A megoszlásmentes megszilárdulást leíró görbe minden egyes pontjára az jellemző tehát, hogy a túlhűlő olvadékban és a túltelített szilárd oldatban a komponensek kémiai potenciálja azonos. Ezek az ún. T<sub>0</sub> görbék. Amennyiben metszéspontjuk (pl. eutektikus összetétel környékén) a T<sub>g</sub> felett van, akkor a kristályos fázis képződése nem kerülhető el (15.b. sz. ábra), míg ha nincs metszéspontjuk, akkor üvegátalakulást tapasztalunk. Ennek keletkezése ugyanis szükségszerű az előzőekben már említett Kauzman paradoxon miatt.



**15. ábra**. A T<sub>0</sub> görbék alakja (meredeksége), relatív helyzete üvegképző és nem üvegképző rendszerek esetén [54]

A T<sub>0</sub> görbék alakja ill. meredeksége tehát a termodinamikai kereteit adják meg annak, hogy milyen koncentráció tartományban keletkezhet egyáltalán üvegállapot, de nem ad közvetlen információt arra vonatkozóan, hogy milyen hőelvonási sebesség kell az üvegállapot keletkezéséhez, ami nyilván az üvegképző hajlammal áll összefüggésben. Hogy mi a ténylegesen szükséges minimális hűtési sebesség, azt a diffúzió (ill. ezzel inverz módon változó viszkozitás) hőmérsékletfüggése adja meg, ami természetesen a komponensek számától, kémiai jellegétől, ill. az olvadék összetétel- és a lehetséges kristályos fázisok egymáshoz viszonyított összetétel-különbségétől függ [55].

A viszkozitás hőmérséklet függésének és a kristályos csíraképződés elkerülésének fenomenológiai leírása

Összegezve: a nukleáció és növekedés hőmérsékletfüggése ugyanolyan jellegű átalakulási görbékkel irhatók le, mint a szilárd fázisú, diffúzió-kontrollált átalakulások esetében.



**26.** *ábra*. A kritikus hűtési sebesség elérése amorf állapotot eredményezhet ( $T_m$  olvadáspont,  $T_n$  orrpont  $T_g$  üvegképződési hőmérséklet

Az üvegképződés kinetikai megközelítésének tárgyalásához használt sebességi egyenletekben (I a nukleáció sebességét, U a növekedési sebessége) egyaránt szerepel a viszkozitás, amelynek hőmérsékletfüggése, mint azt az előzőekben már tárgyaltuk, nagy szerepet kap azoknak a fluktuációknak a keletkezésében, amelyek magukat a kritikus, növekedésre képes csírákat létrehozzák [55] (lásd: 8., 9. egyenletek).

$$I = \frac{10^{30}}{\eta} \cdot \exp \frac{-b\alpha^{3}\beta}{T_{r}(1-T_{r})^{2}} \qquad (\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1})$$
(8)

$$U = 10^2 \cdot \frac{f}{\eta} \cdot \left( 1 - \exp\left(-\beta \frac{\Delta T_r}{T_r} \cdot \frac{T}{T_m}\right) \right) \qquad (\text{cm s}^{-1})$$
(9)

ahol *I* a nukleáció-sebesség, *U* a növekedési sebesség, *T<sub>r</sub>* a redukált hőmérséklet (*T*/*T<sub>m</sub>*),  $\Delta T_r$  a *T<sub>m</sub>*-től való hőmérséklet eltérés, *b* az alaktényező (16π/3 gömbszerű nukleációnál),  $\eta$  viszkozitás, *f* a nukleációs helyek száma,  $\alpha$ ,  $\beta$  dimenzió nélküli paraméterek a folyékony/szilárd felületek közötti energiához kapcsolódnak { $\alpha = (N_0 V)^{1/3} \sigma / \Delta H_{f_r}$ ,  $\beta = \Delta S_f / R$ . –*N*<sub>0</sub>, *V*, *R* rendre az Avogadro-szám, atomi méret és gázállandó}.

Hogy a fenti formulákkal jellemzett nukleációs és növekedési esemény elkerülhető-e, arra az átalakulási görbe orrához tartozó hőmérséklettartomány és a tényleges lehűlési görbe (Tx) mentén kialakuló viszkozitás értékének viszonya ad választ.

### 3. Szerkezeti relaxáció fémüvegekben és ennek néhány megnyilvánulása

A vizsgált klaszterjelenségek második megnyilvánulási területe a fémüvegekben lezajló szerkezeti relaxációhoz kötődik. Szerkezeti relaxáció néven olyan jelenségeket foglalnak össze, amelyek az üvegátalakulás hőmérséklete alatt figyelhetők meg. Termikusan aktivált, rövidtávú, egyedi vagy kollektív atomi átrendeződéseket foglalnak magukban, miközben számos tulajdonság irreverzibilis vagy reverzibilis módon megváltozik [56, 57].

A dolgozat eredményei között néhány mágneses tulajdonság (mint pl. az amorf Curiehőmérséklet, koercitív erő, H<sub>c</sub>) változásával kapcsolódó jelenség ismertetése és újszerű értelmezésére szerepel. Az irodalmi összefoglaló következő része is csak ezekkel összefüggő forrásmunkákkal foglalkozik.

A kristályos fémekben és ötvözetekben a termomechanikus előélettől függő feszültség-állapot – és ennek a fizikai tulajdonságokben fellelhető összes megnyilvánulása - egyértelmű szerkezeti fogalmakhoz is kapcsolható (pl. diszlokációk és vakanciák keletkezése megmunkálási deformációk során, koherencia-feszültségek keletkezése kiválásos folyamatokban stb). A feszültségek megszűntetése, és ezzel a fizikai tulajdonságok változása általában magas hőmérsékleteken történik (több száz °C). A kristályos ötvözetekben általában ezt nevezik relaxációnak. A fémüvegek kutatásának korai szakaszában a relaxációt ugyancsak gyakran társították a gyorshűtés okozta feszültségek csökkentésére irányuló hőkezeléseket kísérő folyamatokkal (H<sub>c</sub> csökkenés) [12, 58]. Az előzők során már utalás történt arra, hogy ennek a fogalomnak sokkal általánosabb értelmezése van az üvegállapot keletkezését leíró irodalomban. Ezzel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a feszültségállapot megváltozása mögött többféle fémtani folyamat együttesen is jelen van, ezért a feszültségi szint értelmezése esetenként mást jelenthet pl. a mechanikai vagy a mágneses tulajdonságok vonatkozásában [59]. A fémüvegekben lezajló ún. "szerkezeti relaxációban" tehát jelen vannak a feszültségváltozások, ezeket azonban nehéz konkrét lokális szerkezet-változásokhoz rendelni elsősorban azért, mert a relaxáció során az anyag makroszkópos, homogén kontinuum jellege változatlan marad. A rácsparamétereknél kisebb egyedi és kollektív atomi elmozdulásokról van ugyanis szó, számos fizikai tulajdonságban azonban lényeges változások észlelhetők, akár már jóval a kristályos átalakulás hőmérséklete alatt is [15]. Az előzőek során már láttuk, hogy "relaxáció" fogalma az olvadékból keletkező üvegállapot keletkezésének jellemzésekor is felmerült. Ennek megfelelően sokkal szélesebb tartalommal rendelkezik annál, minthogy pusztán feszültség-relaxációról beszéljünk. Tágabb értelemben tehát a relaxáció az üvegátalakulással megtört ergodicitás részleges helyreállásának részfolyamatait foglalja magában. Atomi szinten beszélhetünk a topológiai és kémiai átrendeződésekről külön-külön is, de a két jelenség egymáshoz kapcsolódása nyilvánvaló.

A fizikai tulajdonságok makroszkópos változása a relaxációs folyamat során műszaki szempontból alapvető jelentőségű és kijelöli az egyes ötvözetcsaládok felhasználhatóságának irányát és korlátait [14].

A jelenségek és körülmények vizsgálatának szempontjából többféle csoportosítással találkozunk az irodalomban. Legelfogadottabb a jelenségek irreverzibilis ill. reverzibilis jellege alapján alkalmazott megkülönböztetés.

#### 3.1 Monoton, irreverzibilis relaxáció

Az amorf ötvözetek legtöbb tulajdonsága hőkezelés hatására jelentékeny irreverzibilis változást mutat a T<sub>g</sub> alatti hőmérséklettartományban. E változások iránya több esetben az összetételtől függetlenül mindig azonos (pl. a Young-modulus növekszik). Vannak ugyanakkor olyan jellemzők is, mint pl. a Curie hőmérséklet, amely lehet csökkenő és növekvő is a hőkezelések során. A változás mértéke és sebessége annál nagyobb, minél nagyobb hőmérsékleten, minél hosszabb ideig hőkezelünk.

A relaxációt kísérő entalpiaváltozás (Az irreverzibilis és reverzibilis hőeffektusok nagysága)

Általában igaz, hogy a kétféle relaxáció közűl az irreverzibilis változások sokkal nagyobbak. Ezt tapasztalták az entalpia és a Curie-hőmérséklet változások során egyaránt, amint ezt példaként a 17. ábra is mutatja [60-63]. A relaxációval kapcsolatos reverzibilis és irreverzibilis entalpia-változások hasonlíthatók itt össze.



**17. ábra** Reverzibilis ( $\Delta H_r$ ) és irreverzibilis ( $\Delta H_{irr}$ ) entalpiarelaxáció az előállításkor alkalmazott hűtési sebesség függvényében Fe<sub>82,5</sub>B<sub>17,5</sub> összetételű mintánál. A reverzibilis relaxáció meghatározásához a mintákat 500 K-en 60 percig hőkezelték [60]

 $(\Delta H_r \text{ és } \Delta H_{irr})$  nagyságát mutatja az olvadékból történő gyorshűtés sebességének függvényében Fe<sub>82,5</sub>B<sub>17,5</sub> amorf ötvözet esetén. Figyelemre méltó a kétféle relaxációtípus közötti lényeges, nagyságrendbeli különbség. Ellentétben az irreverzibilis relaxációval, az olvadék hűtési sebességének nincs érzékelhető hatása a reverzibilis enalpia relaxációra. Hasonlóan nagy különbségeket találtak az irreverzibilis és reverzibilis a relaxációhoz köthető T<sub>c</sub> változások mértéke között is [61-62].

Az irreverzibilis relaxáció során fellépő jelenségek egy része (sűrűség változás, Young-modulus megváltozása az atomi kötőerők átlagos növekedése) jól értelmezhető a szabad térfogat csökkenésével [37,57], amint ez a 18. sz. ábra szelleméből következik.

A relaxáció előtti kiinduló állapot atomi szerkezete a metastabil, túlhűtött olvadék szerkezetével gyakorlatilag azonos [64]Ez a szerkezet pedig függ az alkalmazott hűtési sebességtől, ill. az ún "fiktív hőmérséklet"-től, (T<sub>f</sub>, ami azonos a Tg-vel) amelyen az olvadék befagyása megtörtént, vagyis amely hőmérsékleten a rendszer a termodinamikai egyensúlyból kiesett [56].

#### 3.2 A szabadtérfogat-elmélet

Az amorf szerkezet leírásának egyik legsikeresebb, legjobb módja a szabadtérfogat-elmélet [37,57], Fenomenológiai természetű leírásából következően ez elmélet inkább a topológia viszonyokat írja le, az ötvözet kémiai felépítéséről keveset szól. Alapvető feltevése, hogy az üvegszerkezetben az atomok egy többlet befagyasztott térfogattal rendelkeznek. Ez a szabad térfogat:

$$v = v_{WS} - v_{DRP}, \qquad (10)$$

ahol v<sub>WS</sub>: a Wigner–Seitz-cella (WS-cella) térfogata, v<sub>DRP</sub>: sűrűen és véletlenszerűen pakolt WS-cella térfogata (ideális üvegszerkezet). Annak a valószínűsége, hogy egy atom szabad térfogattal rendelkezik, a következő eloszlással írható le:

$$p(v)dv = \frac{\gamma}{v_f} e^{-\frac{\gamma v}{v_f}} dv, \qquad (11)$$

ahol p(v)dv a szabad térfogat változása v és v+dv értékek között, v<sub>f</sub>: átlagos szabad térfogat atomonként,  $\gamma$  az átlapolódási faktor, értéke: 0-1 között van.

A szabadtérfogat-modellben az atomok mobilitása felelős a viszkózus folyásért, ami az ún. "folyási hibának" tulajdonítható. A "folyási hibának" azt az atomot tekintik, amelyhez rendelhető szabad térfogata meghaladt egy bizonyos kritikus értéket (v<sup>\*</sup>). Így fel lehet írni a folyási hibák koncentrációját:

$$c_{f} = \int_{v^{*}}^{\infty} p(v) dv = e^{-x^{-1}},$$
 (12)

ahol x a redukált szabad térfogat atomonként:

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{f}}}{\gamma \mathbf{v}^*}.$$
 (13)

A bevezetett fizikai fogalmak és összefüggések lehetővé tették, hogy kiszámolják egy amorf ötvözet szabad térfogatának változását a gyorshűtés folyamatában és a relaxációt eredményező hőkezelések során a kristályosodásig bezárólag.

A  $T_g$ -hez közel mind a folyási hiba koncentrációját, mind a szabad térfogatot egy hőmérséklettől függő "egyensúly" jellemzi. Erre az egyensúlyi viszkozitás értékéből következtettek. Az egyensúlyi viszkozitási értékek nagyon szűk tartományban helyezkednek el. A Young-modulus a viszkozitással azonos viselkedést mutat.

A T<sub>g</sub> körüli szűk hőmérséklettartományban az egyensúlyi redukált szabad térfogat lineáris közelítéssel határozható meg:

$$\mathbf{x}_{\rm eq} = \frac{\mathbf{T} - \mathbf{T}_0}{\mathbf{B}} \,. \tag{14}$$

A 18. ábrán az ABT<sub>0</sub> egyenes jelöli az egyensúlyi szabad térfogatot a (14) egyenletnek megfelelően. Elegendően nagy hőmérsékleten az atomi konfigurációk képesek olyan gyorsan változni, hogy mindig elérik az egyensúlyi szabad térfogatot. Kisebb hőmérsékleten már nem tudják követni az egyensúlyi állapotot, és egy nem egyensúlyi szabad térfogat fagy be. Az ábrán ez x<sub>0</sub> jelöléssel szerepel, amely a fiktív hőmérsékletnek (T<sub>f</sub>) megfelelő szabad térfogatot jelenti.

dc\_619\_12



18. ábra A szabad térfogat változása gyorshűtéskor (ABC) és hőkezeléskor (CDEF) [57]

A relaxációt, mint atomi folyamatot tehát úgy képzelhetjük el legszemléletesebben, hogy az olvadék lehűlésekor befagyott atomi kofigurációkból indulunk ki: az olvadék a hűtés során különböző atomi konfigurációkat vesz fel. Erre utal a szilárd anyagokhoz képest jóval nagyobb hőtágulási együttható, mely nemcsak a szilárd állapotra jellemző rácsrezgéseket tartalmazza, hanem a transzlációs mozgásokat is. A hűtés során ezek az atomi konfigurációk folyamatosan átalakulnak a változó hőmérsékletnek megfelelően, majd a további hűtés hatására egy jelentősen túlhűtött olvadék keletkezik, melyben az atomok mozgási lehetősége erősen korlátozott, megkezdődik a szétcsatolás a transzlációs és a vibrációs mozgási formák között. Ebben a tartományban az olvadék olyan hőmérsékletet ér el, ahol már nem képes a hőmérsékletnek megfelelő atomi konfigurációk gyors felvételére, vagyis *nem képes létrehozni a megfelelő belső egyensúlyi konfigurációt.* Ezen az ún. "üvegátalakulási" hőmérsékletén (T<sub>g</sub>) az olvadék viszkozitása már a szilárd kristályos egyensúlyi fáziséhoz áll közel, az eredményezett szerkezet azonban gyakorlatilag az olvadéké, vagyis az olvadék szerkezete fokozatosan befagy. Az említett szétcsatolódás a vibrációs és a transzlációs mozgások között, (ahogy ez korábban már említettük), ~1,2T<sub>g</sub> körüli tartományban indul el.

A hőkezelés hatását az ábra állandó fűtési sebesség mellett tünteti fel, ahogy ez egy DSC mérés során (Differential Scanning Calorimeter) történik. Először a többlet szabad térfogat csökken, azaz a szabad térfogat tart az egyensúlyi állapot felé. Ez a szakasz nagyrészt rövid távú topológiai átrendeződéssel és az energia-felszabadulás növekedésével jár. A D pontban az x keresztezi az egyensúlyi vonalat, mert a rendszer kinetikája túl lassú a DSC berendezés felfűtési sebességéhez képest (Az állandó fűtési sebesség miatt, amelyet a DSC szabályoz, a rendszer hőmérséklete előreszalad az egyensúlyi szabad térfogathoz tartózó hőmérséklethez képest.). Ennek következtében a szabad térfogat kisebb lesz az egyensúlyinál, vagyis a rendszer növeli a szabad térfogatát, melyhez energia szükséges (endoterm folyamat). (Kisebb fűtési sebességet alkalmazva az ötvözet jobban követné az adott hőmérséklethez tartozó egyensúlyi szabad térfogatot.) Ahogy nő a hőmérséklet a szabad térfogat kialakulása (az atomi mozgások kinetikája) felgyorsul, és az E pontban eléri az egyensúlyi értéket, majd innentől kezdve követi azt. Ez állandó fajhőt eredményez. Végül az F pontban, a T<sub>x</sub> hőmérsékletnél a minta kristályosodása elkezdődik (de ekkor már nem követi az ábra T<sub>0</sub>BA vonalát).

DSC berendezést használva a felszabaduló vagy elnyelt hő arányos lesz a dx/dt-vel (a szabad térfogat időbeli megváltozása), és az állandó fűtési sebesség miatt a dx/dT-vel (a szabad térfogat hőmérséklet szerinti megváltozása). Tehát az ábrában a dx/dT görbe arányos a befektetett vagy

elvont hőmennyiséggel. A dx/dT<0 szakasz a szerkezeti relaxáció exoterm részét mutatja, majd ezt követi az üvegátalakulás hőmérséklete az endoterm szakaszban. Meg kell jegyezni, hogy a D pont utáni kisebb szabad térfogat izoterm hőkezelési módban nem jelenik meg, ezért az üvegátalakulás hőmérséklete (Tg) sem azonosítható. Az üvegátalakulás, mint termikus jelenség egy átmeneti szabadtérfogat-növekedéshez köthető, amely kinetikai jelenségként mutatható ki, a velejáró fajhőnövekedéssel ( $\Delta C_p$ ) együtt.

Hőkezeléskor a többlet szabad térfogat "kihőkezelődik", a  $c_f$  csökken és a viszkozitás nő. A  $T_g$ -től távol a viszkozitás növekedése az idő szerint lineáris [64]. Ezt az összefüggést leíró egyenletek:

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{f}}^{-1}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{r}}, \, vagy \, \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{f}}}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{r}}c_{\mathrm{f}}^{2} \tag{15}$$

alakúak. Az első egyenletből származtatható integrálás útján a

$$c_{f}^{-1} = c_{f_{0}}^{-1} + k_{r}t$$
(16)

egyenlet, amely tisztán tapasztalati alapokon nyugszik. A k<sub>r</sub> reakcióállandó hőmérséklet függésére igaz, hogy

$$k_{r} = v_{r} e^{\frac{E_{f}}{RT}}.$$
(17)

A fenti egyenletek szerint a hosszú idejű hőkezelés során a c<sub>f</sub> koncentráció eléri a nullát, de ez nem egyezik a tapasztalattal A tapasztalat szerint a  $T_g$  körüli hőkezelések során a viszkozitás, és ennek megfelelően a c<sub>f</sub> is egy hőmérséklettől függő egyensúlyi értéket ér el (c<sub>fe</sub>). A fenti egyenletek tapasztalatot legjobban követő módosítását a [65] irodalom adta meg, amely szerint:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{c}_{\mathrm{f}}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = -\mathbf{k}_{\mathrm{r}}\mathbf{c}_{\mathrm{f}}\left(\mathbf{c}_{\mathrm{f}} - \mathbf{c}_{\mathrm{fe}}\right). \tag{18}$$

Ennek megoldása az

$$1 - \frac{c_{fe}}{c_{f}} = \left(1 - \frac{c_{fe}}{c_{f0}}\right) e^{-k_{r}c_{fe}t}$$
(19)

alakot ölti.

1. táblázat A hőkezelés hatását leíró egyenletek összefoglalása és érvényessége

| T <sub>g</sub> környezetében  | T <sub>g</sub> -től távol  |
|---|--|
| $\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{f}}}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{r}}c_{\mathrm{f}}(c_{\mathrm{f}} - c_{\mathrm{fe}}), \text{ ha } c_{\mathrm{f}} >> c_{\mathrm{fe}} \rightarrow$ | $\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{f}}}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{r}}c_{\mathrm{f}}^{2}$ |
| $1 - \frac{c_{fe}}{c_f} = \left(1 - \frac{c_{fe}}{c_{f0}}\right) e^{-k_r c_{fe} t}, \text{ ha } k_r c_{f0} t \text{ kicsi és } c_{f0} >> c_{fe} \rightarrow$                | $c_{f}^{-1} = c_{f_{0}}^{-1} + k_{r}t$   |

#### 3.3 A reverzibilis relaxáció

Ellentétben az irreverzibilis relaxációval, a reverzibilis relaxációhoz nem kapcsolódik jelentős entalpiaváltozás [60] (lásd 17. sz. ábrát). Néhány tulajdonság, pl. méretváltozás [65], azonban határozott reverzibilis változást mutathat a hőkezelések paramétereinek, elsősorban a hőmérsékletnek, ciklikus változtatása során. Legismertebb példa az amorf Curie hőmérséklet reverzibilis változása, amelyet először  $Ni_{35}Fe_{27}P_{14}B_6$  összetételű fémüvegnél figyeltek meg ismétlődő  $250^{\circ}C/60$  perces és  $300^{\circ}C/30$  perces ciklikus hőkezelések során [66]. A 19. sz. ábrán látható reverzibilitás azonban nem jelenti feltétlenül egy belső egyensúlyi állapot elérésének megnyilvánulását. A reverzibilis Tc változás rászuperponálódhat egy hosszú, monoton változásra is, amint ezt Chen megmutatta [67,68]. *Reverzibilis tulajdonságváltozások megfigyelhetők az üvegátalakulás hőmérséklet ének környékén, ill. attól lényegesen alacsonyabb hőmérséklet tartományokban is*.



**19. ábra** Curie hőmérséklet reverzibilis változása ciklikus 250°C/60 perces és 300°C/30 perces hőkezelés hatására Ni<sub>35</sub>Fe<sub>27</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> fémüveg esetén [66]



20. ábra Izoterm hőkezelések hatása Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> üvegfém Curie-hőmérsékletére [66]

Figyelemre méltó a 19. sz. ábrán az a megfigyelés is, hogy az alacsonyabb hőkezelési hőmérséklethez (Ta) magasabb Curie hőmérséklet ( $T_c^{am}$ ) tartozik, tehát az izoterm hőkezelésekhez tartozó "kvázi-egyensúlyi" állapot és az ennek megfelelő rövidtávú atomi elrendeződés mindig olyan, hogy a magasabb hőmérsékletű hőkezelésekhez olyan rövidtávú kémiai elrendeződés tartozik, amelyben a ferromágneses csatolás gyengébb, ahogyan ezt a "kvázi-egyensúlyi"  $T_c^{am}$  értéke is jelzi. Ezt a megfigyelést erősítik a 20. sz. ábrán bemutatott izoterm hőkezelések eredményei is, ahol Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> ötvözeten ábrázolták a Ta és  $T_c^{am}$  közötti inverz kapcsolatot. Másik tipikus példaként az említett inverz kapcsolatra FeNi alapú fémüvegeken az alábbi összefüggést javasolták:

$$T_c(T_a) = T_c(\infty) \left[ 1 + \frac{T_0}{T_a} \right]$$
(20)

ahol Tc a teljesen rendezetlen, tehát kémiai rövidtávú rendeződést nem mutató rendszer Curie hőmérséklete, T<sub>0</sub> pedig állandó. FeNi alapú fémüvegekre igazolták a fenti összefüggést [63,66].

# 3.4 A fizikai tulajdonságok és az atomi szerkezet közötti kapcsolat a szerkezeti relaxáció során

Ez a kapcsolat üvegfémekben nem olyan szoros, mint a kristályos ötvözet-fázisokban. Erre az ún. cross over ill. memória effektusnak nevezett jelenség is rámutat [62] (20., 21. sz. ábrák).



**21.** ábra A  $Fe_{80}B_{20}$  fémüveg  $T_c$  változása 400°C-os izoterm hőkezelés során. A minta  $T_c$ -jét korábban 300°C-os hosszú idejű hőkezeléssel úgy állították be, hogy az a 400°C-on stabil értékkel azonos legyen [62]

A fenti ábrákon megfigyelt reverzibilis tulajdonság változások feltételezik olyan "egyensúlyi" konfigurációk létezését, amelyek az amorf állapot kristályosodása nélkül is kialakulhatnak. Ez csak rövidtávú átalakulással, diffúziómentes folyamatok eredőjeként képzelhető el.

Az üvegállapoton belüli "egyensúlyi állapotok" kialakulásának magyarázatához két fogalom, a "topológiai és kémiai rövidtávú rendeződés" (topological short range order, TSRO, ill. compositional short range order, CSRO) bevezetése visz közelebb. Az előbbi arra utal, hogy

szemléletesebbé tegye azt a tapasztalati tényt, hogy az atomi koordinációk, ennek geometriai aspektusai miként értelmezhetők az amorf állapotban, ill. a koordinációs szám, mint puszta geometriai fogalom miként járul hozzá a szerkezeti relaxáció topológiai jellegű atomi átrendeződéseinek értelmezéséhez. Lényeges fogalom ezzel kapcsolatban az előzőek során már ismertetett ún. atomi szintű feszültségek definiciója (lásd 9. sz. ábra).

A reverzibilis relaxációt érintő szerkezeti fogalmak közül még fontosabb a már szintén említett kémiai rövidtávú rendeződés (CSRO) koncepciója (lásd 5. sz. formula).

A fogalom eredete szintén a kristályos fázisok területéről származik: Warren és Cowley [45] által bevezetett ún. CSRO-paraméter lényegében arra mutat rá, hogy az átlagos kémiai összetételhez viszonyítva a lokális, első koordinációs összetétel milyen irányban és mértékben tér el.

#### 3.5 A kémiai rövidtávú rend és az amorf Curie hőmérséklet kapcsolata

Az TSRO és CSRO elnevezések Egami értelmezése szerint a relaxációs folyamat két szintjére utalnak. A TSRO az amorf fázison belüli hely szerinti eloszlás megváltozását jelenti, amely jelentős atomi mobilitást igényel. Ez csak  $T_g$  körüli hőmérsékleten lehetséges. A diffúzió nem a kristályos állapotban megfigyelt atomi helycserékkel, hanem inkább az atomi kötések komplex átrendeződésével valósulhat meg (22. sz. ábra). A CSRO során az atomok közötti kötések átrendeződése következik be a 23. sz. ábra szerinti illusztráció szerint. Ehhez  $T_g$ -nél jóval alacsonyabb hőmérséklet is elegendő.



**22. ábra** az i atom lehetséges elmozdulása DRP struktúra atomcsoportosulásai között: j-i kötés felszakadásával és i-k kötés kialakításával i atom jobbra mozdul [69]



23. ábra CSRO megváltozása a C-D kötés felszakadása után A-B kötés kialakításával külső feszültség hatására [69]

A  $T_g$ -nél alacsonyabb hőmérsékleten lezajló reverzibilis relaxáció tehát a CSRO reverzibilis változásával magyarázható, míg a monoton, irreverzibilis relaxáció hajtóereje a TSRO A *Curie hőmérséklet szélső értékeinek, metastabil egyensúlyi állapotainak folyamatos eltolódása azonban bizonyítja, hogy relaxáció során mind kémiai, mind topológiai rendeződés is történik (lásd 19. ábra).* 

#### 3.6 A reverzibilis relaxációval kapcsolatos modellek és fontosabb kisérleti eredmények

A reverzibilis relaxáció kinetikáját illetően, azaz hogy CSRO történik, az irodalom egységes véleményen van. A jelenség mélyebb fizikai megértése azonban még hiányzik.

Az újabb relaxációs elméletek szerint az amorf szerkezet reverzibilis változásai jól leírhatók az aktivációs energia spektrum (AES) modellel. Ennek értelmében az amorf szerkezet kétállapotú termodinamikai rendszerek (TLS: Two Level System) összességeként fogható fel, amelyek különböző aktivációs ( $E_a$ ) és felhasadási ( $\Delta$ ) energiával jellemezhetők (24. sz. ábra).



24. ábra Egy kétnívós termodinamikai rendszer (TLS) sematikus ábrázolása [70,71]

Minden reverzibilis relaxációs folyamathoz hozzárendelhető egy  $E_a$  aktivációs energia és egy aktiváláshoz szükséges  $\tau$  időállandó. Ha  $T_A$  hőmérsékleten  $t_A$  ideig hőkezeljük a mintát, akkor azon relaxációs folyamatok indulnak be, melyek  $\tau_A$  időállandója kisebb, mint  $t_A$ , ahol

$$\tau_{\rm A} = \frac{1}{v} e^{\frac{E_{\rm a}}{kT_{\rm A}}}.$$
(21)

(v a Debye-frekvencia ( $10^{11}$  Hz).

#### 3.7. Gyártási körülmények és a szerkezeti relaxáció kapcsolata

Az előállítási körülmények közül az alkalmazott hűtési sebességnek van legnagyobb hatása a fizikai tulajdonságokra. A hűtési sebesség változásával járó szerkezeti változások az üvegátalakulás természetéből következnek, ahogy ezt az előzőek során már láttuk. Két, különböző hűtési sebességgel keletkező üveg közül a lassabban hűtött a "relaxáltabb" [72,73]. A melt spinning gyorshűtési eljárás lényegébéből következik, hogy a vastagabb szalagban kisebb átlagos hűlési sebesség érvényesül. Az előzőek során már láttuk, hogy számos tulajdonság, így pl. az entalpia relaxáció során felszabaduló hő mennyisége is változhat az alkalmazott hűtési sebességgel (lásd. 17. ábra). A mechanikai tulajdonságokban is jelentékeny ez a változás. A lassabban hűtött minták általában ridegebbek, törékenyebbek, olyan jellemzőket mutatnak, mintha előzőleg a mintát hőkezelésnek vetették volna alá [14, 14.a]. A tulajdonságok tehát olyanok, mintha irreverzibilis szerkezeti relaxáció lezajlása után határoznánk meg azokat. Ilyen "előzetes hőkezelés" hatását mutatja a 25. ábrán látható eredmény is, ahol a T<sub>c</sub><sup>am</sup> változása szerepel a szalagvastagság függvényében. Az idézett forrásban leírt értelmezés azonban nem kielégítő. Erre a kérdésre a kísérleti részben visszatérek.





**25. ábra** Az amorf Curie-hőmérséklet változása Fe<sub>81</sub>B<sub>14,5</sub>Si<sub>4</sub> fémüvegben a szalag vastagsággal (hűtési sebességgel) [73]

### 4. Az amorf-nanokristályos átalakulás

(az üvegállapot megszűnéséhez vezető reakciók típusai)

A vizsgált klaszterjelenségek másik csoportja az amorf-nanokristályos átalakulás kezdeti fázisához kapcsolódik. Emiatt kerül sor az amorf-kristályos átalakulás főbb típusainak áttekintésére.

Az amorf-kristályos átalakulás mechanizmusa összetétel függő, az átalakulás így többféle reakciómechanizmust követhet. Ugyanez igaz az amorf-nanokristályos átalakulásra is. Külön figyelmet érdemel az a hasonlatosság, ami a metastabil (túlhűtött) γ-Fe(C) (ausztenit) -koncentrációtól függő - bomlási mechanizmusa és az ugyancsak metastabil Fe(B) alapú fémüvegek kristályosodási mechanizmusa között van. A dolgozatban szereplő Fe(Si) alapú, "FINEMET"-típusú fémüveget kétlépcsős kristályosodási mechanizmus jellemzi. A kísérleti eredmények értelmezése során e kétlépcsős mechanizmusnak részletesebb elemzésére kerül sor. Látni fogjuk például, hogy az amorf-nanokristályos átalakulás e típusának megértésében nagy szerepe van azoknak a következtetéseknek, amelyeket a biner Fe-B fémüvegek kristályosodásából vonhatunk le. Ez a mechanizmus az alábbi reakcióegyenletekkel jellemezhető:[74-76]:

- I.  $am-FeB \rightarrow \alpha-Fe + am'-Fe_{75}B_{25}$  (megváltozott összetételű amorf fázis)
- II.  $\operatorname{am'-Fe_{75}B_{25}} \rightarrow \operatorname{Fe_3B}$
- III. Fe<sub>3</sub>B  $\rightarrow \alpha$ -Fe + Fe<sub>2</sub>B.

A 3. ábra ismertetése során már utaltunk rá, hogy a különböző összetételű fázisok stabilitási tartományai mellett a kristályosodási reakciók típusai is leolvashatók az ábráról. Ezek a következők:

### Polimorf kristályosodás

A polimorf kristályosodás során az amorf fázis, kémiai összetételével megegyező kristályos fázissá alakul át. Ez a reakció csak bizonyos (rendszerint szűk) koncentráció tartományokban játszódhat le, közel valamely vegyület összetételéhez. Ezért a polimorf kristályosodás eredménye vagy valamilyen intermetallikus vegyület (3. ábrán (1)-gyel jelölt reakció), vagy valamilyen, a tiszta fémhez közeli összetételű túltelített szilárd oldat (3. ábrán (2)-vel jelölt reakció).

#### Eutektoidos kristályosodás

Az eutektoidos kristályosodás esetében az amorf fázisból egyidejűleg kettő kristályos fázis képződik. Ilyen folyamatot jelöl a 3. ábrán a (3)-as reakció. A két kristályos fázis növekedése analóg mechanizmust mutat az eutektikus fémolvadékok kristályosodásával, vagy a metastabil ausztenit fázis bomlási mechanizmusával (Fe-C acélok). Ilyen folyamat akkor figyelhető meg, ha az amorf fázis az egyensúlyi eutektikushoz ötvözethez közeli összetételű.

#### Primer kristályosodás

Primer reakcióval indul a kristályosodás azokban a fémüvegekben, amelyeknek összetétele az eutektikustól lényegesen eltér (rendszerint hipoeutektikus). A fenti reakció-séma alapján nyilvánvaló, hogy több lépéses kristályosodási folyamatnak első lépcsőjéről van szó (a 3. ábrán (4)-gyel jelölt reakció). Ennek során vagy túltelített szilárd oldat, vagy pedig intermetallikus vegyület szemcséi képződnek a megváltozott összetételű, de továbbra is amorf mátrixban beágyazva. *Ezzel a reakcióval keletkeznek a kiváló lágymágneses tulajdonságú nanokristályos ötvözetek.* Mivel a részleges kristályosodás után visszamaradt amorf mátrix metastabil, a hőmérséklet további emelé-sével - vagy polimorf, vagy eutektikus reakcióval – ez is átalakul a teljes kristályos állapot eléré-séig.

A kristályosodás mechanizmusának vizsgálati módszerei közűl a jelen dolgozat szempontjából *a termikus (DSC) és a termomágneses vizsgálatok jelentőségére és néhány kapcsolódó eredményre utalnak a* [77-79] forrásmunkák. A DSC vizsgálatok során a kristályosodáskor hő formájában felszabaduló többlet energiát mérjük a növekvő hőmérséklet függvényében.

Példaként ilyen termomágneses görbét ill. DSC termogramokat látunk a 26.a., b. ábrákon, ahol a biner, hipoeutektikus  $Fe_{85}B_{15}$  ötvözet kétlépcsős, tehát primer reakciót is tartalmazó DSC termogramját a b. ábra szemlélteti. Példaértékű ez az ábra, mert ugyanilyen kétlépcsős kristályosodással bomlik kristályos fázisokra a FINEMET ( $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ ) típusú amorf prekurzor ötvözet is, amelynek bomlási mechanizmusa a kísérleti részben újra tárgyalásra kerül.



26. a.,b. ábra. A biner hypo-eutektikus Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> ötvözet kristályosodásánát ábrázoló termomágneses görbék különböző hűtési sebességű, azonos összetételű hipoeutektikus Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> fémüveg esetében. 26.b. ábrán látható DSC termogramon a bomlási folyamatban a primer α-Fe kiválását jelzi az első kristályosodási lépcső. A második kristályosodási lépésben Fe<sub>3</sub>B intermetallikus vegyület keletkezik. (A két csúcs távolsága nemcsak összetételtől, hanem az előállításkor alkalmazott hűtési sebességtől is függ [27]. A 27. sz. ábra mutatja, hogy a két kristályosodási csúcs közötti hőmérséklet különbség a B-tartalom csökkenésével növekszik

A másik gyakran alkalmazott módszer a fémüvegek bomlásának tanulmányozására a termomágneses vizsgálat. Azon alapul, hogy a hőmérséklet növelésével a ferromágneses fémek mágnesezettsége csökken. Az ilyen típusú vizsgálatok indirekt információkkal szolgálnak a ferromágneses fázisok megjelenéséről, azok kölcsönös átalakulásáról [79,80]. Meg kell jegyezni, hogy az említett két vizsgálati módszer eredményeinek egybevetése ad igazán jó információkat az átalakulások részleteiről, amint ez a 26.a.,b. ábrák összehasonlítása alapján is nyilvánvaló[27,80].

Összehasonlítva a hipoeutektikus Fe-B üvegfémek kristályosodásával járó termikus és mágneses jelenségeket megállapíthatjuk, hogy a két egymást követő kristályosodási lépcső termikusan külön eseményként jelentkezik, míg a termomágneses vizsgálat során ez nem szükségképpen van így, különösen akkor, ha mindkét keletkező kristályos fázis ferromágneses a keletkezésének hőmérsékletén. A keletkező két fázis közül azonban a metastabil Fe<sub>3</sub>B Curie-hőmérséklete kisebb [81], emiatt a mágnesezettség csökken a 700-800°C-os hőmérséklet tartományban. Nagyobb hőmérsékleten (800-1000°C) a mágnesezettség újbóli növekedése a Fe<sub>3</sub>B→Fe<sub>2</sub>B reakció következménye. Látható, hogy a termomágneses vizsgálatok az átalakulási folyamat más részleteit világítják meg, az utóbbi reakció pl. termikusan nem mérhető, csak mágneses és szerkezetvizsgálatok együttes alkalmazásával mutatható ki. Újból felhívom itt a figyelmet arra az alapvető tényre, hogy a termikus módszerrel meghatározható kristályosodási lépcsők távolsága a B-tartalom csökkenésével növekszik. Ezt a jelenséget a szerző számos, független anyagminták sorozatán kimutatta [75], egyezésben a [74,76,77] forrásmunkák eredményeivel. *Ennek a ténynek alapvető jelentősége van a FINEMET típusú, amorf-nanokristályos átalakulást leíró reakciók értelmezésében*.



**27.** *ábra.* A Fe-B biner fémüveg ötvözetek kristályosodási mechanizmusának összetételfüggése (A  $T_{x1}$  vonal a primer  $\alpha$ -Fe kristályosodásának hőmérsékletét, a  $T_{x2}$  a maradék amorf fázisét jelöli)[74, **75**,]



**28. ábra** A koercitiv erő változása (H<sub>c</sub>) a szemcseméret (D) függvényében különböző lágymágneses anyagokban [82]

A FINEMET-típusú, Fe(Si) alapú prekurzor ötvözetek kristályosodása a fent tárgyalt hipoeutektoidos mechanizmuson alapul ugyan, de annál jóval bonyolultabb folyamat, ami az ötvöző adalékok jelenlétével (Fe-Nb-B-Si-Cu) magyarázható. Fő lépései a következők [83-85]:

| I.   | Cu dús klaszterek kialakulása                         |
|------|---|
| II.  | am-FeNbBSiCu $\rightarrow \alpha$ -Fe(Si) + am'-FeNbB |
| III. | am'-FeNbB $\rightarrow$ (Fe,Nb) <sub>3</sub> B        |
| IV.  | $(Fe,Nb)_3B \rightarrow \alpha$ -Fe + $(Fe,Nb)_2B$    |

Az egyes komponensek szerepét részletesen tárgyalja az irodalom. Ezek részben a nukleáció és a szemcsenövekedési sebesség beállítását és ezen keresztül a speciális lágymágneses tulajdonságok optimális kialakítását célozzák a nanométeres szemcseméret-eloszlás létrehozásával.

Ennek gyakorlati jelentőségére a 28. sz. ábra világít rá. A koercitív erő látható itt az átlagos szemcseméret függvényében a legkülönbözőbb lágymágneses anyagokban [82] (1 kHz-es mérések). Az 1mm-1 $\mu$  szemcseméret tartományában az inverz kapcsolat a jellemző. Az ennél kisebb mérettartományban viszont rendkívül magas hatványfüggvény szerint csökken a H<sub>c</sub> a szemcsemérettel. Bár az ábra alapját képező értelmezést igen sok kritika érte [86], mégis jól kifejezi azt a tényt, hogy az amorf és nanokristályos állapotban mérhető a legkisebb koercitív erő, ha a lágymágneses anyagok széles spektrumát összehasonlítjuk ebben a vonatkozásban. A "random anizotrópia" kiátlagolás modellje pedig, amelynek alapján az ábrát megalkották, elegáns értelmezését adja annak a ténynek, hogy ha a szemcseméret a mágneses kölcsönhatások korrelációs hosszának tartományába ér (ami gyakorlatilag a doménfal szélessége) akkor különleges tulajdonságok lépnek fel (anizotrópia kiátlagolódás)és ez a H<sub>c</sub> drámai csökkenését eredményezheti.

Úgy tűnik azonban, hogy a szemcseméret önmagában nem adhatja kizárólagos magyarázatát a koercitív erő ilyen drámai csökkenésének, amint ezt a 29. sz. ábra alapján is láthatjuk. Különféle összetételű féművegek kristályosodásakor keletkező, kísérleti úton meghatározott, átlagos szemcsemérete látható itt a kristályosítási hőmérséklet függvényében. Az átlagos szemcseméret 20 nm tartományban van pl. a FeSi, FeNiPB, és a FeCoZr lágymágneses rendszerekben egyaránt, ha a kristályosodás hőmérséklete 0,5  $T_m$  (olvadáspont) körül van. Nyilvánvaló oka ennek az, hogy a nukleáció és a növekedési sebesség aránya ebben a tartományban a legkedvezőbb a nukleációsebesség javára [87].

Ennek ellenére a három szóban forgó ötvözetben az elérhető minimális koercitív erő igen eltérő.
dc\_619\_12



**29. ábra** A kísérleti úton meghatározott átlagos szemcseméret a kristályosodás relatív hőmérsékletének függvényében különféle fémes üvegképző rendszerekben [87]



**30. ábra** Az átlagos szemcseátmérő a FeSi(B) ötvözetek kristályosítása után, a kristályosítás hőmérsékletének függvényében

Egyértelmű kísérleti igazolását adja a fenti "0,5  $T_m$ "–es ökölszabálynak a 30. ábra, amelyen megmutatták, hogy Fe(Si) amorf ötvözet termikus bomlása során ténylegesen ebben a hőmérséklet-tartományban történő kristályosítással érhető el a minimális szemcseméret. Valójában e hőmérséklet körül jelölik meg a FINEMET-típusú nanokristályos ötvözetek technikai hőkezelésének optimumát [88, 89].

Összegezve: Bár a Herzer[82] modell általánosan elfogadható magyarázatát adja a nanokristályos ötvözetekben kialakuló különleges tulajdonságoknak, nem minden reakciótípussal keletkező nanoszemcsés szerkezetben fejlődnek ki az ultra-lágymágneses tulajdonságok. Csak primer reakcióval keletkező szemcserendszer eredményezi a fent ismertetett kiemelkedő lágymágneses tulajdonságokat. A nanokristályos szerkezet kialakulása ennek alapján a következő sematikus ábrázolással jellemezhető (31 ábra):

dc\_619\_12

31. ábra: A FINEMET típusú nanokristályos szerkezet létrejöttének vázlata[83]

### 5. A Hidrogén oldódása nem-egyensúlyi ötvözetekben

A vizsgált klaszterjelenségek megnyilvánulásának harmadik csoportja a hidrogén abszorpcióval ill. deszorpcióval kapcsolatos. Az eddigiek során már tárgyalt Fe-alapú (ferromágneses), ill. néhány nem-ferromágneses (de ugyancsak átmenetifém alapú) ötvözetekben megfigyelhető reverzibilis, ill. irreverzibilis jelenségekről lesz szó, amelyeket az oldott hidrogén okoz. A jelenségek egy része reverzibilis abban az értelemben, hogy a tulajdonságokban bekövetkezett változások túlnyomóan a fémes mátrixban oldott H atomok jelenlétéhez kötöttek, vagyis a spontán deszorpció után az eredeti állapot áll vissza a tulajdonságokban. A hidrogén bevitele gáz fázisból vagy elektrolitikus úton történt. Az abszorpció és deszorpció okozta jelenségeknek kinetikai alapja az, hogy a H diffúziójának sebessége a fémekben és ötvözetekben (szobahőmérséklet környékén) több nagyságrenddel nagyobb, mint az ötvözetek bármely szubsztitúciós komponensének öndiffúziója, amint ezt a 32. sz. ábráról leolvashatjuk.



**32. ábra** Összefüggés a diffúzió aktivációs energiája és a hozzá tartozó preexponenciális faktor között különböző atomok diffuziója esetén kétalkotós üvegfémekben. A nyitott körök fém–metalloid alapötvözethez, míg a zárt körök fém–fém alapötvözethez tartozó adatokat jelölnek. A hidrogén diffúziójjának sebessége több nagyságrenddel nagyobb, mint a többi elemé [90]

Az oldódási folyamat több fizikai tulajdonság változásával is nyomon követhető. Itt a mágneses és transzport tulajdonságok változásának legfontosabb háttérjelenségei kerülnek összefoglalásra. Néhány részlet tárgyalására a kísérleti eredmények ismertetése során még visszatérek.

### 5.1 A H-oldódás termodinamikai vonatkozásai, az oldott hidrogén vegyérték állapota fémekben és ötvözetekben

A hidrogénoldódást termikus jelenségek, valamint elektron és kristályszerkezeti változások kísérhetik. E jelenségek együttes fellépése azonban nem szükségszerű és a változások mértéke is jelentősen függ az abszorbeált H mennyiségétől, ill. a mátrixfém kémiai természetétől. Kétféle úton kerülhet oldatba a hidrogén: gázfázisból vagy elektrolitikusan. A kísérletek során mindkét módszert alkalmaztuk. Részletesebben a gázfázisból történő oldódás mechanizmusával foglalkozom, mert ennek gyakorlati jelentősége nagyobb (hidrogéntárolás, a H-oldódás káros hatásai). A gázfázisból történő hidrogénbevitel alapreakciója:

$$AB_n + mH_2 \to AB_nH_{2m} \tag{21}$$

A külső parciális nyomás és az oldódással kapcsolatos entalpia változás között a Van't Hoff egyenlet szerint a

$$\ln pH_2 = -\frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT}$$
(22)

kapcsolat van, ahol  $\Delta S$  és  $\Delta H$  a megfelelő entrópia és entalpiaváltozások, R az univerzális gázállandó és T az abszolút hőmérséklet. A teljes entrópiaváltozás több tagból áll, azonban ennek döntő részét a gázállapotú H<sub>2</sub> és a rácsközi helyeken megkötött H atomok entrópiájának különbsége képezi ( $\Delta S$  gáz =130 J/KmolH<sub>2</sub>), úgyhogy a H oldódási mechanizmusát döntő mértékben az oldódási folyamatot kísérő entalpiaváltozás határozza meg. Ez az entalpiaérték pozitív és negatív egyaránt lehet. Meg kell jegyezni azonban, hogy az oldódási entalpia, mint termikusan is mérhető effektus nehezen választható szét az oldódást megelőző, a fém/gáz határfelületen lejátszódó H<sub>2</sub>

→  $2H_{fém}$  disszociációs folyamattól, amely mindig endoterm. Ez az összetett folyamat azonban számításokkal jól nyomon követkető. Kristályos fémekben és ötvözetekben az abszorbeált H-tartalmat vizsgálhatjuk a mintát környező hidrogén parciális nyomásának, ill. a hőmérsékletnek függvényében. Állandó hőmérsékleten az oldott H koncentrációja és a fémet körülvevő gáz H<sub>2</sub> parciális nyomása közötti kapcsolatot a Sieverts törvény írja le (a<sub>H</sub>= k p<sup>1/2</sup>). A hőmérséklet és a parciális H-nyomás együttes hatása az

$$\lg \mathcal{Q} = \lg \left( C \sqrt{p_{\mathbf{H}_2}} \right) = -\frac{\mathbf{A}}{\mathbf{T}} + \mathbf{B} + \frac{1}{2} \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{H}_2}$$
(23)

egyenlettel jellemezhető, amelyben A és B és C állandók.

Szobahőmérséklet környezetében kétféle, endoterm és exoterm, oldódási típust különböztethetünk meg. A két oldódási típusnál a teljes, egyensúlyi H-tartalom ellentétes tendenciát mutat a hőmérséklet függvényében. A hidrogéntartalom növekszik endoterm oldódáskor, ill. csökken, ha az oldódás exoterm típusú [91]. Figyelemre méltó a több nagyságrendnyi a különbség attól függően, hogy melyik oldódási típusról van szó.





**33. ábra.** Különböző fémek hidrogénoldó képessége (ill. egyensúlyi H-tartalma) a hőmérséklet függvényében [91]

A 33. sz. ábrával kapcsolatban meg kell különböztetnünk egymástól az oldott állapotú hidrogéntartalmat a teljes hidrogéntartalomtól. Oldott állapotú hidrogénről kis koncentráció tartományokban beszélünk (akár exoterm, akár endoterm az oldódás). Ezt az állapotot a fémes mátrix kristályszerkezete és a benne oldott H-atomok interstíciós helyzete jellemzi. A hőmérsékleten és a hidrogén parciális nyomásán kívül a fém allotróp módosulataitól is függ az oldott H koncentrációja (lásd a Fe-ra vonatkozó összetételfüggést a 33. sz. ábrán). A nagy hőmérsékleten stabil (lkk) módosulatban a H lényegesen nagyobb oldékonyságot mutat, hasonlóan más interstíciós ötvözőkhöz. Ebben csak kis mértékben van szerepe a "rácsközi helyek nagyságának". Sokkal jelentősebbek ennél az elektronszerkezeti hatások, ahogy *erről a karbon oldékonyságával kapcsolatban a 34. sz. ábra alapján is megyőződhetünk* [92].



34. ábra A 3d átmenetifémek maximális karbonoldó képességének (C<sub>max</sub>) összehasonlítása

Az oldékonyság változásában eszerint döntő szerepet játszik az oldó fém d-elektron alhéjának betöltöttsége: mind hidrogén mind a C igen csekély oldékonyságot mutat a rézben, amelyben a d alhéj betöltöttsége teljes.

A teljes (adott hőmérsékleten elérhető) hidrogéntartalom a szilárd oldat, és a belőle elsőrendű fázisátalakulással keletkező hidrid fázis H-tartalmának összege. A szilárd oldatból a hidridfázis - adott parciális H-nyomáson - állandó hőmérsékleten keletkezik (ún. plató megjelenése). Ezen a hőmérsékleten a hidrogéntartalom tehát a hidrid fázis fokozatos kiépülésével növekszik, ahogy ezt a 35-36 sz. ábrák mutatják. Ez a jelenség, valamint a platót jellemző hiszterézis képezik a fémes közegben megvalósítható hidrogéntárolás fizikai alapjait.



35 .ábra A Ni-H rendszer nyomáskoncentráció-hőmérséklet (PCT) diagramjai



**36. ábra** A Pd-H rendszer nyomáskoncentráció (PC) diagramjai különböző hőmérsékleteken

A gyakorlatban alkalmazott hidrogéntárolók olyan ötvözetek, (rendszerint intermetallikus vegyületfázisok) amelyeknek komponenseit a fent említett kétféle oldódási típust mutató fém kombinációjával választják ki (pl. LaNi<sub>5</sub>, FeTi stb). Ezzel tervezhető a plató hőmérséklete, valamint a 23. egyenletben szereplő egyensúlyi parciális H-nyomás, ill. az maximálisan elérhető H- tartalom.

#### 5.2. A kristály- és az elektronszerkezet változása hidrogenoldódás során

Az oldott hidrogén "vegyérték állapota" a partner elektronegativitásától függ. Beszélhetünk a fémekben és ötvözetekben atomosan oldott, pozitív és negatív ionként viselkedő hidrogénről egyaránt, a mátrixfém kémiai természetétől függően. Az alkálifémekben pl. a hidrogén negatív ionok formájában van jelen. (sószerű hidridek). Az átmeneti fémekkel az ún. fémes hidridek csoportját alkotják (a 3.sz. táblázatban megtalálhatók még a III.-VI. főcsoport elemeinek hidridjei is, amelyek kovalens jellegűek). A jelen dolgozatban érintett jelenségek a 3d és 4d átmeneti fémekből készült ötvözetekben figyelhetők meg. Esetenként ezek az ötvözetek átmenetifémeken kívül üvegképző metalloidokat is tartalmaznak. A 3d átmenetifémekben (Fe, ill. Fe-Ni alapúak) az oldott H atomos állapotban van (endoterm rendszerek). Fémes hidrideket képeznek viszont a NiZrCu rendszerek, amelyekben a Zr jelenléte biztosítja a jelentékeny abszorbciós készséget.

| Ionos       |                          |                         | Fémes                    |                          |                           |                          |              |              |              |              | Kovalens   |                          |                                  |                     |                  |                  |                     |
|-------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|--------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------|------------------|---------------------|
| LiH<br>-176 |                          |                         |                          |                          |                           |                          |              |              |              |              |            |                          |                                  |                     |                  |                  |                     |
| NaH<br>-117 |                          | MgH <sub>2</sub><br>-75 |                          |                          |                           |                          |              |              |              |              |            |                          | (AlH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> |                     |                  |                  |                     |
| KH<br>-117  | CaH <sub>2</sub><br>-176 |                         | ScH <sub>2</sub><br>-201 | TiH <sub>2</sub><br>-126 | VH<br>(-59)               | CrH<br>(-17)             | MnH<br>(-17) | FeH<br>(+34) | CoH<br>(+34) | NiH<br>(+17) | CuH<br>+21 |                          |                                  | GaH <sub>6</sub>    | GeH <sub>4</sub> | AsH <sub>3</sub> |                     |
| RbH<br>-109 | SrH <sub>2</sub><br>-188 |                         | YH <sub>2</sub><br>-226  | ZrH <sub>2</sub><br>-163 | NbH<br>(-75)              | MoH<br>(+17)             | TcH<br>(+50) | RuH<br>(+67) | RhH<br>(+38) | PdH<br>-38   |            |                          |                                  | InH <sub>3</sub>    | SnH <sub>4</sub> | SbH <sub>3</sub> | TeH <sub>2</sub>    |
| CsH<br>-100 | BaH <sub>2</sub><br>-176 |                         | LaH <sub>2</sub><br>-209 | HfH <sub>2</sub><br>-134 | TaH <sub>2</sub><br>(-59) | WH<br>(+42)              | ReH<br>(+92) | OsH<br>(+84) | IrH<br>(+67) | PtH<br>(+17) |            |                          |                                  | (TlH <sub>3</sub> ) | PbH <sub>4</sub> | BiH <sub>3</sub> | (PoH <sub>2</sub> ) |
|             |                          |                         |                          |                          |                           |                          |              |              |              |              |            |                          |                                  |                     |                  |                  |                     |
|             | (Re)H <sub>3</sub>       |                         | PrH <sub>2</sub><br>-209 | NdH <sub>2</sub><br>-209 |                           | SmH <sub>2</sub><br>-222 |              | GdH2<br>-201 |              |              |            | ErH <sub>2</sub><br>-226 |                                  |                     |                  |                  |                     |

**3.** táblázat A fémek és félfémek hidridjei és kötési energiáik  $\Delta H_{f szobahőmérsékleten}$  kJ/Mol  $H_2$ )

() jelöli, hogy az adott hidrid képződéshője, összetétele vagy előállíthatósága nem egyértelmű

A fémes hidrideket (3d, 4d, 5f átmeneti fémek valamint a ritkaföldfémek hidrogénnel alkotott vegyületei) fémes tulajdonságok jellemzik (nagy hő- és elektromos vezetőképesség, fémes fényű felületek. Jellemző rájuk, hogy széles hidrogénkoncentráció tartományban "homogén" anyagként viselkednek, noha nagy H-tartalom esetén legtöbb esetben kétfázisúak (a hidridképző fémekben alacsony hidrogén-koncentrációknál még csak szilárd oldatról beszélhetünk). Az oldott H menynyisége a fémet körülvevő gáz H2 parciális nyomása közötti kapcsolatot a Sieverts törvény írja le állandó hőmérsékleten ( $a_{H}$ = k p<sup>1/2</sup>). Amikor az oldott hidrogén mennyisége a hőmérséklettől is függő küszöbértéket meghalad, a szilárd oldatból hidrid fázis kiválása indul el, ami elsőrendű fázisátalakulás (nukleációval járó folyamat, új kristályszerkezet, új szimmetriaviszonyok alakulnak ki, állandó sztöchiometriával). Az új fázis kialakulása törésszerű változást okoz az entrópiában és a térfogatban. Ebben a szakaszban állandó parciális H-nyomás mellett növekszik tovább a hidrogén tartalom. Ezt a fázisátalakulást PCT (nyomás-koncentráció-hőmérséklet) diagramon követhetjük nyomon. A hőmérséklet növekedésével a plató egyre rövidebb lesz, majd el is tűnik (36. sz. ábra). Ez azt jelenti, hogy a teljes H-tartalomnak egyre kisebb hányada van jelen hidrid fázis formájában. A 35. sz. ábrán látható, hogy a hidrogénes telítés és H-felszabaduláshoz tartozó hőmérséklet és parciális nyomás nem azonos, hanem hiszterézis jelenséget mutat. Ez az alapja a ciklikus feltöltésnek és H-kiürítésnek. A plató hőmérséklete és a hozzá tartozó H-parciális nyomás nagymértékben változik az oldó fémre jellemző entalpia nagyságával.

### 5.3. Az amorf állapot hatása a hidrogénoldódás mechanizmusára

Színfémeknél egyszerű képet alkothatunk a hidrogén oldódása során lejátszódó folyamatokról és a szerkezet megváltozásáról. Ötvözetek esetén azonban a folyamat kémiai és fizikai vonatkozásai egyszerre érvényesülnek. Egy fém H-oldó képességét különböző ötvözőkkel növelhetjük, ill. csökkenthetjük. Azok a fémek, amelyek stabil hidrideket képeznek, rendszerint nagy mennyiségű hidrogént képesek abszorbeálni (főként hidrid formában megkötni). Ezzel együtt jár az is, hogy a képződött hidrid nagy termikus stabilitása miatt csak a hőmérséklet jelentős megnövelésével nyerhető vissza belőlük a hidrogén. Azok a fémek, amelyek hidridjének képződésekor körülbelül 40 kJ/Mol energia szabadul fel valószínűsíthetően alkalmas hidrogéntároló anyagok, ugyanis szobahőmérsékleten hidridjük a légköri nyomáshoz közeli hidridet képező fémhez (pl. Zr) olyan fémet ötvözünk (pl. Ni), amely hidrogént csak csekély mértékben abszorbeál és hidridet atmoszférikus körülmények között nem képez, csökken az ötvözet által abszorbeálható hidrogén mennyisége, de csökken a képződő hidrid termikus stabilitása is, vagyis a hidrogéntartalom már alacsonyabb hőmérsékleteken is visszanyerhető. Ilyen módszerrel létrehozhatunk (tervezhetünk) olyan

### dc 619 12

hidrogéntároló anyagokat, amelyek pontosan az általunk megkívánt műszaki tulajdonságokkal rendelkeznek. Az abszorbeálható hidrogén mennyiségének összetétel-függését mutatja be a Ni-Zr kristályos és amorf ötvözetekre a 37. és a 38. sz. ábra. A maximális hidrogénoldó-képessége ebben az ötvözetsorban nyílván a tiszta Zr-nak van, számunkra azonban a reverzibilisen abszorbeált hidrogén mennyiségének van jelentősége. Ha azonos kémiai összetételű kristályos és amorf ötvözetekben összehasonlítjuk a hidrogén abszorpciós-deszorpciós görbéit (38. ábra), akkor azt találjuk, hogy a kristályos ötvözetekre jellemző vízszintes szakasz, amely a hidrid fázis kialakulását jelzi, üvegállapotban az abszorpciós-deszorpciós görbéken hiányzik. A jelenség azzal magyarázható, hogy a kristályos ötvözetben a hidrogén számára rendelkezésre álló azonos kötési energiával *jellemezhető helyek a* rendezetlenség növekedésével egyre szélesedő energia-eloszlásuak lesznek.



37. ábra Ni-Zr ötvözetek hidrogénoldó képessége 523 K, 5 MPa H<sub>2</sub> nyomáson amorf és kristályos állapotban [93]

ábra Ni-Zr hidrogén *38*. abszorpciósdeszorpciós izotermái 300 °C-on kristályos és amorf állapotban [93]

573K

373K

1.2

A fenti jelenség hasonló a plató növekvő hőmérséklet hatására bekövetkező keskenyedéséhez, a hidridképző fémek esetében (lásd. 36, 37 ábra). Ott a jelenség háttere ismert. A plató kialakulása a hidridekre jellemző határozott kémiai és fizikai rövidtávú rend kialakulásának következménye. Ha ez az elsőrendű fázisátalakulás nem történik meg, csak rendezetlen szilárd oldatról beszélhetünk. Az amorf ötvözeteknél eleve hiányzik az adott, állandó sztöchiometriát és szabályos térbeli periodicitást jelentő kristályos szerkezet. Így a létrejövő H-atomokat tartalmazó rövidtávú környezetekben többféle kötési energiájú atomi pozíció van.

#### 5.4. A hidrogén abszorpció mechanizmusa amorf ötvözetekben a Harris-Curtin-Tenhover model szerint

J. H. Harris és szerzőtársai 1987-ben megjelent cikkükben [94] korábban mások által publikált szerkezeti modellek felhasználásával egy modellt vázolnak föl a hidrogén amorf Ni<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub> ötvözetekben történő oldódására, ill. a hidrogén lehetséges elhelyezkedésére és energiaállapotaira vonatkozóan. E modell az amorf anyagot kémiailag véletlenszerű elrendeződésű, torzult tetraéderekből kialakuló szerkezetnek tekinti. A hidrogén a tetraéderek súlypontjaiban helyezkedhet el, egy megkötéssel: egymással lapon illetve élen szomszédos tetraéderek középpontjában egyszerre nem lehet hidrogén.

dc\_619\_12





**39.** ábra A kötési energia eloszlásának sematikus ábrája  $Ni_{1-x}Zr_x$  összetételü amorf ötvözetben. A függőleges tengelyen az adott helyen ülő hidrogén energiaszintje (kötési energia fölfelé csökken), vízszintes tengelyen az adott energiaszinthez tartozó hidrogén atomok száma látható[94]

**40. ábra** Amorf Ni<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>-ben oldott hidrogén kötési energia eloszlása [95]

Ni<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub> összetételű amorf anyagban a következő típusú tetraéderek lehetnek: Zr<sub>4</sub>, NiZr<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Zr és Ni<sub>4</sub> (általánosítva:  $Zr_nNi_{4-n}$  ahol **n**= 4, 3, 2, 1, 0). Az, hogy az egyes tetraéder típusokból az adott ötvözetben mennyi található, az összetételtől (x értékétől) függ. Egy adott ötvözetben a  $Zr_nNi_{4-n}$  típusú helyek száma arányos a  $[x+(1-x)]^4$  kifejezés **n**-edik tagjának értékével. A fémben oldott hidrogén energiaszintjét alapvetően a lokális kémiai környezete (a négy környező atom) határozza meg. Az egyes tetraéderekbe "beülő" hidrogén atom energiai-szintjei ennek megfelelően  $E_4 < E_3 < E_2 < E_1 < E_0$ , ahol  $E_n$  a  $Zr_nNi_{4-n}$  tetraéder középpontjában elhelyezkedő hidrogén energiaszintje. Mivel amorf anyagot vizsgálunk, a modellben alkalmazott tetraéderek nem tökéletesek, hanem torzult alakzatok, mégpedig véletlenszerű mértékben. Ennek következtében az "n" típusú tetraéderekhez tartozó  $E_n$  energiaszint nem diszkrét érték, hanem egy energiasáv, melyen belül az egyes értékeket egy En körüli eloszlással jellemezhetjük (39, 40. ábrák). Hidrogénfelvétel során az anyagban először a legnagyobb kötési energiájú Zr4 tetraéderekbe ül be a hidrogén. Kiürítés során innen a legnehezebb kimozdítani. Ezután csökkenő n szerint telítődnek a kevesebb Zr-t tartalmazó tetraéderek is, természetesen figyelembe véve a kizárási szabályt (Switendick kritérium) [96]. Amíg van betölthető Zr<sub>n</sub>Ni<sub>4-n</sub> tetraéder a kevesebb Zr-t tartalmazó helyek üresen maradnak (példaként a Ni<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> amorf ötvözeten mért kötési energia). A témával kapcsolatban további információk találhatóak a [97-100] irodalmakban. Hasonló hidrogén kötési energiaeloszlás függvényeket kaptak a hőmérsékletnövelés hatására a fémből távozó hidrogén mennyiségének folyamatos mérése (Thermal Desorption Spectra) alapján kialakított modellekben is.

#### 5.5. Hidridképződés és elektronszerkezet amorf ötvözetekben

A fémes tulajdonságok kialakulásáért, ill. fennmaradásáért a kollektív (vezetési) elektronrendszer a felelős. A fémes hidridek képződésekor az oldott hidrogén a fémbe bekerülve leadja elektronját és részt vesz egy új közös elektronrendszer kialakításában, és ezzel megváltoztatja a fém ill. ötvözet vezetési sávjának elektroneloszlását. Az elektron állapotsűrűség-eloszlás megváltozásával és annak értelmezésével számos szerző foglalkozott (példaként a 41. ábrán a Ni-Zr vezetési sávjának megváltozását láthatjuk) H-oldódás hatására. A Fermi nívó közelében kialakuló elektron állapotsűrűség vizsgálatára a leggyakrabban alkalmazott módszer az ultraibolya fotoelektron spektroszkópia (UPS). A módszer fémüvegekre való alkalmazásának részletes ismertetése megtalálható P. Oelhafen munkájában [101]



**41. ábra** Hidrogénezetlen és hidrogénezett biner Ni-Zr amorf ötvözetek UPS spektrumai. Az egyes görbék azonos csúcsmagasságra vannak normálva [101]

A Ni-Zr amorf ötvözetek UPS spektrumában a nikkel 3d és a cirkónium 4d elektronsávjaiban lévő elektronok dominálnak (41. ábra). Hidrogénezetlen állapotban az UPS spektrumnak két csúcsa van. A Fermi nívóhoz közelebbi a Zr 4d elektronokhoz, az 1,8 eV kötési energia körüli csúcs a nikkel 3d elektronjaihoz köthető. Hidrogénbevitel hatására az E<sub>F</sub> körül az elektronsűrűség nagymértékben lecsökken, a Ni csúcs kis mértékben közeledik E<sub>F</sub>-hez, valamint egy újabb, a hidrogéntartalommal arányos méretű csúcs jelenik meg a spektrum nagyobb kötési energiákhoz tartozó részén (a vezetési sáv alján). Ezen változások alapvető oka az ötvözet vezetési elektronjai és az oldott hidrogén közötti kölcsönhatás. A témakörrel kapcsolatban részletesebb információk a [102-104] irodalmakban találhatóak. Az elektron fajhő és a mágneses szuszceptibilitás mérések is az UPS mérésekkel jól egyező eredményeket hoztak Ni–Zr–H amorf ötvözetek elektron kötési energia eloszlására.

### 6. Összefoglalás és célkitűzés

Az irodalmi összefoglalóból kirajzolódik, hogy vizsgálataink kiindulási ötvözetei eleve klaszteres felépítésűek és ez a klaszterszerkezet –részben kísérleti adatok (szerkezeti információk)[49,50] részben elméleti meggondolások alapján[16,107] az olvadék fázisból öröklődik. Ezen olvadékok nagymértékben túlhűthetők, de üvegképzési hajlamuk nem nagy, így mint olvadékok a "fragile" kategóriába esnek. Nagymértékű szerkezetváltozás zajlik bennük a túlhűlés mértékének növekedésével. Viszonylag kis túlhűtés esetén, tehát 100-200 °C-os túlhűlést meghaladóan, az olvadékok szerkezetét olyan rövidtávú környezetek dominálják, amelyekben az átmenetifém(Fe,Ni)metalloid közvetlen kapcsolatok a meghatározóak. Ezeket a komponensek közötti képződéshő nagysága határozza meg [105-107]. A túlhűlő olvadékból befagyó kémiai rövidtávú rend vala-

mely komponens (A) első koordinációs könyezete ennél fogva nem azonos a kiindulási ötvözet egyensúlyi fázisainak megfelelő lokális összetételével. Erre már utalás történik a CSRO fogalmának bevezetésénél, aminek fenomenológiai alapja a kristályos ötvözetekben is megtalálható. Az olvadék fázisból öröklődő klaszterszerkezet, ill. összetétel nem feltétlenül csak az első koordinációs környezetre terjed ki (középtávú rend)[49,50].

A klaszteres szerkezet kialakulása több komponensű olvadékokban termodinamikai meggondolások alapján is igazolható [107]. Predel szerint:

$$\Delta H = \Delta H_{reg} + \Delta H_{ass} A_j B_j \quad , \tag{24}$$

ahol:  $\Delta H$  a teljes elegyedési entalpia,  $\Delta H_{reg} + \Delta H_{ass} A_j B_j$  pedig a reguláris oldatmodelből ill. a klaszterek képződéséből származó extra stabilizáció.

A klaszterszerkezet keletkezésének termodinamikai és elektronszerkezeti vonatkozásait a Miedema által javasolt elektronegativitási modell köti össze [108-110].

Az általa javasolt félempirikus formula az elektronegativitási skála értelmezésére nyújt lehetőséget az átmenetifém alapú ötvözetekben. Ugyanakkor a kísérletileg is meghatározható képződéshő és az elektronszerkezet ötvözetképződés során történő átrendeződése között is kapcsolatot teremt. Ennek értelmében ugyanis az ötvözés során atomi szintű töltésátvitelről ( $\Delta Z_a$ ) beszélhetünk, ami szilárd fázisban a Wigner–Seitz cella (aminek amorfállapotban a Voronoi poliéderek felelnek meg) falának eltolódásaként értelmezhető, vagyis az atomi térfogatok relatív megváltozásáról van szó az ötvözési folyamat eredményeként (már szilárd oldatok keletkezésekor is):

$$\Delta Z_a = 1.2 \cdot (1 - c_a) \cdot \Delta \Phi^* \tag{25}$$

A (25) sz. összefüggés alkalmas arra, hogy az elegyedési hő fogalmához is kapcsolatot teremtsen (az ötvözés során bekövetkező kilépési munka megváltozása miatt). Az olvadékfázisban a töltéssűrűség eltolódása eltérő elektronegativitású ötvözőpartnerek találkozásakor automatikusan maga után vonja a koordinációs szám változását is, fizikai tartalmában ez a Warren-Cowley féle kémiai rövidtávú rendparaméter bevezetésének jogosultságát támasztja alá. Külön ki kell emelni ugyanakkor, hogy a Miedema féle értelmezést az s vagy p típusú elektronokat tartalmazó ötvöző partnerekre is kiterjesztették. Így termodinamikailag is értelmezhetők az üvegképző hajlam biztosítását célzó metalloidok (B, Si, P) beötvözésével kapcsolatos klaszter-stabilizációs hőeffektusok (lásd 24. sz. egyenlet), valamint a H-abszorpcióval járó hőeffektus, és a vele járó lokális térfogatváltozások is [111].

A Miedema képben direkt hőmérsékletfüggés nem szerepel. Annyi mindenképpen állítható azonban, hogy az ötvözők jelenlétével kapcsolatos koordinációs szám változások kihatással vannak a túlhűtött olvadékállapotban az atomi átrendeződések dinamikájára, valamint a relaxációs folyamatokban szerepet játszó topológiai és kémiai átrendeződések jellegére, ill. az oldott hidrogén atomok által indukált rövidtávú atomi átrendeződések mechanizmusára is.

A vázolt irodalmi háttér láthatóan nem foglalkozik közelebbről azzal a lehetséges kapcsolattal, ami az egyensúlyi fázisdiagramok szerkezete és a túlhűlő olvadékban lezajló dinamikus jelenségek között fennállnak. Itt elsősorban az allotróp módosulatok szerepére kell gondolnunk.

Ennek megfelelően kísérleti eredmények értelmezésének központi gondolata az, hogy miként tükröződnek a megfigyelt jelenségekben, a kialakuló klaszterszerkezetben a Fe alapfém allotróp módosulatai által keltett emlékezések, amelyeket az ötvözők módosítanak annak megfelelően, hogy az allotróp módosulatok stabilitási tartományát változtatják. Itt elsősorban a Ni és más átmeneti fémekre gondolunk.

E központi gondolatnak kifejtése történt meg az irodalmi összefoglalóban körvonalazott területeken. Ennek alapján tehát olyan kérdések megválaszolását tűztem ki célul, hogy

- Miként értelmezhető a klaszterszerkezet szerepe a Fe-B hipoeutektikus ötvözetek néhány mágneses jellemzőjében, mint pl. telítési mágnesezettség és az amorf Curie-hőmérséklet koncentráció-függésében, a kristályosodási folyamat lépéseiben, a primer kristályosodás mechanizmusában, ill. miként érthető meg ennek alapján a FINEMET típusú ötvözetekben kialakuló nukleációs mechanizmus és a lágymágneses tulajdonságok alakulása.
- 2. Miként értelmezhető a befagyott klaszterszerkezet alapján Fe ill. Fe(Ni)-alapú fémüvegekben az irreverzibilis és reverzibilis Curie-hőmérséklet relaxáció, ill. a gyorshűtési sebesség változásának függvényében tapasztalt Curie-hőmérséklet eltolódás.
- 3. Miként érthetők meg a Fe és Fe-Ni-alapú fémüvegekben az oldott hidrogén okozta lágymágneses változások, valamint a Curie-hőmérséklet megváltozása.
- 4. Hogyan értelmezhetők az oldott hidrogén által okozott mikrofázis-szeparációk amorf állapoton belül, ill. a rövid- és középtávú kiterjedésű klaszterszerkezetben hogyan magyarázhatók az oldott H okozta lokális összetétel-változások NiZrCu-alapú fémüvegekben.

### 7. Kísérleti eredmények és értelmezésük

### 7.1. Anyagok, kísérleti módszerek

Az eredmények tárgyalása előtt röviden ismertetem a vizsgált ötvözeteket és a kísérleti módszereket.

Az amorf-nanokristályos átalakulás vizsgálatához készült modell-ötvözetek

- Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> (x=4, 7, 10 atom%) kristályos ötvözetek (hagyományos technológiával, öntecsből hideghengerléssel előállított fóliák valamint olvadékból gyorshűtéssel készített szalagok);
- Fe<sub>77,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub> (gyorshűtéssel előállított amorf szalagok);
- Fe<sub>76,5-x</sub>Nb<sub>x</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub> (x = 1, 2, 3, 4, 5 at.%) (gyorshűtött, amorf szalagok);
- Fe<sub>86</sub>B<sub>14</sub> (gyorshűtött amorf szalagok);
- Fe<sub>85</sub>B<sub>14</sub>Cu<sub>1</sub> (gyorshűtött amorf szalagok).

Valamennyi ötvözet olvadékok gyorshűtésével készült, zömmel az MTA Szilárdtestfizikai Intézetének Fémfizikai Osztályán. Kivételt képeznek azok a HITACHI és VACUUMSCHMELZE által gyártott lágymágneses (prekurzor) amorf ötvözetek, amelyeket ipari kapcsolatainkból mint kísérleti anyagokat használtuk fel. Ez utóbbiak már kész méretre tekercselt toroid vasmagok voltak, amelyeknek hőkezelését, szerkezetvizsgálatát és mágneses jellemzőinek minősítését végeztük el részben az ipari szerződések, részben alapkutatási feladatok megvalósításának keretén belül.

Ipari eredetű FINEMET ötvözetek a Vacuumschmelze GmbH (Németország) és a HITACHI cégektől (szalagok ill. feltekercselt vasmagok formájában Fe<sub>73,5</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub> (atom%) névleges összetétellel).

A hidrogén abszorpció-deszorpció vizsgálatok modellötvözetei:

• Ni<sub>67-x</sub>Zr<sub>33</sub>Cu<sub>x</sub> ( x: 0, 6, 16, 33 atom%).

A szerkezeti relaxáció vizsgálatának ötvözetei:

• Fe <sub>80-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub> (x=40, 60), FeCrB, valamint Fe<sub>80</sub>(SiB)<sub>20</sub> ötvözetek.

### Felhasznált alapanyagok:

Az ötvözetek 99,99% (4N) tisztaságú fémek felhasználásával, vákuumindukciós illetve elektronsugaras olvasztással készültek.

### 7.2. Kísérleti berendezések

#### Termomágneses mérések berendezései

#### Váltakozó áramú (AC) szuszceptibilitás-mérő

*Foner-típusú vibrációs magnetométer:* A termomágneses mérések többségét az MTA SZFKIban készített egyedi szuszceptibilitás-mérővel történtek [112, 113]. Ennek a berendezésnek az a különlegessége, hogy a hagyományos mágneses mérleggel történő méréssel szemben nagy felfűtési sebesség elérése és kis tömegű minták vizsgálata is lehetséges [114]. A mérésekhez az anyagmintákat a platinából készített csónakba kell helyezni, amelyet ellenállásfűtés elve alapján hevítünk. A minta hőmérsékletének mérése a csónakba hegesztett Pt-PtRh termopár segítségével valósul meg. A mintatartó kialakítása lehetővé teszi az áramló Ar atmoszférában történő mérést, ezzel csökkentve a minták oxidációjának sebességét. A termomágneses görbék felvétele számítógépes vezérléssel valósul meg.

A termomágneses mérések fűtési illetve hűtési sebességét az adott kísérlet céljának megfelelően állítottuk be.

A termomágneses mérések másik része a Szlovák Tudományos Akadémia Kísérleti Fizikai Intézetében (Kassa) Foner-típusú vibrációs magnetométeren történt. Ennek célja sok esetben a mérési eredmények összehasonlítása volt, valamint annak a lehetőségnek a kiaknázása, hogy ebben a berendezésben a térerő széles tartományban változtatható. Látni fogjuk ennek jelentőségét a mérési eredmények bemutatása során.

A hidrogén abszorpciós-deszorpciós vizsgálata gáz fázisból és a vizsgálatokra alkalmas berendezés

Amikor a fém a környezetében lévő gázzal - példaképp a hidrogénnel - egyensúlyba kerül, a gázra vonatkozó egyensúlyi egyenlet a következő:

$$H_2(gáz) = 2H(oldott)$$

A reakcióegyenlet egyensúlyi állandója (K):

$$K = \frac{[H]^2}{(H_2)} = \frac{k^2_H}{p_{H_2}} = \frac{[az \ oldatban \ lévő \ hidrogén "koncentrációja"]^2}{a \ H_2 \ parciális nyomása a gáztérben}$$
(26)

kifejezi azt a tényt, hogy állandó hőmérsékleten, egyensúlyban a fémes mátrixban oldott és a gáz fázisban lévő hidrogén kémiai potenciálja azonos. K csak akkor lehet állandó, ha az oldatban lévő gáz relatív "koncentrációja" ( $k_{\rm H}$ =Q/C) a vele egyensúlyt tartó gáz parciális nyomásának ( $p_{\rm H2}$ ) négyzetgyökével arányos. A fenti kifejezésben:

- p<sub>H2</sub> A H<sub>2</sub> parciális nyomása a gáztérben,
- Q A fémben p<sub>H2</sub> parciális hidrogénnyomás mellett oldódó gáz mennyisége,
- C Az adott hőmérsékleten 0,1 MPa H<sub>2</sub> nyomáson oldódó gáz mennyisége.

Ez az ún. Sieverts-törvény:  $Q = C \cdot \sqrt{p_{H_2}}$ , ami kifejezhető másképp is:  $\left(\frac{Q}{C}\right)^2 = p_{H_2}$ , azaz a fém-

ben oldva lévő hidrogén olyan gáztérrel tart egyensúlyt, melyben a H<sub>2</sub> parciális nyomása  $p_{H_2}$ . Tanulmányozva a hőmérséklet és a nyomás hatását (lásd 23. egyenlet), a berendezés műszaki alapelveit ennek alapján határoztuk meg. A műszaki kivitelezés vázlata a [115] hivatkozásban megtalálható. Az elektrolitikus telítés fontosabb adatait pedig a [116] közlemény tartalmazza.

#### Az anyagminták előkészítése, az alkalmazott hőkezelések

A gyorshűtéssel előállított fémüveg szalagok hőkezelése a mérések természetéből adódóan igen eltérő körülmények között történt. Toroid formában, előre feltekercselve csőkemencében végeztük a nanokristályosító hőkezeléseket, előre meghatározott felfűtési és hőntartási program szerint. Esetenként a magnetométerben in-situ hőkezeléseknek vetettük alá az anyagmintákat. A hidrogénes telítések alkalmával a szalagokat a kísérletek által megkövetelt befogó szerszámban hőkezeltük.

### 7.3. Klaszterjelenségek az amorf Fe-B ötvözetek mágneses tulajdonságaiban és az amorfkristályos, valamint az amorf-nanokristályos átalakulás mechanizmusában

#### (Klaszterjelenségek mint fázis-reminiszcenciák a Fe- és F(Ni)-alapú üvegfémek mágneses tulajdonságaiban)

E kérdéskör jelenségei mögött egyik fő alapjelenségként a Fe-alapú, hipoeutektikus (tehát kis metalloid tartalmú) fémüvegek anomális mágneses viselkedése áll. Ennek lényege, hogy mind az amorf Curie-hőmérséklet, mind a telítési mágneses momentum csökkenő tendenciát mutat ebben a koncentráció tartományban [75, 81,113, 117,118]. Ennek az anomális viselkedésnek értelmezésére folyamatos kísérleti és elméleti erőfeszítések történtek a legutóbbi időkig. A Fe atomok atomi térfogatának szerepét, mint alapvető okot jelölik meg a jelenség alapjaként [119]. A fizikai hátteret elsőként a Bethe-Slater összefüggés írta le [120]. Amorf állapotban a Fe atomok atomi térfogatának lokális fluktuációjáról beszélhetünk a hipo-eutektikus összetétel tartományában. Ezt a térfogati fluktuációt a túlhűlő olvadékban lezajló dinamikus események következményeinek tekinthetjük és szemléletesen fázis-emlékezésként (fázisreminiszcencia) értelmezhetjük. A gyorshűtés során a túlhűlő olvadék olyan hőmérséklet tartományokon halad át, amelyekben különféle topológiájú és változó összetételű fázisok jelentik a termodinamikai egyensúlynak megfelelő állapotot. A klaszterek hőmérséklettel változó lokális összetétele és a hőmérséklettől is függő topológiája, ill. ezek dinamikus átalakulásai biztosítják az olvadék kellő túlhűthetőségét. A túlhűlés során alakulnak ki a kristályos kritikus méretű csírák keletkezését elnyomó klaszterek, amelyeknek folyamatos térbeli átrendeződését szemléletesen mutatják az irodalmi összefoglalóban hivatkozott 13-14. sz. ábrák [16].

Az ábrák leegyszerűsített értelmezése alapján kétféle klasztertípusra gondolhatunk két komponensű fém-metalloid ötvözet eutektikus összetételű olvadékának túlhűlése során: az egyik klasztertípusban a metalloid (üvegképző komponens) koncentrációja nagyobb, és összetételében a legközelebb álló intermetallikus vegyülethet áll közel, ill. ahhoz közelít [117], a másik inkább szilárd oldat jellegű, és kevesebb metalloidot tartalmaz. A vegyülethez közeli összetételű klaszterekben a jelentős kovalens jelleg miatt (Fe-B kötések) nagyobb a kötések térbeli irányítottsága, így ez a jelleg a topológiai rövidtávú rendet is leginkább ez határozza meg, amint ezt a képződő fémüvegek szerkezetvizsgálata is megerősít [43,121]. Kifejlődésük dinamikájában azonban ez a két alapvető klasztertípus nem azonos. Nagy hőmérsékleten (kb. 1,2 Tg körül, vagy már efölött) feltehetően a vegyületjellegű klaszterek stabilizálódnak (Fe<sub>3</sub>B). Élettartamuk hosszabb. [122] A perkoláció ezen tartományok között indul el. A gyorsan csökkenő hőmérséklettel a relaxációs idő rohamosan növekszik (hosszú élettartamú klaszterszerkezetek) Ezek az egységek lennének az ún.  $\alpha$  relaxációs folyamatok térbeni tartományai [32, 34], amelyekben a lezajló átrendeződések az üvegátalakulási hőmérséklet környékén már kifagynak. A vegyület jellegű klaszterek közötti,- (szilárd oldat jellegű)- tartományokban az atomi kötőerő kisebb, ezért e klasztereken belül az atomi mozgékonyság nagyobb. Ez a klasztertartomány gyorsabban követi a mindenkori hőmérsékletnek megfelelő topológiai átrendeződéseket: ezek képviselik a gyors, β-relaxációs centrumokat [32, 34]. Ennek viszont az lesz a következménye, hogy a magasabb hőmérsékleten lapközepes köbös kockarács (face centered cubic, továbbiakban fcc) jellegű Fe(B) környezetek a stabilabbak, mivel

ilyen környezetek felelnek meg inkább a termodinamikai stabilitás követelményének. Amint a hőmérséklet tovább csökken, ezek a környezetek alakulnak át folyamatosan térközepes köbös kockarács (body centered cubic, továbbiakban bcc) jellegűekké, viszont a T<sub>e</sub> hőmérsékletén ez az átalakulás is befagy, az olvadék megszilárdulása ezzel gyakorlatilag befejeződik. A részleges átalakulás eredményeként kevert szimmetriájú (lapközepes és térközepes köbös fázisok rövidtávú szimmetriájára emlékeztető) atomi környezetek keletkeznek a hűtési sebességtől és az összetételtől függő arányban (a nagyobb hőmérsékleteken már befagyott, vegyület-jellegű váz mellett). E szilárd oldat jellegű klaszterekben a Fe-atomok térfogata helytől függően fluktuál még 1 nm-es távolságon beül is. Ennek következménye a mágneses csatolás helyi változása a Bethe Slater görbe szemléletes jelentése alapján (42. sz. ábra). Az ábra fizikai tartalma szerint a Fe-atomok közötti mágneses csatolás jellege ill. annak erőssége ugyanis a szomszédos Fe-atomok közötti távolságtól érzékenyen függ. Ha tehát olyan rendszer üvegállapotba dermedéséről van szó, amelyben ilyen fluktuáló térfogatú Fe-atomok egyidejűen jelen vannak, az eredő ferromágneses csatolás erőssége csökkenni fog a tiszta térközepes köbös jellegű környezeteket jellemző csatoláshoz képest. E tendencia következménye jól látható a 43-44 sz. ábrákon, amelyek a biner Fe-B fémüvegek Curiehőmérsékletét és az egy Fe-atomra jutó telítési mágneses momentumot mutatják a B-tartalom függvényében [75,117].



**42. ábra** A Bethe–Slater-görbe, amely megadja a kicserélődési integrál (J) értékét az atomok közötti távolság (a) és a d héj sugarának (d) függvényében [120]



**43. ábra** Az egy Fe-atomra eső mágneses momentum értéke momentum értéke Fe-B fémüvegekben a B-tartalom függvényében [**117**]



**44 a,b. ábra** Az amorf Curie-hőmérséklet és a sűrűség változása a B-tartalommal Fe-B biner fémüvegekben [**75,117**]

Két független, nagy számú mintán történt mérési sorozat eredményeinek összefoglalását tartalmazza a 43 és 44. a,b, ábra.

Az ábrák inhomogenitások jelenlétére utaló tendenciákat mutatnak mind az amorf Curiehőmérséklet, mind a telítési mágnesezettség koncentráció-függése tekintetében. A sűrűség anomális koncentráció-függése is a rejtett szerkezetváltást tükrözi az eutektikus összetétel környezetében: Az amorf Curie hőmérséklet mintegy 20°C-ot csökken 1 atom% B-tartalom csökkenésének hatására a hipoeutektikus tartományban, ami egyértelműen jelzi a ferromágneses csatolás gyengülését a Fe-tartalom növekedésével. A fentiekben vázolt kép szerint *ennek oka, hogy növekszik azon centrumoknak a száma, amelyekben a Fe-atomokra jellemző, ferromágneses kicserélődés csökken. Ez a csökkenő mágneses kicserélődés az ún. "összenyomott" Fe- atomokról származik a Bethe-Slater görbe szellemének megfelelően* (42. sz ábra) [120]. A jelen értelmezés kvalitatív egyezésben van az Egami által bevezetett "compressed ill. stressed" atomi környezeteket egyidejűen magában foglaló hibaszerkezet koncepciójával [70, 118].

Struktúraváltást jelez tehát két független tulajdonság is: a sűrűség és az amorf Curie-hőmérséklet is törésszerűen változik az eutektikus összetétel környezetében. A Curie-hőmérséklet B-tartalommal való növekedéséből természetesen az is következik, hogy a vegyület jellegű klaszter-hálózaton belül is ferromágneses csatolás jellemzi a Fe-atomokat, egyezésben azzal a tapasztalattal, hogy az Fe<sub>3</sub>B kristályos fázis maga is ferromágneses (Curie-hőmérséklete ~820 K [6].

Kijelenthető, hogy a fent ismertetett kétféle klasztertípus jelenléte határozza meg a Fe-B fémüvegek szerkezetét. A mágneses tulajdonságokat ugyancsak ez a két, alapvető klaszter-típus együttese hordozza széles koncentráció-tartományban: egy vegyület jellegű (Fe<sub>3</sub>B-hoz hasonló) és egy kevés metalloidot tartalmazó, túltelített szilárd oldat jellegű klasztertípus [117]. Ez utóbbiakhoz köthetők a gyengébb ferromágneses kicserélődést hordozó, összenyomott atomi környezetek is, amelyekben a makroszkópos üvegállapotra jellemző, átlagosnál nagyobb lokális sűrűségről beszélhetünk.

A szilárd oldat jellegű környezetek térfogati aránya növekszik, amint az ötvözet B tartalma csökken, az ötyözet összetétele az eutektikustól távolodik (17 atom%, hipoeutektikus tartomány). Ezzel együtt jár az átlagos kovalens kötési jelleg fokozatos gyengülése, ami pl. a keménység csökkenésében is kifejezésre jut [117, 123]. A fémüveg minták ebben a koncentráció tartományban hajlékonyabbak, törékenységet nem mutatnak, de a keménységük is csökken. Az üvegállapot termikus stabilitása azonban szintén csökken a kovalens jellegű kötések csökkenő számának megfelelően, amint ez a 45. és 46. számú ábrákon megfigyelhető Az eredmények egyezésben vannak a [77,78] forrásmunkák hasonló kijelentéseivel. Az atomok közötti kötőerők is fluktuációt mutatnak és emiatt a szilárd oldat jellegű klaszterekben gyengülnek. Ebből következik, hogy az atomi mobilitás itt nagyobb. A kristályos csírák kialakulása ezekben az "off-sztöchiometrikus" klaszterekben indul el, a kristályosodási folyamat így két lépésre szakad [75,76] (lásd a 45. sz. ábrát). A szilárd oldat jellegű klaszterek térfogatarányának növekedésével emiatt a két kristályosodási lépcső növekvő mértékben elkülönül. Az első kristályosodási lépésben α-Fe kristályosodása figyelhető meg. E tekintetben a hipoeutektikus Fe-B fémüvegek kristályosodása analóg a proeutektoidos Fe-C ausztenit fázis bomlási mechanizmusával (proeutektoidos ferrit képződése a csatolt növekedésű perlit szövet megjelenése előtt). A primer α-Fe kristályosodása jelentős járulékot ad a kristályosodással járó teljes entalpiaváltozáshoz [77, 123]. Látható ez a 46.b. ábrán, amely a Fe-B amorf ötvözetekre jellemző teljes kristályosodási entalpiát ábrázolja változó Btartalom esetén.

A mindössze 3 atom% B-tartalom változáshoz fűződő kristályosodási entalpia-növekedésben jelentős része van a feltételezett lokális fcc→bcc jellegű rejtett szimmetria-váltásnak is (rejtett allotróp módosulat váltással járó exoterm jelenség). Az ábrán bemutatott kísérleti adatok teljes egyezést mutatnak Kemény T. eredményeivel [77,105, 124] és Zaitsev modelljéből kapható számítások eredményével is]. <u>Itt ismételten hangsúlyozom, hogy ugyanebben a koncentrációtartományban figyelhető meg az amorf Curie-hőmérséklet meredek csökkenése is.</u> A Fe-B fémüvegek koercitív erejének gyors növekedését is ebben az összetételi tartományban figyelték meg gyorshűtött, tehát hőkezeléseket megelőző állapotban [72, **75**].

dc\_619\_12



**45. ábra** A Fe-B amorf ötvözetek kristályosodási lépcsőinek hőmérséklete a B-tartalom függvényében **[75]** 

**46.** *a,b ábra a*: Fe-B amorf ötvözetek kristályosodási hőmérsékletének és a teljes kristályosodási entalpiájának függése a B-tartalomtól; b: az ötvözetek mikro-vickers keménysége a Btartalom függvényében [**123**]

### 7.4. A Fe-B alapú fémüvegek klaszteres felépítésére utaló ötvöző hatások

Az előzőek során láttuk, hogy a hipoeutektikus Fe-B kristályosodási mechanizmusának megváltozására (két lépcsőre szakadás) a nanométeres tartományokra kiterjedő klaszteres felépítés adhat magyarázatot (középtávú rendeződés). Az alábbiakban azt a kérdést vizsgáljuk, hogy az alapfém cseréje másik átmeneti fémmel milyen hatást vált ki (változatlan metalloid-tartalom mellett) néhány fizikai jellemzőben, független-e az ötvözőhatás a metalloid tartalomtól, vagy felismerhetők-e ebben is a klaszteres felépítés nyomai? Ilyen jellemző lehet pl. kristályosodási entalpia, a keménység valamint az üvegállapot termikus stabilitása, amelyet a kristályosodás kezdő hőmérsékletével jellemzünk. A szerző korábbi dolgozatában valamint a megfelelő publikációkban [124, 125, **126**] közölt már hasonló eredményeket, azonban a vizsgált ötvözetek B-tartalma minden esetben eutektikus összetételnek felelt meg (17 atom%), de azóta sem tettek kísérletet az irodalomban a klaszterszerkezet kialakulásának ilyen irányú értelmezésére, valamint az ezzel összefüggő koncentráció-viszonyok vizsgálatára.

A Fe mátrixfém Cr-mal történő fokozatos lecserélésén mutatom be a termikus stabilitás és a kristályosodási entalpia változását. Nagyszámú mintán végzett kísérletekben olyan hipoeutektikus ötvözeteken történt az összehasonlítás, amelyeknek metalloid tartalma (B-



koncentráció) közel állandó volt. Az eredmények a 47. a, b és 48. a, b ábrákon két független mintasoron láthatók a keménység (HV) változásával együtt. **[131]** 

**47.** *a,b ábra a Fe mátrixfém Cr-mal történő cseréjének hatása a termikus stabilitásra* ( $T_{Cr}$ ), *a teljes kristályosodási entalpiára* ( $\Delta H_{Cr}$ ) *va*-lamint *a mikrokeménységre* (*HV*) *a Cr*-*tartalom függvényében* 14-14,3%-os *B*-*tartalmú* ötvözetekben



**48.** *a*, *b* ábra a Fe mátrixfém Cr-mal történő cseréjének hatása a termikus stabilitásra  $(T_{Cr})$ , a teljes kritályosodási entalpiára  $(\Delta H_{Cr})$  valamint a mikrokeménységre (HV) a Cr-tartalom függvényében 14,7-15,7%-os B-tartalmú ötvözetekben

Egyértelmű, hogy a kristályosodási entalpia és a termikus stabilitást jelentő első kristályosodási lépcső hőmérséklete ellentétes irányban változik a Cr-tartalom növekedésével mindkét mintasor esetén. A keménység pedig nem mutat monoton növekedést, hanem telítési értékhez tart. Ezt a telítési értéket kb. 2-3 atom% Cr-tartalomnál éri el. Az eredmények nyilvánvalóan ellentmondanak a homogén, makroszkóposan egyfázisú üvegállapot koncepciójának, hiszen mindhárom tulajdonság úgy viselkedik, mintha egy rejtett terminális oldhatósági határt léptünk volna át az ötvözéskor, ha a Cr koncentrációja egy "kritikus" értéket meghalad. Az eredmények tehát valamilyen rejtett szerkezetváltásra utalnak. A homogén üvegfázis koncepcióját feltételezve gyakran alkalmazzák a különféle tulajdonságok értelmezésére az egy atomra jutó vegyértékelektron szám (e/a) változását [127, 128] Merev sáv modellből következően valóban lineáris változást várhatnánk még a termofeszültség értékében is (különösen híg ötvözetek tartományában, tehát amikor a Fe mátrixfémet csak néhány atom% Cr-mal cseréljük le). Ekkor volna várható ugyanis, hogy az elektron állapotsűrűség folyamatos változásának következményeként a vizsgált tulajdonságok (jelen esetben a termofeszültség) monoton változást mutasson a Slater-Pauling görbék szellemének megfelelően. Miedema és munkatársai azonban már rámutattak a merev sáv modell alkalmazhatóságának korlátaira abban az esetben, ha az alapfémet olyan elemmel cseréljük le, amelyek kémiai karakterben az alapfémtől jelentősen különbözik. A jelen kísérleti eredmények a Miedema koncepció érvényesülését támasztják alá a tárgyalt amorf ötvözetben a termofeszültség koncentráció-függését illetően (híg ötvözet tartomány: (1-4 atom%!). Több tulajdonság sem követi a várható monoton változást, hanem rejtett szerkezetváltásra utaló jelek fedezhetők fel amorf állapoton belül. Korábbi eredményekből ismert, hogy a termofeszültség koncentráció-függése sem mutat egyértelműen monoton változást a biner Fe-B ötvözetekben a B tartalom függvényében [129]. A termofeszültség fázisfüggő is. Ha az amorf állapot termikus hatásra kristályos fázisokra esik szét, akkor az eredő termofeszültség már alkotó fázisok termofeszültségének súlyozott átlaga lesz,

amint ezt már kimutatták [130]. Az egyfázisú üvegállapot koncepciójából következően tehát azt várnánk, hogy a termofeszültség lineáris változása megmarad ha a Fe mátrixot Cr atomokkal cseréljük le. Ezzel ellentétben a termofeszültség változása előjelet vált a terminális híg oldat tartományban, amint ez a 48. a, b és 49. ábrák alapján nyilvánvaló.



**48.** a ábra  $Fe_{100-X}B_X$ , és  $Fe_{85-X}Cr_XB_{15}$  amorf ötvözetek termofeszültsége ( $\Delta S$ ) hőkezeletlen állapotban



**48.** b ábra  $Fe_{100-x}B_x$  és  $Fe_{100-x}Cr_xB$  amorf ötvözetek termofeszültsége ( $\Delta S$ ) 250  $^{0}C$ -os 1 órás izoterm hőkezelés után



**49.** *ábra* A termofeszültség ( $\Delta S$ ) és az amorf Curie-hőmérséklet ( $T_c$ ) változása a Cr-tartalom függvényében Fe<sub>85-x</sub>Cr<sub>x</sub>B<sub>15</sub> amorf ötvözetekben

A vizsgált minták – szerkezetvizsgálat szerint - bizonyítottan röntgenamorfak voltak, tehát az anomális viselkedés nem eredhet befagyasztott kristályos fázisok jelenlétéből. Az eredményt még jobban alátámasztja, hogy a termofeszültség értékek összetételfüggése változatlan marad 250  $^{\circ}$ C –

os 1 órás izoterm hőkezelés után is (48. b ábra). Külön figyelmet érdemel ebben a vonatkozásban a 49. ábra, ahol a termofeszültség és az amorf Curie-hőmérséklet változását együtt mutatjuk be a Cr-tartalom függvényében. A rejtett szerkezetváltásra utal anomális koncentráció-függés mindkét fizikai tulajdonságban felismerhető.

| Temperature (K) | Composition (at%)                                    | Identified phases   |   |                                    |                                    |  |  |  |  |
|-----------------|--|---|---|------------------------------------|------------------------------------|--|--|--|--|
|                 | Heating rate $\rightarrow$                           | 10 K/min.   | 20 K/min.   | 40 K/min.                          | 80 K/min.                          |  |  |  |  |
| 673             | Fe <sub>86</sub> B <sub>14</sub>                     | α-Fe  | $\alpha$ -Fe + amorphous  | $\alpha$ -Fe + amorphous           | $\alpha$ -Fe + amorphous           |  |  |  |  |
|                 | Fe <sub>83.6</sub> Cr <sub>2.4</sub> B <sub>14</sub> | amorphous   | $\alpha$ -Fe + amorphous  | α-Fe + amorphous                   | amorphous                          |  |  |  |  |
| 723             | Fe <sub>86</sub> B <sub>14</sub>                     | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>3.5</sub> B  | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>3.5</sub> B  | α-Fe                               | α-Fe                               |  |  |  |  |
|                 | Fe <sub>83.6</sub> Cr <sub>2.4</sub> B <sub>14</sub> | $\alpha$ -Fe + amorphous  | α-Fe  | α-Fe                               | $\alpha$ -Fe + amorphous           |  |  |  |  |
| 773             | Fe <sub>86</sub> B <sub>14</sub>                     | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>3.5</sub> B +<br>Fe <sub>3</sub> B + Fe <sub>2</sub> B | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>3.5</sub> B +<br>Fe <sub>3</sub> B + Fe <sub>2</sub> B | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>3.5</sub> B | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>3.5</sub> B |  |  |  |  |
| i<br>p          | Fe <sub>83.6</sub> Cr <sub>2.4</sub> B <sub>14</sub> | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>3.5</sub> B  | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>3.5</sub> B  | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>3.5</sub> B | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>3.5</sub> B |  |  |  |  |
| 1073            | Fe <sub>86</sub> B <sub>14</sub>                     |   | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>2</sub> B<br>(+Fe <sub>3</sub> B)                      |                                    |                                    |  |  |  |  |
|                 | Fe <sub>83.6</sub> Cr <sub>2.4</sub> B <sub>14</sub> |   | $\alpha$ -Fe + Fe <sub>3</sub> B + Fe <sub>2</sub> B                          |                                    |                                    |  |  |  |  |

**4.sz táblázat:** Fe<sub>86</sub>B<sub>14</sub>, és FeCr<sub>2.4</sub>B<sub>14</sub> ötvözetek termikus bomlásakor keletkező kristályos fázisok különböző felfűtési sebesség alkalmazása esetén **[131]** 



**50. a, b ábra** Termomágneses görbék alakjának összehasonlítása Fe<sub>86</sub>B<sub>14</sub> és Fe<sub>83,6</sub> Cr<sub>2,4</sub>B<sub>14</sub> hőkezeletlen amorf ötvözeteken [**131**]

### A Fe alapfém cseréjének hatása a termomágneses görbék alakjára hipoeutektikus Fe-B ötvözetekben

#### Az alapfém helyettesítése Cr-mal [131].

A Cr-mal történő alapfémcsere egyértelműen csökkenti az amorf Curie-hőmérsékletet, ugyanakkor késlelteti a kristályosodás első lépését, vagyis növeli az üvegállapot termikus stabilitását (lásd 50. a, b, ábrák és 4. sz. táblázat), de ugyancsak hatása van a metastabil borid fázis bomlásának sebességére is (lásd első kristályosodási csúcs a termomágneses görbéken). A termomágneses vizsgálatok tehát kvalitatív egyezést mutatnak a DSC mérések eredményeivel **[131].** 

Az alapfém cseréje Ni-lel változó B-tartalom mellett



**51.** ábra a Fe alapfém cseréje Ni-lel  $Fe_{80}B_{20}$ , és FeNi<sub>5</sub> $B_{16}$ fémüvegekben

Amint az 51. ábrán látható, (a 44 a, b ábrák eredményeivel való összehasonlítás alapján) az alapfém cseréje Ni-el csak a hipo-eutektikus tartományban jár jelentős Curie-hőmérséklet növekedéssel. Ez a jelenség úgy értelmezhető, hogy a Ni, mint saját ferromágneses momentummal rendelkező Ni-atom lokális beépülése a tisztán Fe atomokat tartalmazó fcc szimmetriájú környezetekbe felerősíti ezen környezetekben a ferromágneses csatolás erősségét.

#### 7.5. Az amorf-nanokristályos átalakulás fémtani háttere FINEMET típusú fémüvegekben: A Fe-B biner hipoeutektikus ötvözetek kristályosodási mechanizmusa, mint az amorfnanokristályos átalakulás őstípusa [132, 133]

Az irodalmi összefoglalóban láttuk, hogy *nem minden kristályosodási reakció vezet nanokristályos szerkezethez.* A korábbi irodalmi eredmények alapján az is meglepő, hogy a kristályosodási folyamat bármely szakasza a koercitív erő csökkenéséhez vezethet [134, 135]. A részleges kristályosodás után jelentkező nagymértékű koercitív erő csökkenést elsőként japán szerzők ismerték fel a Fe(Si)-alapú, ún. "FINEMET" típusú (**Fe-Nb-B-Si-Cu** összetételű) ötvözeteknél. A kitűnő lágymágneses jellemzők (kis koercitív erő és nagy frekvencia-tartományokra is kiterjedő alacsony hiszterézis-veszteség) a primer kristályosodási reakció lezajlása során lép fel, miközben nanométeres szemcseméret-eloszlás jön létre, vagyis 10-20 nm-es átmérőjű **a**-Fe(Si) szemcsékből álló kristályos fázis keletkezik. A második kristályosodási lépcső azonban még elmarad, és a maradék amorf ötvözet (megváltozott kémiai összetétellel) a szemcséket egymástól elválasztó, 1-2 nm vastagságú amorf réteg formájában lokalizálódik [136,137]. *A következőkben kerül bizonyítás*- ra, hogy ennek a nagy jelentőségű technológiai folyamatnak a biner hipoeutektikus Fe-B ötvözet kristályosodási mechanizmusa képezi az alapját, vagyis ez a reakció a FINEMET típusú amorfnanokristályos átalakulás őstípusa.

A nanométeres szemcseszerkezet kialakulásának fémtani alapjai, a nukleáció mechanizmusa Fe(Si) alapú prekurzorokban; az ötvözők szerepe a nanométeres szemcseszerkezet keletkezésében [132, 138]

Jól ismert, hogy a kristályosodáskor kialakuló szemcseméret-eloszlást a nukleáció és a növekedés sebességének viszonya határozza meg [87]. A két folyamat sebességének optimális arányát tudatosan ötvözéssel érték el [136].

Amint ezt a 27. sz. ábrán már láthattuk, a Fe-B fémüvegek kristályosodási mechanizmusát, mint termikus folyamatot egyetlen kristályosodási lépcső jellemzi az eutektikus összetételnél, vagy ennél nagyobb B-tartalomnál. A hipoeutektikus tartományban viszont a primer folyamatban keletkező *α*-Fe és a második kristályosodási lépcsőben keletkező vegyületfázis (Fe<sub>3</sub>B) kristályosodásával kapcsolatos termikus jelenségek különválnak és két kristályosodási lépcső jelenik meg. Csökkenő B-tartalommal a két kristályosodási lépcsőt jellemző exotermek növekvő mértékben elkülönülnek. Ez az elkülönülés termikusan azonban még 14 atom% B-koncentrációnál sem teljes, amint ezt a termomágneses mérések igazolják (lásd 4. sz. táblázat és 26 a,b, valamint az 50. a,b ábrák). A második kristályosodási lépésben keletkező intermetallikus vegyület (borid fázis) keletkezését követően a lágymágneses jellemzők már leromlanak, [139]. A két kristályosodási lépcsőt tehát lényegesen (és a technológiai biztonságot fenntartva) el kell különíteni. Az első kristályosodási lépcső lezajlásakor a 31. sz. ábra sematikus ábrázolása szerinti, amorf közegbe ágyazott nanométeres szemcseszerkezet keletkezik. Ez a tipikus szemcseméret tartomány az alacsony koercitív erő és kis mágneses veszteség szerkezeti előfeltétele (kristály-anizotrópia [82, 139] (anizotrópia kiátlagolódás) Széleskörű kutatási aktivitás bontakozott ki az elmúlt tíz évben az egyes komponensek szerepének értelmezése körül [82-87]. A FINEMET prekurzor Fe73.5Nb3B9Si13.5Cu1 összetétele szerint a B-tartalom igen alacsony. Ilyen B-tartalom esetén a biner Fe-B ötvözet már kívül esik az üvegképző tartományon. A prekurzor ötvözet gyártása ennél az összetételnél tehát nem jöhetne szóba. A Si önmagában nem üvegképző, de a B-ral együttesen kellő üvegképző hajlamot biztosíthat, a megbízható előállítás érdekében, (gyorshűtési eljárás) valamint a biztonságos izoterm (nano-kristályosító) hőkezelés elősegítésére, ill. a lágymágneses jellemzők javítására alkalmazzák. Az egyenletes, nanométeres szemcseméret-eloszlás (nukleáció elősegítése) valamint a kialakuló nanoszerkezet stabilitásának növelésére alkalmazzák a Cu és Nb ötvözőket. Bár az öszszetétel optimalizálására és a komponensek alkalmazásának indoklására a fent idézett közleményekben találunk információkat, az ötvözők kiválasztásának részletes fémtani indoklása (különösen a Cu és Nb vonatkozásában) nem került összefoglalásra. A következőkben tehát elsősorban e két komponensek szerepének ismertetésére tettem a hangsúlyt.

#### 7.6. A Cu nukleációt elősegítő szerepe és a nukleáció mechanizmusa, mint klaszterjelenség

A biner Fe-B ötvözetekben a Fe mátrixatomok kis mennyiségű Cu–zel történő helyettesítése az eutektikus és hipoeutektikus ötvözetekben egyaránt megváltoztatja a kristályosodás mechanizmusát. Az eutektikus  $Fe_{83}B_{17}$  egylépcsős kristályosodását két kristályosodási lépésre bontja (kvázihipoeutektikussá alakítja) [140]. A 46. sz. ábra összefoglalóan, számos ötvözőfém hatását (köztük a Cu, és Nb szerepét is) mutatja a biner Fe<sub>83</sub>B<sub>17</sub> ötvözetben 3 atom% Fe cseréje következtében. Az alkalmazott ötvözők az ismert 3d, 4d és 5f átmeneti fémek. Az azonos mennyiségű ötvözőelem alkalmazása így lehetőséget nyújtott arra, hogy az ötvözőfém kémiai jellegére következtessünk, a kristályosodási mechanizmusban bekövetkező változás tehát az ötvözőfémek hatásmechanizmusára világít rá.



**46. ábra** Fe<sub>80</sub>TM<sub>3</sub>B<sub>17</sub> fémüvegek kristályosodási hőmérsékletei az ötvözőelem rendszámának függvényében (egy és kétlépcsős kristályosodási mechanizmusok fellépése az alap és ötvözőfém-fém jelleg-különbségének változásával) **[140]** 

Az ábra már a szerző korábbi dolgozatában is szerepelt [80], e régi eredmények azonban új megvilágításba kerültek az amorf-nanokristályos átalakulás mechanizmusának értelmezése kapcsán **[140].** A jelen dolgozatban mint kísérleti eredményt használom a tézisek kialakításához.

Az ábra szerint a Cu hatásának lényege, hogy az eutektikus kristályosodásra jellemző (egylépcsős) mechanizmust két kristályosodási lépésre bontja (kvázi-hipoeutektoidos mechanizmussá alakítja) és az első kristályosodási lépcső hőmérsékletét (primer kristályosodás) kb. 50 <sup>0</sup>C-kal alacsonyabb hőmérsékletre tolja el. A 46. sz. és 47. sz. ábra összevetéséből az is nyilvánvaló, hogy a Cu ötvöző hatása univerzális abban az értelemben, hogy a B-koncentrációtól függetlenül ugyanezt a hatást fejti ki a már eleve hipoeutektikus Fe-B ötvözetekben is. Vagyis megnöveli a két kristályosodási lépcsők kezdő hőmérsékletének különbségét: a primer kristályosodást jelentő  $\alpha$ -Fe kiválásának aktiválási energiáját csökkenti, a második kristályosodási exotermet pedig (vegyületfázis kristályosodása) nagyobb hőmérséklet felé tolja és a megfelelő kristályosodási exoterm félértékszélességét is lecsökkenti (47. sz. ábra).



**47. ábra** A Fe<sub>86</sub>B<sub>14</sub> és Fe<sub>85</sub>Cu<sub>1</sub>B<sub>14</sub> fémüvegek kristályosodásának DSC termogramja (a Cu ötvöző hatása a kristályosodási lépcsők közötti hőmérséklet különbség növekszik) [**141**]

A Cu hatása nyilvánvalóan a biner Fe-B fémüvegre jellemző klaszterszerkezet összetételének megváltozására vezethető vissza. Ugyancsak figyelemre méltó a Nb ötvöző hatása (46. sz. ábra).

Ez elsősorban a második kristályosodási lépcső (a vegyületfázis kristályosodásának) hőmérsékletét változtatja (növeli).



**48. ábra** A DSC kristályosodási exotermek távolsága Fe<sub>73,5-x</sub> Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>x</sub>Cu<sub>1</sub> (FINEMET) ötvözetekben a Nb-tartalom függvényében [**132**]

A biner Fe-B (eutektikus és hipoeutektikus) ötvözetekben tapasztaltakhoz hasonló hatása van, a bemutatott két ötvözőfémnek a terner Fe(BSi) ötvözetekben is. A 48. sz. ábra alapján ez nyilvánvaló [132] A Nb-tartalom növelésének függvényében láthatók itt a kristályosodási lépcsők (kristályosodási exotermek) kezdő és csúcshőmérsékletei (A Nb adagolása a Fe mátrixatomok fokozatos lecserélésével történt!). A 0% Nb-tartalmú ötvözet Cu-t sem tartalmaz, tehát egyszerű FeSiB ötvözetről van szó. A két kristályosodási lépcső itt csaknem összemosódik, tehát nem különül el jelentős mértékben a primer reakcióban keletkező Fe(Si) szilárd oldat keletkezése és a második lépésben megjelenő, "mágneses keményedést" eredményező intermetallikus vegyület kristályosodásától. Az 1 atom% Cu és ugyancsak 1 atom% Nb hatására már világosan látható a két kristályosodási csúcs jelentős elkülönülése. Látszik, hogy a Cu lecsökkenti az első kristályosodási lépcső hőmérsékletét, míg a Nb határozottan növeli a második exoterm hőmérsékletet. A Nb koncentrációjának növekedésével növekszik a két kristályosodási csúcs elkülönülésének mértéke, de 3 atom% Nb tartalom fölött már nincs további növekedés a csúcshőmérsékletek szétválásában. A Nb-tartalom további növelése így nem célszerű.

Összefoglalva kijelenthető, hogy a biner eutektikus és a hipoeutektikus Fe-B ötvözetekben a harmadik komponensként alkalmazott Cu és Nb ötvözőfémek hatásmechanizmusa hasonló, mint a Fe(SiB)-alapú FINEMET-ben. A kristályosodás mechanizmusára kifejtett hatásuk a lokális, a klaszterszerkezetbe történő preferált beépülésük) alapján sikeresen értelmezhető.

Két, egymástól lényegesen eltérő klasztertípus képződését tételezhetjük fel, hasonlóan a biner hipoeutektikus Fe-B ötvözetek szerkezetének felépüléséhez: az egyiknek fémtani alapja a Fe allotróp módosulataira "emlékező" szilárd oldat jellegű klaszterszerek kialakulása, és bennük a Cuatomok preferált feldúsulása alapján képzelhető el. A második klasztertípus összetételét pedig a Nb ötvözőelem és a jelenlévő B metalloid közötti preferált kémiai affinitás határozza meg (az erős boridképző hajlam, így elsősorban a Nb hatásmechanizmusát teszi érthetővé) [140]. Ezen elképzelések részletesebb kifejtése történik meg az alábbiakban.

A *Cu* nukleációt elősegítő szerepének hatásmechanizmusára vonatkozóan az irodalomban nincs teljesen lezárt magyarázat, de az előzőekből látható, hogy az amorf-nanokristályos átalakulásban a Cu-nek ez a szerepe a biner Fe-B ötvözetekből öröklödik. Itt a Fe mátrixfém azon tulajdonságára kell ismételten ráirányítani figyelmünket, hogy a Fe két (fcc és bcc) módosulatában az ötvözőelemek eltérő oldékonyságot mutatnak. Az acélok fizikai metallurgiájából jól ismert tény, hogy a Fetól balra elhelyezkedő fémek (Mn, Cr, V) ferritképzők, tehát oldékonyságuk a térközepes fázisban, míg a jobbra elhelyezkedők (ún " ausztenitképzők") oldékonysága a magasabb hőmérsékleten stabil, lapközepes módosulatban a nagyobb. Ez utóbbiak közé tartozik a Cu és a Ni is [142].

Kisebb hőmérsékleteken, ahol a bcc fázis a stabil, a Cu, mint ötvözőelem intermetallikus vegyület formájában, az  $\alpha$ -Fe fázissal csatolt növekedésben ún. eutektoidos reakcióban válik ki (hasonlóan a karbonhoz: perlitképződés). Ez a jelenség, mint láttuk, nem korlátozódik a kristályos állapotok közötti átalakulásokra. Láttuk, hogy ez a reakciótípus a fémüvegek termikus bomlása során is megfigyelhető [24,126,140]. Az üvegállapotot ebben a vonatkozásban túlhűtött olvadéknak tekintjük [138]. Az olyan kristályos átalakulások során, ahol a keletkező fázis a kiinduló fázisnál nagyobb fajtérfogatú (fcc $\rightarrow$ bcc), gyakran nagy túlhűlésre van szükség az átalakulás elindulásához. [141,143]. Ez a dilatációt gátló környezeti kényszer előbb szűnik meg, ha a nagyobb sűrűségű fázist stabilizáló elem (adott esetben a Cu) a fázisból diffúzióval eltávozik, és ezzel a fázis szimmetriája összeomlik. Ez történik tehát a Cu esetében, mert a Cu diffuziójának aktiválási energiája a Fe öndiffúziójához képest kisebb [144,145].

#### 7.6. A nukleáció mechanizmusa mint klaszterjelenség

A Fe(Si) nanoszemcsék keletkezésének kezdeti szakasza, a nukleációs folyamat mechanizmusa a legutóbbi időkig a kutatások tárgya volt [83,146-147]. Magyarázatra szorul ugyanis, hogy a nanokristályos Fe(Si) szemcserendszer keletkezése után a Cu-ben dús klaszterek, amelyeknek keletkezése kétségkívül megelőzi nanoszemcsék növekedését, nem a szemcsék belsejében, hanem azokon kívül találhatók [83]. A nukleáció mechanizmusának magyarázatául szolgáló érvelésünk kiinduló pontja, hogy a Cu meghatározott szimmetriájú klaszterek szerkezetében foglal helyet és ezeket stabilizálja. Ezek a klaszterek az olvadék gyorshűtésekor keletkeznek. Ez a klasztertípus azonban már viszonylag alacsony hőmérsékletű hőkezelések során összeomlik a Cu diffúziójának viszonylagosan kis aktiválási energiája miatt. Ezek a Cu-atomokat tartalmazó klaszterek az átlagosnál sűrűbben pakolt környezetek, bennük a Fe-atomok közötti ferromágneses csatolás gyenge. A lágymágneses tulajdonságok szempontjából ezek tehát tipikusan olyan, ún "7-centrumok", amelyek a koercitív erőt, így az átmágnesezési folyamatokkal kapcsolatos veszteséget is növelik. Lebomlásuk eutektoidos reakcióval történik. Ez a folyamat képezi a nanokristályos csírák nukleációs eseményét, amelynek során tehát a Cu-atomok kiválásával egyidejűen a bcc-Fe csírakezdeményei is létrejönnek. Ezzel magyarázható, hogy a nagyfelbontású elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint a csirák kezdeti stádiumukban nem csupán Cu-ből állnak, hanem Fe-atomokat is tartalmaznak [146,147]. Eközben tehát a ferromágneses csatolás a Fe-atomok között helyileg felerősödik. A szóban forgó, az átlagosnál nagyobb sűrűségű " *reentrumok" megsemmisülnek* és a fent vázolt eutektoidos reakcióban. Ezek a sűrűn pakolt rövidtávú környezetek az Egami által javasolt sűrűség-fluktuációknak felelnének meg [42].

| 5. | <b>sz. táblázat</b> A FINEMET típusú fémüveg prekurzor telítési mágnesezetts | égének(Ms) és | koercitív |
|----|--|---------------|-----------|
|    | erejének változása különböző izoterm hőkezelések hatására (mérés 12          | ill. 300K-on) | [148]     |
|    | Table 1  |               |           |

| Saturation magnetization $(M_s)$ and coercive force $(H_c)$ measu | red |
|---|-----|
| at 12 and 300 K after isothermal heat treatments                  |     |

| Annealings   | M <sub>s</sub> (emu/g)<br>12 K | <i>M</i> <sub>s</sub> (emu/g) 300 K | <i>H</i> <sub>c</sub> (mOe) 12 K | <i>H</i> <sub>c</sub> (mOe) 300 K |
|--------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| As-quenched  | 153.1                          | 131.3                               | _                                | 102                               |
| 400°C/0.5 h  | 154.6                          | 135.0                               | 83                               | 36.6                              |
| 450°C/15 min | 155.1                          | 135.5                               | 154                              | 38.7                              |
| 525°C/4 min  | 159.4                          | 138.2                               | 165.5                            | 67.2                              |
| 525°C/1 h    | 145.9                          | 134.1                               | 67.2                             | < 20                              |



**49. ábra** A Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (FINEMET) típusú fémüveg termomágneses görbéi különböző típusú izoterm hőkezelések után [**148**]

Az "y-centrumok" összeomlása miatt tehát a ferromágneses csatolás helyileg felerősödik és a koercitív erő lecsökken, valamint a telítési mágnesezettség értéke is kismértékű növekedést mutat ebben a stádiumban [148]. Ezt az elgondolást támasztják alá azok a kísérleti eredmények, amelyek az 5. sz. táblázatban kerültek összefoglalásra. Mind az alacsony hőmérsékletű, mind a szobahőmérsékleten mért telítési érték jelentősen növekszik a 400 °C-os, 0,5 órás izoterm hőkezelés hatására annak ellenére, hogy ezen a hőmérsékleten a nanométeres szemcseszerkezet kialakulásáról még nem beszélhetünk (lásd 48. sz. ábra). Ugyanezen hőkezelés hatására már az amorf Curiehőmérséklet (T<sub>c</sub><sup>am</sup>) is kimutatható növekedést mutat, amit szintén a 49 sz. ábra alapján megállapítható. E jelenség általánosabb értelmezésére a szerkezeti relaxáció tárgyalásakor még visszatérek. A fenti értelmezés fizikai tartalmát látszik erősíteni két korai közlemény kijelentése is, miszerint a FeSiB féművegben befagyott, és feltehetően a C-szennyezés által stabilizált "*y-centrumok"* igen stabilak és csak nagy hőmérsékletű hőkezeléssel szűnnek meg [149]. Hoselitz számolt be egy korai közleményben a csekély mennyiségű Cu adalék telítési mágnesezettséget növelő hatásáról FeSiB fémüvegekben [150]. Ugyancsak korai irodalmi információk szerint "csekély mennyiségű" kristályos fázis kiválása csökkenti FeSiB fémüvegekben a hiszterézis veszteséget [151]. E három korai eredmény is megerősíti, hogy a "Ycentrumok" ötvözők általi stabilizációjára vagy éppen destabilizációjára (a Cu nukleációt elsősegítő hatása) más vonatkozásban már korábban is felfigyeltek ugyanilyen típusú lágymágneses amorf ötvözetek vizsgálata során, de magára a jelenségre metallurgiai értelmezést nem adtak.

### 7.8. Klaszterszerkezet és a dinamikus mágneses tulajdonságok változása az amorfnanokristályos átalakulás során (permeabilitás és mágneses veszteség frekvencia-függése) [132, 152, 153]

Gyakorlati szempontból a leglényegesebb kérdés, hogy a "befagyasztott klaszterszerkezet" hatása a feszültségérzékeny mágneses jellemzőkben miként érvényesül az amorf prekurzor ötvözet hőkezelésekor, vagyis mi a viszony a fentiek során tárgyalt "feszültségcentrumok" "kihőkezelésének" folyamata és a technikai (elsősorban dinamikus) mágneses jellemzők alakulása között.







**51. ábra.** FINEMET fémüveg permeabilitásának térfüggése 1 órás izoterm hőkezelések után

Az. 50. és 51. sz. ábrákon az 50 Hz-en mért permeabilitás és a gerjesztő mágneses tér kapcsolatát látjuk 1 órás izoterm hőkezelések után. A maximális permeabilitás ugrásszerűen megnő, 1 órás hőkezelések hatására is már jóval a nanokristályos szemcsék képződésének ill. kifejlődésének hőmérséklete alatt.

Amint ez ismert, a nanokristályosító hőkezeléseket 520-550 °C-közötti hőmérséklet tartományban végzik. Az eredményekből nyilvánvaló, hogy a permeabilitás növekedésében ill. a mágneses veszteség csökkenésében (52. sz. ábra) nemcsak magának a nanoszemcsés szerkezetnek a teljes kifejlődése, hanem a folyamatot megelőző relaxáció ill. maga a nukleációs esemény bekövetkezése is jelentős szerepe kap.(~440 °C).



52. ábra. FINEMET fémüveg veszteségének frekvencia függése 1 órás izoterm hőkezelések után [132]

A maximális permeabilitás már 420-440 °C izoterm hőkezelések után is 70-140x10<sup>3</sup> körüli értékre növekszik. A veszteség is közel felére esik már 350 °C-on az ún. "relaxációs" hőkezelések során is. Ilyen körülmények között a nanoszemcsék kifejlődése még nem történhet meg, csak a kristályos csírák keletkezése és növekedése indul el, a nanokristályos állapotra jellemző koncentráció-eloszlások még inkább az amorf állapotra jellemzők. Különösen a kis-frekvenciájú dinamikus mágneses tulajdonságok javulnak ilyen alacsony hőmérsékletű hőkezelések hatására. Nyilvánvaló tehát, hogy e változások a gyorshűtési folyamatban keletkező klaszterek összeomlásának következményei. Erre utalnak megfelelő izoterm hőmérsékletek után mért telítési mágnesezettség adatai is, ahogy ezt már az 5. sz. táblázatban láthattuk.

Ismételten hangsúlyozzuk tehát, hogy a hőkezeletlen állapothoz képest a telítési mágnesezettség értéke növekszik, a koercitív erő pedig csökken már 400 °C-on félórás hőkezelés hatására is. Ez az olvadék gyorshűtésével járó (az előzőek során tárgyalt) "7-centrumok kihőkezelődésének következménye.

*E megfigyeléseknek technológiai szempontból is lehet következménye*. Azt tapasztaltuk, hogy a hőkezelések hőmérsékletével (tehát az amorf–nanokristályos átalakulás mértékével) összefügg a hőkezelésen átesett induktív elem (vasmag) mechanikai feszültség hatására mutatott érzékenysége, ami a gyártás során reprodukciós problémák megjelenésének lehetőségére irányítja rá a figyelmet **[154]**. Gyártási technológiát érintő megállapítás az is, hogy kisfrekvenciás alkalmazásokhoz nem feltétlenül szükséges a teljes nano-kristályos állapotra hőkezelni a gyártandó induktív elemeket.

### 8. Klaszterjelenségek a féművegek termikus előéletében és a szerkezeti relaxációban

Az előzőek során a kiindulási ötvözet összetételéből származó, valamint az amorf-kristályos átalakulás mechanizmusában felismerhető klaszterjelenségekről volt szó. Láttuk, hogy az összetétel eleve meghatározza, hogy az amorf állapot termikus bomlásakor milyen körülmények között lépnek fel olyan tulajdonságok, amelyek értelmezése indokolja, hogy a homogén, makroszkópos üvegállapot fogalomkörén túllépjünk és a szóbanforgó folyamatot klaszter- jelenségként értelmezzük. A eddigiekben vizsgált jelenségek zöme az amorf állapotnak a megszűnéséhez kapcsolódott, és ebben a komponensek diffúziójának is jelentékeny szerepe volt. A következőkben magában az amorf állapotban lejátszódó, de ugyancsak termikusan aktivált folyamatokat vizsgálva, azoknak értelmezése kapcsán hívjuk fel a figyelmet a klaszterszerkezetre utaló jelekre. Vizsgálataink itt csak szűk területet, néhány mágneses tulajdonságot érintenek: Elsősorban a termikus előélet és az amorf Curie-hőmérséklet ( $T_c^{am}$ ) viszonyához fűződő eredményeket mutatunk be, Fe és FeNi alapú üvegfémekben. A megfigyelt változások egyaránt lehetnek irreverzibilisek és reverzibilisek. A klaszter-jelenségeket mint fázis-reminiszcenciákat (a Fe allotróp módosulataira történő emlékezéseket) értelmezzük.

Az ötvözetek termodinamikai egyensúlyát a kristályos állapot jelenti. Az üvegállapot metastabil, és termikus aktiválással kerülhet alacsonyabb energiaállapotba. Attól függően, hogy mekkora aktiválási energiát kap, vagy a stabil, kristályos állapotba kerül (ezekről a jelenségekről az előző fejezetben volt szó), vagy a kiindulási üvegállapothoz képest stabilabb üvegállapotba alakul át. *Hagyományos értelemben ez utóbbi jelenségkör tartozik a szerkezeti relaxációhoz.* Említettük, hogy a kristályosodást, mint elsőrendű fázisátalakulást, több fizikai tulajdonság és az állapotfüggvények (pl. fajtérfogat (v), entalpia (H), entrópia (S)) törésszerű változása kíséri. A szerkezeti relaxáció ezzel szemben azonos fázison belüli átalakulások sorozata, így a fizikai tulajdonságok változását a folytonosság jellemzi. Termodinamikai szempontból sok, egymáshoz közel álló energiaállapot folyamatos egymásba alakulásáról van szó. Az üvegállapot szerkezeti relaxációnak egy másik jellemzője, hogy mindig az üvegátalakulás (Tg) és a kristályosodás (Tx) hőmérséklete alatt megy végbe.

A fémüvegek egyfázisú jellegéből következik (lásd a 3. ill. 15. sz. ábrákat), hogy a megfelelő összetételű kristályos ötvözethez viszonyítva (amely a legtöbb esetben többfázisú!) kétféle rend megsérüléséről beszélhetünk: sérül a topológiai, és a kémiai rend egyaránt, vagyis az üvegállapot topológiai és kémiai értelemben is metastabil. Ennek a kétféle rendnek a hiánya kelti a szerkezeti relaxáció két összetevő folyamatát: az egyik a kémiai, a másik a topológiai rövid távú átrendező-

# dés. <u>Ellentétben azonban a kristályosodási folyamattal, egyik átrendeződés sem foglal magában hosszú távú diffúziót.</u>

A "relaxáció" fenti értelmezése a soron következő kísérleti eredmények elemzéséhez azonban nem feltétlenül elegendő. A továbbiakban ezért általánosabban kell értelmeznünk a "relaxáció" fizikai tartalmát. Ehhez vissza kell utalnunk a 4. sz. ábrára. A relaxáció fogalmához tartoznak azok az atomi átrendeződések is, amelyek a túlhűtött olvadék, ill. az üvegátalakulás hőmérsékletének tartományába esnek. A 4. ábra szerint az "A" szakaszon a túlhűlő olvadéknak nincs "termikus története" mert a megfigyelés időablakán belül az atomi mozgások minden esetben létrehozzák az ún ergodikus állapotot. Ebből következően a rendszer belső energiája függetlenné válik a hőmérséklet-változás irányától [25]. A "B" szakaszon ez már nem érvényes: mind a térfogat, mind a belső energia a hőmérséklet-változás irányának, valamint a megfigyelés időskálájának is függvénye. Általános értelemben a relaxáció tehát azokat az atomi mozgásokat jelenti, amelyek az ergodicitás helyreállítására irányulnak a megfigyelés ideje alatt. Ebből következik a "relaxációs idő" fogalma. Kérdésként merülhet fel tehát, hogy milyen tulajdonság "relaxációját" figyeljük meg méréseink során, továbbá milyen rendszerek vizsgálatáról van szó. Ennél fogya kulcskérdés, hogy a mérendő tulajdonság relaxációs ideje hogyan viszonyul a mérés idejéhez. Ennek alapján válik érthetővé, hogy miként különbözhet az eltérő sebességgel gyorshűtött, de ugyanazon összetételű fémüvegnek pl. a Curie-hőmérséklete, vagy miért függ a  $T_c^{am}$  a mérése során alkalmazott felfűtés sebességétől. Itt válik lényegessé az is, hogy a vizsgált fémüvegek képződésekor a túlhűlő olvadékban milyen relaxációs idejű atomi folyamatok zajlanak, jellemezhetők-e ezek egyáltalán valamilyen átlagos relaxációs idővel, vagy különböző relaxációs időket kell feltételeznünk a lehűlés során.

Az irodalmi összefoglalóban említett kétféle ("fragile és strong") olvadéktípusok közül az általunk vizsgált rendszerek a kisebb üvegképző hajlamú, ún. "fragile" kategóriába sorolhatók. Ezekben az olvadékban a gyors relaxációs mozgások mellett egyértelműen kimutatták a hosszabb élettartamú "szerkezeti egységek" létezését is [155]. Ugyancsak említésre került, hogy a különböző relaxációs időkkel jellemezhető atomi csoportosulások térben is elkülönülést jelenthetnek [36].

Ennek felelne meg az a tapasztalat, hogy általában a "fragile" olvadékokban a nagy hőmérsékletekre (kis túlhűtésre) jellemző egyetlen relaxációs idő, az ún.  $\beta$ –(gyors) és lassú ( $\alpha$ ) relaxációs időkre hasad szét (lásd 8. sz. ábra). A lassú relaxációs folyamatokkal jellemezhető atomi mozgások a T<sub>g</sub>-nél eltűnnek, mivel olyan metastabil szerkezeti egységekből (klaszterekből) származnak, amelyekben az ergodikus állapot létrehozására irányuló átrendeződés igen lassú (nem észlelhetők a megfigyelést jelentő mérések időskáláján belül). Ezen egységek perkolációja eredményezi az üvegállapot stabil, makroszkóposan állandó tulajdonságait. Ezzel szemben a gyors relaxációs időkkel jellemezhető folyamatok alacsony hőmérsékleteken is érzékelhetőek, így azok a tulajdonságok, amelyek ilyen átrendeződésekhez szorosabban kötődnek, jelentékenyen változhatnak a mérési folyamat ideje alatt is. Ilyen tulajdonságok lehetnek pl. a dinamikus mágneses jellemzők (pl. koercitív erő), de ilyen az amorf Curie-hőmérséklet is. Ennek megfelelően a csekély mértékben változó atomi távolságoktól is érzékenyen függő, helyről helyre fluktuáló erősségű ferromágneses csatolás szerkezeti alapja lehet az  $T_c^{am}$  relaxáció során megfigyelhető változásának.

Noha az említett kétféle relaxációs időre vonatkozó megállapítás, valamint a nagyobb élettartamú atomi csoportosulások létezése és térbeni elkülönülésének kimutatása szerves olvadékok túlhűlése során megfigyelt jelenségek, kézenfekvő, hogy a lassú relaxációs folyamatokat az előzőek során már ismertetett "vegyület jellegű" klaszterekhez kapcsoljuk. Az atomok közötti kötőerő ugyanis ezekben nagyobb, így kisebb járulékot adhatnak az alacsony hőmérsékletű relaxációs folyamatokhoz. Ezt támasztják alá azok a megfigyelések is, hogy a hipoeutektikus Fe-B ötvözetek kristályosodásában (így a már ismertetett nanokristályos átalakulás során is) csak a második kristályosodási lépcsőben jelennek meg a vegyület jellegű kristályos fázisok.

## 8.1. A Curie hőmérséklet és az atomi elmozdulások viszonya néhány gyorshűtéssel előállított kristályos és amorf Fe(Ni) ötvözetben

A kristályos, egykomponensű ferromágneses fémek (Fe, Ni) Curie-hőmérsékletén lezajló ferromágneses-paramágneses, (ún. másodrendű) fázisátalakulás nem jár együtt a fajtérfogat és entrópia törésszerű megváltozásával, értéke a hőmérsékletváltozás irányától független, tehát nem mutat hiszterízist. Az átalakulás az elektronok spinállapotának döntően kollektív átrendeződéséből ered [156]. Ha a ferromágneses-paramágneses átalakulás hőmérsékletének környezetében atomi átrendeződés (kristályszerkezet-változás, tehát elsőrendű fázisátalakulás) is zajlik, a két átalakulás öszszemosódhat, és a Curie-hőmérséklet látszólagos hiszterézis jelenséget is mutathat.

Hasonló a helyzet a fémüvegek Curie-hőmérsékletének mérésekor is: a mérésekkel járó hőkezelések hatására atomi átrendeződések zajlanak a fémüvegek szerkezetében is. Ennek következtében változik a maga a  $T_c^{am}$  is. Hangsúlyozni kell tehát, hogy maga a mérési folyamat is hőkezelést jelent (különösen, ha a  $T_c^{am}$  nagy), tehát önmagában is hatással van a  $T_c^{am}$  értékére. Nem véletlen, hogy éppen a FeNi-bázisú fémüvegek Curie-hőmérséklete változik leginkább a hőkezelések, és magukhoz a mérésekhez fűződő felmelegítés hatására is [66]. Így érthető az a tapasztalat is, hogy az entalpia-relaxáció irreverzibilis része is ilyen ötvözetekben a legnagyobb [60]. Ez a tulajdonság a kristályos Fe-Ni rendszerből öröklődik, ahol ismert, hogy (különösen nagy Ni-tartalomnál) az fcc-bcc fázisok közötti átalakulások kristályos állapotban is lassan zajlanak [157-159]. Joggal tételezhető fel tehát, hogy ilyen jellegű (rövidtávú átrendeződéseket tartalmazó) elmozdulások alkotják az amorf ötvözetek T<sub>c</sub><sup>am</sup> relaxációnak atomi szintű folyamatát. Az elsőrendű fázisátalakulás és a Curie-hőmérsékletváltozás átfedése előnyösen tanulmányozható a nagyobb Fe-tartalmú kristályos Fe-Ni ötvözetekben, mert a kristályos átalakulások viszonylag gyorsak (a Curiehőmérséklet mérésének idejével összemérhetők). Így jó lehetőséget nyújtanak annak tanulmányozására, hogy miként hat egy rövidtávú atomi átrendeződés (adott esetben konkrét, martenzites jellegű fázisátalakulás a Curie-hőmérséklet eltolódására magában a kristályos FeNi ötvözetrendszerben, ha a méréssel egyidejűen atomi átrendeződés is lezajlik. (Tehát akkor, amikor a T<sub>c</sub> környezetében, magának a mérési folyamat kivitelezéséhez tartozó hevítés során - direkt mágneses méréssel nem észlelhető - atomi átrendeződést von maga után) [160,161]. Azt találtuk, hogy ha kellően túlhevítjük vagy túlhűtjük az ötvözetet a Curie-hőmérséklet környezetében (ami szükséges lehet a termomágneses mérések technikai kivitelezése miatt!), hiszterézis figyelhető meg a  $T_c$  mérése során. E hiszterézis-jelenség azonban az átfedő bcc⇔fcc átalakulás következménye. Ismert, hogy a megfigyelhető hiszterézis nagysága a Ni-tartalom függvénye[162]. Ez az fcc-bcc átalakulás martenzites jellegű [163,164]. A FeNi-alapú fémüvegek Curie-hőmérséklet relaxációjának értelmezését elősegítendő, néhány irodalmi eredményt reprodukáltunk kristályos, de olvadékból gyorshűtött állapotú mintákon. A Ni koncentrációkat úgy határoztuk meg, hogy illeszkedjen más (a klaszterszerkezet értelmezését alátámasztó) kísérleteinkhez is. Az említett hiszterézis jelenség figyelhető meg az 52-55 ábrákon, ahol Fe<sub>96</sub>Ni<sub>4</sub> és Fe<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> kristályos ötvözetek termomágneses görbéit láthatjuk a felfűtés és a hűtés irányának megjelölésével. Ha a 4%-os Ni-tartalmú mintát csak a T<sub>c</sub>-ig hevítjük majd azonnal kezdjük a lehűtést, a két görbe futása csaknem azonos a felfűtési és lehűtési szakaszban, tehát a hőmérsékletváltozás irányától csaknem független. Itt is látható azonban, hogy a szerkezeti átalakulás már elkezdődött, aminek eredményeként a hűtési szakasznak megfelelő T<sub>c</sub> kisebb. A fokozódó mértékű túlhevítés (a megfigyelhető T<sub>c</sub> fölé történő melegítés) a bcc→fcc átalakulást teljessé teszi (ez T<sub>c</sub> fölötti átalakulást jelent, ami tehát mágnesesen nem látható, mert az átalakulás eredménye ezen a hőmérsékleten egy paramágneses fázis. [157]). Az ellentétes irányú átalakulás azonban késleltetett, így csak jelentős mértékű túlhűlésnél történik meg (kb. 680 °C-nál). Hasonló hiszterézis jelenséget mutatnak a 54-55 sz. ábrák is. Ezek a 10% Ni-tartalmú ötvözet átalakulását mutatják. Két jelenségre kell azonban itt felfigyelnünk: az egyik, hogy a bcc↔ fcc kristályszerkezet váltás már jelentős mértékben előrehaladott, mielőtt a bcc fázis Curie-hőmérsékletét elérnénk a felfűtési szakaszban (55. sz. ábra). A másik jelenség, hogy az átalakulás után (hűtési szakaszban) a túlhűtéssel kialakuló bcc fázisnak nemcsak a Curiehőmérséklete, hanem a telítési indukciója is kisebb az alkalmazott mágneses térben (maradék ausztenit hatása).



**52.** *ábra* Gyorshűtött Fe<sub>96</sub>Ni<sub>4</sub> kristályos ötvözet termomágneses görbéje



54. ábra Gyorshűtött Fe<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> ötvözet termomágneses görbéje



**53.** *ábra* Gyorshűtött Fe<sub>96</sub>Ni<sub>4</sub> kristályos ötvözet termomágneses görbéje



55. ábra Gyorshűtött Fe<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> ötvözet termomágneses görbéje

Az ábrák tehát világosan mutatják azt az esetet, amikor a  $T_c^{am}$  meghatározását célzó termomágneses görbék felvétele a szerkezet megváltozásával is átfedésben van, mert ez utóbbi átalakulás is közel azonos hőmérséklet-tartományban zajlik le. <u>Hasonlóan szerkezetváltozás (amorf állapotban szerkezeti relaxáció) kíséri az amorf állapot  $T_c^{am}$  meghatározását is, noha ez direkt diffrakciós módszerrel nem követhető nyomon, csak a mágneses jellemzők (jelen esetben a  $T_c^{am}$ ) megváltozásából következtethetünk rájuk. Tekintélyes részük irreverzibilis, amint ez a további eredmények ismertetése során kiderül. Ilyen jellegű átfedésekre mutatunk rá a  $T_c^{am}$  meghatározása során a Fe(Ni)-alapú fémüvegekben is. A jelenlévő üvegképző elemek miatt azonban a jelenségek értelmezése itt jóval bonyolultabb.</u>

Határozott különbséget kell tennünk a gyorshűtés sebességének változásából származó relaxációs folyamatok (a  $T_g$  környezetében zajlanak!) és a kis hőmérsékleteken végbemenő, "hőkezelések által keltett" relaxációs folyamatok között. Az utóbbiak rendszerint izoterm hőkezelések során történnek. Az előzőekből ismerjük, hogy ezek határozott tulajdonságok kialakítására irányulnak (pl. feszültségmentesítő hőkezelések). Nem izoterm relaxációs folyamatok származnak azokból a hevítéssel járó mérésekből, amelyek magának a  $T_c$ <sup>am</sup> meghatározása tesz szükségessé. A mérések előtt ("as quenched" állapot), az üvegátalakulás során befagyott szerkezetről beszélhetünk.

A következőkben a fenti  $T_c^{am}$  relaxációs folyamatokra mutatok be néhány saját eredményt.

Relaxációs folyamatok az üvegátalakulás környékén és ennek hatása az amorf Curie-

#### hőmérsékletre

Régi tapasztalat, hogy az olvadékból történő gyorshűtés sebességének változásával ferromágneses ötvözetekben az amorf Curie-hőmérséklet is változik [73]. E változás szintén relaxációs jelenség eredményének tekinthető abban az értelemben, hogy az üvegátalakuláskor befagyott olvadékszerkezet ergodicitása hűtési sebességfüggő, tehát a lassabban hűtött olvadékból befagyott üveg szerkezete "relaxáltabb". Az eredmények ilyen szintű értelmezése azonban nem haladja meg az általános fenomenologikus kereteket annál inkább, mert a  $T_c^{am}$  nem monoton függvénye a globálisan értelmezett befagyott "szabad térfogatnak". Ennek alapján ugyanis nem válaszolható meg az a gyakori tapasztalat, hogy (különösen több komponensű ötvözetekben) a relaxációs hőkezelések során a  $T_c^{am}$  miért mutat szélső értékeket (pl. csökkenést)[165,**166**, 167].



56. ábra. Gyorsan és lassan hűtött (vékony és vastag) Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>(SiB)<sub>20</sub> fémüveg szalagok Curiehőmérsékletének összehasonlítása [168]



**57. ábra** Különböző sebességgel gyorshűtött amorf FeNiB minták  $T_c^{am}$ –e és azok változása izoterm hőkezelések során

Az 56. sz. ábrán a "vastag" és a "vékony" fémüveg szalag a lassú, ill. gyors hűlési sebességet jelöli [168] (Hasonlóképpen, az 57. sz. ábrán is hűlési sebességet jelölnek a "v" jelzések). Egyértelműen kisebb  $T_c^{am}$  tartozik a nagyobb hűtési sebességgel előállított mintákhoz. Figyelemre méltó, hogy a hűtési sebesség eltéréséből adódó különbségek a tartós, ismételt hőbeavatkozás ellenére is stabilan megmaradnak a soron következő izoterm hőkezelések során, bár a két mérési sorozatban meghatározott  $T_c^{am}$  értékek konvergenciát mutatnak. Az is kiemelendő továbbá, hogy az izoterm hőkezelések kezdeti szakaszában mindkét esetben megfigyelhető az irreverzibilis növekedés. Izoterm hőkezelések hatására a Curie-hőmérséklet növekedése telítési értékhez tart. Általában a nagyobb hűtési sebességgel készült minták mutatnak nagyobb irreverzibilis változást.

A hűtési sebesség bemutatott hatása nem korlátozódik a bemutatott összetételre, elég általános, bár nem kizárólagos érvényű a lágymágneses fémüvegek esetében (pl [73, 169, **170**]. Hasonló  $T_c$ <sup>am</sup> változást tapasztalt pl. a szerző többféle Ni-tartalom esetén is.

Itt jegyezzük meg, hogy a T<sub>c</sub> am irreverzibilis, monoton, telítési értékhez tartó növekedése sem univerzális izoterm hőkezelések során (57. sz. ábra): vannak ötvözetek, amelyeknél a monoton növekedés nem teljesül még egy-egy izoterm hőkezelés során sem [171]. Ilyen pl. maga az 56. ábrán bemutatott Fe<sub>40</sub> Ni<sub>40</sub>(SiB)<sub>20</sub> ötvözet is. Ennek a komplex jelenségnek a tárgyalására a következőkben kerül sor. A hűtési sebesség változásának és az irreverzibilis T<sub>c</sub><sup>am</sup> növekedés értelmezésének lehetséges útja a már vázolt "klaszterjelenségek" koncepciójának gondolatmenetét követi:



58. ábra A Fe–Ni egyensúlyi diagram és a  $Fe_{40}Ni_{40}Si_6B_{14}$  összetételű üvegfém üvegátalakulását sematikusan ábrázoló TTT diagram (A T<sub>g</sub> hőmérsékletet közel azonosnak tekinthetjük a T<sub>krist</sub>-tel) [168]

Az 58. sz. ábrán a Fe-Ni egyensúlyi fázisdiagramot látjuk, amelybe belerajzoltuk a Fe40Ni40Si6B14 összetételű üvegfém üvegátalakulását sematikusan ábrázoló TTT diagramot is. A T<sub>g</sub>-t olyan hőmérsékletre jelöltük be, amely közel esik a szóban forgó fémüveg kísérletileg is meghatározott kristályosodási hőmérsékletéhez (ez jó közelítéssel a Tg-vel azonos). A kvalitatív ábrázolásból kitűnik, hogy az olvadék üveggé dermedésének hőmérséklete a kiindulási ötvözet összetétele miatt közel áll ahhoz, ahol már az egyensúlyi ötvözet is két fázisú ( $\alpha+\gamma$ ). Az érvelés tehát abból indul ki, hogy a túlhűlő olvadékban magasabb hőmérsékleteken a kovalens jellegű kötéseket tartalmazó (FeNi)<sub>3</sub>B a vegyületkez közelálló összetételű klaszterek stabilizálódnak és számuk folyamatosan növekszik, amint a hőmérséklet az 1.2 Tg közelít. Ezekből a vegyület jellegű klaszterekből áll össze az üvegállapotra jellemző "kovalens jellegű váz". Ez jelentené a lassú

 $dc_{-}619_{-}12$  relaxációs időként jellemzett  $\alpha$ - folyamatot. A szilárd oldat jellegű klaszterekben viszont gyors, (β) jellegű relaxáció zajlik. Ezekben a klaszterekben az atomi átrendeződések elég gyorsak ahhoz, hogy részben követik a mindenkori hőmérsékletnek megfelelő "egyensúlyi" szimmetriákat, amelyeket a Fe allotróp módosulatai határoznak meg. Az átrendeződések a különböző hőmérséklettartományokban tehát olyan irányban zajlanak, amelyek létrehozhatják a hőmérsékletnek megfelelő kristályszerkezetű kritikus csírát: ez nagyobb hőmérsékleten dominánsan fcc, kis hőmérsékleten pedig bcc jellegű. A nagy Ni-tartalom miatt az fcc szerkezet stabilitási tartománya alacsony hőmérsékletek felé tolódik, ezért a "kevert" fázisviszonyoknak megfelelően a [Fe,Ni(B)]bcc ↔  $[Fe,Ni(B)]_{fcc}$  klaszteregyüttes jelenléte képezi a topológiai alapját a gyors, ( $\beta$ ) jellegű relaxációs eseményeknek. Nagyobb hőmérsékleteken a TTT görbe orra körül még túlnyomóan fcc jellegűek ezek a szimmetriák, de a hőmérséklet csökkenésével, amint a hőmérséklet a Tg-hez közelít, a bcc jellegű a klaszterek száma is fokozatosan növekszik. Ennek megfelelően a kétféle klaszterszim*metria keveréke fagy be a T<sub>e</sub> körül.* A két klasztertípus aránya nyilván a hűtési sebességtől is függ adott összetétel esetén, vagyis a

#### növekvő hűtési sebesség, nagyobb bedermedési $T(\rightarrow)$

### $[Fe,Ni(B)]bcc \leftrightarrow [Fe,Ni(B)]fcc$

(28)

csökkenő hűtési sebesség, kisebb bedermedési  $T(\leftarrow)$ 

homogén egyensúly hőmérsékletfüggésének megfelelően a kétféle klaszterszimmetria aránya változni fog. A "befagyott" klaszteregyensúly határozza meg a gyorshűtési sebesség változásából származó T<sub>c</sub><sup>am</sup> eltolódást, de ugyancsak ez az egyensúly fejti ki hatását az alacsony hőmérsékleteken zajló atomi szintű átrendeződésekre is, így a  $T_c^{am}$  változás irányához is döntően hozzájárul, amint a minta hőmérsékletét növeljük a  $T_c^{am}$  meghatározása során, vagy éppen izoterm hőkezelést végzünk. Minthogy a ferromágneses csatolás erőssége az fcc és bcc környezetekben különbözik [172], a gyorsabban hűtött mintáknak kisebb lesz a Curie-hőmérséklete (nagyobb hőmérsékleten dermed üveggé a túlhűlő olvadék, ahol nagyobb az fcc szimmetriájú klaszterek aránya). A kísérleti eredmények tényleg ezt a tendenciát igazolják, vagyis a T<sub>c</sub><sup>am</sup> változásában a kristályos FeNiötvözetek kétfázisú jellegének átöröklésétfigyelhető meg. [168].

### 8.2. Az irreverzibilis T<sub>c</sub><sup>am</sup> relaxáció irányának magyarázata

A kristályos fázisokból öröklött, fcc↔ bcc jellegű rövidtávú szimmetriakeveredés adhat magyarázatot a minták felfűtése során (tehát a T<sub>c</sub><sup>am</sup> meghatározása céljából történő, (felfűtéskor) tapasztalható irreverzibilis T<sub>c</sub><sup>am</sup> növekedésre is. A felfűtés szobahőmérsékletről indul. Ezen a hőmérsékleten már túlnyomóan a bcc környzetek a stabilak. (lásd a 28. egyenletet, ill. az 58. ábrát). Az üvegátalakuláskor befagyott, az összetételtől és a hűtési sebességtől függő "klaszteregyensúllyal" jellemzett szerkezet egyre növekvő aktiválási energiát kap a felfűtés során, amikor a mintát a T<sub>c</sub> <sup>am</sup> meghatározása céljából felmelegítjük. A hőmérséklet növelésekor (kb 350-400 °C-ig), először a kisebb hőmérséklet-tartományban stabil bcc szimmetriájú környezetek jelentik a stabil konfigurációkat. Olyan jellegű szimmetria-átrendeződések indulnak tehát be, amelyek a termodinamikai követelményeknek megfelelően az egyensúlyt képviselik. Az ily módon átrendeződött környezetek a mindenkori hőmérsékletnek megfelelően stabilizálódnak. Ez az átalakulás tehát termodinamikai értelemben a stabilizáció irányában hat, vagyis irreverzibilis. Eszerint, ha a mintát ismételten felmelegítjük egy újabb T<sub>c</sub><sup>am</sup> meghatározás céljából, nem állhat vissza az üvegátalakuláskor keletkező fcc/bcc környezetek aránya, mert ez csak a  $T_c^{am}$ -nél nagyobb, a Tg körüli hőmérsékletekre jellemző. Ez a rövidtávú szimmetria-átrendeződés felel meg tehát az irreverzibilis  $T_c^{am}$  változásnak (növekedés) ezekben az ötvözetekben (Itt konkrétan a FeNiSiB fémüvegről van szó!). A felfűtés eredménye ekkor irreverzibilis relaxációs folyamat, és magából a  $T_c^{am}$  meghatározására irányuló
dc\_619\_12 kísérletből ered. Világosan látjuk ezt a jelenséget az 56-57. sz. ábrákon: az ismételt felfűtések során növekvő, de telítési érték felé tartó  $T_c^{am}$  növekedést észlelünk, mert a hőkezelések eredményeiszuperponálódnak.

Az ergodikus állapot helyreállítására történő (fokozatosan növekvő aktivációs energiával járó), a rövidtávú rend szintjén zajló, nem diffúzív átrendeződések indulnak be a minták felfűtése során. Ezeknek eredménye a termodinamikailag stabilabb, bcc jellegű környezetek kialakulása. Ennek lesz következménye a ferromágneses csatolás erősségének növekedése Ez irreverzibilis azon hőmérsékletek eléréséig, amelyek a T<sub>g</sub>-nek megfelelő atomi elrendezéseket jellemzi. Így belátható az irreverzibilis T<sub>c</sub><sup>am</sup> változások mögött lezajló rövidtávú atomi elmozdulások termodinamikai megalapozottsága is.

Az irodalomban gyakran idézett, a hőkezelések hőmérséklete és a  $T_c^{\text{am}}$  "egyensúlyi" értéke közötti "inverz kapcsolat" létezése nem erősíthető meg ezekből a fenti kísérleti eredményekből, mert a mérésekkel kapcsolatos hőkezelések során nem várható az "egyensúlyi"  $T_c^{am}$  értékének elérése. Ez utóbbi kérdéskör tárgyalására a következőkben kerül sor.

### A $T_c^{am}$ és az izoterm hőkezelés hőmérséklete ( $T_a$ ) közötti inverz kapcsolat érvénye és a hozzá fűződő értelmezés kritikája

Az irodalmi összefoglalóban és a fentiekben is idézett "inverz kapcsolatot" szintén FeNi-alapú és Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> fémüvegekben találták [63, 66]. Az 20. sz. formula is azt az elképzelést tartalmazza, hogy az izoterm hőkezelések során minden hőmérsékleten egyensúlyi értékhez tart az amorf Curie-hőmérséklet változása. A 20. sz. formulában időfüggés nem szerepel, de a 20. sz. ábrán látható görbék alakjából nyilvánvaló, hogy a kezdeti szakasz az ún. irreverzibilis változásokat is tartalmazzák. Ez utóbbi jelenség eredetéről az említett irodalmi hivatkozások nem tesznek említést, eredetének magyarázatát nem kísérlik meg, noha ezek sokkal nagyobb mértékben befolyásolják az "egyensúlyi" T<sub>c</sub><sup>am</sup> értékét, mint magának az izoterm hőkezelésnek a hőmérséklete. Minthogy a nagy hőmérsékleteken hamarabb eléri a T<sub>c</sub>(t) a "telítési" értéket, nyilvánvalóan metszik egymást a görbék (crossover jelenség). Az következik ebből, hogy a  $T_c^{am}$  adott értéke több fizikai mikroszerkezeti állapottal is megvalósulhat, vagyis nincs egyértelmű kapcsolat a relaxáció "konkrét mértéke" és a  $T_c^{am}$  között. A 20. sz. ábrán is látszik, hogy az inverz viselkedés nem univerzális a vizsgált ötvözetben sem: pl. a 300 °C-os hőkezelésre vonatkozó  $T_c^{am}$  (T<sub>a</sub>) görbe alakja nyilvánvalóan nem illeszkedik a többi görbék menetéhez. A FeNi-alapú fémüvegeknél sem jelenthető ki ez az univerzális inverz kapcsolat, valamint a [63,66]-ban közölt monoton változás sem feltétlenül teljesül, amint ezt az alábbi kísérleti eredményeink bizonyítják (59-61 a, b ábrák).





59. ábra. Az amorf Curie-hőmérséklet változása izoterm hőkezelések hatására  $Fe_{40}Ni_{40}Si_6B_{14}$ üvegötvözetben (a T<sub>c</sub><sup>am</sup> kis mágneses térben, felfűtés közben mérve) [171]

60. ábra. Az amorf Curie-hőmérséklet változása izoterm hőkezelések hatására  $Fe_{40}Ni_{40}Si_6B_{14}$ üvegötvözetben (a  $T_c^{am}$  kis mágneses térben, lehűtés közben mérve) [171]

A vizsgált (Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub>) fémüveg Curie-hőmérséklete igen magas (~350 °C). Gondot jelentett ezért a mérési folyamatokhoz fűződő,-már ismertetett mechanizmusú- relaxációs hatások leválasztása. Az ebből eredő bizonytalanság csökkentése érdekében a mérések zömét ezért úgy hajtottuk végre, hogy felfűtési és lehűtési módban is meghatároztuk a T<sub>c</sub><sup>am</sup> értékét. Ez azt jelentette, hogy a mintát a Curie-hőmérséklet fölé hevítettük, minden esetben 30 °C-al. Amíg a minta hőmérséklete a T<sub>c</sub><sup>am</sup> fölött volt, nyilván intenzív relaxáció zajlott le, hiszen ennek sebessége a hőmérséklettel gyorsan növekszik, így a Curie-hőmérsékletet meghatározó rövidtávú rendeződés is folytatódott. Látható, hogy önmagában ez az átrendeződés a a  $T_c^{am}$  további növekedését jelentette, vagyis további irreverzibilis  $T_c^{am}$  növekedésről van szó. Ezáltal az izoterm hőkezelések hatására bekövetkező T<sub>c</sub><sup>am</sup> változások iránya még inkább kirajzolódott. Legfeltűnőbb, hogy nincs monoton jellegű változás a hőkezelési idő függvényében, ahogyan ezt a [63,66] közlemények alapján várnánk. A határozott minimum pl. kimutatható mindegyik izotermán, de a magasabb hőmérsékleteken végzett hőkezelési sorozaton a minimum előbb jelenik meg, annak jeléül, hogy valamilyen termikusan aktiválható rendeződési jelenség zajlik a mintákban az adott időtartományban. A másik feltűnő jelenség, hogy 400 °C alatt nincs inverz kapcsolat a hőkezelések hőmérséklete  $(T_a)$  és a  $T_c^{am}$  "egyensúlyi" értéke kötött. (Megjegyzés: hosszabb idejű hőkezeléseket 350 és 400 °C-on azért nem végeztünk, mert a kezdődő kristálvosodás ekkor már nem zárható ki, lásd későbbiekben a 60. sz. ábrán szereplő termogramot!) Az eredményeket megerősíti, hogy nagyobb mágneses térben (300 mT) történt független mérési sorozat eredményei lényegében hasonló tendenciákat mutatnak. A T<sub>c</sub><sup>am</sup> változásának előjele csak 400 °C hőkezelések során fordul meg, amint ezt a 61.a,b ábrákon láthatóak. Az alkalmazott nagyobb mágneses tér miatt a  $T_c^{am}$  értéke itt mindenütt nagyobb, de a tendenciák változatlanok, így megerősítik azt az állítást, hogy:

- a. nincs monoton, telítési érték felé tartó változás adott izoterm hőkezelés során;
- b. nincs univerzális inverz kapcsolat T<sub>a</sub> és T<sub>c</sub><sup>am</sup> "egyensúlyi" értékek között. Ez az "egyensúlyi" érték nagymértékben függ attól is pl., hogy milyen külső tér alkalmazásával történnek a mérések, következésképpen a T<sub>c</sub><sup>am</sup> változása szerkezeti relaxáció során nem értelmezhető a globális szabad térfogat monoton változásának függvényeként[57], hanem sokkal inkább lokális, klaszter-átrendeződéseknek függvénye.



**61.** *a, b. ábra* Izotermikus hőkezelés hatása  $Fe_{40}Ni_{40}Si_6B_{14}$  üvegfém ötvözet Curie-hőmérsékletére, nagy indukciójú teret alkalmazva, a  $T_c^{am}$ -et felfűtéskor (a) és visszahűtéskor (b) is meghatározva ( $T_c^{am}$ (fel) és  $T_c^{am}$ (le) [171]

Annak érdekében, hogy csökkentsük a  $T_c^{am}$  meghatározásával együttjáró relaxációs folyamat zavaró hatását, az ötvözet Ni-tartalmát megváltoztatva, nagyobb Ni-koncentrációjú ötvözeten (változatlan metalloid tartalommal!) megismételtük a kísérletek egy részét, azt várva, hogy ennek kisebb Curie-hőmérséklete miatt a mérési folyamathoz kapcsolódó "relaxáció" zavaró hatása itt kisebb lesz, így az inverz viselkedést zavartalanul kimutathatjuk. Ez utóbbi ötvözet Fe/Ni-aránya tekintetében is közelebb volt az Egami közleményében szereplő ötvözet összetételéhez [66], noha ez utóbbi kísérletsorozatban sem sikerült a szóban forgó inverz kapcsolat kimutatása, ahogy ezt a 62. és 63. ábrák mutatják.



**62.** ábra A  $T_c^{am}$  változása  $Fe_{20}Ni_{60}Si_6B_{14}$  üvegfémekben 1 órás hőkezelések hatására. A minták egy párhuzamos sorozatát hőkezelés után 20 óráig cseppfolyós N<sub>2</sub>-ben (-196°C) kezeltem (LN jelölés) **[173]**(betét ábra: a felfűtés és lehűtés közben mért A  $T_c^{am}$  közötti különbség 77K-en hevertetett és as quenched mintákon különféle izoterm hőkezelések után.)

**63.** ábra A felfűtés és visszahűtés során mért  $T_c^{am}$  különbségének változása az egy órás izoterm hőkezelések hatására. A minták párhuzamos sorozata a hőkezelések után cseppfolyós N<sub>2</sub>-ben kezeltem 20 órán keresztül

Az ábrák értelmezéséhez az alábbi magyarázat szükséges: az 62. sz. ábrán mind hőkezeletlen, mind hőkezelt állapotban (hőkezelések 250, 300, ill. 350 °C-on, 1 óra) látható a felfűtési és lehűtési módban meghatározott  $T_{C}^{am}$  egyaránt, a 62. betétábra magyarázatára a későbbiek során még visszatérek. Egyértelmű, hogy a Curie-hőmérséklet kis értéke ellenére jelentős a méréssel kapcsolatos "relaxációs" T<sub>c</sub><sup>am</sup>-változás annak ellenére, hogy a minta termikus stabilitása (kristályosodási hőmérséklete) lényegesen nagyobb, mint a  $T_{C}^{am}$  [169]. Ennek alapján tehát azt vártuk, hogy a mérési folyamat nem képvisel olyan termikus aktiválást, amely a Curie-hőmérséklet megváltozásának alapját képező rövidtávú átrendeződést indítana el az ötvözetben. A kísérletek azonban ezt nem igazolták. Lényeges irreverzibilis növekedés történik az előző hőkezeléseknek alávetett mintákon is (250, 300, ill. 350 °C-os hőkezelések). A másik lényeges megfigyelés, hogy az inverz kapcsolat itt sem mutatható ki a T<sub>C</sub><sup>am</sup> és T<sub>a</sub> között, viszont nagyobb hőmérsékleteken (300 °C fölött) itt is szerkezetváltásra utaló visszafordulás ( $T_c^{am}$  csökkenés) látszik a növekvő hőkezelési hőmérséklet hatására. Ez a szerkezetváltás itt kisebb hőmérsékleten indul el, mint a 40 % Nitartalmú mintában. Ezek a kísérletek arra utalnak, hogy a T<sub>C</sub><sup>am</sup> változásához már igen kis aktiválási energiájú átrendeződések is hozzájárulnak, vagyis a vizsgált fémüveg viszonylag nagy termikus stabilitása ellenére olyan másodlagos relaxációs jelenségekkel van dolgunk, amelyek akár szobahőmérséklet alatt is előfordulhatnak. A méréseket előtti "hőkezeléseket" ezért alacsony hőmérsékletű hevertetésekkel egészítettük ki (a mintákat 24 óráig -196°C-on tartottuk) és a T<sub>C</sub><sup>am</sup> méréseket ezeken a mintákon is megismételtük. Az eredményeket ugyancsak a 62. és 63. sz. ábrákon tűntettük fel. Azt tapasztaltuk, hogy a  $T_{C}^{am}$  csökkent a folyékony N<sub>2</sub>-ben történt hevertetés hatására. Ugyanakkor a Curie-hőmérséklet meghatározásával kapcsolatos "mérési relaxáció" sebessége felgyorsult. Ennek megfelelően, az ellentétes irányban (fűtés-hűtés) meghatározott T<sub>C</sub><sup>am</sup> értékek különbsége pozitív az as-quenched állapotú mintákon ez a különbség viszont csökken az előzetes hőkezelések eredményeként, majd 350 °C-os hőkezelés után előjelet vált, jeléül annak, hogy e hőmérséklet körül van az a szerkezeti átrendeződés, amely fölött a T<sub>C</sub><sup>am</sup> már csökken a T<sub>a</sub> további növelésének hatására. Ennél az összetételnél sincs tehát inverz kapcsolat a T<sub>a</sub> és a T<sub>C</sub><sup>am</sup> között. A vázolt tendenciák a 63. sz. ábrán láthatók. Ismételt izoterm hőkezelések hatását tanulmányozva tehát kijelenthető, hogy nincs univerzális érvénye a  $T_{C}^{am}$  és a  $T_{a}$  közötti inverz kapcsolatnak.

### dc 619 12 8.3. Alacsony hőmérsékletű kezelések hatása néhány mágneses tulajdonságban

A közelmúltban, e dolgozat eredményeinek publikálásával párhuzamosan több, független megfigyelés szerint, termikus eredetű feszültségek keletkeznek a gyorshűtött mintákban kellően alacsony hőmérsékletű hevertetés során. Szerkezeti jellemzők és több fizikai tulajdonság irreverzibilis változását valószínűsítik ennek alapján [174,175]. Kísérleteink során azt vizsgáltuk, hogy a jelenség mennyire összetételfüggő, és miként mutatkozik meg a Curie-hőmérséklet, valamint néhány feszültségérzékeny tulajdonság az ilyen típusú hőhatások során.

#### Az amorf Curie-hőmérséklet változása alacsony hőmérsékletű (-196 °C-os) hevertetés során

Fe(Ni)-bázisú fémüvegekben látható az alacsony hőmérsékletű hevertetés hatása a 65. a,b,c ábrákon. Több megjegyzés kívánkozik az ábrákon feltüntetett adatokhoz: a  $Fe_{40}Ni_{40}Si_6B_{14}$  fémüveg előzetes hőkezelést kapott ("a" ábra). Ennek oka, hogy az ilyen összetételű fémüveg nagymértékű instabilitást mutat hőkezelés nélküli állapotban a mérések során.

*A* "*b*" ábra összefoglalja ugyanezen a mintán az folyékony nitrogénes kezelés (LN), a hidrogénnel történő telítés (H), valamint e két kezelés együttes hatásának eredményét a  $T_{C}^{am}$  változására.



**64.** *a,b,c ábrák* Az alacsony hőmérsékletű(-196 °C-os) hevertetés hatása a Fe(Ni)-alapú fémüvegek  $T_C^{am}$ -re, ismételt felfűtések során [176]

A "c" ábrán szereplő fémüveg összetétele lényegesen eltér az előzőtől, de ez is tartalmaz. 5% Ni-t. Termikus stabilitása ennek a fémüvegnek viszont kisebb, és minthogy a  $T_c^{am}$  nagy, közbülső hőkezeléseket nem végezhettünk a Curie-hőmérséklet mérések között. Ez utóbbi összetételre is igaz, hogy a -196 °C-os hevertetés  $T_c^{am}$  csökkenést eredményezett. Lényegesnek tartjuk azt a megfigyelést, hogy az amorf állapot Curie-hőmérséklete ennek a fémüvegnek mintegy 100 °C-kal nagyobb, mint a megfelelő B-tartalmú biner ötvözeté (lásd: 44 a és az 51a ábrákat!). Ez a nagymértékű változás, ami mindössze 5 % Ni hatása, feltétlenül magyarázatra szorul. E kérdésre a továbbiak során még visszatérek.



**65.** *a, b ábra*  $Fe_{81}Si_4B_{15}$  és  $Fe_{83}Si_2B_{15}$  minták Curie-hőmérsékletének változása 200 <sup>0</sup>C-os izoterm hőkezelések hatására; (a minták kétféle hűtési sebességgel készültek, egy párhuzamos mintasoron előzetes LN-es kezelést alkalmaztunk)**[173]** 

A 65. a, b ábrák alapján nyilvánvaló, hogy a 77K-os kezelés hatása nem korlátozódik csupán a FeNi-alapú fémüvegekre. Az ábrán látható méréssorozatot FeSiB ötvözeteken végeztük. Az eredmények arra is felhívják a figyelmet, hogy az alacsony hőmérsékleten történt hevertetés olyan stabil szerkezeti "lenyomatot" eredményezett a mintákban, amely még a  $T_{C}^{am}$  mérést követő, 200 °C-os, ismételt hőkezelések után is nyomot hagy a relaxáció további menetében. Nyilvánvaló az is, hogy a jelenség az alkalmazott hűtési sebességtől is függ, ill. azzal kölcsönhatásban van. A másik megfigyelés, hogy a "kezelés" hatásának iránya összetételtől függő. Azt találtuk, hogy a Ni-tartalmú mintákban  $T_{C}^{am}$  csökkenést, míg a tisztán Fe-alapúak esetében inkább növekedést okoz az alacsony hőmérsékletű hevertetés.

Néhány feszültségre érzékeny tulajdonság változása



**66. ábra** -198 °C-on kezelt Fe<sub>20</sub>Ni<sub>60</sub> Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub> mintákon mért koercitív erő összehasonlítása hőkezelés előtt, ill. különböző hőmérsékletű izoterm hőkezelések utáni állapotban



**67. ábra** A permeabilitás (μ) függése a mágneses térerősségtől Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub>-alapú és különböző hőkezeltségi állapotú mintáknál [173]

(Betoldott ábra: ugyanez az ötözet különféle hőkezelések után mért  $T_C^{am}$  értékei és a mérés elé beiktatott cseppfolyós nitrogénes kezelése hatására mért  $T_C^{am}$  értékei közötti közötti különbséget jelöli. (LN: a mélyhűtött minták)

A 66. és 67. ábrákon a feszültségérzékeny koercitív erő és a permeabilitás térfüggése látható. Kiinduló állapotban is és hőkezelt mintákon is nagyobb értéket mutat mindkét fizikai mennyiség akkor, ha előzetesen -198 °C-on kezeljük a mintákat. Ez a tendencia 350 °C-on megfordulni lát-

 $dc_{0}619_{12}$  szik, tehát abban a hőmérséklet tartományban, amelyben a  $T_{C}^{am}$  hőkezelésekre történő változásának jellegében is fordulat történik. A fenti jelenségek arra utalnak, hogy egy nagymértékű, széles hőmérséklet-tartományt felölelő hiszterézis jelenséggel van dolgunk. A  $T_{C}^{am}$  változásának előjele az előzőekben vázolt klaszteregyensúly hipotézisének szellemében a következő módon értelmezhető:

A 28. sz. jelölésű egyensúllyal jellemezhető fcc/bcc klaszterarány fagy be az üvegátalakuláskor (Tg). E tekintetben az üvegátalakulás a martenzites átalakulással azonos jellegű folyamat. Mindkettő kollektív, tehát diffúziónélküli átalakulás. Közös jellemzőjük az is, hogy nagy túlhűtéssel keletkeznek a kiinduló fázisokból. Ismert jelenség az is, hogy a többkomponensű, (ötvözött) acélok martenzites átalakulása szobahőmérsékleten nem fejeződik be teljesen, hanem csak nagyobb túlhűtéssel (alacsonyabb hőmérsékleteken) válik teljesebbé. Ennek analógiájára feltételezzük, hogy maga az üvegátalakulás sem jelenti minden atomi szintű átrendeződés teljes befagyását az üvegátalakulás hőmérsékletén, hanem kis hőmérsékletű kezelés során a (csekély mértékű kontrakció) okozhatja olyan nyíró erők fellépését, amelynek hatására a mintákban rövidtávú szimmetriamódosulások következhetnek be. Mégpedig abban az irányban, amelyet az üvegátalakulási hőmérséklet környékére jellemző klaszterösszetétel határoz meg. Ha tehát a befagyás olyan hőmrsékleten történt, amelyikben még az fcc környezetek kialakulásának kedveznek, akkor ez az egyensúly válik teljesebbé a hőmérséklet további csökkentésével, vagyis a T<sub>C</sub><sup>am</sup> tovább csökken. A minták melegítése során (de a Tg-nél lényegesen kisebb hőmérséklet-tartományban), ahol a bcc körnvezetek stabilabbak, és ahol a rövidtávú atomi átrendeződésekhez az aktiválási energia már elegendő, bcc-szimmetriájú környezetek keletkeznek. A mélyhűtött mintákban nagyobb a szimmetriaváltás hajtóereje, így érthető, hogy ugyanazon mérési (hőkezelési) folyamatban nagyobb sebességűek a T<sub>C</sub><sup>am</sup> változások (lásd 62-63 ábrák)

### 8.4. A középtávú rendeződés, mint mikrofázis szeparáció

Az előzőekben ismertetett elgondolások fogalmilag csak a rövidtávú, topológiai viszonyok kismértékű változásának adhatják értelmezését. A fémüvegben azonban több esetben megfigyeltek ezeknél jóval kiterjedtebb rendeződéseket is, amint ezt az irodalmi összefoglalóban ismertettem [47-50]. Említésre került az is, hogy ilyen, térben nagyobb kiterjedésű struktúrák létezését más üvegtípusokban, ill. túlhűtött olvadékokban is feltételezik [36]. Ezekre a (szerkezet vizsgálatokkal is kimutatható) struktúrákra, ill. a túlhűtött olvadékokban megfigyelhető jelenségekre alapozza Bakai a fémüvegek klaszteres felépítésére vonatkozó elméletét [16]. A középtávú (néhány nm kiterjedésű) klaszterekből álló szerkezeti felépítés mikrofázis szeparációként is értelmezhető, és nemcsak szerkezetvizsgálati módszerekkel [48,49] mutatható ki, hanem magának az üvegátalakulásnak makroszkópos vizsgálata során, a viszkozitás hőmérséklet-függésében is vannak a létezésére utaló jelek [177]. A η(T) két, világosan elkülönülő üvegátalakulást jelez a Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub> fémüvegben a 68. z. ábra szerint. Jogos feltételezésnek látszik, hogy a két üvegátalakulási hőmérsékletnek két tértartományból származó, egymástól térbenileg is elkülönülő relaxációs spektrum az alapja. Nem zárható ki, hogy ennek indirekt hatása jelenik meg néhány mágneses mérési eredményben is, amint ezt a legutóbbi közleményekben is leírják, és a kétféle metalloid együttes jelenlétével értelmezik [178].





**68. ábra** A viszkozitás és a hőtágulási együttható hőmérsékletfüggése a két üvegátalakulási hőmérsékletet mutató Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub> üvegfémben [**177**]

**69.** *ábra* A  $Fe_{40}Ni_{40}Si_6B_{14}$  üvegfém kristályosodási termogramja az üvegátalakulási hőmérsékletek feltüntetésével **[177]** 

A 68. sz. ábrán feltüntetett két üvegátalakulási hőmérséklet fizikai hitelességét alátámasztja a 69. sz. ábrán látható DSC termogram, ahol n(T) függés méréséből származó Tg hőmérséklet éppen a termogram endoterm részére esik (lásd 69. sz. ábra). Amint már az irodalmi összefoglalóban említettük, ez az endoterm jelenség az üvegátalakulás környékén tapasztalható fajhőnövekedésből származik [56, 57]. Itt kell arra a megfigyelésre is ráirányítani figyelmünket, hogy a DSC mérésekkel is kimutatható  $\Delta Cp$  (fajhő-növekedés) a nagy üvegképző hajlam termikus megnyilvánulása, amint ezt a tömbi (bulk) amorf ötvözetekben általánosan is kimutatták [55]. A viszkozitás hőmérsékletfüggésében megjelenő két Tg arra utal, hogy a túlhűlő olvadék az üvegátalakulási hőmérséklet környékén már olyan klaszterekre esik szét, amelyekben a transzlációs mozgások befagyása különböző hőmérsékleten történt meg. A diffúzív mozgások aktiválási energiájának elkülönülése tehát térben is eltérő sűrűségű és összetételű tartományokból ered. Ezek a tartományok azonban nagyobb kiterjedésűek a topológiai és kémiai rövidtávú rendeződés méreteinél, ahogy ezt megfelelő szerkezetvizsgálatok is igazolják [47, 48, 49]. Érthető ennek alapján az a korai megfigyelés is, hogy nincs -a "szabad térfogat" változására skálázható- egyértelmű kapcsolat az amorf Curie-hőmérséklet és a hűtési sebesség között ezekben a "kétfázisú" üvegben. Ugyanez vonatkozik a termikus és a  $T_c^{am}$  relaxáció közötti kapcsolatra is [169]. Ez arra utal, hogy a kétféle klasztertípus közül csak az egyikben változik kimutatható mértékben a ferromágneses csatolás erőssége a hűtési sebesség változtatásával [179].



**70.** *ábra*  $Fe_{25}Ni_{55}Si_{10}B_{10}$  összetételű fémüveg permeabilitásának változása különböző külső hidro-sztatikus nyomáson **[179]**.

Nagy hűtési sebesség esetén a  $T_c^{-12}$  függetlenné válik a hűtési sebesség további változtatásával szemben. Ugyanebben a nagy hűtési sebesség tartományban a T<sub>C</sub><sup>am</sup> a külső hidrosztatikus nyomásra is érzéketlenné válik. A kisebb sebességgel hűtött szalagok (amelyekben a T<sub>C</sub><sup>am</sup> is jelentős növekedést mutat a csökkenő hűtési sebességgel), a T<sub>C</sub><sup>am</sup> is kimutathatóan nyomásfüggővé válik, amint ezt a 70. sz. ábrán látjuk. A jelenség nem értelmezhető az üvegállapotra vonatkozó "homogén kontinuum" kép alapján, amennyiben az üvegátalakulás során befagyott szabad térfogatot egyenletes atomi szintű eloszlásban képzeljük el.

Eszerint azt várnánk, hogy a nagyobb "globális" szabad térfogattal rendelkező üvegállapot nagyobb mértékben reagál a külső, hidrosztatikus nyomás növekedésére. A külső nyomás csökkenti a Curie-hőmérsékletet, amint azt a 70. sz. ábra mutatja, de ezt a csökkenést ebben a nyomástartományban csak a lassan hűtött, vastag mintában sikerült kimutatni. Ez az ellentmondást csak a kétféle klaszterállapotot feltételező mikrofázis szeparáció alapján tehetjük érthetővé: a lassabban hűtött mintában több a bcc jellegű szimmetria, ezért a kezdeti állapot  $T_{\rm C}^{\rm am}$ -e nagyobb. Feltételezhető, hogy a külső nyomás növekedése ezekre a bcc jellegű környezetekre hat elsősorban. Ezzel az atomi térfogatot csökkentve a ferromágneses csatolás csökkentésének irányában fejti ki hatását.

### 8.5. Néhány relaxációs jelenség értelmezése a Fe allotróp módosulatainak hatása alapján (memória effektus, a fázisemlékezés elv)

Az előzőekben láttuk, hogy a Fe  $\alpha$  és  $\gamma$  allotróp módosulatainak hatása nem csupán az amorfnanokristályos átalakulás jellegében mutatható ki, hanem jól értelmezhető segítségével az irreverzibilis Tc am relaxáció irányát meghatározó hajtóerő is. Viszonylag egyszerű összetétel esetén értelmezhető segítségével a Curie-hőmérséklet változásának iránya adott hőkezelési folyamatban is. A feltételezés alapja az, hogy a két allotróp módosulat eltérő szimmetriája a hordozója azoknak a fázisemlékezéseknek (fluktuáló rövidtávú szimmetriák), amelyek az amorf mátrixban akár kis hőmérsékleten is rövid relaxációs idővel, diffúzió nélkül egymásba alakulhatnak.

A Fe µmódosulata (ötvözés nélkül is) jelentős mértékben túlhűthető és stabilitásának hőmérsékleti tartománya az ötvözők hatására nagymértékben módosul [180]. Ismert, hogy az ötvözők egy csoportja az  $\alpha$ , mások a  $\gamma$ fázist stabilizálják, vagyis jelenlétükkel - koncentrációjuktól függő mértékben - az allotróp módosulatok eredeti hőmérséklet-tartományát kiterjeszthetik, ill. szűkíthetik [92]. Jelenlétükkel tehát beleörökítik a befagyott üvegállapotba a lapcentrált ill. tércentrált szimmetriájú környezeteket. Az ötvözők által is stabilizált környezetek együttese képezi azokat a klaszterszimmetriákat, amelyek az üvegátalakulás hőmérséklet-tartományában a transzlációs atomi mozgások befagyásával rögzülnek. Feltűnően nagy hatása van ebben a vonatkozásban a fémes (szintén átmenetifém) Ni-nek, amely ötvözőként (koncentrációjától függő mértékben) kis hőmérsékletre is kiterjeszti az fcc fázis stabilitási tartományát. Jól ismert következménye ennek az fcc→bcc átalakulás sebességének rohamos csökkenése kristályos Fe-Ni ötvözetekben is. Ennek eredményeként az át nem alakult ausztenit fázis jelenléte kristályos állapotban is kimutatható (kevert kristályszerkezet) [158]. Ezzel áll kapcsolatban az fcc↔bcc átalakulás nagy hiszterézise [162], ennek megnyilvánulását láttuk az 52.-54. sz. ábrákon.

Az ötvözők által stabilizált (kevert szimmetriájú) rövidtávú környezetek – a hűtési sebességtől függő arányban fagynak be az üvegátalakulás során. A T<sub>c</sub><sup>am</sup> változásának irányát az irreverzibilis szerkezeti relaxáció során tehát zömében az határozza meg, hogy milyen irányú (fcc↔bcc) átrendeződés zajlik le a hőmérséklet változása (felfűtés, vagy izoterm hőkezelés) során. A változás iránya akár T<sub>c</sub><sup>am</sup> csökkenés is lehet adott hőmérsékleten vagy időtartományban [181,**182**].

#### Az amorf Curie-hőmérséklet változása relaxációs folyamatokban

Amint az előzőek során már említettük, az amorf Curie-hőmérséklet szerkezeti relaxáció során mutatott komplex viselkedésének megértésében a legfőbb akadályt az jelenti, hogy hiányoznak a fenomenológiát kiegészítő mikroszkópos, atomi szintű elmozdulásokat leíró direkt ismeretek. A kis távolságokra terjedő atomi elmozdulások ugyanis megnehezítik ezeket a szerkezeti megfigyedc\_619\_12 léseket. Nagy szerepük lehet itt a kísérleti eredményeken alapuló hipotéziseknek. Az alábbiakban ezért újra összefoglalásra kerülnek azok az érvek, amelyeknek célja a Curie-hőmérséklet változásához rendelhető atomi szintű mechanizmusok értelmezése. Ehhez nélkülözhetetlen a relaxácó fogalmának már idézett általánosabb értelmezése, amely a túlhűlő olvadékban lejátszódó dinamikus események figyelembe vételére is kiterjed.

Itt vissza kell utalnunk a túlhűthető olvadékok széles skálájára, amelyeknek osztályozásában az egyik fő rendező elv az ún. fragilitási paraméter [30,31]. Ennek fenomenológiai alapja a viszkozitás hőmérsékletfüggését leíró egyenletekben szereplő aktiválási energiára vonatkozó feltételezés. Míg a nagy üvegképző hajlamú (strong) olvadékokban Arrhenius-típusú összefüggéssel írható le a viszkozitás változása (vagyis az aktiválási energia változatlansága a feltételezés), addig a gyengébb üvegképző hajlamú olvadékok túlhűlése során a viszkozitás hőmérsékletfüggése ettől lényegesen eltér (feltételezés a hőmérséklettel változó aktiválási energia). A befagyott olvadékban (üvegben) az atomi mozgási lehetőségeket meghatározó lokális kötési állapotok energiatérképe itt heterogén [183]. Ez az állapot dinamikus események eredményeként jön létre, és térben is heterogén tartományok (klaszterek) kialakulását jelenti. Ilyen szerkezeti adottsággal rendelkeznek a jelen dolgozatban tárgyalt féművegek is [31]. Célszerűen a metalloidokkal (elsősorban a jelenlévő B üvegképzővel) stabilizált rövidtávú környezeteket tekinthetjük stabilabbaknak, hiszen ezek hasonlítanak kémiai szempontból leginkább (a Fe és a B-atomok közötti kovalens természetű kapcsolatok irányított jellege alapján is) a nagy üvegképző hajlamú szilikátüvegek rövidtávú egységeihez. Feltételezhetően ezek az egységek csak kooperatív atomi átrendeződéssel (tehát nagyobb aktiválási energiával) kerülhetnek "relaxáltabb" állapotba. Ezen egységekből kialakuló "vázszerkezet" volna az alapja a lassú, (a) relaxációs eseményeknek [32, 34], amelyek az Tg környékén már eltűnnek az olvadék megszilárdulása során. Ennek megfelelően a Tcam változásában sem lehet nagy szerepük a szerkezeti relaxációban, hiszen ezek a folyamatok túlnyomóan a Tg alatti hőmérsékleteken zajlanak. Jóval nagyobb jelentőségük lehet viszont az átmenetifémekkel stabilizált (és kevesebb oldott metalloidot) tartalmazó, szilárd oldat jellegű rövidtávú környezeteknek. Az utóbbiak - az előzőekben kifejtett elgondolás alapján - kevert (fcc-bcc) szimmetriájúak. Minthogy ezekben a klaszterekben a metalloidok koncentrációja kicsi, kisebb aktiválási energiával kelthetők bennük atomi elmozdulások. Ezeknek az irányát az határozza meg, hogy a felfűtés adott szakaszában, ill. a hőkezelés hőmérsékletén melyik szimmetria a stabilabb. A befagyott, kevert szimmetriájú környezetek ennek megfelelően alakulnak át. Az átalakulás iránya (a hajtóerő fokozatos csökkenése mellett) egészen addig változatlan, amíg a relaxáció nem közelíti meg a Tg körül befagyott fcc/bcc arányt. Emiatt tehát nem feltétlenül áll fenn minden hőmérséklettartományban a T<sub>a</sub> és T<sub>c</sub><sup>am</sup> közötti inverz kapcsolat követelménye, ahogy ezt a kísérleti eredmények is mutatják. Ilyen értelemben beszélhetünk a T<sub>c</sub><sup>am</sup> változásának irányával kapcsolatban memória effektusról. Az ismertetett jelenség szerkezeti hordozói tehát viszonylag kis tértartományokra kiterjedő gyors (a polimer üvegek irodalmában "β-jellegű"-nek nevezett) relaxációs jelenségeknek.

Hasonló értelmezést adhatunk a biner, hipoeutektikus Fe-B ötvözetek T<sub>c</sub><sup>am</sup> relaxációjakor tapasztalható irreverzibilis változásoknak is. A hőkezeletlen, gyorshűtött ötvözetek telítési mágnesettségének és a  $T_c^{am}$  anomális koncentráció-függésének értelmezéséről már szót ejtettünk. Az izoterm hőkezelések során tapasztalható - már ismertetett - irreverzibilis  $T_c^{am}$  növekedés tehát ugyanezen a mechanizmus feltételezésével értelmezhető.

### 8.6. A hidrogén oldódása és a klaszerszerkezet kapcsolata Fe(Ni)-alapú fémüvegekben és nanokristályos prekurzor ötvözetekben

A 33. sz. ábra alapján, a fémeknek két nagy csoportja különböztethető meg a hidrogénoldékonyság szempontjából. A kölcsönhatás erőssége szerint: az endoterm típusú oldódás során, ahol a fématomok elektronszerkezete és az oldott H-atom között nem jön létre kémiai kapcsolat, vagy ez a kapcsolat nagyon gyenge, ott a  $H_2$  molekulák disszociációjához szükséges aktiválási energiát nem fedezi a H-atomok beépülésével járó exoterm lépés. Így csak abban az esetben növekedhet az oldott H-atomok mennyisége, ha (izoterm körülmények között, lásd Sieverts törvény)

a külső parciális H-nyomást, vagy – izobár körülmények között - a hőmérsékletet növeljük. Az utóbbi fémtípushoz tartozik a Fe is, amelynél a vázolt hőmérsékletfüggés mellett az is látható, hogy az fcc módolulatban (γ-fázis) az oldékonyság nagyobb. A vizsgált féművegek egy tekintélyes része éppen Fe-alapú, így várható, hogy a kristályos vasra jellemző csekély H-oldékonyság, mint kémiai tulajdonság, a fémüvegre is átöröklődik. A speciális allotróp hatás, amelynek kulcsszerepe van számos metalloid oldékonyságának növekedésében (lásd pl. 34. sz. ábra), szintén szerepet kaphat a H-oldódáshoz kapcsolódó jelenségekben. Minthogy a kémiai kölcsönhatás igen csekély, a H "beoldódása" nem eredményez stabil atomi párkapcsolatokat, ezért elsősorban magának az oldott H-atom időleges jelenlétéből eredő, feszültségek keltésében mutatkozik meg, így a feszültségállapotra érzékeny fizikai tulajdonságok megváltozását eredményezi. Itt tehát a hidrogén nem okoz kimutatható átrendeződést a rövidtávú atomi környezetben, hatása indirekt módon, pl. a koercitív erő (H<sub>c</sub>) növekedését okozza. Ezzel ellentétben azokban a fémüvegekben, amelyeknek valamelyik komponense jelentős hidridképző hajlammal rendelkezik ( $\Delta H < 0$ ), az oldott hidrogén atomok a mátrixot jelentős mértékben át is rendezhetik. Ebbe a csoportba tartoznak a Zr-tartalmú féművegek is. A következőkben az eredmények felsorolása a most vázolt csoportosítás alapján történik meg.

### Az oldott hidrogén által keltett feszültségek lágymágneses fémüvegekben (endoterm típusú Holdódás esete)

A Fe alapú fémüvegekben a H-oldódás mértékét és a kölcsönhatás jellegét alapvetően a Fe (legnagyobb koncentrációban jelenlévő komponens) kémiai tulajdonságai határozzák meg [184]. A hidrogénoldó képesség ennek megfelelően csekély (33,71. sz. ábrák). Az oldott hidrogén hatása a feszültségre érzékeny mágneses tulajdonságokra ennek ellenére jelentős, amint ez a 67-70. sz. ábrákon látható. A biner hipoeutektikus Fe-B, Fe-WB, ill. Fe-VB mintákon ábrázoltuk itt a koercitív erő, az anizotrópia, ill. a lemágnesezési tényező változását, a szobahőmérsékleten végzett (elektrolitikus) hidrogénes telítést követően. A koercitív erő és a mágneses anizotrópia növekszik, a permeabilitás és a lemágnesezési tényező csökken az oldott hidrogén hatására.

E változások közös sajátsága, hogy túlnyomóan reverzibilisek, tehát az oldott H-atomok jelenlétéhez kötöttek. Tartós szerkezeti átrendeződést így nem okoznak, mivel a Fe elektronszerkezetével nem lépnek kapcsolatba. Ha az elektrolitikus H-bevitel után a mintákat szobahőmérsékleten hevertetjük, az oldott hidrogén önmagától eltávozik, és a H-atomok okozta belső feszültségnövekedés csaknem teljesen megszűnik. Minthogy az oldott H mennyisége igen csekély (max. néhány száz ppm!), a kölcsönhatás csak helyi jellegű lehet. Ennek ellenére az egész mintára kiterjedő hatásként mutatkozik meg. Ez azt is jelenti, hogy a H-atomok jelenlétére csak bizonyos aktív feszültségcentrumok érzékenyek, és e feszültségcentrumokban koncentrálódó hatások a magnetostriktív csatolással terjednek ki az egész fémes közegre. Amikor a hidrogén eltávozik, a feszültségre érzékeny tulajdonságoknak közel az eredeti állapot áll vissza a hidrogén eltávozásával összemérhető időskálán [185,186].

dc\_619\_12 30 Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> Η<sub>c</sub> 25 Fe<sub>79</sub>W<sub>5</sub>B<sub>16</sub> [A/m] Fe<sub>80</sub>V<sub>5</sub>B<sub>15</sub> 20 15 · ¥ 10 5 0 ò 200 600 800 1000 1200 -200 400 time of dehydrogenation [min]

**71.** *ábra.* A koercitív erő időfüggése biner  $FeB_{15}$  és  $FeW_5B_{16}$ ,  $FeV_5B_{15}$  fémüvegekben a telítés befejezése után (a "negatív időben" ábrázolt pontok az abszorpció előtti értékeket mutatják [184]



**72.** *ábra.* A permeabilitás időfüggése biner  $FeB_{15}$ ,  $FeW_5B_{16}$  és  $FeV_5B_{15}$  fémüvegekben a telítés befejezése után (a "negatív időben" ábrázolt pontok az abszorpció előtti értékeket mutatják [184]



**73.** *ábra.* A lemágnesezési tényező időfüggése biner  $FeB_{15}$  és  $FeW_5B_{16}$ ,  $FeV_5B_{15}$  fémüvegekben a telítés befejezése után (a "negatív időben" ábrázolt pontok az abszorpció előtti értékeket mutatják [184]



**74. ábra** A magneto-elasztikus anizotrópia időfüggése biner FeB<sub>15</sub> és FeW<sub>5</sub>B<sub>16</sub>, FeV<sub>5</sub>B<sub>15</sub> fémüvegekben a telítés befejezése után (a "negatív időben" ábrázolt pontok az abszorpció előtti értékeket mutatják **[184]** 

Az ábrákon szereplő ötvözetek azonban nem teljesen azonos módon viselkednek az abszorpció, de főként a spontán deszorpció során. Ha pl. a koercitív erő változását követjük nyomon, látjuk, hogy a biner FeB és a FeWB ötvözetekben jóval nagyobb az abszorpció hatására bekövetkező H<sub>c</sub>-növekedés, mint a FeVB esetében. Deszorpció során ezekben az ötvözetekben viszont csaknem teljes a H<sub>c</sub> relaxációja, amint az oldott hidrogén eltávozik. Az abszorpció okozta H<sub>c</sub>-növekedés jóval kisebb a FeVB mintában, viszont e megnövekedett érték tartósan megmarad a vizsgálat időtartama alatt. Ez a megfigyelés egyezésben van azzal, hogy e három ötvözet komponensei közül egyedül a vanádium a hidridképző elem (amelyikben a H exoterm módon oldódik). A V atomok egy része, nyilván helyettesítéses ötvözőként van jelen a Fe-ban dús klaszterekben (részben a vegyület (borid)-jellegű klaszterekbe épül be, de ezek a V atomok a hidrogén abszorpciója ill. diffúziója szempontjából nem tekinthetők aktivnak). A szilárd oldat jellegű atomi környezetben helyet foglaló V-atomok azonban a H-atomokat "befogják" ("H- trapping"). Ezzel a H-atomok diffúziósebességét csökkentik, így csak nagyobb hőmérsékleten, vagy jóval hosszabb időskálán történhet meg a teljes deszorpció. Hatása ennek megfelelően hosszabb idejű (vagy részben irreverezibilis).

A permeabilitás változása ellentétes a koercitív erő változásával, és ugyancsak döntően revezibilis (72. sz. ábra). Az anizotrópia ugyancsak növekszik H-abszorpció hatására, majd újra az eredeti, hidrogénezés előtti értékre áll be. Ez az eredmény teljes mértékben megegyezik más szerzők megfigyeléseivel. Noha az oldott hidrogén koncentrációja kicsi, mégis az anyagminta makroszkópos deformációját okozhatja. Ez a deformáció arányos az oldott hidrogén mennyiségével, és a hidrogén teljes deszorpciója után a deformáció is megszűnik [186, 187,188]. A tényleges deszorpció kinetikáját mutatja szobahőmérsékleten a 74. sz. ábra. Látható, hogy a Fe-B mintákban a deszorpció idejének nagyságrendje azonos a feszültségek relaxációjának idejével *[184].* 

dc\_619\_12



**74. ábra** A hidrogén deszorpciójának időfüggése Fe-B mintában (az előzetesen 77K-en kezelt minták deszorpciós görbéivel együtt) **[185].** 

A hipoeutektikus Fe-B fémüvegek kristályosodási mechanizmusának ismertetetése, valamint ugyanezen ötvözetekben tapasztalt irreverzibilis T<sub>c</sub><sup>am</sup> - relaxációs jelenségek értelmezése során már utaltunk rá, hogy a Fe  $\alpha$  és  $\gamma$  allotróp módosulatainak szimmetriájára emlékeztető rövidtávú környezetek fagynak be gyorshűtéskor az amorf szerkezetbe. Ezeket fázisemlékezéseknek neveztük. Láttuk, hogy nemcsak a kristályosodás mechanizmusának módosításában, hanem a relaxációval együttjáró entalpia-változásban, valamint az amorf Curie-hőmérséklet irreverzibilis változásában is szerepük van (fcc →bcc jellegű, lokális átrendeződések hőkezelések során). A már vázolt gondolatmenet alapján a hidrogén atomok lokális megkötésében is szerepet kell tulajdonítanunk ezeknek az "fcc szimmetriájú" helyeknek. Ebből a szempontból a kristályos Fe-nak, mint mátrix elemnek jellegzetes tulajdonsága (oldódás növekedése a  $\gamma$ fázisban mint allotróp emlékezés) öröklődik át az amorf mátrixba [185]. A 77 K-en tárolt Fealapú fémüvegekben többnyire a  $T_C^{am}$  növekedését tapasztaltunk ezekben az ötvözetekben. Ez a ferromágneses csatolás erősségének növekedésére utal, aminek a rövidtávú szimmetria átalakulások értelmezésében az fcc→bcc jellegű eltolódás felel meg. Ezek a szerkezeti meggondolások azt valószínűsítik, hogy az ily módon kezelt fémüvegekben csökkennie kell az oldott hidrogén mennyiségének, mert a H- befogásban aktívabb fcc jellegű környezetek száma csökken. Ennek megfelelően az oldékonyság csökken 77K-es kezelés hatására. A 74.sz. ábrán látható kísérleti eredmények ezt a feltételezést ténylegesen megerősítik [185].

A feszültségcentrumok termikus relaxációja és a H-abszorpció viszonya amorf-nanokritályos átalakulás során [187, 188]

A korábbi vizsgálatok azt mutatták, hogy a FINEMET típusú amorf ötvözetben (prekurzor fémüveg) a H-abszorpció hatására lényeges változást mutatnak a feszültségre érzékeny mágneses jellemzők [186]. Az idézett megfigyelés egyezésben van az előzőekben leírt tapasztalatokkal. A korábban már ismertetett hőkezelési technológia során kifejlődő nanokristályos szerkezet már nem mutat ilyen érzékenységet [187, 188]. E megfigyelésnek azért van jelentősége, mert a prekurzor fémüvegekből készített induktív elemek tekercseléssel előállított vasmagjait hidrogén atmoszférában, vagy hidrogén gázt tartalmazó gázkeverékben hőkezelik. Az előzőek során már leírtuk, hogy a feszültségcentrumok már jóval a nanokristályos szemcserendszer kialakulásának hőmérséklete alatt megszűnnek, lényegében a lezajló nukleációs mefolyamatában. mágneses "lágyulás" tehát jelentős mértékben chanizmus А а feszültsécentrumok megszűnésének következménye, és ebben magának a nanométeres szemcseszerkezet kialakulásának csak kisebb szerepe van [148]. Az oldott hidrogén okozta belső feszültség-növekedés is ugyanebben a hőmérséklet-tartományban szűnik meg. (Már 350 °C-440 °C-os relaxációs hőkezelés után is szembetűnő a változás, amint ezt a 75-77. sz. ábrákon látjuk.) A feszültségre érzékeny mágneses tulajdonságok időfüggése látható ezeken az ábrákon az elektrolitikus hidrogénezést követően olyan mintákon, amelyeken előzetesen már különböző hőmérsékletű izoterm hőkezeléseket hajtottunk végre. Kijelenthetjük tehát, hogy a H befogásában aktív atomi klaszterkörnyezetek a Fe-alapú, lágymágneses fémüvegekben lényegileg megegyeznek azokkal az  $\gamma$ - centrumokkal, amelyek hőkezelés nélküli ("as quenched") állapotban a koercitív erő nagyságának meghatározásában is meghatározó járulékot adnak.



75. ábra. Koercitív erő időfüggése hidrogénes telítés után FINEMET ötvözetben, különböző hőkezeltségi állapotban (- • - as quenched - ■ 350 °C, - • - 440 °C, - + -520 °C 1 h)



**76.***ábra.* Az anizotrópia időfüggése hidrogénes telítés után FINEMET ötvözetben különböző hőkezeltségi állapotban (- • -  $K_i$  as quenched, -  $\circ$  -  $K_{\sigma}$  as quenched, -  $\Box$  -  $K_{\sigma}$  350 °C, -  $\diamond$  -  $K_{\sigma}$  440 °C, - + -  $K_{\sigma}$  520 °C)



77. ábra A teljes lemágnesezési tényező változása a deszorpciós idővel FINEMET mintában, különféle hőkezeltségi állapotban(- • - as quenched, - ■ - 350 °C, 1 h,- ♦ - 440 °C, 1 h,- + - 520 °C, 1 h)

A 75-77. sz. ábrákon bemutatott kísérleti eredmények tehát arra utalnak, hogy az oldott H által keltett feszültség-növekedés, és a feszültségérzékeny tulajdonságokban bekövetkező - zömmel reverzibilis változások - olyan lokális atomi környezetekhez kötődnek, amelyek önmagukban is döntően hozzájárulnak a gyorshűtéskor kialakuló feszültségszint kialakításához. E feszültségcent-rumok a hőkezelések hatására megszűnnek, így a hidrogén-oldékonyság is lecsökken és a kapcso-lódó feszültség-érzékenység is megszűnik.

### 8.7. A hidrogén-abszorpció és az amorf Curie-hőmérséklet kapcsolata

<u>Fe-alapú fémüvegek</u>. Az irodalmi összefoglalóban láttuk, hogy a ferromágneses csatolás erőssége (amit a Curie-hőmérséklet kifejez) nagymértékben függ az atomok közötti távolságtól (atomi

dc\_619\_12 térfogattól). A sűrűbben pakolt (fcc jellegű) környezetekben, amelyekben a Fe atomok közötti távolság az átlagosnál kisebb, gyengébb ferromágneses csatolás érvényesül. Azt is láttuk, hogy ezek a környezetek hidrogént megkötő aktív helyek. A H-atomok beépülése során ezekben a környezetekben a Fe-atomok közötti átlagos távolság növekszik. Ennek következményeként a ferromágneses csatolás erőssége e helyeken erősödik (a Bethe-Slater összefüggés szelleméből következően). E környezetek (a H-atomok tartózkodási ideje alatt) tehát az átlagos ferromágneses csatolás erősségét növelik vagyis az amorf Curie-hőmérséklet növekedését várjuk. Valóban ilyen tendenciát látunk számos Fe-alapú fémüvegben. A 78-82. sz. ábrák a Curie-hőmérséklet változását mutatják az elektrolitikus hidrogénezési folyamatot követően.

Az ábrák számos információt hordoznak, ezeknek ismertetésére kerül sor a következőkben: Az oldott hidrogén hatása zömmel reverzibilis (a hidrogén spontán távozása miatt), amint ezt feszültség-érzékeny mágneses tulajdonságok vizsgálata során láttuk. E tulajdonságok változásának nyomon követése (időfüggés) történt szobahőmérsékleten. A T<sub>C</sub><sup>am</sup> méréseknél viszont jóval bonyolultabb a feladat amiatt, hogy a hidrogén deszorpciója a (mérésekkel kapcsolatos) hőmérséklet növelés miatt felgyorsul. Külön figyelmet fordítottunk ezért arra, hogy a  $T_C^{am}$  mérésével járó hevítés lehetőleg ne mossa el az oldott H okozta ideiglenes hatást. Nagy T<sub>C</sub><sup>am</sup> esetén gyors felfűtést alkalmaztunk, és csak a meghatározni kívánt Curie hőmérséklet várható értékének közelében csökkentettük a felfűtés sebességét, minimalizálva ezzel a méréssel kapcsolatos "relaxációs hatások" zavaró szerepét is. A 78-79. sz. ábrákon látható FeCrB ötvözetek Curie-hőmérséklete nagy, így várható volt, hogy a hidrogén részleges deszorpciója nem kerülhető el, ezért három, egymást követő ciklusban is meghatároztuk a Curie-hőmérsékletet, hogy megbecsülhessük a felfűtéssel kapcsolatos "relaxáció" hatását is (tehát ugyanazon mintán történt mérésekről van szó!). Azt a meglepő eredményt kaptuk, hogy a H-nel telített minta T<sub>C</sub><sup>am</sup>-e mind a három mérési ciklusban nagyobb, mint a telítés előtti állapotban.



78. ábra előzetesen hőkezelt (250 °C (2h) *Fe*<sub>83.4</sub>*Cr*<sub>1.6</sub>*B*<sub>15</sub> *fémüveg Curie-hőmérsékletének* összehasonlítása H-es telítés után és telítés nélküli állapotban ciklikus  $T_{C}^{am}$  meghatározás során

**79.** *ábra* ,, as quenched"  $Fe_{83,4}Cr_{1,6}B_{15}$  fémüveg Curie-hőmérsékletének összehasonlítása H-es telítés után és telítés nélküli állapotban ciklikus meghatározás során

Számos Fe-alapú mintán hasonló tendenciát tapasztaltam, de a hidrogén-oldódás okozta T<sub>C</sub><sup>am</sup>növekedés nagymértékben függ a minta termikus előéletétől is, tehát az előzetes hőkezelésektől, ahogy ez a 78, 79. sz. ábrák összehasonlítása alapján is nyilvánvaló. Az összehasonlítás alapján látható, hogy az előzetesen izoterm hőkezelésen átesett minta T<sub>C</sub><sup>am</sup>-e jóval nagyobb. Az oldott hidrogén hatása az előzetes hőkezelés ellenére világosan kirajzolódik, és maradandó növekedést jelez az egymást követő mérési ciklusokban. A hőkezeletlen mintákon azonban, függetlenül a Hes telítés tényétől, gyorsabban növekszik a T<sub>C</sub><sup>am</sup>, ami nyilvánvalóan a "mérési relaxáció" következménye. Az előzetes hőkezelés, a mérésekhez kapcsolódó "hőkezelés" valamint az oldott hidrogén T<sub>C</sub><sup>am</sup>-re gyakorolt hatása tehát azonos irányú változást okoz ezekben a mintákban. A három hatás ilyen egybeesése azonban nem szükségszerű, és nagymértékben összetételfüggő is. E három hatásmechanizmus kölcsönös összefüggése azonban részleteiben a mai napig nem tisztázott.

Egy másik lehetséges útja is felmerült a mérésekkel járó "hőkezelési hatások" és az oldott hidrogén direkt szerepének szétválasztására: a T<sub>C</sub><sup>am</sup> értékét ötvözéssel jelentősen lecsökkentettük [188]. Ilyen eredményeket látunk példákat a 77-79. sz. ábrákon.



**80.** ábra A  $T_C^{am}(T_C^{am}(fel))$ : a felfűtés,  $T_C^{am}(le)$ : a visszahűtés során meghatározott  $T_C^{am}$ ) változása Fe75,3Cr9,2B15.5 fémüvegben hidrogénezés előtt és a hidrogén deszorpciójával. A teli háromszög ugyan azon a mintán végzett ismételt mérést jelöl, az üres háromszögek független mintákból álló sorozat mérései[188]



**81.** ábra A  $T_c^{am}(T_c^{am}(fel))$ : a felfűtés,  $T_c^{am}(le)$ : a visszahűtés során meghatározott  $T_c^{am}$ ) változása  $Fe_{72.5}Cr_{11.5}B_{16}$  amorf ötvözet esetében hidrogénezés előtt és a hidrogén deszorpciója során. A jelöletlen  $T_{C}^{am}$  értékek ugyanazon mintán végrehajtott méréseket jelölnek, az 1 jelölés független mintákból álló sorozat, míg az R jelölés egy hidrogénezetlen referencia-minta mérései [188]

dc 619 12



82. ábra  $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$  fémüveg  $T_C^{am}$ -nek változása hidrogénes telítés hatására, és a soron következő (in-situ) hőkezelések után

Az ábrákon feltűntetett adatok közül a "negatív" időben ábrázolt  $T_{C}^{am}$  értékek a hidrogénezés előtti állapotra vonatkoznak. Két mérési sorozat eredményét láthatjuk ezeken az ábrákon: a sötét jelzések ugyanazon mintán történtek úgy, hogy a mintát többször felfűtöttük a Curiehőmérsékletig, ill. fölé, minden esetben 90 °C-ig, és a Curiehőmérsékletet felfűtési és lehűtési módban egyaránt meghatároztuk. Látható hogy közvetlenül a hidrogénezés után mért  $T_{C}^{am}$  lényegesen nagyobb (0 időpontra vonatkozó adat). A fűtési módban mért érték nagyobb, mivel a mintát a két mérés között túlmelegítettük a  $T_{C}^{am}$  fölé (A túlhevítés során az oldott H egy része eltávozik). A " $T_{c}$  up" és " $T_{c}$  down" viszonya az ismételt mérések során azonban megváltozik (lásd 22 óra elteltével történt mérés). Ennek oka az, hogy a mérések megismétlésével az ismételt hevítések hatása válik meghatározóvá. A hidrogén ugyanis gyorsan eltávozik az ötvözetből. A második mérési sorozat független mintákon történt méréseket ábrázol. Minthogy ennél a sorozatnál csak egyetlen hevítés történt minden mintán (a hidrogénes telítést követően a megjelölt időpontokban), a H deszorpciója itt lassabban halad, így minden esetben nagyobb  $T_{C}^{am}$ -et kapunk. A 79. sz. ábra - független mérésként (eltérő kémiai összetétellel) - ugyancsak a fenti eredményeket támasztja alá.

A független mérések bizonyítják, hogy az oldott H az amorf Curie-hőmérséklet "reverzibilis" változását okozza. A változás a H-atomok jelenlétéhez kötött, deszorpció után a  $T_{C}^{am}$  az eredeti értékre áll vissza, ha a mérések közben nincs jelentős szerkezeti relaxáció, amely független változásként elmoshatja az oldott H hatását. Az oldott hidrogén hatása ezekben a mintákban ugyanolyan irányú  $T_{C}^{am}$  eltolódást eredményez, mint a mérésekkel kapcsolatos relaxáció. Minthogy ez a relaxáció időben lassabb folyamat, mint a hidrogén deszorpciója, ezért jellegzetes "cross over" jelenséget figyelhetünk meg a ciklikus mérések során (lásd 77., 79. ábrák).

<u>Összegezve:</u> az oldott H Curie-hőmérsékletre kifejtett hatását kijelenthető, hogy A Fe-alapú amorf ötvözetekben reverzibilis Curie-pont növekedést okoz a H jelenléte. A változás azonos irányú, mint a mérésekkel járó irreverzibilis szerkezeti relaxációé (termikus hatásával ez utóbbi ugyancsak növeli a Curie-hőmérsékletet ezekben az ötvözetekben).

# 8.8. H-abszorpció és alacsony hőmérsékletű kezelés hatása a ${\rm T_C}^{\rm am}$ változására FeNi-alapú fémüvegekben

A 83-85. sz. ábrákon látható, hogy - ellentétben a Fe-alapú fémüvegekkel - a  $T_C^{am}$  egyértelműen csökken az oldott hidrogén hatására. Lényeges megjegyzést kell azonban tenni ehhez a kijelentéshez. Az ábrákon látható változásokat csak előzetesen stabilizált (pl. 250 °C-on előhőkezelt) állapotban sikerült kimutatni, mert a Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>(SiB)<sub>20</sub> minták jelentős instabilitást mutattak a mérési folyamat során ( $T_C^{am}$  mérések nagymértékű szórása "as quenched" állapotban). Hangsúlyozni kellugyanakkor azt is, hogy a mérési eredményeknek e nagy szórása minta-specifikus, és csak a  $dc_{40}Ni_{40}(SiB)_{20}$  féművegekben tapasztalt jelenség. A Fe-alapú ötvözetekben ez az instabilitás nem volt megfigyelhető.



**83. ábra**. Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>(SiB)<sub>20</sub> fémüveg T<sub>C</sub><sup>am</sup>-nek eltolódása elektrolitikus hidrogénezés hatására; a minta előzetesen 24 órás stabilizáló hőkezelést kapott 250 °C-on; a mérési sorozat tagjai között ugyancsak hőkezeltük a mintákat 200 °C-on



84. ábra A hidrogénes telítés, a 77K-es hevertetés, valamint a két kezelés együttes hatásának öszszefoglalása  $Fe_{40}Ni_{40}(SiB)_{20}$  fémüveg  $T_C^{am}$ -nek változásában; (a mérési eredmények az első felfűtésre vonatkozó adatok)



**85. ábra** Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>(SiB)<sub>20</sub> fémüveg T<sub>C</sub><sup>am</sup>-nek változása hidrogénes telítés, 77K-es kezelés, valamint a két kezelés kombinációjának hatására, az egymást követő mérési ciklusok során



86. ábra a Bethe-Slater görbe sematikus ábrázolása olyan esetre, amikor az átlagos atomi távolság növekedésére a lokális Fe/Ni aránynak megfelelően a J növekedhet vagy csökkenhet is egy mátrixon belül a H-oldódás következtében

Az oldott hidrogén  $T_c^{am}$ -re kifejtett hatását ismét *a fázis-emlékezések elve alapján érthetjük meg.* Az előzőekben kifejtett értelmezés alapján ez kevert szimmetriaviszonyokat jelent mind a Fe-, mind a FeNi-alapú fémüvegek szerkezetében. Szilárd oldat jellegű, tehát kevés metalloidot tartalmazó klaszterekről van szó, amelyek a hidrogénatomok befogásában aktív szerepet játszanak. Az fcc-jellegű szimmetriájú helyek lokális kémiai összetétele is jelentőséget nyer ezekben az ötvözetekben (Fe/Ni arány az első koordinációs környezetben). Ha tisztán Fe-atomokból áll ez a környezet, a H-atomok lokális beépülésével kitágul, a Fe-atomok átlagos távolsága ezzel növekszik. Ez a (Bethe-Slater összefüggés értelmében) helyi növekedést eredményez a kicserélődési kölcsönhatásban, így a H-atomok jelenlétében a  $T_c^{am}$  növekszik (80. és 83. sz. ábrák összehason-

dc\_619\_12 lítása). Ugyanígy érthető meg a hidogén beépülésének hatása akkor, ha ezen "fcc centrumok" lokális Ni-tartalma miatt a kicserélődés atomi távolság-függésének jellegét a Ni határozza meg: a H okozta helyi dilatáció ekkor a  $T_C^{am}$  csökkenését eredményezi. Ily módon tehát a klaszterek lokális szimmetriája és bennük a Fe/Ni arány együttesen határozza meg, hogy a H-atomok beépülése a Curie-hőmérséklet csökkenését vagy növekedését eredményezi.

Nyitott kérdés azonban, hogy a H hatása termikusan miért ennyire stabil, időben miért terjed túl a H-atomok oldott állapotának időtartamán.

A 77-79. sz. ábra alapján ugyanis egyértelmű, hogy a hidrogén már 100 °C-os hőmérséklettartományban is spontán deszorpciója figyelhető meg a Fe-alapú mintákban. A FeNi-alapú mintákban lehetséges a H viszonylag magas hőmérsékletű megkötődése is a jelentős Ni-tartalom miatt (lásd 33 ábra). A 300 °C feletti T<sub>c</sub><sup>am</sup> hőmérséklet ismételt meghatározása azonban olyan hőhatást jelent, amelyek után már feltételezhető a hidrogén eltávozása, így annak direkt hatása sem valószínű. Lehetséges tehát, hogy a H-abszorpcióval keltett, "lokális szerkezeti lenyomat" ("imprint") keletkezésével kell számolnunk ezekben a mintákban. Az ilyen lenyomatok keletkezésének eredete, mechanizmusa azonban feltétlenül magyarázatot igényel. A magyarázatot a Hdiffúzió és a mátrixatomok öndiffúziójához szükséges aktiválási energiák nagy különbsége jelentheti. A 32. ábra valóban ezt valószínűsíti: az abszorpció során a hidrogén helyi beépülése olyan rövidtávú szimmetria-átrendeződést indít el a környezetben, amely nem áll vissza azon az időskálán, amelyen belül a H-atomok spontán távozását megfigyeljük. Ennek megfelelően, az amorf Curie-hőmérséklet ennek az elrendeződésnek megfelelő ferromágneses csatolásnak azt az állapotát tükrözi egészen addig, amíg ennek a szerkezeti változásnak a hatását más jellegű relaxációs átrendeződések el nem mossák. A hidrogén beépülése (oldódása) tehát ezekben a közegekben sem jelent teljesen passzív illeszkedést az üvegátalakuláskor keletkező vagy akár az előzetes hőkezelésekkel kialakított szerkezethez, hanem az oldott hidrogén helyi szimmetria-módosulást kelt, így jelenlétével a szerkezeti relaxáció folyamatának részévé, alakítójává válik.

# dc\_619\_12 9. Exoterm típusú hidrogénoldódás és a hidrogén okozta nanométeres kiterjedésű fázis-szeparációk amorf állapotban (Ni<sub>61-X</sub>Zr<sub>33</sub>Cu<sub>x</sub> fémüveg rendszer) [191, 194]

### 9.1. A ciklikus feltöltés és kiürítés néhány szerkezeti következménye: az oldott hidrogén okozota nanométeres struktúraváltozások az abszorbens ötvözetben (térfogati klaszterjelenségek)

Az előző jelenségcsoportban azt a kérdéskört vizsgáltuk, hogy az oldott H-atomok milyen hatást váltanak ki feszültség érzékeny mágneses tulajdonságokra és az amorf Curie-hőmérsékletre. A vizsgált rendszerekben az alapfém mindig olyan volt, hogy benne a H-oldódással járó folyamat endoterm ΔH<sub>298K</sub>>0, (kJ/mol H<sub>2</sub>; FeH:+34 kJ/mol H<sub>2</sub>; NiH:+17 kJ/mol H<sub>2</sub>) (lásd 3. sz. táblázat), így szobahőmérsékleten az oldott állapot szükségképpen metastabil. Alapfeltevésünk az volt, hogy ebben az esetben nincs jelentős kémiai kölcsönhatás az amorf mátrix elektronszerkezete és a H-atom elektronja között, ha tehát a képződéshőre vonatkozó Miedema-képben gondolkodunk (lásd 25. sz. képlet). Ekkor nincs töltésátvitel az atomi (Wigner-Seitz) cellák falán, nincs faleltolódás, vagyis a hidrogén az atomi rádiuszával jellemezhető helyfoglalásáról beszélhetünk a mátrixban. Minthogy nincs tényleges kémiai jellegű hajtóerő, egyedül a lokális szimmetriaviszonyok döntik el a helyfoglalás preferenciáját. Ezek a szimmetriák pedig lényegileg fázisemlékezések, vagyis az az fcc-bcc szimmetriajellegű környezetek keveredéséből származó szerkezeti adottság. Kevés ilyen hely van, így az oldékonyság is kicsi. A pusztán (vagy túlnyomóan) atomi térfogat által meghatározott hatások ellenére nagyon kis atomi elmozdulásokat eredményez azonban a Hatomok időleges jelenléte. Ezek az elmozdulások a ferromágneses csatolás erősségére is hatással vannak, az amorf Curie-hőmérséklet ennek megfelelően változik. E változás - mintegy utóhatásként - a hidrogén atomok deszorpciója után is fennmarad.

A továbbiakban bemutatásra kerülő hidrogén-abszorpciós jelenségek a Ni<sub>61-X</sub>Zr<sub>33</sub>Cu<sub>x</sub> fémüvegekhez kapcsolódnak. Az összetételből látható, hogy ezek Zr-tartaloma jelentős, ennek hidridje pedig nagy negatív képződéshőjű vegyület ( $\Delta H_f$  (ZrH<sub>2</sub>): -163 kJ/mol H<sub>2</sub>). A hidrogénoldódás itt tehát exoterm. A másik két komponens (Ni, Cu (CuH: + 21 kJ/mol H<sub>2</sub>) pozitív képződési entalpiája az eredő képződéshőt jelentősen csökkenti. A nagy kötési energia csökkentésének szándéka műszaki célokat szolgál (a hidrogén reverzibilis tárolása).

Az alcímben szereplő "exoterm" kifejezés termodinamikai eredete arra utal, hogy (az előzőek során tárgyalt "endoterm" típusú rendszerektől eltérően) itt több nagyságrenddel nagyobb a Hkoncentrációról van szó az oldódás során (lásd 33. sz. ábra). Az eredmények ismertetése során látni fogjuk, hogy a telítési koncentráció a H/M ~ 1 (hidrogén-fématomok aránya) értéket is megközelítheti, szemben a 100-200 ppm telítési koncentrációkkal, amelyek az előző ötvözetekre jellemzőek voltak. Ha a 33. sz. ábrát szemügyre vesszük, nemcsak ezt a nagy telítési koncentráció különbséget láthatjuk a két oldódási típus között, hanem azt is felismerhetjük, hogy az exoterm és endoterm típusú oldódásra jellemző ellentétes hőmérsékletfüggések kölcsönösen kiegyenlíthetik egymást adott fémpárból képződő ötvözetben, adott koncentrációviszonyok teljesülése esetén. Ez történik pl. a Pd-Pt ötvözetnél, amelyek szilárd oldatot képeznek (tehát egyetlen fázist alkotnak). Ugyanazon fázison belül láthatóan atomi szinten megtörténik ez a kiegyenlítődés. Ennek eredménye az, hogy a hőmérséklet növelésével (széles T-tartományon belül) nem változik az ötvözet egyensúlyi H-tartalma.

A maximális H-tartalom ilyen ellentétes kémiai affinitású komponensek esetén nyilványalóan közötte van a partnereket tisztán jellemző egyensúlyi értékeknek. A következőkben ismertetésre kerülő abszorbens közegek (féművegek) termodinamikai értelemben szintén egyfázisúak, és komponenseik az előbbi példához hasonlóan, ugyanúgy ellentétes kémiai kategóriába sorolhatók be, de bennük a H-abszorpció eredően exoterm folyamat. Ez akkor van így, ha az alkotó átmenetifémek közül legalább az egyik stabil hidridképző elem. Ilyen példákat a 37-38. ábrákon láthattunk. Ezekben az ötvözetekben az oldódást technikai szempontból "reverzibilis", mégpedig abban az értelemben, hogy kisebb parciális H-nyomáson vagy nagyobb hőmérsékleten az oldott hidrogén egy tekintélyes része visszanyerhető. Ez a hidrogéntárolás alapja fémes közegekben.

Vizsgálatainknak határozott műszaki célja volt. Tanulmányozni akartuk a hidrogéntárolás működését jelentő ismételt, ciklizálható telítési-kiürítési folyamatokat olyan rendszerekben, amelyek szerkezeti adottságaik miatt nem mutatnak konkrét hőmérséklethez köthető (izoterm) platót, mivel itt a hidrogéntartalom növekedését nem követi fázisátalakulás, mint a kristályos, fémes hidridképző fémekben vagy ötvözetekben. A hidrogénnel történő telítést itt gáz atmoszférából hajtottuk végre, mivel ez műszakilag ígéretesebb, a telítési paraméterek ugyanis széles tartományban változtathatók (P,T,t). A folyamatos ciklizált telítés-kiűrítés jelenti a tároló működését. Két alapvető jelenségre irányultak a kísérletek:

- az abszorpciós ciklusidőt meghatározó folyamatok megismerésére,
- a ciklikus működés határait jelentő termodinamikai értelemben irreverzibilis jelenségek megismerésére, amelyek a tároló élettartamát határozzák meg.

A nagyszámú kísérletben mindig szerepel a mintában "oldott" hidrogéntartalom. Ennek direkt meghatározására a kísérletek nagy száma miatt sem technikai sem financiális okokból nem gondolhattunk. A ciklikus telítés-kiürítés nyomon követésére ezért egy alkalmas fizikai tulajdonságot kerestünk és ezt az in-situ ellenállásmérésben találtuk meg. Mindenekelőtt meg kellett győződnünk arról, hogy a relatív ellenállás megváltozásával a hidrogéntartalom változása reprodukálhatóan nyomon követhető. A kísérletek tekintélyes része ennek bizonyítására irányult.

Azt találtuk, hogy az oldott H koncentrációjának egyértelmű kapcsolata van a fémüveg szál elektromos ellenállásával, egyezésben néhány korábbi megfigyeléssel [189-193], így lehetőség nyílott a H-oldódás folyamatos nyomon követésére [194]. A reprodukció és a kvantitatív összehangolás érdekében azonban több módszerrel is (többek között direkt súlyméréssel) nyomon követtük a H mennyiségi változását az abszorpciós-deszorpciós folyamat során. Erre vonatkozó néhány eredmény ismertetésére kerül sor az alábbiakban:

A 87-89. sz. ábrák a relatív ellenállás-változás és a H-tartalom kapcsolatát mutatják a megjelölt összetételű féművegben (illesztett, piros színű görbe, amelyet nagyszámú tömegmérési adatra illesztettünk rá. A hidrogéntartalmat néhány esetben kromatográfiával ill. NMR módszerrel is meghatároztuk [195].

## dc\_619\_12

A hidrogéntartalom és az elektromos ellenállás kapcsolata: a reverzibilisen oldott hidrogén mennyisége ás az elektromos ellenállás-változás közötti összefüggés



**87. ábra** A hidrogénezés előtti állapotra normált ellenállás (R/R<sub>0</sub>) és a hidrogéntartalom (H/M) kapcsolata Ni<sub>67</sub>Zr<sub>33</sub> amorf ötvözetben. A hidrogén feltöltés 293 K-en, 6 MPa hidrogénnyomással történt



**88.ábra** A H-tartalom és a relatív ellenállás változás kapcsolata ( $R/R_0$ ) Ni<sub>61</sub>Zr<sub>33</sub>Cu<sub>6</sub>. fémüvegben (piros jelzés: illesztett görbe direkt tömegmérés alapján, NMR-rel meghatározott H-tartalom, (kék színű pontok: H-tartalom kromatográfiás meghatározás szerint)



**89. a,b. ábra** A hidrogénezés előtti állapotra normált ellenállás (R/R<sub>0</sub>) és a hidrogéntartalom kapcsolata Ni<sub>51</sub>Zr<sub>33</sub>Cu<sub>16</sub> és Ni<sub>34</sub>Zr<sub>33</sub>Cu<sub>33</sub> amorf ötvözetben

619

Látható, hogy a különböző H-tartalom meghatározására használatos módszerek nem adnak teljesen azonos eredményt. Az NMR módszerrel meghatározott adatok pl. szisztematikusan nagyobbak, a kromatográfiai módszerek pedig kisebbek, mint az ellenállás-változásból meghatározható értékek. Itt kell megjegyeznünk, hogy a relatív ellenállás-változás illesztőfüggvényének paraméterei összetétel specifikusak. A függvény felvétele tömegmérési adatokon alapul, hatvány függvény jellegű minden esetben, vagyis az ellenállás növekedése sehol nem lineáris függvénye a Hkoncentrációnak, egyezésben más, (nem híg) szilárd oldatok viselkedésével [197].

Összehasonításul más összetételű (de azonos Zr-tartalmú) ötvözetekben is vizsgáltuk ezt az öszszefüggést, amelyeknek eredménye a 85. és 86. ábrákon került összefoglalásra. Kijelenthetjük, hogy a tömegméréssel kapott H-tartalom meghatározás és a redukált ellenállás-változás között egyértelmű kapcsolatot találtunk a vizsgált ötvözetcsaládban.

Összefoglalva a fenti négy ábra eredményeit, megállapíthatjuk, hogy a különböző módszerekkel meghatározott H-tartalom szórása a terner (sok Cu-t tartalmazó) ötvözetben a nagyobb, de a tömegmérési adatokra illesztett függvényekkel egyértelmű kapcsolat határozható meg a redukált ellenállás értéke és a H-koncentráció között. A terner ötvözetekben tapasztalt szórásnak több oka lehet, pl. inhomogenitás, főleg a kisebb H-koncentráció tartományában. A fentiek alapján megbízható eszköznek ítéltük meg a relatív ellenállás-változás mérését a ciklikus abszorpció és deszorpció mechanizmusának, kinetikájának nyomon követésére. A műszaki következtetések szempontjából is érdekes eredmények tipikus példáját láthatjuk a 90. ábrán.



90. ábra. A relatív ellenállás-változás (R/R<sub>0</sub>) H-oldódás során Ni<sub>67</sub> Zr<sub>33</sub> fémüvegben. Az ábrán látható, hogy az első telítés csaknem 100 óra alatt, a második és harmadik telítés (b, c) már mintegy 6 óra alatt megtörténik annak megfelelően, hogy a fémüveg szalag felülete aktiválódott. Magasabb hőmérsékleteken történő telítésnél (d, e) az egyensúlyi H-tartalom is, ennek megfelelően a hozzá tartozó  $R/R_0$  érték is kisebb.

Két minta telítése történt minden esetben, a minták galvanikusan párhuzamos kapcsolásban voltak. Az " a" jelzésű görbék az első telítési folyamatot mutatják szobahőmérsékleten. Látható, hogy a telítési idő igen hosszú. Látható az is, hogy a két párhuzamos minta az első telítési ideje nem azonos. A második (b) és harmadik (c) kb. 6 órányi idő alatt megtörténik szobahőmérsékleten. Nagyobb hőmérsékleten (393K) történő telítésnél az egyensúlyi H-tartalom természetesen kisebb, ennek megfelelően a hozzátartozó egyensúlyi R/R<sub>0</sub> érték is alacsonyabb. Az 5. táblázatban összefoglaltam a vizsgált minták maximális és minimális hidrogéntartalmát, amelyet nem csupán ellenállásméréssel, hanem tömeg- és NMR mérésekkel is alátámasztottunk. Reverzibilisnek tekintettük az alkalmazott kísérleti körülmények között (hidrogénezés: 6 MPa H<sub>2</sub>, 293K; kiürítés:

0,001 MPa, 373K) maximálisan bevihető és visszanyerhető hidrogénmennyiségek közötti különbözetet.

Jól látható, hogy a legnagyobb reverzibilis hidrogéntároló képessége a kétalkotós Ni–Zr ötvözetnek van, a rézötvözés hatására a maximálisan oldható hidrogén mennyisége nem csökken ugyan nagymértékben, de a 100 °C-on vákuumozással visszanyerhető (reverzibilis) hidrogén mennyisége már jóval kisebb.

/NMR

| 0,001 MPa, 373K) elérhető maximális és minimális H/M értékek |                                   |   |  |  |
|--|-----------------------------------|---|--|--|
| Összetétel   | Ni <sub>67</sub> Zr <sub>33</sub> | Ni <sub>61</sub> Zr <sub>33</sub> Cu <sub>6</sub> | Ni <sub>51</sub> Zr <sub>33</sub> Cu <sub>16</sub> | Ni <sub>34</sub> Zr <sub>33</sub> Cu <sub>33</sub> |
| Elérhető max. H/M  | 0,689 /0,58                       | 0,706 /0,64                                       | 0,522  | 0,677 /0,58  |
| Elérhető min. H/M  | 0,171/0,17                        | /0,37   | 0,235  | 0,388 /0,29  |
| Mérés módja  | Tömegmérés                        | Tömegmérés  | Tömegmérés   | Tömegmérés   |

/NMR

/NMR

**5. táblázat:** Az alkalmazott kísérleti körülmények között (hidrogénezés: 6 MPa H<sub>2</sub>, 293K kiürítés:

Az ismételt hidrogénezések nem az  $R/R_0=1$  állapotból indulnak. Ennek oka az, hogy a minták 293-373 K közötti vákuumozások során elfogadható időtartam alatt nem adták le teljes hidrogéntartalmukat (90. ábra). Erre részben magyarázatot adhat az, hogy a hidrogén az abszorpció során szerkezeti átalakulást okoz az anyagban, új kötéseloszlás alakul ki a H- és Zr-atomok között. Ezeknek a kötéseknek egy része olyan erős, hogy a hidrogénezés hőmérsékletén végzett vákuumozás során már nem szakad fel. Az így megkötött hidrogén lesz a minta hidrogéntartalmának adott körülmények között – irreverzibilisen kötött része. Maga a tény, hogy egy adott hőmérsékleten hidrogénezett minta ugyanazon hőmérsékleten a megvalósítható deszorpciós idők alatt nem üríthető ki, annak a jele, hogy a hidrogén nem csak belehelyezkedik egy előre adott kémiai környezetbe (Zr<sub>4</sub>, Zr<sub>3</sub>Ni, Zr<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> tetraédere)[94], hanem egy részét át is alakítja azoknak oly módon, hogy az egész rendszer energetikai állapota kedvezőbbé váljon. Feltehető, hogy a lokális kémiai környezetnek ez az átrendezése döntő mértékben az első hidrogénezés során zajlik le (lásd az 5. sz .táblázatot), de a további hidrogénezések alatt is tovább folytatódik, csak sokkal kisebb mértékben. Ezt a komplex diffúzió útján megvalósuló jelenséget nevezem térfogati aktivációnak.



91. ábra Ni<sub>67</sub>Zr<sub>33</sub> amorf szalagok első hidrogénezései különböző hőmérsékleteken,6 MPa H<sub>2</sub> nyomás mellett

A 91. sz. ábra az első hidrogénezés lefolyását mutatja be Ni<sub>67</sub>Zr<sub>33</sub> amorf ötvözetben, különböző hőmérsékleteken. A hőmérséklet hatása világosan látható. Minél nagyobb hőmérsékleten végezzük a hidrogénezést azonos hidrogénnyomáson, annál kisebb lesz az egyensúlyi hidrogéntartalom. Viszont a magasabb hőmérséklet hatására az egyensúly sokkal gyorsabban áll be. (Minthogy a minták azonos felületi előkészítést kaptak, valószínűsíthető, hogy a telítési idő lerövidülésében a térfogati aktiválási folyamat is szerepet játszik.)

## dc\_619\_12

# **9.2.** A ciklikus feltöltés és kiürítés néhány szerkezeti következménye: az oldott hidrogén okozta nanométeres struktúraváltozások (klaszterjelenségek)

Az eddigi kísérleti eredmények ismertetése annak bizonyítására történt, hogy az ellenállás folyamatos mérésével *nyomon követhető a ciklikus abszorpciós-deszorpciós folyamat*, amely a hidrogén fémes közegben történő tárolásának alapjelensége. *Ezek a kísérletek azonban olyan jelenségekre is fölhívják a figyelmet, hogy a reverzibilis viselkedés mellett, részben a technológiai paraméterektől, részben a tárolóanyag összetételétől függően irreverzibilis folyamatok is fellépnek. E folyamatok a vizsgált ötvözet felhasználásának korlátaira mutatnak rá, és alapvetően érintik a tároló ötvözetek működési feltételeit és élettartamát. A kísérleti eredményekből felületi vagy térfogati szerkezetváltozásra (átrendeződésre) egyaránt következtethetünk. <u>Ez utóbbi - a <i>kiterjedése ill. mérete miatt - szintén a klaszterjelenségek csoportjába sorolható.*</u>

Két, műszaki szempontból alapvető folyamatról van tehát szó:

- a felületi mérgeződés [197],
- a hidrogénoldódás okozta belső szerkezeti átrendeződés [198].

A felületi oxidációnak és a hidridképző hajlamnak közös gyökerei vannak. Az alábbi két ábrán néhány fém oxidjának ill. hidridjének stabilitását ábrázoló függvényeket láthatunk [99,199].



89. ábra Fémek oxidjainak képződési szabadentalpiája a hőmérséklet függvényében [199]



90. ábra Fémes hidridek stabilitásának hőmérsékletfüggése [99]

A két ábra összehasonlítása alapján nyilvánvaló, hogy a stabil hidrideket képező fémeknek oxidjai is igen stabilak. Ugyanazon fém oxidjának stabilitása (képződési szabadentalpiája) általában nagyobb, mint a hidrid képződésével járó szabadentalpia változás. Emiatt az oxidképződéshez rendelhető parciális nyomás igen alacsony. Ezért a H-abszorbens ötvözeteket a környezet oxigénjétől óvni kell, mert az abszorbens felüli mérgeződésének legtöbbször a szimultán, vagy ciklusközi oxidáció az okozója. Az oxidáció okozta problémára a 91. sz. ábra utal: 9 feltöltési ciklus után levegőn hagytuk a mintákat megszakítva a ciklikus telítési folyamatot. Láthatóan növekedett ezután a telítési idő, de néhány ciklus után az eredeti értékre állt helyre.



91. ábra. A telítési időt mutatja a ciklusszám függvényében Ni<sub>67</sub>Zr<sub>33</sub> fémüvegben

Az oxigénnel szennyezett felületű mintában a telítési idő azonban még mindig egy nagyságrenddel kisebb az első hidrogénezéshez szükséges időtartamhoz képest. Ez ismét arra a nem kellően ismert jelenségre hívja fel a figyelmet, hogy az első hidrogénes kezelés során olyan folyamatok zajlanak, amelyeknek eredményeként az abszorbens anyag belső "szerkezete" módosul. Ennek következtében a hidrogén gyors abszorpcióját lehetővé tevő lokális szerkezet alakul ki, lerövidítve

ezzel a további ciklusidőket. Az első és a 2-3. hidrogénezés időtartama közötti különbség a térfogati aktiválásról, a megszakítás előtti és utáni hidrogénezések időtartama közötti különbség pedig a felületi aktiválásra vonatkozóan szolgáltat információt.



Hasonló következtetések levonására nyújt kísérleti adatokat a 92. ábra is, ahol különböző felületi előkészítések telítési időre gyakorolt hatását ábrázoltuk [194].

dc\_619\_12 Az oldott hidrogén okozta szerkezetváltozás (nanométeres kiterjedésű fázis-szeparáció) amorf állapoton belül [**194,195**],



**93. ábra.** A telítési ciklusszám növekedésével előrehaladó klaszteresedési folyamat figyelhető meg amorf állapoton belül. A sötét színű klaszterekben a Cu komponens dúsul fel a SAD (Selected Area Electron Diffraction) vizsgálatok szerint a ciklikus telítési folyamat során

A 93. ábrán látható elektrondiffrakciós felvételek valamint a lokális kémiai analízis szerint a ciklikus telítési folyamatok során a hidrogéntároló minta szerkezete fokozatosan átalakul. Ez az átalakulás azonban a kémiai rövidtávú rendnél (az atomi távolságok szintje) legalább egy-két nagyságrenddel nagyobb méretű szerkezeti átalakulást jelent. A megjelenő szerkezet tipikusan új, középtávú rendeződésre utal. Hangsúlyozni kell azonban, hogy *nem kristályos tartományok megjelenéséről van szó, hanem az amorf állapoton belül kialakuló, kémiai összetételben is eltérő fluktuációkat, mikrofázis szeparációt mutatnak a szerkezetvizsgálatok.* Figyelemre méltó a kémiai összetétel helyi megváltozása is, ami nyilván az ismételt hidrogénezés következménye. Ezt a jelenséget a hidrogén által keltett fázisszeparációnak nevezi az irodalom [195,**198**, 200,**201**].

### 9.4. A hidrogén által keltett mikro-fázisszeparáció értelmezése

Amint a térfogati aktiválás fogalmának tárgyalásakor már említésre került, a mikro-fázisszeparáció értelmezésekor is abból az alapvető termodinamikai meggondolásból kell kiindulnunk, hogy a hidrogén exoterm típusú oldódásakor a mátrix atomi környezetével elektronszerkezeti kölcsönhatás is fennáll, így nem puszta helyfoglalásról van szó, hanem a hidrogénatomokat ötvöző elemeknek kell tekintenünk, és ebben a minőségükben a topológiai és kémiai környezetükre is hatást gyakorolnak, azt módosíthatják. Biztos kiindulópontnak tekinthetjük tehát az oldási entalpiának az előjelét és nagyságát. A kísérleti eredményekben tárgyalt átmenetifémek közül csak a ZrH<sub>2</sub> képződési entalpiája negatív. A komponensek hidridképződési ill. oldási entalpiáinak értékei sorrenben a következők: ZrH2(-163 kJ/mol H<sub>2</sub>) NiH(+17 kJ/mol H<sub>2</sub>), CuH(+21 kJ/mol H<sub>2</sub>), FeH(+34 kJ/mol H<sub>2</sub>) (3. táblázat). Már a Fe- és a FeNi-alapú fémüvegeket összehasonlítva is látható volt az oldódást kísérő különbség az érintett tulajdonságok reverzibilitásában. Láttuk, hogy a

GC 619 12 FeNi-alapú ötvözetekben a H-oldódás a hőmérséklet növelése után is stabilabb "lenyomatot" hagyott a környezetében, ami a  $T_c^{am}$  maradandó megváltozásában jutott kifejezésre (az első szomszéd atomi távolságok ill. lokális szimmetriák változására utaló jel). Az exoterm típusú H-oldódás elektronszerkezet határozott változásával jár [101]: a Fermi-nívóhoz legközelebbi, a Zr-hoz tartozó 4d elektronok nagyobb kötési energiákhoz tartozó sávot alkotnak a hidrogénnel, s emiatt az  $E_F$ körüli elektronsűrűség nagymértékben lecsökken.

A Zr-t tartalmazó ötvözetek ciklikus telítési kísérletei arra utalnak, hogy a H-oldódással járó jelentős elektronszerkezeti kölcsönhatásoknak az atomi környezetek topológiájában és a kémiai rövidtávú párkapcsolatokban is határozottabb következményei vannak. Az oldott hidrogén a ciklikus hidrogénezési folyamat során a befogadó fémes mátrixot fokozatosan átrendezi. Ez az átalakulás középtávú (nanométeres távolságokra is kiterjedő) kémiai összetétel változással is jár az amorf állapoton belül, még a kristályos csírák megjelenése előtt. A megjelenő koncentrációfluktuáció spinodális átalakulás jegyeit mutatja [202], ugyanis hosszú távú (térben kiterjedt), de nem jelentős összetétel-különbségek megjelenéséről van szó. Tudjuk, hogy a spinodális bomlás lehetősége a fémüvegekben sem zárható ki. Az átalakulást itt nem a hőmérséklet csökkenése okozza, hanem a kémiai összetétel megváltozása. Magából a Harris-Curtin modellből kiindulva nem juthatunk arra a következtetésre, hogy a H-atomok beépülésével az eleve meghatározott összetételű átmenetifémekből alkotott tetraédereknek lokális összetétele vagy akár a szimmetriája megváltozhat (lásd 39. és 40. ábrák) [94].

A szóban forgó szerkezetváltozás kialakulási mechanizmusáról viszont érthető és szemléletes képet ad a Miedema-féle, félempirikus, ún. atomi cella modell, amelynek szellemét jól tükrözi a 94. sz. ábra.



94. ábra A Wigner-Zeitz Voronoi poliéderek átrendeződése hidrogén-abszorpció következtében [111]

A 94. ábra alapján látható a hidrogénatomok beépülésével járó atomi szintű átrendeződés első lépése (eredeti formájában kristályos fázisra értelmezve!). A hidrogénhez nagy affinitást mutató "A" atomok koordinációja megváltozik a H belépésével, és az eredeti A-B atomi kapcsolatok gyengülnek az átrendeződés miatt. A ciklikus H-telítés végeredményét tükröző 93. sz. ábra azt bizonyítja, hogy a kristályszerkezetre jellemző periodicitás nélkül is létrejöhetnek hasonló rövidtávú átrendeződések, ahol a három átmenetifém atomjainak rövidtávú kapcsolatát megtöri a Hatomok beékelődése.

dc\_619\_12

## 10. Összefoglalás

Gyorshűtéssel előállított fémüveg-ötvözetek néhány fizikai tulajdonságaiban és átalakulásaiban hívtam fel a figyelmet néhány, *ún. klaszterjelenségre*, amelyek kiegészíthetik ezeknek az anyagoknak a szerkezetére ill. tulajdonságaira vonatkozó ismereteket.

A vizsgált tulajdonságok és folyamatok zömmel a lágymágneses, valamint a hidrogénabszorpcióval és deszorpcióval kapcsolatos jelenségek közé sorolhatók, így két műszaki szempontból is lényeges ötvözetcsaládot, a nanokristályos (FINEMET) típusú ötvözeteket valamint a hidrogéntároló anyagok egy-egy csoportját érintik.

A vizsgált klaszterjelenségek olyan szerkezeti jegyek létére vagy kifejlődésére mutatnak rá, amelyek segítségével az üvegállapot homogén kontinuum jellegén túl, (annak általános érvénye mellett) segítségünkre lehetnek bizonyos részjelenségek, az előállítási körülményektől függő (gyakran feszültségállapotra érzékeny) tulajdonságok változásának megértésében.

Egységes értelmezését kíséreltem meg néhány, látszólag távol álló jelenségnek. Ilyenek pl a Feés Fe(Ni)-alapú fémüvegekben lejátszódó irreverzibilis és reverzibilis relaxáció néhány jelensége,(a  $T_C^{am}$  változás iránya), az amorf-nanokrstályos átalakulás nukleációs mechanizmusa, valamint a hidrogén-abszorpció és az alacsony hőmérsékletű kezelések irreverzibilis hatásának elemzése.

A szerteágazó jelenségeket összefogó központi gondolat lényege a fázisemlékezés elve, amely szerint a Fe-nak - mint alapfémnek – az fcc és bcc módosulatai mint befagyasztott szimmetriák keveréke, jelentős szerepet kapnak:

- 1. az átmenetifém ötvözőelemek (és koncentráció-függésének) kialakulásában.
- 2. az üvegállapot entalpia- és Curie-hőmérséklet relaxáció, szerkezeti relaxáció nagyságának és irányának meghatározásában,
- 3. az endoterm hidrogén-abszorpció, a hidrogén-befogás hatásmechanizmusában

Ezek a rövidtávú, gyakorlatilag az első koordinációs atomi környezetre kiterjedő fázisemlékezések mint szerkezeti tényezők a hipoeutektikus Fe-B ötvözetekben lelhetők fel és fenomenológikus kapcsolatban vannak a már korábban feltételezett ún. hibaszerkezettel

A klaszterjelenségek másik csoportja kiterjedtebb (több nanométeres tartományra kiterjedő) mikro-fázisszeparációkat jelent amorf állapoton belül. Nagyfelbontású elektronmikroszkópos módszerekkel szerkezetileg is azonosíthatók, bennük a komponensek koncentráció-fluktuációja kimutatható. Ezek a szerkezeti képződmények az olvadék hűtési sebességének változtatásával és (hidrogén abszorbens ötvözetekben) a hidrogénatmoszférában történő ciklikus kezelés hatására keletkeznek, kiterjedésük a kezelési ciklusszámmal módosítható.

## dc\_619\_12 11. A tudományos eredmények megfogalmazása tézisek formájában

I A Fe-B hipoeutektikus ötvözetek telítési mágnesezettségének, Curie-hőmérsékletének valamint néhány ötvözőhatás (Cr és Ni) anomális koncentráció-függését mutattam ki és értelmeztem az olvadékszerkezetből öröklődő klaszterszerkezet (fázisemlékezések) elvének segítségével.

**I. a** Számos ötvözeten mért eredmények alapján elsőként mutattam meg az irodalomban, hogy az amorf Curie-hőmérséklet anomális koncentrációfüggést mutat a hipoeutektikus tartományban. Ezt az eredményt számos független vizsgálat igazolta az irodalomban [76].

**I. b** Az anomális koncentrációfüggést a gyorshűtött olvadékból öröklődő kétféle (vegyület és szilárd oldat jellegű) klasztertípus jelenlétével értelmeztem. A szilárd oldat jellegű klaszterkörnyezetben fcc-jellegű szimmetriát (ezzel gyenge ferromágneses csatolást) tételezve fel, a Fe atomi térfogatának lokális változására vezethető vissza az anomális viselkedés. A feltételezett kétféle klasztertípus fenomenológiai szempontból rokon az Egami által feltételezett fluktuáló sűrűségű atomi környezetekkel. Az összenyomott (fcc-jellegű) környezetekben a ferromágneses és az egy Fe-atomra jutó mágneses momentum kisebb és a ferromágneses csatolás gyengébb.

**I.** c Az átmenetifém ötvözőelemek hatásának koncentrációfüggését vizsgálva a hipoeutektikus Fe-B ötvözetekben (a Fe mátrixatomok cseréjével) megállapítottam, hogy a keménység és a kristályosodási entalpia változása telítési értékhez tart néhány atom% Cr-tartalom környékén. Hasonlóan anomális viselkedést mutat a termofeszültség értéke (monoton változástól eltér). Ezek az anomáliák rejtett szerkezetváltozásra utalnak amorf állapoton belül a hipoeutektikus Fe-B ötvözetekben.

Ennek alapján megállapítottam, hogy a tulajdonságok nem értelmezhetők az általánosan elfogadott homogén szerkezeti képben az átlagos elektronsűrűség (e/a) ötvözéssel történő változásának következményeként.

**II** A FINEMET típusú ötvözetekben lezajló amorf-nanokristályos átalakulás mechanizmusát értelmeztem a biner hipoeutektikus Fe-B ötvözet kétlépcsős kristályosodása alapján

**II. a** Megállapítottam, hogy ez a mechanizmus az amorf-nanokristályos átalakulás őstípusa, az alkalmazott Cu és Nb, valamint a Si ötvözők a két kristályosodási lépcső hőmérsékletben történő elkülönülését, valamint a kellő üvegképző hajlamot (Si, B) biztosítják [123].

**II. b** Az első kristályosodási lépcső során hőkezelődnek ki az amorf mátrixból a koercitív erő és a hiszterézis-veszteség jelentős részét okozó ún.  $\gamma$ -centrumok (az átlagosnál nagyobb lokális sűrűségű, gyenge ferromágneses csatolású Fe-atomokat tartalmazó helyek), amelyek akadályozzák az átmágnesezési folyamatot. A koercitív erő és a kisfrekvenciás veszteség ezért már a nanokristályos fázis kialakulását megelőzően (a nukleációs folyamat eredményeként) jelentősen lecsökken [141, 146, 147].

**II. c** Az első kristályosodási lépést jelentő primer kristályosodás nukleációs folyamata lényegileg eutektoidos jellegű. Ebben a Cu mikroötvöző szerepe az, hogy destabilizálja a gyorshűtéskor keletkező  $\gamma$ -centrumokat , amelyek így bcc környezetekké alakulnak át (fcc-bcc jellegű, dilatációval és a kristályos csírák keletkezésével járó aktiválási energia lecsökkentése)

**III.** Megmutattam, hogy az olvadékból befagyasztott (fcc szimmetriájú)  $\gamma$ -centrumok a hordozói a H-abszorpció során bekövetkező belső feszültség növekedésének, így ezek okozzák a feszültségre érzékeny mágneses jellemzők (pl. koercitív erő, permeabilitás, stb.) átmeneti megváltozását

**III. a** A kizárólag Fe-mátrixú, FINEMET típusú, valamint biner és terner Fe-B alapú fémüvegekben az oldott hidrogén hatása zömmel reverzibilis: amint az oldott hidrogén a mátrixból eltávozik, a feszültség-érzékeny mágneses tulajdonságok az eredeti állapotukra állnak vissza.

III. b Amint hőkezelés során a γ-centrumok az amorf mátrixban összeomlanak, a FINEMET típusú gyorshűtött ötvözetek H-abszorpcióra történő érzékenysége is megszűnik, már jórészt a nanokristályos szemcserendszer kifejlődése előtt, abban a hőmérséklet tartományban, amelyben a lágymágneses jellemzők is javulnak. Ezzel bizonyítottam, hogy ugyanazon környezetek felelősek a H-befogásáért, amelyek a feszültség-növekedést keltik gyorshűtött állapotban.

IV. Az amorf Curie-hőmérséklet szerkezeti relaxáció során történő változásait tanulmányozva megállapítottam, hogy:

IV. a FeNi-alapú fémüvegek Curie-hőmérséklete izoterm hőkezelések során nem mutat monoton növekedést a hőkezelési idő függvényében (korábban általánosnak tartották), hanem az összetételtől függően - a változása szingularitásokat mutathat a hőkezelések hőmérsékletétől függően

**IV. b** Nincs általánosan érvényes inverz kapcsolat az izoterm hőkezelések hőmérséklete és az amorf állapot ún. "egyensúlyi" Curie-hőmérséklete között, hanem növekedését vagy csökkenését egy - az összetételtől függő - hőmérsékleti határérték szabja meg. Ez a hőmérsékleti határ a gyorshűtéskor befagyasztott klaszterszerkezettől (fcc/bcc jellegű rövidtávú környezetek arányától) függ

IV. c Az irreverzibilis Curie-hőmérséklet növekedését az fcc-bcc-jellegű klaszterek (fázisemlékezések) egymásba alakulásával értelmeztem.

V. Alacsony hőmérsékletű (-198 °C) kezelés hatását vizsgáltam Fe-B ill Fe(Ni)B alapú ötvözeteken; Megállapítottam, hogy ezek a "termikus kezelések" maradandó változást okoznak az amorf Curie-hőmérsékletben és néhány feszültségre érzékeny mágneses jellemzőben (koercitív erő, permeabilitás), és az utólagos H-oldódás mértékére is hatással vannak

V. a Az alacsony hőmérsékletű hevertetés hatásának nagysága és előjele az amorf Curiehőmérsékletre összetétel specifikus, de függvénye a gyorshűtési folyamatban érvényesülő hűlési sebességnek is: Fe-alapú fémüvegekben a (-198 °C)-on történő hevertetés a Curie-hőmérsékletet növeli, míg a Fe(Ni)-alapúakban csökkentő hatást fejt ki. Ez a hatás többszöri, ciklikus meghatározás során is megmarad annak ellenére, hogy az amorf  $T_C^{am}$  több száz °C, tehát az alacsony hőmérsékletű hevertetés stabil szerkezeti lenyomatot képez az üvegállapotban.

**V. b** A T<sub>C</sub><sup>am</sup> változását az összetétel (Ni-tartalom) és a fázisemlékezések elve alapján értelmeztem.

VI. Kísérleti úton szétválasztottam a hidrogén oldódásának hatásából származó és a  $T_C^{am}$  mérési folyamatból adódó relaxációs hatásokat Fe-CrB ötvözetekben .

VI. a A Bethe-Slater összeffüggést követve egységes értelmezést adtam számos amorf ötvözetben a gyorshűtés sebességének változásából valamint az oldott hidrogén okozta  $T_c^{am}$  változásokra, alkalmazva a fázisemlékezések elvét

VII. Nanométeres kiterjedésű klaszterszerkezetre utaló tulajdonságokat mutattam ki a viszkozitás hőmérsékletfüggése és a szuszceptibilitás nyomásfüggése alapján FeNi-alapú fémüvegekben
VII. a Két üvegátalakulási hőmérseklet jelenlétére utaló törést mutattam ki FeNiSiB fémüvegekben a viszkozitás hőmérsékletfüggésének mérése alapján. Ennek alapján mikrofázisszeparációra utaló szerkezeti rendeződés kialakulására következtettem ezekben az amorf ötvözetekben. Az eredmény egyezésben van az irodalomban közölt korábbi szerkezetvizsgálati eredményekkel, ahol ugyanilyen összetételű fémüvegekben középtávú rendeződést mutattak ki elektronmikroszkópos szerkezetvizsgálat segítségével.

VII. b Különböző sebességgel gyorshűtött fémüveg szalagok szuszceptibilitásának hidrosztatikus nyomásfüggését vizsgálva különböző hűtési sebességgel készült fémüveg szalagokon csak a lassú hűtéssel előállított minták mutattak nyomásfüggést. Az eredmény kvalitatív egyezést mutat ugyanezen mintákon végzett entalpia-relaxációs és Curie-hőmérséklet relaxációs mérések eredményével.

VIII. Hidrogén által keltett mikro-fázisszeparációt mutattam ki NiZr és NiCuZr fémüvegekben ciklikus telítési folyamatok után

VIII. a A hidrogén oldódása nanométeres tartományokon koncentráció-fluktuációkat okoz az amorf közegben, egyes tartományokban a Cu-atomok feldúsulása mutatható ki, egyidejűleg a reverzibilisen oldódó hidrogén mennyisége csökken, jeléül annak, hogy a hidrogén a kémiai rövidtávú rendet megváltoztatva spinodális jellegű bomlást eredményez az amorf mátrixban.

VIII. b A kémiai és topológiai rövidtávú környezetváltozás kvalitatív értelmezését adtam meg a Miedema által javasolt atomi cella modell alapján.

#### dc\_619\_12 12. A tézisekkel kapcsolatos közlemények

- 1. Cs. Hargitai, A. Lovas, SMM3 Bratislava, p.564
- 2. A. Lovas, É. Kisdi-Koszó, L.K. Varga, J. Kovác, Key Engineering Materials 81-83, (1993), 607-612
- 3. A. Lovas, L.F. Kiss, F. Sommer, J. Non-Cryst. Solids 192-193, (1995), p. 608-611
- 4. A. Lovas, L.F. Kiss, B. Varga, P. Kamasa, I. Balogh, I. Bakonyi, J. Phys. IV (France) 8. Pr2/298 (1998)
- 5. É. Kisdi-Koszó, and A. Lovas, Key Eng. Mater. 81-83, 209., (1993)
- 6. A. Lovas, L.F.Kiss, F.Sommer, E Zsoldos, RQ9 (Rapidly Quenched Metastable Materials, Supplement, p. 329-332 Bratislava, Slovakia 81996) Ed. P.Duhaj, P.Mrafko, P.Svec
- 7. A. Lovas, M. Vázquez, Acta Electronica et Informatica No. 3. v.2. 86-91.(2002)
- 8. A. Lovas, L.F. Kiss, I. Balogh, J. Magn. Magn. Mater. 215-216, 463. (2000)
- **9.** A. Lovas, L.F. Kiss, B. Varga, P. Kamasa, I. Varga, L. Pogány, Mater. Sci. Forum 373-376, 225 (2001)
- 10. A. Lovas, B. Varga, Chechoslovak Journal of Physics 52, 155 (2002)
- 11. R. Juhász, Á. Cziráki, L. Kiss, A. Lovas, Mater. Sci. Eng. A 375-377 (2004) 1057-1061
- 12. T. Tarnóczi, A. Lovas, C. Kopasz, Mat. Sci. Eng. 97 (1988) 509-513
- K. Bán, A. Lovas, J. Kováč, L. Novák: 23<sup>th</sup> International Colloquium of Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, May 10-12, Kollm, Germany, 2006, ISSN 1433-4135
- 14. A.V. Vlasov, L.I. Vinokurova, M. Pardavi-Horvath, A. Lovas, J. Magn Magn Mater 41,116-118 (1984)
- 15. K. Bán, J. Kovác, L. Novák, A. Lovas, Acta Electronica et Informatica No3. v.2 (2002) 48-51
- A. Lovas, K.Bán, J.Kovác, B.Zagyi, Chechoslovak Journal of Physics 54 (2004), (2004), D 89-92
- 17. K. Russew, L.Stojanova, A. Lovas, G. Konczos, Mater. Sci. Eng. A133 (1991) 532-534
- **18.** Novák, **A. Lovas**, L.F. Kiss, Change in soft magnetic properties of Fe-based metallic glasses during hydrogen absorption and desorption, Journal of Applied Physics 98, 043904 (2005)
- 20. K. Bán, A. Lovas, L Novák, K. Csach, Czechoslovak Journal of Physics, vol.54 (2004) Suppl.D,137-140
- L. Novák, A. Stancákova, A. Lovas, K. Bán, Czechoslovak Journal of Physics vol.54,(2004) Suppl. D, 201-204
- **22.** L. Novak, K. Ban, J. Kovac<sup>\*</sup>, **A. Lovas** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 304 (2006) e669–e671
- **23.** J. Garaguly, **A. Lovas**, Á. Cziráki, M. Reybold, J. Takács, K. Wetzig: Reversible and irreversible hydrogen absorption in Ni<sub>67-x</sub>Cu<sub>x</sub>Zr<sub>33</sub> glasses monitored by in situ resistivity measurements Materials
- **24.** J. Garaguly, **A. Lovas**, K. Tompa, J. Takács: Electrical resistance change during hydrogen charging and discharging in Ni<sub>67-x</sub>Cu<sub>x</sub>Zr<sub>33</sub> glassy alloys Journal of Alloys and Compounds 253-254 (1997) pp. 114-117
- 25. I. Nagy, I. Bakonyi, A. Lovas E.Tóth-Kádár, K.Tompa, M. Hossó, Á. Cziráki, B. Fogarassy, J. of Less-Common Metals, 167 (1991) 283-303

# dc\_619\_12

## dc\_619\_12

#### Irodalomjegyzék

- [1] Epstein S. The Alloys of Iron and Carbon vol. I (Monográfia), 1936
- [2] Austin J.B. Metals Handbook, 1948
- [3] Verő J. Vaskohászati Enciklopédia IX/1, Akadémiai Kiadó, 1960
- [4] Turnbull D, Cohen M. H., J. Chem. Phys., 34 120 (1961).
- [5] Klement, K. Willens R.H. and Duwez, P. Nature 187, 869 (1960)
- [6] O'Handley R. C., FUNDAMENTAL MAGNETIC PROPERTIES p. 257-280, és Luborsky F.E APPLICAION ORIENTED MAGNETIC PROPERTIES p 360-379 in Luborsky F.E., Amorphous Metallic Alloys (Butterworths Monographs in Materials) 1984
- [7] Herzer G., Hilzinger H.R., Physica Scripta T 24, 22 (1988)
- [8] Konczos G., Kisdi-Koszó É., and Lovas A., Physica Scripta T24 42 (1988)
- [9] Croat J.J. Herbst R.W., Lee L.L., and Pinkerton F.P., J. Appl. Phys. 55(6), 2078 (1984)
- [10] Suryanarayana C.: Mechanical alloying, in Non-equilibrium Processing of Materials 49-85 (chapt. 4). ed. Suryanarayana C., (Pergamon, 1999)
- [11] A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto: Nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M=Zr, Hf, Nb) alloys produced by crystallization of amorphous phase (overview). *Materials Transactions, JIM, Vol. 36, No. 7 (1995) pp.:924-938.*
- [12] Luborsky F.E APPLICAION ORIENTED MAGNETIC PROPERTIES p 360-379 in Luborsky F.E., Amorphous Metallic Alloys (Butterworths Monographs in Materials) 1984
- [13] Novák L, E. Kisdi-Koszó, L. Potocky. A. Lovas: proc. Conference on Metallic Glasses: Science and Technology2, 291 (1980)
- [14] Gulyás Csaba, Doktori értekezés, BME Közlekedésmérnöki Kar, Járműgyártás és –javítás Tanszék, Budapest, 2001
- [15] Cs. Gulyás, A. Lovas, Periodica Politechnica Ser. Transp. Eng. v.32. No 1-2. 91-112 (2004)
- [16] Bakai, A. S.: The polycluster concept of amorphous solids, in Glassy Metals nIOII. Ed. H. Beck and H.J. Güntherodt Springer Verlag, Berlin, Heidelmerg, New York 211 (1994)
- [17] Kappes M.M., Schumacher E.J., Z. für Physikalische Chemie Neue Folge 156, 23-40
- [18] F. Sommer F., Z. Metallkde, 1982, 73, 72
- [19] F. Sommer, Proc. of Fifth RQ Metals, Würtzburg, Germany, 1984, v.1. 153-161
- [20] Turnbull D., Metall. Trans. *12B*, (1981) 217
- [21] H Gleiter, Nanostructured Materials v.6, 3-14
- [22] Lovas A., Kisdi-Koszó É., Konczos G., Potocky L., and Vértesy G., Phil. Mag. B 61 (1990) 549
- [23] Lovas A., L. Gránásy, K. Zámbó-Balla, J. Király, proc. Conference on Metallic Glasses: Science and Technology 2, 291(1980)
- [24] Scott M.G., in Luborsky F.E., Amorphous Metallic Alloys chapt. 10.)(Butterworths Monographs in Materials) 1984
- [25] Angel C.A., Ngai K.L., McKenna G.B., McMillan. P.F., Martin S.W., J. Appl. Phys., 88 No 6. (2000) 3113
- [26] Debenedetti P.G., Stillinger F.H., Nature 410 /8 (2001) 259
- [27] Lovas A., Kisdi-Koszó É., Potocky L., and Novák L., J. Mater. Sci. 22 1535 (1987)

- [28] Kauzman W. Chem. Rev. 43(1848) 219
- [29] Götze W., Z. für Physikalische Chemie Neue Folge 156, (1988) 3-22
- [30] Angell C. A. J. Non-Cryst. Soldids 102 (1988) 205
- [31] Köster U., Janlewing R., Mater. Sci. Eng. A. 375-377 (2004) 223
- [32] Debenedetti P.G. Metastable Liquids Concepts and Principles (Princeton Univ. Press, Princeton, 1996)
- [33] Casalini, Ngai J. Non Cryst Solids. 239-295, (2001), 318-326
- [34] Johari, G. P., J. Chem. Phys. 58, (1973) 1766-1770
- [35] Ngai, K.L., J. Non Cryst Solids., 352, (2006) 404-408
- [36] Ediger M.D., Annu. Rev. Phys. Chem. 2000, 51:99-128
- [37] Cohen, M.H., Grest G.S: Phys. Rev., B20, (1979) 1077
- [38] Adam, G., Gibbs J.H., J. Chem. Phys. 43, (1965) 139-146
- [39] Gaskell P.H., J. Non Cryst Solids, 192-193 (1995) 9-22
- [40] Bernal, J.D. Proc. Roy. Soc A 280 (1964) 299
- [41] Finney J.L., Wallace J., J. Non Cryst Solids., 43 (1981) 165
- [42] Srolovitz D., Vitek V., Egami T., Phil. Mag., B44 (1981) 847
- [43] Vincze I., Boudreaux D.S., Tegze M., Phys. Rev., B.19 (1979) 4896
- [44] Gaskell P.H., Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals *I*. 247 (1981)
- [45] Cowley J.M. J. Appl. Phys. 21., (1950) 24
- [46] Egami T, Atomic Structure of Rapidly Solidified Alloys, in Rapidly Solidified Alloys ch. 9.ed. H. Liebermann, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong
- [47] Noskova N.I., Vil'danova, Glazer A.A., Potapov A.P.,: in Fizika metallicheskikh tverdykh tel (Udmurd State University, Izhevsk (1989) 83
- [48] Hirotsu Y., Uehara M., Ueno M. J. Appl. Phys. 59 (1986) 3081
- [49] Gaskell P.H., Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals *I*. 439 (1981)
- [50] Piller J., Haasen P Acta Met. 30, (1982)1.
- [51] Chadwick G.A., The metallography of phase transformations, Butterworths London (1972)
- [52] Massalski T.B. Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals *I*. 203 (1981)
- [53] Aziz M.J., J. Appl. Phys. 53 (1982) 1158
- [54] Boettinger W.J., Perepezko J.H., in Rapidly Solidified Crystalline Alloys, ed. Das S.K., Kear B. H., Adam C. N., Proc. of TMS-AIME, Morristown, New Jersay (1985)
- [55] Inoue A. Bulk Amorphous Alloys, in Non-Equilibrium Processing of Materials, chapt.14, ed. Suryanarayana Pergamon Materials Series, Pergamon Amsterdam-Lausanne-New York. 1999
- [56] Greer A.L. Structural Relaxation and Atomic Transport in Amorphous Alloys in Rapidly Solidified Alloys ch.10. ed. H. Liebermann, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong
- [57] Beukel, A.: On the kinetics of structural relaxation in metallic glasses, Key Engineering Materials Vol. 81-83 (1993) pp. 3-16.
- [58] Lovas A., Potocky L., Novák L., Kisdi-Koszó É., Zámbó-Balla K., proc. Conference on

Metallic Glasses: Science and Technology 2, 87 (1980)

- [59] Kalincsák Z. Doktori értekezés, BME Közlekedésmérnöki Kar, Járműgyártás és –javítás Tanszék, Budapest, 2008...
- [60] Ström-Olsen J.O., Brüning R., Altounian Z., Ryan D. H., J. Less Common Metals, 145 (1988) 327-388
- [61] A. Böhönyey, L.F.Kiss, A. Lovas, J. Non-Cryst. Solids, 192-193 (1995) 424-427
- [62] Greer, A. L., Leake J. A., J. Non-Cryst. Solids 33, (1979), p. 291
- [63] Kemény T., Schaafma A.S., Donald I.W., Davies H.A., Fogarassy B., Vincze ., JOURNAL DE PHYSIQUE, Colloque C (suppl. No 8, C8-878 (1980)
- [64] Spaepen, F: Acta Metall., 1977, 25, 407. ?
- [65] Duine, P. A., J. Sietsma, A. van den Beukel: Acta Metall. et Material., 1992, 40, 743.
- [66] Egami T., Mater. Res. Bull. 13, (1978), p. 557.
- [67] H.S. Chen, J. Appl. Phys., 52, 1868 (1981)
- [68] Lovas A. et al. IEEE Trans. Magn. V. MAG-17 No 6, 2712
- [69] Egami, T., Magnetic amorphous alloys: physics and technological applications, Rep. Prog. Phys., Vol 47, pp 1601- 1725, 1984
- [70] Gibbs.M.R.J., Evetts, J.E., Leake, J.A., J. Mat. Sci., 18, (1983) 278
- [71] Böhönyey A., L. F. Kiss, Phil. Mag. B, Vol. 69, No. 3., 491-497.o., 1994
- [72] Lovas A., Kisdi-Koszó É., Potocky L., Novák L., J. Mater. Sci. 22 (1987) 1535-1546
- [73] Greer A. L., J. Mater. Sci. 17 (1982) 1117
- [74] T. Kemény, I. Vincze, B. Fogarassy, S. Arajs: Structure and crystallization of Fe-B metallic glasses. Phys. Rev. B, Vol. 20, No. 2 (1979). 476-488
- [75] Hargitai Cs., Lovas A., SMM3 Bratislava, p.564
- [76] Köster U., Herold U., "Glassy Metals I. Eds. Güntherodt H. J. and Beck H. p.225 (Springer Verlag, Heidelberg) 1981
- [77] Kemény Tamás, Kristályosodás és rövidtávú rend átmenetifém-metalloid amorf ötvözetekben. Kandidátusi értekezés, Budapest, 1984 (MTA Központi Fizikai Kutató Intézet)
- [78] Potocky L., Novák L., Acta phys. Slov. 29 (1979) 281
- [79] Tarnóczi T., IEEE Trans. MAG-14 (1978) 1025
- [80] L. Potocky, L. Novák, É. Kisdi-Koszó, A. Lovas, J. Takács, Temperature dependence of the coercive force of amorphous Fe-B alloys. *Acta Phys. Slovaca* 29, 281-287 (1979)
- [81] O, Handley R.C., Fundamental Magnetic properties in Luborsky F.E., Amorphous Metallic Alloys (Butterworths Monographs in Materials) 1984 (263 old)
- [82] Herzer G., Handbook of Magnetic Materials ed. Buschow K.H.J. v.10, chapt. 3. 1997, p.415 Elsevier Science, Amsterdam
- [83] J.D. Ayers, V.G. Harris, J.A. Sprague, W.T. Elam, H.N. Jones: A model for nucleation of nanocrystals in the soft magnetic alloy Fe73.5Nb3Cu1Si13.5B9. NanoStructured Materials 9 (1997) pp.:391-396.
- [84] M. Müller, N. Mattern, L. Illgen: The influence of the Si/B content on the microstructure and on the magnetic properties of magnetically soft nanocrystalline FeBSi-CuNb alloys. Zeitschrift für Metallkunde, Bd. 82, H. 12 (1991) pp.:895-901.leellenőrizni
- [85] N. Mattern, A. Danzig, M.Müller, Mater. Sci. Eng. A.194,77-85, (1995)

- [86] J. Magn. Magn. Mater. 215-216,(2000) 506-512 (panel discussion)
- [87] Lu K., Mater Sci. Eng. R. 16 No.4. (1996) 161-221
- [88] K. Yamauchi, Y. Yoshizawa: NanoStructured Materials 6 (1995) pp.:247-254.
- [89] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi: IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 25, No.5 (1989) pp.:3324-3326.
- [90] S.K. Sharma, S. Banerjee, Kuldeep, A.J. Jain, J. Mater Res. 4. 603, (1989)
- [91] Fast, J.D.: Interaction of Metals and Gases Vol. 1. Thermodynamics and Phase Relations, Philips Technical Library, 1965
- [92] Hornbogen E., Physical metallurgy of steels, in Cahn and Haasen Physical Metallurgy third edition, Elsevier Science Publishers BV, 1983 (p. 1082) konkretizálni!
- [93] A.J. Maeland, Rapidly Quenched Metals (ed. S Steeb, H. Warlimont, Elsevier Science Publishers B.V. Elsevier Science Publishers B.V, 1983 (p. 1082) (1985),1507-1514
- [94] Harris, J. H., W. A. Curtin, M.A. Tenhover, Phys. Rev. B, 36 (1987) pp. 5784-5797
- [95] Jaggy, F., W. Kieninger and R. Kirchheim: Z. Phys. Chem. N.F., Bd. 163 (1989) pp. 431-436
- [96] Switendick, A. C., Z. Phys. Chem. Neue Folge, Bd. 117 (1980) p. 89.
- [97] L.K. Varga, K.Tompa, A. Lovas, J.M. Hubert, A. Percheron-Guegan, Int. J. Hydrogen Energy v.21, 11/12, (1996) 927-930
- [98] R. C. Bowman, in Hydrogen in Disordered and Amorphous Soldids, (Ed. G. Bambakidis, R Bowman, NATO ASI Series, PLENUM Publ. Corp. New York, London, p. 237-261
- [99] Y. Fukai The Metal-Hydrogen System, (Hydrogen in amorphous Alloys, in Y. Fukai The Metal-Hydrogen System, p. 57) Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1993
- [100] M. Boulghallat, N. Gerard, O. Canet, A. Percheron-Guegan, Z. Physikalische Chem., 179, (1993)199-209,
- [101] Zehringer, R., P. Oelhafen, H.-J. Güntherodt, Y. Yamada and U. Mizutani: Electronic structure of hydrogenated amorphous Ni-Zr alloys, Mat. Sci. Eng., 99 (1988) pp. 253-256
- [102] P. Oelhafen, Electron spectroscopy on metallic glasses, in Glassy Metals II. Ed. H. Beck,
  H.J. Güntherodt, Topics in Applied Physics v.53, Springer Verlag, Berlin (1983) 283-323
- [103] G. Pethő, I. Bakonyi, K. Tompa, L. Guczi, Phys. Rev.B, v.52(1955) 7151-7157
- [104] W. Jank, Ch. Hausleitner, J.Hafner, Europhys Lett. 16(5) (1991) 473-478
- [105] Popel P.S., Sidorov V.E., Mater. Sci. Eng. A 226-228 (1997) 237-244
- [106] A.I. Zaitsev, N.E. Zaitseva, E.Kh. Shakpazov, A.A. Kondentsov, Phys. Chem, Chem. Phys. 4, (2002) 6047-6058
- [107] Predel B., Key Engineering Materials 40-41 (1990), 17-38
- [108] Boom R., de Boer F.R., Miedema A.R. J. Less-Common Met. 45 (1976) 237
- [109] Miedema R., Boom R., de Boer F.R. J. Less-Common Met., 41 (1975) 283
- [110] Boom R., de Boer F.R., Miedema A. R., J. Less-Common Met., 46 (1976) 271-284
- [111] Buschow K. H. J., Bouten P.C.P., Miedema R., Hydrides formed from Intermetallic compounds of two transition metals: a special class of ternary alloys in Rep. Prog. Phys., v.45, (1982) Print. in Great Britain
- [112] Varga L. K., Zsoldos É., Lovas A., Kisdi-Koszó É., Key Ingeneering Materials, 81-83, (1993) 487-492

- [113] Kamasa P., Varga L.K., Kisdi- Koszó É., Vandlik J., Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ9) Bratislava, 1996, suppl. p.280 (Elsevier)
- [114] Bán, Doktori értekezés, BME Közlekedésmérnöki Kar, Járműgyártás és –javítás Tanszék, Budapest, 2009
- [115] Garaguly József, Doktori értekezés, BME Közlekedésmérnöki Kar, Járműgyártás és javítás Tanszék, Budapest, 1998
- [116] A. Stancakova, L.Kafkova, L. Novák, É. Kisdi-Koszó, Proceeding of the Sixth Scientific Conference, Technical University, Kosice, p.192 (1992)
- [117] Lovas A., Kisdi-Koszó É., Varga L.K., Kovác J., Key Engineering Materials 81-83, (1993), 607-612
- [118] Wohlfarth E. P. Itinerant electron model of magnetic properties, in Amorphous Metallic Alloys, ed. F.E Luborsky, (Butterworths Monographs in Materials) 1984, pp. 289299
- [119] Kemény Tamás, Akadémiai Doktori Értekezés tézisei (2000)
- [120] Jiles D., Introduction to Magnetism and Magnetic Materials (second edition) Chapman and Hall (London) 1998 p.300
- [121] Gaskell P- H., Proc. Of 5th Rapidly Quenched Metals, Würtzburg, 1984 v1., 413-419
- [122] Dimitrov V.I., J. Non-Cryst. Sol. 352, (2006) 216-231
- [123] Lovas A., Kiss L.F., Sommer F., J. Non-Cryst. Solids 192-193, (1995), p. 608-611
- [124] Lovas A., Kisdi-Koszó É., Konczos G., Potocky L., and Vértesy G., Phil. Mag. B 61 549 (1990)
- [125] Lovas A. Kandidátusi értekezés, MTA KFKI, 1990
- [126] Kisdi-Koszó É., and Lovas A., Key Eng. Mater. 81-83, 209., (1993)
- [127] N. Naka, S. Tomizava, T. Masumoto, T Watanabe, in Rapidly QENCHED Metals II. Ed. N.J. Grant and B.C. Giessen, v.1.(MIT, Boston MA, 1976) p.273
- [128] T. Mizoguchi, K. Yamaguchi, H. Miyajima, Amorphous Magnetism, Eds. Hooper H.O. and de Graaf A.M. Plenum Press, New York (1973)
- [129] Z. Pál, A. Lovas, Acta Physica Polonica A. v. 113, No1 (2008) 139-142
- [130] L. Varga et al. in "Proceedings of the Conference on Metallic Glasses; Science and Technology", edited by Hargitai C., Bakonyi I., Kemény T. (Distributor Kultura, Budapest POB 149, 1980) Vol: 1, pp.: 355-361
- [131] A. Lovas, L.F. Kiss, F. Sommer, E Zsoldos, RQ9 (Rapidly Quenched Metastable Materials, Supplement, p. 329-332 Bratislava, Slovakia 81996) Ed. P.Duhaj, P.Mrafko, P.Svec
- [132] Lovas A., Kiss L. F., Varga B., Kamasa P., Balogh I., Bakonyi I., J. Phys. IV (France) 8. Pr2/ 298 (1998)
- [133] Kisdi-Koszó É., and Lovas A., Key Eng. Mater. 81-83, 209., (1993)
- [134] Potocky L., Novák L., Lovas L., Kisdi-Koszó É., Takács J., J. Magn. Magn. Mater. 26 (1982) 112-114
- [135] Potocky L., Zentko A., Novák L., Svidron V., J. Magn. Magn. Mater. 26 (1982) 115-117
- [136] Yoshizawa Y., et al. J. Appl. Phys. 64(10), 1988, 6044-6046
- [137] McHenry M.E., Laughlin D.E., Acta mater. 48 (2000) 223-238
- [138] Lovas A., Vázquez M., Acta Electrotechnica et Informatica No 3- 2, 86, (2002)

- [139] G. Herzer: Soft magnetic nanocrystalline materials. Scripta Metallurgica et Materialia, 33, No. 10/11, 1741 (1995)
- Kisdi-Koszó É., and Lovas A., Key Eng. Mater. 81-83, 209., (1993) [140]
- B. Varga, A. Lovas, F. Ye, X.J. Gu, K. Lu: Pressure dependence of nanocrystallization in [141] amorphous Fe86B14 and Fe85Cu1B14 alloys. Mat. Sci. Eng. A286 (2000) pp.:193-196
- E. Hornbogen in R.W.Cahn and P. Haasen (Eds.), Physical Metallurgy 3rd Edition,(1983) [142] North Holland Publishing, Amsterdam, pp. 1076-1138
- Verő József, Káldor Mihály, Fémtan Nemzeti Tankönyvkiadó 1977 (ISBN 9631874206) [143] 461 old.
- [144] A. L. Greer, Mater. Sci. Eng., A134,(1991) 1268
- [145] M.E. Glicksman: Diffusion in Solids, John Whiley and Sons, Inc., New York (2000)
- [146] Hono K., Zhang Y., Inuoue A., Sugarai T., Materials Transactions JIM 36, No 7. (1995) 909-917
- [147] Hono K., Ing D.H., Ohnuma M., Onodera H., Acta mater. 47 No 3. (1999) 997-1006
- [148] Lovas A., Kiss L.F., Balogh I., J. Magn. Magn. Mater. 215-216, 463. (2000)
- [149] J. Rzepski, A. Quivy, Y Calvayrac, J. Bigot, J.P. Chevalier, J. NonCryst. Sol. 63 (1984) 419-423
- [150] Hoselitz J. Magn. Magn. Mater. 26 (1982) 106-108.....
- [151] N.J. DeCristofaro, A.Datta, L.A.Davis, R.Hasegawa, ., Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals II. 1031(1981) (Eds. T. Masumoto, K. Suzuki)
- [152] Lovas A., Kiss L.F., Varga B., Kamasa P., Varga I., Pogány L., Mater. Sci. Forum 373-376, 225 (2001)
- [153] Lovas A., Varga B., Chechoslovak Journal of Physics 52, 155 (2002)
- [154] Juhász R., Cziráki Á., Kiss L., Lovas A., Mater. Sci. Eng. A 375-377 (2004) 1057-1061
- [155] Andrew I., Melcuk, Ramos R.A., Gould H., Klein W., Mountain R.D., Phys. Rev. Letters, 75, 13 (1995) 2522-2525
- Treatise on Solid State Chemistry vol. 5., ch.2. 74. (ed. Hannay N.B. Plenum press., New [156] York, London
- [157] A. T. Pickles, W Sucksmith Proc. Roy. Soc. (London) A 175 331-344 (1940)
- [158] L.J. Swartzendruber, V.P. Itkin, C. B. Alcock, Fe-Ni in Massalski, Binary Phase Diagrams
- [159] Hoselitz K., Suckmith F.R.S. Proc. Roy. Soc. (London) A 175 303-313
- [160] Varga B., Kovác J., Materials Science Forum 375-376, (2001) 285-288
- [161] Varga Béla, Doktori értekezés, BME Közlekedésmérnöki Kar, Járműgyártás és -javítás Tanszék, Budapest, (2001)
- [162] Brophy G.R., Miller A. J., Trans. Am. Soc. Met.41. 1185 (1949)
- [163] L. Kaufmann, and M. Cohen, Trans AIME v.8,1393-1401 (1956)
- Verő József, Káldor Mihály Fémtan (Nemzeti Tankönykiadó, Budapest, 1977 (ISBN [164] 9631874206)
- T. Tarnóczi Mat Sci. Eng. A 133 (1991) 200-203 [165]
- T. Tarnóczi, A. Lovas, C. Kopasz, Mat. Sci. Eng. 97 (1988) 509-513 [166]

- [167] P. Németh, A. Böhönyey, G. Tichy, L.F. Kiss, J. Magn. Magn. Mater, 320, (2008) 719-723
- [168] Bán, K., A. Lovas, J. Kováč, L. Novák: 23th International Colloquium of Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, May 10-12, Kollm, Germany, 2006, ISSN 1433-4135
- [169] L. Gránásy, A. Lovas, J. Magn. Magn. Mater., 41,113-115 (1984)
- [170] A. V. Vlasov, L.I. Vinokurova, M. Pardavi-Horvath, A. Lovas, J. Magn Magn Mater 41,116-118 (1984)
- [171] Bán K., Kovác J., Novák L., Lovas A., Acta Electronica et Informatica No3. v.2 (2002) 48-51
- [172] K. Lagarec, D.G. Rancourt, S. K. Bose, B. Sanyal, R. A. Dunlap, J. Magn. Magn. Mater. 236,(2001) 107-130
- [173] A. Lovas, K. Bán, J. Kovác, B. Zagyi, Chechoslovak Journal of Physics 54 (2004), (2004), D 89-92
- [174] Zaichenko S. G., Roth S., Glezer A., J. Magn. and Magn. Mater. 258–259 571(2003)
- [175] O. P. Brudko, S. G. Zaichenko, M. I. Zakharenko: Functional Mat., 10, No. 3 (2003)
- [176] K. Bán, J Kováč2 and L Novák3, Drezda, Zeitschrift für Physik, megjelenés alatt 2008
- [177] K. Russew, L.Stojanova, A. Lovas, G. Konczos, Mater. Sci. Eng. A133 (1991) 532-534
- [178] P. Vojtanik, R. Andrejco, R. Varga, Phys. Rew. B. 70, 05247 1-4 (2004)
- [179] A.V. Vlasov, L.I. Vinokurova, M. Pardavi-Horvath, A.Lovas, J. Magn Magn Mater 41,116-118 (1984)
- [180] Lásd a megfelelő fázisdiagramokat, pl. FeCr, FeNi, FeMo rendszerek: Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition Plus Updates ASM, The Materials Information Society
- [181] T. Tarnóczi Mat Sci. Eng. A 133 (1991) 200-203
- [182] T. Tarnóczi, A. Lovas, C. Kopasz, Mat. Sci. Eng. 97 (1988) 509-513
- [183] Stillinger R.H., Science, 267(1995) 1935-1939
- [184] L. Novák, A. Lovas, L.F. Kiss, Change in soft magnetic properties of Fe-based metallic glasses during hydrogen absorption and desorption, Journal of Applied Physics 98, 043904 (2005)
- [185] K. Bán, A. Lovas, L Novák, K. Csach, Czechoslovak Journal of Physics, vol.54 (2004) Suppl. D,137-140
- [186] L. Novák, É. Kisdi-Koszó, P. Duhaj, Mater. Sci. Eng. A (1997) 216, supl. Conf. Rapidly Quenched Metastable Matrials, Bratislava
- [187] L. Novák, A. Stancákova, A. Lovas, K. Bán, Czechoslovak Journal of Physics vol.54,(2004) Suppl. D, 201-204
- [188] L. Novak, K. Ban, J. Kovac, A. Lovas, J. of Magn. Magn. Mater. 304 (2006) e669-e671
- [189] S. Hatta, J. Nishioka, T. Mizoguchi: Resistivity behavior of amorphous Ni64Zr33 alloy containing hydrogen, Proc. 4th Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981) pp. 1613-1616
- [190] E. Babic, B. Leontic, J. Lukatela, M. Miljak, M.G. Scott: Transport properties of some hydrogen doped Zr-Ni metallic glasses, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981) pp. 1617-1620

- [191] B. Chelluri and R. Kirchheim: The electrical resistivity of amorphous Pd82Si18, Pd77,5Cu6Si16,5 and Ni64Zr36 as a function of known hydrogen concentrations, J. Non-Cryst. Sol. 54 (1983) pp. 107-112
- Y. Yamada and K. Tanaka: Electrical resistivity change during hydrogen charging and [192] subsequent heating in Ni–Zr alloy glasses, Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 27, No. 6 (1986) pp. 409-415
- J. Tóth, I. Bakonyi, A. Lovas and K. Tompa: Electrical transport studies of glassy Zr-Ni [193] Hydrides, J. Less-Comm. Metals, 155 (1989) pp. 185-191
- [194] J. Garaguly, A. Lovas, Á. Cziráki, M. Reybold, J. Takács, K. Wetzig Mater. Sci. Eng. A (1997) 938-942
- [195] J. Garaguly, A. Lovas, K. Tompa, J. Takács: Electrical resistance change during hydrogen charging and discharging in Ni67-xCuxZr33 glassy alloys Journal of Alloys and Compounds 253-254 (1997) pp. 114-117, Bemutatásra került az Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems; (Les Diablerets, Aug. 25-30, 1996) konferencián
- [196] Handbuch der Physik, Elektrische Leitungsphenomena I.(S. Flügge) 207 old. (Springer Verlag Berlin-Göttingen- Heidelberg, 1956
- [197] F.D. Manchester and D. Khatamian: Mat. Sci. Forum, Vol 31. (1988) pp.261-296
- [198] I. Nagy, I. Bakonyi, A. Lovas, E. Tóth-Kádár, K. Tompa, M. Hossó, Á. Cziráki, B.
- [199] A. G. Guy, Fémfizika, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978
- [200] A. Cziráki B. Fogarassy, I.Nagy, I.Bakonyi, K. Tompa, B. Arbold, K. Wetzig, Internal Symposium on Electron Microscopy, Beijing, China (1990) 391-402
- [201] I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, I. Nagy, J. Tóth, K. Tompa, A. Lovas, Zeitschrift für Phys. Chem Bd 183, s 87-91 (1994) 1109-1113
- [202] K. Binder, Spinodal Decomposition, in Materials Science and Technology (Eds R. W. Canh, P. Haasen, E. J. Kramer v. 5. pp.407 (Phase Transformations in Materials, New York, Basel, Cambridge

### dc\_619\_12 A dolgozatban található legfontosabb rövidítések jegyzéke

- B<sub>s</sub>(T) telítési indukció
- $\mu_r$  relatív permeabilitás
- $T_c^{am}$  az amorf állapot Curie hőmérséklete
- S etrópia

H entalpia

- T<sub>m</sub> olvadáspont
- $\eta(T)$  viszkozitás
- T<sub>k</sub> Kauzman hőmérséklet
- Tg üvegátalakulás hőmérséklete
- T<sub>cr</sub> amorf-kristályos átalakulás hőmérséklete
- MRO középtávú rend
- CSRO kémiai rövidtávú rend
- TSRO topológiai rövidtávú rend
- HV mikrowickers keménység
- As rec (quenched) anyagminták állapota hőkezelések előtt
- LN cseppfolyós N2-ben történő kezelés
- H hidrogénes telítés
- LNH hidrogénes telítés és LN kezeléssel kombinált mintaállapot

### dc\_619\_12

#### Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki valamennyi kutatótársamnak: elsősorban Dr. Novák Lászlónak és Dr. Kovács Józsefnek, Dr. Garaguly József, Dr. Varga Béla, Dr. Gulyás Csaba, Dr. Bárdos Andrásnak, és Dr. Bán Krisztiánnak a közösen végzett munkáért, valamint Balla Sándornak és Szabó Attilának a szerkesztési feladatokban nyújtott segítségükért.

Ugyancsak köszönet illeti Dr Takács János tanszékvezetőt a téma támogatásáért.