

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola



CuAlNi alapú alakemlékező ötvözetek fémtani folyamatainak vizsgálata

PhD értekezés

Benke Márton

Okleveles anyagmérnök

Tudományos vezető

Dr. Mertinger Valéria

Egyetemi docens

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. A martenzites átalakulások jellemzői.....	4
2.1. A martenzites átalakulás termodinamikája	8
2. 2. Csíráképződés martenzites átalakulásoknál	11
2. 3. A martenzites átalakulás kinetikája.....	11
2. 4. A termoelasztikus martenzites átalakulás	13
2. 5. Kristályszerkezet	16
2. 6. Az alakemlékező effektus	19
2. 7. Az alakemlékező effektus alkalmazásai.....	23
2. 8. Az alakemlékező fémötvözetek	25
2. 9. A CuAlNi ötvözetrendszer	26
2. 10. A CuAlNi alakemlékező ötvözetek öregedése.....	27
2. 10. 1. A martenzites fázis öregedése	27
2. 10. 2. Az ausztenites fázis öregedése	30
3. A CuAlNi alapú alakemlékező ötvözetek termoelasztikus martenzites átalakulásának vizsgálatai.....	33
4. A CuAlNi ötvözetben lejátszódó fémtani folyamatok vizsgálatai.....	38
4. 1. Az α fázis vizsgálata röntgendiffrakciós módszerrel	56
4. 2. A CuAlNi ötvözet eredményeinek összefoglalása	62
5. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetekben lejátszódó fémtani folyamatok vizsgálatai.....	64
5. 1. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek termikus vizsgálata.....	64
5. 2. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek mikroszerkezeti vizsgálatai	66
5. 3. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek in-situ optikai mikroszkópos vizsgálata.....	83
5. 4. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek bainites átalakulásának kinetikai vizsgálata	104
5. 5. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek eredményeinek összefoglalása ..	110
6. Új tudományos eredmények.....	111
7. Az új tudományos eredmények gyakorlati alkalmazhatósága	113
8. Summary.....	114
9. Köszönetnyilvánítás	115
10. Irodalomjegyzék.....	117
11. Publikációs lista.....	120
1. számú Melléklet.....	122
2. számú Melléklet.....	123

1. Bevezetés

Az alakemlékező anyagok az intelligens/funkcionális anyagok csoportjába tartoznak. Rendelkeznek azzal a rendhagyó tulajdonsággal, hogy külső, nem-mechanikai beavatkozás (hőmérséklet-változás, mágneses térerősség-változás, stb.) hatására képesek megváltoztatni alakjukat. Ezt a képességet használhatjuk kis tömegű, egyszerű mikrokapcsolók létrehozására, vagy maradó deformáció egyszerű megszüntetésére.

Alakemlékező képességgel rendelkezhet műanyag, kerámia, vagy fémes anyag. Elsősorban az alkalmazás igénye szabja meg, hogy az anyagcsoportok közül melyik a megfelelő. Napjainkban legelterjedtebben alakemlékező fémeket és műanyagokat használunk. A műanyagok egyre jobban elterjednek kis sűrűségük és egyéb kedvező tulajdonságaik miatt. A fémes alakemlékező anyagok a műanyagokkal szemben azonban rendelkeznek azzal az előnnyel, hogy teljesen újrahasznosíthatóak. Az újrahasznosítás lehetősége globális jelentőségű. Számos egyéb szempont mellett napjainkban ez az egyik legfontosabb indoka az alakemlékező fémek fejlesztésének.

A rézalapú alakemlékező ötvözetek alacsony árak és viszonylag magas hőmérsékletű alkalmazhatóságuk miatt emelkednek ki a többi alakemlékező ötvözet közül. Alkalmazásuknak mechanikai tulajdonságaik szabnak határt. További probléma - az összes alakemlékező ötvözethez hasonlóan - az öregedési folyamat, amely fokozatosan rontja alakemlékező tulajdonságaikat.

Dolgozatom célja a CuAlNi és a megnövelt szívósságú CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek öregedésének vizsgálata. Mindhárom ötvözet vizsgálata kihívást jelentett, hiszen a CuAlNi ötvözet magas Ni tartalma, a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek pedig magas Mn és Fe tartalma miatt ilyen összetételű ötvözetek vizsgálatáról nem olvashatunk a szakirodalomban.

Vizsgálataim során azt tapasztaltam, hogy mind az alap CuAlNi, mind a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek esetében más fémtani folyamatok játszódnak le öregedés során, mint amelyekről a szakirodalom a - hasonló összetételű ötvözetek esetében - beszámol. Célom ezeknek a fémtani folyamatoknak a kvalitatív leírása volt. Munkám során számos anyagvizsgálati eljárással dolgoztam - némelyiket saját magam fejlesztettem ki -, melyek együttesen teljes képet adtak az ötvözetekben lejátszódó fémtani folyamatok jellegéről.

Az ötvözetekben lejátszódó öregedési folyamatok kvalitatív jellemzése előrejelzi ezen ötvözetek viselkedését az alkalmazásuk során

2. A martenzites átalakulások jellemzői

Ha az ausztenites állapotú acélt leeddzük, kemény, rideg szerkezetet kapunk. Az így kapott minta polírozott felületén finom, tűs felületi barázdák, „relief”-ek jelennek meg. Az ilyen típusú átalakulásokat a német *Adolf Martens* után martenzites átalakulásoknak nevezzük. A martenzites átalakulást később más ötvözeteknél is felfedezték, sőt, a martenzites átalakulásokon belül több típust is megkülönböztettek. A martenzit elnevezés azonban megmaradt minden olyan szerkezeten, amely mutatja a martenzitre jellemző tulajdonságokat.

Ezek a tulajdonságok az alábbiak:

- ⊕ *A martenzites átalakulás kooperatív atommozgással végbemenő diffúzió nélküli folyamat. A martenzit összetétele megegyezik a szülőfázis, vagy más néven ausztenit összetételével.*
- ⊕ *A folyamat ilyen jellegéből következik, hogy a martenzit és a szülőfázis között szoros kristálytani kapcsolat van. Az átalakulás a „habitus sík” mentén történik. A habitus sík egyben a martenzit/ausztenit határfelület is egyben.*
- ⊕ *Az átalakulást alakváltozás kíséri, amely felületi relief kialakulását eredményezi.*
- ⊕ *A martenzit fázis szükségszerűen tartalmaz kristályhibákat.*

A továbbiakban részletesen bemutatom a martenzites átalakulás jellemzőit.

A martenzites átalakulás diffúzió nélküli folyamat

Az egyensúlyi folyamatokkal szemben a martenzites átalakulás során nincs szerepe a diffúciónak. Sőt, a martenzites átalakulás akkor mehet végbe, ha a diffúzió a gyors hűtés miatt nem tudja létrehozni az egyensúlyi fázisokat. Az edzéssel hirtelen lehűtött ausztenit metastabilis állapotba kerül, mivel az egyensúlyi átalakulása nem tud lejátszódni. Egy adott hőmérsékleten a martenzites átalakulás hajtóereje olyan nagy lesz, hogy a martenzites átalakulás megindul. Ezt a hőmérsékletet nevezzük „martenzit start”, M_s hőmérsékletnek. Az ausztenitben oldott ötvözőelemek a gyors hűtés miatt „beszorulnak” a rácsba. Így a martenzit összetétele azonos lesz az ausztenit összetételével, acélok esetén ez okozza a martenzit nagy keménységét. [1, 2, 3, 4].

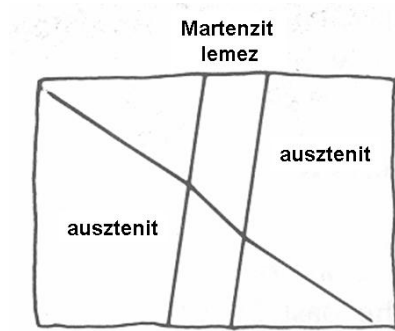
A martenzites átalakulás kooperatív atommozgással végbemenő átalakulás.

Az ausztenit edzésekor a nagy hajtóerő miatt a martenzites átalakulásnak gyorsnak kell lennie. Az átalakulás úgy történhet a leggyorsabban, ha egyidejűleg több atom változtatja meg a helyét. Az átalakulás ezért kooperatív atommozgással történik. A martenzit/ausztenit határfelületen lévő atomok egyszerre foglalják el új helyüket a rácsban. Ahogy a határfelület, a „front” halad, úgy billen át az ausztenit rács martenzit ráccsá. Ahhoz,

hogy új rács keletkezzen az átalakulás során, az atomoknak csak kis távolságra kell elmozdulniuk. Ez a távolság a rácsparaméternél kisebb. Minél közelebb van az ausztenit rács és a martenzit rács szerkezete egymáshoz, annál kisebb távolságra kell az atomoknak elmozdulniuk, következésképpen annál könnyebben megy végbe az átalakulás, és annál kisebb az átalakulást kísérő alakváltozás [1, 3].

Az átalakulást alakváltozás kíséri, amely felületi relief kialakulását eredményezi.

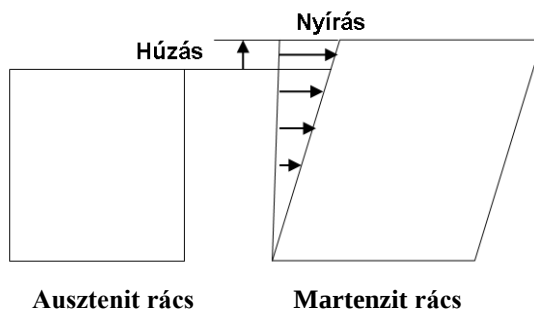
Ha a polírozott, síkfelületű ausztenitet leeddzük, az edzés után a felületen jellegzetes mintázatot, reliefet kapunk. Továbbá, ha a polírozott ausztenit felületet finoman megkarcoljuk, az edzés után a karc a martenzit kristály határánál elhajlik (1. ábra).



1. ábra Karc az ausztenit mátrixon és a martenzit lemezen [1]

A felületi karc elhajlása minden irányban tapasztalható, és mértéke irányfüggő. A karc elhajlásának oka az átalakulást kísérő alakváltozás. Az alakváltozás annak a következménye, hogy az ausztenit és a martenzit rácsszerkezete különböző. A különböző rácsszerkezetű fázisok térelemei, és a fázisok fajlagos térfogata is különböző. Az átalakulást kísérő alakváltozás egy nyírási és húzási deformáció kombinációja (2. ábra). Az

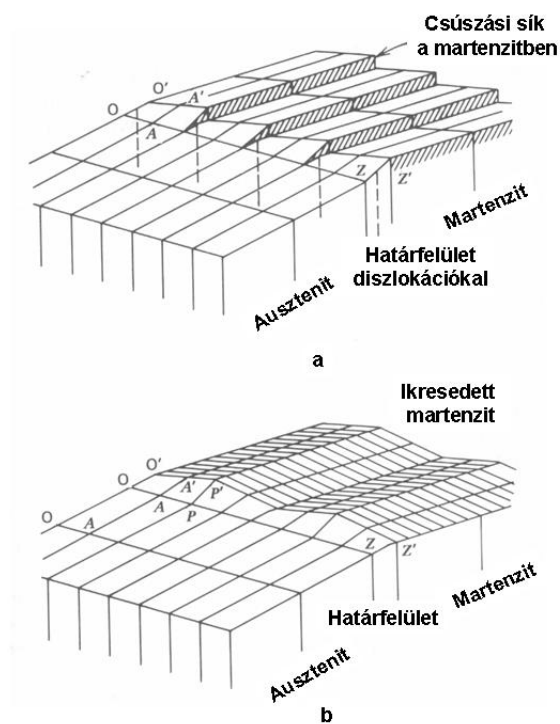
alakváltozás nyírási és húzási összetevői az ausztenit rács és a martenzit rács típusától függenek. Itt is igaz, hogy minél közelebb van a két rács szerkezete egymáshoz, a deformáció annál kisebb mértékű.



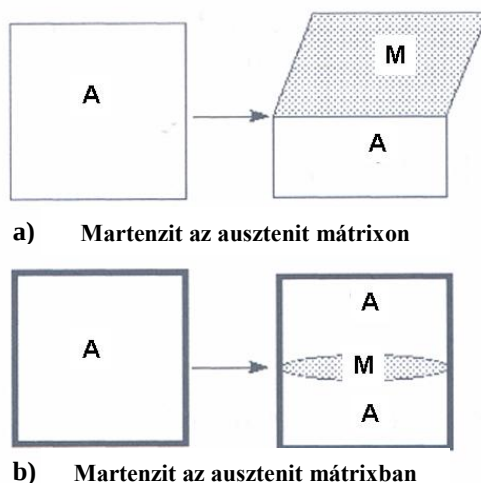
2. ábra Az ausztenit és martenzit fázisok közti alakváltozás [2]

A martenzites átalakulás során az ausztenit rács deformációval billen át a martenzites ráccsá. A rácsszerkezet deformációja szükségszerűen makroszkópikus deformációt eredményez. Ha az ausztenites minta felülete sík, és az ausztenit mátrixban kialakul egy martenzit csíra, amely eléri a minta felületét, a makroszkópikus deformáció megbontja a minta sík felületét és

„relief”-et hoz létre (3. ábra). A felületi relief optikai mikroszkópos képeken és akár szabad szemmel is látható. A reliefek tanulmányozása során kiderült, hogy a reliefek két típusra oszthatóak. Az egyik esetben a felület csúszási síkokat tartalmaz (6. a ábra). Ez esetben a síkok lépcsőket hoznak létre a felületen. A másik esetben a felület ikerkristály-határokat tartalmaz (6. b ábra) [1, 2, 3].



3. ábra A felületi relief kialakulása. Csúszási síkok a felületen a), és ikerkristály-határok a felületen b) [1]

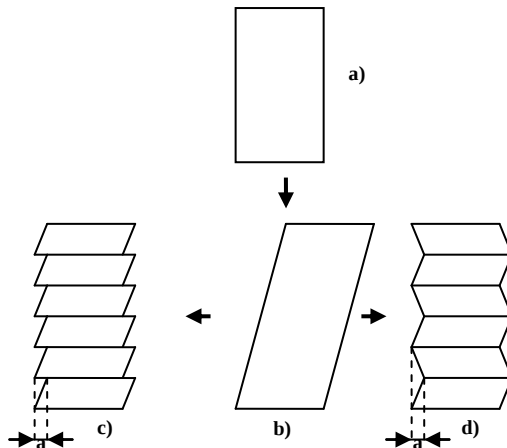


4. ábra Martenzit csíra a) az ausztenit mátrixon és b) az ausztenit mátrixban [2]

A martenzit fázis szükségszerűen tartalmaz kristályhibákat.

A 4. a ábra egy martenzit csírat és az ausztenit mátrixot mutatja a közöttük lévő határfelülettel. Ha a martenzit csíra az ausztenit mátrixon szabadon helyezkedik el, az átalakulást kísérő deformáció nem okoz feszültségeket az ausztenitben (és a martenzitben). A martenzit csírák azonban az ausztenit mátrixban keletkeznek, a csírákat körülveszi az ausztenit (4. b ábra).

Az átalakulás deformációja az ausztenit mátrixban mechanikai feszültséget ébreszt mind az ausztenit, mind a martenzit fázisban (5. a, b ábrák). A martenzit kristály növekedésével a feszültség szintén növekedne, ami egyre jobban akadályozná az átalakulást. A martenzit csíra növekedése tehát csak akkor lehetséges, ha a mechanikai feszültségek valamilyen mechanizmussal leépülnek. A feszültségek leépítése az alakváltozási mechanizmusokkal azonos módon történik. Az egyik lehetséges mechanizmus a diszlokációs csúszások kialakulása a martenzit fázisban. A csúszás mértéke rácsparaméternyi (a) lehet, hogy szerkezeti változást ne okozzon a martenzit kristályban. Az ilyen csúszást a „ráczállandónyi nyírás” („lattice invariant shear”) teszi lehetővé (5. c ábra).



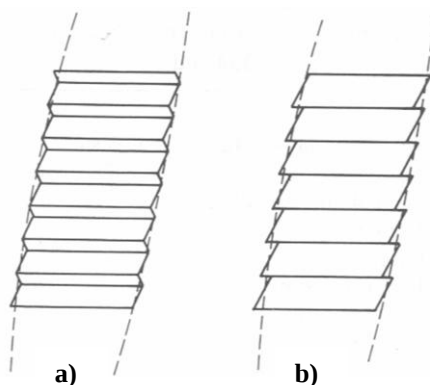
5. ábra Az a) ausztenit és a b) martenzit különböző rácsa mechanikai feszültséget ébresztene. A feszültség a „ráczállandónyi nyírással”, c) diszlokációs csúszással vagy d) ikerkristály képződéssel tud leépülni [1, 2]

A másik lehetséges mechanizmus az ikerkristályok képződése a martenzit kristályon belül (5. d ábra). Az ikerkristályok képződésével szintén nem változik meg a martenzit rácsszerkezete, viszont a mechanikai feszültségek leépülnek. A martenzit kristályon belüli deformációs mechanizmusok szubszerkezetet hoznak létre a martenzit tűkön belül. A kialakult martenzit-szubszerkezeteket a 6. a és b ábrák mutatják. A feszültségeket leépítő deformációk a felületi reliefen is felismerhetők (lásd 3. a, b ábrák).

A martenzit fázisban működő deformációs mechanizmusok miatt a martenzit fázis kristályhibákat tartalmaz. Ha a feszültség diszlokációs csúszással épült le, a martenzit tűk szélein megnövekedett

diszlokáció-sűrűséget tapasztalunk. Ha a feszültség ikerkristályok kialakulásával épült le, az ikerkristály-határok rétegződési hibákként jelentkeznek. A diszlokációk, illetve az ikerkristály-határok mellett a martenzit fázis igen nagyszámú vakanciát is tartalmaz. [1, 2, 3].

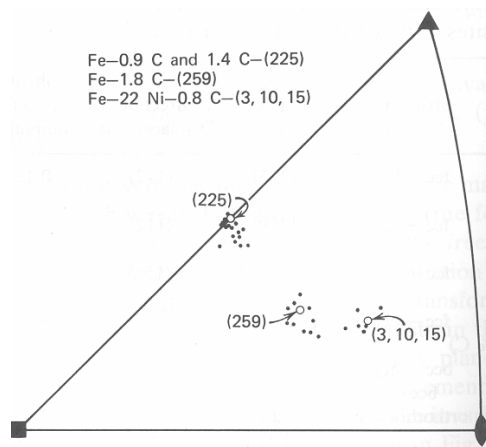
A martenzit és a szülőfázis között szoros kristálytani kapcsolat van.



6. ábra A martenzit tűk szubszerkezete. Ikerkristályok a) és csúszási síkok b) a martenzit tűn belül [1]

Martenzites átalakulás során a fronton lévő atomok a rácsparaméternél kisebb távolság megtétele után elfoglalják a helyüket az új rácsban. Az átalakulás során az atomok egymáshoz viszonyított távolsága megváltozik, de az atomok szomszédjai nem változnak. Az ausztenit és a martenzit rác között ezért reprodukálható kapcsolat lesz. A legtöbb esetben az ausztenit és a martenzit legsűrűbben kitöltött atomsíkjai közel párhuzamosak egymással, és ezeken a síkokon a kristálytani irányok szintén közel párhuzamosak maradnak. Az ausztenit és a

martenzit egymással párhuzamos síkjain a legszorosabb a kristálytani kapcsolat, ezért az átalakulás ezek mentén halad a leggyorsabban. Az átalakulás tehát bizonyos kristálytani síkok mentén történik, ezért az ausztenit/martenzit határfelület is kristálytanilag jól definiálható. Az ausztenit/martenzit határfelületet habitus síknak nevezzük. Az átalakulás



7. ábra Inverz pólusábra acélok habitus síkjaival [1]

során a habitus sík makroszkópiusan deformációt nem szenved. A habitus sík azonban a legtöbb esetben képzeletbeli sík (irracionális), azon ténylegesen nem helyezkednek el atomok. Az irracionálisát a 7. ábra szemlélteti. Az ábrán három acél habitus síkjainak inverz pólusábrája látható. Mindhárom acél esetében szórás látható. Az acélok valós síkjainak *Miller*-

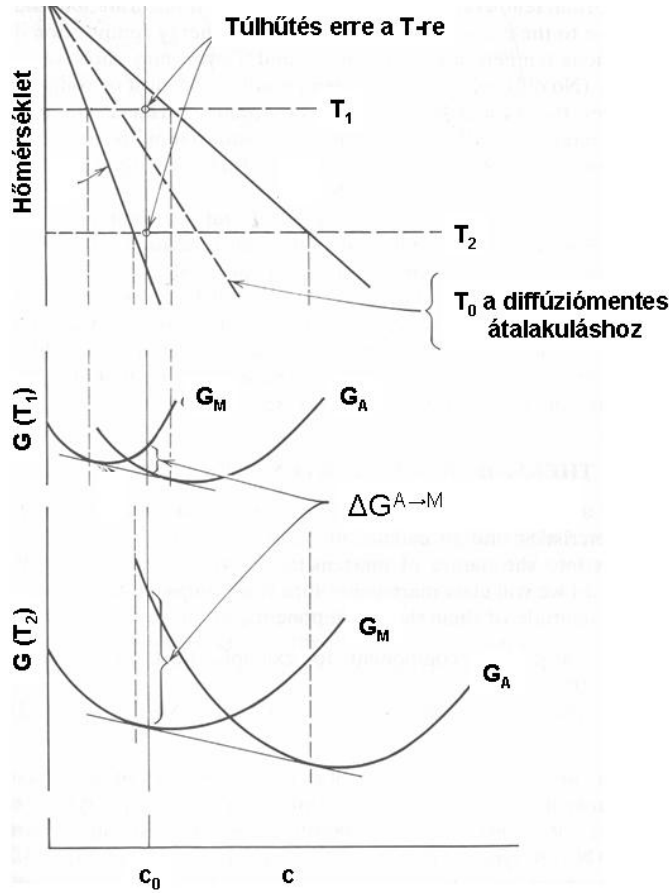
indexei az elvi, névleges habitus sík *Miller*-indexei körül szórnak. A mérési módszer pontatlansága jóval kisebb, mint a diagramon megfigyelt szórások. Mikroszkópiusan az ausztenit/martenzit határfelület nem sík, hanem diszlokációkkal vagy ikerkristály-határokkal szabdalts felület (lásd 6. a, b ábrák). A habitus sík kifejezés azonban elterjedt az ausztenit/martenzit határfelület leírására. Annak ellenére, hogy a tényleges határfelületen diszlokációk helyezkednek el és a felület nem sík, az ausztenit/martenzit határfelületen a két fázis között koherencia van. A koherencia mértéke függ az ötvözet típusától, de a felület legalább fél-koherens. A koherencia mértéke nagyobb, ha az ausztenit (és így a belőle kialakuló martenzit) rendezett rácsú szilárd oldat. Az ausztenit/martenzit határfelület koherenciája biztosítja, hogy a front és így az átalakulás rendkívül gyorsan, közel hangsebességgel tud haladni [2, 3].

2.1. A martenzites átalakulás termodinamikája

A 8. ábrán a martenzit és ausztenit fázisok szabadentalpia görbéit láthatjuk az összetétel függvényében. Nézzük meg, hogy a c_0 összetételű ausztenit mikor alakulhat át diffúziómentesen martenzitté. Ha az ausztenitet T_1 ($T_1 > T_0$) hőmérsékletre eddük, a diffúziómentes ausztenit→martenzit ($A \rightarrow M$) átalakulás $\Delta G^{A \rightarrow M}$ szabadentalpiája pozitív értékű, ezért az átalakulás nem játszódhat le. Ha az ausztenitet azonban T_2 ($T_2 < T_0$) hőmérsékletre eddük, az átalakulás $\Delta G^{A \rightarrow M}$ szabadentalpiája már negatív értékű, és az átalakulás lejátszódhat. Az ausztenit→martenzit átalakulás tehát csak a T_0 hőmérséklet alatt játszódhat le [1]. T_0 az a hőmérséklet, amelyen a két fázis szabadentalpiája azonos ($G^A = G^M$), tehát a két fázis termodinamikai egyensúlyban van.

A martenzit és ausztenit fázisok szabadentalpiájának változását a hőmérséklet függvényében a 9. ábra mutatja. Az ausztenit→martenzit átalakulás csak T_0 alatti hőmérsékleten játszódhat le, ahol a martenzit szabadentalpiája alacsonyabb, mint az

ausztenit szabadentalpiája, vagyis $G^M - G^A = \Delta G^{A \rightarrow M} < 0$. Az átalakulás azonban csak adott mértékű túlhűtés ($T_0 - M_S$) során indul meg. Ennek az oka, hogy a hajtóerőnek ($\Delta G^{A \rightarrow M}$)



8. ábra A martenzit és ausztenit fázisok szabadentalpia görbéi a koncentráció függvényében [1]

fedeznie kell az átalakulást kísérő nem kémiai energiaszükségletet is. Az átalakulás során ugyanis egyrészt új határfelület keletkezik, másrészt a martenzit fázis megjelenése miatt mechanikai feszültségek keletkeznek az ausztenit és a martenzit fázisban is. Az átalakulást tovább nehezíti a martenzit-ausztenit határfelület mozgásából származó súrlódási, ún. disszipatív energia.

A martenzit→ausztenit átalakulás (visszaalakulás) során hasonlóképpen túlhevítés szükséges.

Tételezzük fel, hogy egy lencse alakú martenzit csíra keletkezett az ausztenit fázisban r sugárral és $2c$

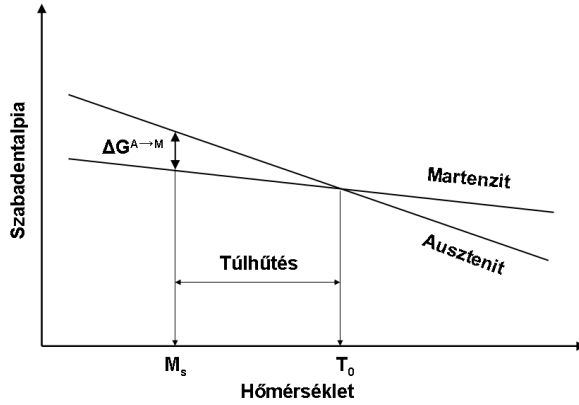
vastagsággal ($r \gg 2c$). Az E_s felületi energia ebben az esetben:

$$E_s = 2\pi \cdot r^2 \delta \quad (1)$$

Ahol $2\pi r^2$ a csíra felülete és δ a területegységre eső felületi energia. A kifejezés értéke széles tartományban változhat a martenzit csíra és az ausztenit mátrix közötti felület mentén a koherencia mértékének a függvényében. Az E_e rugalmas torzulás okozta energia:

$$E_e = \frac{4}{3} \pi \cdot r^2 \cdot c \cdot A \quad (2)$$

Az egyenletben $\pi r^2 c$ a martenzit csíra térfogatának megközelítő értéke. A (c/r) az egységnyi térfogatra eső rugalmas torzulási energia. Ez a rugalmas torzulási energia nem elegendő ahhoz, hogy a martenzit→ausztenit átalakulást hevítés során megindítsa, de egyes ötvözeteknél segíti a martenzit visszaalakulását, amely így termoelasztikussá válhat (lásd később).



9. ábra A martenzit és ausztenit fázisok szabadentalpiája a hőmérséklet függvényében [3]

A fent említetteken túl más energiák is szerepet játszanak az átalakulásban a képlékeny alakváltozásnak és a rugalmas rezgéseknek köszönhetően. Képlékeny alakváltozás az ausztenit fázisban is végbemegy, de egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy az csak a martenzit csírában történik. Ekkor a rugalmas deformáció mintájára az E_p képlékeny alakváltozás energiája:

$$E_p = \frac{4}{3} \pi \cdot r \cdot c^2 B \quad (3)$$

Az egyenletben szereplő B tag pontos meghatározása még nem megoldott.

A martenzit-ausztenit határfelület mozgása (súrlódása) energiaveszteséget okoz. Ezt az energiaveszteséget a disszipatív energia-tag, E_d tartalmazza.

Mivel a rugalmas rezgések energiája elhanyagolhatóan kicsi, az átalakulást követő energiaváltozás nem kémiai tagjait az E_s , E_e , E_p és E_d tagok adják. Így a martenzit csíra keletkezésekor fellépő teljes energiaváltozás:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = E_c + E_s + E_e + E_p + E_d \quad (4)$$

Ahol E_c a kémiai tag.

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^2 \cdot c \cdot \Delta g_v + 2\pi \cdot r^2 \delta + \frac{4}{3} \pi \cdot r \cdot c^2 (A + B) + E_d \quad (5)$$

Ahol Δg_v a térfogategységre eső (kémiai) szabadentalpia-változás. Az M_s hőmérsékleten, amikor a lencse alakú martenzit csíra r sugara eléri a kritikus értéket, a kémiai szabadentalpia-változás (5 egyenlet jobb oldali első tag) meghaladja a nem kémiai energiátagek (5 egyenlet jobb oldali második és harmadik tagok) változásának összegét. A csíra ekkor növekedésnek indul, és az átalakulás megindul. A túlhűlés ($T_0 - M_s$) mértéke függ a felületi energiától (σ), a rugalmas és képlékeny deformációk energiájától (A és B), és arányosan növekszik az ausztenit és martenzit fázisok rácsszerkezetei közötti különbségekkel. A túlhűlés mértéke acéloknál elérheti a 200°C -t is, alakemlékező ötvözeteknél ez $5 \sim 30^\circ\text{C}$ [2, 3].

2. 2. Csíráképződés martenzites átalakulásoknál

A csíráképződéses-növekedéses folyamatok analógiájához hasonlóan a kritikus méretű martenzit csíra r^* és c^* értékei meghatározhatóak a (3) egyenletből. Ezek:

$$c^* = -2\delta / \Delta g_v \quad (6)$$

$$r^* = 4A\delta / \Delta g_v^2 \quad (7)$$

Ha a (6) és (7) egyenletekbe valóságos értékeket helyettesítünk, olyan magas $\Delta G^{A \rightarrow M^*}$ értéket kapunk ($\sim 3 \times 10^5 \text{ kJ}$), hogy a csíráképződés lehetetlen lenne. A martenzit csírák ezek szerint nem keletkezhetnek véletlenszerű atommozgásokból. Ezek a számítások azt igazolják, hogy a martenzit csíráknak heterogén csíráképződéssel, már meglévő embriók segítségével kell keletkezniük [2].

Mivel a martenzites átalakulás szilárd fázisú, hosszú távú diffúziótól mentes átalakulás, a martenzit embriók keletkezése különösen nehéz, és nem lehet véletlenszerű. A β bronz esetében például néhány martenzit csíra mindig ugyanazon a helyen keletkezik ciklikus hűtés és hevítés hatására, ami egyfajta emlékező effektusra utal. Továbbá, a martenzit csírák száma csökken a homogenizáló hőkezelés idejének növelésével. Olyan eset is létezik, amikor csupán egyetlen martenzit csírából indul ki az egész átalakulás. Az ilyen esetekben az átalakulás okozta rácsstorzulás nagyon kicsi, mint pl. a Au-47.5 at% Cd ötvözet esetében. Ezek a tények arra utalnak, hogy a rácsban léteznek a martenzit csírák számára kedvező rácshelyek (embriók). Ilyen embriók például a rácshibák. A rácshibák metastabil atomi elrendezése stabil martenzit csírává alakulhatnak pl. termikus rezgésektől, feszültség hatására, vagy alakváltozás hatására, és az átalakulás így megindulhat. A rácsnak tehát át kell billennie az aktivált állapotba, hogy a metastabil atomi elrendeződések (rácshibák) stabil martenzites elrendeződéssé alakuljanak. A folyamat aktiválási energiáját tehát a hő okozta vibráció vagy a mechanikai feszültség adja. Mivel a martenzites átalakulást segítő rácshelyek (embriók) már megtalálhatóak a szülőfázis rácsában, nincs értelme a klasszikus értelemben használt kritikus csíraméret értelmezésének.

Mint láttuk, a martenzites átalakulások esetében a csíráképződés és az embriók keletkezése nem azonos a klasszikus értelemben vett csíráképződéssel. A csíráképződés valószínűségét sokáig tanulmányozták, hiszen ez nagyban befolyásolja az átalakulás kinetikáját. Mivel a csíráképződés részletei azonban nem ismertek, ezért a csíráképződés valószínűségének jellemzését nem lehet biztos alapokra építeni [4].

2. 3. A martenzites átalakulás kinetikája

A martenzit/ausztenit határfelület közel hangsebességgel terjed. A martenzites átalakulások kinetikáját ezért gyakorlatilag csak a csíráképződés irányítja. Mivel a martenzit csírák képződésének, illetve a martenzit embriók aktiválásának részletei nem ismertek, ezért ezeknek a folyamatoknak a mechanizmusai nincsenek pontosan leírva. A martenzites

átalakulások kinetikájának leírását a gyakorlatban szerzett tapasztalatokra alapozhatjuk, de nem tárgyalhatjuk részletesen a csíráképződés ismereteinek hiánya miatt.

Azt a hőmérsékletet, amelyen a martenzites átalakulás megindul, „martenzit start”, M_s hőmérsékletnek nevezzük. Következésképpen, ahol az ausztenit→martenzit átalakulás befejeződik, „martenzit finish”, M_f hőmérsékletnek nevezzük. A terminológiát követve a martenzit→ausztenit átalakulás kezdő hőmérséklete „ausztenit start”, A_s , befejező hőmérséklete „ausztenit finish”, A_f nevet kapta.

A legtöbb martenzites átalakulásra hajlamos ötvözet esetében azt tapasztaljuk, hogy M_s és M_f közötti hőmérsékletre hűtve az ötvözetet, abban adott mennyiségű martenzit keletkezik. Ezen a hőmérsékleten tartva az ötvözetet nem növekszik a martenzit mennyisége. Az ilyen típusú átalakulással keletkezett martenzitet „atermikus martenzit”-nek nevezzük. A név megtévesztő, hiszen a kialakult martenzit mennyisége valójában függ az edzés hőmérsékletétől. Ami ténylegesen hőmérséklet független (atermikus), az a martenzit/ausztenit határfelület mozgási sebessége. Atermikus martenzites átalakulás esetében a martenzit térfogathányad csak a hőmérséklet függvénye. Atermikus martenzites átalakulás esetében a kialakult martenzit kristályok növekedése megáll egy bizonyos méret elérése után. Az átalakulás új martenzit kristályok kialakulásával folytatódik, melyek megközelítőleg a rugalmas hullámok terjedési sebességének 1/3-ával növekednek. Ha az ilyen martenzit hűtését megállítjuk, a martenzit kristályok növekedése is megáll. A további hűtés során nem a meglévő martenzit kristályok növekednek, hanem ismét új martenzit csírák keletkeznek.

Néhány ötvözet estében (pl. Fe-Ni-Mn) azt tapasztaljuk, hogy M_s és M_f közötti hőmérsékleten tartva az ötvözetet a martenzit térfogathányad növekszik az idő múlásával. Az ilyen típusú martenzitet „termikus martenzit”-nek nevezzük. A termikus martenzit kristályok szintén gyorsan növekednek, míg eléri végső méretüket. További hűtés hatására a meglévő martenzit kristályok nem növekednek, az átalakulás új martenzit kristályok kialakulásával és növekedésével folytatódik. A termikus martenzites átalakulás kinetikája az *Avrami*-típusú átalakulásokhoz hasonlóan C-görbékkel jellemezhető. A C-görbék csúcsához tartozó hőmérsékletre edzve a leggyorsabb az átalakulás. Az atermikus és a termikus martenzites átalakulások kinetikája a **10. ábrán** követhető nyomon.

Meg kell említenünk, hogy egyes ötvözetek (pl. Fe-Ni-C) esetében a martenzites átalakulás egy harmadik, úgynevezett „robbanásszerű” kinetikával megy végbe. Az ilyen átalakulások szintén atermikusak. A robbanásszerű kinetika esetében a martenzit-hányad nagy része kialakul az M_s hőmérsékleten, majd a további átalakuláshoz M_s alá kell hűteni az ötvözetet.

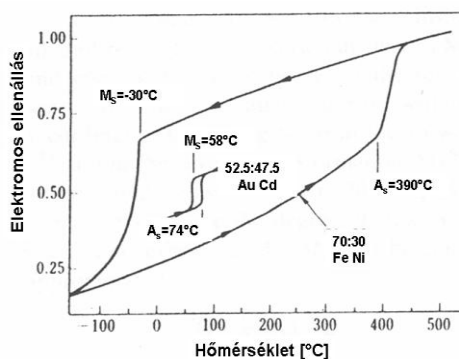


10. ábra Az a) atermikus és a b) termikus martenzites átalakulás kinetikai diagramja [1]

Függetlenül attól, hogy az átalakulás termikus, vagy atermikus, a fent említett martenzites átalakulások során a különálló martenzit kristályok gyorsan eléri végső méretüket, és az átalakulás új martenzit kristályok keletkezésével folytatódik. Az ilyen átalakulásokat „nem termoelasztikus” martenzites átalakulásnak nevezzük. Következésképpen, a „termoelasztikus” martenzites átalakulás esetében a martenzit kristályok arányosan növekednek a hőmérséklet csökkentésével; a martenzit kristályok növekedése folytatódik, ha a hűtést leállítjuk, majd ismét elindítjuk; és hevítés hatására a martenzit kristályok visszaönek az ausztenit fázisba. Annak ellenére, hogy a csíráképződés és a martenzit/ausztenit határfelület vándorlása más mechanizmusokkal megy végbe, mint klasszikus folyamatok esetében, a martenzites átalakulást több szerző is a csíráképződéses-növekedéses folyamatok közé sorolja [1, 2, 3, 4].

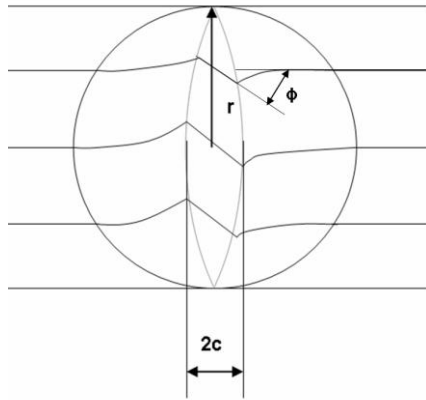
2. 4. A termoelasztikus martenzites átalakulás

A 11. ábrán a Fe-30 at% Ni és Au-47.5 at% Cd ötvözetek ellenállás-hőmérséklet diagramjai láthatóak. Mindkét ötvözet esetében lejátszódik a martenzit→ausztenit és ausztenit→martenzit átalakulás hevítés, illetve hűtés hatására. A FeNi ötvözet esetében az



11. ábra Nem termoelasztikus (FeNi) és termoelasztikus (AuCd) martenzites átalakulások ellenállás-hőmérséklet görbéi [3]

átalakulás hiszterézise (A_s-M_s) rendkívül nagy, 400°C , míg az AuCd ötvözet esetében ez nagyon alacsony, mindössze 15°C . Ez azt jelenti, hogy a hajtóerő, illetve az átalakulást kísérő nem kémiai energiaszükséglet nagy a FeNi ötvözet, és kicsi az AuCd ötvözet esetében. A két ötvözetben a martenzites átalakulások más mechanizmussal játszódnak le.



**12. ábra Lencse alakú martenzit csíra
ausztenit fázisban és a kialakuló feszültség-
tér [1]**

feszültségteret (12. ábra).

Az átalakulást kísérő deformáció feszültséget ébreszt a martenzit csírá körülvevő ausztenit mátrixban. A feszültséget a megrajzolt vonalak szemléltetik. Az ausztenit fázisban fellépő egységnyi térfogatra eső feszültség (E_S):

$$E_S = \frac{G \cdot \phi^2}{2} \cdot \frac{(2c)^2}{r^2} \quad (8)$$

Ahol G az ausztenit nyírási modulusa, $2c$ a csíra vastagsága, r a csíra sugara, ϕ pedig a nyírás szöge (12. ábra). Ahogy a csíra vastagodik, a feszültség tovább növekszik az ausztenit mátrixban. Nem termoelasztikus martenzit esetében ez a feszültség meghaladja a folyáshatárt, és képlékeny alakváltozás történik a martenzit/ausztenit határfelületen. A képlékeny alakváltozás hatására a martenzit fázis gyors növekedését segítő koherens határfelület megszűnik, így a martenzit kristály további növekedésének energiaigénye rohamosan megnő. Ebben az esetben az átalakulás új martenzit csíra keletkezésével folytatódik.

Termoelasztikus martenzit esetében sokkal kisebb feszültség keletkezik a martenzit csírá tartalmazó ausztenit mátrixban, és nem jön létre képlékeny alakváltozás a martenzit/ausztenit határfelületen. A gyors növekedést segítő koherens határfelület megmarad, és biztosítja a határfelület továbbhaladását [1].

A termoelasztikus átalakulásra hajlamos ötvözetek esetében az átalakulás során nincs képlékeny alakváltozás (illetve az elhanyagolhatóan kicsi), továbbá az átalakulást kísérő felületi energia (1) (a speciális, koherens martenzit/ausztenit határfelületnek köszönhetően) szintén kicsi, ezért a (4) és (5) egyenletek termoelasztikus martenzites átalakulás esetén az alábbiak lesznek:

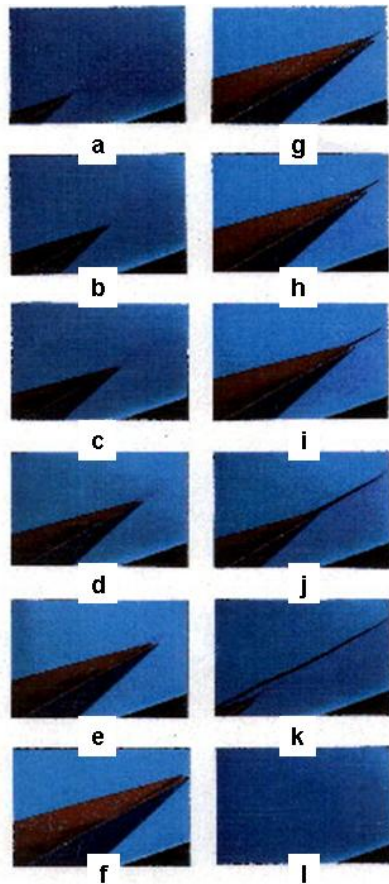
$$\Delta G^{A \rightarrow M} = E_c + E_e + E_d \quad (9)$$

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^2 \cdot c \cdot \Delta g_v + \frac{4}{3} \pi \cdot r \cdot c^2 A + E_d \quad (10)$$

A termoelasztikus martenzites átalakulás hajtóerejét a kémiai szabadentalpia, a rugalmas torzulási energia és a disszipatív energia jellemzi [5]. M_s alatti hőmérsékletre hűtve az ilyen ötvözetet a kémiai szabadentalpia meghaladja a rugalmas torzulási energia és a disszipatív energia összegét, és a martenzit tű elkezd növekedni. Ahogy a tű növekszik, a rugalmas torzulási energia szintén növekedni kezd. A tű addig növekszik, amíg a kémiai szabadentalpia illetve a rugalmas torzulási energia és a disszipatív energia összege ismét egyenlő nem lesz. Ekkor az egyenlet három tagja egyensúlyba kerül egymással, a hajtóerő nulla lesz, és a tű növekedése megáll. Ha az ötvözetet még alacsonyabb hőmérsékletre hűtjük, a kémiai szabadentalpia ismét lecsökken, és a tű növekedése folytatódik. Ekkor a rugalmas torzulási energia ismét növekszik. A tű megint addig növekszik, amíg beáll az egyensúly a kémiai szabadentalpia, a rugalmas torzulási energia és a disszipatív energia közt. Ebben az egyensúlyi helyzetben a hőmérsékletet kicsit megemelve a tű nem kezd zsugorodni. Ennek oka részben az, hogy a disszipatív energia a martenzit→ausztenit átalakulás során szintén pozitív. A martenzit→ausztenit átalakulás során a disszipatív tagot ugyanúgy le kell győzni, mint az ausztenit→martenzit átalakulás során. A tű zsugorodását segíti ugyan a rugalmasan tárolt torzulási energia, ez azonban nem elég nagy ahhoz, hogy a disszipatív energia-tagot meghaladva a martenzit tű zsugorodása meginduljon. A martenzit→ausztenit átalakuláshoz az ötvözetet ezért túl kell hevíteni. A tű növekedését, illetve zsugorodását, és így az átalakulást a hőmérsékletre érzékeny kémiai szabadentalpia, a rugalmas torzulási energia és a disszipatív energia egyensúlya szabályozza. Mivel a disszipatív energia az átalakulás mindkét irányában pozitív, az átalakulást végső soron a kémiai szabadentalpia és a rugalmas torzulási energia egyensúlya irányítja. Innen származik a „termoelasztikus” kifejezés. Az egyensúlyban lévő martenzit tűt a hőmérséklet-változás mellett a mechanikai feszültség, és mágneses térerő-változás is kibillentheti az egyensúlyból. Ekkor a tű a hatásnak megfelelően növekedni, vagy zsugorodni kezd (13. ábra).

Láttuk, hogy ahhoz, hogy a martenzites átalakulás termoelasztikus legyen, mind a felületi energiának, mind a képlékeny alakváltozás energiájának elhanyagolhatónak kell lennie. Ez akkor lehetséges, ha az átalakulást kísérő kristályszerkezeti változás, a deformáció és a térfogatváltozás nagyon kicsi, illetve az ausztenit és a martenzit rács közötti erős koherencia létezik. A két fázis közötti koherencia erős, ha az ausztenit rendezett rácsú szilárd oldat [3].

Mivel a termoelasztikus martenzit és az ausztenit közötti átalakulás könnyen végbemegy, az ilyen átalakulás nem csak edzéssel idézhető elő. A termoelasztikus martenzites átalakulás lassú, akár 1°C/perces hűtéssel is előidézhető. Ekkor az átalakulás a lassú hűtés miatt természetesen jóval lassabban fog végbemenni. Az átalakulás lassú lefolyásának okát a termoelasztikus egyensúly megtartása okozza. Az adott egyensúlyi helyzethez tartozó martenzit hányad természetesen közel hangsebességgel alakul ki, ezért az átalakulást gyakorlatilag a hőmérséklet változása szabályozza. Ahhoz azonban, hogy a



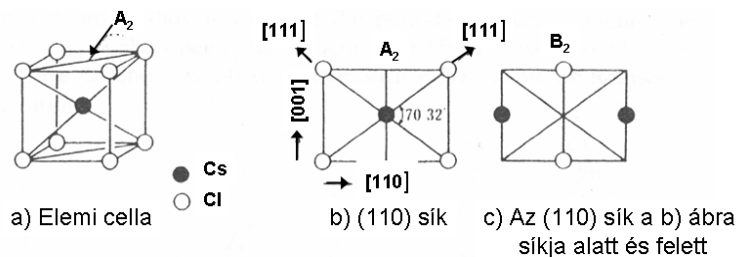
13. ábra Termoelasztikus martenzit tűnövekedése hűtés a)-f), és zsugorodása hevítés g)-l) közben

termoelasztikus átalakulás lassú hűtéssel is végbemehessen, az szükséges, hogy az ötvözet egyensúlyi fázisainak kialakulását megakadályozzuk.

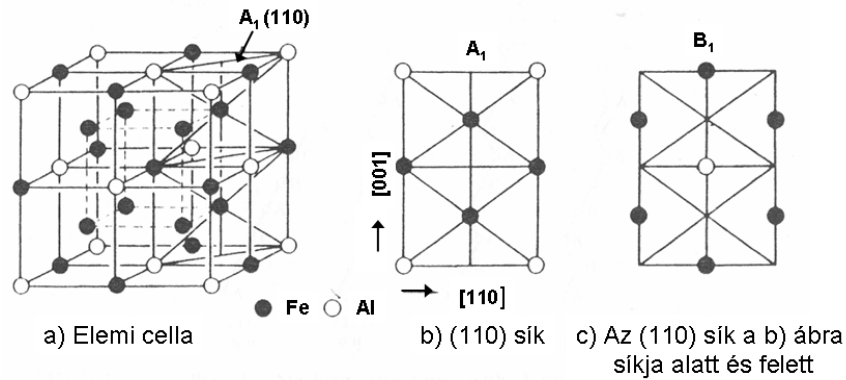
2. 5. Kristályszerkezet

A termoelasztikus martenzites átalakulás egyik feltétele, hogy az ausztenit és a martenzit fázis határán erős legyen a koherencia. Rendezett rácsú szilárd oldatok esetében a rendezettség a határfelületen növeli a koherenciát. A legtöbb termoelasztikus martenzites átalakulásra hajlamos ötvözet rendezett rácsú. Kivételek az InTi, FePd, és MnCu rendszerek, melyek rendezetlen szilárd oldatok. A rendezetlen rácsú szilárd oldatok esetében a szülőfázis felületen középpontos kockarács (fkk). A rendezett rácsú Fe₃Pt ötvözet ausztenitje szintén fkk. E négy ötvözet kivételével az összes többi termoelasztikus ötvözet ausztenitje rendezett térben középpontos kockarácsú (tkk). Az ilyen ötvözeteket β

ötvözeteknek nevezik. Az ötvözetet alkotó atomok típusától függetlenül, ha az alkotók aránya 50:50, az ötvözet a CsCl rácsával azonos szerkezetű lesz. Az ilyen rácsú ötvözetek a β_2 ötvözetek. Ha az alkotók aránya 75:25, az ötvözet rácsa az Fe₃Al ötvözet rácsával azonos szerkezetű lesz. Az ilyen ötvözeteket β_1 ötvözeteknek nevezzük. Következésképpen a β_2 és a β_1 ausztenitből kialakult martenzites fázisok β_2' és a β_1' lesznek. A martenzit kristályszerkezetétől függően a martenziteket továbbá γ_2' , α_2' , illetve γ_1' , α_1' fázisoknak jelölik.



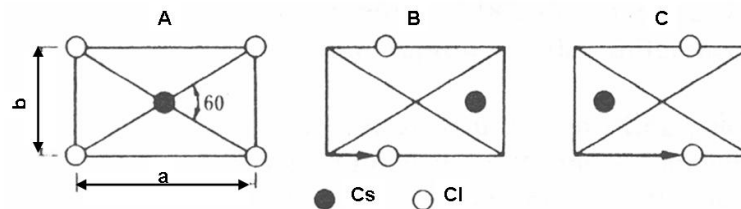
14. ábra A CsCl típusú B2 rendezett rács (β_2 ausztenit) Az A₂ és B₂ (110) síkok felváltva sorakoznak [3].



15. ábra Az Fe_3Al típusú DO_3 rendezett rács (β_1 ausztenit) Az A_1 és B_1 (110) síkok felváltva sorakoznak [3].

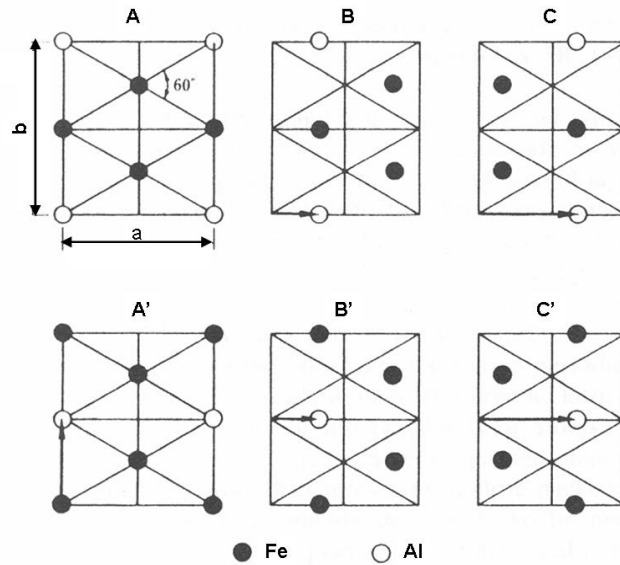
A 14. és 15. ábrák a CsCl (B2) és az Fe_3Al (DO_3) típusú rendezett rácsokat mutatják. Az a) ábrák az elemi cellákat mutatják, a b) ábrák az atomok helyezeteit mutatják az (110) síkokon, míg a c) ábrák az atomi pozíciókat mutatják a b) atomsíkok alatt és felett. Az a) ábrákon látható szerkezet a b) és a c) ábrákon mutatott síkok váltakozó sorozatával épül fel.

A martenzites átalakulás az ausztenit fázis deformációjával jön létre. A β ötvözetek esetében ez a deformáció az (110) síkokon $[110]$ irányú nyírással valósul meg, ami a síkokon elhelyezkedő atomokat egy hexagonális elrendezésbe alakítja. Következésképpen a martenzites szerkezet szoros térkitöltésű hexagonális atomsíkok váltakozó sorozatából épül fel. A 16. ábra a CsCl (B2) típusú ausztenit rácsból kialakult három szoros térkitöltésű martenzit atomsíkot mutat.



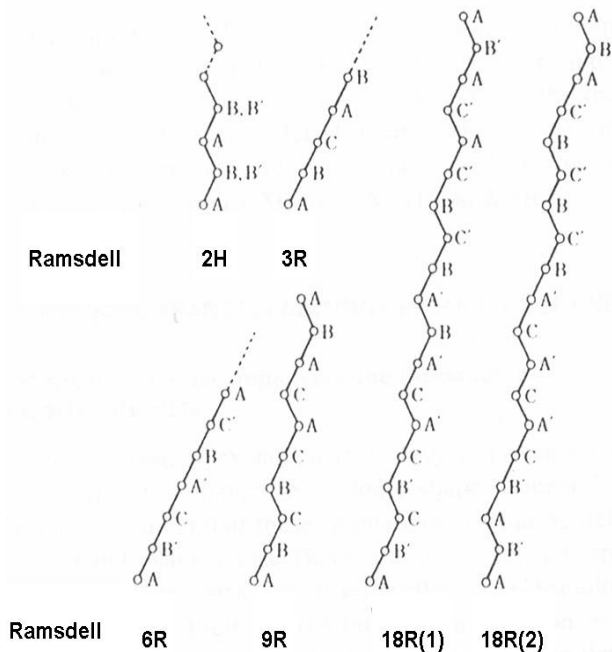
16. ábra A CsCl típusú B2 rendezett rácsú ausztenitből kialakult martenzit három szoros térkitöltésű atomsíkja. A nyilak az A atomsíkhöz képesti eltolás nagyságát jelzik [3].

Hasonlóképpen, az Fe_3Al (DO_3) típusú ausztenitből hat szoros térkitöltésű atomsík keletkezik a martenzites átalakulás során. Ezeket az atomsíkokat a 17. ábra mutatja.



17. ábra Az Fe_3Al típusú DO_3 rendezett rácsú ausztenitből kialakult martenzit hat szoros térkitöltésű atomsíkja. A nyílak az A atomsíkhhoz képesti eltolás nagyságát jelzik [3].

A martenzites fázis szerkezete mindkét esetben a szoros térkitöltésű atomsíkok különböző sorrendű sorozatából épül fel. Az atomsíkok különböző sorrendje természetesen különböző szerkezetű martenziteket hoz létre. A lehetséges struktúrákat és *Ramsdell* szerinti jelüket a 18. ábra mutatja.



18. ábra A különböző rétegződési sorrend által kialakult martenzitek és *Ramsdell* jelük [3]

A martenzitek elemi cellájának 'c' tengelye legyen a bázissíkra merőleges irány. Az elemi cella 'c' tengelyének méretét a rétegződés periodicitása határozza meg. A *Ramsdell* jelrendszerben a szám azt jelzi, hogy a rétegződési periódus hány réteg után ismétlődik. Következésképpen azt is jelzi, hogy az elemi cella hány réteget foglal magába. A jelölésben a betű azt jelzi, hogy milyen a szimmetria a bázissíkra merőleges irányban. A 'H' esetben hexagonális, az 'R' esetben romboéderes a szimmetria.

A 18. ábrán látjuk, hogy az egymás felett elhelyezkedő rétegek egymáshoz képest $1/3$ rácsparaméternyire el vannak tolva. Mivel azonban a rácsot építő atomok mérete

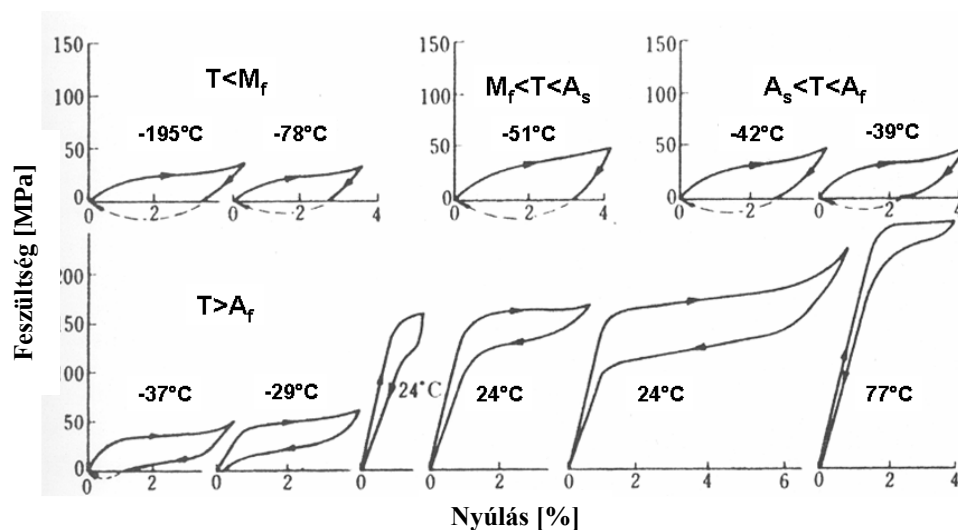
különböző, az atomok nem pont hexagonális elrendezésben lesznek, és az eltolás nem pontosan $1/3$, hanem $1/2,79$ rácsparaméternyi. Ebből az is következik, hogy a 'c' tengely és a bázissík által bezárt szög nem állandó, és a szerkezet csak monoklin lehet. A legtöbb β ötvözet esetében a martenzit fázis monoklin rácsú. A martenzit fázis szerkezetétől függetlenül minden esetben igaz, hogy az ausztenit nagyobb szimmetriájú, mint a belőle kialakult martenzit [3].

2. 6. Az alakemlékező effektus

A 19. ábra a termoelasztikus martenzites átalakulásra hajlamos Cu-34.7 Zn-3.0 Sn ötvözet feszültség-nyúlás diagramjait mutatja különböző hőmérsékleteken.

A diagramokon láthatjuk, hogy $T > A_f$ hőmérsékleteken (a minta a vizsgálat során tisztán ausztenites állapotban van), az ausztenit lineáris rugalmas deformációját jelentős mértékű alakváltozás követi. Ez az alakváltozás megszűnik, ha a terhelés megszűnik. Ez a nemlineáris rugalmasság a legtöbb alakemlékező ötvözetnél megfigyelhető (kivétel a Fe alapú ötvözetek), és szuperelasztikusság néven ismert. Szuperelasztikus viselkedés során az ausztenites mintában a mechanikai feszültség hatására a martenzites átalakulás kezdő hőmérséklete, M_s magasabb hőmérsékletre tolódik, így a feszültséggel terhelt mintában megindul az ausztenit $\rightarrow$ martenzit átalakulás. A nagymértékű alakváltozást az átalakulást kísérő deformáció okozza.

Nézzük a minta viselkedését $T < A_f$ hőmérsékleten (ahol a mintában jelen van a martenzites fázis). Ilyen hőmérsékleteken a leterhelés után a mintában maradó alakváltozást tapasztalunk. Ha a deformált mintát A_f fölé hevítjük, a deformáció megszűnik, és a minta visszanyeri eredeti alakját. Ez a jelenség az alakemlékező effektus.

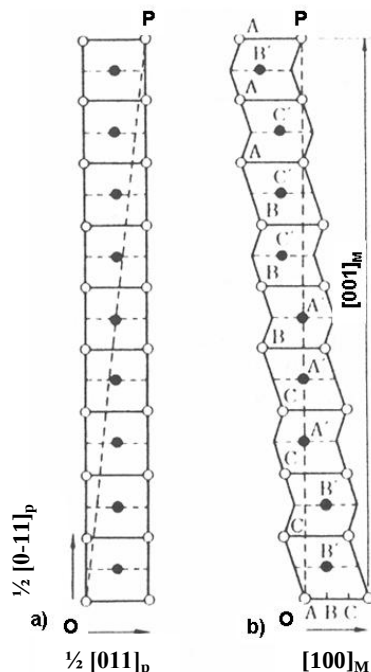


19. ábra. Egykristályos Cu-34.7 Zn-3.0 Sn alakemlékező ötvözet feszültség-nyúlás diagramjai különböző hőmérsékleteken [3]

Az alakemlékező effektust először az 1950-es években fedezték fel AuCd ötvözetben, majd később InTi, és 1963-ban TiNi ötvözetekben. Néhány évig úgy hitték, hogy ez a jelenség csak erre a néhány ötvözetre jellemző tulajdonság. 1970-ben azonban az alakemlékező effektust CuAlNi ötvözetekben is észlelték, és ekkor nyilvánvalóvá vált, hogy ez a jelenség közös tulajdonsága a termoelasztikus martenzites átalakulásra hajlamos ötvözeteknek.

Az alakemlékező effektus során a mintát A_f fölé hevítve az visszanyeri eredeti alakját. Az eredeti alak visszanyerésének hajtóereje az ausztenit és a martenzit fázisok közti szabadentalpia-különbség. Annak érdekében, hogy a minta visszanyerje eredeti alakját, két feltételnek teljesülnie kell. 1) A martenzites átalakulásnak kristálytanilag reverzibilisnek kell lennie. 2) A deformáció során diszlokációs csúszás nem történhet. A „kristálytani reverzibilitás” során nem csak az eredeti kristályszerkezetet kell visszaállítani, hanem a szülőfázis eredeti orientációját is. Ez azt jelenti, hogy a szülőfázis minden kristályának ugyanolyan helyzetbe kell visszatérnie, mint amilyenben a deformáció előtt volt. Ezt a feltételt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy a mintában a martenzites átalakulásnak termoelasztikusnak kell lennie. Az eredeti alak visszanyeréséhez a második feltétel szerint a mintában a deformáció során nem következhet be csúszás, így a deformáció csak a martenzit fázisban mehet végbe, és abban is csak ikerkristály-határvándorlással. Ez a feltétel akkor teljesülhet, ha a minta hőmérséklete a deformáció során M_f alatt van.

Mint tudjuk, a martenzites átalakulás az ausztenit rács deformációjával megy végbe.



20. ábra A $DO_3 \rightarrow 18R$ átalakulás okozta deformáció CuAlNi ötvözetben és a kristálytani kapcsolat az ausztenit és a martenzit fázis között [3]

Az átalakulást kísérő deformációt csökkentik a martenzit szubszerkezetét létrehozó mechanizmusok (alakemlékező ötvözeteknél ikerkristály-képződés). A bonyolultabb, rendezett rácsú rendszerekben a martenzit elemi cella kialakulása azonban nagyobb deformációt okoz, mint amit a szubszerkezetet létrehozó mechanizmus le tudna építeni. Az átalakulást kísérő alakváltozást (martenzit elemi cella kialakulását kísérő deformációt) a **20. ábra** mutatja.

Látható, hogy az átalakulás során fellépő deformációt a martenzit szubszerkezete csökkenti, de nem tudja megszüntetni. A deformáció további csökkentését az teszi lehetővé, hogy nem minden martenzit csíra egy adott irányban keletkezik. Ha az ausztenit egykristályos, a habitus síkából akkor is van 24, egy síkrendszerhez tartozó csoport. A kialakuló martenzit fázisban

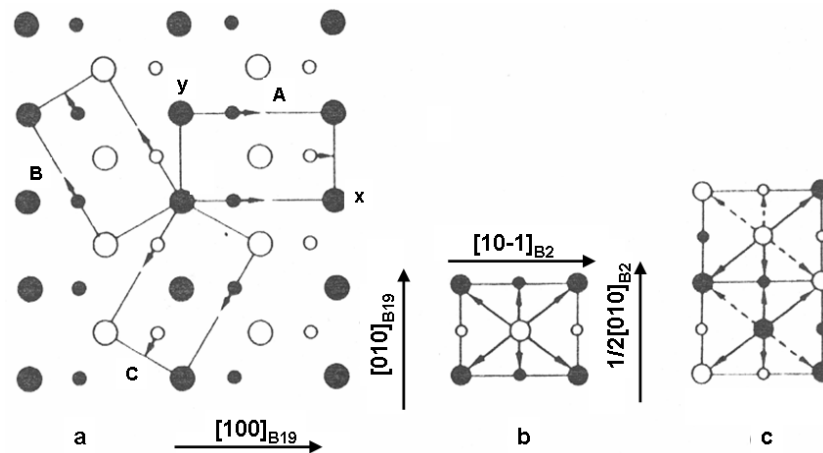
ennek megfelelően minimum 24 különböző orientációjú variáns fog keletkezni. A martenzit-variánsokat ikerkristály-határok választják el egymástól. A variánsok kialakulását, méretüket, irányukat és eloszlásukat az átalakulást kísérő deformáció csökkentése irányítja. A különböző irányú variánsok egymás deformációját lecsökkentik, makroszkópikus szinten pedig kioltják. Az ilyen, terheletlen ausztenitben szabadon kialakuló variánsokat „szabadon illesztett” („self-accommodated”) martenzitnek nevezzük.

Alakemlékező effektus során az ausztenites állapotú minta rendelkezik az eredeti alakjával. Ha a mintát M_f alá hűtjük, a minta martenzites szerkezetű lesz, de alakja ekkor nem változik meg. Az eredeti alak megtartását a termoelasztikus martenzit szabadon illesztett variánsai biztosítják.

Mint említettem, az alakemlékező effektus feltétele, hogy a minta átalakulási deformációja során diszlokációs csúszás ne következzen be. Ha az alakemlékező ötvözet a külső deformáció során M_f alatti hőmérsékleten van, a deformáció a martenzit fázisban fog bekövetkezni. A mechanikai terhelés hatására azok a variánsok, amelyek orientációja kedvező a terhelés szempontjából, növekedni kezdenek a többi rovására. A variáns növekedése a köztük lévő határfelület mozgásával, ikerkristály-határvándorlással történik. A kedvező helyzetű variáns növekedése arányos a terhelés nagyságával. Maximális alakváltozásnál az alakemlékező ötvözet minden kristályát csak egy martenzit variáns alkotja.

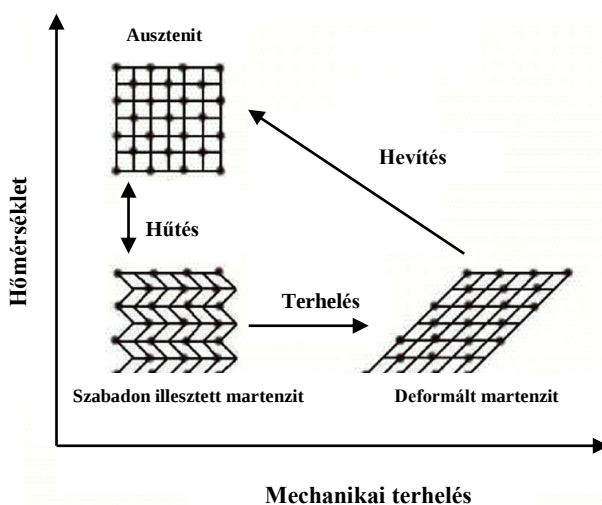
Ha a deformált alakemlékező ötvözetet A_f fölötti hőmérsékletre hevítjük, a martenzit termoelasztikusan visszaalakul ausztenit fázissá. Az így kialakult ausztenit kristályok orientációja megegyezik a deformáció és hűtés előtti ausztenit orientációjával. Az ausztenit fázis eredeti orientációjának megtartását a két fázis közti szoros kristálytani kapcsolat biztosítja. A kristálytani kapcsolat megtartását pedig a rendezettség biztosítja. Korábban említettem, hogy a legtöbb termoelasztikus ötvözet rendezett rácsú. Az Fe_3Pt ötvözet esetében a termoelasztikus viselkedés csak akkor tapasztalható, ha az ötvözet rendezett szerkezetű. A rendezetlen Fe_3Pt ötvözetben a martenzites átalakulás nem termoelasztikus.

A **21.ábra** a kristálytani kapcsolatot mutatja a B2 (β_2) ausztenit és a B19 martenzit között. Az ábra a B19 (γ_2) martenzit szerkezetének bázissíkjára eső vetületét mutatja.



21. a) ábra Három lehetséges mód a B19→B2 átalakulás során. b) ábra Az 'A' esetben kialakuló szülőfázis a megfelelő szerkezettel c) ábra A 'B' esetben kialakult hibás ausztenit szerkezet [3]

Ha eltekintünk a szilárdoldat rendeződéstől, a martenzites fázis bázissíkján hexagonális elrendezésben találhatók az atomok. Az ausztenit fázis rácsa ekkor három különböző orientációban, három különböző módon jöhet létre ('A', 'B', 'C') a martenzit rácsból. Az ábrán a nyilak az atomok elmozdulásait mutatják az átalakulás során. Ha a rács azonban rendezett, a megfelelő ausztenit szerkezet csak az 'A' módon alakulhat ki (21. b ábra). Láthatjuk, hogy ebben az elrendezésben minden atom legközelebbi szomszédja más típusú atom. A 'B' és a 'C' orientációban létrejött ausztenit rácsában az atomok elhelyezkedése hibás lenne. A 21. c ábra a 'B' módon kialakult ausztenit szerkezetet mutatja. Az így létrejött ausztenit rácsában minden atom legközelebbi szomszédjainak csak a fele más típusú atom. Ebben a hibás orientációban nem alakulhat ki az ausztenit, mert az



22. ábra Az alakemlékező effektus mechanizmusa [6]

megemelné a szabadentalpiát. Az ausztenit a rendezett rácsban ezért csak az 'A' orientációban alakulhat ki, ami pontosan az eredeti (deformáció és hűtés előtti) orientációt eredményezi.

A martenzit rács szimmetriája alacsonyabb, mint az ausztenité, ezért a martenzit fázisból az ausztenit kevesebb orientációban alakulhat ki, mint az ausztenit fázisból a martenzit. Az alacsonyabb szimmetriájú fázisból a magasabb szimmetriájú fázis ugyanis kevesebb orientációban

alakulhat ki, mint fordítva. Ez biztosítja azt, hogy míg az ausztenitből a szabadon illesztett martenzit variánsok több orientációban képződnek (csökkentve ezzel az ausztenit→martenzit átalakulás okozta deformációt), a martenzitből az ausztenit csak az eredeti orientációban keletkezhet, biztosítva az eredeti alak visszanyerését. Függetlenül attól, hogy a különböző orientációjú martenzit variánsok mekkorák lettek a külső deformáció hatására, a deformált martenzites alakemlékező ötvözetet A_f fölé hevítve a martenzit→ausztenit átalakulás során a deformáció megszűnik, és az ötvözet visszanyeri eredeti alakját (22. ábra).

A fentiekben leírt jelenséget az „egyutas” („one-way”) alakemlékező effektusnak nevezzük. A kifejezés arra utal, hogy az ötvözet alakját csak egyirányú hőmérséklet-változtatással lehet megváltoztatni, mégpedig a deformált martenzites ötvözet hevítésével.

Az egyutas alakemlékező effektus mellett létezik egy másik, az előzőhöz hasonló, szintén termoelasztikus martenzites átalakuláson alapuló jelenség, a „kétutas” („two-way”) alakemlékező effektus is. Ebben az esetben a minta az alakját mind hevítés, mind hűtés során megváltoztatja. A kétutas viselkedés mechanizmusa röviden az alábbi. Az ausztenites mintában nem hagyják kialakulni a szabadon illesztett martenzit variánsokat. Ehelyett az ötvözet hűtését adott alakra deformálva végzik, ami eredményeként a deformáció szempontjából kedvező martenzit variánsok alakulnak ki az ausztenitből. Ha ezt a termomechanikai kezelést ciklikusan végzik („betanítás”, vagy „training”), a martenzites fázishoz tartozó alak is memorizálható. Az így kezelt ötvözet martenzites fázisához is tartozik egy alak, és az ausztenites fázisához is tartozik egy másik alak. A két alak között hevítéssel, illetve hűtéssel lehet váltani (lásd később).

Az alakemlékező effektus nem kizárólag a fémek anyagokra jellemző tulajdonság. Az alakemlékezés jelensége keramikus anyagokban is elérhető, még hozzá az alakemlékező ötvözetekhez hasonló mechanizmussal. Az alakemlékezés a műanyagok bizonyos csoportjánál is ismert jelenség [3].

2. 7. Az alakemlékező effektus alkalmazásai

Az alakemlékező effektust számtalan alkalmazásban használják. Az igénytől függően alkalmazzák mind az egyutas, mind a kétutas alakemlékező effektust. Számtalan esetben az alakemlékező effektus és a szuperelasztikusság kombinációját használják ki. A fémek alakemlékező ötvözetek mellett megjelentek az alakemlékező műanyagok, illetve kerámiák is. Az alakemlékező ötvözetek fejlesztése során az effektust mágneses térrel való változtatással is sikerült előidézni egyes ötvözetekben.

A mikrokapcsolók mellett a korábban alkalmazott bonyolult mechanikai mozgató-egységeket, villanymotorokat sokkal kisebb tömegű, kevesebb elemből álló, egyszerűbb elemekkel, az alakemlékező ötvözetekkel helyettesíthetik. A mechanikai mozgást alakemlékező ötvözetek esetében csupán hőmérséklet-változtatással érik el. A hőmérséklet-

változást az ötvözetre kapcsolt áram szabályozásával is történhet, a szabályozással finom, összehangolt mozgás érhető el [3].

A kis tömeggel és egyszerű működéssel párosított mozgató elemeket számtalan felhasználási lehetőség mellett például az űrkutatásban tudják hasznosítani. Az alakemlékező ötvözetből készült napelem tartó szerkezetét összehajtván az kis térfogatban is elfér. A világűrben a nap sugárzása felmelegíti az ötvözetet, mire az kiteríti a napkollektort.

Repülőgép-szárnyak geometriáját kis tömegű, egyszerű alakemlékező ötvözet beépítésével lehet változtatni. Az ötvözetre áramot kapcsolva az felmelegszik, és a szárny felvesz egy új alakot. Ha a szárnyprofil eredeti állapotában akarják használni, az áram lekapcsolásával az áramló levegő lehűti az ötvözetet és a szárny visszanyeri eredeti alakját.

A robottechnika a kis tömegű és egyszerű működésű mozgatóelemekkel egyre kisebb tömegű robotokat képes kifejleszteni [6].

Az alakemlékező ötvözetből készült szemüvegkeret a szemüveg viselőjének megkönnyíti a dolgát, ha a szemüveg deformálódik. A keretet meleg víz alá helyezve visszanyeri eredeti alakját [7].

Alakemlékező ötvözet-szálat tartalmazó textíliák vasalása leegyszerűsödik. A ruhaneműt felhevítve az ötvözet-szálok kiegyenesednek, kisimítva minden gyűrődést [8].

Orvosi alkalmazásokban alakemlékező ötvözetből készült értágító-gyűrűkkel „sztentekkel” az összeszűkült, eldugult helyeken a szűkület megszüntethető. Ilyen esetekben a lehűtött, kis átmérőjű ötvözet-gyűrűt a véráramba juttatva a gyűrű megakad az összeszűkült helyen. A test melegét felvéve az ötvözet kitágul és szétfeszíti az összeszűkült eret. Az ötvözet szuperelasztikus viselkedése biztosítja, hogy ha a sztentet mechanikai terhelés éri (pl. a nyaki ütőér könnyen kaphat nyomást), a sztent sértetlenül működhet tovább [6].

A húsba benőtt lábujjköröm kezelése eddig fájdalmas, radikális beavatkozást igényelt. Szuperelasztikus ötvözetből készült merevítőt helyezve a körömrre a merevítő gyenge rúgóként lassan visszaegyeneseíti a körömöt az eredeti alakra [9].

Műanyag mátrixú szuperelasztikus ötvözet erősítésű szemcsés kompozitból megnövelt energia-elnyelő képességű bukósisak készíthető [10].

Az alakemlékező ötvözetek felhasználása korlátlan lehetőségeket nyit olyan területeken, ahol a mechanikai mozgást minél egyszerűbben, minimális tömegű elemekkel akarjuk megoldani. Az itt említett néhány alkalmazási terület csak bepillantást ad az alakemlékező ötvözetek sokoldalú alkalmazhatóságába. Már napjainkban is nagyságrendekkel több felhasználási területet találhatunk, és a folyamatos fejlesztések mellett természetesen újabb és újabb felhasználási lehetőségek nyílnak meg. Az alakemlékező ötvözetek alkalmazásait szinte lehetetlen hiánytalanul összegyűjteni. Ennek ismeretében célokom csupán az ilyen ötvözetek sokoldalú alkalmazhatóságának bemutatása volt.

2. 8. Az alakemlékező fémötvözetek

Az alakemlékező effektus első megjelenése óta számtalan ötvözetben kimutatták a jelenséget az alakemlékező effektust mutató ötvözeteket és fontosabb tulajdonságait az 1. Táblázat tartalmazza. A hiszterézis az ausztenit start (A_s) és a martenzit start (M_s) különbsége, a térfogatváltozás az ausztenit→martenzit átalakulásra vonatkozik. Az FKK jelölés felületen középpontos kockarácsot, az FKT felületen középpontos tetragonális rácsot, a TKT térben középpontos tetragonális rácsot jelentenek.

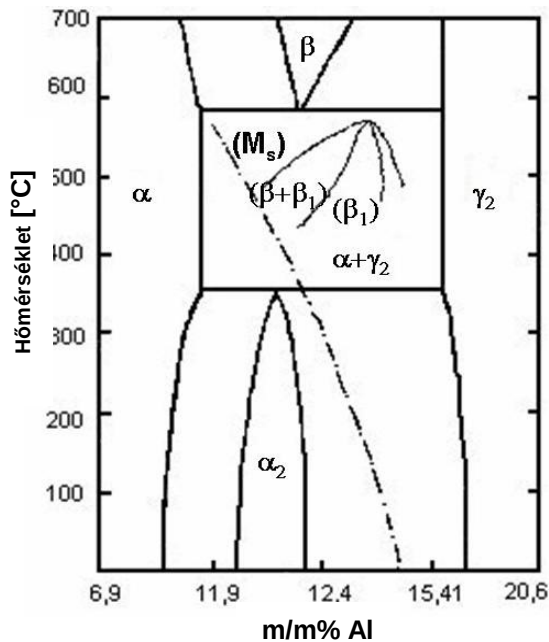
Amint az a táblázatban is látható, számos ötvözet mutatja az alakemlékező effektust. Az Au és Ag alapú ötvözetek elterjedését azonban magas árak korlátozza. A Fe alapú ötvözetekre jellemző kettős átalakulás sok alkalmazásban hátrányt jelent. Az összes alakemlékező rendszer közül a TiNi és a Cu alapú ötvözetek emelkednek ki, mint potenciális funkcionális anyagok. E két ötvözet csoport olyan mechanikai és korrózióval szembeni tulajdonságokkal rendelkezik, melyek alkalmassá teszik őket a hétköznapi használatra. A két csoport közül a TiNi rendszer az, amelyik napjaink legjelentősebb alakemlékező ötvözete. A TiNi ötvözetek egyik hátránya a viszonylag magas árak, illetve az, hogy a termoelasztikus ausztenit→martenzit átalakulás mellett további, martenzit→martenzit átalakulást is mutat. A Cu alapú ötvözet család alternatíva lehet egy második, olcsóbb alakemlékező ötvözet alkalmazásra. A Cu alapú ötvözetek további előnye a viszonylag magas átalakulási hőmérséklet, ami magasabb hőmérsékletű alkalmazások megvalósítását teszi lehetővé [3].

1. Táblázat Az alakemlékező ötvözetek és jellemzőik [3]

Ötvözet	Összetétel	M_s [°C]	Hiszterézis [°C]	Átalakulás típusa	Rendezettség	Térfogat- változás
AgCd	44~49at% Cd	-190~-50	~15	B2→M2H	Rendezett	-0,16
AuCd	46,5~50at% Cd	30~100	~15	B2→M2H	Rendezett	-0,41
CuAlNi	12,5~14,5m/m% Al 3~4,5m/m% Ni	-140~140	~35	DO ₃ →2H vagy 18R	Rendezett	-0,30
CuAuZn	23~28at% Au 45~47at% Zn	-190~40	~6	L21→M18R	Rendezett	-0,25
CuSn	~15at% Sn	-120~30		DO ₃ →2H vagy 18R	Rendezett	
CuZn	38,5~41,5 m/m% Zn	-180~-10	~10	B2→9R vagy M9R	Rendezett	-0,50
CuZnX (X=Si, Sn, Al, Ga)	Néhány m/m% X	-180~100	~10	B2→9R vagy M9R	Rendezett	
InTl	18~23at% Tl	60~100	~4	FKK→FKT	rendezetlen	-0,20
NiAl	36~38at% Al	-180~100	~10	B2→M3R	Rendezett	-0,42
TiNi	49~51at% Ni	-50~100	~30	B2→B19	Rendezett	-0,34
FePt	~25at% Pt	~130	~4	L12→ rendezett TKT	Rendezett	0,80 -0,50
FePd	~30at% Pd	~100		FKK→FKT→TKT	Rendezetlen	
MnCu	5~35at% Cu	-250~180	~25	FKK→FKT	Rendezetlen	
NiMnGa	23~32m/m%Mn 21~26m/m%Ga				Rendezett	

2. 9. A CuAlNi ötvözetrendszer

A Cu-Al egyensúlyi fázisdiagram részlete a **23. ábrán** látható. Adott összetétel tartományban (~11~15 m/m% Al) a magas hőmérsékleten stabil β fázis edzés hatására termoelasztikus marteztálté alakul. A termoelasztikus viselkedés akkor tartható meg, ha az ötvözetrendszer egyensúlyi fázisainak kialakulását meggátoljuk. A Cu-Al rendszerben a Ni csökkenti a diffúziót, ezért megfelelő mennyiségű Ni (~3~4,5 m/m%) hozzáadásával alakemlékező CuAlNi ötvözet hozható létre.



23. ábra A Cu-Al ötvözetrendszer egyensúlyi fázisdiagramjának részlete [1]

A CuAlNi ötvözet esetében az egyensúlyi fázisdiagramon látható fázisok oldva tartalmazzák a Ni atomokat. A Ni tartalom hatására az átalakulási hőmérsékletek eltolódnak, az eutektoidos folyamat izoterma helyett hőmérsékletközben megy végbe, azonban a háromalkotós ötvözet esetében ugyanazok a folyamatok játszódnak le, mint a kétalkotós rendszerben [1].

A ~11~15 m/m% Al összetételnél a homogén β fázisból kiindulva hűtés közben az alábbi egyensúlyi folyamatok mennek végbe. A rendezetlen TKK rácsú β fázisból hűtés során kétlépéses rendeződéses folyamat β_2 (B2), majd alacsonyabb hőmérsékleten ebből β_1 (DO₃) rendezett rácsú szilárd oldatot hoz létre. További hűtés hatására a β_1 fázis átalakul FKK rácsú α és TKK rácsú γ_2 fázisokból álló eutektoiddá. Az eutektoid hűtése közben lejátszódó peritektikus folyamat csak nagyon ritka esetekben megy végbe.

Ha a β fázist vízben leeddzük, a nagy időszükségletű egyensúlyi folyamatok nem tudnak végbemenni. A β fázis nemegyensúlyi folyamatai az alábbiak. Edzés során a β fázis rendeződése csak részlegesen tud végbemenni. A gyors hűtés miatt az eutektoidos átalakulás elmarad, a β_1 fázis metastabilis marad egészen az M_s hőmérséklet eléréséig. Az M_s hőmérsékletet átlépve a β_1 fázis β_1' (18R) ortorombos, illetve -összetételtől és mechanikai igénybevételtől függően- hexagonális γ_1' (2H) martenzitté alakul. A β_1' martenzit (és γ_1' martenzit) hevítés hatására termoelasztikusan visszaalakul β_1 fázissá (ausztenit, szülőfázis). A $\beta_1' \rightarrow \beta_1$ termoelasztikus oda-vissza alakulások ezután hevítés és hűtés hatására végbemennek.

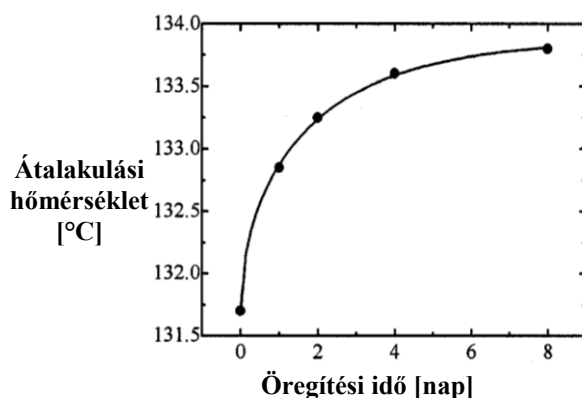
2. 10. A CuAlNi alaklélező ötvözetek öregedése

Az öregedés jelensége minden területen egy tulajdonság, illetve egy képesség időbeni fokozatos elvesztését jelenti. Alaklélező ötvözetek esetében öregedés alatt a felhasználás közben jelentkező alaklélező képesség fokozatos csökkenését, illetve az átalakulási hőmérsékletek eltolódását értjük.

Az alaklélező ötvözetek alkalmazás során számtalan hevítésen és hűtésen eshetnek keresztül. Ha az ötvözeteket a gyártás után rögtön alkalmazásba helyeznénk, a termoelasztikus martenzites átalakulás minden egyes hevítés és hűtés során más hőmérsékleten menne végbe. Magasabb felhasználási hőmérsékleten az átalakulás mértéke ciklusonként csökkenne, néhány ciklus után pedig végleg eltűnne. Az átalakulási hőmérsékletek eltolódásának, illetve az alaklélező-képesség eltűnésének okai az öregedés során lejátszódó fémtani folyamatok.

Az öregedés jelenségének a modellezéséhez kétfajta mód létezik. Az egyik, hogy az ötvözeteket különböző hőmérsékleten azonos ideig hőkezelik, a másik pedig az ötvözetek azonos hőmérsékleten különböző ideig történő hőkezelése. Az öregedés modellezésével nyomon követhetők az ötvözet öregedése során fellépő változások. Megfelelő öregítő hőkezeléssel előidézhető az a változás, amelyen az ötvözet a felhasználás során esne át, vagyis az átalakulási hőmérséklet stabilizálható. [3, 11]

2. 10. 1. A martenzites fázis öregedése [12]



24. ábra. Martenzit→ausztenit átalakulási hőmérsékletek az öregítési idő függvényében. BaTiO₃ egykristály, ferroelektromos állapotban [12]

A legtöbb termoelasztikus martenzites átalakulást mutató ötvözetnél megváltoznak az átalakulás jellemzői, ha az ötvözetet hőkezelésnek (amely lehet szobahőmérsékletű hevertetés is) teszik ki. Ezt a jelenséget a martenzites fázis öregedésének nevezik. A szuperelasztikus ötvözetekben a martenzites fázis öregedése a szuperelasztikusságot biztosító ausztenit→martenzit átalakuláshoz szükséges kritikus feszültség értékének csökkenését

eredményezi. Alaklélező ötvözeteknél a martenzit fázis öregedése az átalakulási hőmérsékletek magasabb hőmérséklet felé tolódását eredményezi (24. ábra).

A martenzites fázis öregedése mind az alaklélező, mind a szuperelasztikus ötvözetek esetében nehezíti a martenzit→ausztenit átalakulást, ezért a jelenség a martenzit stabilizálódásának is tekinthető. A martenzites fázis öregedésének mechanizmusa még

napjainkban sem tisztázott folyamatokkal megy végbe. A jelenség megértését azonban segíti, ha megvizsgáljuk a folyamat néhány jellegzetességét.

A martenzites fázis öregedése időtől függő folyamat. Ezt igazolja az A_s és A_f hőmérsékletek eltolódásának öregítési időtől való függése. Az öregedés időtől való függése arra utal, hogy a folyamat diffúziós folyamat.

Mivel a jelenség egykristályos minták és polikristályos minták esetében is lejátszódott, egyértelmű, hogy a jelenség nem kristályhatár mentén lejátszódó, hanem térfogati folyamat.

A jelenség megfigyelhető számos ötvözetben (AuCuZn, CuAlNi, CuZnAl, InTi), függetlenül a martenzit szerkezetétől, illetve attól, hogy a martenzites fázis rendezett, vagy rendezetlen-e. In-situ röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazolták, hogy a folyamat lejátszódása során nincs hosszú távú átrendeződés.

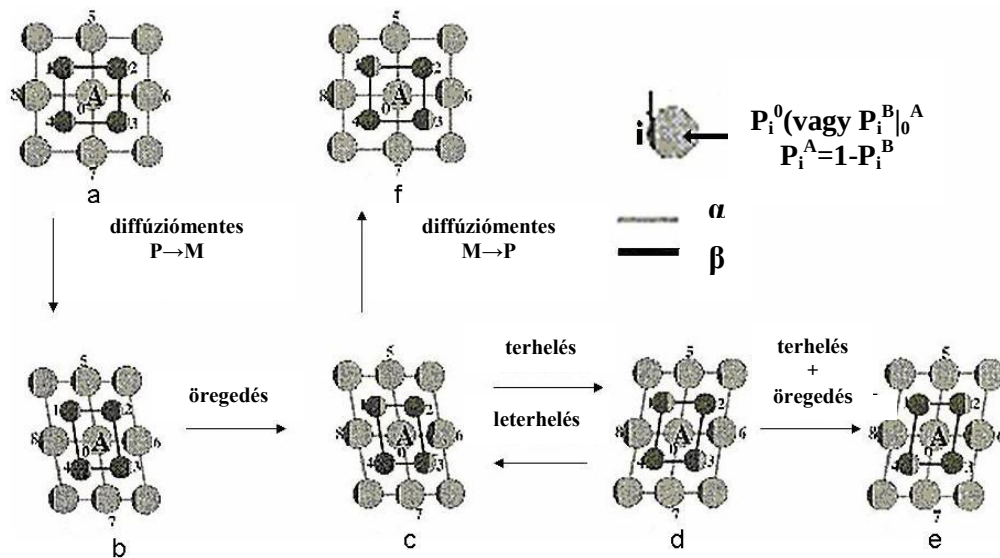
A martenzit öregedése érzékeny a ponthibák számára. Számos vizsgálat igazolta, hogy az edzéssel megsokszorozott ponthibák segítik az öregedést.

Ezen tulajdonságokra alapozva számos elmélet született a martenzites fázis öregedésének leírására. Az elméletek közül csak azokat mutatom be, amelyekre alapozva létrejött a napjainkban leginkább elfogadott mechanizmus. A martenzites fázis öregedését leíró első elméletet *Ahlers* és társai vezették be [13]. Ők CuZnAl és CuZn ötvözetek vizsgálatakor lettek figyelmesek a jelenségre, elméletüket ezért szigorúan erre a két ötvözetre állították fel. Az ő elgondolásuk szerint a martenzit öregedésének az oka a martenzit fázis szabadenergiájának csökkenése, melyet a Cu és a Zn atomok átrendeződése okoz. Mivel a jelenséget más ötvözeteknél is megfigyelték, *Marukawa* és *Tuchiya* [14] megalkottak egy másik, az előzőnél jóval általánosabb elméletet. Szerintük a jelenség oka az átalakulás során bekövetkező koordinációs szám változásban keresendő. A TKK rácsú ausztenit fázisban ugyanis 8 a koordinációs szám, míg a szoros térkitöltésű martenzites fázisban 12. A 4 többlet szomszédal kialakított kötés szerintük energetikailag kedvezőtlen, ezért ez a 4 kötés „kvázikötéssé” alakul rövid távú rendeződéses folyamattal. Ez az elmélet már jóval kiterjeszthetőbb az előzőnél, azonban nem alkalmazható az összes ötvözetre. A következő elméletet *Suzuki T.* és társai állították fel [15]. Szerintük az öregedést a rácsban található ponthibák átrendeződése okozza. Ez az elmélet szintén nem alkalmazható minden ötvözetre, ráadásul csak olyan rendszerben alkalmazható, ahol a ponthibák koncentrációja kb. 10%, ami a gyakorlatban szinte nem fordul elő.

A fenti elméletek mindegyike csak részlegesen magyarázza az öregedés jelenségét. Az elméletekre alapozva az öregedés tulajdonságait figyelembe véve *K. Otsuka* és *X. Ren* megalkottak egy lehetséges mechanizmust a martenzit öregedésre. A mechanizmus alkalmazható az összes ötvözetre, és hordozza az öregedés megfigyelt összes tulajdonságát. Mivel a vizsgálatok szerint hosszú távú rendeződés nem játszódik le az öregedés során, az öregedési folyamat csak a rövid távú rendeződés egyik speciális változata lehet. Mivel a rácsot alkotó különböző atomok kicserélődése megbontaná a kialakult rendet, a rendeződés csak az azonos atomok között mehet végbe. Ezt figyelembe véve a folyamat a rövid távú rendeződés egyik speciális változata lehet, mely az ún.

„szimmetriát erősítő rövid távú rendeződés” (SC-SRO) nevet kapta. A modell szerint egyensúlyban, a rácsban lévő ponthibák követik a rács szimmetriáját. Ezt az állítást közvetlenül nehéz igazolni, de belátható, hogy a ponthibák okozta feszültségek minimálisak, ha a ponthibák a ráccsal azonos szimmetria szerint helyezkednek el.

A rácshibák elrendeződésének tisztázása után nézzük a mechanizmust. A modell szerint, ha az ötvözet köbös rácsú ausztenites állapotban van, az atomok felvesznek egy rövid távú rendet (25. a ábra). Az atomrácsban a szürke pontok jelzik az 'A' típusú atomok helyeit, a fekete pontok jelzik a 'B' típusú atomok helyeit. A $P_i^B/0^A$ jelzi a 'B' atom 'i' helyen való elhelyezkedésének valószínűségét, ha 'A' atom a '0' helyen található. Ebben az elrendezésben az ötvözet különböző típusú atomjai úgy helyezkednek el, hogy a rendszer energiája a lehető legkisebb legyen. Egyensúlyi állapotban az azonos atomok megtalálási valószínűsége bizonyos helyeken a szimmetria miatt azonos, vagyis $P_1^B=P_2^B=P_3^B=P_4^B$, és $P_5^B=P_6^B=P_7^B=P_8^B$ (25. a ábra). Ugyanakkor a B atomoknak a martenzites fázisban is létezik egy egyensúlyi rendezettsége, ami eltér az előzőtől (25. c ábra). Ebben az elrendezésben $P_1^B=P_3^B \neq P_2^B=P_4^B$, és $P_5^B=P_7^B \neq P_6^B=P_8^B$.



25. ábra. A martenzites fázis öregedése a SC-SRO elmélet szerint [12]

Ha az ötvözet martenzitesen (diffúziómentesen) átalakul, az atomok megtartják eredeti pozíciójukat, csupán egymáshoz viszonyított távolságuk változik meg a rács torzulása által (25. b ábra). Mivel a martenzites átalakulás diffúziómentes, az ausztenit→martenzit átalakulás során nem alakulhatott ki a martenzites fázisnak kedvező struktúra. Ez a struktúra csak hevertetés közben, a martenzit öregedése során alakul ki (25. c ábra). A martenzites fázisnak kedvező szerkezetben a 'B' atomok megtalálási valószínűsége megváltozott az öregedés hatására. Ha a rendeződött martenzites fázist fölhevítjük, a diffúziómentes martenzit→ausztenit átalakulás nehezebben megy végbe, mert az aktuális struktúra a martenzites fázis stabilitását növeli, ezért az A_s hőmérséklet

megemelkedik. Az átalakulás során kialakult ausztenit a martenzit fázisnak kedvező struktúrájú lesz.

Szuperelasztikus ötvözetek esetében az ausztenites fázis mechanikai terhelés hatására martenzitessé alakul. Ha a martenzites fázis öregített, fel tudja venni a martenzit legkisebb energiájú struktúráját. Mikor a mechanikai terhelés megszűnik, a martenzit→ausztenit átalakulás során az ausztenit fázis a martenzit stabilitását növelő struktúrájú lesz, ezért az ausztenit kisebb feszültség hatására is martenzitessé alakul.

Míg a korábbi elméleteket csak egy-egy ötvözetre, illetve néhány rácstípusra lehetett alkalmazni, az imént ismertetett mechanizmus alkalmazható bármilyen rácsú martenzitre, illetve ötvözetre. Az elmélet helyességét vizsgálatokkal is lehet igazolni. Ha a martenzitet öregítjük, kialakul benne a martenzitre jellemző stabilis rend (25. c ábra). Az öregített martenzitet felhevítve a rács átbillen ausztenitté, de a martenzitre jellemző rend megmarad (25. f ábra). Ezt a szerkezetet összehasonlítva az eredeti ausztenittel (25. a ábra) a különbség látható TEM képeken. Továbbá, a jelenséget igazolja a „mikroszerkezeti memóriahatás” is. Ennek a lényege, hogy ha az öregített martenzitet gyors hevítéssel átbillentjük ausztenitté, majd gyors hűtéssel vissza martenzitté (nem hagyunk időt a diffúzióra), ugyanaz a mikroszerkezet lesz látható a mikroszkópon, mint a hevítés előtt. Ennek az oka az, hogy az ausztenit fázisban megmarad minden egyes martenzit variánsnak a rendezettsége. Az ausztenit→martenzit átalakulásnál akkor lesz a rendszer energiája minimális, ha minden egyes martenzit variáns a korábbi variánssá alakul át (hiszen azoknak a rendezettsége még meg van). [16]

A martenzites fázis öregedése, vagyis stabilizálódása teszi lehetővé a kétutas alakemlékező effektust. Kétutas alakemlékező effektus során az ausztenitből ugyanis nem a szabadon illesztett martenzit variánsok alakulnak ki, hanem a stabilizált martenzit variánsok. A szabadon illesztett martenzit variánsok úgy alakulnának ki, hogy a lehető legkisebb deformáció kövesse kialakulásukat, így az ausztenit→martenzit átalakulást nem kísérné makroszkópikus alakváltozás. Ha azonban az ötvözetet adott alakra deformálva hűtjük, majd stabilizáljuk, az adott alakhoz tartozó martenzit variáns szerkezet fog stabilizálódni (betanítás). A műveletet ciklikusan végezve a martenzithez tartozó alak így memorizálható.

2. 10. 2. Az ausztenites fázis öregedése

Az alakemlékező ötvözetek ausztenites fázisának öregedésén a martenzit→ausztenit átalakulási hőmérsékletek fölött végbemenő folyamatoknak az átalakulásra gyakorolt hatásait értjük. Ezeknek a folyamatoknak a hatására az átalakulási hőmérsékletek magasabb hőmérsékletek felé tolódnak, az alakemlékező-képesség csökken, egyes esetekben pedig el is tűnik. [3]

Az alakemlékező ötvözetek ausztenites fázisai szobahőmérsékleten metastabilis fázisok. A stabilis fázisok kialakítására törekvő folyamatokat a diffúzió irányítja, ezért a hőmérséklet növelésével ezek a folyamatok egyre intenzívebbek lesznek. Ezek a folyamatok már az átalakulási hőmérsékletet átlépve beindulnak, azonban a diffúzió lassúsága miatt

ilyen alacsony hőmérsékleten hatásuk még elhanyagolható. A hőmérséklet növekedésével a folyamatok intenzitása az ötvözettől függően változó mértékben növekszik. Az alakemlékező ötvözetek használhatóságuknak gyakorlatilag ez a folyamat szab határt.

Vizsgálatokkal megállapították, hogy a CuAlNi ötvözetekben az öregedés során lejátszódó folyamatok szakaszokra bonthatóak a folyamatok lejátszódásának mechanizmusai szerint. A különböző mechanizmusokkal végbemenő folyamatok különböző mértékben módosítják az átalakulási tulajdonságokat, a hatásaik azonban azonosak. Az egyes szakaszok nem választhatóak el éles határvonallal, a későbbiekben leírandó folyamatok egymás mellett lejátszódnak, azonban az egyes szakaszokban mindig más-más folyamat lesz a meghatározó.

Az ausztenites fázis öregedése során a legalacsonyabb hőmérsékleten (gyakorlatilag már az átalakulási hőmérséklet fölött néhány °C-kal) olyan folyamatok mennek végbe, melyek az ötvözet gyártása, vagy hőkezelése során kialakult hibák megszűnését eredményezik. Ezen folyamatok közül a legnagyobb jelentősége az edzéssel bevitt vakanciák (melyeknek száma még ezen a magasabb hőmérsékleten is meghaladja az egyensúlyi értéket) megszűnésének van. Ebben a szakaszban az átalakulási hőmérsékletek csak kis mértékben módosulnak.

Az öregedés következő szakaszában az átalakulási hőmérsékletek valamivel nagyobb mértékben módosulnak. Elektromos ellenállás-vizsgálatokkal kimutatták, hogy ebben a szakaszban az ötvözet ellenállása lecsökkent. Ez azt igazolja, hogy ebben a szakaszban az atomok rövid távú rendeződése okozza az öregedést, mivel a rendeződött fázis ellenállása kisebb, mint a rendezetlené. Ez a rendeződéses folyamat a β fázis rendeződése, mely az ötvözet hőkezelése során alkalmazott edzés miatt félbe maradt.

A következő szakaszban végbemenő folyamatok mechanizmusára két elmélet is született. Az egyik szerint az átalakulási hőmérsékletek növekedését a β fázis további rendeződése, a sorban egymás után következő-atomok és a legközelebbi-szomszédatomok rendeződése okozza. A másik elmélet szerint az öregedést az egyensúlyi γ_2 (Cu_9Al_4) fázis kezdeti kiválása okozza. Az elmélet szerint a γ_2 fázis környezetében kialakult feszültség szint elősegíti a martenzit csírák kialakulását, ami az ausztenit $\rightarrow$ martenzit átalakulást segíti. A kiválások közelében ezentúl megváltozik a mátrix összetétele. Ez szintén befolyásolja az átalakulási folyamatok kezdő hőmérsékletét, hiszen az átalakulás kezdete szorosan függ az összetételtől. Mindkét jelenség az átalakulási hőmérsékletek növekedését eredményezi. Az öregedés ezen szakaszában a β fázis rendeződése és az egyensúlyi γ_2 fázis kiválása valószínűleg együtt okozzák az öregedést.

A következő szakaszban a γ_2 fázis kiválása egyre nagyobb intenzitással, egyre nagyobb térfogathányadban megy végbe. Ezt mind a TEM vizsgálatok, mind az ellenállás-mérések igazolják. Az ellenállás az öregedés kezdeti szakaszaiban csökkent, a későbbi szakaszokban pedig megnőtt. Az ellenállás csökkenését a kezdeti szakaszokban az edzéssel bevitt vakanciák számának csökkenésével magyarázzák. A γ_2 fázis ellenállása nagyobb a mátrix ellenállásánál. Az öregedés későbbi szakaszaiban, ahol jelentős mennyiségű γ_2 fázis van jelen, az ötvözet ellenállása megnő. Az eddigi szakaszokban az átalakulási-hőmérsékletek növekedését észlelték, az utóbbi szakaszban azonban az

átalakulási hőmérsékletek csökkennek, és a termoelasztikus martenzites átalakulás fokozatosan eltűnik. Ezt a mátrix összetételének megváltozása okozza. [3, 11, 17, 18, 19]

A szülőfázis öregedése - a rendeződés és a γ_2 fázis kiválása után - magasabb (500-550°C) hőmérsékleten tovább folytatódik. Ilyen hőmérsékleten a DO_3 rácsú szülőfázisban megtalálható a γ_2 fázis, ami a hőmérséklet emelésével fokozatosan növekszik. Amikor a γ_2 fázis csírái összeérnek, a köztük lévő határvonal eltűnésével γ_2 domének alakulnak ki. A kiválás növekedése során Cu és Ni atomok diffundálnak a mátrixba. A folyamat következtében a γ_2 fázis és a mátrix határvonalától messzebb Cu és Ni atomokban dúsult részek alakulnak ki. A további hevítés hatására ezekben a dúsult részekben Cu-ben és Ni-ben gazdag felületen középpontos kockarácsú α fázis csírák jelennek meg. [20, 21, 22]

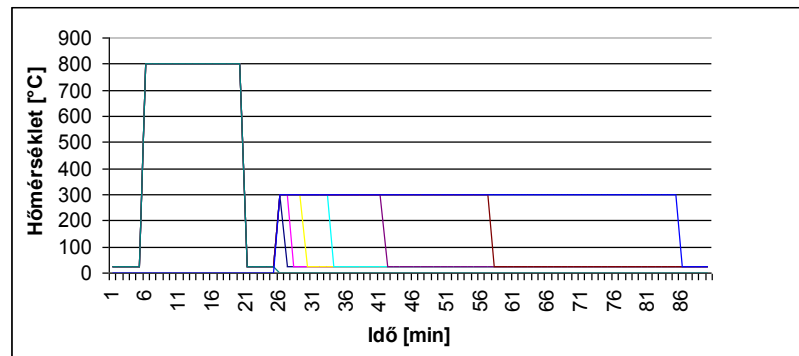
Az ausztenites fázis ponthibáinak eltűnése és a β fázis rendeződése az első néhány ciklusban lejátszódik, így ezek a jelenségek gyakorlatilag nem okoznak problémát. A Cu alapú alakemlékező ötvözetek öregedését az alkalmazások során gyakorlatilag az egyensúlyi γ_2 és α fázisok megjelenése és növekedése okozza. Ezek a kiválási folyamatok kiküszöbölhetőek, ha az ötvözetben a diffúziós sebességet lecsökkentjük, és az ötvözetet csak annyi ideig tartjuk viszonylag magas hőmérsékleten, ameddig szükséges. A diffúzió sebessége CuAlNi ötvözetekben a Ni tartalom növekedésével csökkenthető. Megfelelő összetétel esetén öregedéssel szemben ellenálló ötvözetet kapunk.

3. A CuAlNi alapú alakemlékező ötvözetek termoelasztikus martenzites átalakulásának vizsgálatai

A CuAlNi alapú ötvözetek vizsgálatai során három ötvözetrendszeren végeztem vizsgálatokat. Az alap Cu-13,4Al-5Ni (m/m%) ötvözet mellett a Cu-13,4Al-5Ni-4Mn, illetve a Cu-13,4Al-5Ni-4Mn-2Fe névleges összetételű ötvözetekkel is foglalkoztam. A Mn és a Fe tartalom az ötvözetek szívósságát, és így alkalmazhatóságukat növeli. Vizsgálataim célja az ötvözetekben lejátszódó öregedési folyamatok termoelasztikus martenzites átalakulásra gyakorolt hatásának tanulmányozása volt. A CuAlNi rendszerek öregedési folyamatairól számos publikációt találtam a szakirodalomban. Ezek a publikációk azonban alacsonyabb Ni tartalmú CuAlNi ötvözetek, illetve CuAlMn rendszerek vizsgálatairól számolnak be. Az ~5 m/m% Ni tartalmú CuAlNi ötvözetek, illetve a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek vizsgálatairól eddig nem találtam publikációkat.

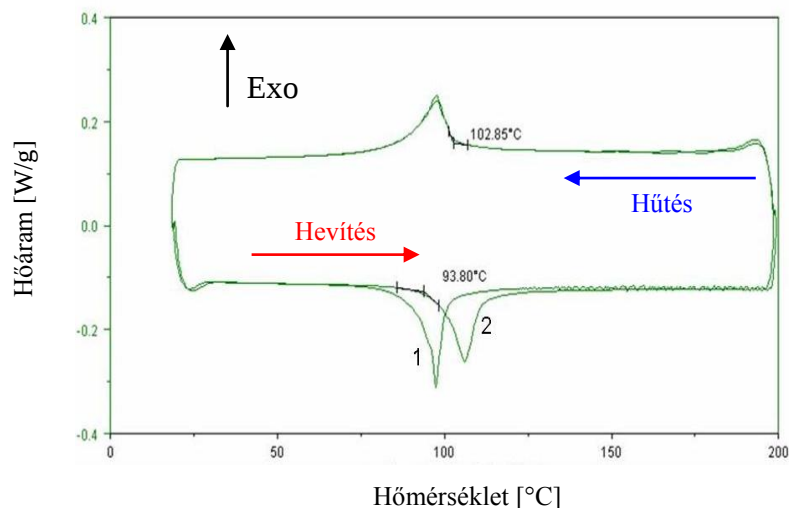
Vizsgálataimat a *Leuveni Katolikus Egyetemen* (Belgium) kezdtem. Az ötvözeteket *Bridgeman* eljárással készítették. Az ötvözeteket 3 mm átmérőjű, egykristályos rudakban kaptam meg. A rudakból alacsony sebességű körfűrészszel 1-1,5 mm vastag korongokat vágtunk le, melyeket ezután két lépcsőből álló hőkezelésnek vettem alá. A hőkezeléseket sófürdőben végeztem. A mintákat kantál huzalon lógatva merítettem a sófürdőbe. A hőkezelés első lépcsőjében az ötvözeteket a homogén, rendezetlen β fázis stabilitási hőmérsékletére, 800°C-ra hevítettem NaCl-BaCl₂ olvadékban. (Az eljárást a CuAlNi ötvözeteknél homogenizálásnak, vagy bétatizálásnak nevezi a szakirodalom.) Ezen a hőmérsékleten 15 percig tartottam a mintát, amit szobahőmérsékletű vízben történő edzés követett. (A homogenizálást később légtérű kemencében végeztem, 900°C-os hőmérsékleten, 60 percig, melyet vízben történő edzés követett.) Az edzés hatására a rendezetlen β fázis rendeződéses folyamata csak részlegesen ment végbe, majd az ötvözet β' martenzitté alakult. (Vizsgálataim során a CuAlNi alapú ötvözetek fázisait - a β' martenzites fázis (illetve a rendezett rácsú ausztenitből kialakuló β_1' martenzit) kivételével - beazonosítottuk. A szakirodalom szerint ilyen összetételnél mechanikai terhelés nélkül β' martenzit keletkezik. Ötvözetem martenzites fázisait tehát csupán a szakirodalomra alapozva neveztem β' fázisnak. A többi fémtani folyamat leírása szempontjából - ide értve a martenzites fázis rendeződését is - nem lényeges, hogy a kialakult martenzit ortorombos β' , vagy hexagonális γ' . A β' fázis azonosítására a bonyolult rácsszerkezete miatt nem került sor.) A hőkezelés következő lépcsőjében az ötvözetekben lejátszódó öregedési folyamatokat idéztem elő. Ehhez a mintákat 300°C-os „megeresztő só” olvadékba merítettem különböző (1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 perc) időtartamokig. 300°C-on a CuAlNi ötvözetek ausztenites β fázisban vannak. Ilyen hőmérsékleten megindulnak az ötvözetre jellemző öregedési folyamatok. A β fázis rendeződése folytatódik, az edzés során létrehozott vakanciák száma lecsökken, illetve megindul az egyensúlyi γ_2 (és egyes esetekben az α) fázis kiválása. Az

öregítési időtartam növelésével az ötvözetekben lejátszódó öregedési folyamatok előrehaladását idéztem elő. Az ötvözeteken elvégzett hőkezeléseket a **26. ábra** mutatja.



26. ábra A CuAlNi alapú alakemlékező ötvözeteken elvégzett hőkezelések diagramja

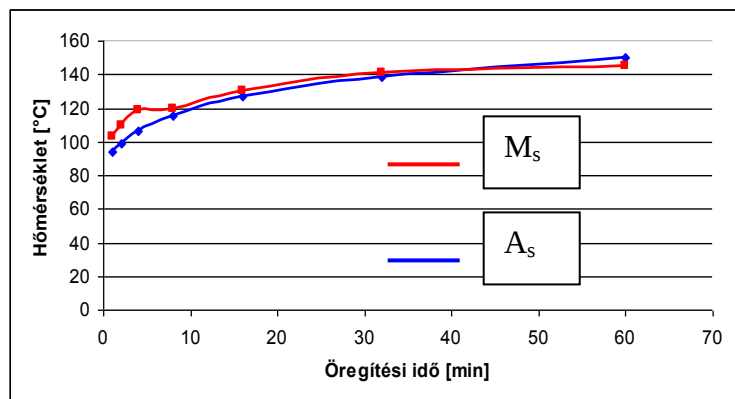
A hőkezelt mintákon DSC vizsgálatokkal követtem nyomon a termoelasztikus martenzites átalakulás hőeffektusait, illetve az öregedési folyamatok termoelasztikus martenzites átalakulásra gyakorolt hatását. A vizsgálatokhoz *TA Instruments 2920 Modulated DSC* hőfluxusos berendezést alkalmaztam. A mintákat 10°C/perces sebességgel hevítettem és hűtöttem. A hevítési és hűtési szakaszok előtt 5 perc izotermás szakaszokat iktattam be a hőmérséklet-kiegyenlítés elősegítésére. A vizsgálatokat Ar atmoszférában, mindhárom ötvözet esetében azonos paraméterekkel végeztem. Az 1 percig öregített CuAlNi minta DSC görbéit a **27. ábra** mutatja.



27. ábra Az 1 percig öregített CuAlNi ötvözet DSC görbéi

A CuAlNi ötvözetek vizsgálata során a hevítési szakaszban a termoelasztikus martenzites átalakulásnak endoterm csúcsa a $\beta' \rightarrow \beta$ átalakulást, hűtéskor exoterm csúcsa a $\beta \rightarrow \beta'$ átalakulást jelzik. Minden esetben két ciklusban hevítettem és hűtöttem a mintákat. (A csúcsok melletti számok azt jelzik, hogy melyik ciklusban jelentkeztek.) Ciklusok közötti eltérést csak a hevítési szakaszban találtam, aminek oka, hogy az első hevítéskor a mintában úgynevezett stabilizálódásos folyamat megy végbe. (A stabilizálódás a

termoelasztikus $\beta' \rightarrow \beta$ átalakulásra értendő.) A stabilizálódás egyik oka a még jelen lévő, edzéssel bevitt vakanciák eltűnése. A vakanciák jelenléte befolyásolja a termoelasztikus martenzites átalakulás hőmérsékletét, ezért az első ciklusban az átalakulás alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezik. A vakanciák eltűnése után az átalakulás a második ciklusban már a stabilizált hőmérsékleten zajlik. (A vakanciák hatását az öregedési folyamatok közé is szokták sorolni, pedig ez a hatás csak az első ciklusban jelentkezik [23]). A termoelasztikus martenzites átalakulás a CuAlNi ötvözetben egyre magasabb hőmérséklet felé tolódott az öregítési időtartam növelésével. Az átalakulások kezdeti hőmérsékleteit az öregítési idő függvényében a **28. ábra** mutatja.



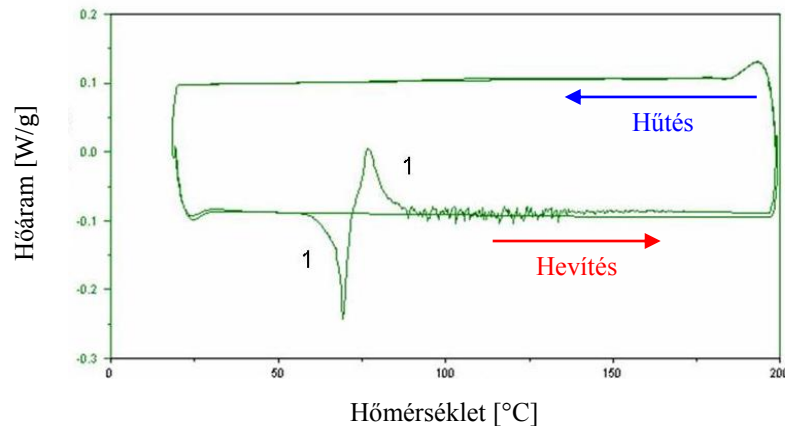
28. ábra A CuAlNi ötvözet átalakulásainak kezdő hőmérsékletei az öregítési idő függvényében (második cikusból meghatározott adatok)

A CuAlNi ötvözet DSC vizsgálatai a kisebb Ni tartalmú ötvözeteknél publikált eredményeket hoztak. Az öregedési folyamatok előre haladtával az átalakulások egyre magasabb hőmérséklet felé tolódtak. Ennek egyik oka a β fázis rendeződésének befejeződése, mely során a rendezetlen β fázisból rendezett β_2 , majd β_1 fázis jön létre. Az átalakulási hőmérsékletek eltolódásának másik, erőteljesebb oka az egyensúlyi γ_2 fázis kiválása. A kiválás következtében ugyanis a mátrix Al tartalma lecsökken, ezért a termoelasztikus martenzites átalakulás magasabb hőmérséklet felé tolódik.

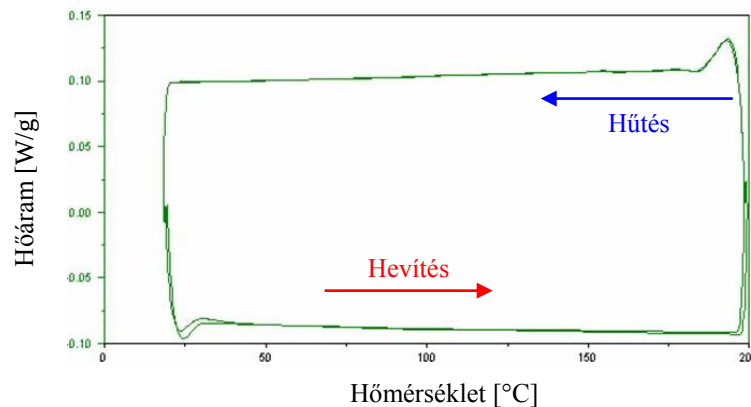
A CuAlNiMn ötvözet DSC vizsgálatai során olyan eredményt kaptam, amire egyáltalán nem számítottam. Az 1 percre öregített CuAlNiMn minta DSC görbéit a **29. ábra** mutatja.

Az 1 percre öregített CuAlNiMn ötvözet DSC görbéjén az első hevítés során egy endoterm csúcs jelentkezett, melyet rögtön egy exoterm csúcs követett. A két csúcs szinte egybeolvadva jelentkezett. Az endoterm csúcs feltételezésem szerint (feltételezésemet később igazolom) a termoelasztikus $\beta' \rightarrow \beta$ átalakulás effektusa, ám az exoterm folyamat eddig azonosíthatatlan. A két csúcsot oszcillálás követte. Hűtés során semmilyen hőeffektus (következésképpen semmilyen folyamat) nem volt a mintában. A második hevítés és hűtés során szintén nem volt hőeffektus a mintában. A többi öregített CuAlNiMn ötvözet esetében ugyanezt az eredményt kaptam annyi eltéréssel, hogy mindkét csúcs egyre alacsonyabb lett, majd a 16 percre öregített mintában azok teljesen eltűntek és a vizsgálat hőmérséklet-

tartományában semmilyen folyamat nem ment végbe az ötvözetben. A 16 percig öregített CuAlNiMn ötvözet DSC görbét a **30. ábra** mutatja.

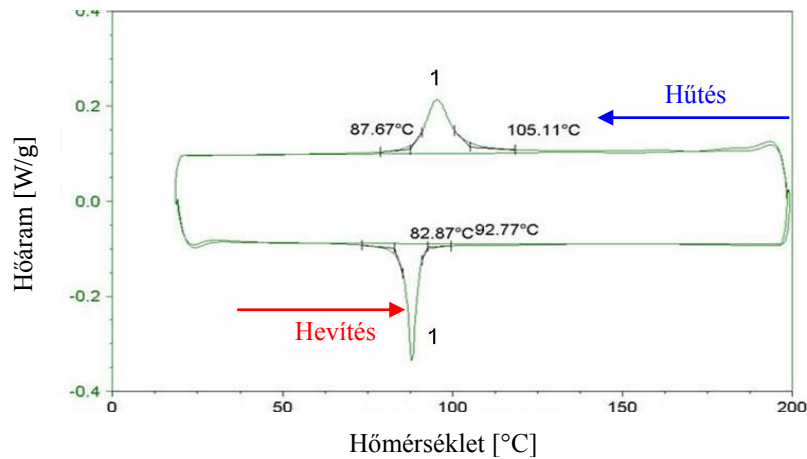


29. ábra Az 1 percig öregített CuAlNiMn ötvözet DSC görbéi

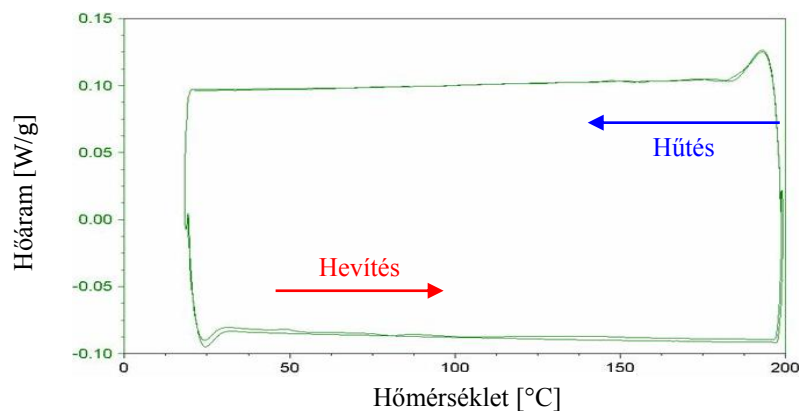


30. ábra A 16 percig öregített CuAlNiMn ötvözet DSC görbéi

A CuAlNiMnFe ötvözet esetében szintén rendhagyó eredményeket kaptam. Az 1 percig öregített CuAlNiMnFe ötvözet DSC görbét a **31. ábra** mutatja. Az 1 percig öregített CuAlNiMnFe ötvözet esetében az első hevítéskor egy endoterm csúcsot kaptam, mely feltételezésem szerint (feltételezésemet később igazolom) a $\beta' \rightarrow \beta$ átalakulás hőeffektusa. Hűtéskor egy exoterm csúcsot kaptam. A második ciklusban sem hevítéskor, sem hűtéskor nem volt hőeffektus a mintában. A többi öregített minta vizsgálata során hasonló eredményeket kaptam. Az öregítési idő növelésével a csúcsok azonban ismét egyre laposabbak lettek, majd a 8 percig öregített mintában a csúcsok teljesen eltűntek. A 8 percig öregített CuAlNiMnFe minta DSC görbét a **32. ábra** mutatja.



31. ábra Az 1 percgig öregített CuAlNiMnFe ötvözet DSC görbéi



32. ábra A 8 percgig öregített CuAlNiMnFe ötvözet DSC görbéi

A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek rendhagyó viselkedése csak az öregített mintákra volt jellemző. A homogenizált, de nem öregített minták a CuAlNi ötvözethez hasonlóan mutatták a termoelasztikus $\beta' \rightarrow \beta$ átalakulásokat. Ez arra utal, hogy az öregítő hőkezelés során olyan folyamat (esetleg folyamatok) indul meg a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözet-rendszerekben, ami tönkreteszi a termoelasztikus martenzites átalakulást és egyúttal az alakemlékező effektust. A két ötvözet rendhagyó viselkedése, valamint az azonosíthatatlan exoterm folyamatnak az alakemlékező effektusra gyakorolt nagymértékű hatása arra ösztönzött, hogy a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözeteket további vizsgálatoknak vessem alá, melyeknek célja az exoterm folyamat kvalitatív jellemzése. Mielőtt azonban a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek vizsgálataiba kezdtem volna, első lépésként az alap CuAlNi ötvözet fémtani folyamatait akartam megismerni, hiszen eddig csak termoelasztikus martenzites átalakulásra jellemző hőmérséklet-tartományban ($\sim 25^\circ\text{C}$ - 200°C) végeztem vizsgálatokat. Első feladatomban tehát szélesebb hőmérséklet-tartományban leírni a CuAlNi ötvözetben lejátszódó fémtani folyamatokat.

Eddigi vizsgálataim során mindhárom ötvözet esetében láttam az öregedési folyamatok termoelasztikus átalakulásra gyakorolt hatását. A további vizsgálataim célja az öregedés során lejátszódó folyamatok jellemzése.

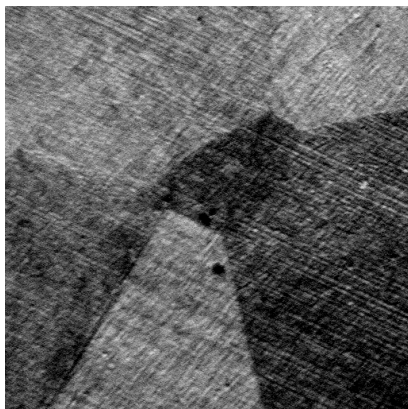
4. A CuAlNi ötvözetben lejátszódó fémteni folyamatok vizsgálatai

A CuAlNi ötvözet vizsgálatainak nagy részét a *Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézetében* végeztem. (Az ettől eltérő esetekben feltüntetem a vizsgálat helyszínét.) A vizsgálatok során az első lépés az ötvözet összetételének lehető legpontosabb meghatározása volt. Az összetételek meghatározását a *Metalcontrol Kft.* végezte ICP (Induktív Csatos Plazma) eljárással. Az ötvözet-rúd összetételeit a rúd két végén és a közepén a **2. Táblázat** tartalmazza.

2. Táblázat A CuAlNi ötvözet összetétele a rúd hossza mentén

	Al (m/m%)	Ni (m/m%)
Vég 1.	12,84	4,57
Közép	12,67	4,43
Vég 2.	12,68	4,45

Az összetétel pontos meghatározása után a minták egykristályos jellegét vizsgáltam meg. Az optikai mikroszkópos vizsgálatok kimutatták, hogy a minták nem egy kristályból, hanem négy-hat kristályból állnak. A CuAlNi ötvözet néhány kristályból álló mintáját a **33. ábra** mutatja.



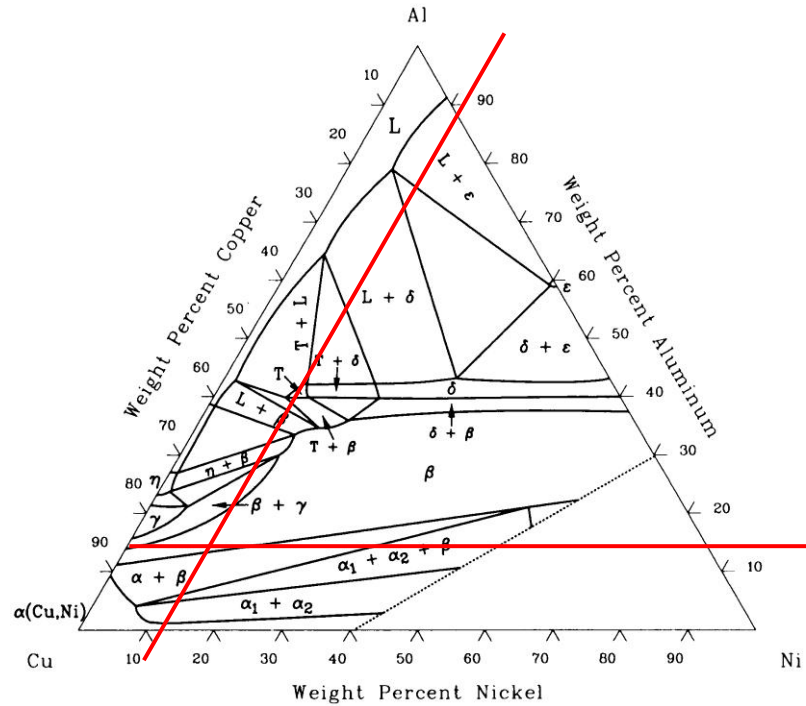
33. ábra a CuAlNi minta kristályai
N=128X

A CuAlNi ötvözet esetében az egyensúlyi fázisdiagramon látható fázisok oldva tartalmazzák a Ni atomokat. Az Al-Cu-Ni háromalkotós rendszer 700°C-os és 900°C-os izotermás metszeteit a **34. és 35. ábrák** mutatják.

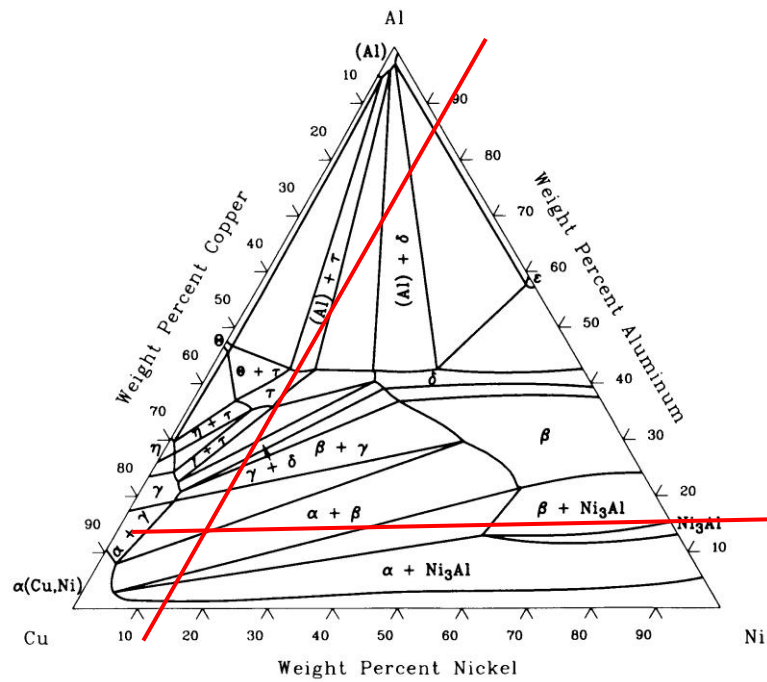
Mivel a hőkezelés során a homogén β fázist vízben edzettem, a nagy időszükségletű egyensúlyi folyamatok edzés közben nem tudtak végbemenni. A β fázis nemegyensúlyi folyamatai a korábban leírtak szerint mennek végbe. Edzés során a $\beta \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_1$ rendeződés csak részlegesen tud végbemenni. A gyors hűtés miatt az eutektoidos

átalakulás elmarad, a β fázis metastabilis marad egészen az M_s hőmérséklet eléréséig. Az M_s hőmérsékletet átlépve a β fázis β' ortorombos, illetve - összetételtől és mechanikai igénybevételtől függően - hexagonális γ' martenzitté alakul. A β' martenzit (és γ' martenzit) hevítés hatására termoelasztikusan vissza alakul β fázissá (ausztenit, szülőfázis). Az első hevítés során a β fázisban befejeződik az edzés közben megszakított $\beta \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_1$

rendeződéses folyamat. A $\beta' \rightarrow \beta$ termoelasztikus oda-vissza alakulások ezután hevítés és hűtés hatására végbemennek.

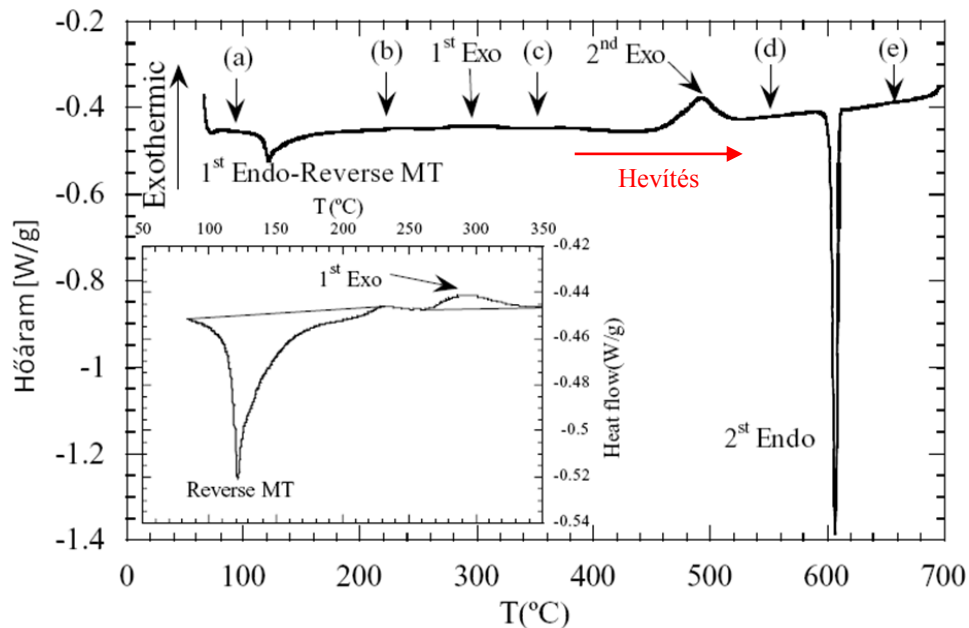


34. ábra Az Al-Cu-Ni ötvözetrendszer 700°C-os izotermás metszete



35. ábra Az Al-Cu-Ni ötvözetrendszer 900°C-os izotermás metszete

A DSC vizsgálat alkalmas arra, hogy a termoelasztikus martenzites átalakulás mellett az öregedés során lejátszódó folyamatok hőeffektusait is megvizsgáljuk. A CuAlNi ötvözetben hevítés során végbenő folyamatokról részletesen beszámol a szakirodalom [24]. Ezeknél a vizsgálatoknál a kiinduló szerkezet a β' martenzit. A **36. ábrán** a Cu-13,15m/m% Al-3,25m/m% Ni összetételű ötvözet hevítése során kapott DSC görbe látható. A hevítést $10^\circ\text{C}/\text{perccel}$ végezték.



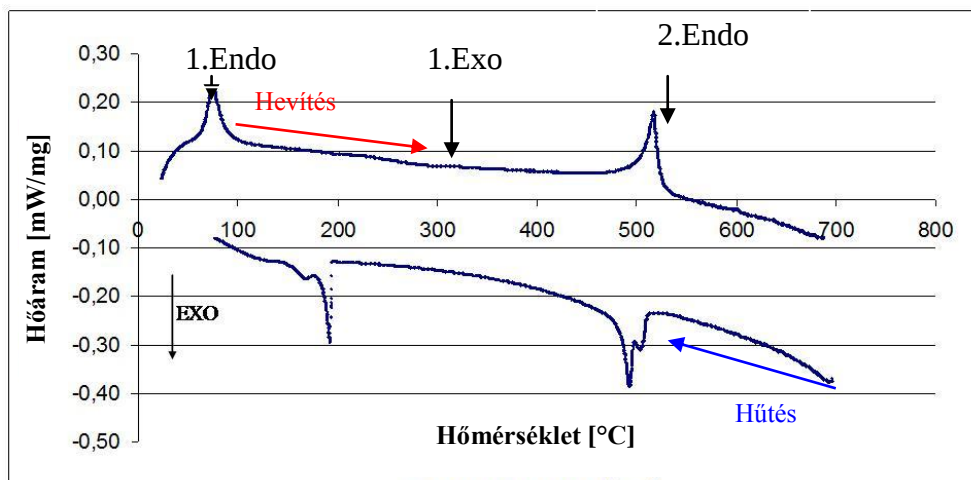
36. ábra A Cu-13,15m/m% Al-3,25m/m% Ni összetételű ötvözet hevítése során jelentkező hőeffektusok [24]

Az átalakulások előtt és után a nyilakkal jelzett helyeken in-situ neutrodiffrakciós vizsgálattal végezték a fázisazonosításokat. A fázisok azonosítása után minden egyes folyamat leírható. A β' martenzit hevítés során először β ausztenit alakul (első endoterm csúcs). A β fázisban 300°C körül jelentkező első exoterm csúcs a β fázis edzése során elmaradt $\beta \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_1$ rendeződéses folyamata. A 450°C körül található második exoterm csúcs a metastabilis β fázis egyensúlyi α és γ_2 fázisokká történő bomlását jelzi. A 600°C körüli második endoterm csúcs az egyensúlyi α és γ_2 fázisok β fázissá történő visszaalakulását jelzi (eutektoidos visszaoldódás) [24].

A CuAlNi ötvözet hevítése során lejátszódó folyamatainak vizsgálatát elvégeztem *Netzsch 404* típusú hőfluxusos berendezéssel. (A DSC csúcsok iránya ellentétes a korábbi vizsgálataimmal, illetve a szakirodalomból vett diagrammal!) A vizsgálatot $10^\circ\text{C}/\text{perces}$ hevítési sebességgel végeztem N_2 atmoszférában. A hevítési szakasz után az ötvözet hűtés közben lejátszódó folyamatait is megvizsgáltam, szintén $10^\circ\text{C}/\text{perces}$ hűtési sebességgel. A kapott DSC görbét a **37. ábra** mutatja.

A **37. ábrán** látható, hogy az általam végzett kísérlet DSC görbéje nem egyezik meg a szakirodalomban közölt DSC görbével. Az általam végzett vizsgálat görbéjén az első

endoterm csúcs a $\beta' \rightarrow \beta$ átalakulást jelzi. További hevítés során egy lapos, elnyúlt exoterm csúcsot kaptam, ami a szakirodalom szerint a β fázis (edzés közben félbeszakított) $\beta \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_1$ rendeződési folyamatának befejeződését jelzi. Ezt követően egy újabb endoterm csúcsot kaptam. Az általam vizsgált ötvözetben hiányzik az exoterm csúcs, ami a β fázis α és γ_2 egyensúlyi fázisokká történő bomlását jelzi. A bomlást jelző csúcs hiányában a második endoterm csúcs értelmezése is nehézségbe ütközik, ugyanis ha a β fázis nem esik szét egyensúlyi α és γ_2 fázisokra, akkor a második endoterm csúcs nem jelezheti az α és γ_2 fázisok β fázissá történő visszaalakulását.



37. ábra A CuAlNi ötvözet hevítési és hűtési ciklusa (nik5 minta)

Az általam vizsgált CuAlNi ötvözet DSC vizsgálata során hevítés közben lejátszódó folyamatok nem azonosak a szakirodalomban leírt folyamatokkal. Ebből következik, hogy az általam vizsgált ötvözetben öregedéskor nem azok a folyamatok mennek végbe, amelyeket a szakirodalom ismertetett. Céлом - a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek esetéhez hasonlóan - most is a hevítés közben (öregedés közben) lejátszódó folyamatok kvalitatív jellemzése.

Mivel nem állt módomban a fázisok in-situ diffrakciós vizsgálata, a folyamatok előtti és utáni fázisoknak a vizsgálata csak közvetve volt lehetséges. Ehhez többlépcsős hőkezelési ciklusokat terveztem, amihez segítségünkre volt néhány alapvető tény.

Ha az egyensúlyi fázisok (α és γ_2) kialakultak, azok megmaradnak szobahőmérsékletre hűtéskor, függetlenül a hűtés sebességétől.

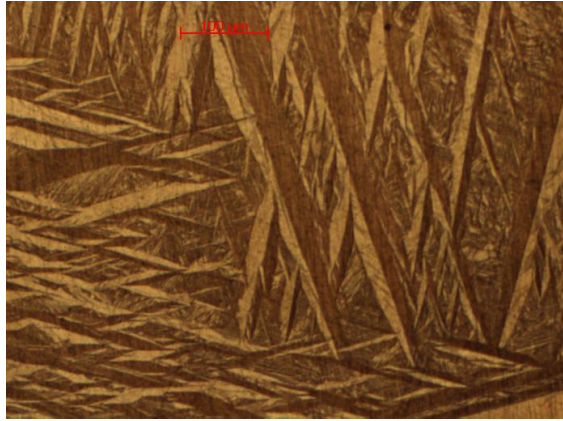
Az egyensúlyi folyamatok a CuAlNi ötvözetrendszerben nagyon lassan mennek végbe, a folyamatok sebességét tovább csökkenti a Ni tartalom növekedése [3].

Az egyensúlyi fázisok kis mennyiségben már megjelenhetnek - az ötvözetrendszerre jellemző alacsony diffúziósebességhez képest - viszonylag gyors (10-20°C/perces) hűtéskor is, az így létrejött fázisok azonban nagyon kisméretűek.

A 37. ábra szerinti DSC ciklust járt mintát (NiK5 jelű) mikroszerkezeti vizsgálatnak vetettem alá. A DSC ciklust követően a mintáról készült optikai mikroszkópos kép a 38. ábrán látható. Az optikai mikroszkópos és SEM vizsgálatokhoz a minták csiszolva és

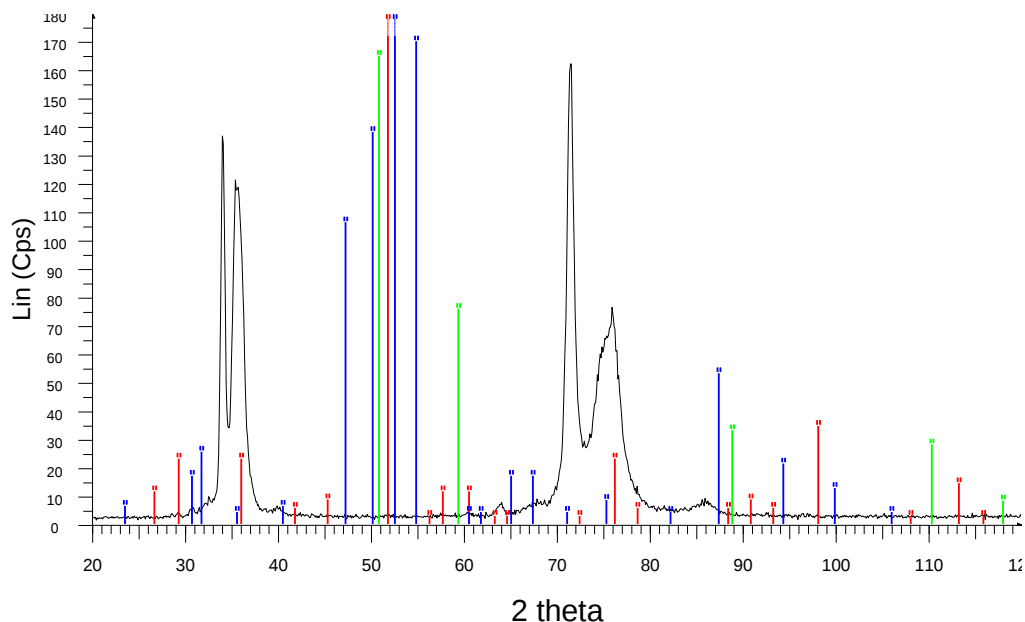
polírozva lettek, majd $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ oldattal maratva készítettük elő.

Az optikai mikroszkópos képen látható, hogy a minta szerkezete tisztán martenzites. A minta nem tartalmaz egyensúlyi (α és γ_2) fázisokat, amiből arra tudtam következtetni, hogy ezek a fázisok nem alakultak ki a DSC vizsgálat során. Ha ugyanis az egyensúlyi fázisok kialakultak volna, azok - mivel stabilisak szobahőmérsékleten - megmaradtak volna. A minta további vizsgálata



38. ábra A DSC ciklust járt minta optikai mikroszkópos képe.

céljából röntgendiffrakciós vizsgálatot végeztünk. A röntgendiffrakciós vizsgálatokat *Bruker D8 Advance* típusú berendezéssel végeztük. A mintáról készült diffraktogramot a 39. ábra mutatja.



39. ábra A DSC ciklust járt minta diffraktogramja. Kék vonalak: β' fázis reflexiói, piros vonalak: γ_2 fázis reflexiói, zöld vonalak: α fázis reflexiói

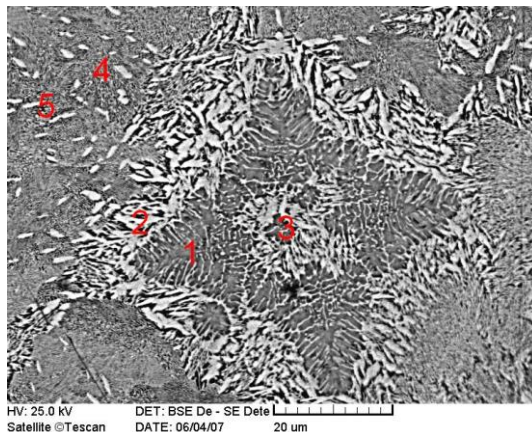
A röntgendiffrakciós vizsgálatok kiértékeléseinél meg kell jegyezni, hogy a minta névlegesen egykristályos (valójában négy-nyolc kristályból álló) szerkezet volt. Az, hogy a minta nem polikristályos, ahhoz vezet, hogy nem minden síkról kapunk reflexiót (hiszen nincs



40. ábra A kemencében hűtött minta optikai mikroszkópos képe. N=400X

természetesen nem alapozhatok a röntgendiffrakciós vizsgálatokra. A fázisazonosítások során a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeit és az egyéb vizsgálatok eredményeit együttesen használtam.

A DSC-ben vizsgált minta diffraktogramja szerint a mintában jelen volt a β' martenzites fázis és kis mennyiségben a γ_2 fázis is. Nem meglepő, hogy a γ_2 fázist nem észleltem a mikroszkópos felvételeken, hiszen a szakirodalom szerint a γ_2 fázis kiválásának első részében a nanométeres mérettartományba esik, ezért optikai mikroszkóppal és SEM-mel sem detektálható. Az ilyen kisméretű fázis persze a röntgen számára is amorfnak tekinthető, de ha durvább és kellően sok van belőle, akkor lehetséges, hogy a fázis diffrakciós csúcsai megjelennek. A potenciális csúcsok esetében viszont a β' martenzit és a



41. ábra A kemencében hűtött minta γ_2 és α fázisai

minden irányban álló, véletlenszerűen elhelyezkedő sokkristályos szerkezetünk), illetve az intenzitás arányok is erősen eltérhetnek a standard adatokétól. Ennek tükrében érthető, hogy egyes reflexiók a mintában nem jelentkeznek. Így például a β' martenzit legerősebb reflexióinak (45° - 55°) hiánya nem meglepő. Sőt, ha egy fázis a mátrixhoz képest orientált, az is elképzelhető, hogy az orientált fázis reflexiói egyáltalán nem láthatóak.

E tulajdonságok tükrében természetesen nem alapozhatok a röntgendiffrakciós vizsgálatokra. A fázisazonosítások során a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeit és az egyéb vizsgálatok eredményeit együttesen használtam.

A DSC-ben vizsgált minta diffraktogramja szerint a mintában jelen volt a β' martenzites fázis és kis mennyiségben a γ_2 fázis is. Nem meglepő, hogy a γ_2 fázist nem észleltem a mikroszkópos felvételeken, hiszen a szakirodalom szerint a γ_2 fázis kiválásának első részében a nanométeres mérettartományba esik, ezért optikai mikroszkóppal és SEM-mel sem detektálható. Az ilyen kisméretű fázis persze a röntgen számára is amorfnak tekinthető, de ha durvább és kellően sok van belőle, akkor lehetséges, hogy a fázis diffrakciós csúcsai megjelennek. A potenciális csúcsok esetében viszont a β' martenzit és a γ_2 vonalai igen közel esnek egymáshoz. Figyelembe véve, hogy az összetétel függvényében mind a β' , mind a γ_2 fázis csúcsai kis mértékben eltolódhatnak, a két fázist nem lehet egyértelműen azonosítani.

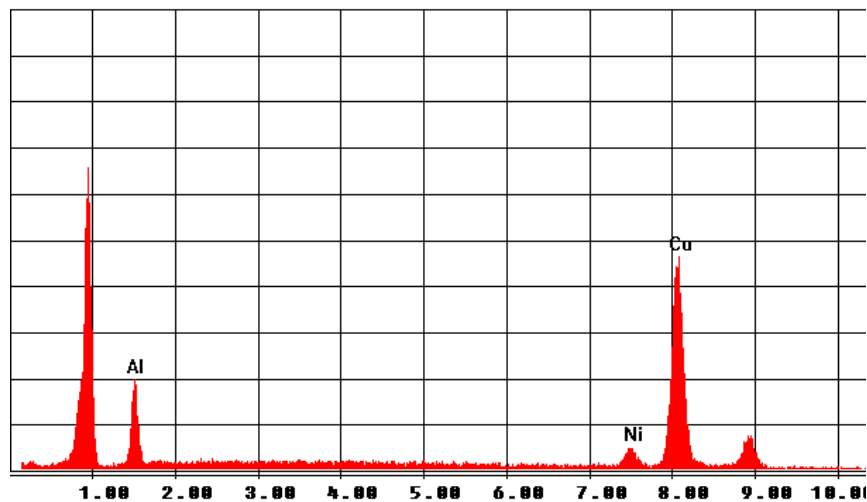
A DSC-ben vizsgált minta mikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálata természetesen nem magyarázta a DSC görbén (37. ábra) látható folyamatokat. A folyamatok leírása jóval több, különböző állapotú minta átfogó vizsgálatát igényelte.

Az első lépésben létrehoztam az egyensúlyi fázisokat tartalmazó szerkezetet, hogy azok a későbbiekben azonosíthatóak legyenek. Egy mintát 900°C -on homogenizáltam kemencében egy órán keresztül, majd hagytam a kemencében lehűlni. A becsült lehűlési

sebesség nagyságrendileg kb. 0,9°C/perc volt (lineáris lehűléssel számolva). A mintáról készült optikai mikroszkópos képet a **40. ábra** mutatja.

A minta szerkezetében kereszt alakú képződmények, orientáltan elhelyezkedő fehér színű fázisok és finom szerkezetű martenzites mátrix látható. Irodalmi adatokból tudjuk, hogy ha elég idő áll rendelkezésre, a γ_2 fázis alkot ilyen kereszt- dendrites formájú kiválásokat [25]. A γ_2 fázis mellett, illetve a mátrixban szórtan elhelyezkedő fehér fázis feltehetően az α szilárdoldat. A szerkezet további vizsgálatait SEM-EDS módszerrel végeztük. A vizsgálathoz *Amray 1830* típusú berendezést használtunk. A kemencében hűtött mintáról készült SEM kép a **41. ábrán** látható. A minta SEM képén jól látható a proeutektoidos γ_2 fázis és a körülötte elhelyezkedő ($\alpha + \gamma_2$) eutektoid. Az eutektoid γ_2 fázisát az 1., 3. pontok, az α fázist a 2. pont jelölik. A fázisok azonosítását alátámasztották az EDS vizsgálatok. Az 1. pont EDS spektrumát a **42. ábra**, a fázis összetételét a **3. Táblázat** mutatja. A 2. pont EDS spektrumát a **43. ábra**, a fázis összetételét a **4. Táblázat** mutatja.

Label A: nik8 minta 1sz foto 1s pont

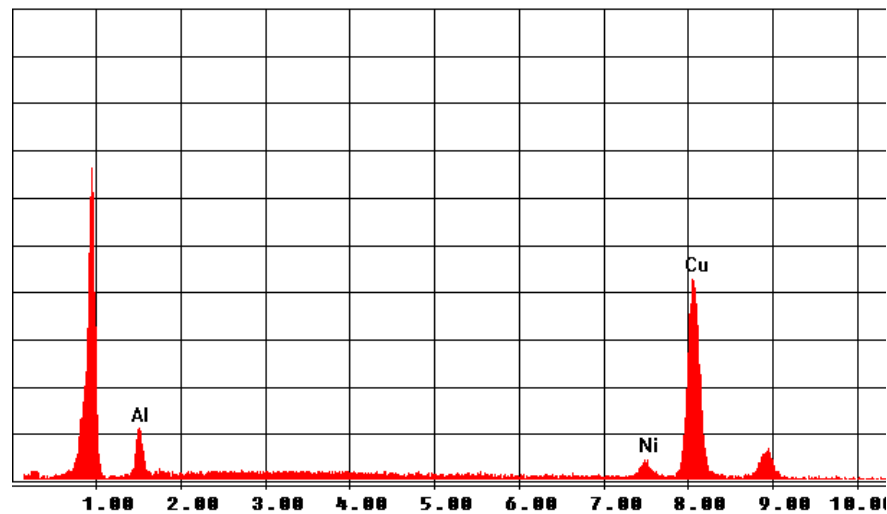


42. ábra A 41-es ábra 1. pont (γ_2 fázis) EDS spektruma

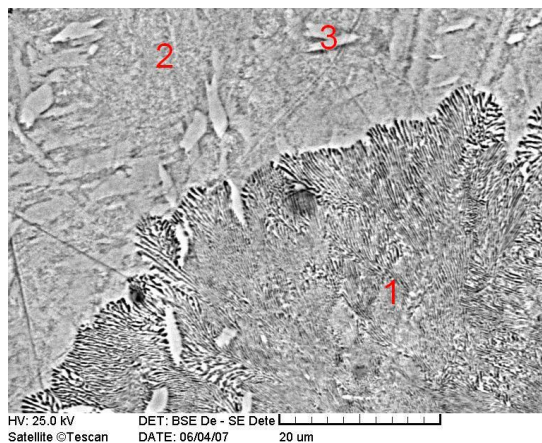
3. Táblázat: A 41. ábra 1. pont (γ_2) fázisának összetétele

	m/m%	at%
Cu	78	64
Al	16	31
Ni	6	5

Label A: nik8 minta 1 sz foto 2s pont

43. ábra A 41-es ábra 2. pont (α fázis) EDS spektruma4. Táblázat: A 12. ábra 2. pont (α) fázisának összetétele

	m/m%	at%
Cu	83	72
Al	11	23
Ni	6	5

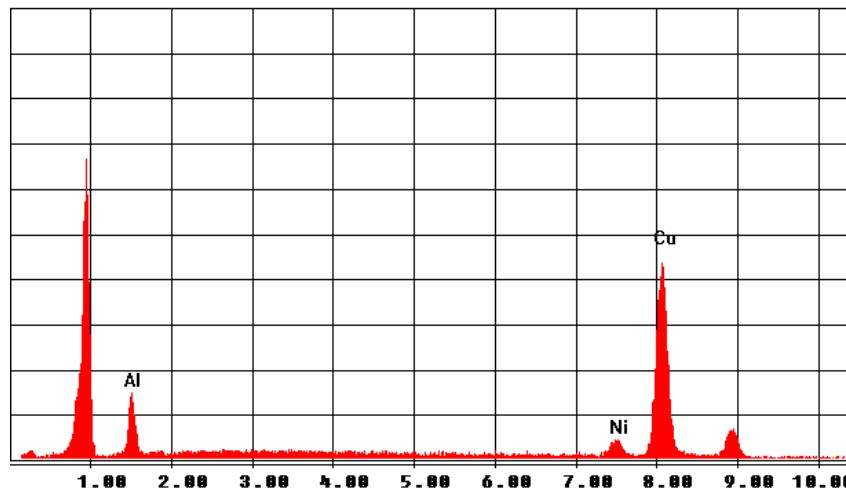
44. ábra A kemencében hűtött minta
eutektoidos szerkezete

Az 1. pont összetétele megegyezik a γ_2 fázis összetételével (Cu_9Al_4), míg a 2. pont összetételében jóval kisebb az Al-tartalom. Az alacsony Al-tartalmú α fázis a Cu szilárd oldat. Az eutektoid γ_2 fázisra jellemző, dendrites morfológiája azzal magyarázható, hogy az eutektoidos szétválási folyamat során a γ_2 fázis alakult ki először. A proeutektoidos γ_2 így meghatározta a két fázis további kialakulásának morfológiáját. A proeutektoidos γ_2 megjelenése érthető, hiszen a szétválás hűtés közben ment végbe. Hipereutektoidos összetételnél hűtés közben a γ_2 fázis válik ki.

A mintában megtalálható volt az α és γ_2 fázisokból álló lemezes eutektoid is (44. ábra). A minta kis mennyiségben tartalmazta a β' martenzitet is. Ezt megerősítette a 2. pont

EDS vizsgálata (45. ábra, 5.Táblázat). A minta mátrixának összetétele megegyezik a β' martenzit összetételével.

Label A: nik8 minta 2sz foto 2s terület

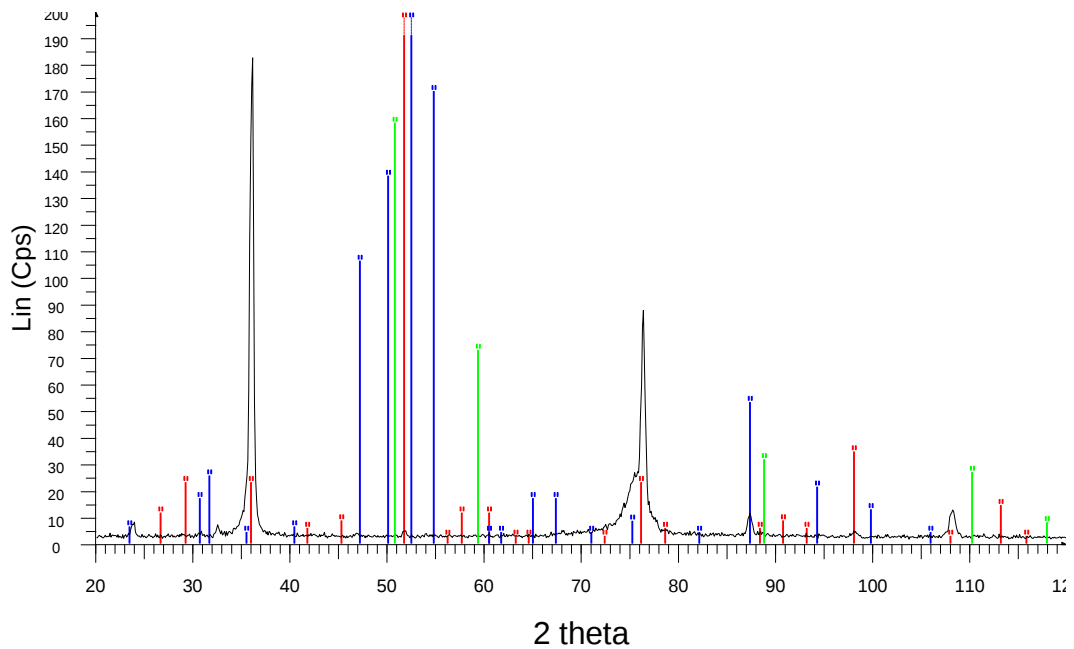
45. ábra A 44-es ábra 2. pont (β' martenzit) EDS spektruma5. Táblázat: A 44. ábra 2. pont (β' martenzit) fázisának összetétele

	m/m%	at%
Cu	81	68
Al	13	27
Ni	6	5

A kemencében hűtött minta fázisainak további vizsgálata céljából röntgendiffrakciós vizsgálatot végeztünk. A kemencében hűtött minta diffraktogramját a 46. ábra mutatja.

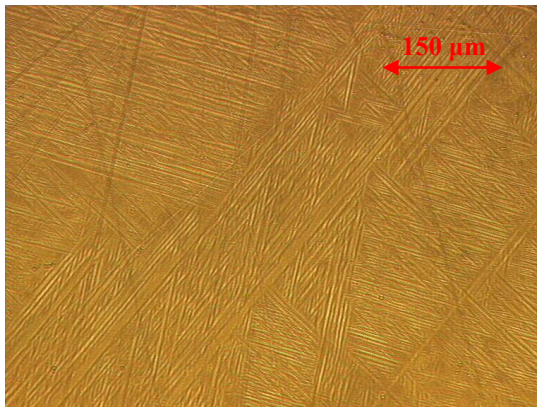
A kemencében hűtött minta röntgendiffrakciós vizsgálata alátámasztotta, hogy a mintában jelen volt a γ_2 fázis, illetve kis mennyiségben a β' martenzit. Az α fázisról nem kaptunk reflexiót annak ellenére, hogy annak jelenlétét a SEM és az EDS egyértelműen igazolták. Ebből arra következtethettem, hogy az α fázis orientáltan keletkezik, s a csiszolat síkjában a kioltott reflexiók vannak, ezért az α fázisról nem fogunk reflexiót kapni. Ezt a feltevést a későbbiekben igazolni fogom.

A kemencében hűtött minta optikai mikroszkópos, SEM, EDS és röntgendiffrakciós vizsgálatai egyértelműen azt igazolják, hogy a lassú hűtés során a minta szerkezetében kialakultak az egyensúlyi fázisok. Az egyensúlyi fázisok mellett jelen volt a β' martenzit, ami arra utal, hogy a minta teljes egészében még ilyen sebességű hűtés mellett sem alakul át teljesen egyensúlyi fázisokká. Ez azt igazolja, hogy a CuAlNi ötvözetben - ilyen összetétel mellett - nagyon lassan alakulnak ki az egyensúlyi fázisok.



46. ábra A kemencében hűtött minta diffraktogramja. Kék vonalak: β' fázis reflexiói, piros vonalak: γ_2 fázis reflexiói, zöld vonalak: α fázis reflexiói

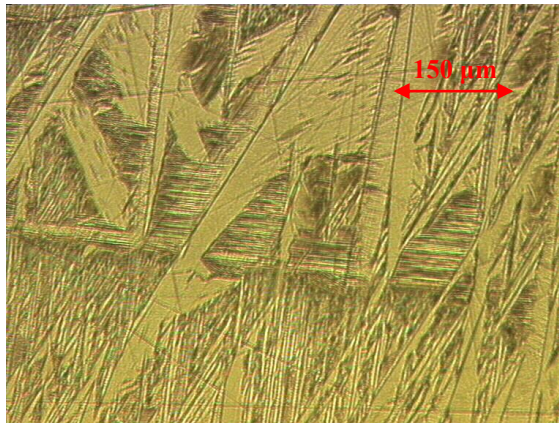
Az egyensúlyi fázisok létrehozása után most már tudjuk, hogy milyen morfológiájúak az α és a γ_2 fázisok, és azt is tudjuk, hogy ezek csak viszonylag lassan nőnek olyan méretűre, hogy optikai mikroszkóppal, illetve SEM-mel felbonthatóak legyenek.



47. ábra A 420°C-on 15 percig hőkezelt minta szövete. N=400X

Az Nik5 jelű minta DSC vizsgálata közben hevítés során kapott második endoterm csúcs folyamatának azonosítása érdekében készítettem egy mintadarabot, ami a csúcs előtti hőmérsékleten (420°C-on), illetve egy másikat, ami a csúcs utáni hőmérsékleten (600°C-on) 15 percig légtérű kemencében lett hőkezelve. A hőkezelést vízben való edzés követte. Az előző minta így a folyamat előtti szerkezetet jellemzi, az utóbbi minta a

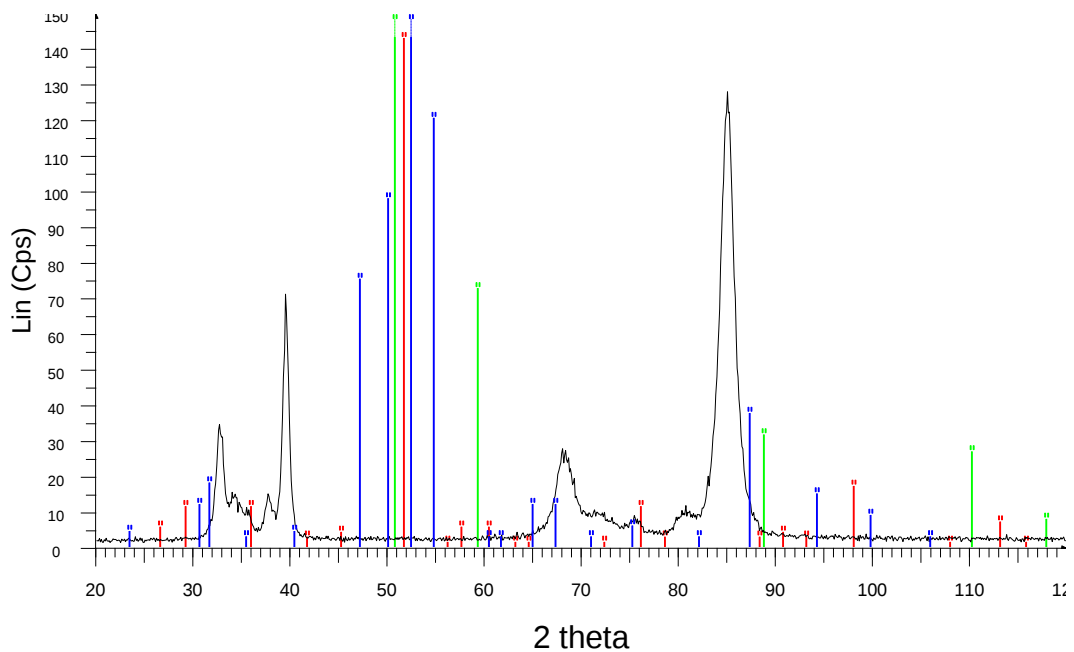
folyamat utáni szerkezetet jellemzi. A két minta összehasonlításával következtetni lehet magára a folyamatra. A 420°C-on hőkezelt minta szövete a **47. ábrán** látható, a 600°C-on hőkezelt mintáé a **48. ábrán**.



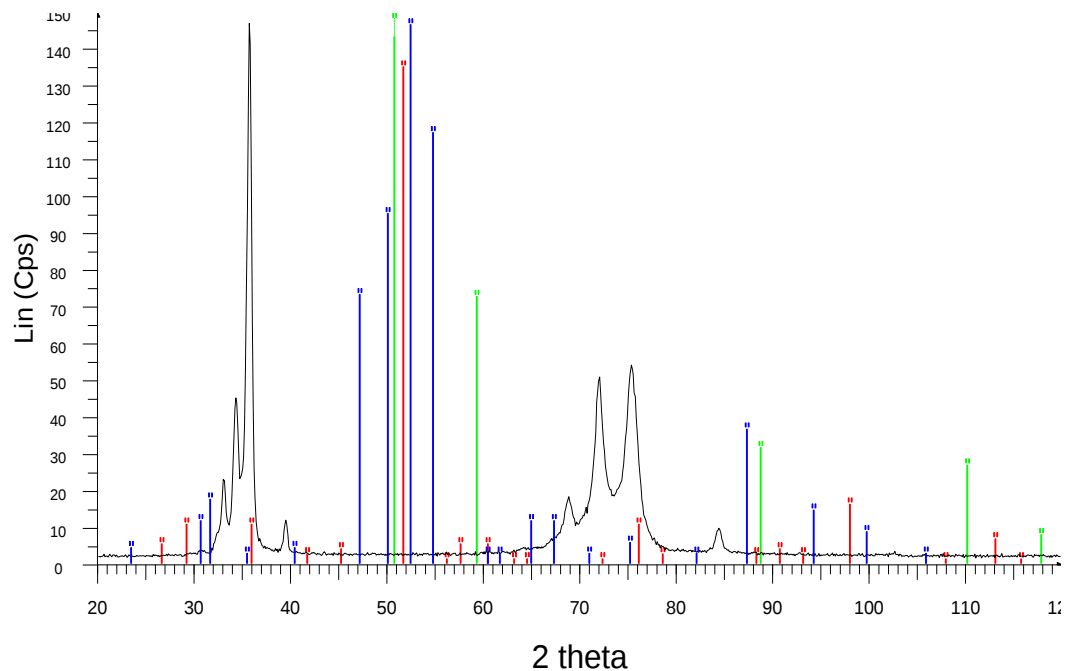
48. ábra A 600°C-on 15 percig hőkezelt minta
szöve. N=400X

hogy a második endoterm csúcs előtt és után nagy mennyiségű α , vagy γ_2 fázis lett volna a mintában. (Hiszen azok megmaradtak volna a minta lehűlése után is.) Ebből arra lehet következtetni, hogy az endoterm folyamat előtt és után ugyanazok a fázisok vannak jelen az ötvözetben, tehát a folyamat nem lehet elsőrendű fázisátalakulás.

A két minta további vizsgálata során röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztünk. A 420°C-on 15 percig hőkezelt minta diffraktogramját a 49. ábra mutatja, a 600°C-on 15 percig hőkezelt minta diffraktogramját az 50. ábra mutatja.



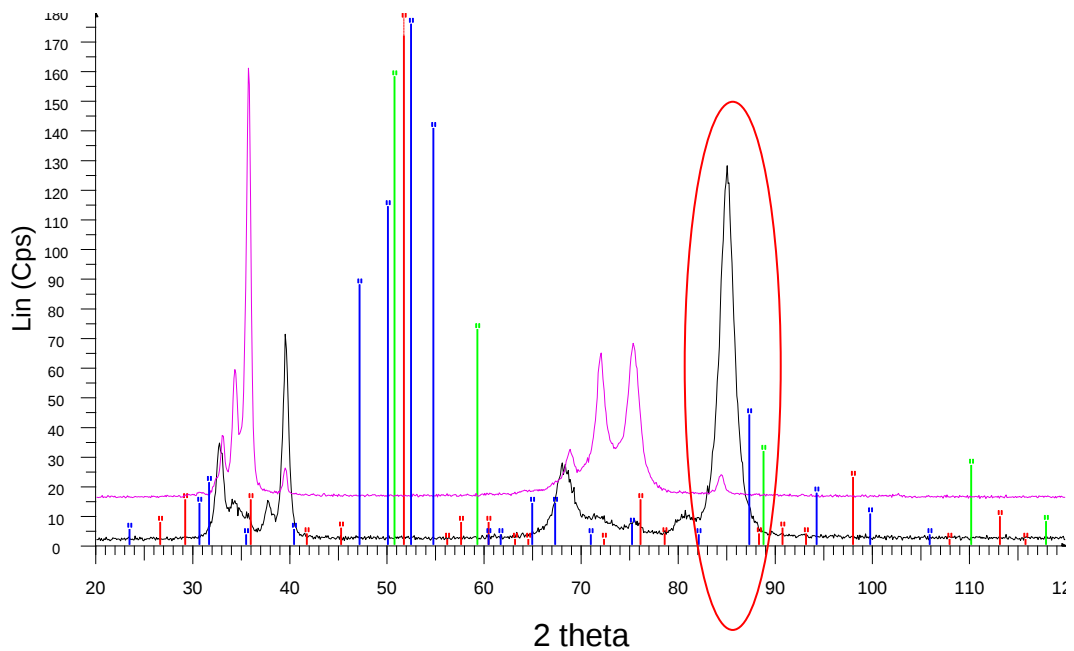
49. ábra A 420°C-on 15 percig hőkezelt minta diffraktogramja. Kék vonalak: β' fázis reflexiói, piros vonalak: γ_2 fázis reflexiói, zöld vonalak: α fázis reflexiói



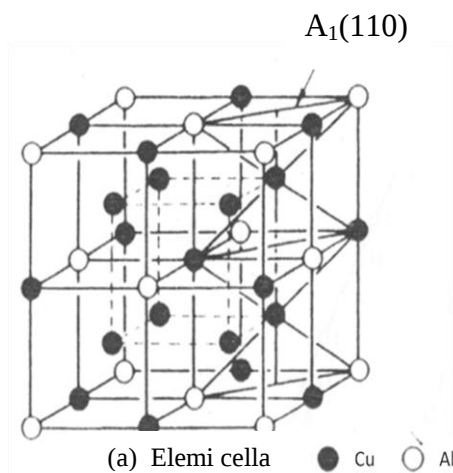
50. ábra A 600°C-on 15 percig hőkezelt minta diffraktogramja. Kék vonalak: β' fázis reflexiói, piros vonalak: γ_2 fázis reflexiói, zöld vonalak: α fázis reflexiói

Mindkét minta diffraktogramján találhatunk β' és γ_2 reflexiókat. A γ_2 jelenléte egyáltalán nem meglepő annak ellenére, hogy a minták szövetében ez a fázis nem látható, hiszen a CuAlNi ötvözetekben kb. 300°C-os megeresztésnél is kialakulhatnak kis méretű γ_2 kiválások. Ezek a kiválások sem optikai mikroszkóppal, sem SEM-mel nem detektálhatók, csupán nagyobb felbontó-képességű berendezéssel. A 600°C-on 15 percig hőkezelt minta γ_2 reflexióinak intenzitása valamivel nagyobb, mint a 420°C-on 15 percig hőkezelt mintáé. Tartsuk szem előtt, hogy a γ_2 megnőtt intenzitását okozhatja a nem polikristályos és orientált szerkezet. Ha a γ_2 fázis mennyisége valóban több a 600°C-on hőkezelt mintában, a megnőtt mennyiség továbbra sem hozható összefüggésbe az endoterm folyamattal, hiszen a γ_2 mennyisége még ebben a mintában is túl kevés ekkora hőeffektushoz, ráadásul, a γ_2 kiválása nem endoterm, hanem exoterm folyamat. Ha a 600°C-on 15 percig hőkezelt mintában ténylegesen nagyobb a γ_2 fázis mennyisége, az azzal magyarázható, hogy magasabb hőmérsékleten gyorsabb a diffúzió, tehát ugyanannyi idő alatt több γ_2 tudott képződni.

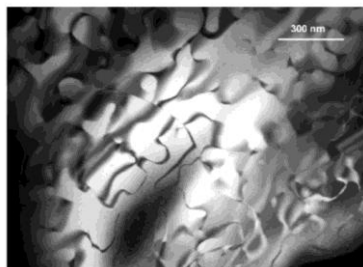
A 420°C-on és 600°C-on 15 percig hőkezelt minták diffraktogramjain találunk olyan reflexiókat, amelyek sem a β' , sem a γ_2 , sem pedig az α fázis reflexióira nem illeszkednek (51. ábra). Ez a reflexió a 420°C-on hőkezelt minta spektrumán sokkal erőteljesebb, mint a 600°C-on hőkezelt minta spektrumán. Ennek a reflexiónak a pontos okát idáig nem tudjuk. Elképzelhető azonban, hogy ezek a reflexiók a β' fázis rendeződése által keletkezett szuperrácsnak az extra reflexiói. A rendeződött szilárd oldatban ugyanis az oldott atomok rendezett elhelyezkedése egy extra periodicitást alkot, amit szuperrácsnak nevezünk (52. ábra).



51. ábra A 420°C-on (fekete) és a 600°C-on (lila) 15 percig hőkezelt minta diffraktogramjai. Kék vonalak: β' fázis reflexiói, piros vonalak: γ_2 fázis reflexiói, zöld vonalak: α fázis reflexiói



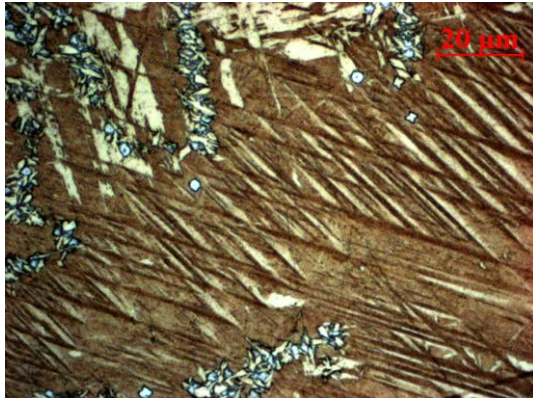
52. ábra A rendezett Cu-Al rendszer szuperrácsa [3]



53. ábra Antifázis-határok a CuAlNi ötvözetben [26]

Ez a periodicitás és a szuperrács extra reflexiói a 420°C-on 15 percig hőkezelt mintánál erőteljesen jelentkeznek, míg a 600°C-on 15 percig hőkezelt mintánál csak gyengén. (Ne felejtjük el, hogy a β fázis alacsony hőmérsékleten rendezett lenne, ez a rendeződés azonban az edzés során nem tudott befejeződni. A β fázis rendeződése csak 300°C körüli hőmérsékleten indul meg, és hosszú, lapos exoterm effektus során megy végbe. Ez látható is a 37. ábrán.) A két állapot közötti endoterm csúcs éppen abba a hőmérséklet-tartományba esik, ahol a β_1 rendeződött rács hevítés során először rendezett β_2 szerkezetűvé, majd utána újra rendezetlen β szerkezetűvé válik. A különböző rendezettségű szintű térfogatrészeket az úgynevezett antifázis-határok választják el egymástól [3, 12, 17, 24, 26]. Ezek az antifázis-hatások TEM felvételeken láthatóak (53. ábra).

A rendeződött rács rendezetlenné válása endoterm folyamat. A hőkezelt minták szerkezeti vizsgálata, a röntgendiffrakciós vizsgálatok, és a Cu-Al egyensúlyi fázisdiagram alapján az a feltevés, hogy a kérdéses endoterm folyamat a $\beta_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta$ rendezetlenné válás (illetve hűtés közben az exoterm csúcs a $\beta \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_1$ rendeződéses folyamat) hőeffektusa. Ha a további vizsgálataim alátámasztják ezt a feltevést, akkor a feltevést helyesnek tekintem.



54. ábra A 420°C-on 2 óráig hőkezelt minta szerkezete. N=3200X

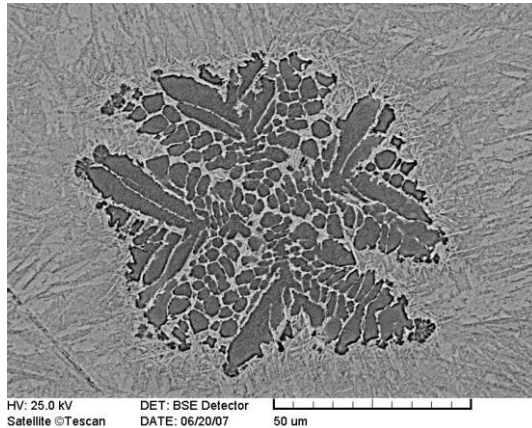


55. ábra A 600°C-on 2 óráig hőkezelt minta szerkezete. N=3200X

Láttuk, hogy az egyensúlyi fázisok kiválásának viszonylag nagy az időszükséglete az általam vizsgált ötvözetben. Mivel a 420°C-on és a 600°C-on 15 percig öregített minták röntgendiffrakciós vizsgálata szerint a mintákban feltehetően megtalálható volt a γ_2 fázis, azonban a minták szövetében nem láttuk sem a γ_2 , sem az α fázist, elvégeztem a hőkezeléseket 2 órás időtartammal is. Az így hőkezelt minták szerkezeteiben azt vártam, hogy a megnövelt hőkezelési időtartamnak köszönhetően az optikai mikroszkópos képeken megjelennek az α és γ_2 fázisok. A 420°C-on 2 óráig hőkezelt minta optikai mikroszkópos képét az 54. ábra mutatja, a 600°C-on 2 óráig hőkezelt minta optikai mikroszkópos képét az 55. ábra mutatja. A 600°C-on 2 óráig hőkezelt minta SEM felvételén egy γ_2 kiválás látható a β' mátrixban (56. ábra).

Mindkét mintában láthatóak a γ_2 kiválások a β' mátrixban. A szövetszerkezeti vizsgálatok eredményeire alapozva elmondhatjuk, hogy a 2 órás hőkezelés után a γ_2 fázis már olyan méretű, hogy az kimutatható az optikai mikroszkópos módszerrel. Az α fázis azonban még 2 órás hőkezelést követően sem látható az optikai mikroszkópos képeken. A 2 óráig hőkezelt minták vizsgálata alátámasztja, hogy az endoterm folyamat nem elsőrendű fázisátalakulás, hiszen az endoterm csúcs előtti és utáni szerkezetek ismét azonos fázisokból állnak.

Az endoterm folyamat előtti, illetve utáni hőmérsékleteken hőkezelt minták vizsgálatai bebizonyították, hogy a hevítés közbeni második endoterm folyamat nem elsőrendű fázisátalakulás, hanem a β fázis rendeződéses folyamatainak hőeffektusa.



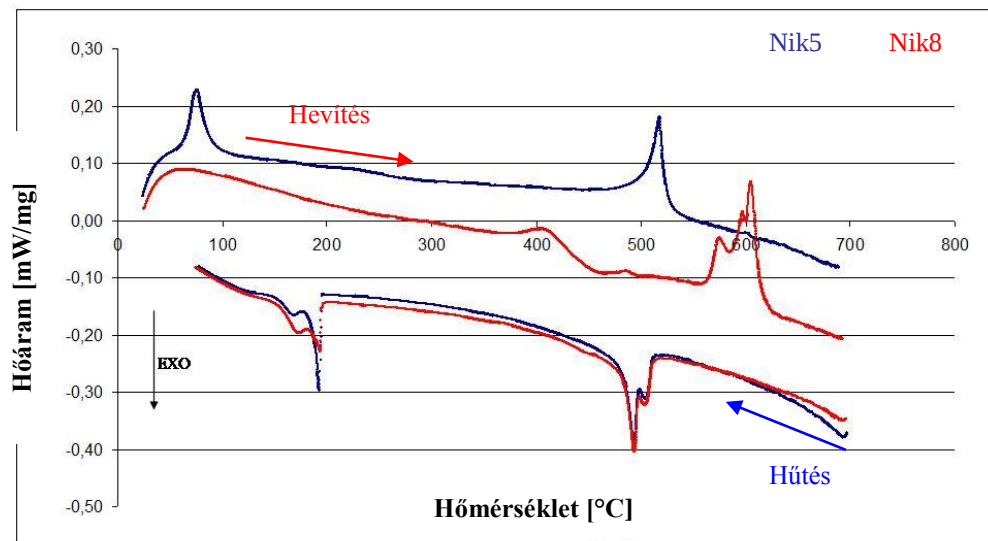
**56. ábra A 600°C-on 2 óráig hőkezelt minta
SEM felvétele**

hőkezelést követő edzés során félbeszakadt rendeződéses folyamat játszódik le, amely létrehozza a rendezett rácsú β_2 , majd β_1 szerkezetet. Ezt a folyamatot nagyon lapos exoterm csúcs jelzi. A második endoterm csúcs a $\beta_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta$ kétlépcsős rendezetlenné alakulása. A folyamatnak a két lépcsője ebben az esetben nem különíthető el.

A kemencében hűtött minta esetében a $\beta' \rightarrow \beta$ átalakulás magasabb hőmérséklet felé tolódott, hiszen az egyensúlyi fázisok kiválása megváltoztatta a mátrix összetételét. A nagy Al-tartalmú γ_2 fázis lecsökkentette a mátrix Al-tartalmát. Az egyensúlyi fázisdiagram szerint az Al-tartalom csökkenése drasztikusan megemeli az M_s hőmérsékletet. A $\beta' \rightarrow \beta$ átalakulás endoterm hőeffektusa egyúttal kisebb lett, hiszen a mintában kisebb térfogatú martenzit alakult át. Ezt követően 560°C körül található három egymásba tolódott endoterm csúcs. A legélesebb csúcs 610°C körüli hőmérsékleten feltételezésem szerint az egyensúlyi fázisok (az $\alpha + \gamma_2$ eutektoid) β fázissá alakulását jelzi. Feltételezésemet arra alapozom, hogy az egyensúlyi $\alpha + \gamma_2$ eutektoidnak hasonló hőmérsékleten kell átalakulnia endoterm folyamat révén, továbbá a csúcs az eutektoidos átalakulásra jellemző, magas, keskeny jelleget mutatja. A másik két, szélesebb csúcs feltételezésem szerint a β_1 rendezett rácsú szerkezet kétlépcsős $\beta_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta$ rendezetlen szerkezetté alakulása. A folyamat két részfolyamata a kemencében hűtött minta (NiK8) esetében jól látszik. Ez a rendeződéses folyamat most magasabb hőmérsékleten játszódik le, melynek oka szintén a mátrix összetételének megváltozása.

Az endoterm folyamat azonosítása után most már leírhatjuk a különböző állapotú CuAlNi minták DSC vizsgálatait során végbemenő folyamatokat. A legelső, homogenizált, majd edzett minta (NiK5, kék vonalak) és a kemencében hűtött minta (NiK8, piros vonalak) DSC görbéit az 57. ábra mutatja.

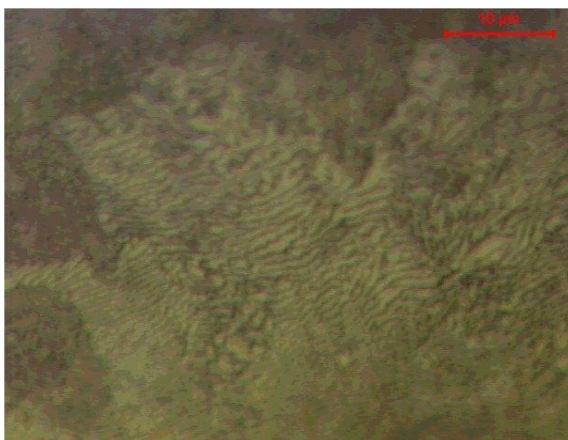
A homogenizált, majd edzett (NiK5) mintában hevítés során először végbemegy a $\beta' \rightarrow \beta$ átalakulás (első endoterm csúcs). Ezután a β fázisban a



57. ábra A homogenizált, edzett (Nik5) és a kemencében hűtött (Nik8) minták DSC görbéi



58. ábra A 420°C-on 20 óráig kemencében hőkezelt minta elfaiult morfológiájú eutektoidia.

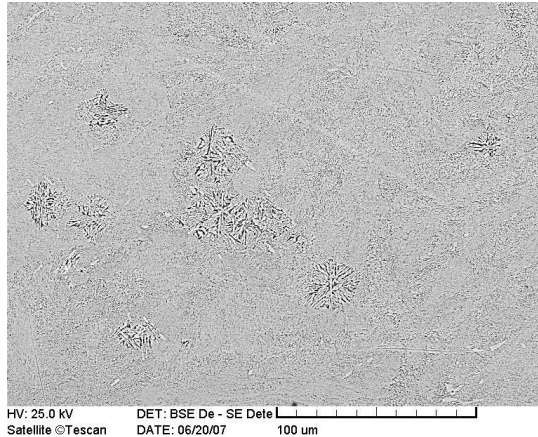


59. ábra A 420°C-on 20 óráig kemencében hőkezelt minta eutektoidja. Optikai mikroszkopos kép, N=3200X

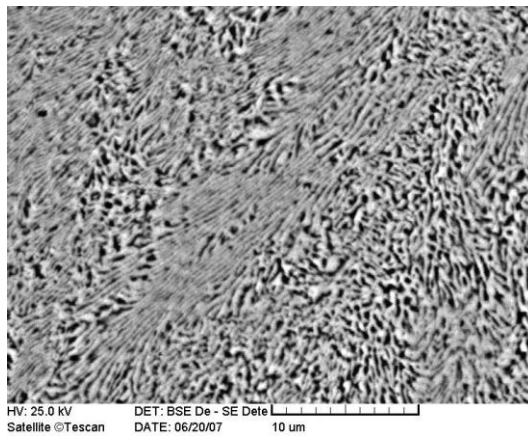
Látható, hogy a két mintában hűtés közben szinte azonos görbét kaptam. Ez érthető, hiszen a hűtési szakasz előtt mindkét minta β fázisból áll, függetlenül attól, hogy a β fázis a β' martenzitből (a homogenizált, edzett Nik5 minta esete), vagy egyensúlyi α és γ_2 fázisokból (a kemencében hűtött Nik8 minta esete) alakult ki. Hűtés során először egy kettős exoterm csúcsot kaptam. Ez a kettős csúcs a β fázis kétlépcsős rendeződését jelzi, melynek eredményeként β_2 , majd ebből β_1 rendezett rácsú szilárd oldattá alakul. A hűtés során jelentkező második exoterm csúcs a $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ martenzites átalakulás csúcsa. A $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ átalakulás kettős jellege arra utal, hogy az átalakulás során nem csak β_1' , hanem γ_1' martenzit is keletkezik. A kialakuló martenzit jellege függ az összetételtől, illetve a feszültségállapottól. A folyamat jelölése tehát így lenne helyes: $\beta_1 \rightarrow \beta_1' + \gamma_1'$.

Mint korábban már láttuk, a kemencében hűtött minta szerkezetében

egyaránt megtalálható volt a β' martenzit és az egyensúlyi eutektoid α és γ_2 fázisai. Annak érdekében, hogy lássam a tisztán egyensúlyi α és γ_2 fázisokból álló minta folyamatainak hőeffektusait, egy mintát 420°C -on hőkezelttem 20 óráig légtérű kemencében. Az így hőkezelt minta optikai mikroszkópos képét az 58. és 59. ábrák mutatják.



60. ábra A 420°C -on 20 óráig kemencében
hőkezelt minta elfajult morfológiájú eutektoidja.
SEM felvétel

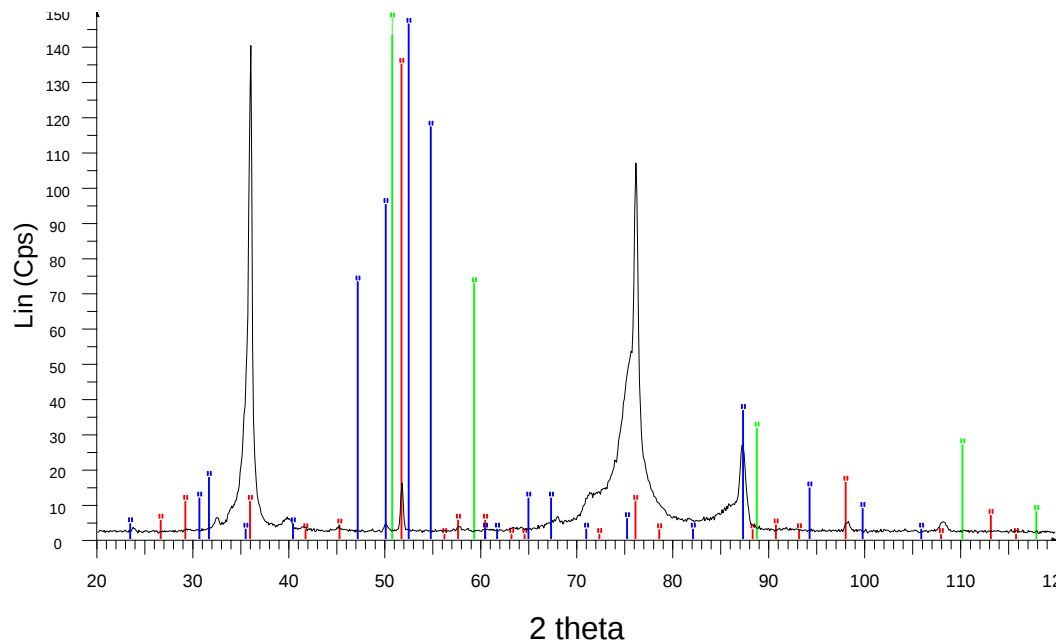


61. ábra A 420°C -on 20 óráig kemencében
hőkezelt minta eutektoidja. SEM felvétel

A képek alapján a mintában található szabályos, lemezes illetve elfajult eutektoid is. Ezt a két morfológiát a SEM felvételeken is felfedezhetjük (60. és 61. ábrák). A két különböző morfológia megjelenésének oka valószínűleg a koncentrációbeli inhomogenitás.

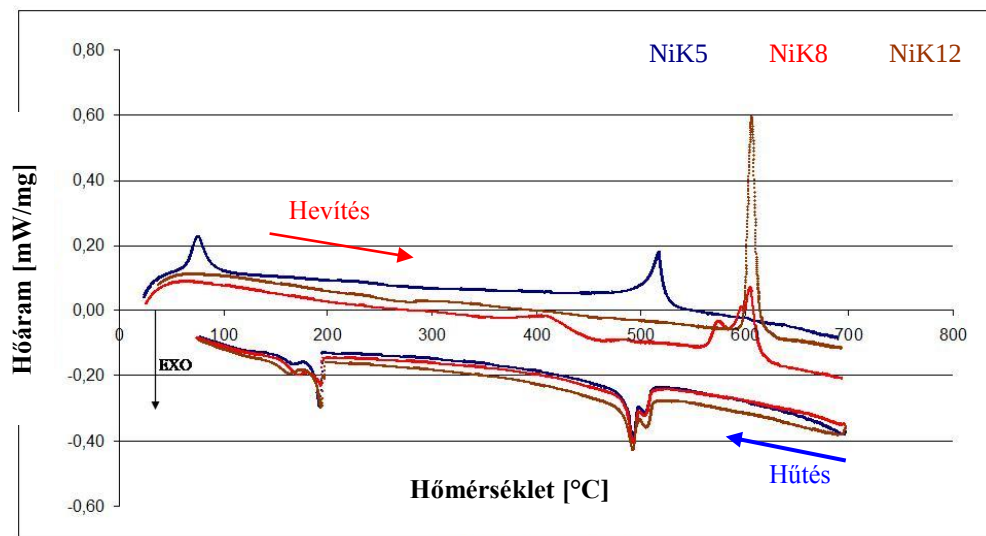
Az optikai mikroszkópos és a SEM vizsgálatok szerint a minta csak egyensúlyi α és γ_2 fázisokat tartalmazott. A 420°C -on 20 óráig hőkezelt minta diffraktogramja a 62. ábrán látható. A diffraktogram alapján a minta γ_2 és nagyon kevés β' martenzit fázist tartalmazott (a β' martenzit mennyisége nem számottevő.) Az optikai mikroszkópos és SEM felvételeken látható eutektoid α fázisát a röntgendifrakciós vizsgálat - feltehetően a korábbi okok miatt - ismét nem tudta kimutatni.

A 420°C -on 20 óráig hőkezelt mintát szintén alávettem a DSC vizsgálatnak. Az így hőkezelt minta (NiK12) és a korábbi minták DSC görbéit a 63. ábra mutatja.

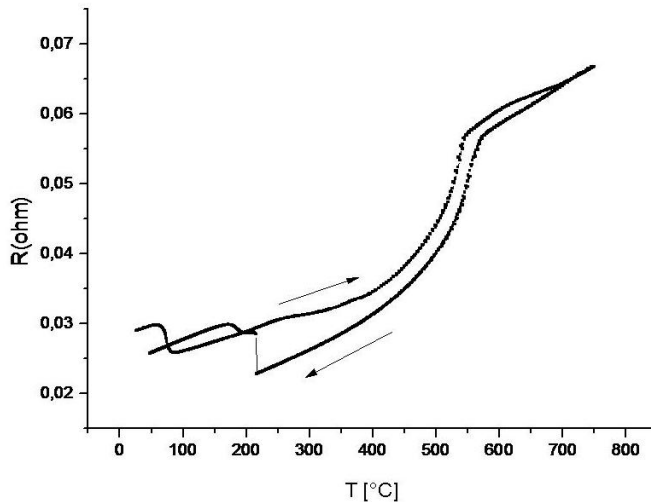


62. ábra A 420°C-on 20 óráig hőkezelt minta diffraktogramja Kék vonalak: β' fázis reflexiói, piros vonalak: γ_2 fázis reflexiói, zöld vonalak: α fázis reflexiói

A 63. ábrán a 420°C-on 20 óráig hőkezelt minta DSC görbéje (barna vonalak) látható. A görbe hevítés során egyetlen endoterm csúcsot mutat. Ez az egyensúlyi ($\alpha + \gamma_2$) eutektoid β fázissá történő átalakulása. Ennek a csúcsnak a hőmérséklete megegyezik a kemencében hűtött minta (NiK8) három összetolódott csúcs magasabb csúcsának hőmérsékletével. Ez azt igazolja, hogy korábbi feltevésem helyes volt, és a kemencében hűtött (NiK8) minta hármask csúcsának legmagasabb csúcsa valóban az eutektoid β fázissá történő átalakulása. A minta hűtése során egy kettős exoterm csúcs jelzi a $\beta \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_1$ rendeződését, majd alacsonyabb hőmérsékleten a $\beta_1 \rightarrow \beta' + \gamma'$ martenzites átalakulás csúcsa látható.



63. ábra Az NiK5, NiK8 és az NiK12 minták DSC görbéi



64. ábra A homogenizált, edzett minta elektromos ellenállása a hőmérséklet függvényében

A β fázis rendeződéses folyamatainak további vizsgálata céljából elektromos ellenállásmérést végeztünk egy homogenizált, edzett mintán (ugyanolyan állapotú, mint az NiK5 jelű minta). A rendezett szerkezet elektromos ellenállása kisebb, mint a rendezetlen szerkezeté, ezért a rendeződéses folyamat kimutatható ezzel a módszerrel. A 4 pontos ellenállás-mérést a *Debreceni Egyetem Szilárdtestfizika Tanszékén Dr. Daróczy Lajos*

segítségével végeztük. Az adatgyűjtéshez *Agilent 34970A* típusú adatgyűjtőt használtunk. Az elektromos ellenállás-hőmérséklet diagram a **64. ábrán** látható.

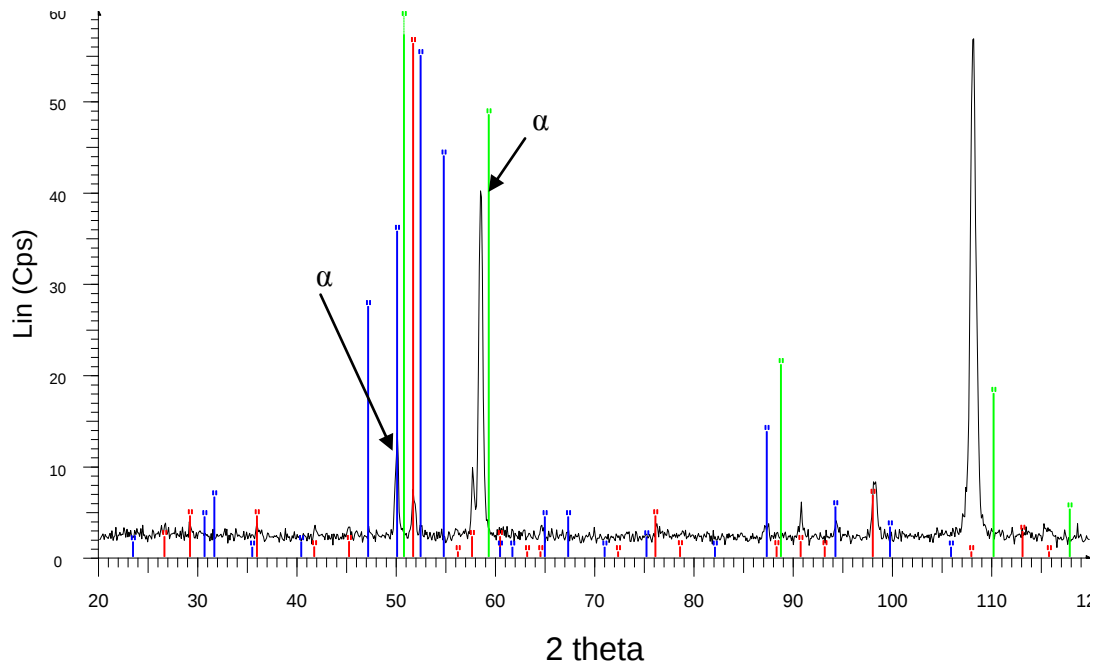
A minta ellenállása hevítés közben leesik, amint a β' martenzit β ausztenit alakul. Ezután 300°C körül látható az edzéskor elkezdődött rendeződéses folyamat befejeződésének hatása. (A rendezett szerkezet ellenállása alacsonyabb, mint a rendezetlené, ez látható a „negatív” csúcson.) 480°C körül az ellenállás ugrásszerűen megnő, ahogy a rendezett β_1 fázisból kialakul a rendezetlen β szerkezet. A folyamat két részfolyamata elkülöníthető. Az első szakaszban az ellenállás enyhébben kezd emelkedni ($\beta_1 \rightarrow \beta_2$), majd a második szakaszban erőteljesebb a növekedés ($\beta_2 \rightarrow \beta$). Hűtés közben szintén el lehet különíteni a rendeződés két szakaszát. A ($\beta \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_1$) rendeződés után látható β_1 ausztenit $\rightarrow \beta_1'$ martenzit átalakulás, melyet ellenállás-növekedés kísér.

Az ellenállásmérés alátámasztotta a korábbi feltevést, miszerint a hevítés közben 480°C körül kezdődő endoterm folyamat a $\beta_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta$ kétlépcsős rendeződéses folyamat (és hűtés közben az exoterm csúcs a $\beta \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_1$ átalakulás).

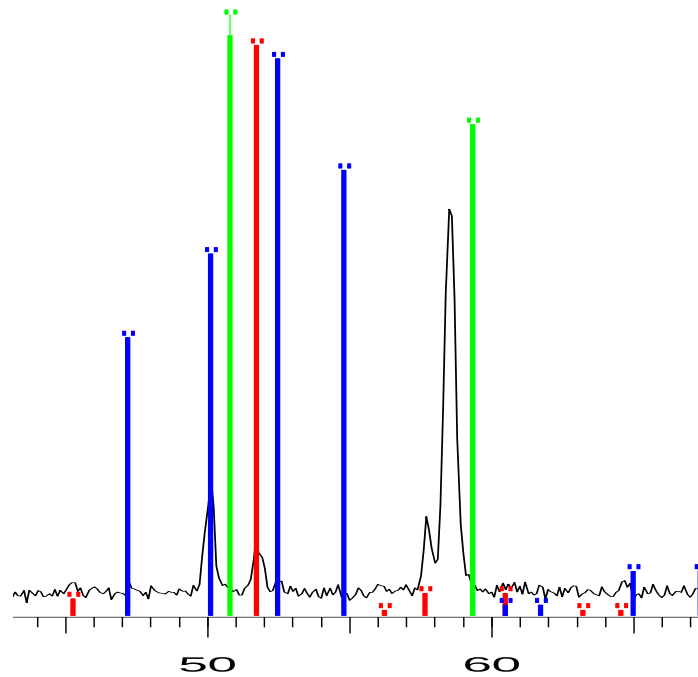
4. 1. Az α fázis vizsgálata röntgendiffrakciós módszerrel

A CuAlNi ötvözet fémteni folyamatainak vizsgálata során számos olyan mintát hoztam létre, mely tartalmazta az egyensúlyi α fázist. Ez a fázis azonosítható volt az optikai mikroszkópos, a SEM, illetve az EDS vizsgálatok során. Az α fázis kimutatása röntgendiffrakciós módszerrel eddig azonban sikertelen volt. Feltételezésem szerint ennek oka a minták nem polikristályos jellege. Annak érdekében, hogy azonosíthassam az α fázist, illetve hogy igazoljam az előző feltevést, textúra-vizsgálatokat végeztünk néhány mintán.

Első lépésben meg kellett keresnünk az α fázis reflexióját. Ennek érdekében a 420°C-on 20 óráig hőkezelt mintát döntött helyzetben tettük a mintatartóba, majd elvégeztük a vizsgálatot. A döntött mintáról készült diffraktogramot a **65. ábra** mutatja.



65. ábra A kemencében 420°C-on 20 óráig hőkezelt minta diffraktogramja döntött állapotban.
Kék vonalak: β' fázis reflexiói, piros vonalak: γ_2 fázis reflexiói, zöld vonalak: α fázis reflexiói



66. ábra Az α fázis reflexiói

A **66. ábra** a diffraktogram α reflexióit mutatja felnagyítva. Az ábrán látható, hogy az α fázishoz tartozó két reflexió nem pontosan ott helyezkedik el, ahol az adatbázis reflexiói vannak. Ennek az oka az, hogy a számítógépes adatbázisban az α fázis - a Cu szilárd oldat - ötvözőelem-tartalom nélkül szerepel.

A szakirodalom szerint az α fázis rácsparamétere $a=3,6074 \text{ \AA}$ [22]. Ehhez a rácsparaméterhez tartozó (111) rácssík-távolság [28]

$$d_{(111)} = \frac{3,6074}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = 2,08 \text{ \AA} \quad (11)$$

és (200) rácssíktávolság

$$d_{(200)} = \frac{3,6074}{\sqrt{2^2}} = 1,80 \text{ \AA} \quad (12)$$

Ezekhez a rácssík-távolságokhoz tartozó reflexiók szögei $\text{CoK}\alpha$ sugárzás mellett (a Bragg-egyenletből)

$$2\Theta_{(111)} = 2 \cdot \arcsin \frac{1,7903}{2 \cdot 2,08} = 50,98^\circ \quad (13)$$

és

$$2\Theta_{(200)} = 2 \cdot \arcsin \frac{1,7903}{2 \cdot 1,80} = 59,64^\circ \quad (14)$$

Az adatbázis α fázisának (111) és (200) reflexiói ezeken a helyeken vannak (zöld vonalak).

Ha ugyanez a fázis ötvözőelemeket tartalmaz, megváltozik a rácsparamétere. A 13 m/m% Al-ot és 4 m/m% Ni-t tartalmazó Cu szilárdoldat - ami nagyon közeli összetételű az én, 12,7 m/m% Al-ot és 4,5 m/m% Ni-t tartalmazó ötvözetemhez - rácsparamétere $a^*=3,6581 \text{ \AA}$ [20]. Ezzel a rácsparaméterrel megbecsülhetjük, hogy az általam vizsgált ötvözet α fázisának hol vannak a reflexiói. Ehhez a rácsparaméterhez tartozó (111) és (200) rácssík-távolságok

$$d_{(111)}^* = \frac{3,6581}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = 2,11 \text{ \AA} \quad (15)$$

és

$$d_{(200)}^* = \frac{3,6581}{\sqrt{2^2}} = 1,83 \text{ \AA} \quad (16)$$

Az ezekhez a rácssík-távolságokhoz tartozó reflexiók szögei $\text{CoK}\alpha$ sugárzás mellett a Bragg-egyenletből

$$2\Theta_{(111)}^* = 2 \cdot \arcsin \frac{1,7903}{2 \cdot 2,11} = 50,20^\circ \quad (17)$$

és

$$2\theta_{(200)}^* = 2 \cdot \arcsin \frac{1,7903}{2 \cdot 1,83} = 58,57^\circ \quad (18)$$

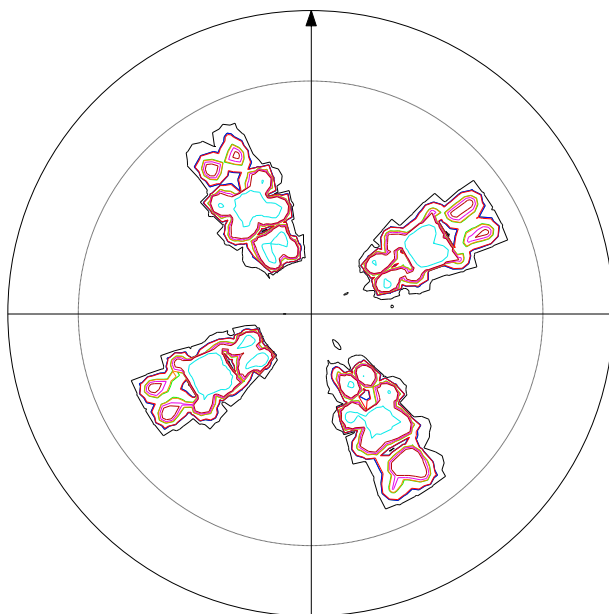
A minta α fázisáról kapott feltételezett reflexiók a $2\theta_{(111)} = 50,069^\circ$ és a $2\theta_{(200)} = 58,461^\circ$ helyeken vannak.

A szakirodalomban talált, ötvözőelemet tartalmazó α fázis számolt, és az általam vizsgált ötvözet α fázisának reflexiói közti eltérés természetesen abból adódik, hogy a szakirodalomban talált ötvözet összetétele nem pontosan annyi, mint az általam vizsgált minta összetétele. A számítás azonban igazolja, hogy a két reflexió valóban az α fázishoz tartozik.

Miután megtaláltuk az α fázishoz tartozó reflexió *Bragg*-szögét, ezzel a szöggel textúra-vizsgálatokat végeztünk különböző, α fázist tartalmazó mintákon. Az α fázis kimutatását *Euler* bölcsovel bővített *Bruker D8 Advance* típusú berendezéssel végeztük. A vizsgálat során $\text{Co K}\alpha$ sugárzást alkalmaztunk. A primér oldalon (a röntgenső után) 1 mm átmérőjű monocap-et alkalmaztunk a röntgensugár irányítására. A szekunder oldalon (a detektor előtt) 1 mm-es antiszkattering rést és Fe abszorpciós szűrőt használtunk. A vizsgálatot a *Bruker Diffracplus Texedit* programmal végeztük. A vizsgálatokat az α fázis már ismert *Bragg*-szögű - egyben legnagyobb intenzitású - (111) és (200) síkjaihoz tartozó $50,069^\circ$ (2θ) és $58,461^\circ$ (2θ) beesési szögeknél végeztük. A vizsgálat során a mintákat adott χ döntési szög mellett körbeforgattuk a minta felületének normálisa körül. Egy adott χ értéknél így megkaptuk az (111) illetve a (200) síkok intenzitását az elforgatás (φ) függvényében. A döntés szögét (χ) 5° -onként változtattuk 0° -tól 75° -ig. A normális körüli

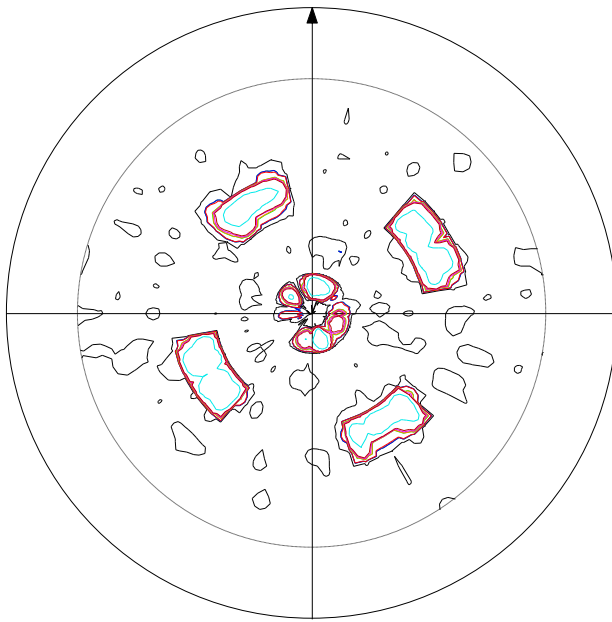
forgatást szintén 5° -os lépésközzel végeztük. A gyűjtési idő egy adott pozícióban 5 s volt. A detektált intenzitásokat ezután a *Bruker Diffracplus Texeval* szoftverének segítségével szintvonalakkal ábrázoltuk a φ és a χ függvényében.

A kemencében hűtött CuAlNi minta (NiK8) α fázisának (111) síkjainak pólusábráját a **67. ábra** mutatja. A minta a korábbi vizsgálataink alapján egyensúlyi eutektoidos szerkezetű. A pólusábrán a φ érték az óramutató járásával megegyező



67. ábra A kemencében hűtött minta (NiK8) α fázisa (111) síkjainak pólusábrája

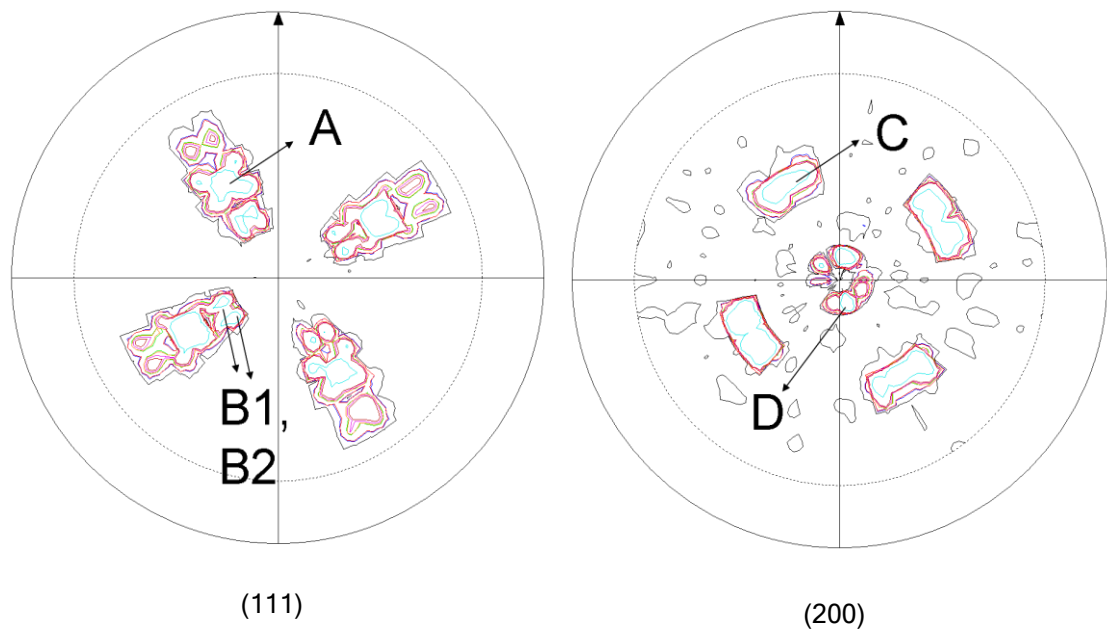
irányban növekszik. A χ érték a középpontból kiindulva sugárirányban növekszik. Az ábrán látható, hogy a síkok intenzitása erősen függ a φ és a χ értékektől, vagyis a minta α fázisa erősen textúrás. A kemencében hűtött CuAlNi minta α fázisa (200) síkjainak pólusábrája a **68. ábrán** látható. A kemencében hűtött minta α fázisa (200) síkjainak intenzitása az (111) síkokhoz hasonlóan szintén irányfüggő.



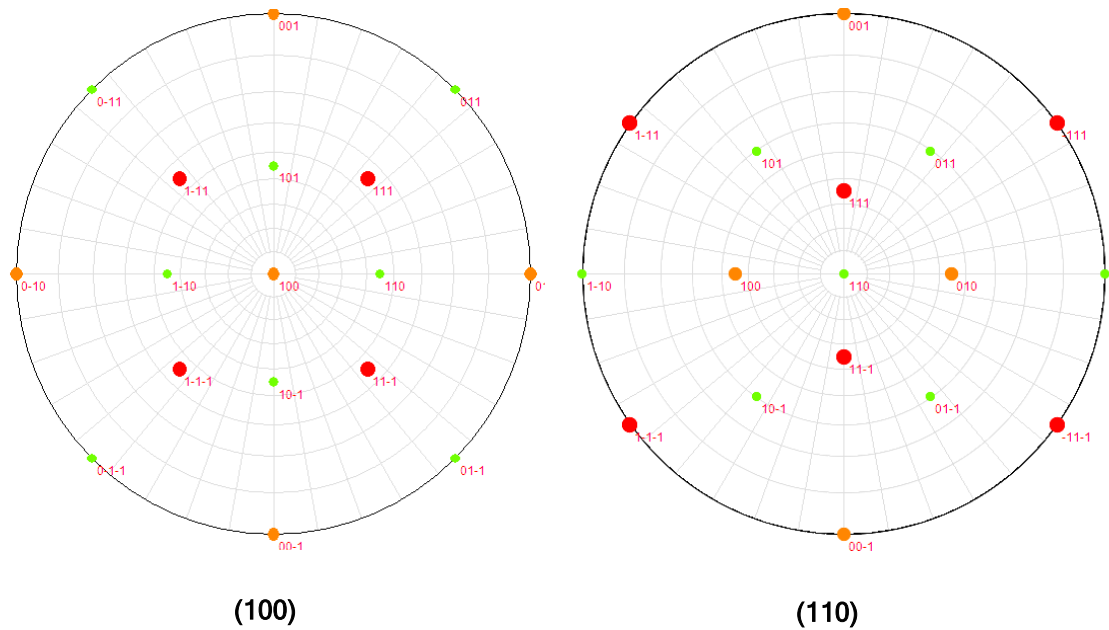
68. ábra A kemencében hűtött minta (NiK8) α fázisa
(200) síkjainak pólusábrája

Az (111) síksorozat vizsgálatánál megállapíthatjuk, hogy jellemzően 4 φ értéknél kapunk maximumot, mely egymással $\sim 90^\circ$ -ot zár be. Egy adott φ állásban, minden esetben egy nagyobb (69. ábra A jelű pont) és egy kisebb χ értékhez (69. ábra B jelű pontok) is tartozik kiemelkedő érték, a kisebb χ -hez tartozó adat minden esetben kettős csúcs (69. ábra B1, B2 pontok). Keressük meg a Cu azon sztetend vetületeit, amelyek ezeken a helyeken adnak (111) pontokat. Mivel a minta és előállítása hengerszimmetrikus volt, ezért a

sztetend vetületek szabadon forgathatók. A pólusábra pontokat a *JCrystalSoft* nevű cég által fejlesztett *WinWulff* nevű szoftver ingyenes változatával azonosítottuk. A diffrakciós csúcsok azonosításánál fontos megemlíteni, hogy az azonos zónatengelyhez tartozó síkok egymással egyenértékűek, mint pl. az (100) és a (200). A megoldást az (110) és az (100) sztetend vetületek adták. A **70. ábra** (110) vetületén jól látszik a két db (111) pont helye egymástól 180° -ra. Mivel az {110} síkrendszerben a síkok egymással 90° -ot is zárhatnak be, ezért lennie kell még két másik (111) pontnak is, az előzőektől 90° - 90° -ra. Így beazonosítottuk a pólusábra B pozícióban lévő pontjait. Most vizsgáljuk meg az (100) vetületet. Azt láthatjuk, hogy (111) csúcsok négyes szimmetriában itt is megtalálhatók, az előzőektől nagyobb χ értéknél. Ezáltal azonosítottuk a pólusábra A jelű pontjait. Hogy a kétféle síksorozat orientációjából jövő (111) jel miért esik azonos φ értékhez azt könnyű megérteni, hiszen az (110) és $\bar{1}$ (00) síkok 90° -ot is zárhatnak be egymással, így ha mindkét síksorozatból van a csiszolat síkjában, akkor törvényszerű, hogy az (111) intenzitásoknak azonos, 90° -os szimmetriájuk kell legyen. Nézzük meg, hogy ezen feltevéseinket a (200) pólusábra erősíti, vagy cáfolja.



69. ábra A kemencében hűtött minta (NiK8) α fázisának pólusábrái a legnagyobb textúra értékekkel



70. ábra A réz sztenderd vetületei [29]

Ha azon megállapításunk, miszerint a csiszolat síkjában van (100) síksorozat igaz, akkor a (200) pólusábra középpontjában intenzitás csúcsot kell kapnunk. Ez így is van, ezek a D jelű pontok. Természetesen ezek azért nem a pólusábra középpontja szerinti koncentrikus körök, mert a vizsgálataink során, a geometriai korlátok miatt nem a $\chi=0^\circ$ -tól, hanem csak 5° -tól indítottuk a méréseinket. Az előző vizsgálataink szerint a csiszolat síkjában (110) síksorozat is van. Ha ez igaz, akkor az (110) sztenderd vetület szerint (100)

csúcsoakat kétfogású szimmetriában kell találnunk. Ha itt is figyelembe vesszük a szimmetria szabályokat, akkor az (100) 90°-os négyfogású szimmetriával rendelkezik. Ezek a C jelű pontok. Mivel a két pólusábrát a minta azonos pozíciójában, egymást követően vettük fel, meg kell vizsgálnunk annak az okát is, hogy az (111) és a (200) póluspontok miért esnek azonos φ értékhez. A magyarázatot itt is a kockarács geometriája szolgáltatja, vagyis hogy az (110) és az (100) síkok 90°-ot zárhatnak be egymással.

A textúra vizsgálatok egyértelműen kimutatták, hogy homogenizálást (betetizálást) követően a közel egyensúlyi módon kialakult α fázis domináns <110> illetve <200> szálak textúrát mutat.

Az orientált jelleg miatt az α fázis hagyományos röntgendiffrakciós vizsgálatok során csak akkor ad reflexiót, ha a minta helyzete ezt biztosítja. Az α fázis diffrakciós helyzetének meghatározásához textúra-vizsgálatra van szükség. Mivel a diffrakciós helyzet minden mintában eltérő lehet, minden mintán textúra-vizsgálatot kellene végeznünk a diffraktogram felvétele előtt. Annak ellenére, hogy korábbi vizsgálataim során a γ_2 illetve a β' fázisokról kaptunk reflexiókat, valószínű, hogy a két utóbbi fázis is orientált. A minták röntgendiffrakciós vizsgálatához tehát meg kellene találnunk mindhárom fázis diffrakciós helyzetét, majd felvenni a diffraktogramokat ezekben a helyzetekben. A röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeiből történő következtetéseket tovább bonyolítaná a különböző helyzetekben felvett diffraktogramok kiértékelése. A minták textúrás jellegéből adódó nehézségek, és a szükséges textúra-vizsgálatok időigénye miatt a röntgendiffrakciós fázis azonosítás eredményeit csak nagy körültekintéssel használom fel vizsgálataim során.

4. 2. A CuAlNi ötvözet eredményeinek összefoglalása

A Cu-12,7Al-4,4Ni (m/m%) ötvözet vizsgálata során célom az ötvözetben végbemenő fémteni folyamatok megismerése volt az alakemlékező ötvözetek vizsgálataira jellemzőtől szélesebb (~25°C-650°C) hőmérséklet-tartományban. Az általam vizsgált ötvözet a CuAlNi ötvözetek között magas (4,4 m/m%) Ni tartalmúnak számít. Ilyen magas Ni tartalmú CuAlNi ötvözet vizsgálatáról eddig nem találtam publikációt a szakirodalomban.

Vizsgálataim alapján az ötvözetben a metastabilis β' martenzites szerkezetből kiindulva a 10°C/perces sebességgel hevítve végbemenő folyamatokról az alábbiakat tudom elmondani.

A metastabilis, rendezetlen, β' martenzites szerkezetű minta hevítés közben először rendezetlen β fázissá alakul.

További hevítés hatására a rendezetlen β fázisban rendeződési folyamatok játszódnak le, amelyek létrehozzák a β_2 , majd ebből a β_1 rendezett rácsú szilárd oldatot.

Ezek a folyamatok a minta edzése során már elkezdődtek, azonban a gyors hűtés miatt akkor nem tudtak befejeződni.

A rendeződött rácsú β_1 szilárd oldat ezután rendezetlen β fázissá alakul. Ez a folyamat a szakirodalom szerint két lépcsőben játszódik le. Az első lépcsőben β_2 rendezett szerkezet, majd a második lépcsőben rendezetlen β szerkezet alakul ki. A két részfolyamat hőeffektusa nem minden esetben mutatható ki.

Hűtés során a rendezetlen β fázis két lépcsőben rendezett β_2 , majd β_1 fázissá alakul. További hűtés során a β_1 fázis átalakul a rendezett rácsú β_1' martenzitté.

A Cu-12,7 m/m% Al-4,4 m/m% Ni ötvözet martenzites fázisból kiindulva 10°C/perces hevítési sebességet alkalmazva a β' martenzit átalakul β ausztenitté. Mindkét fázis azonban metastabilis ezeken a hőmérsékleteken. Az ötvözet tehát az egyensúlyi állapothoz képest metastabilis marad mindaddig, amíg el nem érjük a β fázis stabilitási területét (kb. 600°C). Az ettől alacsonyabb hőmérsékleteken az egyensúlyi fázisokat kialakítani törekvő folyamatok természetesen beindulnak, azonban ezek a folyamatok túlságosan lassúak ahhoz, hogy az alkalmazott hevítési és hűtési sebesség mellett az egyensúlyi fázisok kialakuljanak számottevő mennyiségben. Az egyensúlyi fázisok csak viszonylag hosszú idő (nagyságrendileg 20h) alatt tudnak kialakulni. Ez az eredmény szemben áll a szakirodalomban közölt Cu-13,15 m/m% Al-3,25 m/m% Ni ötvözet vizsgálatainak eredményével. Az ötvözetek viselkedésbeli különbségét feltételezésem szerint a különböző összetétel okozza. A Ni tartalom mintegy 1,15 m/m%-kal több az általam vizsgált ötvözetben, mint a szakirodalomban talált publikációban. A szakirodalom szerint a CuAlNi ötvözetekben zajló diffúziós folyamatokat a Ni tartalom erősen lassítja. Vizsgálataim alátámasztották, hogy a Ni-tartalom növekedése lassítja a diffúziót a CuAlNi rendszerekben, és ezúton növeli az öregedéssel szembeni ellenálló-képességet.

A CuAlNi ötvözet vizsgálatai során kiderült, hogy az ötvözet fázisai erősen orientáltak. A textúrás jelleg miatt a röntgendiffrakciós vizsgálatok textúra-vizsgálatokat igényelnek, továbbá az eredmények kiértékelése nehézségekbe ütközik. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek - a hasonló előállítási módszernek köszönhetően - valószínűleg szintén textúrásak. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe vizsgálatainál a röntgendiffrakciós vizsgálatok nehézségeit szem előtt kell tartanom.

5. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetekben lejátszódó fémteni folyamatok vizsgálatai

Korábbi vizsgálataim során láttuk, hogy a 300°C-os öregítő hőkezelésen átesett CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek nem mutatták a reverzibilis termoelasztikus martenzites átalakulást. Rövidebb öregítési időtartamot követően az első DSC ciklus során mindkét ötvözetben voltak még hőelnyeléssel / hőfelszabadulással járó folyamatok, a második (és a további) ciklusban azonban már nem. Ha az öregítő hőkezelés időtartama kellően hosszú volt (a CuAlNiMn ötvözet esetében 8 perc, a CuAlNiMnFe ötvözet esetében 16 perc), akkor már az első DSC ciklusban sem jelentkezett hőeffektussal járó folyamat. Célom jellemezni a folyamatot (folyamatokat), ami tönkreteszi (tönkreteszik) az öregített CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek ciklikus termoelasztikus martenzites átalakulását. A két ötvözet öregített mintái hasonlóan viselkedtek, ezért feltételeztem, hogy ugyanaz a folyamat játszódik le mindkét ötvözetben az öregítő hőkezelés során. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek vizsgálatát ezért együtt mutatom be.

A vizsgálatokat ez esetben is összetételi elemzéssel kezdtem. Az összetételi vizsgálatokat ismét a *Metalcontrol Kft.* végezte ICP eljárással. A két ötvözet összetételeit a **6. Táblázat** tartalmazza.

6. Táblázat A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek összetételei

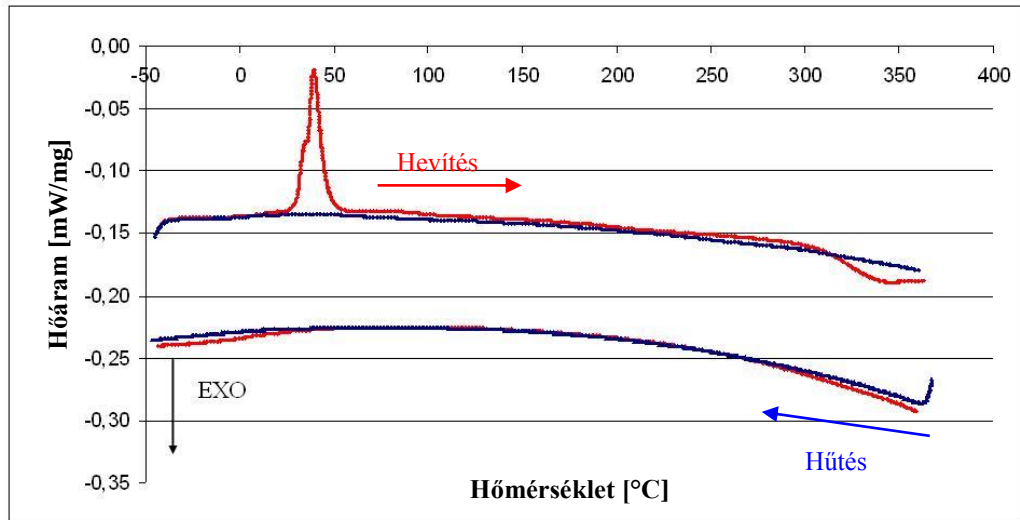
Ötvözet	Al (m/m%)	Ni (m/m%)	Mn (m/m%)	Fe (m/m%)
Cu-13,4Al-5Ni-4Mn	10,20	4,92	4,12	
Cu-13,4Al-5Ni-4Mn-2Fe	9,90	4,85	4,16	1,92

5. 1. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek termikus vizsgálata

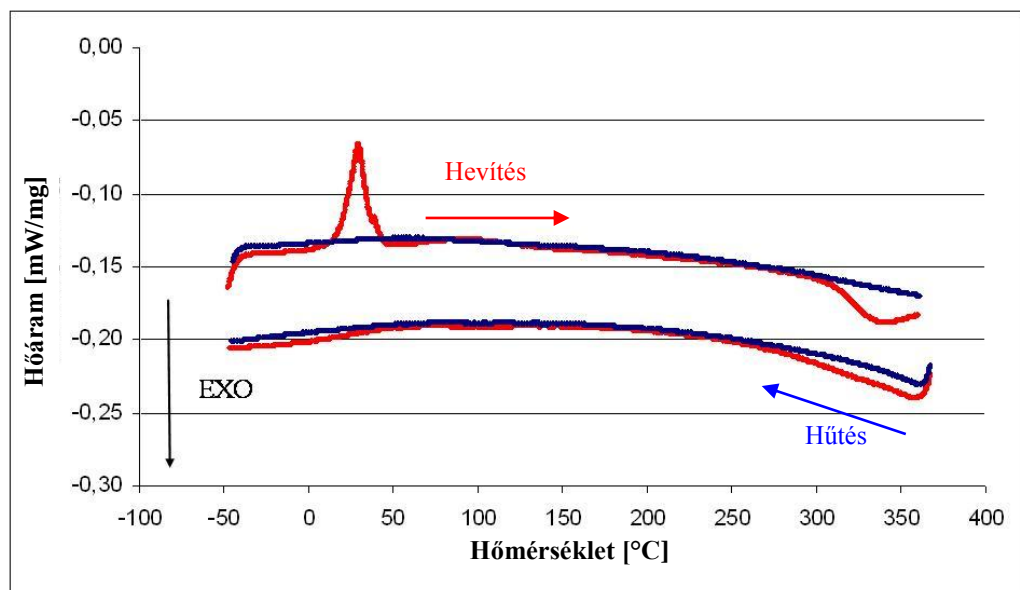
A termikus vizsgálatok során az öregítő hőkezelés során lejátszódó folyamat hőeffektusát vizsgáltam. Ehhez mindkét ötvözetből felhevítettem egy-egy homogenizált és edzett mintát DSC-ben 350°C-ig. A homogenizált CuAlNiMn ötvözet DSC görbáját a **71. ábra**, a homogenizált CuAlNiMnFe ötvözet DSC görbáját a **72. ábra** mutatják.

Láthatjuk, hogy a két minta DSC görbéje nagyon hasonló. Mindkét esetben az első ciklusban látható a β' martenzit $\rightarrow \beta$ ausztenit átalakulás endoterm csúcsa, amit egy lapos exoterm csúcs követ. Ez a folyamat a β fázis rendeződése, ami létrehozza a rendezett rácsú β_1 fázist. Ezt a folyamatot a CuAlNi ötvözet vizsgálata során már részleteztem. 300°C körüli kezdőhőmérséklettel látható egy exoterm folyamat. Ez az exoterm csúcs az öregítő hőkezelés során lejátszódó folyamat csúcsa. Hűtés során és a második ciklusban nincs hőeffektussal járó folyamat a mintákban. Ez megerősíti, hogy az exoterm csúcs valóban az

öregítő hőkezelés során lejátszódó folyamat, ami - ebben a hőmérséklet-tartományban - stabil, martenzites átalakulásra nem hajlamos szerkezetet hoz létre. A folyamat hőfelszabadulással jár (exoterm), vagyis egyensúlyi körülmények között hűtés közben játszódna le.



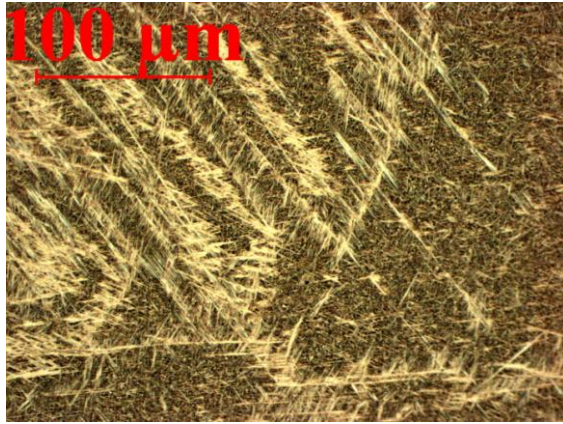
71. ábra A CuAlNiMn ötvözet DSC görbéje piros: első ciklus, kék: második ciklus



72. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet DSC görbéje piros: első ciklus, kék: második ciklus

A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek öregítése során lejátszódó folyamat hőeffektusának vizsgálata során megtudtuk, hogy a folyamat exoterm és hevítés során játszódik le $\sim 300^{\circ}\text{C}$ -os kezdőhőmérséklettel. Hűtés során a mintákban nincs hőeffektussal járó folyamat, vagyis az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet stabil marad szobahőmérsékletre hűtve.

5. 2. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek mikroszerkezeti vizsgálatai

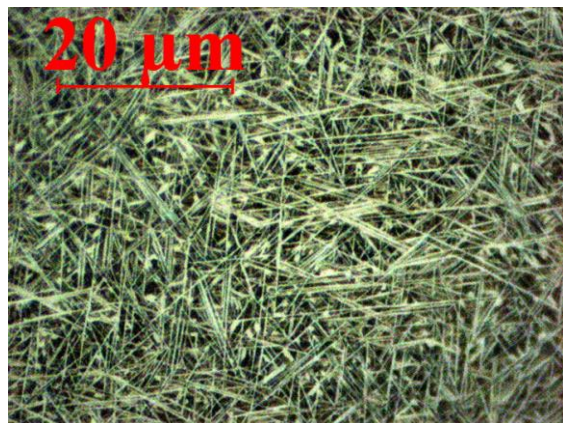


73. ábra A CuAlNiMn ötvözet szerkezetének optikai mikroszkópos képe az exoterm folyamat után 20X nagyításban

exoterm folyamat előtti állapot tehát tulajdonképpen ismert, ezért a folyamat által létrehozott szerkezet vizsgálatával azonosítani tudjuk magát a folyamatot. Az exoterm folyamat által létrehozott szerkezetű mintákat minden esetben DSC-ben 370°C-ig történő hevítéssel hoztam létre. Ezzel a módszerrel biztosak lehetünk egyrészt abban, hogy a folyamat lejátszódott a mintákban, másrészt pedig, hogy a folyamat által létrehozott szerkezet hűtés során nem esett át további átalakuláson.

Az optikai mikroszkópos és SEM vizsgálatokhoz a minták csiszolás és polírozás után FeCl₃-HCl oldatban lettek maratva. A CuAlNiMn ötvözet optikai mikroszkópos képeit a 73. és

74. ábrák mutatják.

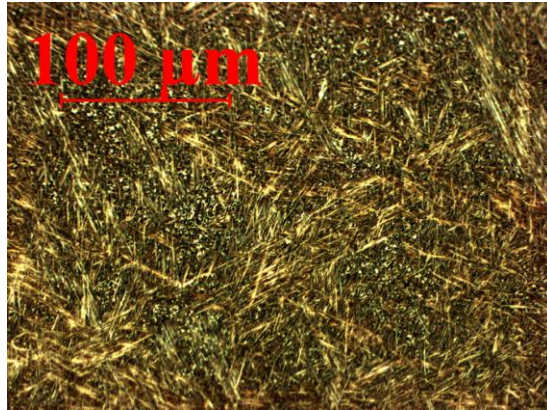


74. ábra A CuAlNiMn ötvözet szerkezetének optikai mikroszkópos képe az exoterm folyamat után 100X nagyításban

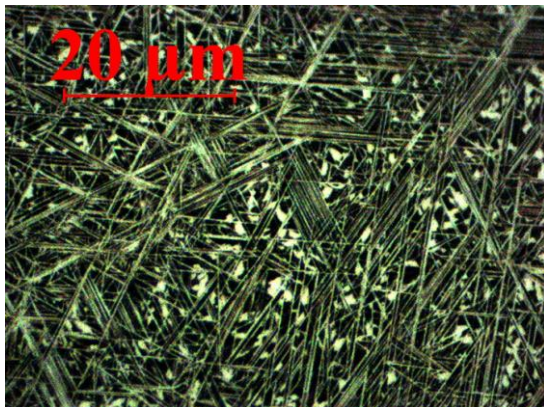
Az öregítő hőkezelés során lejátszódó exoterm folyamatot a legegyszerűbben úgy tudnánk azonosítani, ha összehasonlítanánk a folyamat előtti és a folyamat utáni szerkezeteket. Ez közvetlenül nem lehetséges, hiszen az exoterm folyamat előtt mindkét ötvözet β_1 ausztenites állapotban van, ami szobahőmérsékleten nem stabilis. (Az ötvözetek ausztenites állapotát igazolja, hogy ha a mintákat nem hevítjük fel 300°C-ig, a reverzibilis termoelasztikus martenzites átalakulás megmarad.) Az

Az optikai mikroszkópos vizsgálatok alapján a CuAlNiMn ötvözetben az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet martenzithez hasonló, tűs szerkezet. A képeken láthatunk nagyobb tűket, melyek közt sokkal kisebb, finomabb tűk találhatók. A tűk valószínűleg adott kristálytani irányokban helyezkednek el, minden tűvel találhatunk további, vele párhuzamos tűket. Ezek a párhuzamos tűk nem csoportosan vannak jelen, eloszlásuk homogén. Az izotróp

szerkezetet feltételezve elmondhatjuk, hogy a tűk nem lemezek metszetei, hiszen akkor nagy valószínűséggel látnánk vastagabb metszeteket is. A szerkezetre ezért a „lemezes” helyett inkább a „tűs” kifejezést használom.



75. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet szerkezetének optikai mikroszkópos képe az exoterm folyamat után 20X nagyításban



76. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet szerkezetének optikai mikroszkópos képe az exoterm folyamat után 100X nagyításban

Az exoterm folyamat által létrehozott szerkezetet a CuAlNiMnFe ötvözetben a **75. és 76. ábrák** mutatják.

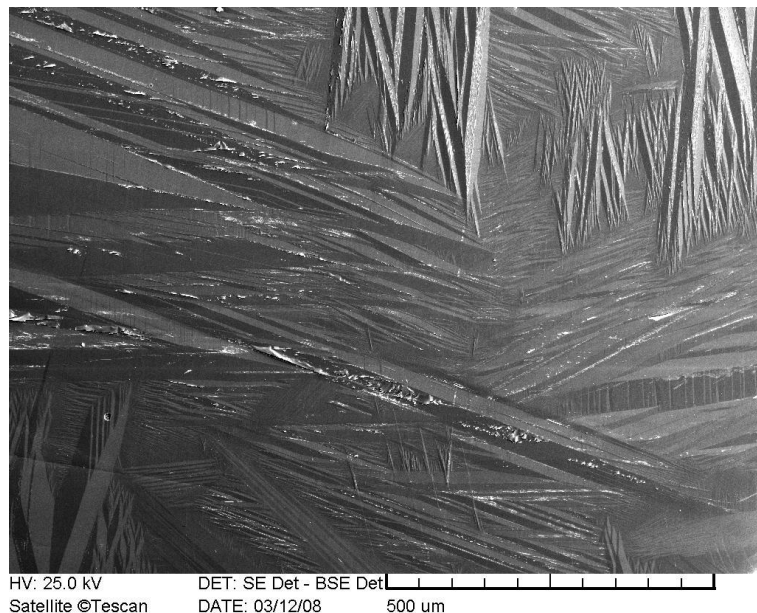
Az öregített CuAlNiMnFe ötvözetben szintén finom tűs szerkezetet látunk. Itt is megfigyelhetők a nagyobb, és a köztük lévő finomabb tűk. Az egymással párhuzamos tűk ebben az esetben inkább csoportokban láthatóak, mint szétszórta. A tűk mellett láthatunk nagyobb kiterjedésű, homogén világos területeket. Ezek a területek feltehetőleg a tűk metszetei. A metszetek alapján elmondhatjuk, hogy a szerkezet ebben az ötvözetben is inkább tűs jellegű, mint lemezes.

Az optikai mikroszkópos vizsgálatok szerint mindkét ötvözetben martenzithez hasonló, tűs szerkezetet hozott létre az exoterm folyamat. Ez egyrészt alátámasztja azt a feltevésemet, mely szerint az exoterm folyamat - jellegét tekintve - azonos a két ötvözet esetében. Másrészről viszont felmerül a kérdés, hogy

ausztenitből hevítés során hogyan keletkezhethet martenzit-szerű, tűs szerkezet? A martenzit, és a hozzá hasonló, kooperatív atommozgással járó átalakulások - bainites, illetve masszív átalakulás - az átalakulás jellege miatt gyors hűtés során mennek végbe. A „gyors” hűtés természetesen relatív, ötvözetrendszerenként más-más hűtési sebességeket takar. Minden ötvözetrendszer esetében igaz azonban, hogy a martenzites (és az említett bainites és masszív) átalakulások a minta egészében akkor következnek be, ha a hűtés a diffúziósebességhez képest annyival gyorsabb, hogy az egyensúlyi átalakulási folyamatok nem tudnak lejátszódni. A CuAlNi ötvözet vizsgálata során kiderült, hogy ebben a rendszerben az egyensúlyi fázisok a 10°C/perc nagyságrendű vizsgálatok (hőkezelések) során - a nanométeres tartománytól eltekintve - nem tudnak kialakulni. A CuAlNiMn és

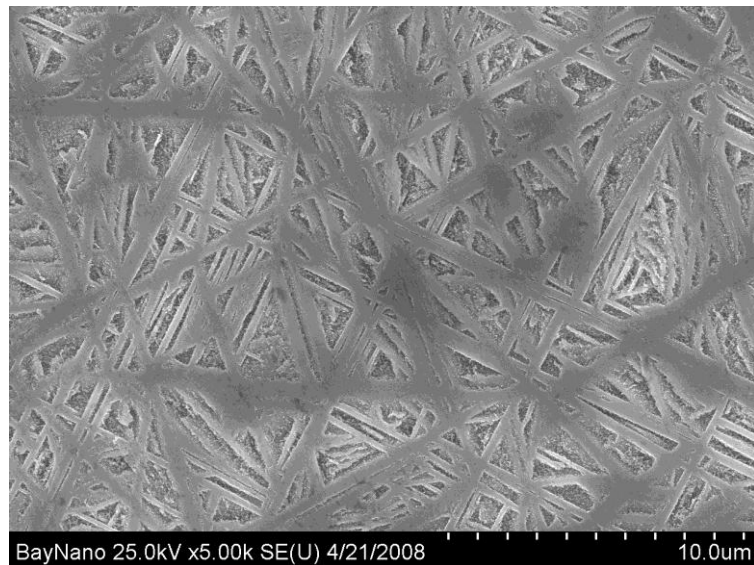
CuAlNiMnFe ötvözetek esetére is igaz a lassú diffúziósebesség, hiszen a Mn és a Fe hozzáadása nem gyorsíthatja a folyamatot. A lassú diffúziósebesség azonban továbbra sem magyarázza, hogy miért hevítés során megy végbe a martenzit-szerű átalakulás. Az exoterm jelleg arra utal, hogy a folyamat hűtés közben lejátszódó folyamat. A kérdés továbbra is az, hogy akkor miért a hevítési szakaszban jelentkeznek? A kérdés úgy is feltehető, hogy mi a folyamat hajtóereje?

Mivel az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet finom jelleget mutat, nagyobb felbontóképességű vizsgálatokhoz folyamodtam. SEM és TEM vizsgálatokat végeztünk a homogenizált, illetve az öregített CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözeteken. Az öregített szerkezeteket a termoelasztikus martenzites átalakulásra hajlamos β' martenzithez hasonlítottuk. A SEM és TEM vizsgálatokhoz használt öregített mintákat minden esetben DSC-ben történő hevítéssel hoztam létre, így meggyőződhattünk arról, hogy az exoterm folyamat végbement az öregített mintákban. A hevítések során kapott DSC görbék a **71.** és **72. ábrákhoz** hasonlóak voltak. A homogenizált, nem öregített CuAlNiMn ötvözet SEM képét a **77. ábra** mutatja. A felvétel *Amray1830* típusú berendezéssel készült.



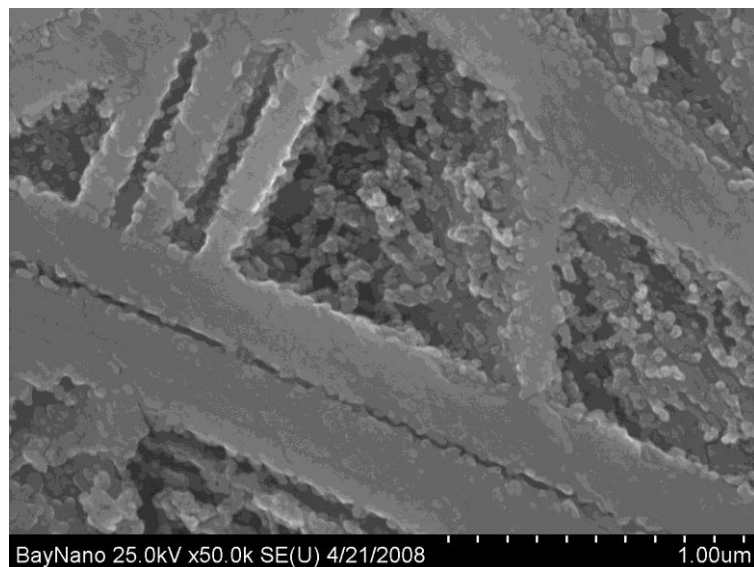
77. ábra A CuAlNiMn ötvözet termoelasztikus martenzites SEM képe

A SEM képen jól felismerhető a β' martenzit reliefjének szerkezete. Az öregített (exoterm folyamat utáni) CuAlNiMn szerkezeteit a **78. 79. és 80. ábrák** mutatják különböző nagyítások mellett. A felvételeket a *Bay-Nano Kutatóintézetben* Dr. Hegman Norbert segítségével készítettük *Hitachi 4800* típusú berendezéssel.



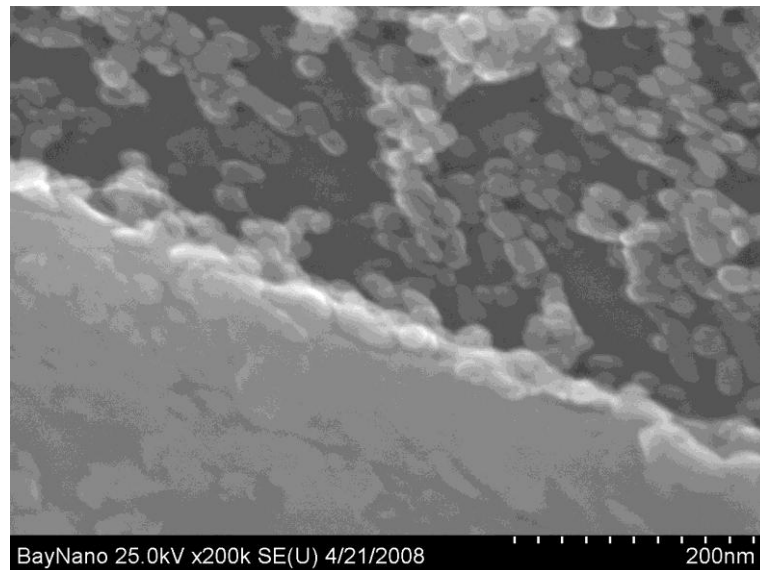
78. ábra A CuAlNiMn ötvözet SEM képe az exoterm folyamat után 5.000X nagyításban

A SEM képen az optikai mikroszkópos képhez hasonlóan látható a finom tűs szerkezet. Ismét megállapíthatjuk, hogy egymással párhuzamos tűk alkotják a szerkezetet, melyek homogén módon oszlanak el. A különbség az öregített minta és a termoelasztikus martenzites minta közt szembetűnő.



79. ábra A CuAlNiMn ötvözet SEM képe az exoterm folyamat után 50.000X nagyításban

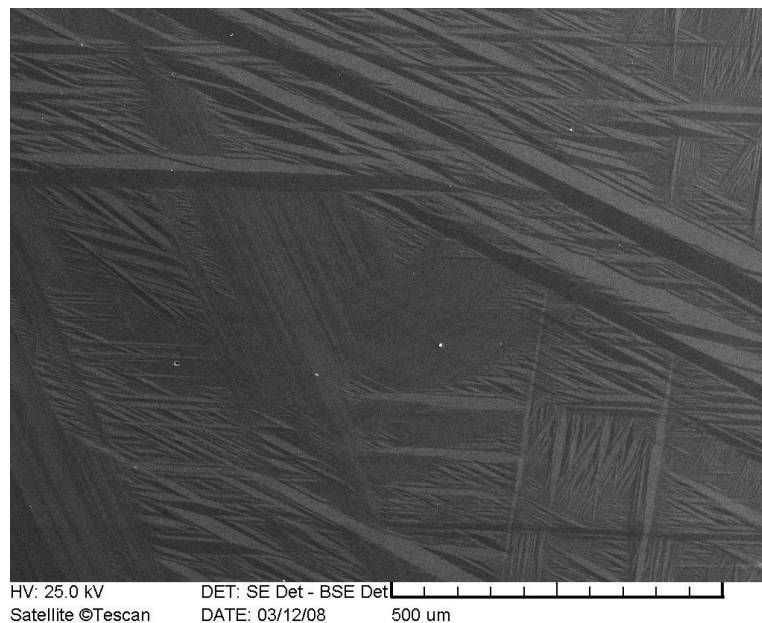
Nagyobb nagyításban láthatjuk, hogy a tűk szélessége $1\text{ }\mu\text{m}$ alatti. A tűk szélei nem egyenesek, hanem cakkozottak. Az egyetlenségeket a tűk szélén található kiválások okozzák. A kiválások megtalálhatóak a tűk között is. A kiválások a 10 nm -es mérettartományba esnek, ezért összetételüket EDAX berendezéssel nem tudtuk megállapítani.



80. ábra A CuAlNiMn ötvözet SEM képe az exoterm folyamat után 200.000X nagyításban

A nagyobb nagyítású képen tisztán láthatóak a kiválások mind a tűk szélein, mind a tűk között. Megfigyelhetjük továbbá, hogy a kiválások a tűkön belül is megtalálhatóak.

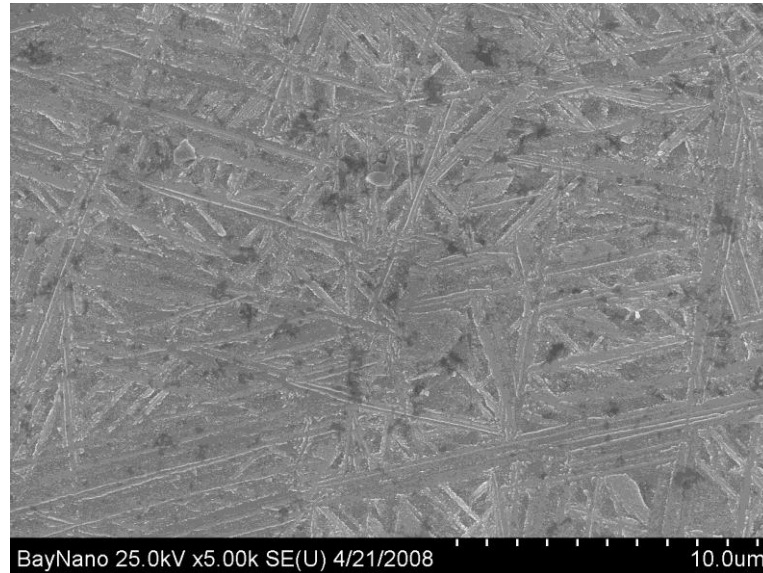
A homogenizált, nem öregített CuAlNiMnFe minta termoelasztikus martenzitjének szerkezete a **81. ábrán** látható. A felvétel *Amray1830* típusú berendezéssel készült.



81. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet termoelasztikus martenzites SEM képe

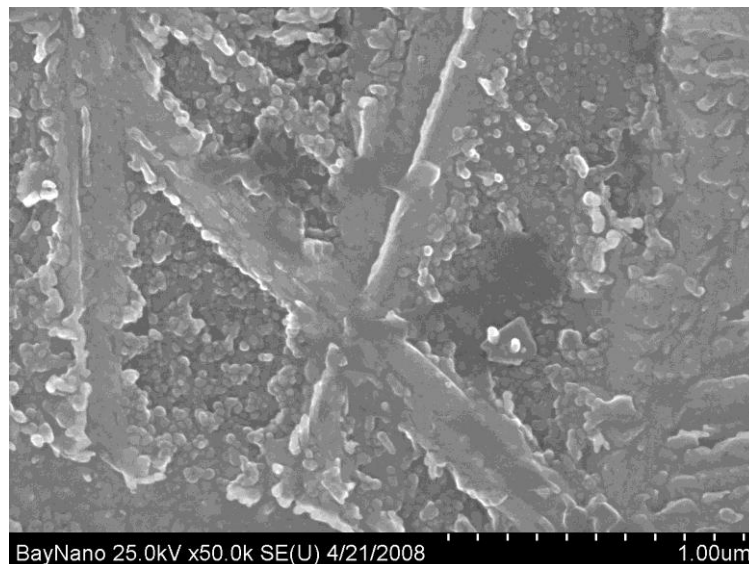
A CuAlNiMnFe ötvözet termoelasztikus β' martenzitjének képen ismét felismerhető a martenzitre jellemző relief. Az öregített CuAlNiMnFe minta SEM képeit a **82. 83. és a 84. ábrák** mutatják különböző nagyításokkal. Az öregített minták képeit a *Bay-Nano*

Kutatóintézetben Dr. Hegman Norbert segítségével készítettük Hitachi 4800 típusú berendezéssel.



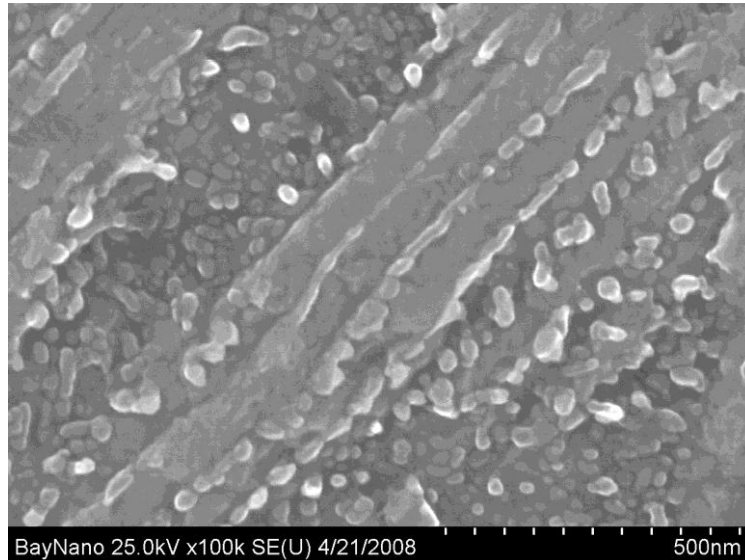
82. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet SEM képe az exoterm folyamat után 5.000X nagyításban

Az öregített CuAlNiMnFe minta szerkezetében az optikai mikroszkópos képekhez hasonlóan ismét láthatjuk a finom tűs jelleget. A SEM képen láthatjuk az egymással párhuzamos, csoportokban elhelyezkedő tűket. A különbség a termoelasztikus β' és az öregített szerkezet közt ismét jelentős.



83. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet SEM képe az exoterm folyamat után 50.000X nagyításban

A nagyobb nagyítású képeken a - CuAlNiMn ötvözethez hasonlóan - itt is láthatjuk a kiválásokat mind a tűk szélein, mind a tűk között. A tűk szélessége ez esetben is 1 μm alatti.



84. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet SEM képe az exoterm folyamat után 100.000X nagyításban

A 84. ábrán láthatjuk, hogy a kiválások a CuAlNiMnFe ötvözet esetében is a 10 nm-es mérettartományba esnek. Összetételüknek vizsgálatára továbbra sem volt lehetőségünk. Ekkora nagyítás mellett megfigyelhetjük, hogy a kiválások a tűk belsejében is megtalálhatóak.

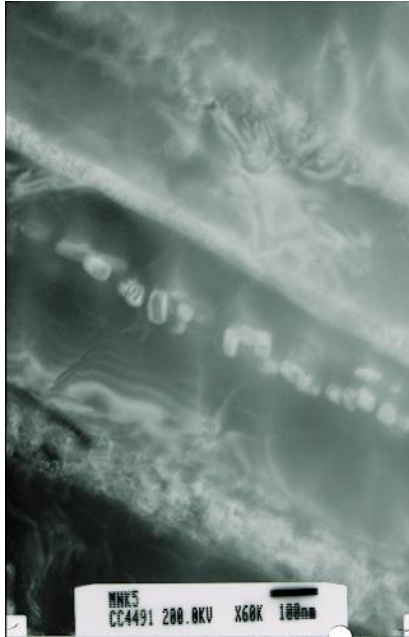


85. ábra A CuAlNiMn ötvözet
thermoelasztikus martenzitjének TEM
képe, 40.000X nagyításban

A SEM vizsgálatok megerősítették, hogy mindkét ötvözet esetében finom tűs szerkezetet hozott létre az exoterm folyamat. A nagyobb nagyítású képek kimutatták, hogy a tűs szerkezet mellett mindkét ötvözet tartalmazott nm-es méretű kiválásokat. A kiválások összetételét méretük miatt nem tudtuk megvizsgálni.

Az első TEM vizsgálatokat a *Debreceni Egyetem Szilárdtestfizika Tanszékén Dr. Daróczy Lajos segítségével* végeztük Jeol 2000 FX típusú berendezéssel. A homogenizált, illetve az öregített mintákat ionporlasztásos eljárással vékonyítottuk. Az eljárás során a minták hőhatásnak lettek kitéve. A hevítés azonban nem változtatta meg sem a homogenizált minták, sem az öregített minták szerkezetét. A homogenizált minták hevítés hatására ausztenitké alakulhatnak, azonban a hőmérséklet csökkenésével ismét

kialakul bennük a martenzites szerkezet. Az ionporlasztás során azonban szabad szemmel is folyamatosan látható volt a martenzit reliefje, a minták tehát nem alakultak át ausztenitessé. Az öregített minták szerkezete pedig - a DSC vizsgálatok szerint - stabil még a 350°C hőmérsékleten is. Ezek alapján nem kellett aggódnunk, hogy a minta-előkészítés során megváltozik a vizsgálni kívánt termoelasztikus martenzites, illetve az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet. A homogenizált, majd edzett CuAlNiMn minta TEM képét a **85. ábra** mutatja.



86. ábra A CuAlNiMn ötvözet TEM képe az exoterm folyamat után, 60.000X nagyításban

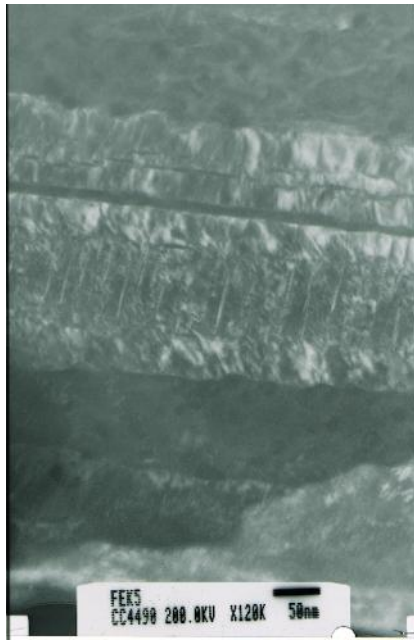


87. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet termoelasztikus martenzitjének TEM képe 40.000X nagyításban

A képen látható a termoelasztikus β' martenzit finom lemezes szerkezete. Második fázis még ilyen nagy nagyítás mellett sem látható a lemezek mellett. A **86. ábra** az öregített CuAlNiMn minta képét mutatja.

A felvétel egy tű szerkezetét mutatja. Látható, hogy a tű szerkezete nem homogén, a széleken más a szerkezet, mint a belső részben. A tű szélén a kiválásokat nem tudjuk jól elkülöníteni, azok elmosódva látszanak. A tű közepén azonban tisztán kivehető, hogy a tű hossz tengelyével párhuzamosan különálló kiválások sorakoznak. A kiválások ~10 nm-es méretűek. A kiválások összetételét méretük miatt ismét nem tudtuk meghatározni. A homogenizált, majd edzett CuAlNiMnFe minta szerkezete a **87. ábrán** látható.

A homogenizált CuAlNiMnFe minta képén ismét látható a martenzitre jellemző lemezes szerkezet. A lemezek határvonala egyenes, kiválásokat nem láthatunk. Az öregített CuAlNiMnFe minta TEM képét a **88. ábra** mutatja.



88. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet TEM képe az exoterm folyamat után, 120.000X nagyításban

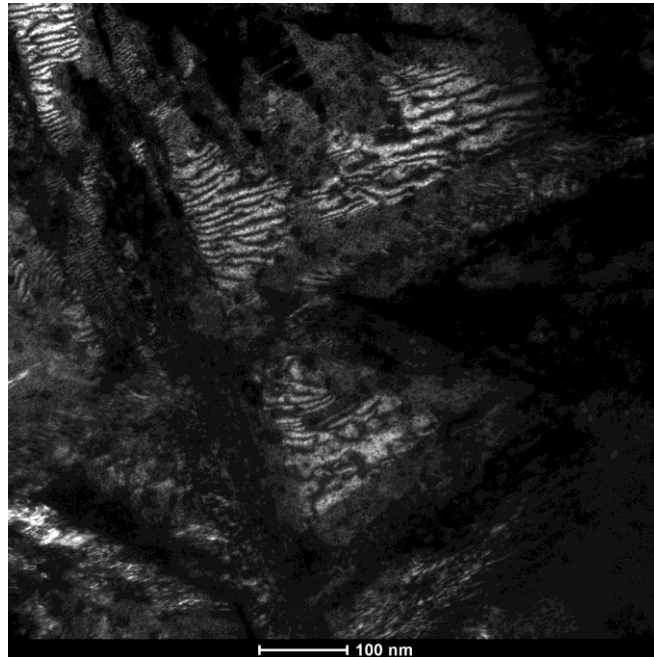
A képen egy tű szerkezete látható. A tű szélén és a belsejében ez esetben is különböző a szerkezet. A tű szélén ismét homályosan látszanak a kiválások, összetételüket méretük miatt nem tudtuk meghatározni. A tű belső részén a hossz tengelyre merőleges, periodikus rétegeket látunk. A rétegek nagyjából azonos vastagságúak, vastagságuk ~ 20 nm.

Az öregített mintákban található kisméretű kiválások nagyobb felbontóképességű TEM berendezés alkalmazását tette szükségessé. Az öregített minták további vizsgálatait A *Bay-Nano Kutatóintézetben* végeztük *Fei Tecnai G²* típusú berendezéssel. A minta-előkészítéseket *Menyhárt Andrea* és *Dr. Hegman Norbert* segítségével, a vizsgálatokat *Pekker Péter* segítségével végeztük. Az öregített CuAlNiMn minta képeit a 89. és 90. ábrák mutatják.



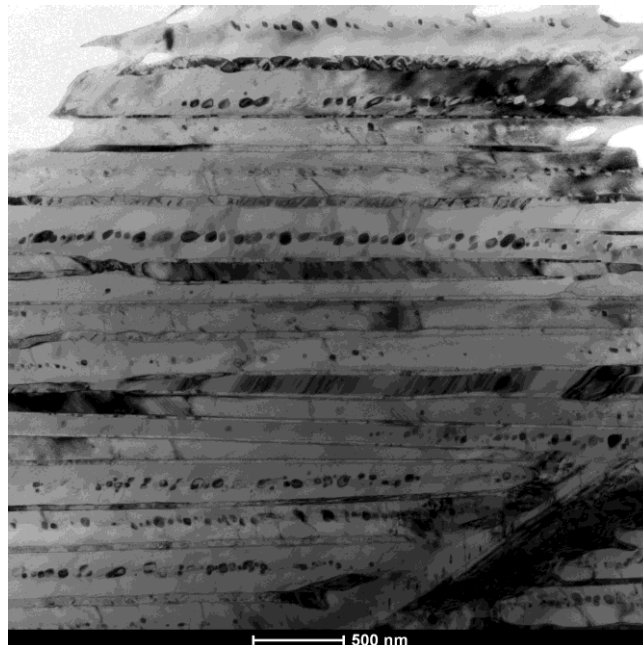
89. ábra Az öregített CuAlNiMn ötvözet TEM képe

A 89. ábrán az öregített CuAlNiMn ötvözet tűs szerkezete látható. Az ábrán ekkora nagyítás mellett nem láthatóak kiválások. A 90. ábra a minta szerkezetét mutatja nagyobb nagyításban, sötét látótérben.



90. ábra öregített CuAlNiMn ötvözet sötét látóterű TEM képe

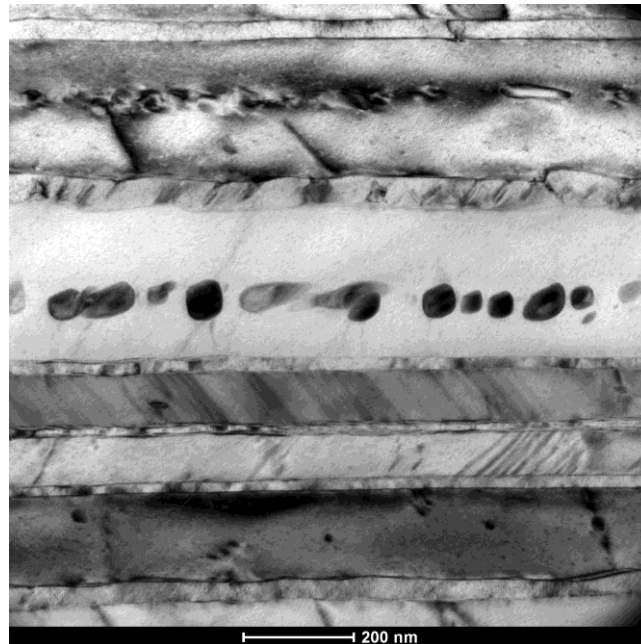
A kiválások kis méretűek, a képen fekete pontokként jelentkeznek. A kiválások szétszórtan helyezkednek el a mintában. A minták további vizsgálatára kis méretük miatt ez esetben sem volt lehetőségünk. Az öregített CuAlNiMnFe ötvözet TEM képeit a **91.** és **92. ábrák** mutatják.



91. ábra Az öregített CuAlNiMnFe ötvözet TEM képe

A **91. ábrán** tisztán láthatóak a kiválások a CuAlNiMnFe ötvözet tűs szerkezetében. A kiválások a tűk közepén, a hossz tengellyel párhuzamos vonalba rendeződve

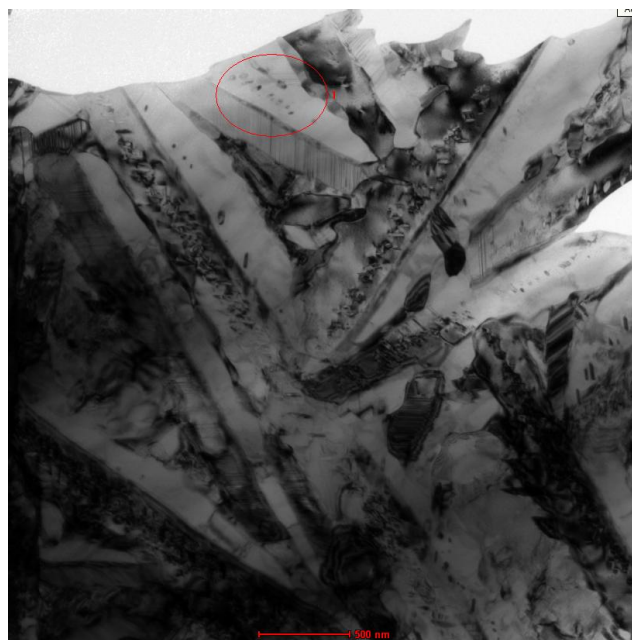
helyezkednek el. A **92. ábra** a CuAlNiMnFe ötvözet szerkezetét mutatja nagyobb nagyításban.



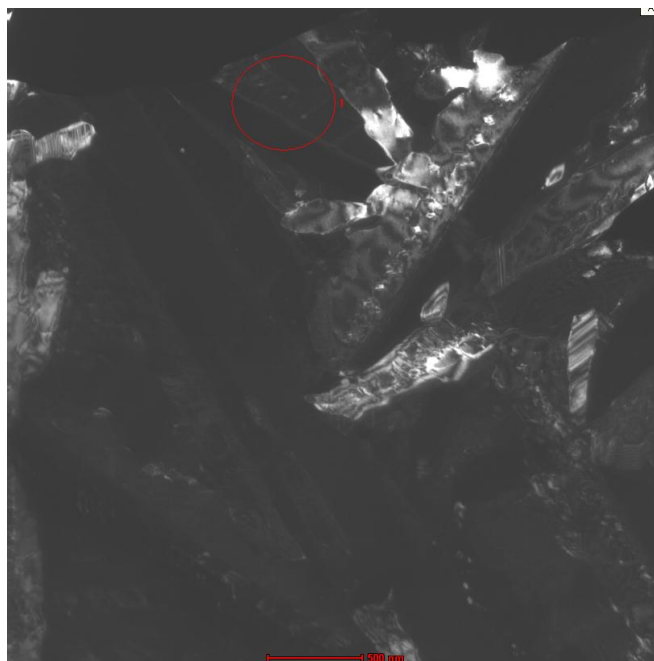
92. ábra A sorba rendeződött kiválások a CuAlNiMnFe ötvözetben

A tűk közepén láthatóak a kiválások, és megfigyelhetjük, hogy a tűk szélein van egy sáv, melynek más a szerkezete, mint a tűk belsejében. A tűk széle nem egyenes, hanem egyenetlen, elfajult. A nagyobb tű szélén láthatjuk, hogy a sávon belül is megjelennek a kiválások.

A tűk szélén megjelenő kiválásokat világos és sötét látótérben a **93. és 94. ábrák** mutatják.



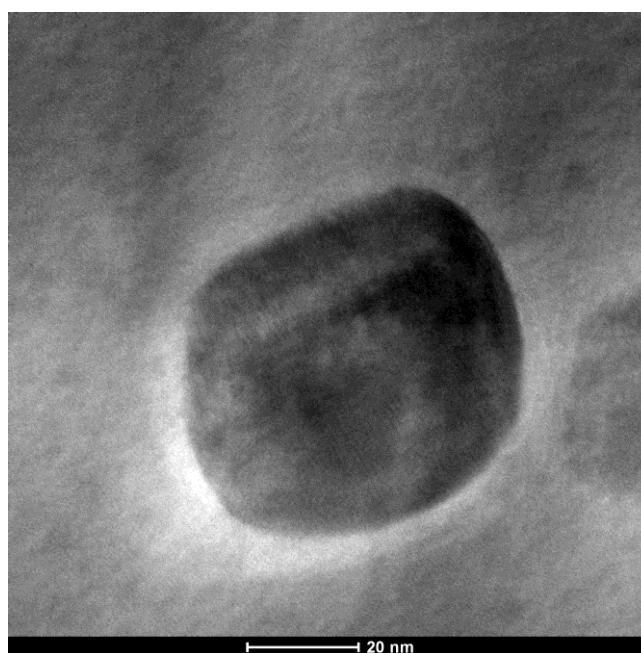
93. ábra A kiválások a CuAlNiMnFe ötvözetben világos látótérben



94. ábra A kiválások a CuAlNiMnFe ötvözetben sötét látótérben

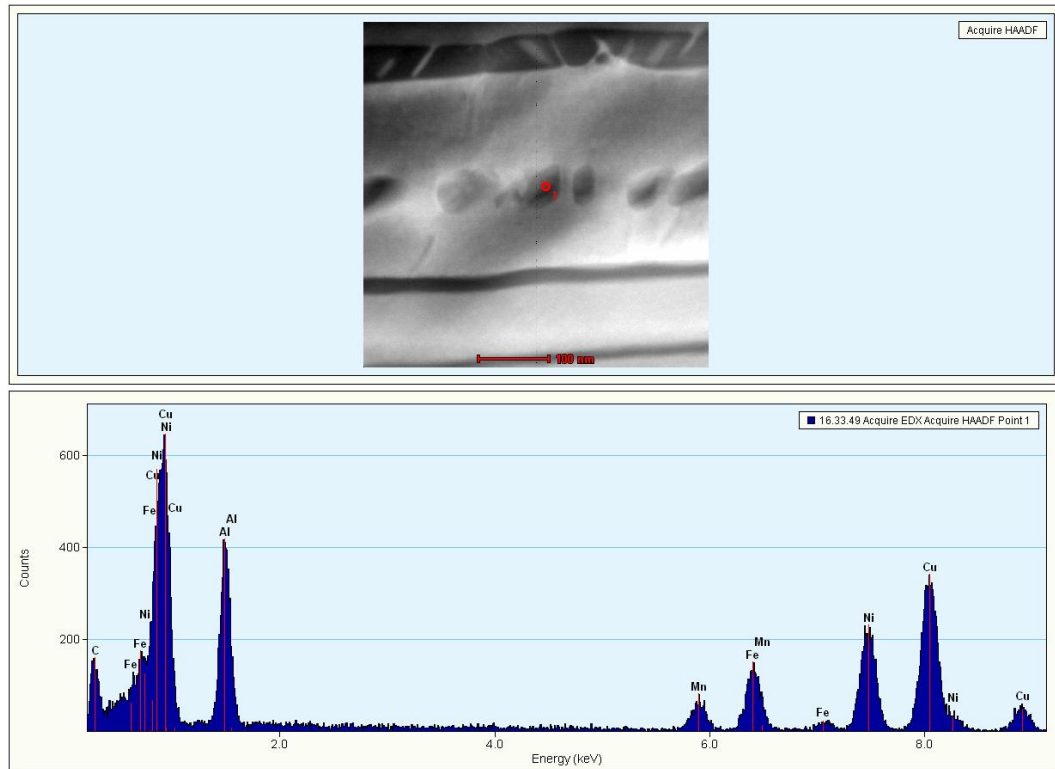
A 94. ábrán egyértelműen látszik, hogy a kiválások a tűk szélén is megtalálhatóak. A tűk szélének egyenetlenségét a kiválások kialakulása okozza.

A 95. ábra egy kiválást mutat a tű közepén. A kiválás mérete ~40 nm. Ekkora méretű kiválás esetében már elvégezhető az összetétel vizsgálata.



95. ábra Egy kiválás a CuAlNiMnFe ötvözetben

A **96. ábra** a tű közepén található kiválás EDAX spektrumát és a mérés helyét mutatja. A **7. Táblázat** a tű közepén található kiválás összetételét mutatja.

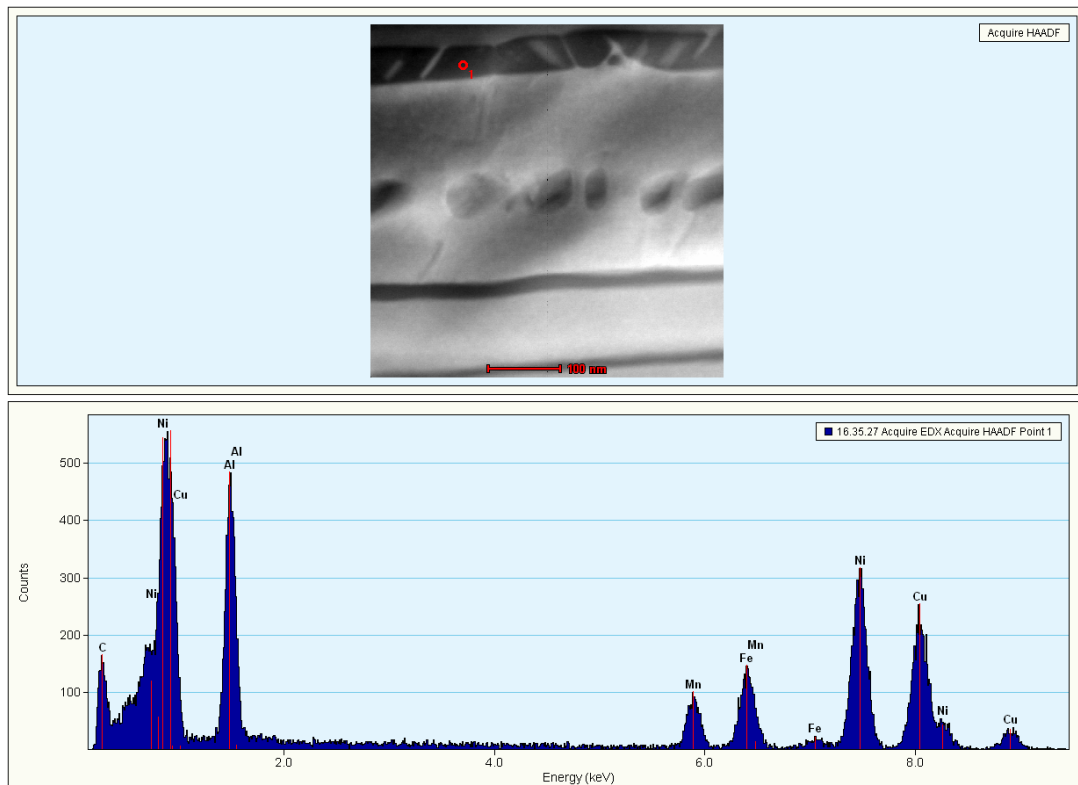


96. ábra Az öregített CuAlNiMnFe ötvözetben a tű közepén található kiválásnak az EDAX spektruma és a mintavétel helye

7. Táblázat A CuAlNiMnFe ötvözetben a tű közepén található kiválásnak az összetétele

Elem	m/m%
Cu	
Al	33,42
Ni	37,29
Mn	8,83
Fe	20,45

Az EDAX vizsgálat szerint a tű közepén található kiválás magas Al, Ni és Fe tartalmú, kevés Mn tartalommal. A tű szélén található kiválás EDAX spektrumát és a mintavétel helyét a **97. ábra** mutatja. A tű szélén található kiválás összetételét a **8. Táblázat** mutatja.



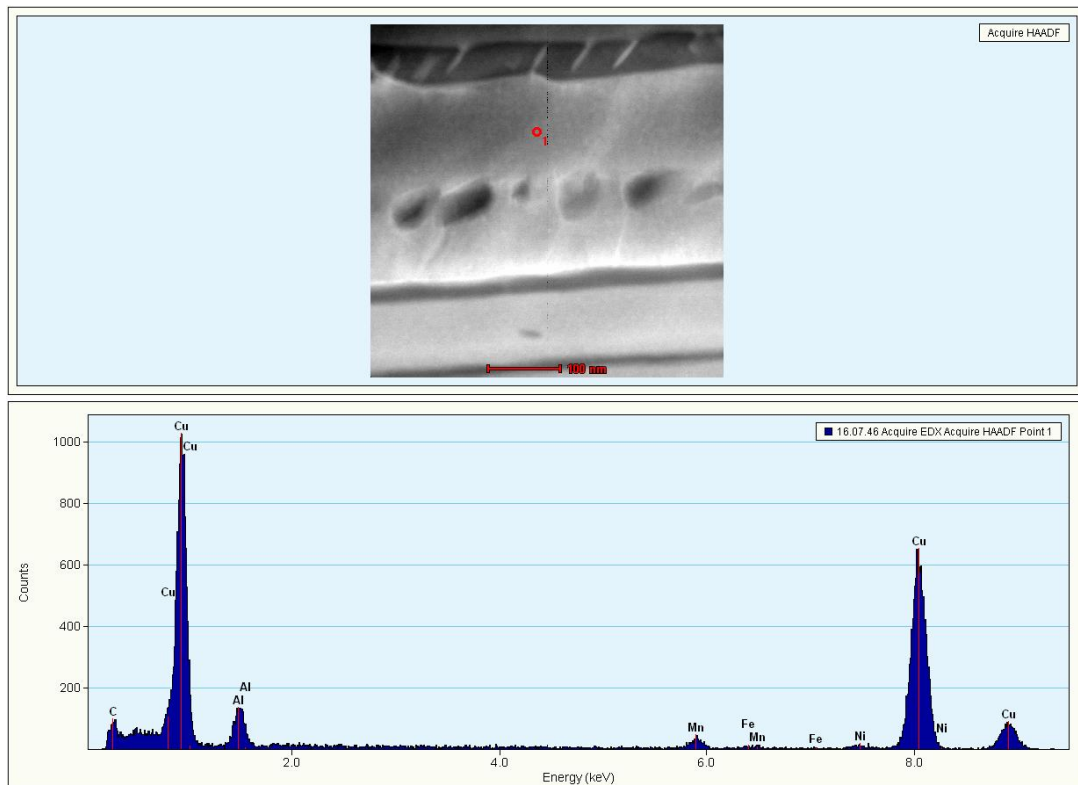
97. ábra Az öregített CuAlNiMnFe ötvözetben a tű szélén található kiválásnak az EDAX spektruma és a mintavétel helye

8. Táblázat A CuAlNiMnFe ötvözetben a tű szélén található kiválásnak az összetétele

Elem	m/m%
Cu	
Al	28,29
Ni	43,29
Mn	11,04
Fe	17,37

Az EDAX vizsgálat alapján a tű szélén található kiválás szintén magas Ni, Al és Fe tartalmú, kevés Mn tartalommal. A tű közepén és szélén található kiválások összetétele közel esik egymáshoz. A TEM és EDAX vizsgálatok szerint tehát valószínűleg ugyanaz a kiválás található meg a tű közepén és a tű szélén a CuAlNiMnFe ötvözetben.

A kiválások magas Ni, Al és Fe tartalma biztos, hogy megváltoztatta a mátrix, tehát a tű összetételét. A tű EDAX spektrumát és a mintavétel helyét a **98. ábra**, a tű összetételét a **9. Táblázat** mutatja.



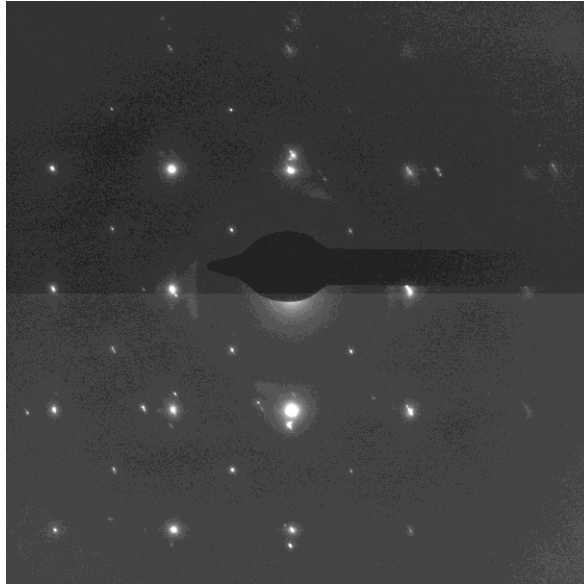
98. ábra A CuAlNiMnFe ötvözetben a tű EDAX spektruma és a mintavétel helye

9. Táblázat A CuAlNiMnFe ötvözetben a tű összetétele

Elem	m/m%
Cu	88,24
Al	6,23
Ni	1,69
Mn	3,39
Fe	0,42

A CuAlNiMnFe ötvözetben a tű EDAX vizsgálata alapján a mátrix Al és Ni tartalma drasztikusan lecsökkent. Az Al tartalom az eredeti ~10 m/m%-ról ~6 m/m%-ra, a Ni tartalom az eredeti ~5 m/m%-ról ~2 m/m%-ra csökkent. Az ötvözőelem-tartalom csökkenésének oka egyértelműen a kiválások megjelenése az ötvözetben.

A CuAlNiMnFe ötvözetben található kiválások elég nagyok voltak az elektron-diffrakciós vizsgálat kivitelezésére. A tű közepén található kiválásról készült orientált elektron-diffrakciós képet a 99. ábra mutatja.



99. ábra Orientált elektron-diffrakciós kép a tű közepén található kiválásról a CuAlNiMnFe ötvözetben

Az elektron-diffrakciós vizsgálatok alapján a kiválások térben középpontos kockarácsúak. Ilyen rácsszerkezet és összetétel mellett a kiválások az ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) 2009/2-es adatbázisában három vegyületnek felelhetnek meg. A vegyületek és azonosítóik az alábbiak: Al_1Ni_1 (58037), $\text{Al}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ (57978), illetve $\text{Al}_1\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ (57809). Mindhárom vegyület a Pm3-m szimmetriacsoportba tartozik. A három lehetséges vegyület közti összetételbeli különbség annyi, hogy a Ni-tartalom felét helyettesítheti Mn, illetve Fe tartalom. Az összetételi eredményeink szerint a kiválások az Al és Ni mellett tartalmaznak Mn és Fe atomokat is. Ebből arra tudunk következtetni, hogy az öregített CuAlNiMnFe ötvözetben található kiválások rácsában az Al, Ni, Mn és Fe atomok nem szigorú sztöchiometriai arányban vannak jelen, hanem egymást helyettesíthetik.

A TEM vizsgálatok során a minták azonos módon lettek homogenizálva, illetve öregítve. Ennek ellenére mindkét ötvözet esetében láttunk olyan mintát, amelyben a kiválások kis méretük miatt még a TEM felbontóképessége mellett is csak nehezen észrevehetőek (88, 89, 90. ábrák). Ezekén túl szintén mindkét ötvözetből sikerült olyan mintát is előállítanunk, amelyben a kiválások mérete nagyobb, és azok jól láthatóak, illetve vizsgálhatóak (86, 91-99. ábrák). Ezek alapján a kiválások mérete - adott hőkezelési paraméterek mellett - nem az ötvözet összetételétől (Fe tartalmától) függ. A kiválások méreteit nyilván a csíráképződési és növekedési sebességük határozza meg. Azt, hogy a kiválások csíráképződési és növekedési sebességük miatt különbözik azonos hőkezelési

lépések mellett, egyelőre nem tudni. Elképzelhető azonban, hogy a kiválások csíráképződését és növekedését befolyásolja a minták koncentrációbeli inhomogenitása. Ha a minta ugyanis eleve tartalmaz Al-ban, Ni-ben, Mn-ban, vagy Fe-ban dús részeket, a kiválások csírái könnyebben kialakulhatnak, és adott idő alatt nagyobb méretűre növekedhetnek. Ha azonban a minta ötvözőtartalom-eloszlása homogén, a csírák keletkezéséhez több idő szükséges, ezért adott idő alatt kisebb méretűre növekedhetnek.

A SEM és TEM vizsgálatok kimutatták, hogy az exoterm folyamat által létrehozott tűs szerkezet nm-es méretű kiválásokat tartalmaz. Az ilyen szerkezetet bainit-nek nevezzük [27]. A bainites átalakulás olyan exoterm folyamat, amely során a gyors hűtés hatására fázisátalakulás és kiválás párhuzamosan megy végbe. Acélok esetében bainites átalakulás során az ausztenit a gyors hűtés hatására nem tud egyensúlyi ferrit és perlit alakulni. Az ausztenit karbonban túltelített, tű alakú ferrit alakul, amelyben megjelennek a cementit kiválások, így kialakul a kiválásokat tartalmazó, tűs szerkezet. Bainit azonban az acéloknál is kialakulhat hevítés hatására. Ilyen folyamat az edzett acélok maradék ausztenitjének hevítés során történő elbomlása során játszódik le.

Az általam vizsgált bainites átalakulás nyilván más mechanizmussal megy végbe, mint az acélok bainites átalakulása. A CuAlNi ötvözetrendszer vizsgálata ad egy lehetséges magyarázatot arra, hogy a bainites átalakulás miért következhet be hevítés során. A szakirodalom szerint nm-es méretű, nagy Al-tartalmú egyensúlyi γ_2 kiválások a CuAlNi ötvözetben néhány 100°C körüli hőmérsékleten már megjelennek. A kiválások megváltoztatják a mátrix összetételét, melynek hatására a martenzites átalakulási hőmérsékletek eltolódnak. Hosszú öregítés hatására az egyensúlyi γ_2 (és a később megjelenő, alacsony Al-tartalmú α fázis) növekvő mennyisége már annyira megváltoztatja a mátrix összetételét, hogy az ötvözet elveszti a termoelasztikus átalakulás képességét. Ez tulajdonképpen az ausztenites fázis öregedésének a legerőteljesebb oka. A CuAlNi ötvözetben az öregedés hatása lassú, csak több hevítés-hűtés ciklus után jelentkezik; az átalakulás képességét pedig szinte csak célzott, hosszú idejű hőkezeléssel lehet elérni.

A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek vizsgálata során láttuk, hogy a DSC-ben 10°C/perc sebesség mellett 350°C-ra hevített mintákban megtalálhatóak a nm-es méretű kiválások. A kiválások mérete ugyan kicsi, de már nagy számban jelen vannak a minta egész térfogatában. A kiválások tehát egy ciklus alatt, viszonylag gyorsan, nagy számban létrejöttek. A kiválások Al, Ni, Mn és Fe tartalmúak. Az öregített minta mátrixának összetétele a kiválások megjelenése miatt drasztikusan megváltozott. Az Al tartalom a kezdeti ~10 m/m%-ról ~6 m/m %-ra csökkent. Ekkora csökkenés az Al-tartalomban pedig drasztikusan megemeli a martenzites átalakulási hőmérsékletet (M_s) (23. ábra). Ha ez az elmélet igaz, akkor a következő mechanizmussal játszódott le a bainites átalakulás a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetekben. A homogenizált, majd edzett, martenzites minták hevítés során átalakultak ausztenit (71. és 72. ábrák, első, endoterm csúcsok). A további hevítés hatására az ausztenit mátrixban a kiválások megjelentek a minták egész térfogatában, majd

fokozatosan növekedtek. A kiválások növekedése során a mátrix összetétele folyamatosan változott (Al-tartalom csökkent). Egy ponton ($\sim 300^\circ\text{C}$) a mátrix összetétele annyira megváltozott, hogy a martenzites átalakulás (M_s) összetétel-érzékenysége miatt a minták ausztenitből ismét átalakultak martenzitté (71. és 72. ábrák, exoterm csúcsok). Ez a martenzit természetesen teljesen más szerkezetű, mint a termoelasztikus martenzit. Az új martenzit tűk a kiválások mentén alakultak ki, hiszen a mátrix összetétele a kiválások közvetlen környezetében változott meg a legjobban. A martenzit tűk kis méretűek, hiszen a kiválások is kicsik és homogén eloszlásúak. A létrejött, kiválásokat tartalmazó martenzites szerkezet tulajdonképpen bainit. A bainit „martenzitje” a Cu-Al fázisdiagram szerint (23. ábra) stabil lehet akár egészen 600°C -ig. A bainit kiválásai szintén stabil, egyensúlyi fázisok, ezért érthető, hogy az exoterm folyamat által létrehozott szerkezet miatt nem mutat átalakulást sem hűtés, sem a következő hevítés során. A bainites átalakulást ez esetben - az acél bainites átalakulásával szemben - a kiválások megjelenése indította el.

A fent említett mechanizmust az eddigi vizsgálati eredményeinkre alapoztam, ám tartalmaz feltételezéseket. Annak ellenére, hogy az exoterm csúcs előtti szerkezetről tudjuk, hogy ausztenit, az exoterm csúcs utáni szerkezeten pedig látjuk, hogy bainit, és a DSC görbén az exoterm csúcs után nem látunk más átalakulást, csak következtetni lehet arra, hogy az exoterm folyamat maga az ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás. A következtetés ilyen tekintetben logikusnak tűnik; az említett mechanizmust alátámasztja a Cu-Al fázisdiagram és a CuAlNi ötvözet vizsgálata és a CuAlNiMnFe ötvözet összetételi vizsgálatai; és eddig nem kaptam olyan vizsgálati eredményt, ami cáfolná a mechanizmust. A feltételezett mechanizmus a klasszikus bainites átalakulás elméletével azonban szemben áll. Az exoterm folyamatról nagyobb bizonyossággal tudnám állítani, hogy bainites átalakulás, ha a folyamatot a DSC vizsgálaton kívül más in-situ vizsgálattal is tudnám követni.

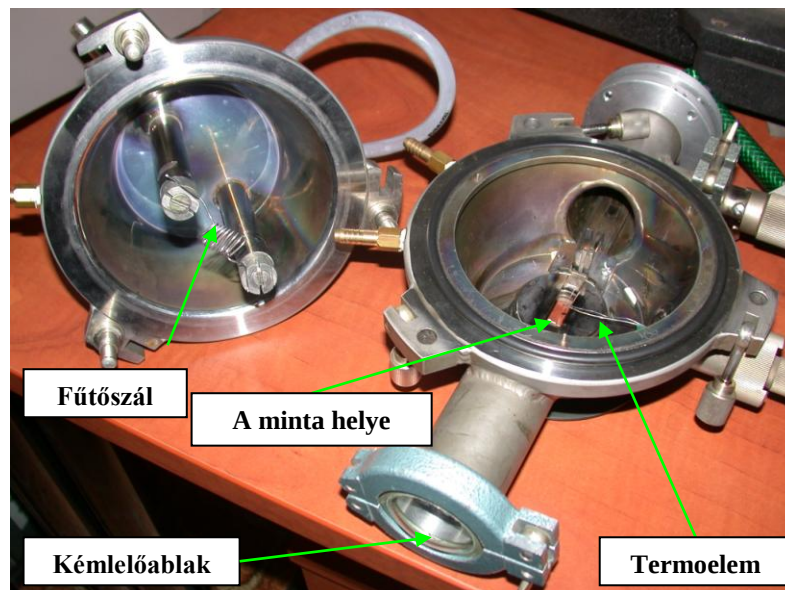
A mikroszerkezeti vizsgálatok kimutatták, hogy az exoterm folyamat nm-es méretű kiválásokat tartalmazó tűs szerkezetet hoz létre. Ez a szerkezet egyfajta bainit. A vizsgált exoterm folyamat a kiinduló és a keletkezett szerkezetek vizsgálata alapján a β ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás. A bainit esetünkben hevítés során keletkezik, ezért szükségszerűen más mechanizmussal jön létre, mint az acéloknál közismert „hagyományos” esetekben.

5. 3. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek in-situ optikai mikroszkópos vizsgálata

Az in-situ vizsgálatok lényege az, hogy hőmérséklet-változtatás közben a minta szerkezetét folyamatosan tudjuk vizsgálni. Ilyen vizsgálatokra napjainkban leginkább speciális röntgendiffrakciós, neutroindiffrakciós, vagy TEM berendezéseket alkalmaznak.

A számomra megfelelő in-situ vizsgálatok elvégzésére alkalmas berendezések közül egyedül a *Reichert* cég *Vacutherm* nevű optikai mikroszkópra szerelhető fűthető mintatartója állt rendelkezésemre, melyet a saját céljaimnak megfelelően átalakítottam. A fűthető optikai mikroszkópos mintatartók használata a 60-as években volt népszerű. Elterjedésüket azonban akadályozta, hogy a vizsgálatok során a minták folytonos maratása nagyon körülményes volt. A maratást ilyen vizsgálatok során nem marószerszettel végezték, hanem a mintatartóban létrehozott nagy vákuummal. A vákuumban a különböző fázisok különböző mértékben szublimálnak, így kontraszt keletkezett a fázisok között. A fázisok növekedése és zsugorodása, illetve átalakulásuk ezzel a módszerrel követhető volt.

A *Vacutherm* felépítése a **100. ábrán** látható. A mintatartó alja kvarcból készült. A kvarcra közvetlenül ráhelyezhetjük a mintát, így annak felülete alulról vizsgálható. A mintatartó felső része tartalmaz egy fűtőszálát, amelyet a mintához a lehető legközelebb helyeztek el. A hőmérséklet-mérést egy termoelemmel végezhetjük, mely a minta közvetlen közelében található. A *Vacutherm* légmentesen zárható, szivattyúval vákuumozható, illetve átöblíthető védőgázzal. A mintatartót a falában átvezetett vízárral védhetjük meg a túlmelegedéstől.



100. ábra Az átalakított *Vacutherm*

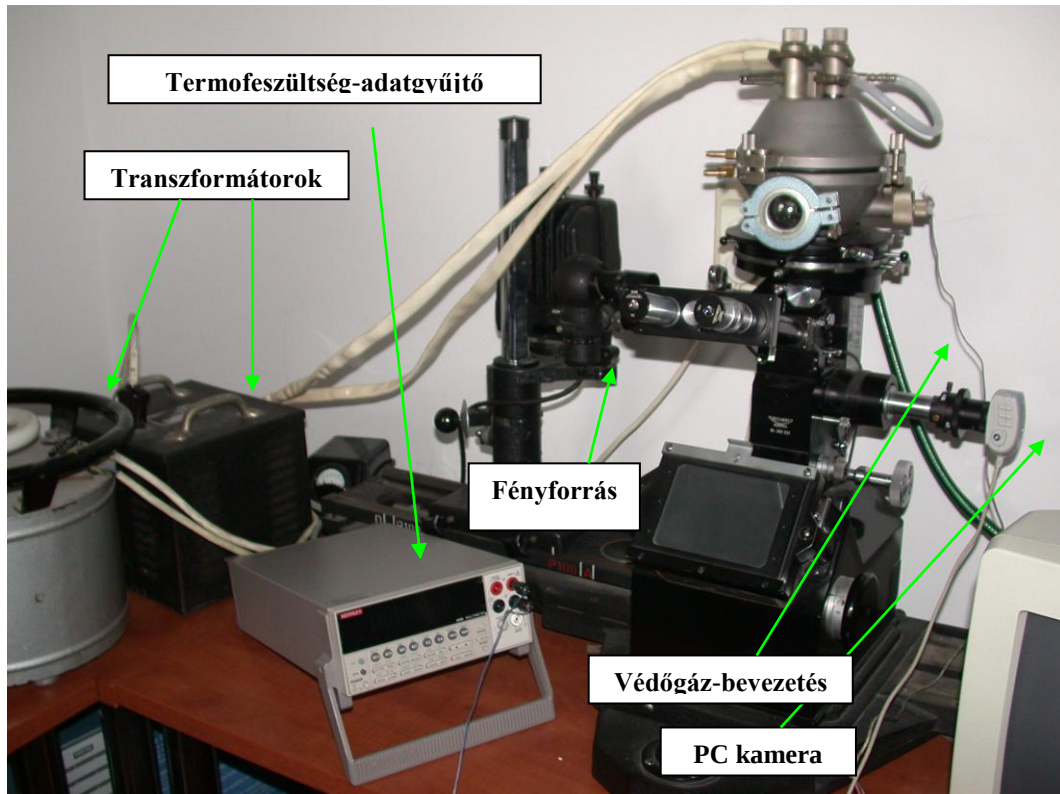
A *Vacutherm* -et használat előtt át kellett alakítanom. Az eredeti fűtőszál el volt szakadva, ezért kantárból új fűtőszálát készítettünk. A leghatékonyabb hőátadást a lapított, spirális fűtőszállal értük el. A hőmérséklet-méréshez Fe-konstantán termoelemet használtam. Vizsgálataimat $\sim 400^\circ\text{C}$ -os maximális hőmérsékleten, csak hevítés közben, vagy izoterm körülmények mellett terveztem elvégezni. Ilyen körülmények mellett a vízűtésre nem volt

szükség. A berendezés rotációs szivattyúja az *Anyagtudományi Intézet Fizikai Mérések Laboratóriumában* volt, és egyéb vizsgálati eszközök voltak hozzá csatlakoztatva. A mintatartóval kompatibilis mikroszkópok pedig a *Képelemző Laboratóriumban* voltak. A vizsgálatokhoz azt a *Reichert* mikroszkópot választottam, amelynek az optikai rendszere leginkább alkalmas volt a hevítő-berendezéshez való csatlakoztatásra. A mikroszkóp nagy felépítésű, nehéz, ezért mozgatása bonyolult lett volna. A *Vacuotherm* ráadásul már nem is zárt légmentesen, ezért a vákuumozást több okból kifolyólag nem tudtam megvalósítani. A vákuum biztosításának hiánya felvetette a kérdést, hogy az eljáráshoz eredetileg használt maratási módszer hiányában hogyan tudom majd a minta felületén követni a minta belsejében lejátszódó folyamatokat? A megoldást a vizsgálni kívánt folyamat és az ötvözetek jellege biztosították. Az általam vizsgálni kívánt folyamat egy bainites átalakulás. A bainites átalakulás a martenzithez hasonlóan felületi reliefet hoz létre. A korábbi minta-előkészítések és a TEM-hez használt ionbombázás során azt tapasztaltuk, hogy a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek esetében a martenzit reliefje maratás nélkül, szabad szemmel is jól látható. A tervezett vizsgálatok során homogenizált, edzett mintát kívántam olyan hőmérsékletre hevíteni, amelyen befejeződik a kérdéses bainites átalakulás. Az ilyen mintában - a DSC vizsgálatok szerint - először végbemegy a β' martenzit $\rightarrow \beta$ ausztenit átalakulás. A folyamat során a martenzit reliefjét felváltja az ausztenit sima felülete. További hevítés során a sima felületű ausztenit átalakul bainitté, amely során a sima felületen megjelenik a bainit reliefje. Vizsgálataim elvileg tehát sikeresek lesznek maratás alkalmazása nélkül is.

Az esetleges oxidáció elkerülése érdekében Ar védőgáz bevezetést alkalmaztam. Az átalakított berendezésben így a vízűtéstől és a vákuumozástól eltekintettem, az in-situ vizsgálatokhoz lényeges tulajdonságokat azonban felújítottam. A hevítéshez toroid transzformátort alkalmaztam. A vizsgálatok során nem volt célom a folyamatos hevítés biztosítása, ezért nem alkalmaztam hőmérséklet-szabályozást. A hőmérséklet szabályozás megvalósítása túlbonyolította volna a kísérletet. (A megfelelő szabályozó beépítése mellett meg kellett volna oldanom a vízűtést. A vízűtéshez - vízcsap hiányában - szivattyút kellett volna beépítenem, illetve víztároló tartályt helyezni a mikroszkóp és a toroid transzformátor közelébe.) A minta felületének vizsgálatához *Motic PCCam* kamerát használtam. A képeket és a hőmérséklet-adatokat *Dr. Barkóczy Péter* által készített szoftver gyűjtötte, szinkronizálta és tárolta. Az összeállított in-situ optikai mikroszkópos berendezést a **101. ábra** mutatja.

Az in-situ optikai mikroszkópos vizsgálatok első lépése a minta elhelyezése volt. A mintát úgy helyeztem el a kvarclapon, hogy az érintkezzen a termoelemmel. A termoelemet minden esetben úgy pozicionáltam, hogy a melegpontja legyen a legmagasabban. Ha a melegpont utáni szakasz ugyanis magasabbra kerül, az közelebb lesz a fűtőszálhoz, jobban felmelegszik, mint a melegpont, és a hőmérsékletmérés pontatlan lesz. A következő lépésben elhelyeztem a *Vacuotherm* felső részét, amely a fűtőszálat tartalmazta. A rögzítő csavarok megszorítása után a kémlelőnyíláson keresztül ellenőriztem, hogy a minta elég közel van-e a fűtőszálhoz, illetve a termoelem érintkezik a mintával és a melegpontja van a

legmagasabban. Ha valamelyik szempontot nem találtam megfelelőnek, a berendezést szétszedtem, és elvégeztem a szükséges módosításokat. Ezután védőgázzal átöblítettem a *Vacutherm*-et, beállítottam a fókusz-távolságot, elindítottam a kép-és hőmérséklet-detektálást, majd megkezdtem a hevítést.



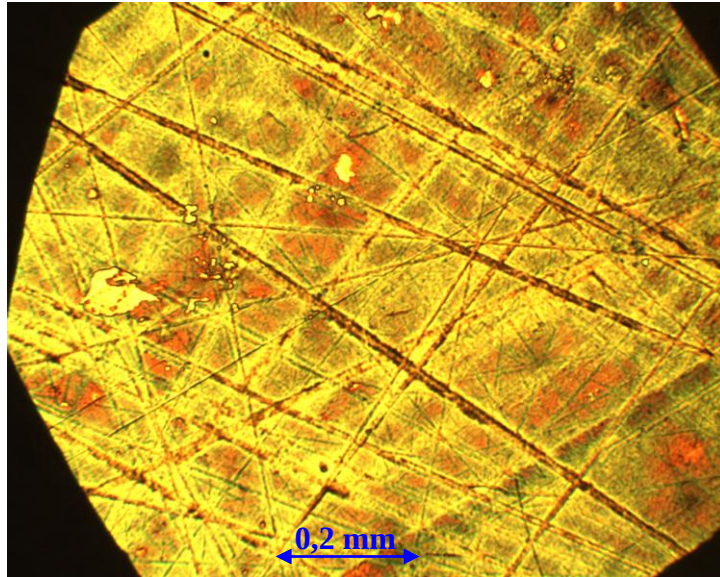
101. ábra az in-situ optikai mikroszkópos vizsgálathoz összeállított berendezés

Kezdeti vizsgálataim során a hőmérséklet-detektálás még nem volt megoldott. Ezeknél a vizsgálatoknál az volt a célom, hogy megtudjam, valóban követhetőek-e a martenzit→ausztenit, valamint az ausztenit→bainit átalakulások domborzati változásai a berendezéssel. Már a legelső vizsgálat során azt tapasztaltam, hogy a minta felülete a hevítés során elsötétült, és a felület szerkezete szinte láthatatlan maradt. A minta valószínűleg oxidációt szenvedett, ami tönkretette a vizsgálatot. A vizsgálatról készült videót az **1. sz. Mellékleten** az „MnV18” nevű fájl tartalmazza. A minta oxidációjáról készült képet a **102. ábra** mutatja. A kép a videóból készült.

A vizsgálat után a mintának csak az a felülete volt oxidos, amelyik a kvarccal érintkezett (amelyiket vizsgáltam). A túlsó, fűtőszálhoz közeli felülete, illetve az oldala tiszta maradt. Ha a jelenség valóban oxidáció volt, felmerül a kérdés, hogy miért csak ez a felület oxidálódott? Ez a felület volt a minta leghidegebb része, hiszen ez volt a legmesszebb a

fűtőszáltól; ráadásul ez a felület volt a leginkább elzárva az esetleg jelenlévő oxigéntől, hiszen ezen a felületen feküdt fel a minta.

A minta felületét EDAX vizsgálatnak vetettük alá. A vizsgálat során a minta felületének a felét megcsiszoltam, a másik felén meghagytam az oxid réteget. A vizsgálat során - valószínűleg az oxidréteg vékonysága miatt - összetételbeli különbséget nem tudtunk kimutatni a csiszolt és az oxidos részek között.



102. ábra Oxidréteg a CuAlNiMn ötvözet felületén

Az a tény, hogy csak a kvarccal érintkező felületen tapasztaltam oxidációt, felvetette a kérdést, hogy a jelenség nem hozható-e kapcsolatba a kvarc és a minta érintkezésével? Ennek ellenőrzése céljából további vizsgálatokat végeztem, melyek során a minta és a kvarc közé alátét gyanánt acélgyűrűt helyeztem. A minta így csak a gyűrűvel érintkezett, melynek a közepén lévő lyukon keresztül vizsgálhattam a mintát. Ezek a vizsgálatok a korábbiakkal azonos eredményre vezettek, a minták ugyanúgy elszíneződtek. Az acélgyűrűt ezután üveglepra cseréltem, így a minta egész vizsgált felülete üveglappal érintkezett. A minták ez esetben is elszíneződtek.

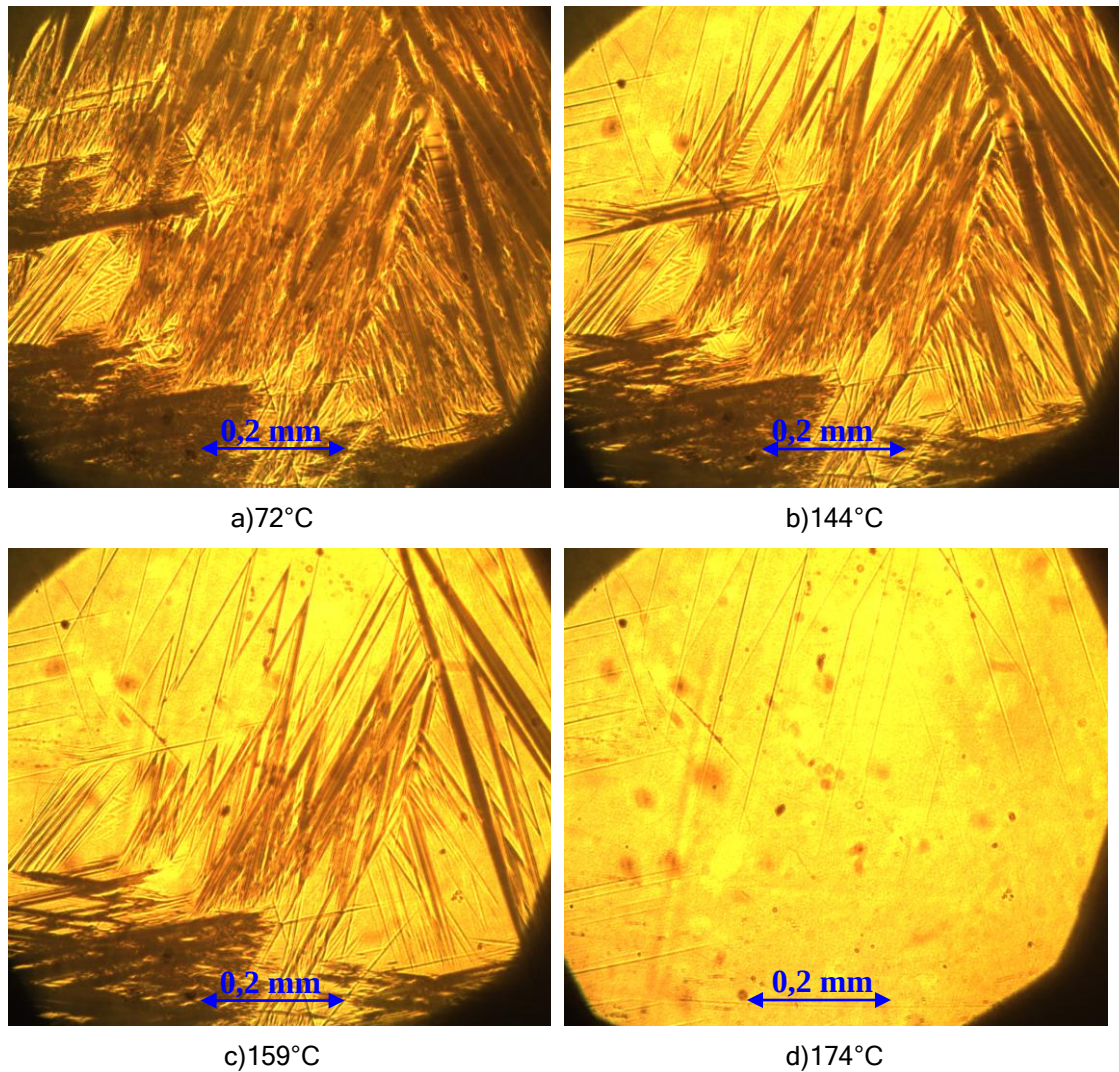
Eddigi kísérleteim során be kellett látnomk, hogy a *Vacutherm* Ar védőgázzal történő átöblítése és a folyamatos gázáram alkalmazása mellett a minták eloxidáltak. Ennek feltehetőleg egyrészt az az oka, hogy az eredeti rotációs szivattyú nélkül nem lehet teljesen oxigénmentesre átöblíteni a mintatartót, másrészt pedig a *Vacutherm* már nem zár légmentesen. Az oxigénmentes atmoszféra létrehozása fáradságos és szinte kivitelezhetetlen lett volna. A minták oxidációjának kiküszöbölése nélkül azonban nem lehetett a kitűzött feladatot végrehajtani.

Az oxigénmentes környezet létrehozása helyett egy rendhagyó megoldáshoz folyamodtam. Céлом ugyanis a felületi relief eltűnésének és kialakulásának vizsgálata volt. Ez megoldható, ha a minták felületére olyan védőréteget viszünk fel, ami egyrészt nem oxidálódik, másrészt követi a minta felületének domborzati változásait. Erre a célra a minták felületén az egyes SEM minta-előkészítésekénél alkalmazott Au gőzöléssel védőréteget hoztunk létre. (2,2 kV-os feszültség, 10-12 mA ionizációs áram, 0,1 mbar nyomás, 2x30s ideig) Az Au bevonat nem oxidálódik, és jól visszaadja a felületen lévő domborzati jellegzetességeket. A kérdés már csak az, hogy az Au bevonat képes-e megfelelően követni a folyamatban lévő domborzati változásokat is? A további vizsgálatok bebizonyították, hogy az Au védőréteg megfelelően alkalmazható az in-situ vizsgálatainkhoz. Kiküszöbölte a minták oxidációját, és a felületi domborzat változása is követhető volt.

Az in-situ vizsgálatoknál meg kell említenem, hogy a képek és a videók minősége nem kifogástalan. Ennek oka egyrészt az, hogy a felhasznált *Reichert* mikroszkóp optikai rendszere - korának köszönhetően - már nem hibátlan. A képek minőségét tovább rontotta a nem egyenletes megvilágítás, ami szintén a berendezés korának róható fel. A felületi egyenetlenségek vizsgálatához továbbá nem pontosan a minta felületére kellett fókuszálnom, hanem kicsit fölé, vagy alá. Ha pontosan a minta felületére fókuszáltam, a finom szerkezetű reliefnek csak a körvonalát lehetett látni, ami - köszönhetően a finom jellegnek - szinte teljesen észrevehetetlen volt. A mintákat az előkészítés során nem lehetett teljesen karcmentesre polírozni, hiszen a túl hosszú idejű polírozással magát a martenzit reliefet is „lepolíroztuk” volna, és ez további bonyodalmakhoz vezetett volna. (Ezt a jelenséget később „inverz-relief” néven ismertetem.)

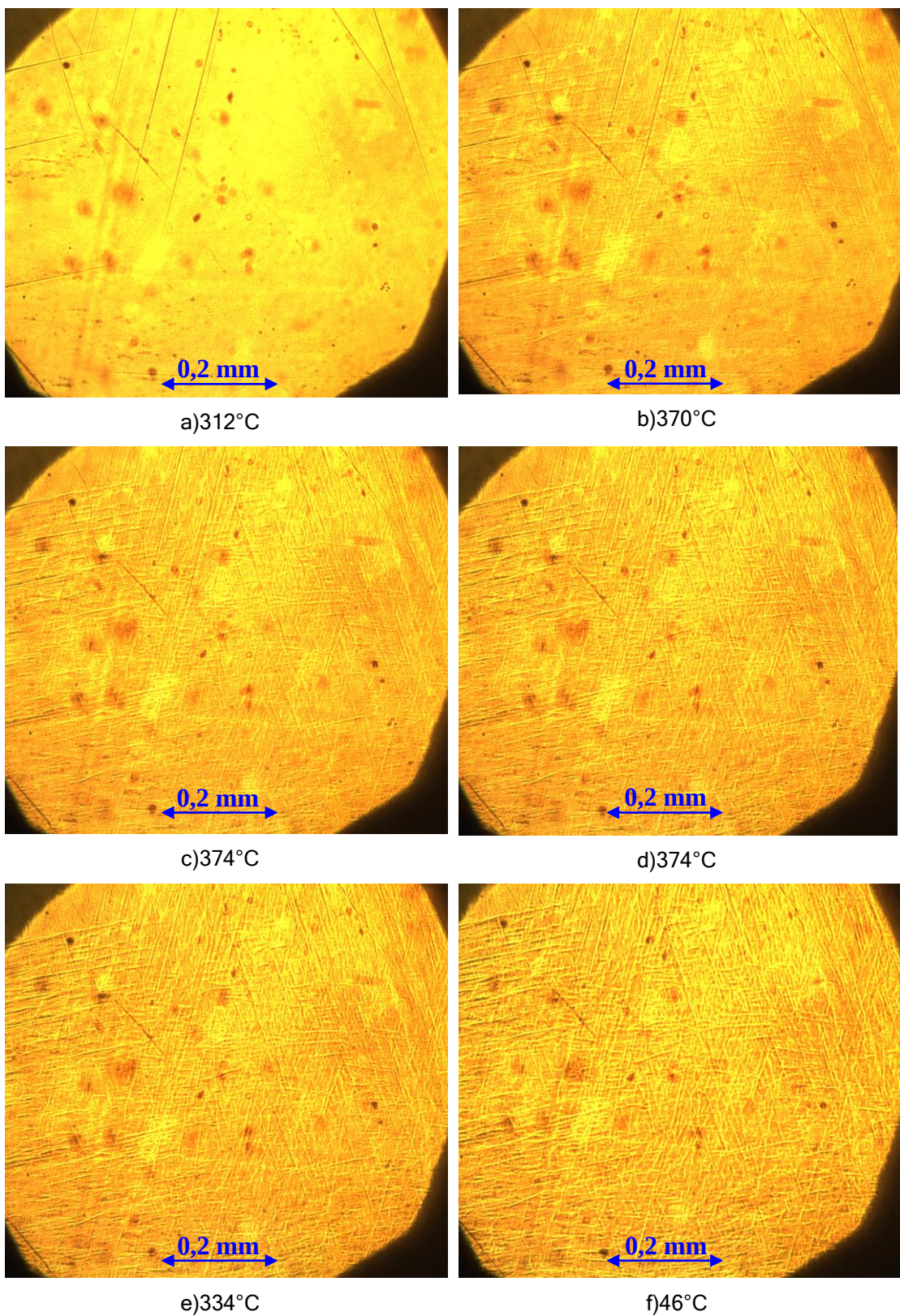
A detektált hőmérséklet adatok nem pontosak, hiszen a termoelem a minta külső felületét érintette. A hőmérséklet-mérés nagyon érzékeny volt a minta-termoelem érintkezésére és esetleges elmozdulás esetén a köztük lévő távolságra. A hőmérséklet adatokból annyi információt azonban minden kétséget kizáróan ki tudunk szűrni, hogy a folyamatok hevítés (hőntartás), vagy hűtés során játszódtak le. Esetünkben elég is ennyit bizonyítanom. Ha a folyamatok pontos termikus elemzése a célunk, akkor a DSC vizsgálatok eredményeit kell felhasználnunk.

A **103. és 104. ábra** képei a homogenizált, edzett, nem öregített CuAlNiMn ötvözet in-situ optikai mikroszkópos vizsgálata során készültek. A vizsgálatról készült videót az **1. sz. Melléklet** tartalmazza „MnV30” néven.



103. ábra A homogenizált, edzett, nem öregített CuAlNiMn ötvözet hevítése során eltűnik a β' martenzit relieffe (MnV30)

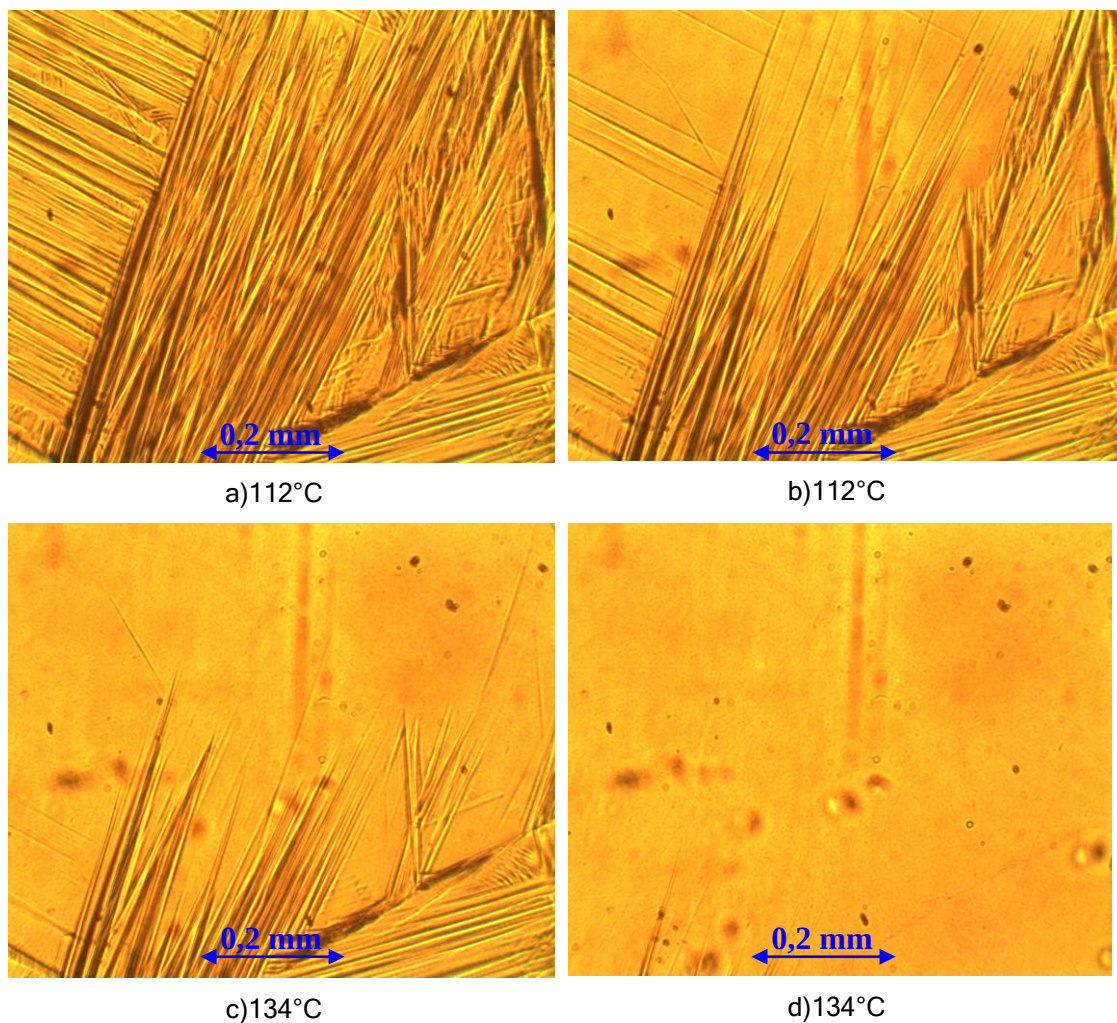
A 103. a-d ábrákon látható, ahogy hevítés közben a β' martenzit $\rightarrow \beta$ ausztenit átalakulás során a martenzittűk fokozatosan visszahúzódnak, és kialakul az ausztenitre jellemző sima felület. A 104. a-f ábrákon a minta felületének domborzati változása követhető a további hevítés hatására.



104. ábra A CuAlNiMn ötvözetben a további hevítés hatására végbemegy az ausztenit→bainit átalakulás (MnV30)

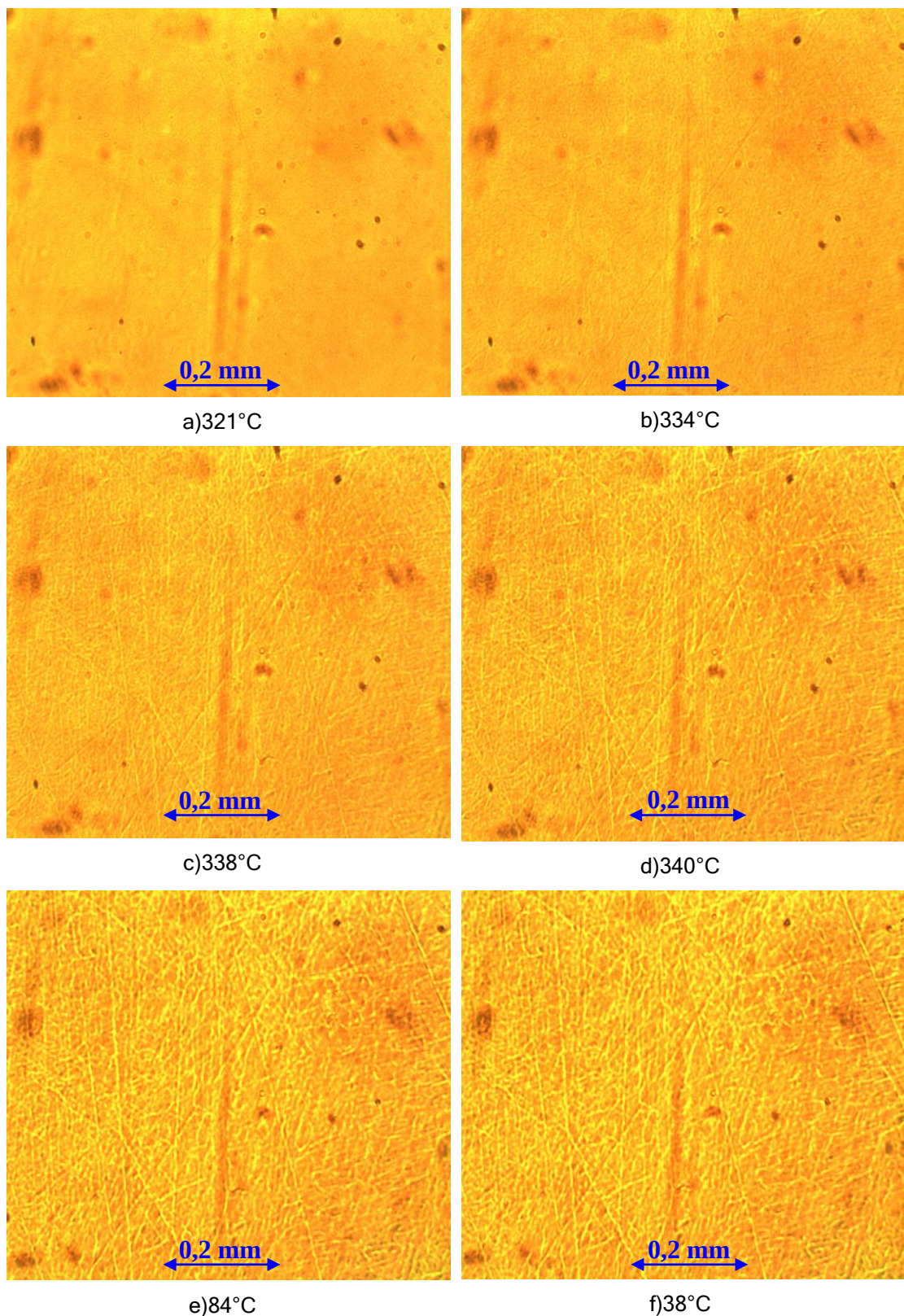
A további hevítés hatására a β ausztenit sima felületén fokozatosan megjelenik a bainit reliefje. A bainit domborzati jellege sokkal finomabb, mint a martenzitre jellemző relief. Míg a martenzittűk adott helyekről kiindulva növekednek, a bainitre jellemző domborzati jellegzetességek az egész felületen egyszerre keletkeznek. Az ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás során keletkező relief folyamatosan „emelkedik ki” az ausztenit sima felületéből. A kialakult szerkezet azonos a korábbi vizsgálatok során látott bainites szerkezettel. A bainit megmarad a minta hűtése során.

A 105. és 106. ábra képei a homogenizált, edzett, nem öregített CuAlNiMnFe ötvözet in-situ optikai mikroszkópos vizsgálata során készültek. A vizsgálatról készült videót az 1. sz. Melléklet tartalmazza „FeV22” néven.



105. ábra A homogenizált, edzett, nem öregített CuAlNiMnFe ötvözet hevítése során eltűnik a β' martenzit reliefje (FeV22)

A 105. a-d ábrákon a CuAlNiMnFe ötvözetben a β' martenzit $\rightarrow$ β ausztenit átalakulás látható, amely során a martenzit reliefje fokozatosan visszahúzódik és kialakul az ausztenit sima felülete. A 106. a-f ábrákon a felület további változását figyelhetjük meg a hevítés hatására.

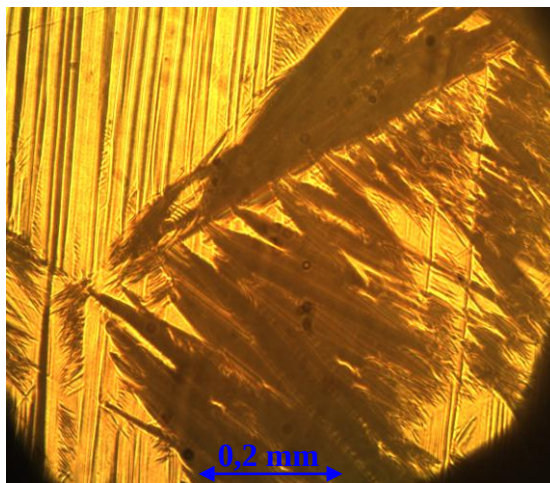


106. ábra A CuAlNiMnFe ötvözetben a további hevítés hatására végbemegy az ausztenit→bainit átalakulás (Fev22)

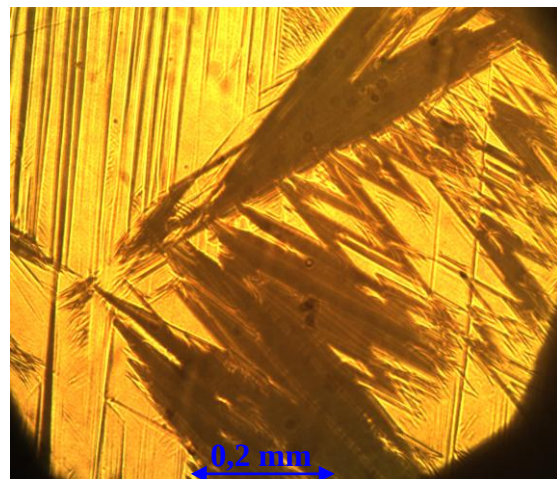
A 106. a-f ábrákon látható, amint a további hevítés hatására a β ausztenit sima felületét fokozatosan felváltja a bainit reliefje. A CuAlNiMnFe ötvözet esetében is igaz, hogy a bainit reliefje homogénen, szinte az egész felületen egyszerre keletkezik az ausztenitből. A kialakult relief ez esetben is azonos a korábbi vizsgálatok során látott finom bainites szerkezettel. A kialakult bainites szerkezet megmarad a minta hűtése során.

A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek in-situ optikai mikroszkópos vizsgálata alátámasztotta, hogy a vizsgált exoterm folyamat mindkét ötvözet esetében a β ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás, amely hevítés hatására játszódik le. Megtudtuk továbbá, hogy a folyamat mindkét ötvözet esetében egyidejűleg játszódik le a minta egész térfogatában. Azt is megerősítettük, hogy a kialakult bainit stabil marad szobahőmérsékletre hűtve.

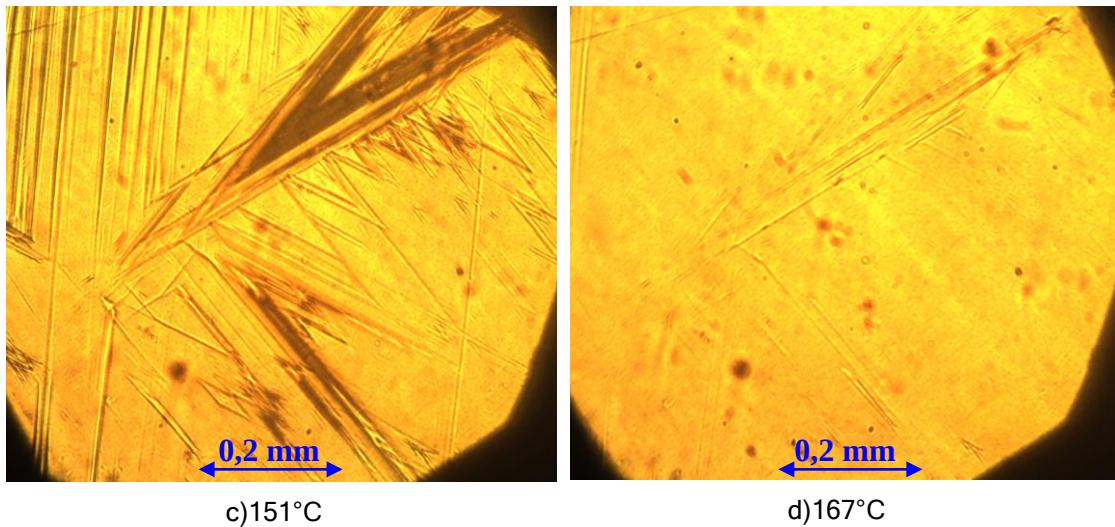
Az első DSC vizsgálatok során láttuk, hogy a viszonylag rövid ideig (1, 2, 4, 8 percig) öregített CuAlNiMn minták az öregítő hőkezelés utáni első hevítés során egy endoterm-exoterm összenőtt csúcsot mutattak. A kettős csúcs endoterm csúcsáról azt feltételeztük, hogy az a β' martenzit $\rightarrow \beta$ ausztenit átalakulás csúcsa. Az exoterm csúcs pedig feltehetőleg az öregítő hőkezeléskor jelentkező exoterm folyamat (tehát az ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás) csúcsa. Ezek szerint a részlegesen öregített CuAlNiMn mintákban hevítés során a β' martenzit először átalakul β ausztenitté, majd ezután az ausztenit átalakul bainitté. Mivel a feltételezett folyamatok mindegyike a felületi domborzat megváltozásával jár, a kettős endoterm-exoterm csúcs közben végbemenő folyamatok megvizsgálhatóak az in-situ optikai mikroszkópos berendezéssel. A folyamatok vizsgálatára az alábbi vizsgálatot végeztem. Egy homogenizált, edzett, nem öregített CuAlNiMn mintát elkezdtem hevíteni. Az első hevítéssel a részleges öregítés elérése volt a célom. A vizsgálatról készült videót az 1. sz. Melléklet tartalmazza „MnV28” néven. A következő ábrák a videóból készültek. A 107. a-d ábrákon látható, amint a hevítés hatására a β' martenzit reliefje eltűnik. A mintát ezután tovább hevítettem addig, amíg az ausztenitben elkezdett kialakulni a bainit reliefje (108. a-b ábrák).



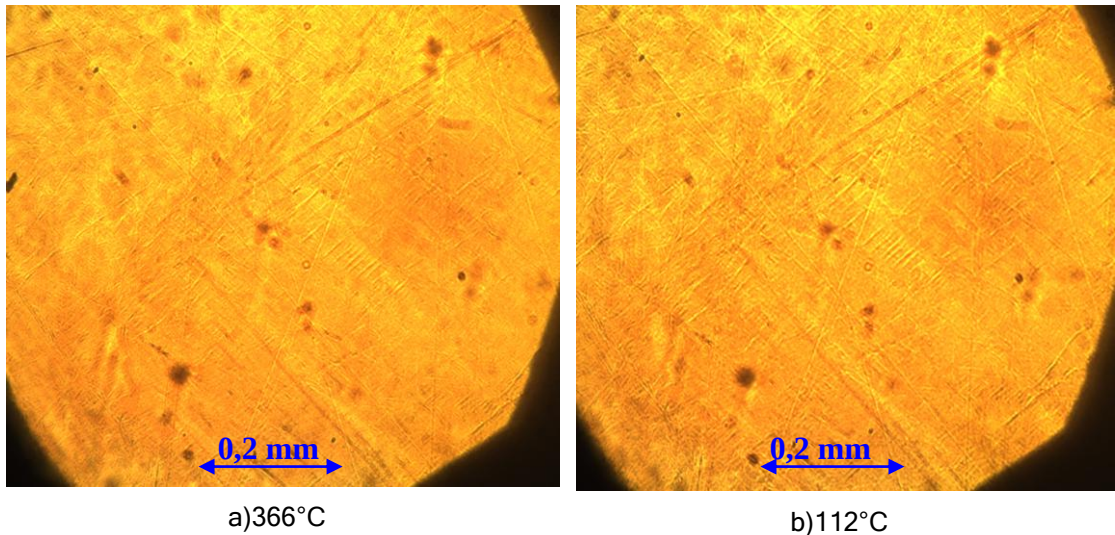
a) 133°C



b) 151°C

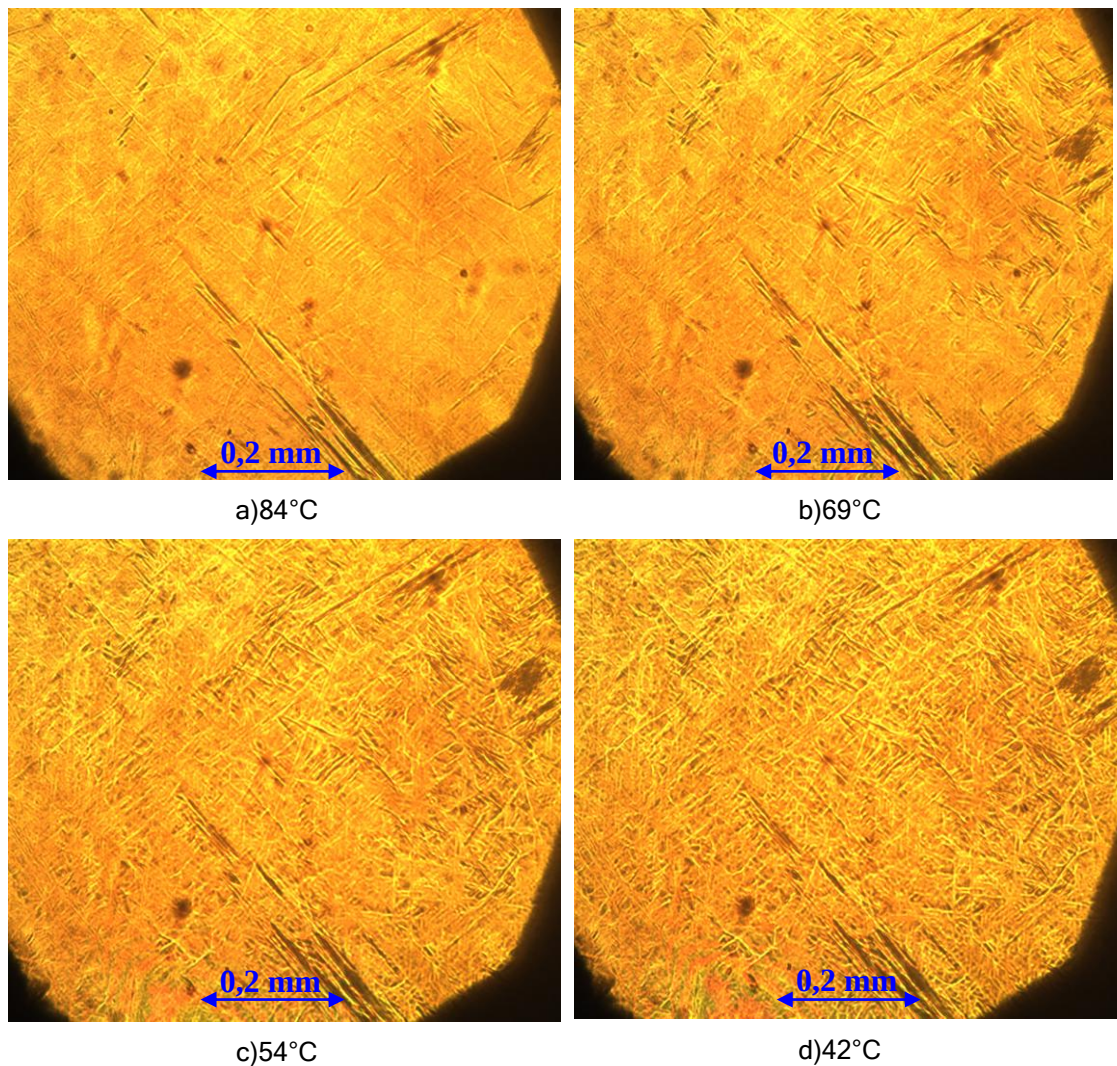


107. ábra A homogenizált, edzett CuAlNiMn ötvözetben eltűnik a martenzit reliefje (MnV28)



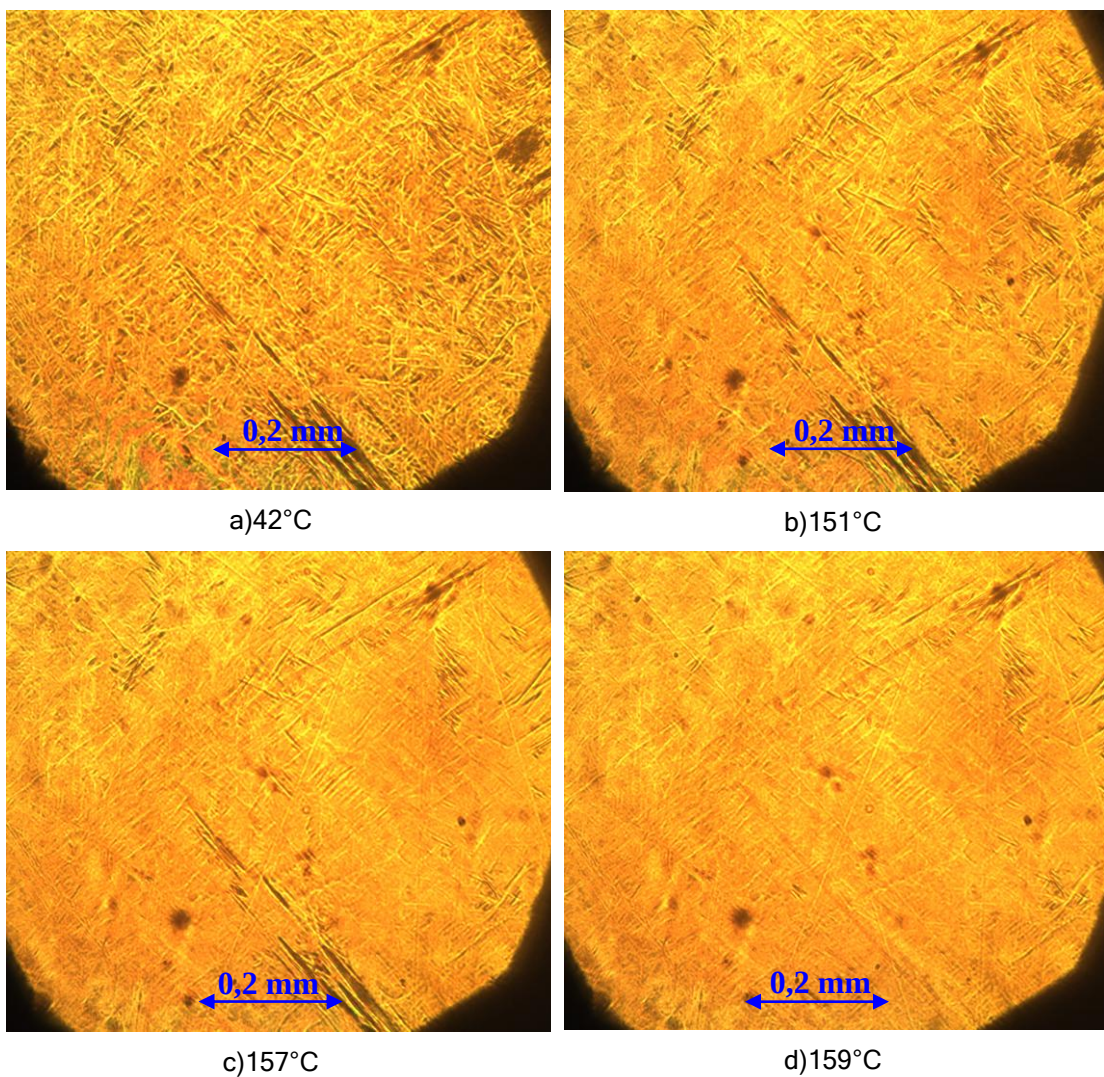
108. ábra A CuAlNiMn ötvözet ausztenitjében elkezdi kialakulni a bainit reliefje (MnV28)

A bainit reliefjének megjelenésekor a fűtés lekapcsolásával és az Ar védőgázcsap teljes megnyitásával a mintát gyorsan lehűtöttem. A mintában a bainites átalakulás így csak részlegesen tudott végbemenni. A minta hűtésekor készült képeket a **109. a-d ábrák** mutatják.



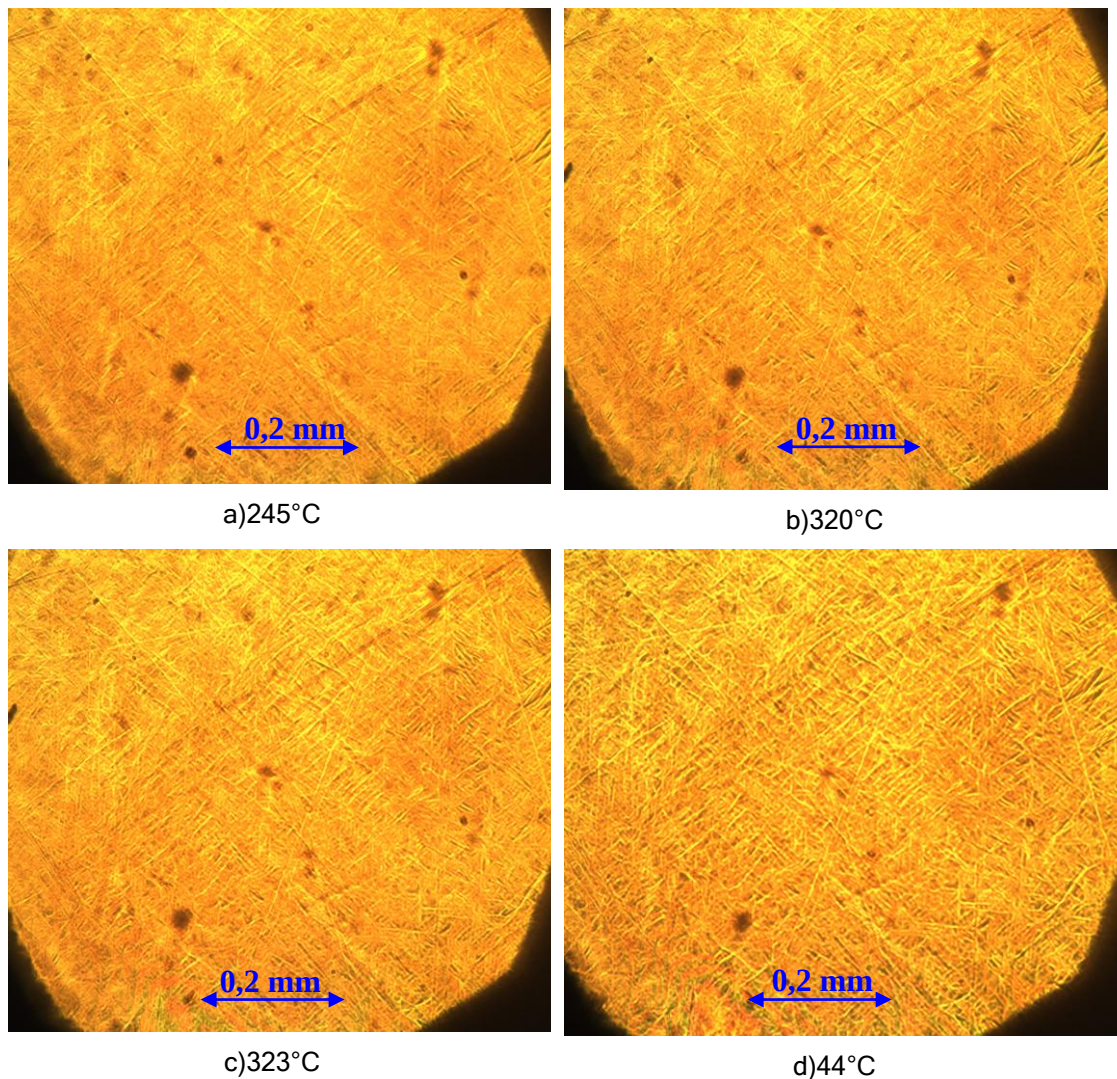
109. ábra A CuAlNiMn mintában a bainites átalakulás megindulása utáni hűtéskor a megmaradt ausztenitben végbemegy a martenzites átalakulás (MnV28)

A megmaradt ausztenitben végbement a martenzites átalakulás, melynek reliefje „hozzáadódott” a bainit reliefjéhez. A bainit finom domborzati jellegzetességei mellett látható a martenzit jellegzetes reliefje is. Ezzel a lépéssel létrehoztam a részlegesen öregített mintát. A minta második hevítése során látni fogjuk, hogy milyen (domborzati változással járó) folyamatok mennek végbe a részlegesen öregített mintában. A részben martenzites, részben bainites minta második hevítését a 110. a-d ábrák mutatják.



110. ábra A részlegesen öregített CuAlNiMn minta hevítésekor a martenzit reliefje eltűnik (MnV28)

A részlegesen öregített minta második hevítésekor látható, hogy először eltűnik a martenzit reliefje, amint a minta β' martenzitje átalakul ausztenitté. A további hevítést a 111. a-d ábrák mutatják.



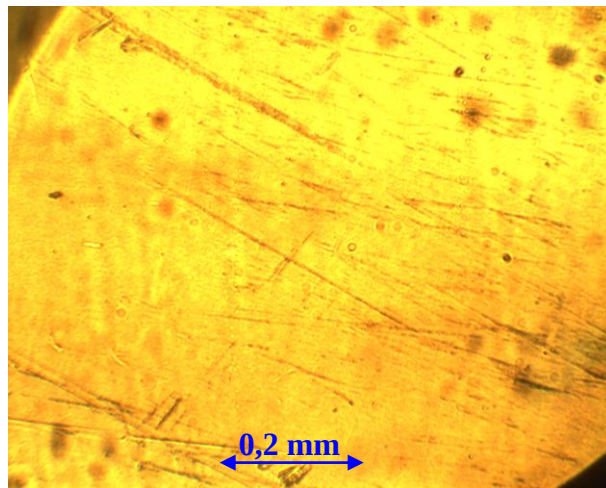
111. ábra A részlegesen öregített CuAlNiMn minta további hevítésekor tovább fejlődik a bainit reliefje (MnV28)

Amint a martenzit→ausztenit átalakulás befejeződik, megindul a bainites átalakulás, mindegy folytatva az előző hevítéskor (vagyis az öregítéskor) megkezdett folyamatot (111. a-d ábrák). A bainit finom reliefje egyre élesebb lesz, egyre jobban kialakul a bainitre jellemző felület. A kialakult bainit a hűtés során megmarad. Az így létrehozott bainit azonos azzal a bainittel, amit az előző vizsgálatokban egy hevítés során hoztam létre.

Az *in situ* vizsgálat bebizonyította, hogy a részlegesen (1, 2, 4, 8 percig) öregített CuAlNiMn minták DSC vizsgálata során kapott kettős endoterm-exoterm csúcs endoterm csúcsa a β' martenzit→ β ausztenit átalakulás, illetve az exoterm csúcs a β ausztenit→bainit átalakulás csúcsa. A β ausztenit→bainit átalakulás az öregítő hőkezelés során kezdődő bainites átalakulásnak a folytatása. Következésképpen az így kialakult bainit azonos az öregítés során keletkező bainittel.

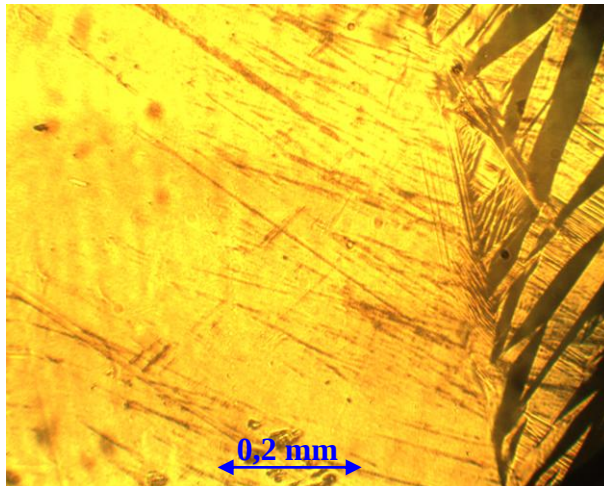
Az in-situ optikai mikroszkópos vizsgálatok során olyan jelenségekre is fény derült, melyek nem segítették ugyan közvetlenül a bainites átalakulás jellemzését, viszont egyrészt segítséget nyújtottak az in-situ vizsgálatok elvégzésében, másrészt érdekesek lehetnek anyagtudományi szempontból.

Az egyik ilyen jelenség a felgőzölt Au réteg gyűrődése, illetve szakadása. Az Au réteg gőzölése során ugyanis a minta martenzites állapotban volt. A meglévő martenzit relief szerkezetre egyenletes vastagságban került fel az Au réteg. Az ilyen reliefes szerkezetben a martenzit variánsok egymáshoz képest hol magasabban, hol mélyebben helyezkednek el. Amikor a martenzit átalakul ausztenitté, a relief eltűnik, és sima felület keletkezik. Azokon a helyeken, ahol a szomszédos reliefek között nagy a magasság-különbség, az Au rétegnek elég nagy húzó alakváltozást kell elszenvednie. Amikor a minta felületén ismét relief keletkezik, az Au réteg gyűrődni fog. Ha a reliefképződést sokszor, ciklikusan történik, az Au réteg felszakadhat, felgyűrődhet, ami rontani fogja a képek minőségét. Az Au réteg szakadását mutatja a **112. ábra** a CuAlNiMn ötvözet ausztenites állapotában.



112. ábra Az Au réteg szakadása/gyűrődése okozta hibák az ausztenites CuAlNiMn ötvözet felületén

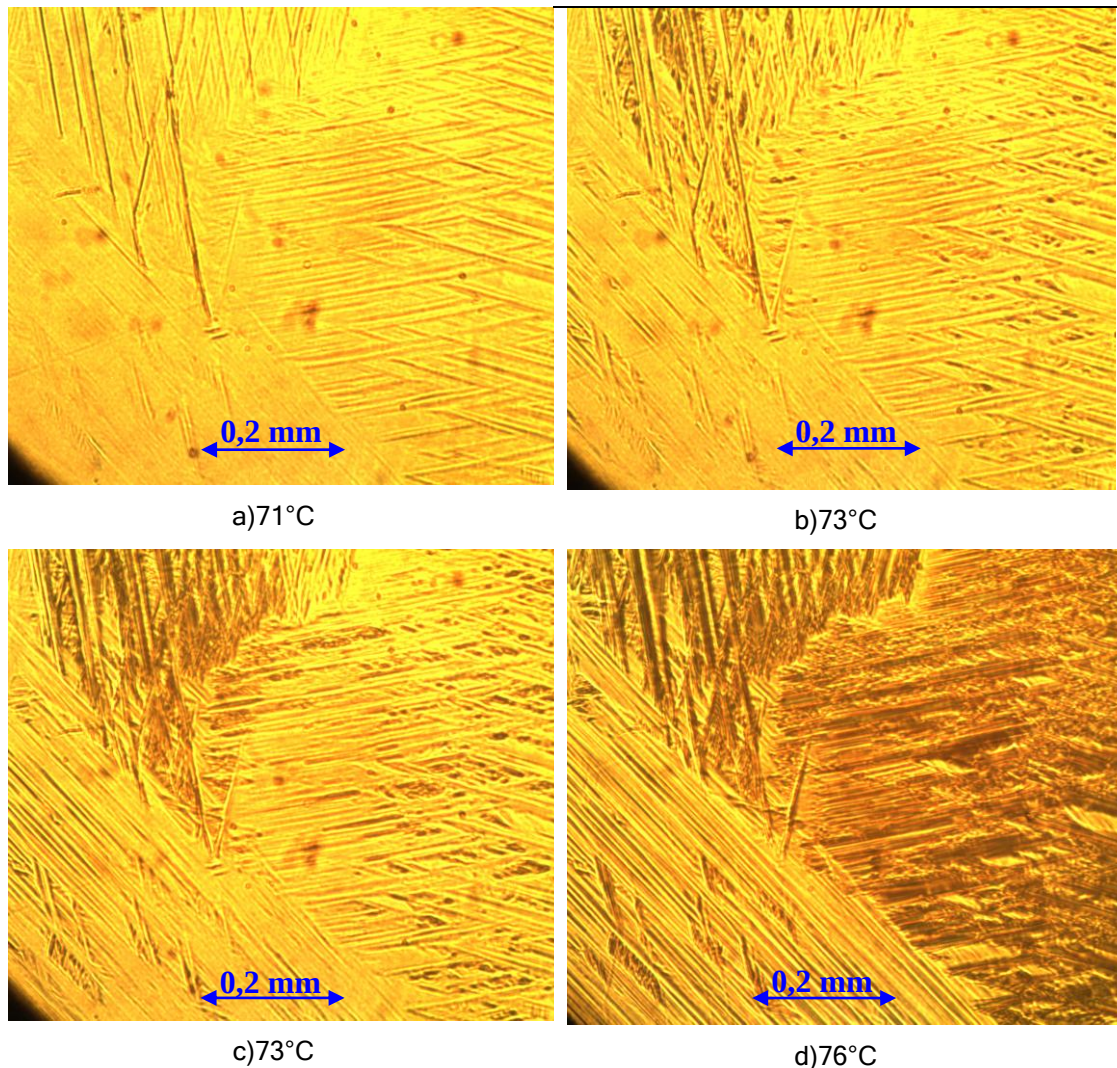
Az ábrán jól látható, hogy a minta ausztenites állapotban van, azonban azokon a helyeken, ahol korábban martenzittűk helyezkedtek el, az Au rétegben a martenzitre jellemző alakban szakadások/gyűrődések vannak. (Ha figyelembe vesszük az Au nagy alakváltozó-képességét, akkor inkább gyűrődésekről beszélhetünk.) A martenzit rajzolata tehát egyes esetekben az ausztenit fázison is megfigyelhető. Az Au réteg okozta hibák a képminőség rontása mellett ezért zavaró lehet a minta szerkezetének azonosításakor. A **113. ábra** ugyanezeket a gyűrődési hibákat mutatja a CuAlNiMn minta martenzites állapotában.



113. ábra Az Au réteg szakadása/gyűrődése okozta hibák a martenzites CuAlNiMn ötvözet felületén

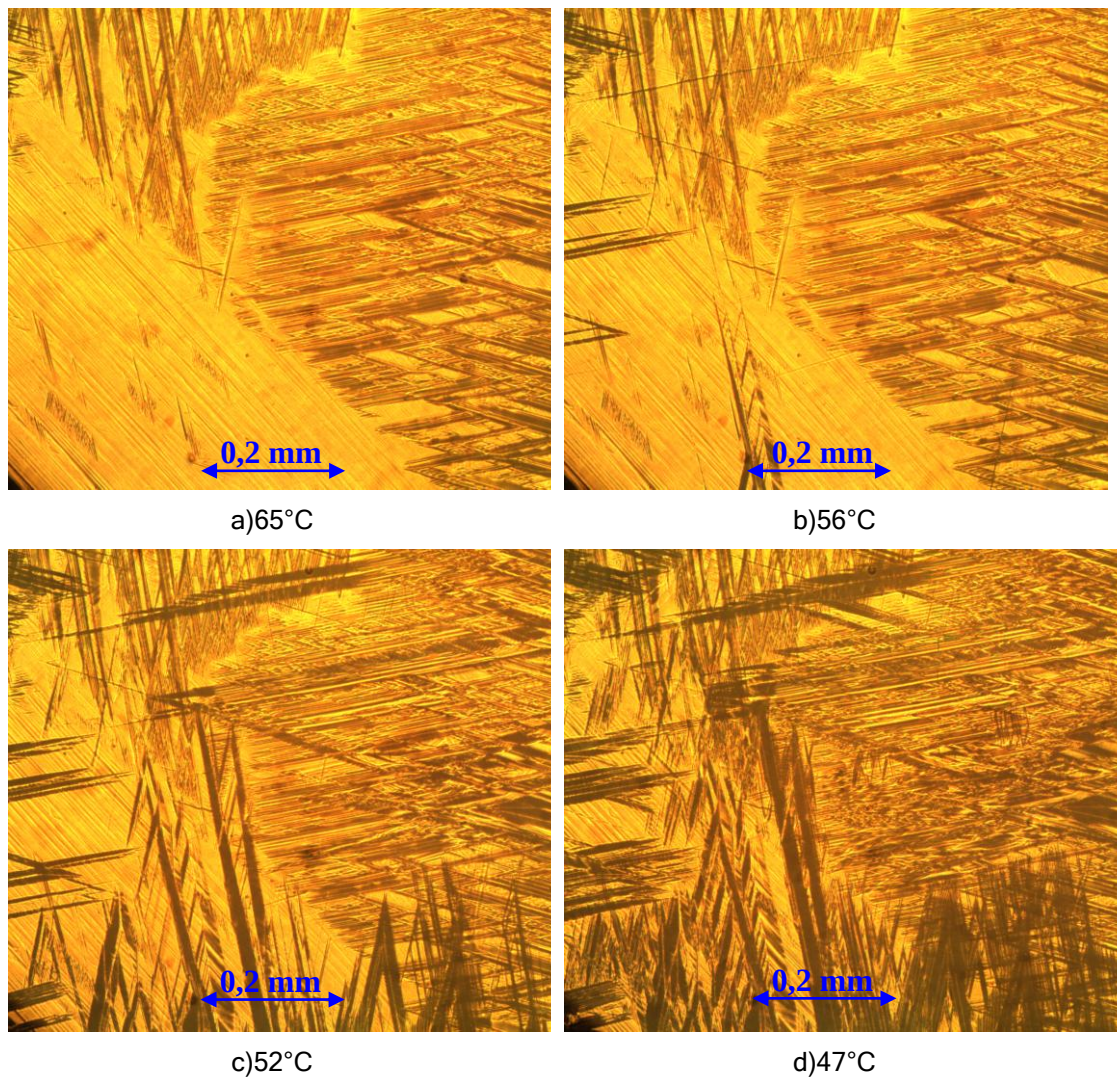
Látható, hogy a gyűrődési hibák alatt a martenzittűk most teljesen más irányban helyezkednek el. Az Au réteg szakadása/gyűrődése okozta hibák szerencsére csak ciklikus hevítések-hűtések után jelentkeztek, ezért a lényegi vizsgálataimat nem befolyásolták. Az Au réteg károsodása okozta hibák ciklikus vizsgálatát az **1. sz. Melléklet** tartalmazza „MnV19” néven.

Egy másik érdekes jelenség az „inverz relief” képződése. (Eddig nem találtam a jelenségről beszámolót, ezért az elnevezés önkényes.) Ezt a jelenséget csaelőször az alap CuAlNi ötvözet vizsgálata során tapasztaltam. Mivel ebben a fejezetben foglalkozom az in-situ optikai mikroszkópos vizsgálatokkal, továbbá a következő jelenség nem a CuAlNi ötvözet fémteni folyamatainak vizsgálatáról szól, a CuAlNi ötvözet ezen eredményeit kivételesen itt ismertetném. Az alapötvözet esetében csak annyi volt a célom, hogy felvételt készítssek a martenzit relief eltűnéséről és kialakulásáról. A homogenizált, edzett minta hevítését a **114. a-d ábrák** mutatják. A vizsgálatról készült videót az **1. sz. Melléklet** tartalmazza „NiV1” néven.



114. ábra A homogenizált, edzett CuAlNi minta hevítése (NiV1)

A 114. a ábrán látható, - ami a vizsgálatot megelőzően már feltűnt - hogy a CuAlNi ötvözetben a martenzites szerkezet maratlan állapotban nem olyan kontrasztos, mint a másik két ötvözet esetében. Hevítés során ez a viszonylag „lapos” reliefes szerkezet azonban nem eltűnt, hanem egy új, mélyebb reliefes szerkezet alakult ki rajta. A CuAlNi ötvözet vizsgálatainál láttuk, hogy az ötvözet mutatja a termoelasztikus martenzites átalakulást. Korábbi eredményeink (és a szakirodalom) alapján tehát az új, mély reliefes szerkezet az ausztenit felületét mutatja. Látszólag ellentmondásba ütköztem, hiszen korábban azt láttuk, hogy az ausztenit felülete sima. A mintát ezután lehűtöttem (az első hűtéskor nem értem el az M_s hőmérsékletet, ezért a videón szerkezeti változást csak a második hűtéskor látunk). A hűtéskor tapasztalt felületi elváltozásokat a 115. a-d ábrák mutatják.



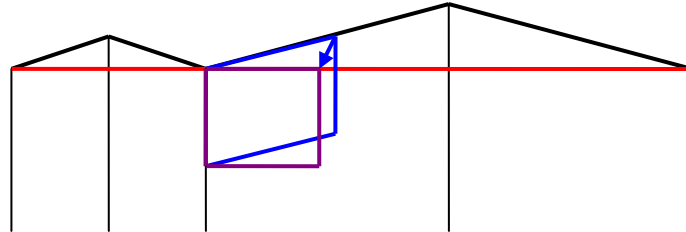
115. ábra A homogenizált, edzett CuAlNi minta hűtése (NiV1)

A 115. a-d ábrákon látható, hogy a meglévő - elvileg ausztenites állapotban lévő - mély reliefes szerkezeten egy új, szintén mély, más irányú (más variáns-szerkezetű) reliefes szerkezet keletkezett. A tapasztaltak nem egy mintán voltak megfigyelhetőek, az összes CuAlNi minta esetében ezt láttuk. A jelenség magyarázata a martenzites átalakulást kísérő deformáció és a minta-előkészítés vizsgálatában rejlik.

A maratott felületek az aktuális fázisra jellemző szerkezetet mutatják. Ez esetben azonban nem alkalmazhattam maratást az in-situ jelleg miatt. Azt tudjuk, hogy ha polírozott felületű ausztenitet hűtünk, az ausztenit→martenzit átalakulást kísérő deformációnak köszönhetően a kialakult relief maratás nélkül is látszik. Mi azonban martenzites állapotú mintákat csiszoltunk és políroztunk. A martenzit relief magasságának viszont nagy hatása van arra, hogy a belőle kialakuló ausztenit felülete milyen lesz. A 116.-118. ábrák a martenzit relief állapotának hatását mutatják a kialakuló ausztenit felületekre. Az ábrákon a martenzit felületét fekete, a belőlük kialakuló ausztenit felületét piros vonallal jelöltem. A martenzit

tételemet kék paralelogramma, az ausztenit tételemet lila téglalap jelöli. A martenzit→ausztenit átalakulást kísérő deformációt nyíl jelzi.

Ha a martenzit relief magas, vagyis a felület alig van megcsiszolva, illetve polírozva, a martenzit→ausztenit átalakulás után sima felületet kapunk (116. ábra).

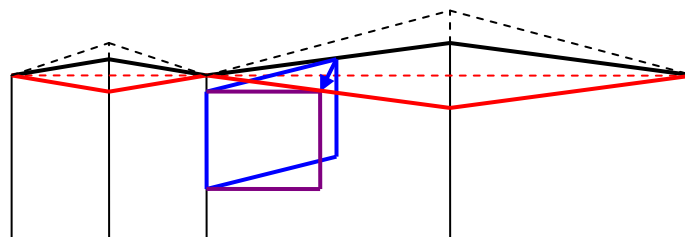


116. ábra A csiszolatlan martenzit reliefból kialakuló ausztenit sima felülete

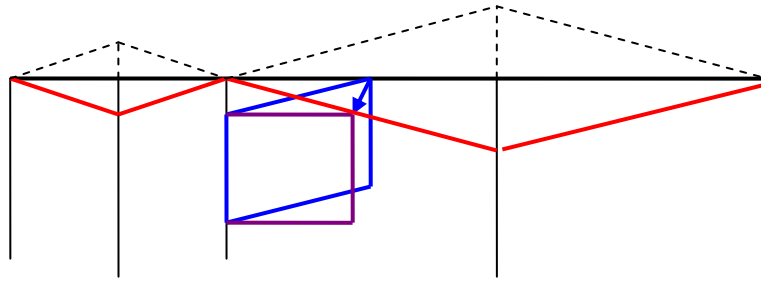
Ha a martenzit reliefjének magasságát csiszolással, illetve polírozással lecsökkentjük, a kialakuló ausztenit felülete szintén reliefes lesz (117. ábra). Ez a relief a martenzit eredeti reliefjének a tükörképe lesz. A relief az ausztenitben azért jön létre, mert a csiszolással anyagot távolítottunk el a minta felületéről. Míg az anyagihiány a martenzit fázisban laposabb relief-hegy formájában jelentkezik, az ausztenit fázisban az anyagihiány relief-völgy kialakulását eredményezi. Az előzővel megegyező alakváltozást kísérő deformáció mellett így elkerülhetetlen az ausztenitben a reliefképződés.

Ha a csiszolás/polírozás során a martenzit reliefjét teljesen sima felületre hozzuk, az anyagihiány még nagyobb lesz (118. ábra). Az anyagihiány a martenzites fázisban a relief eltűnéseként jelentkezik, az ausztenit fázisban pedig mély relief-völgyet hoz létre. Ebben az esetben a sima felületű martenzitből az átalakulás során ugyanakkora deformáció mellett jelentős relief képződik az ausztenit felületén.

Az ábrákon látható, hogy az ausztenitben kialakuló relief attól is függ, hogy mekkorák a martenzit-variánsok. Egy variánson belül ugyanis az átalakulást kísérő deformáció azonos irányú, míg két szomszédos variáns közt más. Minél nagyobbak a martenzit-variánsok, annál mélyebb völgyek jöhetnek létre a felületükön.



117. ábra Az alacsonyabb martenzit reliefból kialakuló ausztenit relief



118. ábra A sima felületű martenzitből kialakuló ausztenit relief

Ha következetes akarok lenni, akkor az ausztenit felületén ilyen módon keletkező domborzati jelleget nem nevezhetem relief-nek. Az angol nyelvből átvett „relief” szó magyar jelentése, a „megkönnyebbülés” ugyanis pontosan arra utal, hogy az ausztenit→martenzit átalakulás során az átalakulást kísérő alakváltozás feszültséget ébreszt. Ez a feszültség az anyag felületén alakváltozás formájában képes leépülni. A rendszer ezért a „hegyek” létrehozásával megszabadul a feszültség egy részétől, így megkönnyebbül. Jelen esetben viszont arról van szó, hogy a csiszolással/polírozással a felületről eltávolított anyag hiánya az átalakulást kísérő deformáció során völgyeket hoz létre. Míg a martenzit kialakulásakor a feszültség kiemelkedéseket, hegyeket hoz létre, a mostani esetben a korábban eltávolított anyag hiánya völgyeket alkot. Az „inverz-relief” elnevezés ilyen szempontból jobban megfelel a jelenségnek.

A CuAlNi ötvözet hevítése során észlelt domborzati változások ezek szerint az alábbiak voltak. A minta martenzites állapotban volt a vizsgálat előtt. A minta-előkészítés során a martenzit reliefet nagyértékben lepóiroztuk, ezért a vizsgálat elején, szobahőmérsékleten csak gyengén lehetett látni a reliefet. Hevítés során a mintában lejátszódott a martenzit→ausztenit átalakulás, amely során az anyaghiány inverz-reliefet, vagyis völgyeket hozott létre az ausztenit felületén. A minta hűtésekor az új martenzit-variánsok más elrendezésben keletkeztek, mint amilyenben a vizsgálat előtt voltak, ezért az ausztenit inverz-reliefjéhez hozzáadódott új martenzit-variánsok reliefje. A vizsgálat után a minta így az eredeti, lapos felülethez képest inverz-relief völgyeket és relief hegyeket is tartalmazott.

Hasonló jelenséget a CuAlNiMn ötvözet vizsgálatakor is tapasztaltam. Az **1. sz. Mellékletben** található „MnV27” nevű fájl a CuAlNiMn ötvözetben lejátszódó martenzit→ausztenit, majd ausztenit→bainit átalakulásokat mutatja olyan mintában, amely tartalmaz inverz-reliefet. Az inverz-relief jelenléte azonban a CuAlNi ötvözet esetében volt a leggyakoribb.

5. 4. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek bainites átalakulásának kinetikai vizsgálata [30]

Eddigi vizsgálataim során láttuk, hogy a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetekben hevítés során egy bainites átalakulás játszódik le, amely további átalakulásra nem hajlamos, stabil szerkezetet hoz létre. A bainites szerkezet nm-es méretű Al, Ni, Mn és Fe tartalmú kiválásokot tartalmaz a tűs mátrixban. Az általam javasolt mechanizmus szerint a kiválások megjelenése megváltoztatja a mátrix összetételét, aminek következtében az M_s hőmérséklet megemelkedik, és a mátrix martenzitté alakul. Ha a bainites átalakulás valóban ilyen mechanizmussal megy végbe, akkor az átalakulást a kiválásokos folyamat irányítja. A kiválásokos folyamatok kinetikája pedig *Avrami*-típusú. A bainites átalakulás kinetikai vizsgálata során megtudhatjuk, hogy az átalakulás valóban *Avrami*-típusú folyamat-e.

A kinetikai vizsgálatokhoz alkalmazott módszert *Dr. Barkóczy Péter* javasolta, továbbá a számításokat is ő végezte. Az eljárás szerint a szilárd fázisú átalakulások kinetikájára felírható, hogy

$$\frac{dF}{dt} = kf(F) \quad (19)$$

ahol F az átalakult hányad, $f(F)$ az átalakulásra jellemző kinetikai függvény, k pedig egy sebességi állandó.

Izoterm körülményeket tekintve a (19) egyenlet megoldása:

$$\int \frac{dF}{f(F)} = \int k dt \quad (20)$$

vagyis

$$g(F) = kt \quad (21)$$

ahol $g(F)$ az átalakulást leíró függvény.

Az *Arrhenius* egyenlet kimondja, hogy a k sebességi állandó felírható

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (22)$$

formában, ahol Q az aktiválási energia.

Nem izoterm esetben a (19) egyenlet megoldása:

$$\int \frac{dF}{f(F)} = \int A \exp\left(-\frac{Q}{RT(t)}\right) dt \quad (23)$$

Esetünkben a kinetikai vizsgálatok elvégzéséhez 5, 10, 20 és 30°C/perces fűtési sebesség mellett DSC vizsgálatokat végeztem a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözeteken (119. és 120. ábrák).

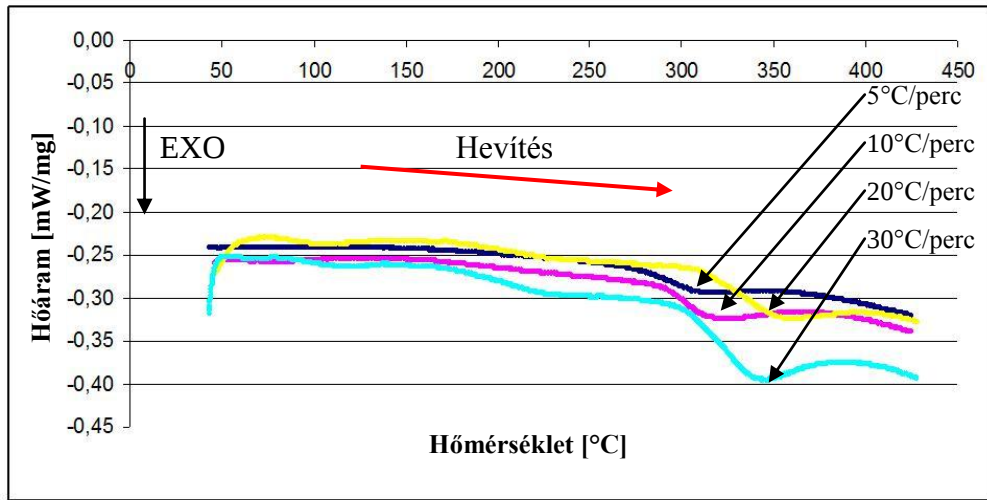
A DSC méréseknél lineáris fűtést alkalmazunk: $T(t) = T_0 + vt$, ami lehetővé teszi a $dT=vd t$ integrál helyettesítést:

$$\int \frac{dF}{f(F)} = \int \frac{A}{v} \exp\left(-\frac{Q}{RT(t)}\right) dT \quad (24)$$

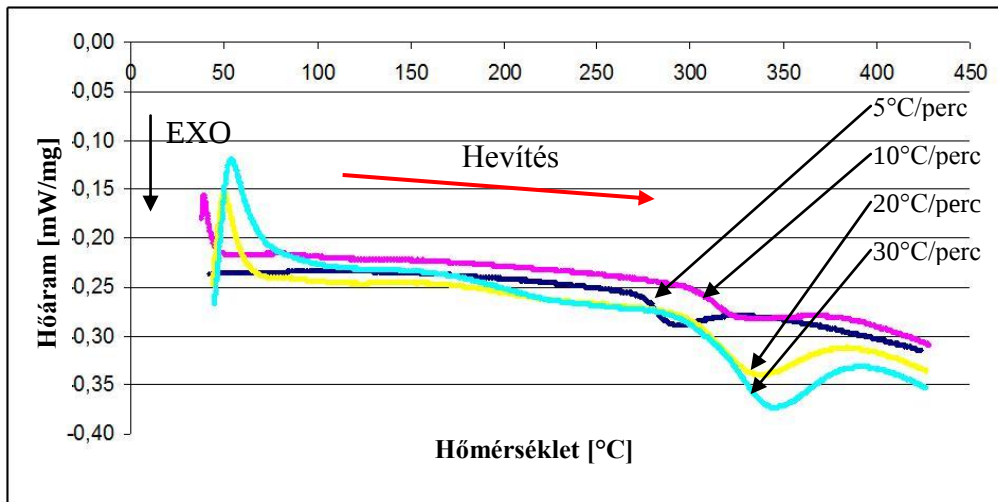
Megoldva a (24) egyenletet a következőt kapjuk:

$$g(F) = \frac{1}{v} \text{const.} \quad (25)$$

A $g(F)$ értékét ábrázolva az $1/v$ függvényében adott hőmérsékleten egy egyenest kell kapnunk. A különböző átalakulásokat különböző $g(F)$ függvények írják le ((26)-(35) egyenletek). A vizsgált folyamatot az a kinetika írja le pontosan, ahol a fenti függvény valóban egyenes, a többi esetben ettől el fog térni.



119. ábra A CuAlNiMn ötvözet különböző hevítési sebességgel kapott DSC-görbéi



120. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet különböző hevítési sebességgel kapott DSC-görbéi

A vizsgált kinetikák:

$$g(F) = n \ln \left(\frac{1}{1-F} \right)^{\frac{1}{n}}, \text{ Avrami} \quad (26)$$

$$g(F) = n F^{\frac{1}{n}}, \text{ hatvány} \quad (27)$$

$$g(F) = n \left[1 - (1-F)^{\frac{1}{n}} \right], \text{ geometriai} \quad (28)$$

$$g(F) = F \quad (29)$$

$$g(F) = \ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \quad (30)$$

$$g(F) = \frac{1}{1-F} - 1 \quad (31)$$

$$g(F) = \frac{1}{2} F^2, \text{ diffúziós} \quad (32)$$

$$g(F) = (1-F) \ln(1-F) + F, \text{ diffúziós} \quad (33)$$

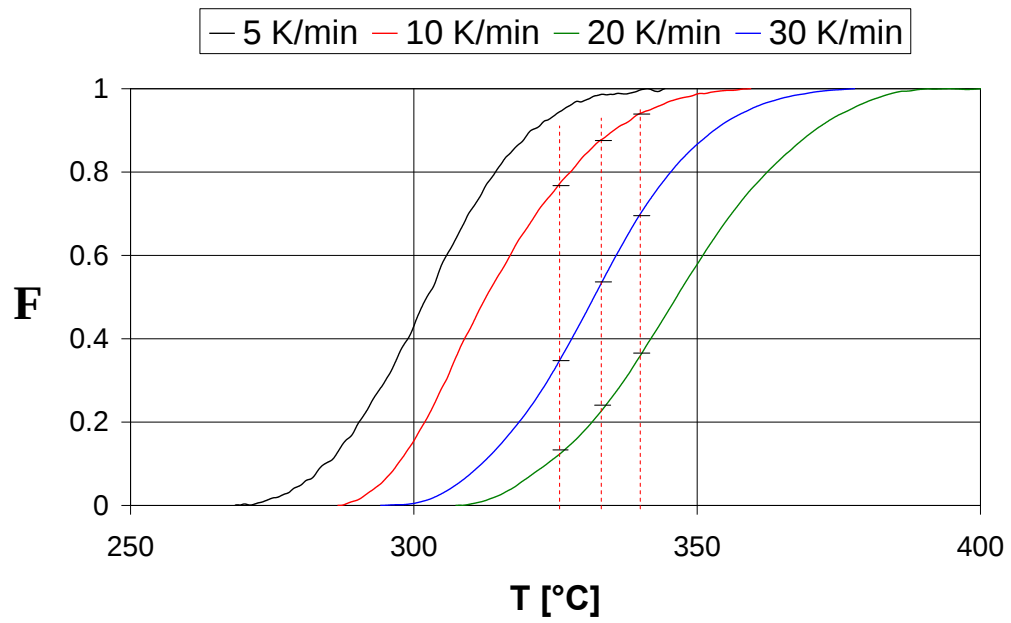
$$g(F) = \frac{3}{2} \left[1 - (1-F)^{\frac{1}{3}} \right]^2, \text{ diffúziós} \quad (34)$$

$$g(F) = \frac{3}{2} \left[1 - \frac{2F}{3} \right] - (1-F)^{\frac{2}{3}}, \text{ diffúziós} \quad (35)$$

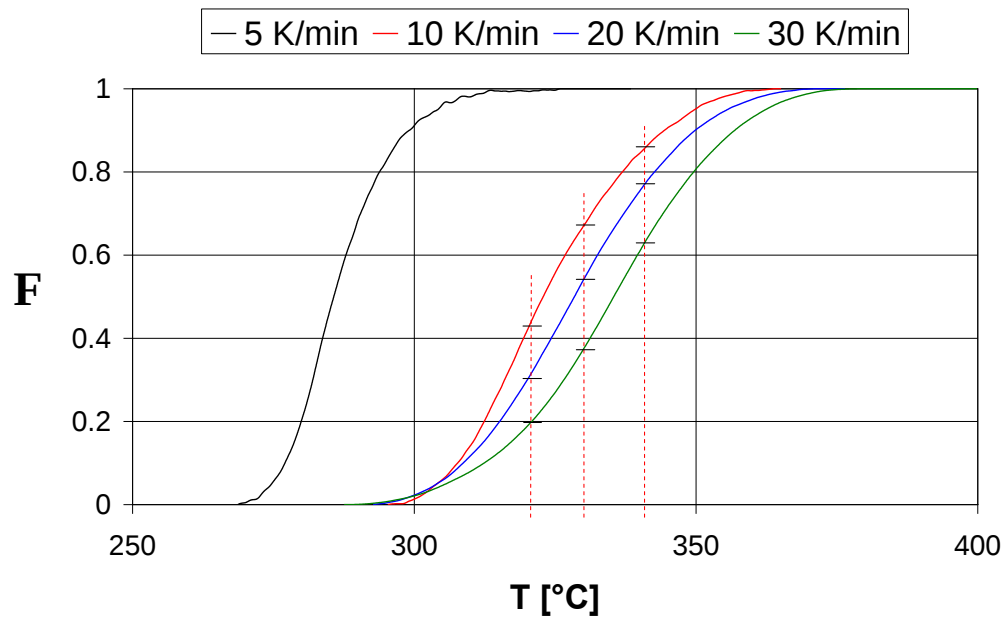
A különböző fűtési sebességgel kapott DSC-görbéket először átszámítottuk átalakult hányad-hőmérséklet ($F-T$) diagramokká. Az átalakult hányad-hőmérséklet diagramok tartalmazzák a hőfluxusos DSC hőmérséklet-kiegyenlítődségét magába foglaló korrekciót [31]. A $g(F)$ függvények számításához az átalakult hányad-hőmérséklet diagramokat használtuk (121. és 122. ábrák). (A számításokhoz az 5°/perces sebességet nem használtuk.)

A $g(F)$ kinetikai függvényeket minden esetben három hőmérsékleten (a CuAlNiMn ötvözet esetében 325°C, 330°C, 335°C; a CuAlNiMnFe ötvözet esetében 320°C, 330°C, 340°C) számoltuk és ábráztuk az $1/v$ függvényében. A fenti kinetikai függvények közül az Avrami-típusú $g(F)$ függvény esetében kaptuk a legjobb lineáris illeszkedést (123. és 124. ábrák). Ez azt jelenti, hogy a vizsgált kinetikai függvények közül az Avrami-típusú kinetika írja le legjobban a bainites átalakulást. A többi $g(F)$ függvényt a 2. sz. Melléklet tartalmazza.

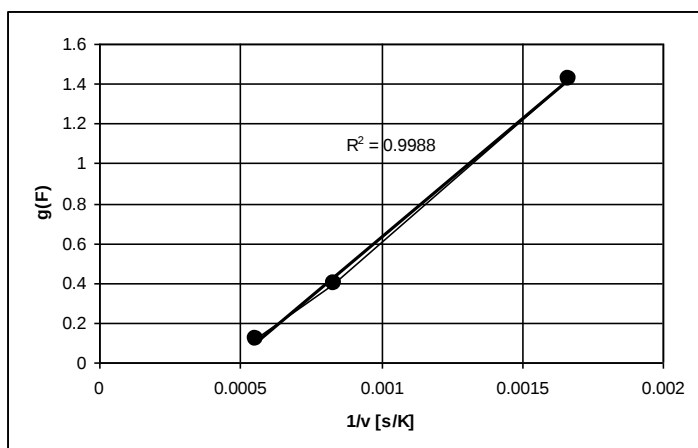
A bainites átalakulás kinetikája mindkét ötvözet esetében Avrami-típusú folyamatra utal. Ez alátámasztja az általunk javasolt mechanizmust, mely szerint a bainites átalakulást a kiválások keletkezése és növekedése irányítja.



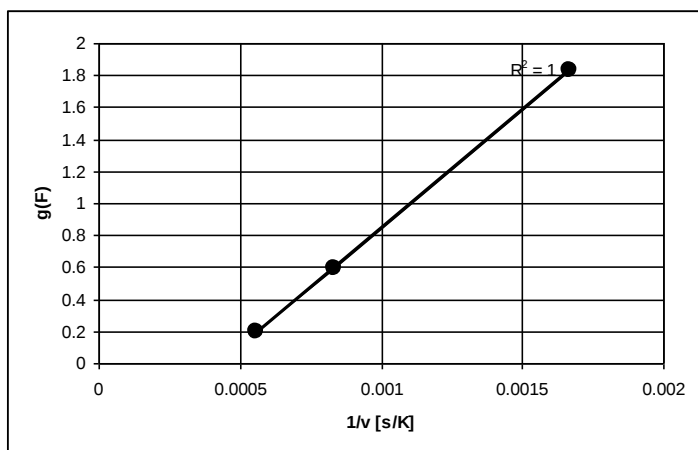
121. ábra A CuAlNiMn ötvözet DSC görbéiből számított átalakult hányad-hőmérséklet (F - T) diagram



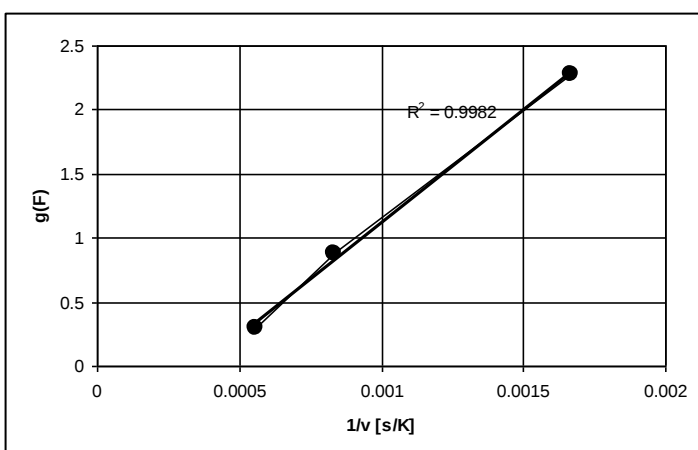
122. ábra A CuAlNiMnFe ötvözet DSC görbéiből számított átalakult hányad-hőmérséklet (F - T) diagram



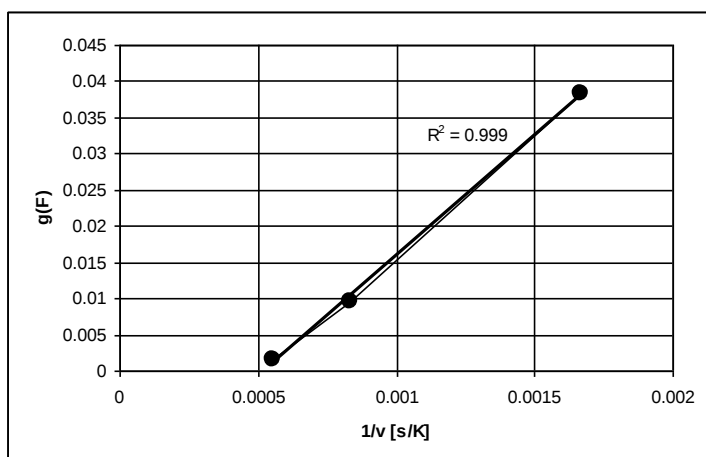
123. ábra a) A CuAlNiMn ötvözet $g(F)$ átalakulási függvénye az $1/v$ függvényében *Avrami* kinetika esetén, 325°C-on



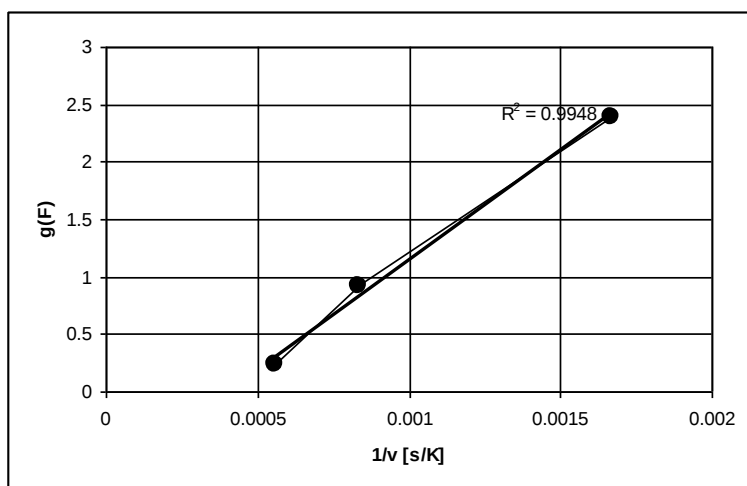
123. ábra b) A CuAlNiMn ötvözet $g(F)$ átalakulási függvénye az $1/v$ függvényében *Avrami* kinetika esetén, 330°C-on



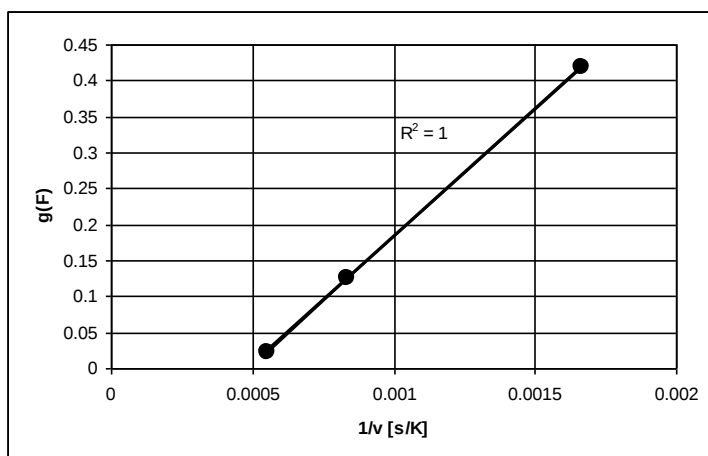
123. ábra c) A CuAlNiMn ötvözet $g(F)$ átalakulási függvénye az $1/v$ függvényében *Avrami* kinetika esetén, 335°C-on



124. ábra a) A CuAlNiMnFe ötvözet $g(F)$ átalakulási függvénye az $1/v$ függvényében *Avrami* kinetika esetén, 320°C-on



124. ábra b) A CuAlNiMnFe ötvözet $g(F)$ átalakulási függvénye az $1/v$ függvényében *Avrami* kinetika esetén, 330°C-on



124. ábra c) A CuAlNiMnFe ötvözet $g(F)$ átalakulási függvénye az $1/v$ függvényében *Avrami* kinetika esetén, 340°C-on

5. 5. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek eredményeinek összefoglalása

A Cu-10,2Al-4,9Ni-4,1Mn és a Cu-9,9Al-4,6Ni-4,2Mn-1,9Fe (m/m%) ötvözetek vizsgálatai során célt az öregítő hőkezelés alatt lejátszódó folyamat vizsgálata volt. A szakirodalomban ilyen magas Mn és Fe tartalmú ötvözet vizsgálatáról nem találtam beszámolót.

A CuAlNi alapú ötvözetrendszer ausztenites fázisának öregítése során lejátszódó folyamatok ismertek. A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek öregítése során azonban olyan folyamat játszódik le, amely nem csupán megváltoztatja az átalakulási jellemzőket, hanem megakadályozza a további termoelasztikus martenzites átalakulást. Ez a folyamat egy bainites átalakulás, amely $\sim 300^\circ\text{C}$ -os kezdőhőmérséklettel hevítés során játszódik le. A bainites átalakulás során az ausztenit mátrixban Al, Ni, Mn és Fe tartalmú kiválások keletkeznek. A kiválások megjelenése és növekedése folyamatosan változtatja a mátrix összetételét, és emeli az M_s hőmérsékletet. Az M_s megemelése miatt az ötvözetekben - hőfelszabadulás során - ismét kialakul a martenzites szerkezet. Ez a martenzit tartalmazza a kialakult kiválásokat, ezért az átalakulás bainites átalakulásnak tekinthető. A kialakult bainit stabil marad az ötvözetek lehűtése és a következő hevítés során.

A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetekben lejátszódó bainites átalakulás $10^\circ\text{C}/\text{perces}$ hevítési sebességnél egy ciklus alatt is teljesen végbemegy. Annak ellenére, hogy a jelenséget az öregített mintáknál tapasztaltam (hiszen azok lettek 300°C -ra hevítve), a bainites átalakulás nem öregedési folyamatnak tekinthető. A tényleges öregedési folyamatok ugyanis fokozatosan módosítják az átalakulási tulajdonságokat, és általában több ciklus alatt jelentkeznek.

A CuAlNiMn és CuAlNiMnFe alakemlékező ötvözetek fejlesztése során szem előtt kell tartani, hogy adott Mn és Fe tartalom mellett a bainites átalakulás erősen korlátozza az ötvözetek alkalmazhatóságának maximális hőmérsékletét.

A Cu-12,7Al-4,4Ni (m/m%) ötvözet vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy ilyen magas Ni-tartalom mellett az egyensúlyi α és γ_2 fázisok csak hosszú idő után alakulnak ki. A Ni-tartalom diffúzió-csökkentő hatásáról a szakirodalom is beszámol [6]. A Cu-10,2Al-4,9Ni-4,1Mn (m/m%) és a Cu-9,9Al-4,6Ni-4,2Mn-1,9Fe ötvözetek esetében azt tapasztaltam, hogy a kialakult Al, Ni, Mn és Fe tartalmú kiválások a ~ 10 nm-es tartományba esnek. Tehát a CuAlNiMn és CuAlNiMnFe ötvözetek esetében is igaz, hogy az egységes $10^\circ\text{C}/\text{perces}$ hevítési sebesség mellett csak nagyon kisméretű kiválások tudnak kialakulni. A kiválások azonban drasztikus hatással vannak a mátrix összetételére és így az ötvözet tulajdonságaira.

6. Új tudományos eredmények

1. A *Bridgeman* eljárással kristályosított, 900°C-on 60 percig homogenizált (bétatizált), majd vízben edzett Cu-12,7Al-4,4Ni (m/m%) alakemlékező ötvözetben hőfluxusos DSC, SEM, TEM, röntgendiffrakciós, ellenállás-mérési és optikai mikroszkópos vizsgálatokkal kimutattam, hogy szobahőmérsékletéről 10°C/perces fűtési sebességgel 700°C-ra történő hevítés során az ötvözetben egymást követően az alábbi fémtani folyamatok mennek végbe: először lejátszódik a termoelasztikus β' martenzit $\rightarrow \beta$ ausztenit átalakulás amit a homogenizálást követő edzés során félbeszakadt, β ausztenit $\rightarrow \beta_2$ ausztenit $\rightarrow \beta_1$ ausztenit rendeződési folyamatai követnek, melyek után a β_1 ausztenit $\rightarrow \beta$ ausztenit rendezetlenné válása következik. Hűtés során a rendezetlen β ausztenit $\rightarrow \beta_2$ ausztenit $\rightarrow \beta_1$ ausztenit rendeződési folyamatot a β_1 ausztenit $\rightarrow \beta_1'$ termoelasztikus martenzites átalakulás követi.

2. Vizsgálataimmal bebizonyítottam, hogy a *Bridgeman* eljárással kristályosított Cu-12,7Al-4,4Ni (m/m%) alakemlékező ötvözetben a Ni tartalom 4,4 (m/m%)-ra való növelése lassítja a diffúziós folyamatokat, ezért a Ni-tartalom növelésével a CuAlNi alakemlékező ötvözet-család öregedéssel szembeni ellenálló-képessége növelhető.

3. A *Bridgeman* eljárással kristályosított, réz alapú, növelt alumínium és nikkel tartalmú alakemlékező ötvözet (Cu-12,7Al-4,4Ni (m/m%)), a homogenizálást (bétatizálást) és vízedzést követően, 10°C/perces hevítési/hűtési sebesség mellett a második DSC ciklusból származtatott, termoelasztikus martenzites átalakulás jellemző hőmérsékletei: A_s : ~87°C M_s : ~97°C. Az átalakulási hőmérsékletek az ötvözet 300°C-on történő 1-64 perces öregítésével a következő mértékben a magasabb hőmérsékletekre tolódnak : A_s : 94°C-144°C, M_s : 103°C-147°C.

4. Textúra-vizsgálatok eredményeire alapozva megállapítottam, hogy a *Bridgeman* eljárással kristályosított, 900°C-on 60 percig homogenizált (bétatizált), majd ~0,9°C/perces lehűlési sebességgel hűtött Cu-12,7Al-4,4Ni (m/m%) alakemlékező ötvözetben az egyensúlyi α fázis jellemzően $\langle 100 \rangle$ és $\langle 110 \rangle$ irányú szálak textúrás jelleget mutat.

5. A *Bridgeman* eljárással kristályosított, 900°C-on 60 percig homogenizált, majd vízben edzett Cu-10,2Al-4,9Ni-4,1Mn és a Cu-9,9Al-4,6Ni-4,2Mn-1,9Fe (m/m%) alakemlékező ötvözetek DSC, SEM, TEM, STEM, optikai mikroszkópos és in-situ optikai mikroszkópos vizsgálatai során kimutattam, hogy az ötvözetekben, 10°C/perces hevítési sebesség mellett a termoelasztikus β' martenzit $\rightarrow \beta$ ausztenit átalakulást követően a 300°C-

380°C tartományban lejátszódik egy β ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás, ami további (a vizsgált hőmérséklet tartományban) termoelasztikus martenzites átalakulásra nem hajlamos szerkezetet hoz létre. A bainites átalakulás hevítés közben az alábbi mechanizmussal megy végbe: a β ausztenitben 10 nm-es mérettartományba eső Al_1Ni_1 , vagy $\text{Al}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, vagy $\text{Al}_1\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ térben középpontos kockarácsú kiválások keletkeznek, melyek a mátrix Al tartalmát ~ 10 m/m%-ról ~ 6 m/m%-ra, a Ni tartalmát pedig az eredeti ~ 5 m/m%-ról ~ 2 m/m%-ra csökkentik. A mátrix összetételének ilyen formán történő megváltozása megemeli az M_s hőmérsékletet, melynek következtében a mátrix ismét martenzitté alakul. Így kialakul egy martenzit tűkből és finom kiválásokból álló bainites szerkezet.

6. Kinetikai vizsgálatokkal kimutattam, hogy a *Bridgeman* eljárással kristályosított, 900°C-on 60 percig homogenizált, majd vízben edzett Cu-10,2Al-4,9Ni-4,1Mn és a Cu-9,9Al-4,6Ni-4,2Mn-1,9Fe (m/m%) alakemlékező ötvözetekben hevítés során lejátszódó β ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulást a 10 vizsgált kinetikai modell közül $R^2=0,9982-1,000$ korrelációs értékekkel a kiválási folyamatokra jellemző *Avrami* típusú kinetika írja le a legpontosabban. A kinetikai vizsgálat eredményét felhasználva bebizonyítottam, hogy a β ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulást a Al_1Ni_1 , vagy $\text{Al}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, vagy $\text{Al}_1\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ kiválások képződése és növekedése irányítja.

7. Az eredetileg vákuumban történő folyamatos párologtatással történő felületi maratásra tervezett hevítés közbeni, in-situ optikai mikroszkópos vizsgálatra alkalmas *Reichert Vacutherm* berendezés átépítésével kidolgoztam egy eljárást, amellyel a felületi domborzati elváltozással járó fémtani folyamatok maratás nélkül is folyamatosan nyomon követhetők és dokumentálhatóak hevítés, illetve hűtés közben. Bebizonyítottam, hogy a SEM vizsgálatoknál alkalmazott Au gőzöléses eljárással olyan filmréteg hozható létre a minták felületén, amely a hevítés/hűtés közbeni, in-situ optikai mikroszkópos vizsgálatok során védelmet nyújt a minták oxidációja ellen, továbbá követi a minták felületi domborzati elváltozásait.

8. A hevítés/hűtés közbeni in-situ optikai mikroszkópos vizsgálatok során kimutattam, hogy a martenzites felületekre jellemző felületi relief ausztenites állapotú mintán is megjelenhet. Kidolgoztam egy modellt, amely magyarázatot nyújt a martenzit $\rightarrow$ ausztenit átalakulás során megjelenő, martenzitre jellemző topológiájú felületi relief képződésére.

7. Az új tudományos eredmények gyakorlati alkalmazhatósága

A CuAlNi, CuAlNiMn és CuAlNiMnFe alakemlékező ötvözetekben lejátszódó fémtani folyamatok kvalitatív jellemzése során elért eredményeimnek elméleti és gyakorlati értéke egyaránt van. Az ötvözetek vizsgálatai során nem csak a termoelasztikus martenzites átalakulás jellemző hőmérséklet-tartományát vizsgáltam, hanem az ettől magasabb hőmérsékleteket is, ahol az ötvözetek öregedési folyamatai dominálnak. A vizsgálatok során számtalan esetben alátámasztottam a CuAlNi ötvözet-családra jellemző elméleteket. A már ismert jelenségek mellett eddig azonosítatlan folyamatokat is felfedeztem, melyek jellemzéséhez megalkottam a folyamatok mechanizmusait. Az azonosítatlan folyamatok leírása mindenképpen alapkutatásnak számít. Eredményeimmel bővítettem a magas hőmérsékleten alkalmazható CuAlNi alapú alakemlékező ötvözetek alkalmazhatóságára vonatkozó ismereteket.

A vizsgálatok eredményeinek gyakorlati jelentősége is van, hiszen az eredményekre alapozva megbecsülhetjük az ötvözetek öregedéssel szembeni ellenálló-képességét.

Eredményeim gyakorlati érdemei közé tartozik egy új anyagvizsgálati eljárás kidolgozása is. A fémtani folyamatok jellemzése ugyanis egy régi, nehézségei miatt már-már elfeledett vizsgálati eszköz átépítését, és egyúttal egy új módszer kifejlesztését is igényelte. A kifejlesztett eljárás alkalmazható egyéb, felületi topográfiai változással járó fémtani folyamatok hevítés és hűtés közbeni folyamatos vizsgálatára.

8. Summary

Shape memory alloys (SMAs) have the ability to undergo a shape change due to a non-mechanical (thermal, magnetic, etc.) effect. This behaviour can be applied as a micro switch mechanism or a deformation elimination. This „shape memory effect” is achieved by the fully reversible thermoelastic martensitic transformation.

CuAlNi based SMAs are favoured because of their high transformation temperatures (-140°C - 140°C), their relatively low cost and the absence of additional martensite→martensite transformation. The applicability of CuAlNi based SMAs is limited by their brittle behaviour and the formation of equilibrium phases. The latter process is referred as ageing.

CuAlNi, CuAlNiMn and CuAlNiMnFe alloys were examined in this dissertation. Mn and Fe were added to the base CuAlNi alloy to increase ductility. The CuAlNi alloy has relatively high Ni content, while the latter two have relatively high Mn and Fe content compared to the examined alloys found in the literature. The aim of the work was to qualitatively examine the phase transitions in the alloys in a wide temperature range by means of DSC, SEM, TEM, STEM, XRD techniques, optical microscopy and in-situ optical microscopy.

In the CuAlNi alloy the formation of the equilibrium phases was found to be retarded during heating using moderate ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) scanning rates. This is caused by the high Ni content, since Ni inhibits the diffusion in CuAlNi systems. This suggests that the higher Ni content makes CuAlNi SMAs more resistant against ageing.

In the CuAlNiMn and CuAlNiMnFe alloys the martensite→austenite transformation upon heating was followed by an austenite→bainite transformation. The mechanism of bainite formation is the following: Small ($\sim 10\text{nm}$) $\text{Al}_1\text{Ni}_1/\text{Al}_1\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{Al}_1\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ phases form during heating. The formation and growth of these phases decrease the Al and Ni content of the matrix. The decreasing Al and Ni content increases the M_s due to which the matrix transforms to martensite again. The resulting bainite is stable in the room temperature- $\sim 400^{\circ}\text{C}$ range. The bainite formation exhibits Avrami type kinetics.

A new technique was developed to examine the surface relief evolution during martensite→austenite and austenite→bainite transformations in-situ during heating (and cooling). It is proven that martensite-like relief evolution can occur during martensite→austenite transformations as well under certain sample preparation conditions.

9. Köszönetnyilvánítás

Mindenek előtt szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, *Dr. Mertinger Valériának*, aki már egyetemi hallgató korom óta töretlen odaadással segítette a munkámat. Köszönet illeti azért, mert lendületes munkastílusával, illetve rendkívüli alaposságával és hozzáértésével kihozta belőlem a maximumot. Köszönöm, hogy ötletességével és optimizmusával mindig átsegített a felmerülő problémákon. Nem utolsó sorban köszönettel tartozom azért, mert emberközpontú hozzáállásával a kutatás minden percében kiegyensúlyozottan és nyugodtan dolgozhattam.

Szeretnék köszönetet mondani *Dr. Nagy Erzsébetnek*, akire a kezdetektől fogva számíthattam, bármilyen probléma is merült fel. Szakmai hozzáértése és tapasztalata számtalanszor kisegítette a munkámat.

Hálás vagyok *Dr. Bárczy Pálnak*, aki rávilágított, hogy milyen lehetőségeket nyújt a külföldi részképzés.

Köszönettel tartozom *Prof. Jan Van Humbeecknek*, aki negyedéves hallgató koromban Belgiumban a kezembe nyomta az alakemlékező ötvözeteket, és egyúttal a diplomamunkám és a disszertációm témáját is. Köszönöm a további segítségét, a későbbi konferenciákon megejtett konzultációkat és biztatásokat.

Köszönöm az *Anyagtudományi Intézet* minden dolgozójának, hogy tudományos, ugyanakkor nagyon barátságos légkörben dolgozhattam. Külön köszönettel tartozom *Dr. Czél Györgynének* és *Dr. Tranta Ferencnek* a DSC vizsgálatokban; illetve *Sólyom Jenőnek* a röntgendiffrakciós vizsgálatokban nyújtott segítségükért és ötleteikért.

Köszönettel tartozom *Dr. Barkóczy Péternek* az in-situ optikai mikroszkópos vizsgálatok során nyújtott messzemenő segítségéért, illetve a kinetikai vizsgálatok kiértékeléséért.

Köszönöm *Kovács Árpádnak* a SEM vizsgálatokban nyújtott segítségét.

Köszönöm *Nagy Lászlónének* és *Márkus Zoltánnának*, hogy hozzáértésük és tapasztalatuk révén akár maratlan, akár maratott állapotú mintákat is vizsgálhattam.

Köszönettel tartozom *Bán Róbertnek* és *Márkus Zoltánnak* a vizsgálatokhoz szükséges megmunkálásokért, illetve a hőkezelésekhez használt sófürdős kemence és a Vacutherm felújításáért.

Köszönöm *Veres Juditnak*, hogy az adminisztrációs feladatok nagy részét levette a vállamról.

Köszönet *Dr. Daróczy Lajosnak* az ötvözet-rudak precíziós felszeleteléséért, a TEM vizsgálatokért és az ellenállás-mérésekért.

Köszönet *Dr. Kovács Károlynének*, *Dr. Kovács Károlynak*, *Gyuriczáné Kerepesi Évának*, a *Kémia Intézetnek* és a *Metalcontroll kft-nek* az összetételi vizsgálatok elvégzéséért.

Köszönettel tartozom *Pekker Péternek, Menyhárt Andreának Dr. Hegman Norbertnek* és a *Bay-nano Intézetnek* a SEM, TEM, STEM és elektron-diffrakciós vizsgálatokért.

Hálás vagyok minden tanárnőnek és tanárnak akiktől tanulhattam, hogy segítettek megérteni a természet néhány törvényszerűségét.

Szeretném megköszönni a családomnak, hogy mindig mellettem állnak. Köszönöm, hogy az alapvetően gépészmérnök család támogatott, amikor a saját fejemet követve elindultak az anyagmérnökség útján. Köszönöm a szüleimnek és nagyszüleimnek, hogy folyamatosan fenntartják az „otthon” légkörét, ahol mindig megpihenhetek. Köszönöm a testvéremnek, hogy mindig számíthatok rá, és testvér mellett egyben az egyik legjobb barátom is. Együttal sok sikert kívánok neki a saját védéséhez.

Hálás vagyok a barátaimnak, akikkel minden problémámat megoszthatom, és mindig megtaláljuk a módját, hogy kicsit kikapcsolódjunk.

Nagyon sok embernek lehetek hálás azért, hogy ez a disszertáció megszületett, ezért végezetül szeretnék elnézést kérni, ha valakit elfelejtettem volna megemlíteni.

Miskolc, 2010. április 15.

.....
Benke Márton

10. Irodalomjegyzék

- [1]: John D. Verhoeven: **Fundamentals of Physical Metallurgy**
John Wiley & Sons Inc. (1975)
- [2]: H. K. D. H. Bhadeshia, R. W. K. Honeycombe: **Steels Microstructure and Properties**
Elsevier, Ltd. (2006)
- [3]: Hiroyasu Funakubo: **Shape Memory Alloys**
Gordon and Breach Science Publishers (1987)
- [4]: Z. Nishiyama: **Martensitic Transformation**
Academic Press (1978)
- [5]: Dr. Beke Dezső: **Thermoelastic Martensitic Transformations**
jegyzet
- [6]: www.memry.com/productsservices/applications.html
- [7]: www.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma_mems/sma.html
- [8]: www.iom3.org/news/shape-memory-alloys-debut-textiles
- [9]: Kadono Kunihiro, Tanaka Yasuhito, Nakagawa Yoshiyuki, Taniguchi Akira, TakakuraYoshinori: **Application of the Super Elastic Wire for Ingrown Nail**
Central Japan Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology, Vol. 47. pp. 1043-1044 (2004)
- [10]: Silvio Pappadá, Rocco Rametta, Luca Toia, Alberto Coda, Luca Fumagalli, Alfonso Maffezzoli: **Embedding of Superelastic SMA Wires into Composite Structures: Evaluation of Impact Properties**
Journal of Materials Science and Performance, Volume 18, pp. 522-529 (2009)
- [11]: K.Otsuka, C.M.Wayman: **Shape Memory Materials**
Cambridge University Press (1998)
- [12]: K. Otsuka, X. Ren: **Mechanism of Martensite Aging Effect**
Scripta Materialia 50, pp. 207-212 (2004)

- [13]: Ahlers M., Barcelo G., Rapacioli R.: **A Model for the Rubber-Like Behavior in Cu--Zn--Al Martensites**
Scripta Metallurgica, 12: 1075 (1978)
- [14]: Murakawa K., Tsuchiya K.: Scripta Metallurgica, 32: 77 (1995)
- [15]: Suzuki T., Tonokawa T., Ohba T.: Journal de Physique, III-5(C8): 1065 (1995)
- [16]: Ren X., Otsuka K., Phys Rev Lett; 85: 1016 (2000)
- [17]: T. Daricek, J. Lasek, N. Zarubova, V. Novak, P. Bartuska: **Ageing Effects in a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy**
Journal de Physique, IV France, 11 (2001)
- [18]: N. Zárubová, A. Gemperle, V. Novák: **Ageing Phenomena in a Cu-Al-Ni Alloy** Journal de Physique, IV France 7 (1997)
- [19]: Zarubová, A. Gemperle, V. Novák: **Initial Stages of γ_2 Precipitation in an Aged Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy**
Materials Science and Engineering A222 (1997)
- [20]: J. Singh, H. Chen, C. M. Wayman: **Precipitation Behavior of a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy at elevated Temperatures**
Scripta Metallurgica, Vol. 19 (1985)
- [21]: M. A. Dvorack, N. Kuwano, S. Polat, H. Chen, C. M. Wayman: **Decomposition of a β_1 -phase Cu-Al-Ni alloy at Elevated Temperature**
Scripta Metallurgia Vol.17 (1983)
- [22]: J. Singh, H. Chen, C. M. Wayman: **Decomposition of the γ_2 Phase in a Cu-Al-Ni Shape Memory alloy at Elevated Temperatures**
Scripta Metallurgica, Vol. 19 (1985)
- [23]: E. Hornbogen, V. Mertinger, J. Spielfeld: **Two Types of the First Cycle Effects in Copper Based Shape Memory Alloys**
Scripta Materialia, Vol. 40, pp. 1371-1375 (1999)

- [24]: V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, A. Ibarra, M. L. Nó, J. San Juan: **High Temperature β Phase Decomposition Process in a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy**
Materials Science and Engineering A 378 238-242 (2004)
- [25]: N. Suresh, U. Ramamurty: **Effect of Aging on Mechanical Behavior of Single Crystal Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys**
Materials Science and Engineering A, 454-455, pp. 492-499 (2007)
- [26]: H.-S. Zhang, K. Komvopoulos: **Thermomechanical Effects on Phase Transformations in Single-Crystal Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy**
Journal of Materials Research Society, Vol. 22, pp. 994-1003 (2007)
- [27]: Hornbogen E, Mertinger V, Spielfeld J: **Ausageing and ausforming of a copper based shape memory alloy with high transformation temperature**
Zeitschrift für Metallkunde 90:(5) pp. 318-322 (1999)
- [28]: Aaron D. Krawitz: **Introduction to Diffraction in materials Science and Engineering** John Wiley & Sons (2001)
- [29]: JCrystalSoft WinWULFF
www.jcrystal.com (2010)
- [30]: P. J. Haines: **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**
The Royal Society of Chemistry (2002)
- [31]: Márton Benke, Ferenc Tranta, Péter Barkóczy, Valéria Mertinger, Lajos Daróczy: **Effects of Heat Flux DSC's Features on the DSC curve of Thermoelastic Martensitic Transformation**
Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing Vol. 481 pp. 522-525 (2008)

11. Publikációs lista

- [1.] Marton Benke, Jan Van Humbeeck, Valeria Mertinger, Erzsebet Nagy: **Investigation of Ageing Effect in Cu-base SMA**
MicroCAD 2004 International Scientific Conference, konferenciakiadvány, (2004)
- [2.] Benke Márton, Nagy Erzsébet, Dr. Mertinger Valéria, Prof. Dr. id. Jan Van Humbeeck: **Öregítő hőkezelés hatásának vizsgálata rézalapú alakemlékező ötvözeteknél**
XXI. Hőkezelő és anyagtudomány a gépgyártásban országos konferencia külföldi résztvevőkkel, konferenciakiadvány, (2004)
- [3.] Benke Márton, Nagy Erzsébet, Dr. Mertinger Valéria, Prof. Dr. id. Jan Van Humbeeck: **A martenzites átalakulás vizsgálata alakemlékező ötvözetekben**
Doktoranduszok Fóruma, konferenciakiadvány, (2004)
- [4.] M. Benke, V. Mertinger, E. Nagy, Jan Van Humbeeck: **Investigation of Thermoelastic Martensitic Transformation in Cu-base Shape Memory Alloys**
MicroCAD International Scientific Conference, konferenciakiadvány, (2005)
- [5.] Benke Márton, Mertinger Valéria, Nagy Erzsébet, Jan Van Humbeeck: **Az öregedés hatása martenzites átalakulásokra rézalapú alakemlékező ötvözetben**
X. Fiatal Műszakiak Tudományos Ülésszaka, konferenciakiadvány, (2005)
- [6.] Benke Márton, Mertinger Valéria, Nagy Erzsébet, Jan Van Humbeeck: **Investigation of Ageing Phenomena in CuAlNi Based Shape Memory Alloys**
Materials Science Forum, Testing and Informatics III, Trans Tech Publications, Vols. 537-538 (2007) pp 129-136 i.f.: 0,399
- [7.] Márton Benke, Ferenc Tranta, Péter Barkóczy, Valéria Mertinger, Lajos Daróczi: **Effects of Heat Flux DSC's Features on the DSC curve of Thermoelastic Martensitic Transformation**
Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing Vol. 481 (2008) pp. 522-525 i.f.: 1,457
- Hivatkozások: 1
- Pelegrina JL, Torra V: **Comment on "Effects of heat-flux features on the differential scanning calorimetry curve of a thermoelastic martensitic transformation" by, Benke et al.** [Mater. Sci. Eng. A 481-482 (2008) 522]
Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing Vol: 527 (2010) pp: 2437-2440
- [8.] Benke Márton, Mertinger Valéria, Daróczi Lajos: **Alakemlékező ötvözet (Cu-Al-Ni) hőkezelésekor bekövetkező változások**
XXIII. Hőkezelő és anyagtudomány a gépgyártásban országos konferencia és szakkiállítás külföldi résztvevőkkel, konferenciakiadvány, 2008.

- [9.] M. Benke, V. Mertinger, L. Daróczy: **High-Temperature Transformation Processes in Cu-13,4 Al-5Ni Shape Memory Alloy Single Crystals**
Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 18, Issue 5 (2009), pp. 496-499
- [10.] M. Benke, V. Mertinger, L. Daróczy:
Investigations of Solid Phase Processes in CuAlNi Base Shape Memory Alloys
www.esomat.org Applied Research and Applications: Testing and Modelling, 06003
- [11.] Márton Benke, Ferenc Tranta, Péter Barkóczy, Valéria Mertinger, Lajos Daróczy:
Supplement on "Effects of heat-flux features on the differential scanning calorimetry curve of a thermoelastic martensitic transformation
Materials Science & Engineering A 527 (2010), pp. 2441-2443

1. számú Melléklet

Az 1. számú Melléklet lemezen található fájlok leírása

„MnV18” nevű fájl: Homogenizált, edzett CuAlNiMn minta hevítése közben oxidréteg keletkezik a felületen. Az oxidréteg miatt az átalakulásokkal járó felületi domborzati jellegzetességek változása nem látható.

„MnV19” nevű fájl: Homogenizált, edzett CuAlNiMn minta ciklikus hevítése és hűtése közben lejátszódik a β' martenzit $\leftrightarrow\beta$ ausztenit átalakulás. Az átalakulások során látható a minta felületén lévő Au réteg gyűrődése.

„MnV27” nevű fájl: Homogenizált, edzett CuAlNiMn minta hevítése közben lejátszódik a β' martenzit $\rightarrow\beta$ ausztenit átalakulás, melyet a β ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás követ. A mintában látható a β' martenzit $\rightarrow\beta$ ausztenit átalakulás során keletkezett inverz-relief. Az inverz-relief megmarad a β ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás során.

„MnV28” nevű fájl: Homogenizált, edzett CuAlNiMn minta hevítése közben lejátszódik a β' martenzit $\rightarrow\beta$ ausztenit átalakulás, melyet a β ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás követ. Az átalakulásokkal járó felületi domborzati elváltozások jól követhetők.

„MnV30” nevű fájl: Homogenizált, edzett CuAlNiMn minta hevítése közben lejátszódik a β' martenzit $\rightarrow\beta$ ausztenit átalakulás. A β ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás kezdetekor a mintát M_f alá történő hűtés hűtjük. A második hevítés során a β' martenzit $\rightarrow\beta$ ausztenit átalakulás után a β ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás folytatódik. Az átalakulásokkal járó felületi domborzati elváltozások jól követhetők.

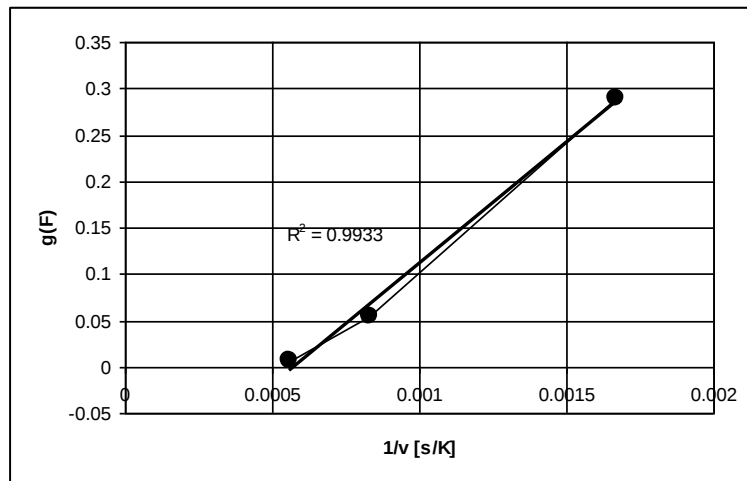
„FeV22” nevű fájl: Homogenizált, edzett CuAlNiMnFe minta hevítése közben lejátszódik a β' martenzit $\rightarrow\beta$ ausztenit átalakulás, melyet a β ausztenit $\rightarrow$ bainit átalakulás követ. Az átalakulásokkal járó felületi domborzati elváltozások jól követhetők.

„NiV1” nevű fájl: Homogenizált, edzett CuAlNi minta hevítése közben lejátszódik a β' martenzit $\rightarrow\beta$ ausztenit átalakulás, melynek következtében inverz-relief képződik. Az első hűtés során nem érjük el az M_s hőmérsékletet, ezért a β ausztenit $\rightarrow\beta'$ martenzit átalakulás nem játszódik le. A második hűtés során M_s alatti hőmérsékleten új, más irányú martenzit reliefek jelennek meg a β ausztenit $\rightarrow\beta'$ martenzit átalakulás következtében. A harmadik hevítés során a β' martenzit $\rightarrow\beta$ ausztenit átalakulás közben a β' martenzit reliefje eltűnik. A harmadik hűtés során a β ausztenit $\rightarrow\beta'$ martenzit átalakulás következtében ismét megjelennek a martenzit reliefek.

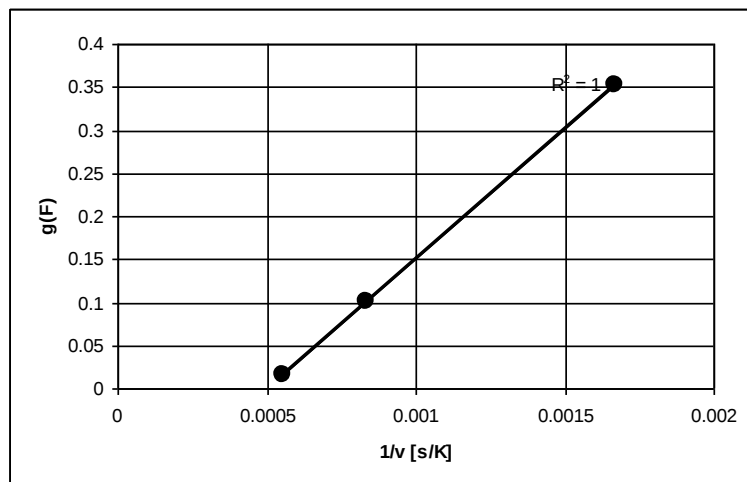
2. számú Melléklet

A CuAlNiMn ötvözet ausztenit→bainit átalakulásának kinetikai vizsgálatához használt $g(F)$ diagramok

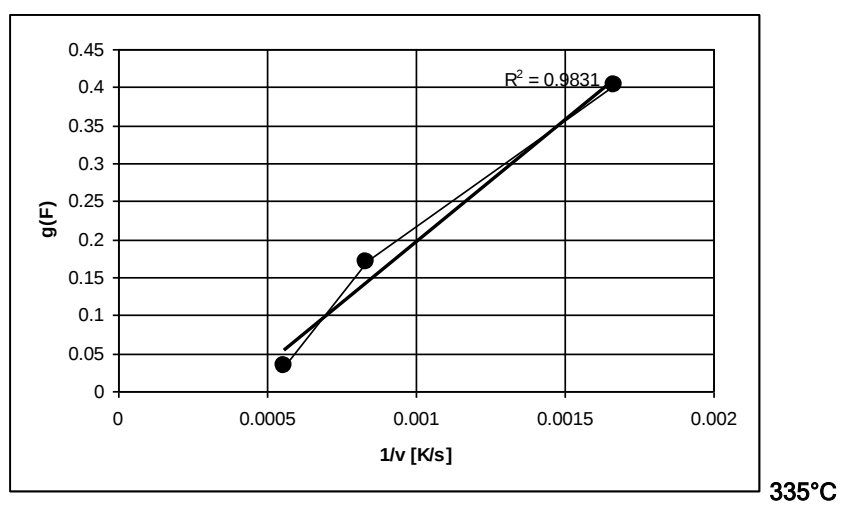
$$g(F) = nF^{\frac{1}{n}}, \text{ hatvány}$$



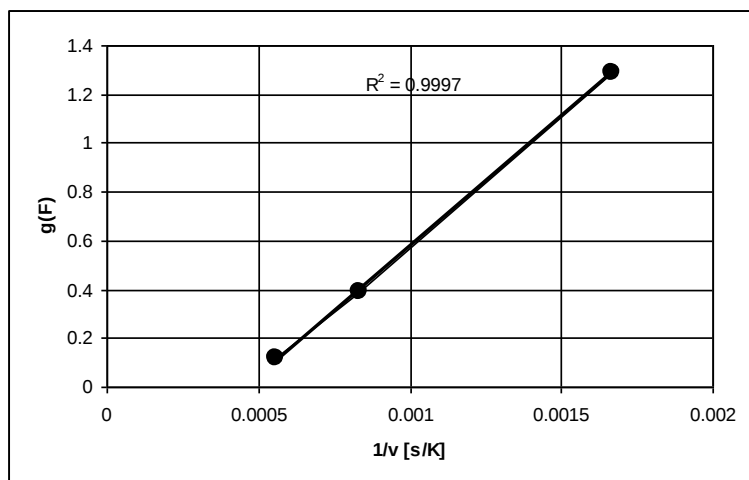
325°C



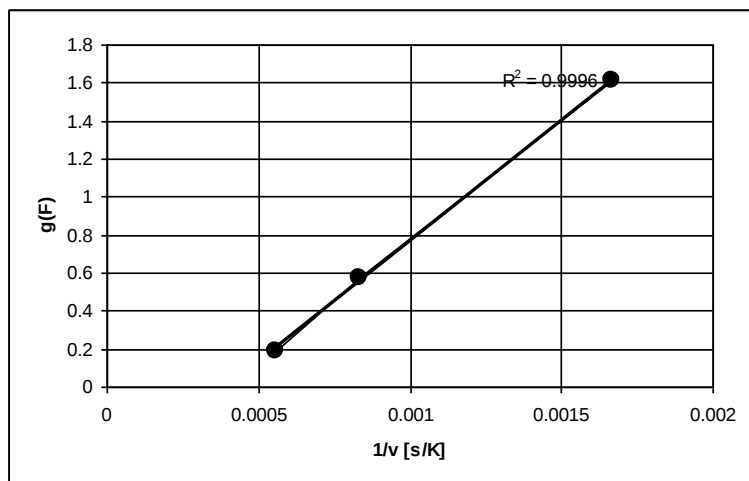
330°C



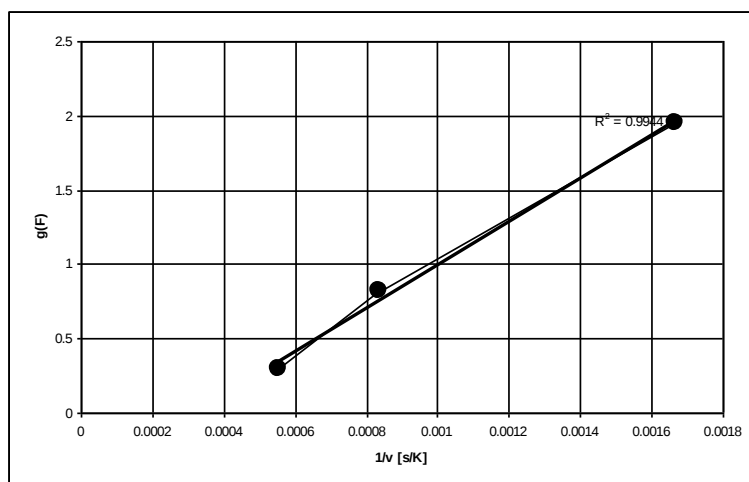
$$g(F) = n \left[1 - (1 - F)^{\frac{1}{n}} \right], \text{ geometriai}$$



325°C

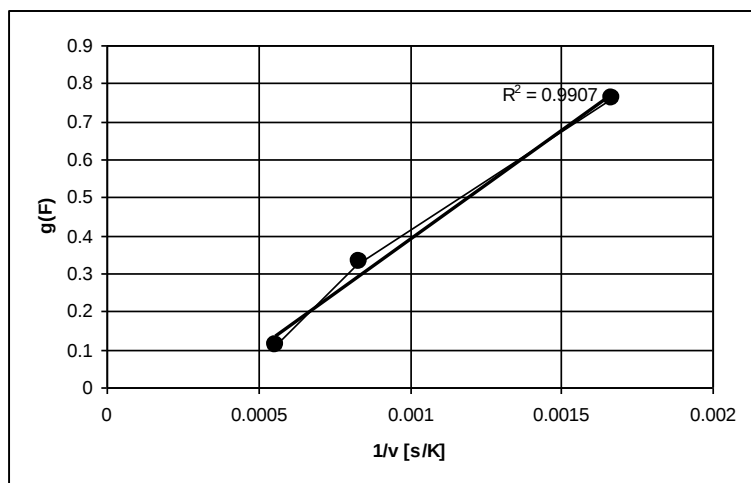


330°C

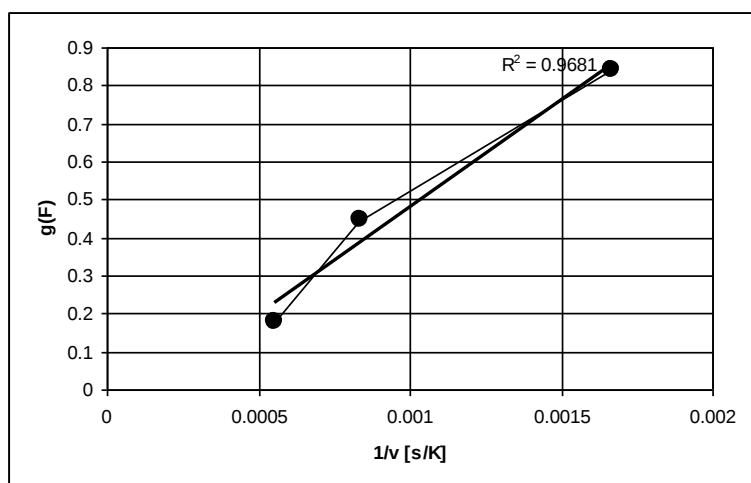


335°C

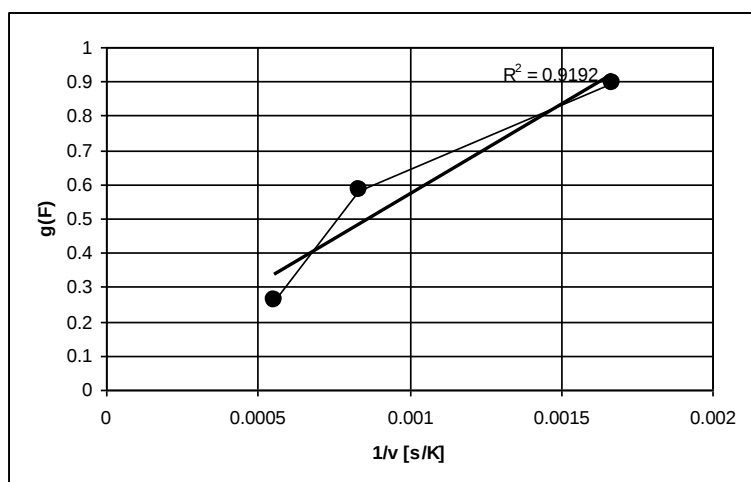
$$g(F) = F$$



325°C

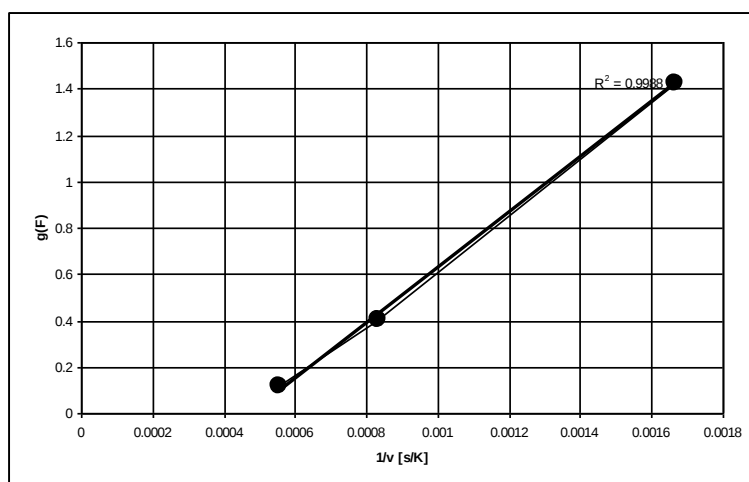


330°C

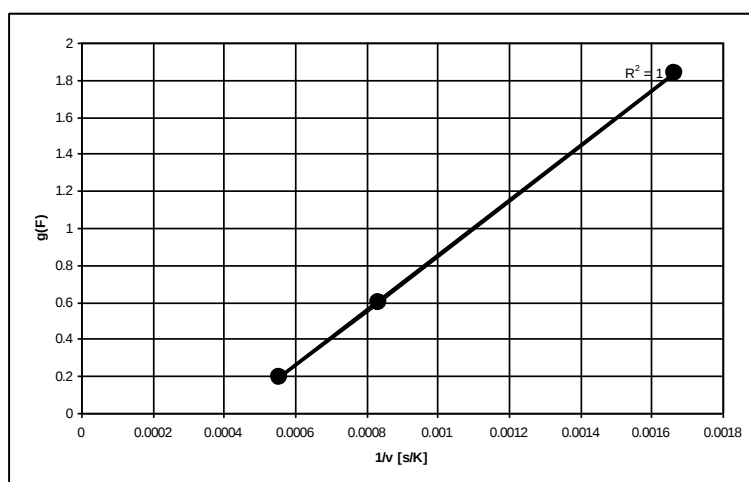


335°C

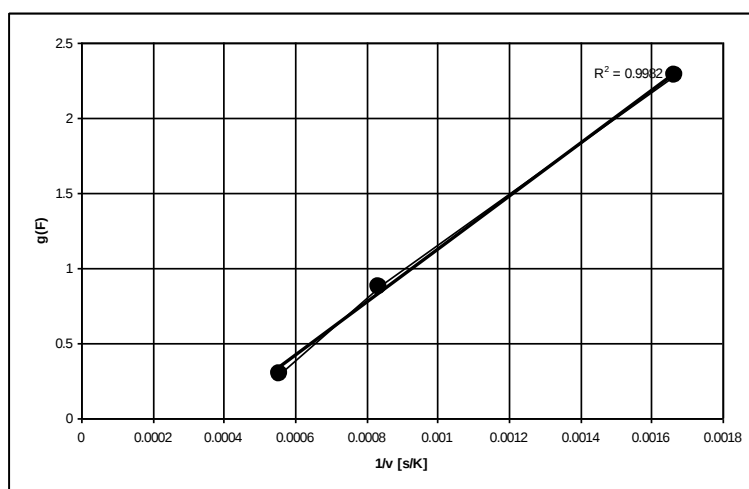
$$g(F) = \ln\left(\frac{1}{1-F}\right)$$



325°C

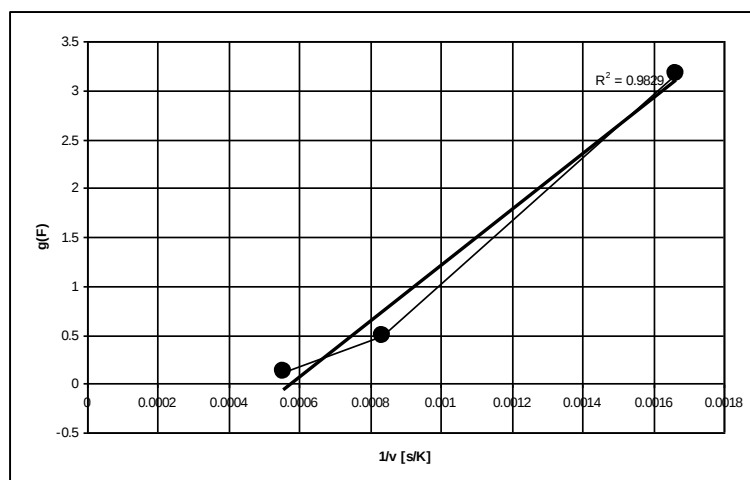


330°C

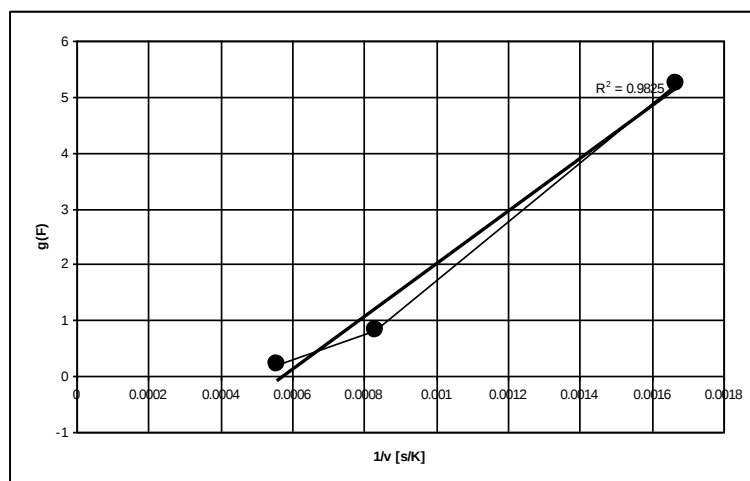


335°C

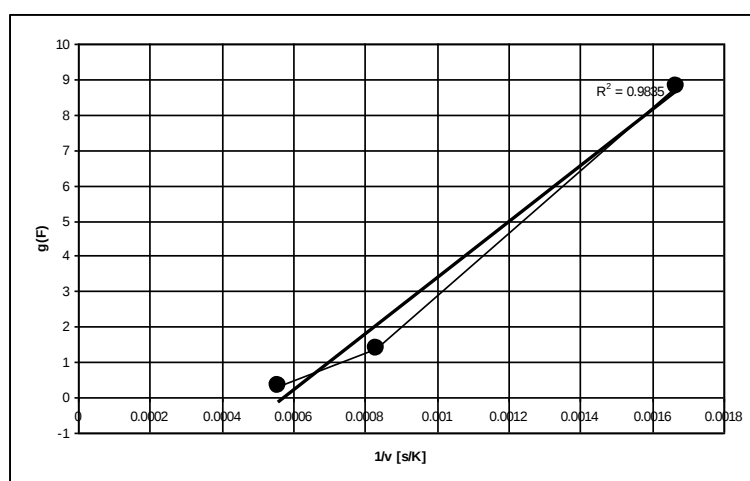
$$g(F) = \frac{1}{1-F} - 1$$



325°C

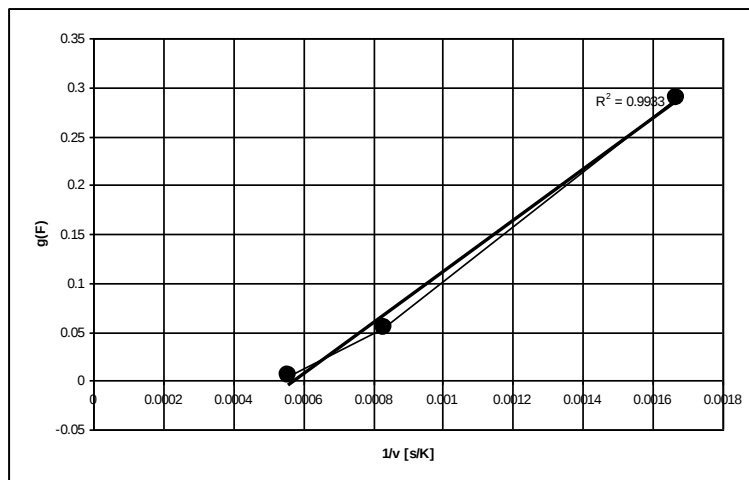


330°C

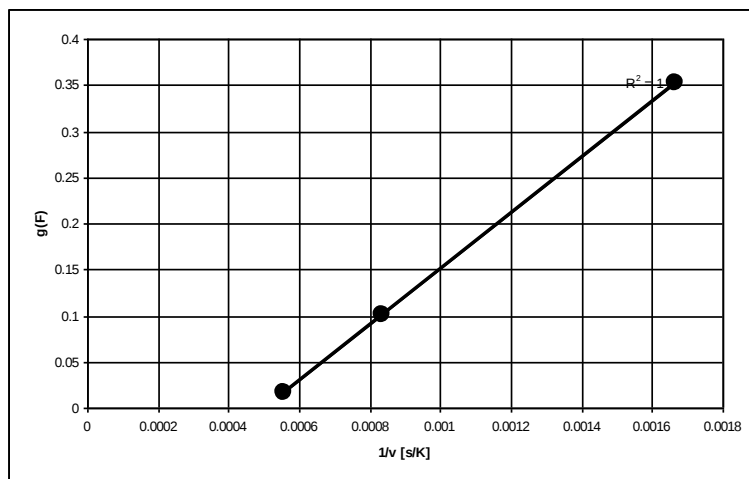


335°C

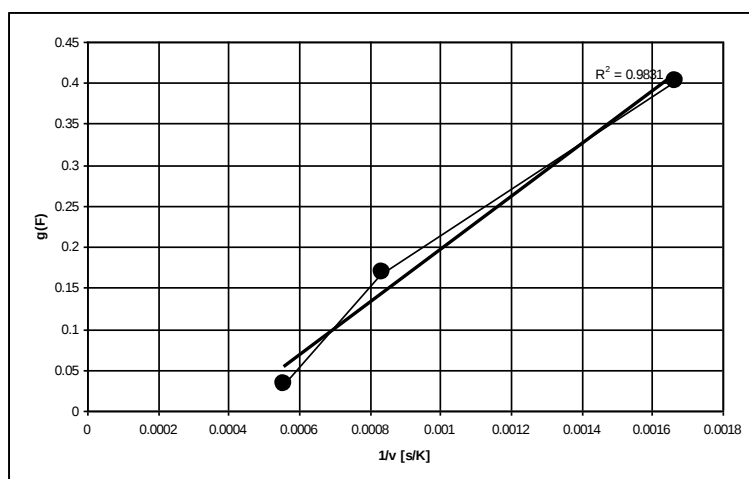
$$g(F) = \frac{1}{2} F^2, \text{ diffúziós}$$



325°C

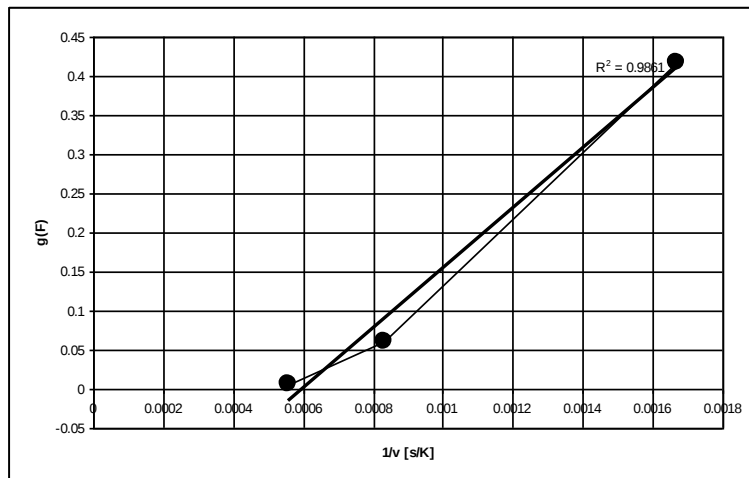


330°C

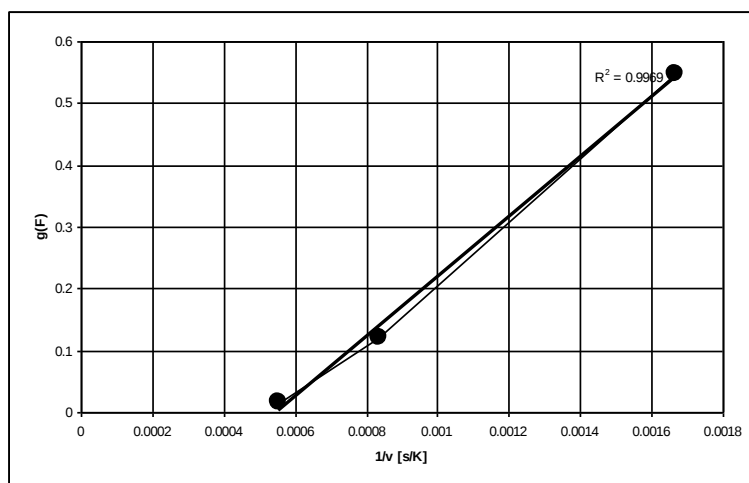


335°C

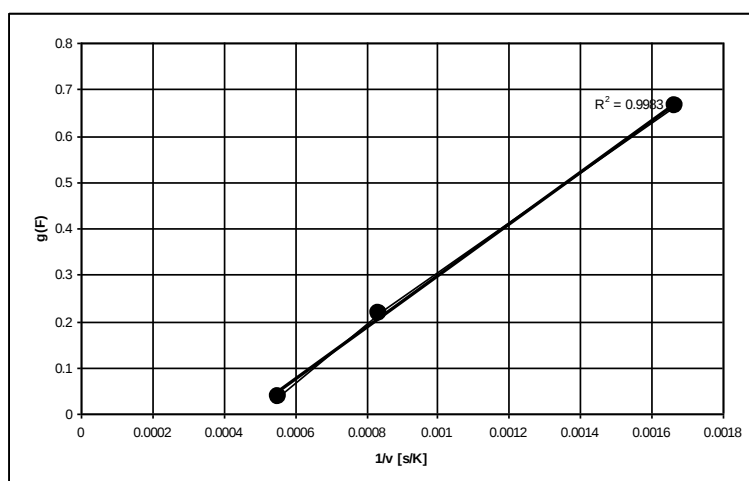
$$g(F) = (1 - F) \ln(1 - F) + F, \text{ diffúziós}$$



325°C

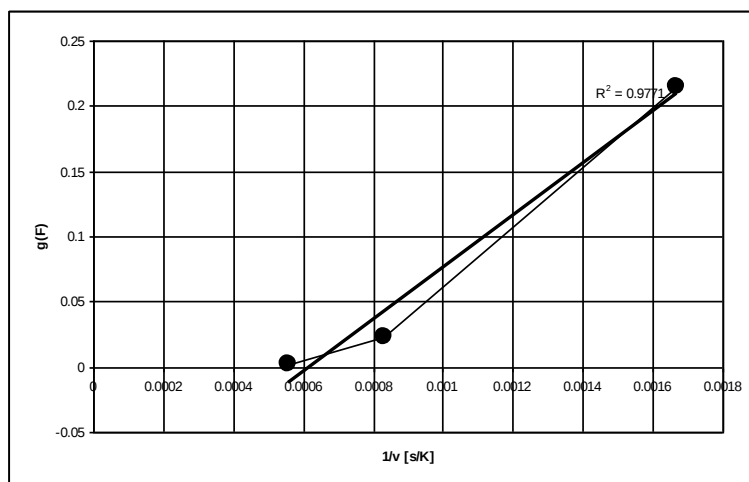


330°C

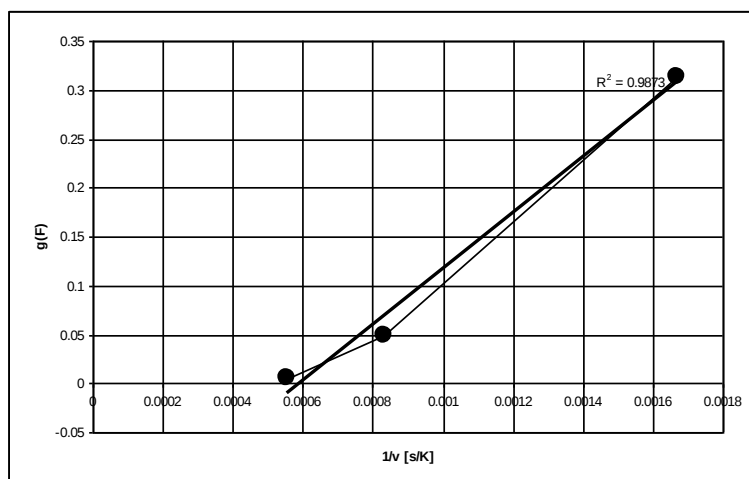


335°C

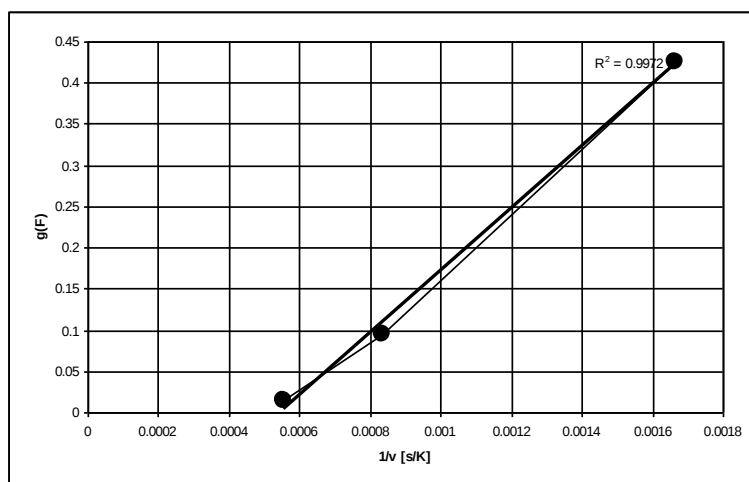
$$g(F) = \frac{3}{2} \left[1 - (1 - F)^{\frac{1}{3}} \right]^2, \text{ diffúziós}$$



325°C

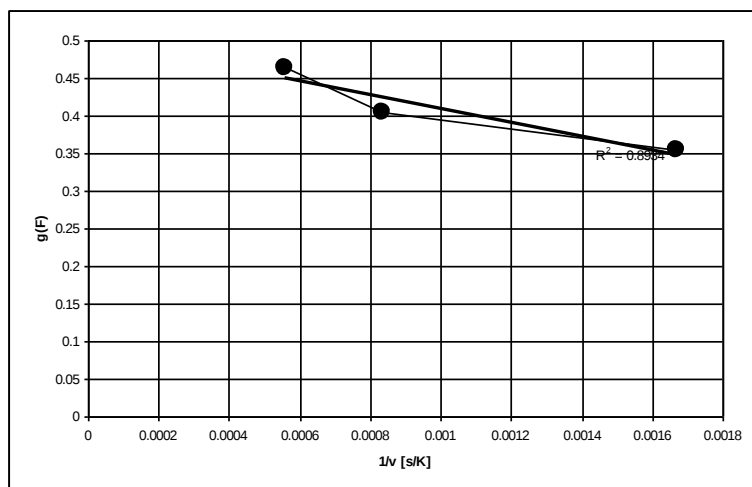


330°C

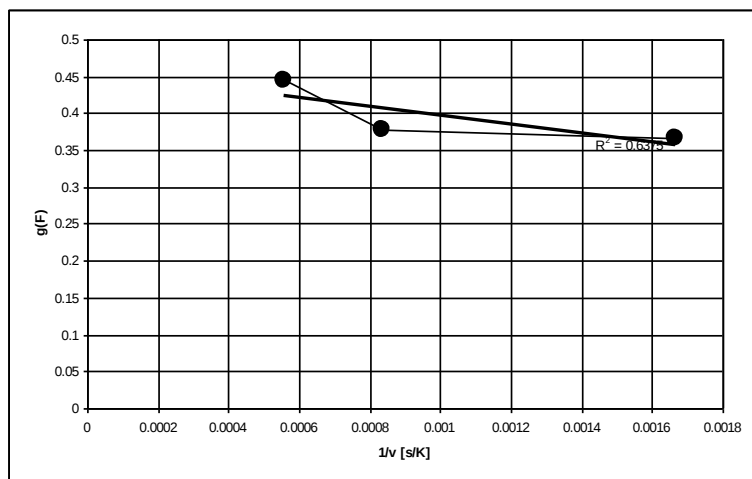


335°C

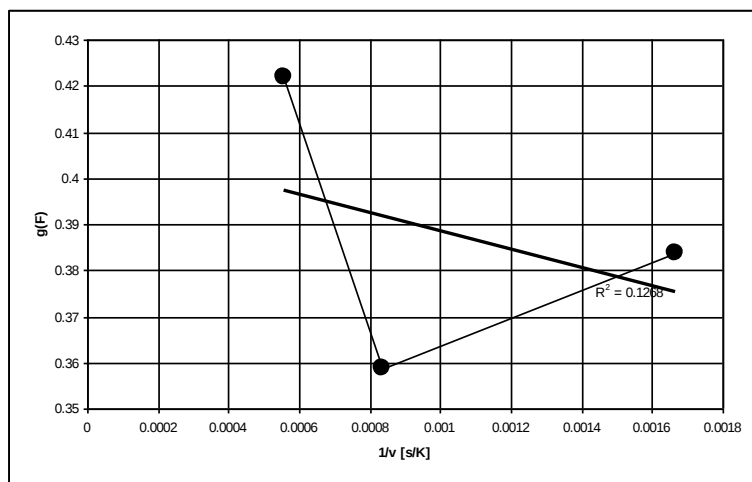
$$g(F) = \frac{3}{2} \left[1 - \frac{2F}{3} \right] - (1-F)^{\frac{2}{3}}, \text{ diffúziós}$$



325°C



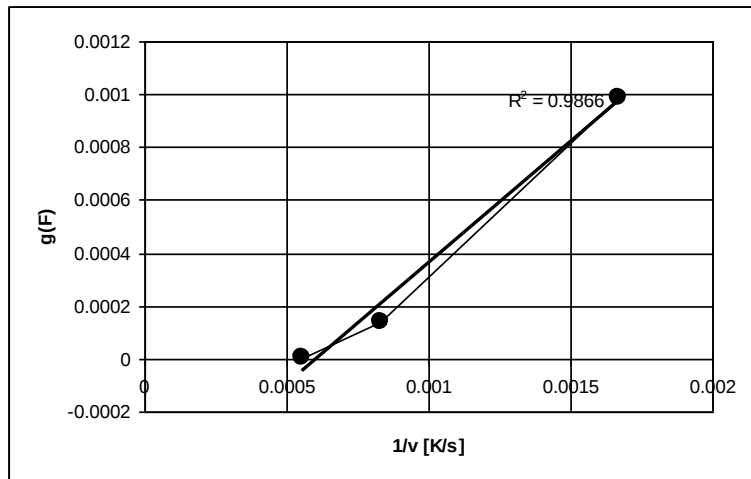
330°C



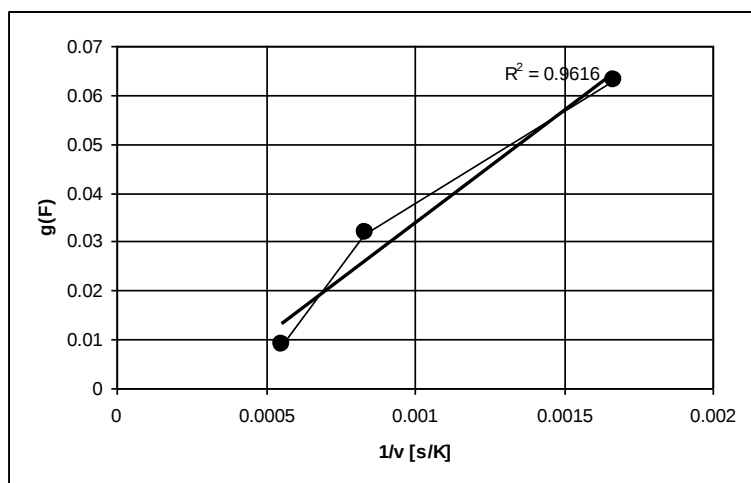
335°C

A CuAlNiMnFe ötvözet ausztenit→bainit átalakulásának kinetikai vizsgálatához használt $g(F)$ diagramok

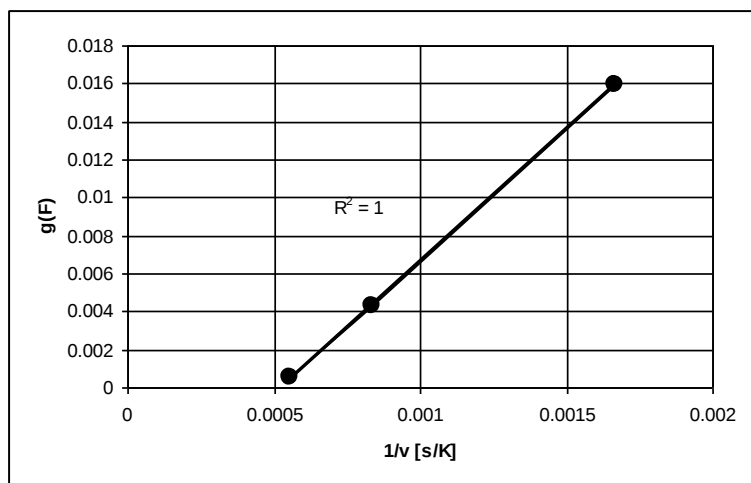
$$g(F) = nF^{\frac{1}{n}}, \text{ hatvány}$$



320°C

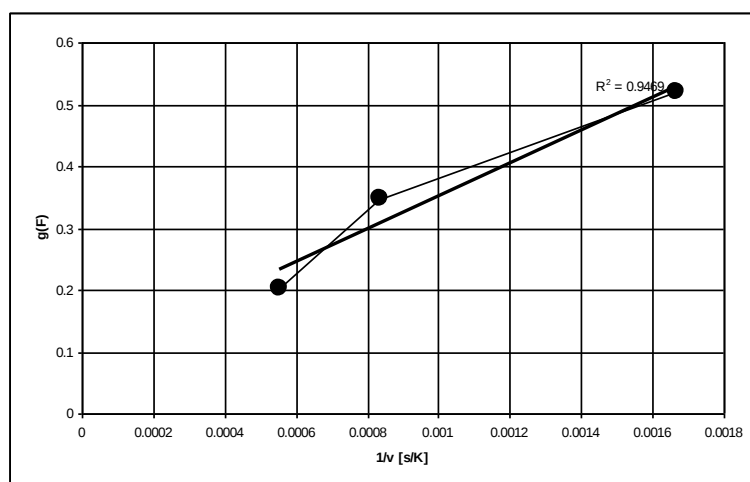


330°C

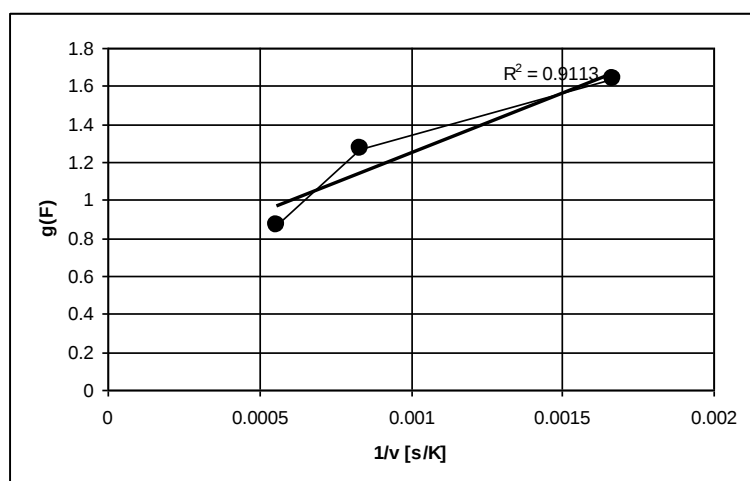


340°C

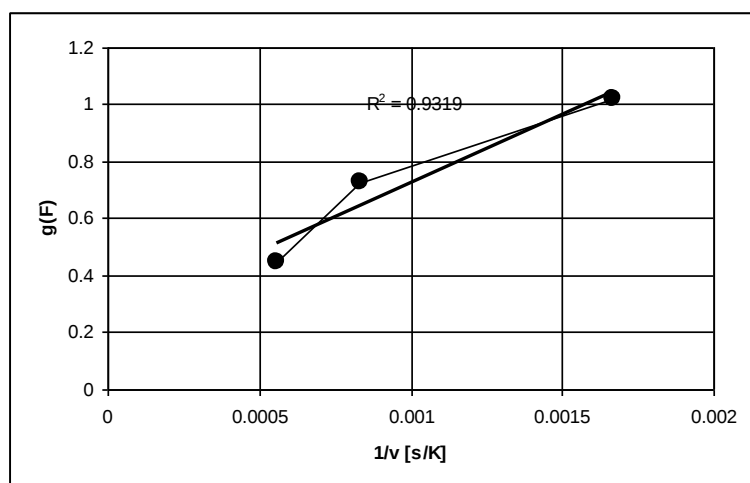
$$g(F) = n \left[1 - (1 - F)^{\frac{1}{n}} \right], \text{ geometriai}$$



320°C

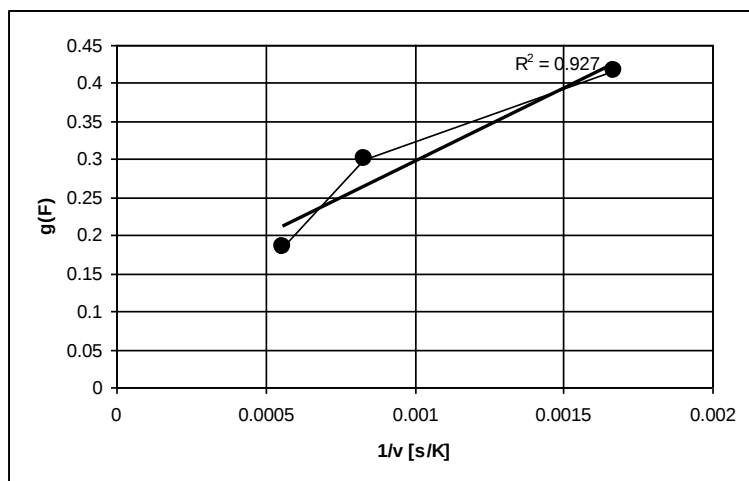


330°C

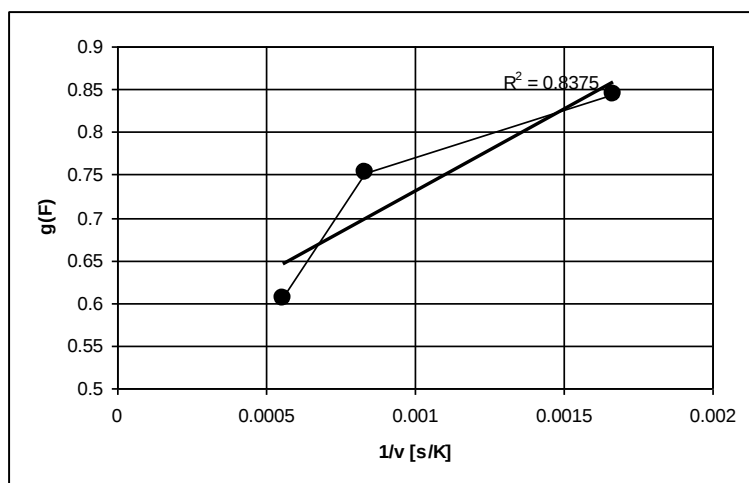


340°C

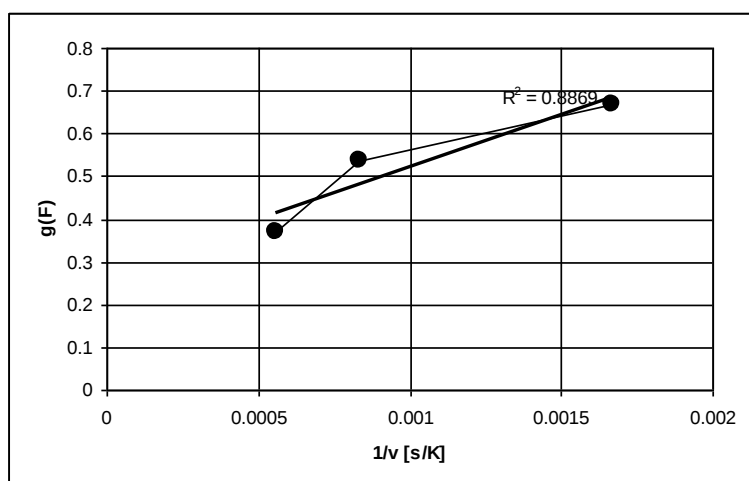
$$g(F) = F$$



320°C

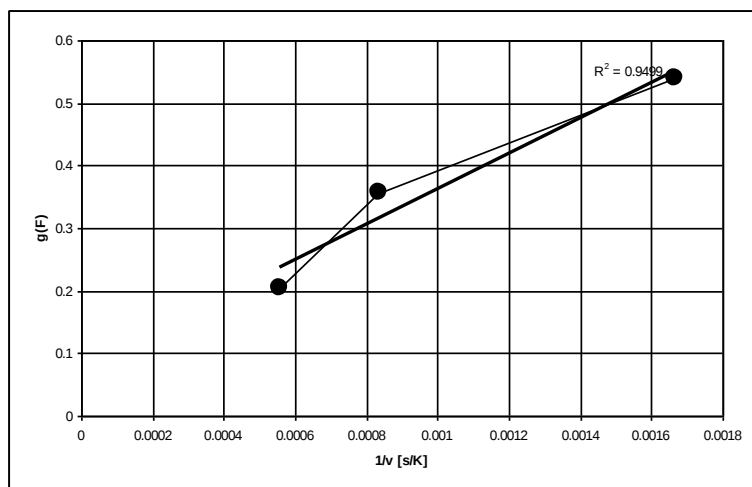


330°C

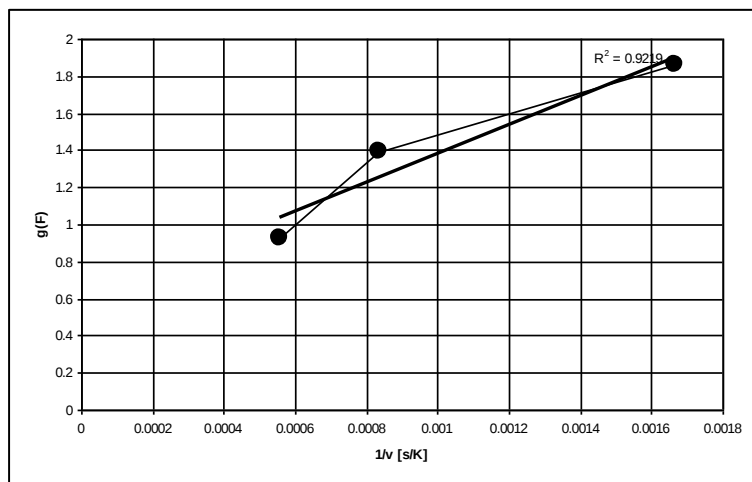


340°C

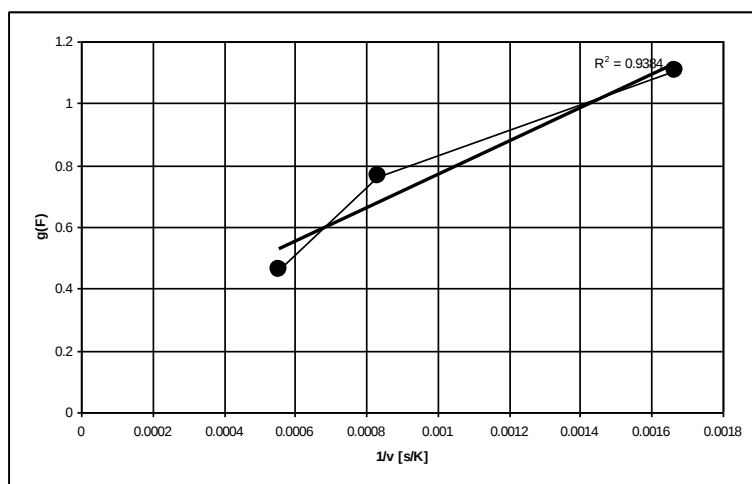
$$g(F) = \ln\left(\frac{1}{1-F}\right)$$



320°C

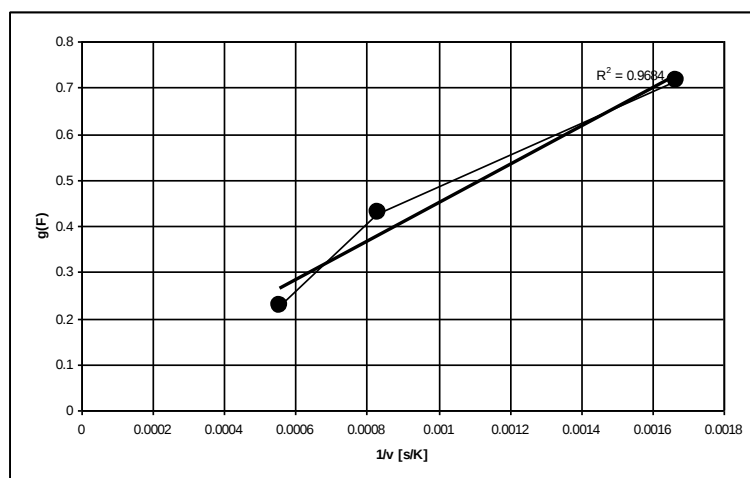


330°C

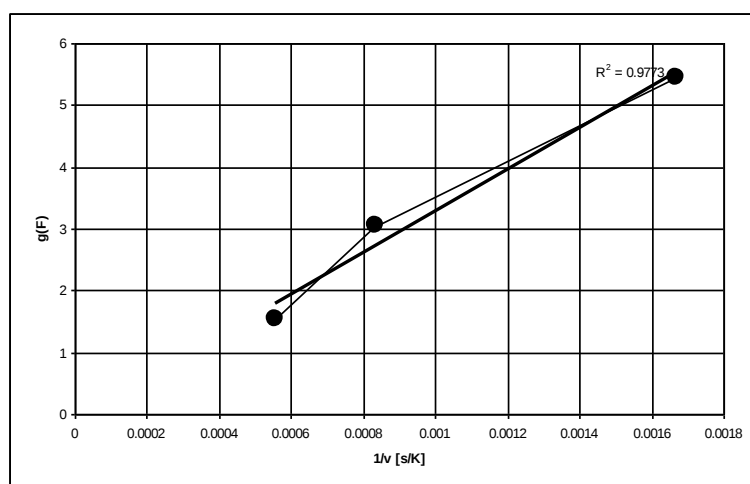


340°C

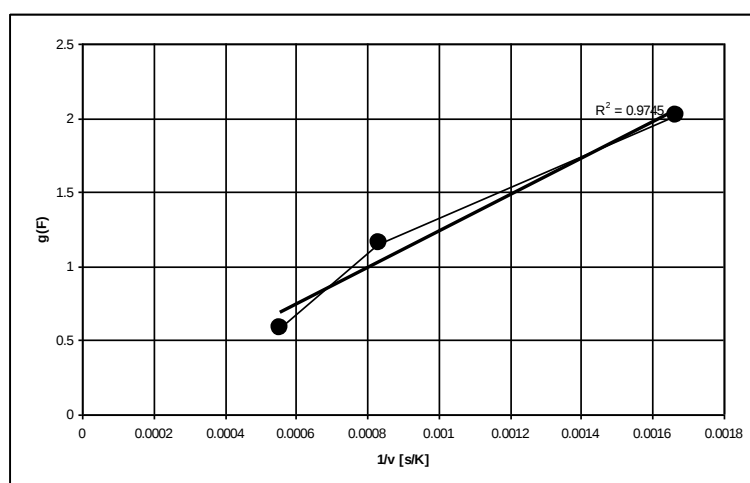
$$g(F) = \frac{1}{1-F} - 1$$



320°C

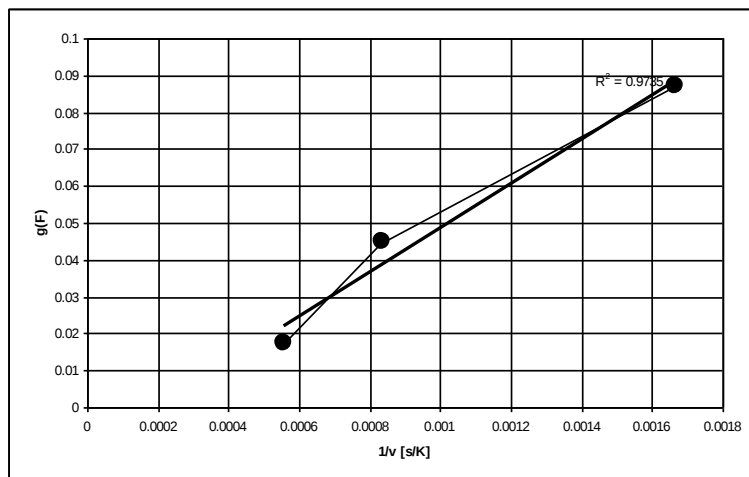


330°C

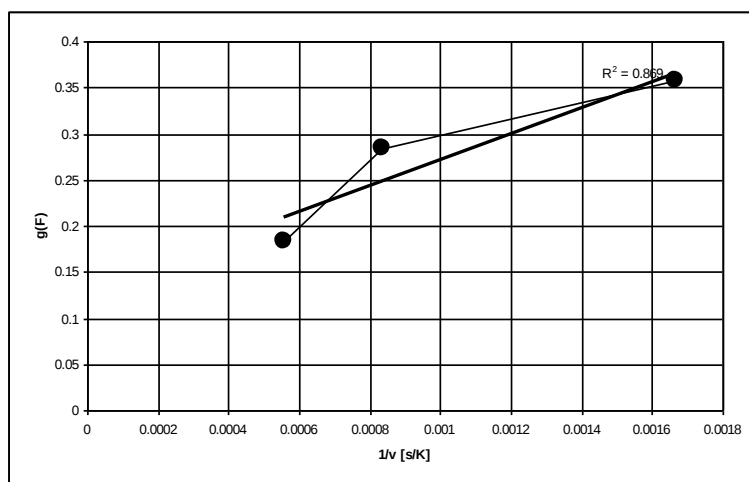


340°C

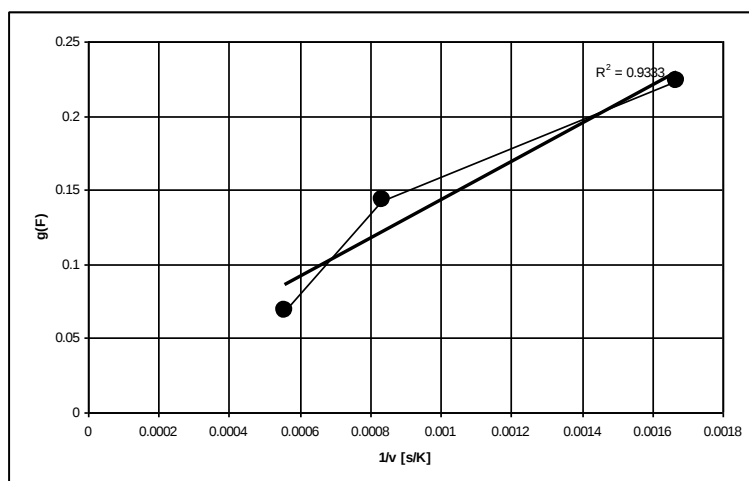
$$g(F) = \frac{1}{2} F^2, \text{ diffúziós}$$



320°C

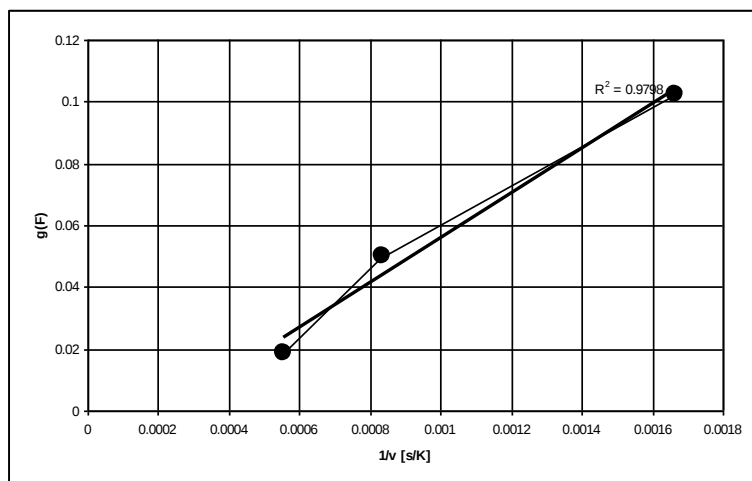


330°C

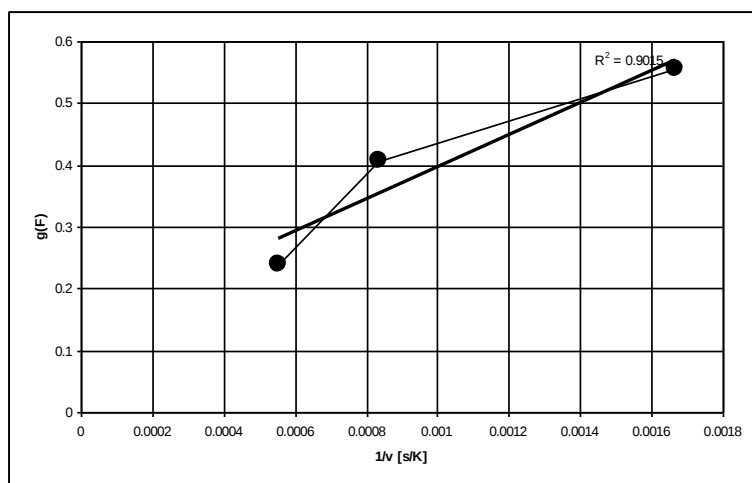


340°C

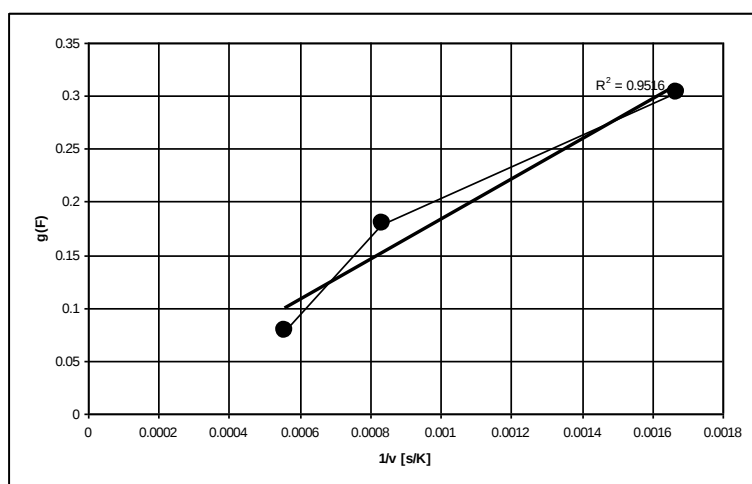
$$g(F) = (1 - F) \ln(1 - F) + F, \text{ diffúziós}$$



320°C

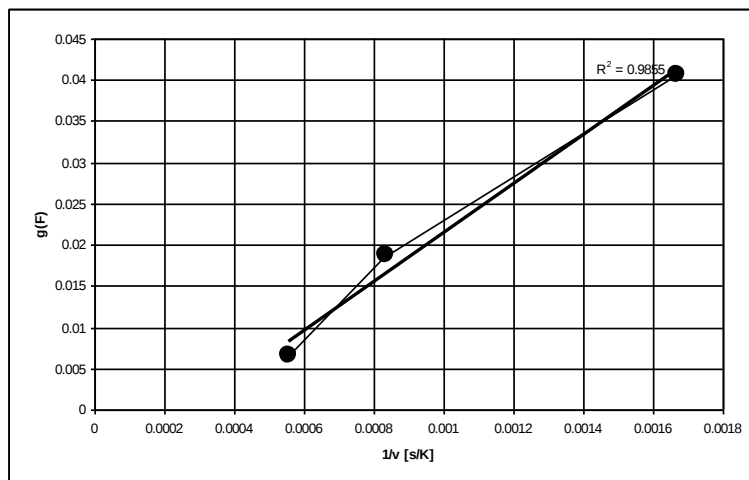


330°C

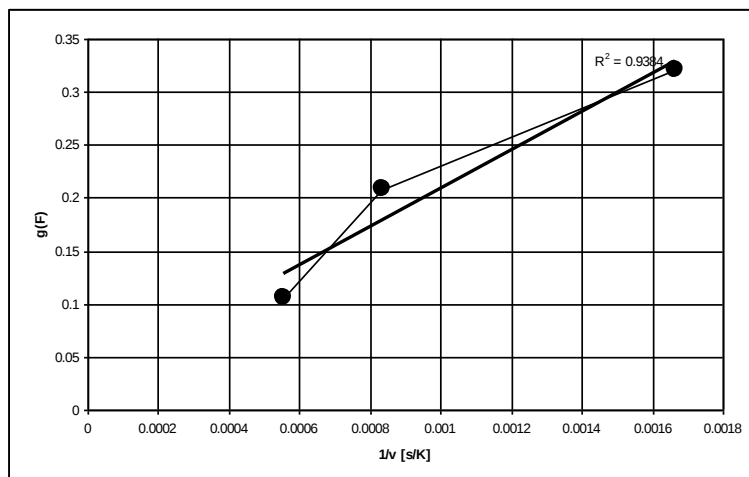


340°C

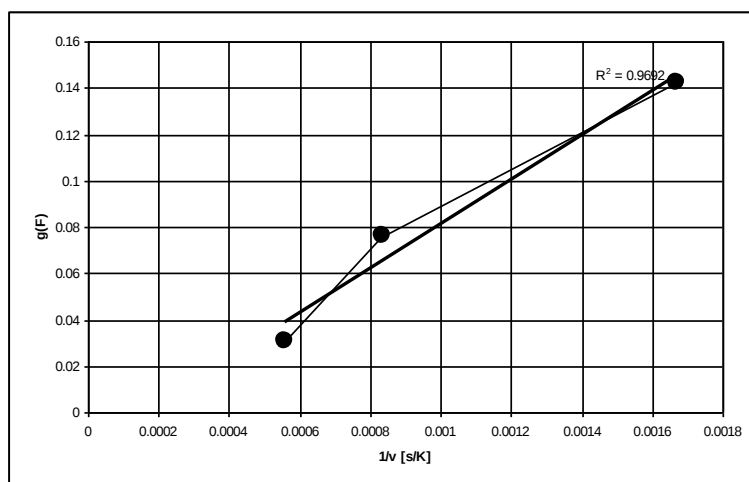
$$g(F) = \frac{3}{2} \left[1 - (1 - F)^{\frac{1}{3}} \right]^2, \text{ diffúziós}$$



320°C

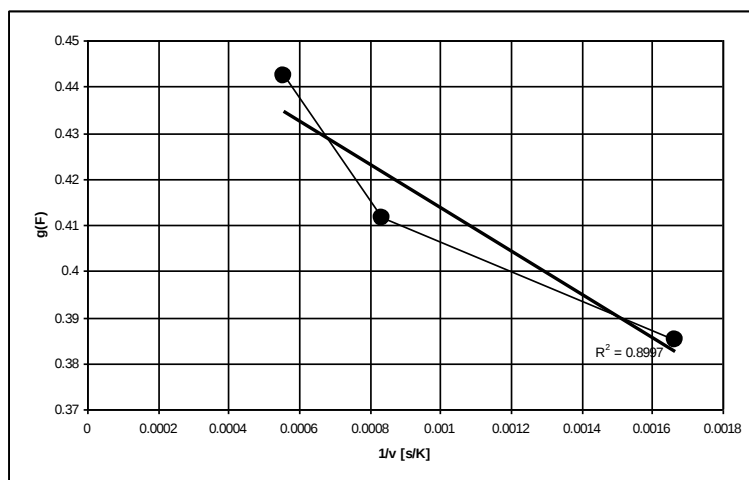


330°C

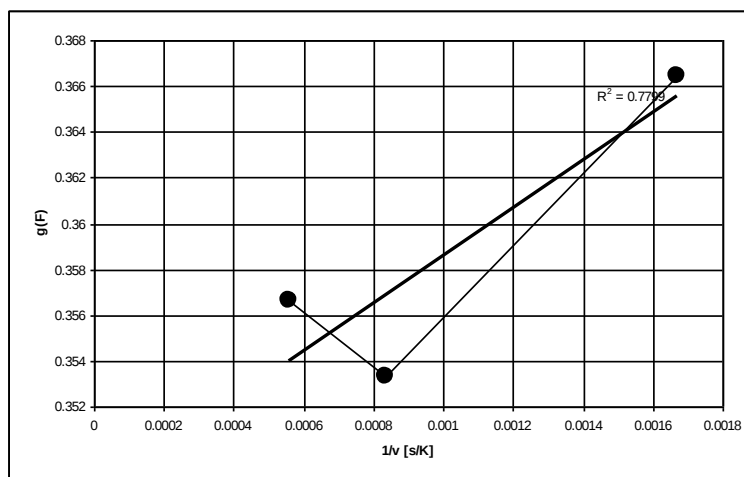


340°C

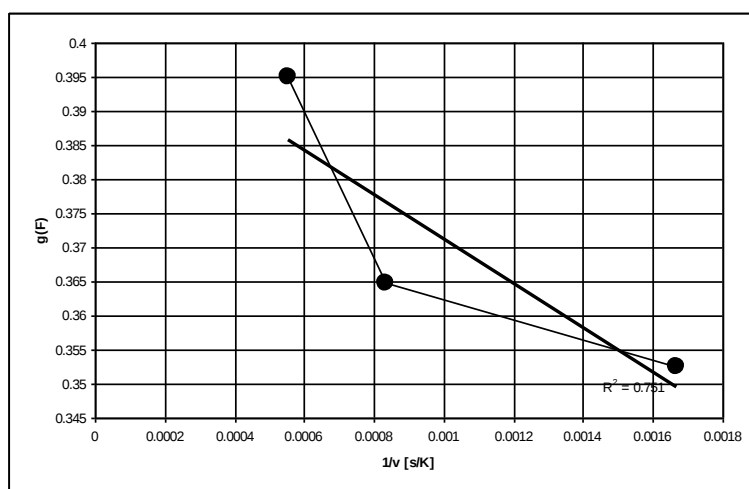
$$g(F) = \frac{3}{2} \left[1 - \frac{2F}{3} \right] - (1-F)^{\frac{2}{3}}, \text{ diffúziós}$$



320°C



330°C



340°C