



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
KÖZLEKEDÉSMÉRNÖKI KAR**

**Kandó Kálmán Multidiszciplináris Műszaki Tudományok
Doktori Iskola**

Doktori téziszfüzet

**A SZERKEZETI RELAXÁCIÓ ÉS A HIDROGÉNABSORPCIÓ ÚJ
JELENSÉGEI, VALAMINT HATÁSUK A FE-ALAPÚ AMORF
ÖTVÖZETEK MÁGNESES TULAJDONSÁGAIRA**
című Ph.D. értekezés összefoglaló kivonata

Készítette:
Bán Krisztián
okleveles gépészmérnök

Témavezető:
Dr. Lovas Antal
műszaki tudomány kandidátusa

**Budapest
2009**

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés	2
2. Az irodalomban korábban vizsgált kérdések	4
2.1. Üvegátalakulás, üvegállapot és a szerkezeti relaxáció	4
2.2. A szerkezeti relaxáció hatása a mágneses tulajdonságokra	6
2.2.1. A mélyhűtés hatása az amorf Curie-hőmérsékletre (T_C^{am} -re)	6
2.3. H-abszorpció amorf ötvözetekben	7
2.4. Az irodalmi eredmények összefoglalása	8
3. Célkitűzések	8
4. Vizsgált anyagok, vizsgálati eszközök, módszerek	10
4.1. Ötvözetek és vizsgálatok	10
4.2. Vizsgálati módszerek	10
5. Kísérleti eredmények	12
5.1. Az AC szuszceptibilitás-mérő berendezés fejlesztése	12
5.2. A szerkezeti relaxáció új jelenségei	12
5.2.1. Curie-pont relaxáció vizsgálata FeNiCrSiB ötvözetekben	12
5.2.2. A komplex termikus előélet hatásának vizsgálata a Curie-pont mozgására Fe-Ni-alapú amorf ötvözetekben	13
5.2.3. Fe(SiB) amorf rendszerekben lejátszódó Curie-pont-relaxációs folyamatok	15
5.2.4. A T_C^{am} relaxációs jelenségek értelmezése: a Fe-Ni ötvözetrendszer többfázisú jellegének átöröklődése az amorf állapotra	16
5.3. Hidrogénabszorpció	19
5.3.1. A feszültségérzékeny mágneses tulajdonságok változása a H-deszorpció hatására különböző termikus előéletű mintákban	19
5.3.2. A hidrogén-abszorpció hatása az amorf Curie-hőmérsékletre	20
5.3.3. A mélyhűtés hatása a hidrogénoldó képességre	21
5.3.4. A H-oldódás jelenségeinek értelmezése a lokális környezetek, klaszterek létezése alapján	22
5.4. A kísérleti eredmények összefoglalása	23
6. Új tudományos eredmények megfogalmazása tézisekben	24
7. Saját publikációk	26
8. Irodalom	27

1. BEVEZETÉS

Az üvegfémek alkalmazása immár több évtizedes múltra tekint vissza. Szerkezetének azon tulajdonsága, hogy a többi fémes ötvözettel ellentétben nincs kristályos rendjük, sok alkalmazást tekintve bizonyult előnynek. A mai alkalmazásokban főleg jó lágymágneses tulajdonságaikat használják ki (vasmagok, mágneses szenzorok stb.), és a nanokristályos vasmagok kiinduló alapanyaga, de sokat ígérnek különleges mechanikai és korróziós tulajdonságaik is. Az alkalmazásoknak (főleg gépelemként) sok esetben a geometria szab határt, amely a gyártási eljárás következménye. Ma az amorf ötvözetek leggyakrabban alkalmazott gyártási módszere a szabad folyadéksugaras eljárás, illetve a folyamatos síköntés. A sok alkalmazásközpontú kutatás mellett a gyártási technológiák, amelyekkel az anyagjellemzőket állítjuk be, olyan fizikai jelenségeket és kérdéseket érintenek, amelyek fizikai és anyagtudományi háttere a mai napig sem tisztázott, továbbá a nemzetközi tudományos életben is fokozottabb kutatás zajlik az érintett témákban. Folyamatosan várhatóak újabb jelenségek és alkalmazások, de főleg fejlesztések megjelenése is. Az **1. táblázatban** összefoglalom a fontosabb alkalmazásokat, a kapcsolódó tulajdonságokat, technológiákat és a hátteret adó fizikai jelenségeket.

A dolgozat két jelenség során megfigyelhető, a Curie-hőmérséklet változására vonatkozó kísérleti eredmények ismertetésére és értékelésére tesz kísérletet. Az egyik a **szerkezeti relaxáció**, a másik a **hidrogénoldódás** hatására bekövetkező változások. Külön-külön mindkét jelenségegyüttést részletesen tanulmányozták már az irodalomban [1, 2, 3, 4, 5]. Megfigyelhető ugyanakkor, hogy mind a szerkezeti relaxáció, mind a H-oldódás mechanizmusának atomi szintű értelmezése még a mai napig sem tekinthető lezártnak. Ennek az a legfőbb akadálya, hogy a jelenségek tekintélyes része nem, vagy csak igen nagy nehézségek árán vethető össze közvetlen szerkezetvizsgálati eredményekkel. Olyan kismértékű szerkezetváltozásokat, amelyek ekkor bekövetkeznek, csak jelentős kísérleti nehézségekkel lehet kimutatni. Mindezek ellenére **az eredményezett fizikai tulajdonságváltozások** feltűnőek, és **nagy műszaki jelentőségűek** (pl. lágymágneses és mechanikai tulajdonságok változása a relaxáció során).

1. táblázat Az üvegfémek alkalmazásai, a kapcsolódó fizikai tulajdonságok és jelenségek, az alkalmazott technológiák és az anyagtudományi háttere

A tanszéken már kutatott alkalmazások:			
Alkalmazás:	Alkalmazott tulajdonságok, fizikai jelenségek	Kapcsolódó technológiák	Fizikai, anyagtudományi háttér
induktív elemek, transzformátorok vasmag-alapanyaga	lágymágneses tulajdonságok	hőkezelések, nanokristályosító hők., ötvözés	szerkezeti relaxáció, kristályosodási mechanizmus, ötvözőhatás
betonágyba építhető kültéri fűtési-rendszer	nagyobb fajlagos ellenállás, kedvező korróziós tulajdonságok, könnyű kezelhetőség		termikus stabilitás → szerkezeti relaxáció
érzékelők: a ferromágneses-paramágneses átalakuláson alapuló hőmérsékletkapcsoló kültéri fűtési-rendszerhez	ferromágneses-paramágneses átalakulás: Curie-hőmérséklet	Curie-hőmérséklet beállítása ötvözéssel, hőkezeléssel	ötvözőhatás, szerkezeti relaxáció, tulajdonságok termikus stabilitása → szerkezeti relaxáció hatása
tömbi alkatrész alapanyagok	üvegképző hajlam	öntés, hőkezelések	üvegátalakulás, szerkezeti relaxáció
A tanszéken nem kutatott alkalmazások:			
hőmérsékletkapcsolók: hűtővíz, motorolaj hőmérsékletének figyelése	ferromágneses-paramágneses átalakulás: Curie-hőmérséklet	Curie-hőmérséklet beállítása ötvözéssel, hőkezeléssel	ötvözőhatás, szerkezeti relaxáció, tulajdonságok termikus stabilitása → szerk. relax. hatása
helyzetérzékelő szenzorok: pl. gyújtásjeladó, fordulatszám-mérő	Barkhausen-effektus, magnetoinduktív elv, lágymágneses tulajdonságok	hőkezelések, nanokristályosító hők., ötvözés	szerkezeti relaxáció, kristályosodási mechanizmus, ötvözőhatás
nagyérzékenységű mágn. térmérők	lágymágneses tulajdonságok	hőkezelések, ötvözés	szerkezeti relaxáció, ötvözőhatás

Lényegében a szerkezeti relaxáció témaköréhez sorolható a dolgozatban tárgyalt harmadik jelenség is. Ez a **cseppfolyós nitrogénes kezelés hatásának (77K) vizsgálata** az amorf ötvözetek tulajdonságaira. Az ilyen jellegű vizsgálatok az irodalomban csak egy évtizedes múltra tekintenek

vissza. A dolgozatban kizárólag a **mágneses tulajdonságokra, főleg az amorf Curie-hőmérsékletre** gyakorolt hatását vizsgáltam.

Az amorf anyagok területén még ma sincsenek olyan leírások, modellek, amelyek minden jelenséget lefednének. Míg a kristályos anyagok szerkezetét jól ismerjük, az üvegszerkezetnek csak közelítő meghatározásai léteznek. A fizikai tulajdonságok és a szerkezeti jellemzők összekapcsolásához szükségünk van jó leírásokra, hogy a kísérleti eredményeket értelmezni tudjuk, és a műszaki alkalmazáskor tervezhessünk velük.

A hidrogénoldódás elméletének vizsgálata eredetileg az általa okozott hibák, károsodások megelőzésének szándékából ered. Később kapcsolódott hozzá a hidrogéntárolás gyakorlati igénye, mint a legbiztonságosabb hidrogéntárolási forma. A második igény, ellentétben a szilárd oldat képződésével járó kölcsönhatással, már inkább a fémhidrid vegyületfázis kialakulásának elméletére irányul. Eddig nem merült fel olyan gyakorlati igény, amely a hidrogénoldódást, mint egyes fizikai tulajdonságok módosításának eszközt vizsgálta volna.

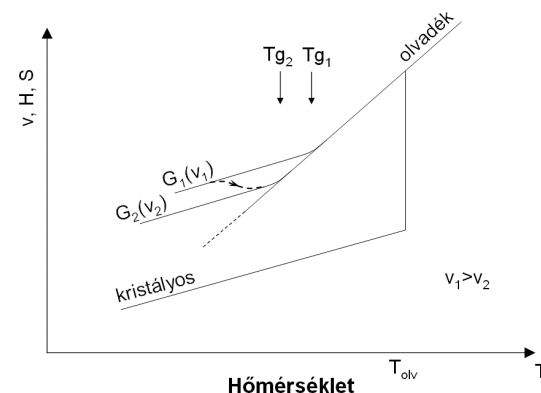
A dolgozatban olyan jelenségekről lesz szó, amelyekben a hidrogén oldódásának közvetett (mágneses tulajdonságokban megnyilvánuló) hatása jelenik meg. Noha az amorf ötvözetekben az oldott H mennyisége ilyen esetekben csekély, hatása a fizikai tulajdonságokra mégis jelentős. Látni fogjuk, hogy a Curie-hőmérsékletre gyakorolt hatásuk a legtöbb esetben megfordítható (reverzibilis), tehát csak addig áll fenn a hatás, ameddig az oldott H is jelen van az ötvözetben. A dolgozatban kitérek arra is, hogy az oldott H hatása valamint a 77K hőmérsékletű kezelések milyen értelemben függhetnek össze a szerkezeti relaxációval.

2. AZ IRODALOMBAN KORÁBBAN VIZSGÁLT KÉRDÉSEK

2.1. Üvegátalakulás, üvegállapot és a szerkezeti relaxáció

Az ötvözeteket általában a kristályos rend jellemzi, azonban egy megfelelően választott ötvözettel és az olvadék gyorslehűtésével elérhető az üvegszerű állapot. A gyorslehűtés miatt elmarad az olvadék kristályosodása, és a termodinamikai állapotfüggvényekben nem a kristályosodásra jellemző törésszerű változás, hanem egy folytonos átmenet történik meg az üvegátalakulás hőmérsékletén (T_g , l. **1. ábra**). Így a hűtési sebességtől függően különböző üvegállapotok alakulnak ki (G_1 , G_2 ...) Ez egyensúlyi

állapottól való eltérést eredményez, amelynek jellemzője, hogy többlet entalpiával (H), entrópiával (S) és befagyasztott többlet térfogattal rendelkezik.



1. ábra A termodinamikai állapotjelzők (H: entalpia, S: entrópia) és a fajtérfogat (v) sematikus ábrázolása az üvegátalakulás során két különböző hűtési sebességgel előállított üveg esetében [2 alapján].

A szerkezeti relaxáció diffúzió nélküli rövid távú szerkezeti átrendeződést jelent, amelynek során az ötvözet termodinamikai értelemben stabillabb üvegállapotba kerül (pl. G_1 -ből G_2 -be). A szerkezeti relaxációban két összetevő folyamat vesz egyszerre részt. Az egyik rövid távú topológiai, a másik rövid távú kémiai átrendeződést eredményez (TSRO és CSRO). Hatásukra a tulajdonságok reverzibilisen vagy irreverzibilisen változhatnak.

Az amorf állapot jellemzésére több elméletet és fogalmat vezettek be. A **2. táblázatban** megadom azokat a fontosabb fogalmakat, amelyeket a mágneses tulajdonságok és a H-oldódás leírására használtam a szerkezeti relaxáció hatásának vizsgálatához.

2. táblázat Az üvegállapot fontosabb fogalmai

Szabad térfogat [6,7]	Minden olyan atom, amely az ideális térfogatához képest többlet térfogattal rendelkezik.
Folyási hiba [6,7], Diffúziós hiba [3],	A folyási hiba olyan atom, amelynek szabad térfogata meghalad egy kritikus értéket. Mindkét hiba a nevében nevezett tulajdonság kialakításáért felel.
Klaszterelmélet [8]	Az elmélet szerint az üvegszerkezet a nanométeres skálán nem homogén, hanem különböző szerkezeti és kémiai tulajdonsággal rendelkező atomi környezetekből áll.

2.2. A szerkezeti relaxáció hatása a mágneses tulajdonságokra

Több szerző foglalkozott a szerkezeti relaxáció és a mágneses tulajdonságok kapcsolatával. Az eredmények részletes elemzése megtalálható a [9, 2] összefoglaló irodalmakban. Általában elmondható, hogy a feszültségre és szerkezetre érzékeny mágneses tulajdonságokra a relaxáció két úton hat: egyszer a szabad térfogat kihőkezelésével az átlagos atomi távolságok is megváltoznak, azaz a Bethe–Slater-görbe értelmében változik a mágneses csatolás erőssége, másodsorban a belső feszültségek leépülésén keresztül. Így például nagy mértékben csökken a magnetostrikciós anizotrópia, vagy a koercitív erő csökkenése mellett a permeabilitás megnövekszik, azaz mágnesesen lágyul az ötvözet.

Az irodalom a következő általános érvényű megállapításokat teszi a szerkezeti relaxáció és az amorf Curie-hőmérséklet (T_C^{am}) viszonyáról:

- hőkezelés hatására a gyorsított állapot T_C^{am} -e **monoton növekszik**,
- a T_C^{am} **telítési értéke fordított arányban van a hőkezelés hőmérsékletével**, [10, 11, 12], de ez az inverz kapcsolat a T_g 70%-a feletti hőkezelések esetén általános [9, 1696. o.].

2.2.1. A mélyhűtés hatása az amorf Curie-hőmérsékletre (T_C^{am} -re)

A mélyhűtéses kezelés hatására az elmúlt évtizedben figyeltek fel, és kezdték szélesebb körben vizsgálni. A kezelés lényege, hogy a mintát tartósan cseppfolyós nitrogénbe ($-196^\circ\text{C} = 77\text{K}$) helyezik. Főleg arra figyeltek fel, hogy a mélyhűtéses kezelés hatására a vizsgált fizikai tulajdonságokban és az amorf anyagok szerkezetében irreverzibilis változások következtek be [13]. Kezdetben a mechanikai és a mágneses tulajdonságok módosíthatóságát vizsgálták [14]. A mágneses tulajdonságok vizsgálata azért is került az érdeklődés középpontjába, mert a tapasztalatok szerint nagyon érzékenyen mutatják ki (bár indirekt módon) a mélyhűtés során létrejött szerkezeti változásokat. Fe- és Co-alapú amorf szalagokon végrehajtott termomágneses mérések során sok esetben a T_C^{am} csökkenését tapasztalták. A csökkenő mágneses csatolás okaként a belső feszültség által indukált helyi összetétel-eltolódást jelölték meg, amelynek során a szomszédos fém-fém környezetek metalloidd-tartalma (Si, B) megnövekszik [15].

Megvizsgálták azt is, hogy az előzetes hőkezelésnek (relaxáció) milyen irányban és mértékben van befolyása a mélyhűtés hatására [16]. Az egyik vizsgált mágneses mennyiség a telítési mágneszettség volt, a másik a koercitív erő, amely feszültségre érzékeny mágneses tulajdonság. A

telítési mágneszettség a hibahatáron belül változott (ez főleg összetétel-függő mennyiség), míg a koercitív erő mind a hőkezelés, mind a mélyhűtés alkalmazott idejétől függően hol csökkent, hol növekedett. Ezt azzal magyarázták, hogy a megelőző hőkezelés főleg a gyártási feszültségeket szünteti meg, míg a mélyhűtés az összetétel-ingadozásból adódó feszültségekre hat. Erre szerkezetvizsgálati bizonyítékot is szolgáltatott: a neutroindiffrakciós képen a mélyhűtés után az első, a második és a harmadik koordinációs tartományban is az intenzitás-csúcsok eltolódását tapasztalták [17].

2.3. H-abszorpció amorf ötvözetekben

Az amorf ötvözeteknél a H-oldódás leírását egy korábban kidolgozott szerkezeti modellre J. H. Harris és szerzőtársai dolgozták ki. A Harris–Curtin–Tenhover-modell [18] azon alapul, hogy az amorf mátrix egyértelműen felépíthető elemi tetraéderekből. A H ezeket a tetraédereket, interszticiós helyeket foglalja el annak megfelelően, amilyen az egyes helyek energiaszintje. Ez az elmélet jó lehetőséget ad arra, hogy összekapcsoljuk a szerkezeti relaxáció két atomi folyamatával, a kémiai és a topológiai rövid távú átrendeződéssel.

A diffúzióról amorf ötvözetekben jó összefoglalást nyújt [2], de abból a szempontból, hogy a szerkezeti relaxáció milyen mechanizmussal hat a diffúzióra, a legjobb leírást a diffúziós hiba fogalmának bevezetése ad [3]. A diffúziós együttható nagysága és változása a tapasztalatok szerint arányos a diffúziós hiba koncentrációjával. A diffúziós hiba jól összeköthető a szerkezeti relaxáció atomi folyamataival. A diffúziós hiba bevezetésével ugyanis új értelmet nyer a folyási hiba, amely egy diffúziós hibapárként értelmezhető, és a relaxáció során egy diffúziós és egy folyási hiba semlegesíti egymást.

A H-oldódás hatását, amelyet a mágneses tulajdonságokra gyakorol [19 és 20] írja le. Ennek értelmében a hidrogén oldódásakor belső feszültségeket eredményez az amorf mátrixban. Ez megjelenik a feszültségérzékeny mágneses tulajdonságokban, azaz a koercitív erő (H_C), permeabilitás (μ_r) vagy az anizotrópia (K), vizsgálatából indirekt módon kimutatható, hogy a hidrogén jelen van az amorf szerkezetben.

A relaxáció hatásáról a H-oldódására vagy diffúziójára kevés adat áll rendelkezésre. Vas saját diffúziójának relaxációját írja le [2].

A H-oldódás visszahatását az amorf szerkezetre, azaz milyen mértékű irreverzibilis változást okoz a szerkezetben, [21, 22] vizsgálta részleteseb-

ben. A hidrogénoldódás irreverzibilis hatását röntgenvizsgálatokkal is alátámasztották.

2.4. Az irodalmi eredmények összefoglalása

A szerkezeti relaxáció jelenségének széleskörű irodalma van. Az általános elveket lefektették, de az egyes speciális, általános elvektől eltérő jelenségeket nem tudják minden esetben megmagyarázni. Ehhez tartozik a Fe–Ni rendszerek T_C^{am} relaxációja is. Az atomi szintű magyarázatok különösen hiányosak.

A cseppfolyós nitrogénes kezelés hatása új témának számít az irodalomban, vannak már elméleti magyarázatai, de nem nevezhető széles körben kidolgozottnak.

Az irodalomban kevés adat található a H-oldódás és a szerkezeti relaxáció közötti összefüggésről. Különösen igaz ez a ferromágneses (lágymágneses) fémüvegekre, ahol a H oldódásának csekély, mégis jelentékeny a feszültségre érzékeny tulajdonságokra kifejtett hatása. A mélyhűtés hatását pedig ismereteim szerint nem vizsgálták sem kristályos, sem amorf anyagoknál.

3. CÉLKITŰZÉSEK

Átgondolva a mérési igényeket, az első célkitűzés az MTA Szilárdtestfizikai Kutatóintézet **váltakozó áramú (AC) szuszeptibilitásmérő berendezésének fejlesztése** volt. A berendezés a régi változatában nem volt alkalmas a kutatási célok megvalósítására, ezért mind szerkezeti felépítésében, mind a működtető programban változtatásokat kellett végrehajtanom.

A gyakorlati alkalmazások szempontjából is jelentős **FeNi és Finemet alapú amorf ötvözetek** néhány mágneses tulajdonságának előállítástól függő ingadozása (T_C , permeabilitás stb.) keltette fel a figyelmet a szerkezeti relaxáció néhány mágneses vonatkozásának, mindenekelőtt a **T_C^{am} -relaxáció és a H-oldódás újrvizsgálására**. A mérések eredményei **nem egyeznek az irodalom alapján elvárhatóakkal, ezért az okok megértése** az amorf anyagok szerkezeti relaxációja során lejátszódó jelenségek jobb megismerésében segíthetnek.

Az előzetes irodalmi eredmények vetették fel a kis hőmérsékletű, **cseppfolyós nitrogénes kezelésekre hatásának vizsgálatát** változó Ni és Si tartalmú és néhány más összehasonlító mintánál. A hatás magyarázata

segítség lehet az üvegállapotok és a szerkezeti relaxáció eddig nem teljesen tisztázott jelenségeinek újrvizsgálatához és értelmezéséhez.

A **hidrogén oldódásának** hatásával (pl. a feszültségérzékeny mágneses tulajdonságokra, mint anizotrópia, koercitív erő...) szintén sokat foglalkozott az irodalom. **Nem vizsgálták viszont a Curie-hőmérsékletre gyakorolt hatását**, pedig a H oldódása megváltoztatja az amorf ötvözet **atomai szimmetriáit**. Ezekben a lágymágneses ötvözetekben ugyanis a H és a fémes komponensek közötti kémiai kölcsönhatás (hidridképzés) gyakorlatilag elhanyagolható, vagyis az oldódási mechanizmust a lokális szimmetria és topológia határozhatja meg. Ez a vizsgálat a többi mágneses méréssel választ adhat arra, hogy **a hidrogén mennyire képes az amorf anyagok topológiáját megváltoztatni, és ez mennyiben hasonlítható a szerkezeti relaxációhoz és annak hatásaihoz**, valamint e tulajdonságok milyen összefüggésben vannak a szerkezeti relaxáció során tapasztalható hidrogénoldó képesség változásával. Külön kérdésként emelhető ki a **H-oldódás és a szerkezeti relaxáció jelenségeinek összefüggései**. Ez a központi gondolatkör, amely köré a kísérleti munkák felsorakoztathatók.

3. táblázat A vizsgált ötvözetek és az elvégzett vizsgálatok

Ötvözet összetétele	Elvégzett vizsgálatok
$Fe_{40}Ni_{40}Si_6B_{14}$	hőkezelés, majd T_C^{am} mérése
$Fe_{37}Ni_{37}Cr_6Si_6B_{14}$	hőkezelés, majd T_C^{am} mérése
$Fe_{36}Ni_{36}Cr_8Si_6B_{14}$	hőkezelés, majd T_C^{am} mérése
$Fe_{35}Ni_{35}Cr_{10}Si_6B_{14}$	hőkezelés, majd T_C^{am} mérése
$Fe_{34}Ni_{34}Cr_{12}Si_6B_{14}$	hőkezelés, majd T_C^{am} mérése
$Fe_{(85-x)}B_{15}Si_x$	hőkezelés, majd kezelés foly. N_2 -ben, majd T_C^{am} -mérés
$Fe_{73,5}Si_{13,5}Nb_3B_9Cu_1$ (Finemet)	hőkezelés, elektrolitikus H telítés, K , H_C , D mérése
$Fe_{40}Ni_{40}Si_6B_{14}$	hőkezelés, majd kezelés foly. N_2 -ben, majd T_C^{am} , μ és H_C mérése, a gyártási körülmények vizsg. T_C^{am} -méréssel
$Fe_{20}Ni_{60}Si_6B_{14}$	hőkezelés, majd kezelés cseppfolyós N_2 -ben, majd T_C^{am} és H_C mérése
$Fe_{72,5}Cr_{11,5}B_{16}$	hőkezelés, elektrolitikus H telítés, majd T_C^{am} mérése
$Fe_{75,3}Cr_{9,2}B_{15,5}$	elektrolitikus H telítés, majd T_C^{am} mérése
$Fe_{86,2}B_{13,8}$	kezelés foly. N_2 -ben, elektrol. H telítés, majd T_C^{am} -mérés

4. VIZSGÁLT ANYAGOK, VIZSGÁLATI ESZKÖZÖK, MÓDSZEREK

4.1. Ötvözetek és vizsgálatok

A minták túlnyomó többsége az MTA Szilárdtestfizikai Kutatóintézetében készült, de megtalálhatók köztük ipari eredetű ötvözetek is (Finemet). Méretük tág határok között változott, a vastagság jellemzően 20–50 μm , a szélességük 0,5–15 mm volt. A szélesebb szalag felhasználását egyedül az elektrolitikus hidrogénezés követelte meg. Az alábbi táblázat (3. táblázat) összefoglalja az alkalmazott ötvözeteket és a rajtuk elvégzett kísérleti eljárásokat.

4.2. Vizsgálati módszerek

A termomágneses görbék felvételéhez, és a Curie-hőmérséklet meghatározásához kétféle, hatáselvében eltérő berendezést használtam. Az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetben (KFKI) található váltakozó áramú (AC) szuszceptibilitás-mérő berendezéssel szobahőmérséklet feletti tartományban lehet mérni. A felfűtési és visszahűtési sebesség 20K/perc és e feletti lehet. A Szlovák Tudományos Akadémia Kísérleti Fizika Intézetének rezgőmintás mágnesezettség-mérő berendezése (VSM: vibrating sample magnetometer) már alkalmas 0°C alatti mérésekre is (nekünk erre nem volt szükségünk), és a felfűtés és visszahűtés sebessége is lehet kisebb (10K/perc, vagy akár 5K/perc). Mindkét berendezés teljesen automatizált, számítógéppel vezérelt mérési folyamatokkal rendelkezik. Az AC szuszceptibilitás-mérő berendezés működésének elve az, hogy a váltakozó áramú jellel gerjesztett mintában a mágnesezettség iránya szintén változik, és ez a minta körül váltakozó mágneses mezőt kelt. Ez a váltakozó mágneses mező érzékelhető egy minta körül elhelyezkedő tekercsel, amelyben a mező hatására feszültség indukálódik. A minta egy platina fóliából készített csónakban helyezhető el. A mérés során a csónakot fokozatosan felfűtjük, így a mágneses mező erőssége mérhető, és rögzíthető a hőmérséklet függvényében. A VSM berendezésben a gerjesztést két, a mintatartó üvegtok és a mérőtekercsek tengelyére merőleges egyenáramú tekercs szolgáltatja. Ebben a statikus mágneses térben úgy nyerjük a minta mágnesezettségére utaló jelet, hogy a mintát egy villanymotoros bütykös mechanizmus segítségével a mérőtekercsekben rezgetjük. A minta megzavarja az állandó mágneses teret, és ez feszültséget indukál a mérőtekercsben. A fűtés szintén ellenállásfűtés,

amelyet egy tekercs szolgáltat. A tapasztalataink szerint mindegyik alkalmazott mérési tartományban az ismételt mérések eredményei egy 1,5 °C-os sávon belül voltak.

A Curie-hőmérséklet mérésének sajátossága, hogy a mérés közben nem zárható ki a mérési folyamat hatása, ugyanis maga a mérés is hőkezelést jelenthet a minta számára. Mivel a relaxáció még nem tisztázott jelenségeire irányultak vizsgálataim, a mérések megtervezésekor külön ügyelnem kellett a mérési relaxáció elkerülésére, vagy figyelésére. Ezért **bevezettem a $\Delta T_C^{\text{am}} = T_C^{\text{am}}(\text{le}) - T_C^{\text{am}}(\text{fel})$ jelzőszámot a mérési relaxációs hajlam követésére.** Ez a hűtőskor és a felfűtőskor mérhető T_C^{am} különbsége. A mérési relaxációból következik az a veszély is, hogy a hidrogénezés hatása is eltűnhet (a H diffúzió miatt) a mérés során, viszont megfelelően kicsi T_C^{am} -mel rendelkező minta választásával ez a hatás is csökkenthető.

A hőkezeléseket kamrás kemencében hajtottam végre. Ahol szükség volt szabályozottabb hőkezelésekre, vagy a Curie-hőmérséklet mérésekkel összekapcsolt hőkezelési és mérési ciklusokra, ott a termomágneses-mérőberendezésben hajtottam végre u.n. in situ hőkezelést. A kis hőmérsékletű hőkezelést cseppfolyós nitrogénben közvetlen bemelegítéssel végeztem el (-196 °C, 77 K).

A hidrogéntelítés elektrolitikus úton, számítógéppel szabályozott módon történt. Az elektrolitikus H-telítés után közvetlenül a mintát egy bombába helyezve felvehető a hidrogén távozása az idő függvényében. Ebből számolható ki a kísérleti eredmények között közölt hidrogén koncentráció változása a elektrolitikus H telítés után. Mindkét berendezés a Kassai Műszaki Egyetem Fizika Tanszékén található meg [23, S9].

Bizonyos esetekben szükség volt a termikus vizsgálatok végrehajtására, amivel az ötvözetek kristályosodási hőmérsékletét, mint egy küszöbhőmérsékletet határoztam meg. Ezt a hőmérsékletet sem a hőkezelések, sem a mérések során nem léphettem át. A T_{krist} hőmérsékleteket DSC (Differential Scanning Calorimeter) berendezéssel határoztam meg.

A VSM berendezés alkalmas mágnesezettség-térerő (M–H) görbe felvételére is. A H_C koercitív erőt az M–H görbe kiértékeléséből határoztam meg.

Az anizotrópiát (K), permeabilitást (μ), lemágnesezési tényezőt (D), telítési indukciót (J_s) és bizonyos esetekben a koercitív erőt is a Kassai Műszaki Egyetem Fizika Tanszékén, magnetométerben felvett mágnesezési görbéből határoztam meg.

Az összetétel pontos meghatározása, ahol szükséges volt, szintén az MTA Szilárdtestfizikai Kutatóintézetében láng-atomabszorpciós módszerrel történt.

5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

5.1. Az AC szuszeptibilitás-mérő berendezés fejlesztése

A szerkezeti relaxáció vizsgálatához szükséges mérési metodika igényelte a berendezés továbbfejlesztését. Ennek keretében:

- a régi, jól működő működtető programot kiegészítettem azon részekkel, amelyek lehetővé teszik tetszőleges mérési és hőkezelési program bevitelét és automatikus, szabályozott végrehajtását: választható fűtési és hűtési sebességek (± 1 – ± 255 K/min), izotermikus hőkezelések (a régi berendezés csak a program indításakor érvényes sebességű felfűtést és visszahűtést valósított meg).
- a hőmérsékletmérés stabilitása és a mérési körülmények javítása érdekében elektronikus nullpontot alakítottam ki a mérőfejen;
- a hőmérsékletmérés korábbi 1°C -os bizonytalanságát $0,1^\circ\text{C}$ -ra csökkentettem, valamint az ismétlési pontosságot $\pm 2^\circ\text{C}$ -ról $\pm 1^\circ\text{C}$ -ra növeltem;
- átterveztem a mérőfejet, amelynek következtében a kialakított termopár rögzítések kizárják rövidzárból adódó hiba keletkezését, a beépített kerámia védőtest védi a mintatartót a mechanikai sérülésektől és a védőgáz okozta hőmérséklet-ingadozásoktól, megoldott lett a mérőfej hosszabb távú hűtése, és az új kialakítás megkönnyíti a későbbi szerelést is [S5].

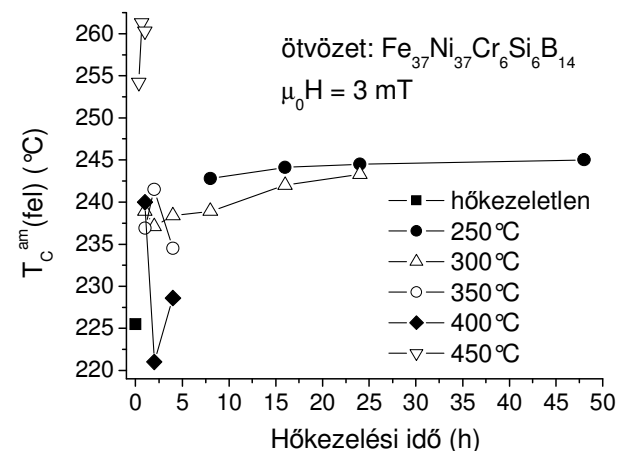
Jelenleg a mérőfej már egy továbbfejlesztett változata üzemel.

5.2. A szerkezeti relaxáció új jelenségei

5.2.1. Curie-pont relaxáció vizsgálata FeNiCrSiB ötvözetekben

Az $\text{Fe}_{40-x/2}\text{Ni}_{40-x/2}\text{Cr}_x\text{Si}_6\text{B}_{14}$ ötvözetrendszer vizsgálatára, egy másik kutatáshoz kapcsolódóan, gyakorlati okokból került sor. A Cr ötvözéssel a T_C^{am} nagyságát csökkentettük, hogy egy 100°C -on üzemelő hőmérsékletérzékelőt készítsünk [24]. A hőkezelések hatásaként a beállított T_C^{am} hőmérséklet stabilitását vizsgáltam.

Példaként az $\text{Fe}_{37}\text{Ni}_{37}\text{Cr}_6\text{Si}_6\text{B}_{14}$ összetételű minta látható az ábrán (2. ábra), amely jelentősebb eltérések nélkül jól jellemzi az összes többi ötvözetnél tapasztaltakat.



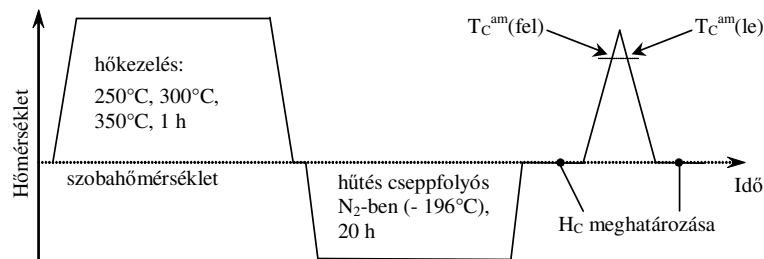
2. ábra Izoterm hőkezelések hatása $\text{Fe}_{37}\text{Ni}_{37}\text{Cr}_6\text{Si}_6\text{B}_{14}$ amorf ötvözet felfűtéskor mérhető T_C^{am} -ére, kis térerőt alkalmazva [S4].

Az ábrából jól látható, hogy **sem az irodalomban ismertett monoton változás, sem a telítési értékek inverz kapcsolata az izoterm hőkezelés hőmérsékletével nem érvényesül.** A Cr ötvözés eredményeként a relaxáció hatásának erősödését tapasztaltam, viszont csökkent a mérési relaxáció, köszönhetően a T_C^{am} csökkenésének. A minimumok megjelenése arra utal, hogy az adott ötvözetben időben eltolva kétféle átalakulás indul el, amelyek hatása a T_C^{am} -re ellentétes [S2, S4].

5.2.2. A komplex termikus előélet hatásának vizsgálata a Curie-pont mozgására Fe–Ni-alapú amorf ötvözetekben

$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ és $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{60}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ ötvözetekben vizsgáltam a termikus előélet hatását. A választást indokolta, hogy az Fe–Ni kristályos egyensúlyi rendszerben kialakuló két fázishoz hasonlóan várható egy olyan klaszterszerkezet kialakulása, amelyben az egyes klaszterek ferromágneses csatolása lokálisan eltérő lesz. A másik indok, hogy az első ötvözet relaxációs viselkedését fentebb már vizsgáltuk, a második ötvözetben pedig a kisebb T_C^{am} miatt a mérési relaxáció hatása csökken.

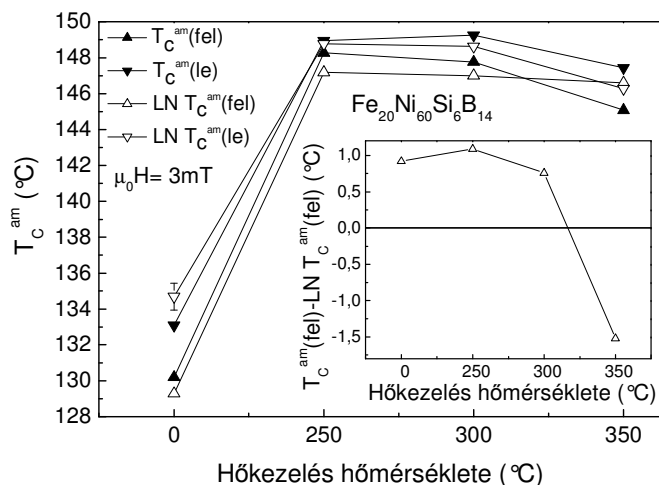
Az alábbi 3. ábra szemléletesen megmutatja az ötvözetben végrehajtott kezelés folyamatát.



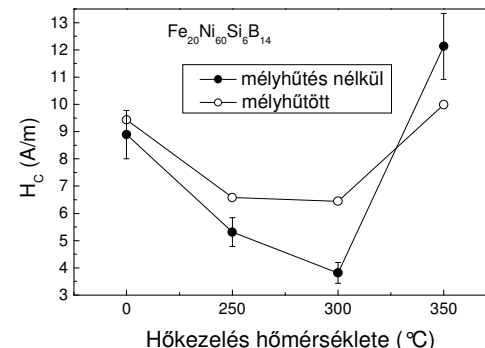
3. ábra A hőkezelések és a mérések folyamata [S6].

A kezelések eredményeként a T_C^{am} értékek csökkenését tapasztaltam (4. ábra), de a mélyhütéses kezelések a méréshez kapcsolódó relaxáció sebességét is jelentősen megnövelték.

A többi mágneses tulajdonságban is megmutatkozott a cseppfolyós nitrogénes kezelés hatása. A koercitív erő például az adott ötvözetnél növekedett (5. ábra), ellentétben a 350°C-os előzetes hőkezeléssel, amely küszöbhőmérsékletet a T_C^{am} -nél is tapasztaltam. A mágneses tulajdonságok változása rejtett szerkezeti átalakulást sejtet a szobahőmérséklet alatt.



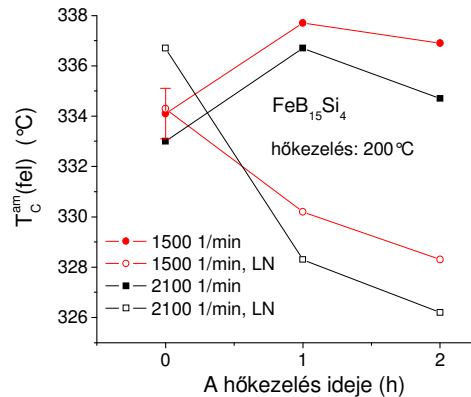
4. ábra A T_C^{am} változása $Fe_{20}Ni_{60}Si_6B_{14}$ fémüvegekben 1 óras hőkezelések hatására. A minták egy párhuzamos sorozatát (LN jelölés) hőkezelés után 20 órát cseppfolyós N_2 -ben ($-196^\circ C$) kezeltem. A betoldott ábrán a különbség látható a nem kezelt és a kezelt (LN) minták között [S6].



5. ábra A koercitív erő (H_C) változása a különböző hőmérsékleten hőkezelt mintáknál közvetlenül a hőkezelés után, vagy a hőkezelés és a mérés közé egy cseppfolyós nitrogénes mélyhűtést beiktatva [S6].

5.2.3. Fe(SiB) amorf rendszerekben lejátszódó Curie-pont-relaxációs folyamatok

A Fe(SiB) amorf ötvözetrendszer vizsgálatával viszont arra kerestem a választ, hogy a mélyhűtés hatásának jellege miként változik a metalloidd komponens mennyiségével és tulajdonságával. A két metalloidfajta arányától függően változik meg a cseppfolyós nitrogénes kezelésre adott válasz jellege (csökken, vagy nő a T_C^{am}). A 2 at.%-nál nagyobb Si tartalom és az előzetes hőkezelés a mélyhűtés hatását felerősítette (a T_C^{am} nagyobb mértékben változott), és a FeNi ötvözeteknél általában tapasztalható T_C^{am} csökkenését eredményezte. A hőkezeletlen minták esetében ez a csökkenés szinte csak a 2 at.%-os tartományig volt igaz, felette a mélyhűtés kizárólag T_C^{am} -növekedést eredményezett. A 6. ábra azt az általános tendenciát szemlélteti, amely szerint a gyorsabban hűtött mintáknál a mélyhűtés hatása sokkal erősebben jelenik meg. A jelenség feltételezhető oka a gyorsabb hűtés hatására kialakuló kevésbé relaxált szerkezet. Az eredmény azt az igen gyakori tapasztalatot is megerősíti, hogy az (olvadékból) gyorsabban hűtött minta T_C^{am} -e kisebb [2, 277.o.]. A hőkezelés hatásáról elmondható, hogy megfordítja a mélyhűtéses kezelés hatását. A hőkezeletlen mintáknál nagyrészt a T_C^{am} növekedését eredményezte a mélyhűtés, míg a hőkezelt mintáknál inkább a csökkenést tapasztaltam. Összefoglalva elmondható, hogy **az összetétel és a termikus előélet együttesen határozzák meg a T_C^{am} mozgási irányát a cseppfolyós nitrogénben végrehajtott kezelés hatására.**



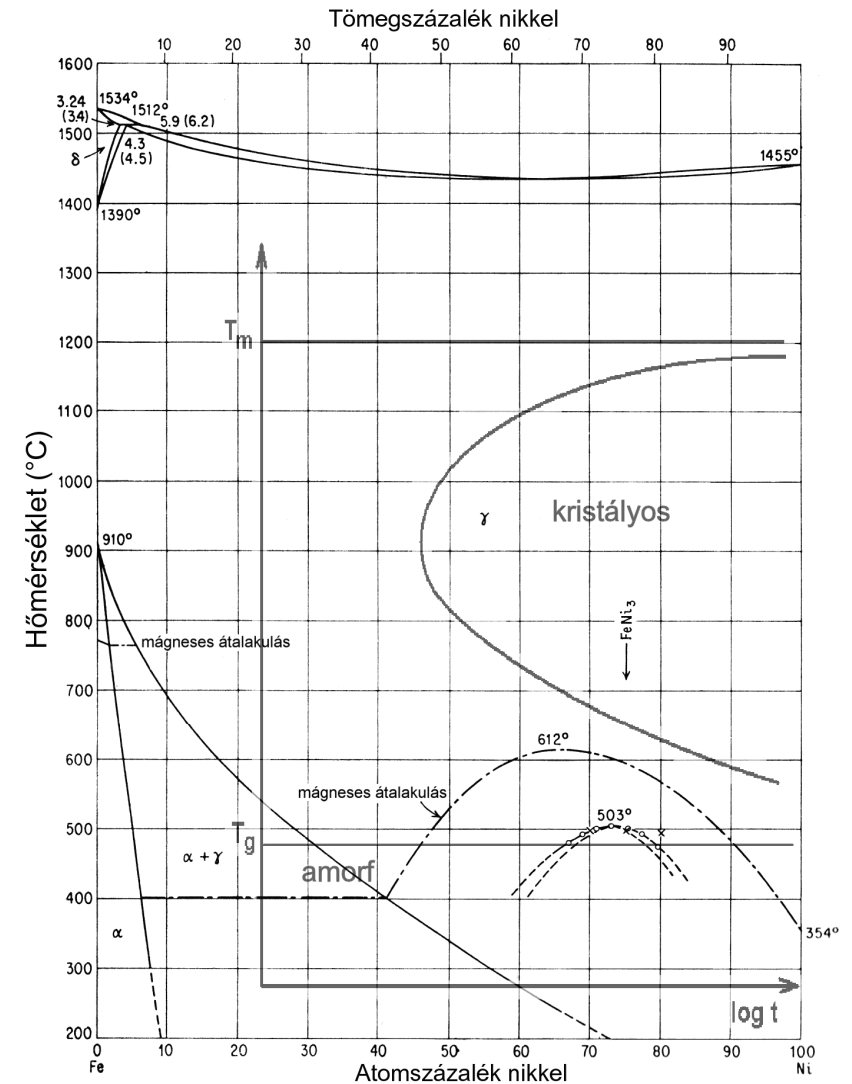
6. ábra $Fe_{81}B_{15}Si_4$ amorf ötvözet T_C^{am} -ének alakulása a gyorsítési sebesség és az előzetes hőkezelés idejének függvényében. A hőkezelés és a mérés között a minták egy sorozata (LN jelölés) cseppfolyós nitrogénben állt négy napot [S7].

5.2.4. A T_C^{am} relaxációs jelenségek értelmezése: a Fe-Ni ötvözetrendszer többfázisú jellegének átöröklődése az amorf állapotra

Az átöröklődés elméletének alapja az amorf ötvözetek klaszteres leírása. A gyorsítás során kialakuló klaszterek főbb tulajdonságai nem függetlenek az ötvözet összetételétől és fázisviszonyaitól, hanem főbb vonásaiban megöröklik az egyensúlyi rendszer fázisaitól. Oly módon, hogy az egyik környezet nem a megfelelő kristályos fázis kristályszerkezetét öröklö meg, hanem az annak megfelelő illeszkedési sűrűséget közelíti, és nem a Curie-hőmérséklet konkrét számértékét, hanem a mágneses csatolás erősségét. A későbbiekben ez a fajta összehasonlítás segít megmagyarázni a szerkezeti relaxáció és a mélyhűtés hatásának szokatlan jelenségeit.

Ha megnézzük a kristályos Fe-Ni állapotábrát (7. ábra), és elhelyezünk rajta a megadott ötvözeteket, akkor látjuk, hogy mindkét pont szobahőmérsékleten a kétfázisú tartományba esik. Ennek és az $\alpha \leftrightarrow \gamma$ átalakulás lomha természetének köszönhetően tkk. jellegű (ritka) és fkk. jellegű (sűrűbb illeszkedésű) vagy mágneses szempontból erősebb és gyengébb ferromágneses csatolású atomi környezetek alakulnak ki az amorf ötvözetben. Az ábrán feltüntettem a túlhűtött olvadék TTT diagramját, amely alátámasztja a kétféle klaszter kialakulásának lehetőségét, ugyanis az üvegátalakulás pont az $\alpha \leftrightarrow \gamma$ átalakulás tartományába esik, amely

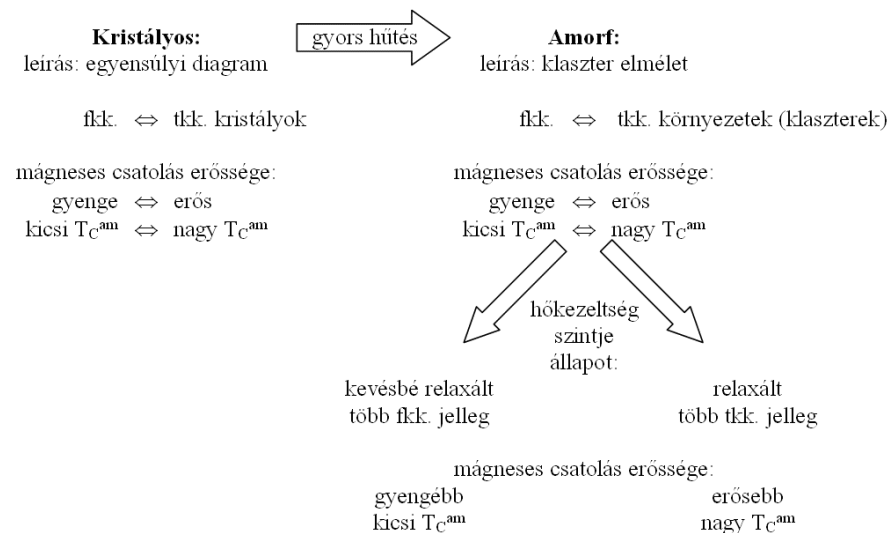
ráadásul a kristályos ötvözeteknél is egy szélesebb hőmérséklettartományban zajlik le. A kiindulási pont az, hogy az irreverzibilis vagy reverzibilis változás az T_C^{am} -ben az $\alpha \leftrightarrow \gamma$ átalakulás átöröklődésének megnyilvánulása, amely rövid távú atomi környezetek szintjén jelentkeznek.



7. ábra Az Fe-Ni egyensúlyi diagram és a $Fe_{40}Ni_{40}Si_6B_{14}$ túlhűtött olvadék sematikus TTT diagramja [S12 és S13].

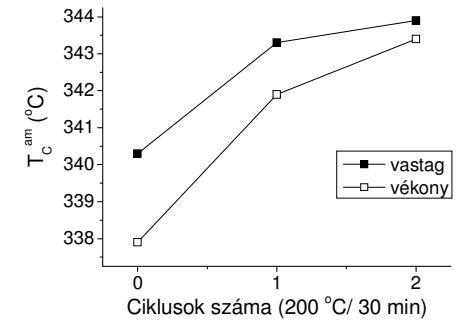
A mélyhűtéses kezelés hatásának lehetséges magyarázata, hogy a nagy Ni tartalomnak köszönhetően az $\alpha \leftrightarrow \gamma$ jellegű átrendeződés nagyon lelassul, és széles hőmérséklettartományra oszlik el, tehát elképzelhető, hogy az átrendeződés a szobahőmérséklet alatt is folytatódik. Ezt segíti elő a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén alkalmazott kezelés, amely így egy szerkezeti bevésődést eredményez. Hasonló folyamat játszódik le az Fe–C kristályos ötvözeteknél, amikor a martenzites átalakulás nem fejeződik be a szobahőmérséklet környékén, hanem a maradék ausztenit átalakításához az alá kell hűteni az ötvözetet.

Ebben az értelmezésben egyesíteni lehet az Fe–Ni egyensúlyi kristályos ötvözetrendszer tulajdonságait az amorf anyagok szerkezetét leíró modern elmélettel, a klaszter elmélettel. A következő ábra (8. ábra) vázlatosan összefoglalja az értelmezés lényegét, azaz a jelenségek okait és a következményeit az általunk vizsgált tulajdonságokra.



8. ábra Az egyensúlyi tulajdonságok átöröklődése az amorf állapotra [S13].

A fenti értelmezés megerősítésére próbamérést végeztem az $Fe_{40}Ni_{40}Si_6B_{14}$ ötvözetben, amely igazolta, hogy a gyorsabban hűtött, vékony, azaz kevésbé relaxált minta ferromágneses csatolásának erőssége gyengébb, mint a lassabban hűtött, ezért relaxáltabb állapotú vastagabb mintáé. Az ábrán (9. ábra) ugyanis a vékonyabb minta T_C^{am} -e minden pontban kisebb a vastagabb minta T_C^{am} -énél.



9. ábra $Fe_{40}Ni_{40}Si_6B_{14}$ amorf ötvözetből kétféle hűtési sebességgel készült szalag (vastag: lassabb hűtés, vékony: gyorsabb hűtés) Curie-hőmérsékletének alakulása a hőkezeltési ciklusok hatására [S13].

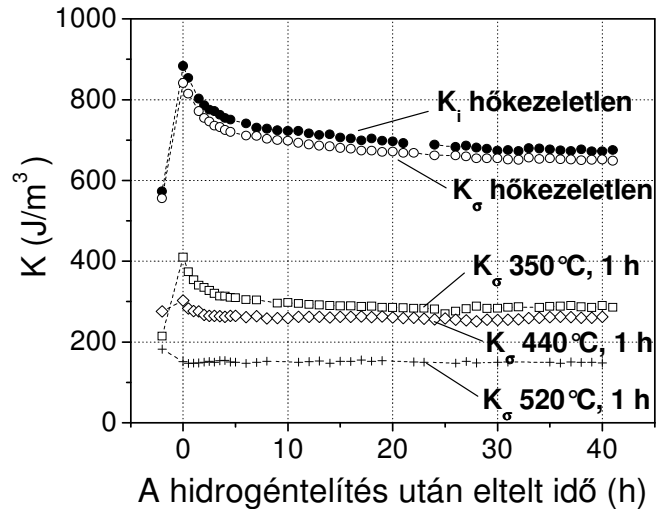
Mivel az egyensúlyi rendszer szerint a kisebb hőmérsékleten a tkk. stabil és nagyobb hőmérsékleten pedig az fkk., ez várhatóan öröklődik az amorf állapotra is. A hőkezeltésnek tehát olyan hatása lesz, hogy a hőkezeltés során hirtelen befagyasztott fkk. jellegű környezetek relaxálódnak, a szabad térfogatuk kihőkezeliődik és átválthatnak tkk. jellegű környezetekké. Ezzel magyarázható az a fent tapasztalt jelenség, amelyben a 300°C felett hőkezelt minták érzéketlenebbek a mélyhűtéses kezelésre, sőt az eddig tapasztalt tendencia megfordul. A magyarázat az, hogy ezen a hőmérsékleten majdnem teljes mértékben kihőkezeliődnek a mélyhűtésre érzékeny fkk. jellegű környezetek.

Tehát a cseppfolyós **nitrogén kezelés hatására** a befagyasztott **fkk./tkk. arány eltolódik**, a kicsi, de létező fajtérfogat-csökkenés tovább növeli az fkk. környezetek arányát, **ami T_C^{am} -csökkentő** tényező.

5.3. Hidrogénabszorpció

5.3.1. A feszültségérzékeny mágneses tulajdonságok változása a H-deszorpció hatására különböző termikus előéletű mintákban

A vizsgálatban Finemet típusú, nanokristályosításhoz kifejlesztett ötvözet ($Fe_{73,5}Si_{13,5}Nb_3B_9Cu_1$) feszültségre érzékeny mágneses tulajdonságait követtem nyomon a hidrogén deszorpciójának függvényében hőkezeletlen és különböző hőmérsékletű izoterm hőkezeltetések után. A vizsgált minták olyan kémiai összetételűek voltak, hogy bennük a H oldódás típusa endoterm ($\Delta H > 0$), így az oldott hidrogén (a hidrogénező folyamat befejezése után) spontán módon elhagyja a mintát.



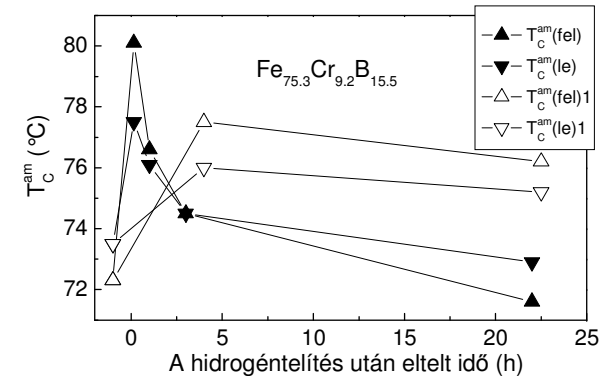
10. ábra Az anizotrópia állandó (K) változása a H-deszorpció előrehaladtával különböző szerkezeti állapotban, izoterm hőkezelések után (relaxált: 350°C, részlegesen nanokristályos: 440°C, teljesen nanokristályos: 520°C).

Az anizotrópia állandó (K), koercitív erő (H_C) és a lemágnesezési tényező (D) vizsgálata alapján, amelyből itt csak az anizotrópia változása látható (**10. ábra**), valamennyi feszültségérzékeny mágneses jellemző változására kijelenthető, hogy a H-abszorpció a legnagyobb hatást a hőkezeletlen állapotban váltja ki. Az olvadékból befagyasztott feszültségcentrumok tehát döntő szerepet játszanak a lágymágneses tulajdonságok kialakításában. Amint a feszültségérzékeny mágneses tulajdonságok növekedését okozó feszültségcentrumok kihőkezelődnek, a H-abszorpció, -deszorpció hatása is lecsökken. Figyelemre méltó jelenség, hogy a H oldódás okozta változások döntő mértékben reverzibilisek, és nagyságrendileg azonos időskálán történik meg az eredeti értékek helyreállása, amely időskálában a H spontán módon eltávozik a mintából, tehát a H okozta feszültségállapot-változás az oldott H atomok jelenlétével kapcsolatos.

5.3.2. A hidrogén-abszorpció hatása az amorf Curie-hőmérsékletre

A T_C^{am} -re gyakorolt hatás központi problémáját az jelenti, hogy miként választható szét az oldott H okozta T_C^{am} változás a mérést szükségszerűen kísérő szerkezeti relaxáció hatásától. Ezért olyan ötvözeteket választottunk, amelyeknél feltételezhetően jelentéktelen lesz a

relaxáció és a hidrogén kihőkezelődése a mérés során. Ennek feltétele, hogy a T_C^{am} kicsi legyen. A **11. ábra** olyan ötvözet mérési eredményét mutatja, amelynél a kiválasztott ötvözetek közül nagyobb volt a mérés hatása.



11. ábra A T_C^{am} ($T_C^{am}(fel)$: a felfűtés, $T_C^{am}(le)$: a visszahűtés során meghatározott T_C^{am}) változása $Fe_{75.3}Cr_{9.2}B_{15.5}$ amorf ötvözet esetében hidrogénezés előtt és a hidrogén távozásával. A teli háromszög ugyan azon a mintán végzett ismételt mérést jelöl, az üres háromszögek független mintákból álló méréssorozat eredményei [S11].

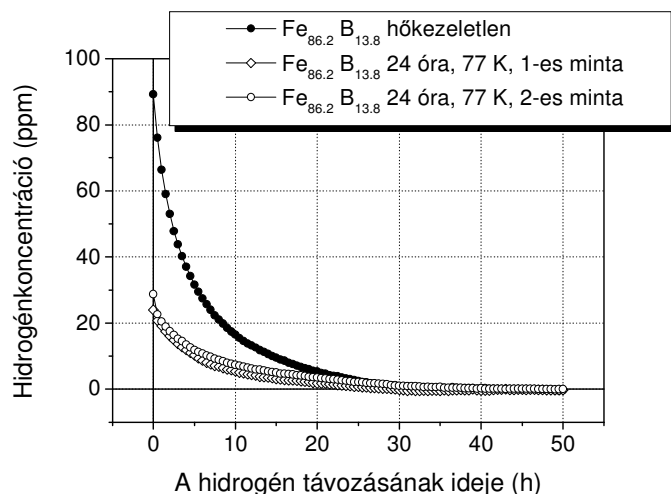
A hidrogénezés hatására minden esetben növekedett a T_C^{am} , és ez a hatás nagy részt reverzibilis volt. Azonos összetételű, hőkezelt mintán elvégzett mérés hasonló jellegű és mértékű hatást eredményezett.

A mérés hatásának tulajdonítható, hogy a független mintáknál a hidrogénezés hatására megfordul a felfűtésből és a visszahűtésből mért T_C^{am} általánosan tapasztalt sorrendje. Ez annak lehet az oka, hogy ezen a nagyobb hőmérsékleten gyorsabban távozik a hidrogén a mérés sebességéhez képest, tehát a H távozásának T_C^{am} csökkentő hatása gyorsabban érvényesül, mint a mérési relaxáció T_C^{am} növelő hatása. Ezt bizonyítja az is, hogy ez a felcserélődés az egy mintán végrehajtott mérések során helyreáll.

5.3.3. A mélyhűtés hatása a hidrogénoldó képességre

A mélyhűtött minták mágneses méréseiből arra következtethetünk, hogy a kezelés változást okoz az amorf szerkezetben. A következő mérés elvégzésére az szolgáltatja az okot, hogy a kezelés okozta szerkezeti módosulásnak (a Curtin–Tenhover-modell szerint) mindenképpen hatnia kell az oldható hidrogén mennyiségére.

Ebben a mérésben egy előzetesen mélyhűtött és egy nem mélyhűtött minta hidrogénoldó képességét hasonlítottam össze. Azért, hogy össze tudjuk hasonlítani a többi ötvözettel, végrehajtottam egy T_C^{am} mérést is, igaz kicsit eltérő koncentrációjú, de azonos összetételű ötvözeten ($Fe_{85}B_{15}$).



12. ábra A hidrogén koncentrációjának változása a távozásának idejével $Fe_{86.2}B_{13.8}$ ötvözet esetében hőkezeletlen és cseppfolyós nitrogénben kezelt (24 óra, 77 K) állapotoknál [S9].

A mérés eredményei (**12. ábra**) azt mutatták, hogy a hidrogénes telítés előtt cseppfolyós nitrogénben kezelt minták hidrogénoldó képessége harmada a nem kezelt mintákhoz képest, tehát joggal feltételezhető egy szerkezeti átalakulás a mélyhűtés hatására.

A T_C^{am} mérések segítségével kimutathatóvá vált, hogy a cseppfolyós nitrogénes kezelésnek irányában ugyan olyan hatása van erre az ötvözetre is, mint a fent vizsgált ötvözetek esetében, azaz itt is a T_C^{am} csökkenését tapasztaltam.

5.3.4. A H-oldódás jelenségeinek értelmezése a lokális környezetek, klaszterek létezése alapján

A Fe-alapú üvegfémek relaxációjakor lejátszódó T_C^{am} -növekedés szerkezeti értelmezését [25] szerzői adták meg. A kiindulópont, hogy a kétalkotós Fe–B (elsősorban a hipoeutektikus tartományban) kétféle Fe-ban dús környezetet tartalmaz. Az egyik fkk. (tömör) jellegű klaszter,

amelyek a ferromágneses csatolás erősségét csökkentik. Ezért csökken a hipoeutektikus Fe–B T_C^{am} -e. A hőkezelések során fkk. → tkk. jellegű szimmetriaváltás következik be ezekben a tartományokban, ami a ferromágneses csatolás erősségét növeli. Ismert azonban, hogy a Fe tkk. módosulatában a H-oldó képesség kisebb, mint az fkk.-ban. Az fkk. jellegű centrumok csökkenése tehát magával hozza az oldható H mennyiségének csökkenését is. A mélyhűtés hatásaként azt tapasztaltuk, hogy a H-oldó képesség csökkenése mellett a T_C^{am} is csökkent, ami ellentmondás, hiszen a feltételezéseink szerint az egyikhez az fkk. jellegű környezetek, míg a másikhoz a tkk. jellegű környezetek dominanciája szükséges.

Másrészt viszont a H a lokális környezetet (domináns módon fkk. környezetet) lokálisan felduzzasztja, az atomi távolságokat növelve ezekben, így a kicserélődést erősíti, amivel T_C^{am} növekedés jár együtt.

Lényegében ezt a tulajdonságát öröklik a Fe–B rendszernek a H-oldódás szempontjából a Fe–Cr–B ötvözetek is.

5.4. A kísérleti eredmények összefoglalása

A mágneses mérések eredményeként felállítottam egy olyan atomi modellt amely erős és gyenge ferromágneses csatolású klaszterek létezésével igyekszik feltárni a szerkezeti relaxáció eddig nem tisztázott, és két újabb, eddig keveset vizsgált jelenségkörét: az alacsony hőmérsékletű relaxáció és hidrogénoldódás hatásait. A modell felállításával nyilvánvaló a három jelenségkör hasonlósága: atomi szinten a lokális szimmetriák (sűrűbb és ritkább illeszkedésű környezetek) arányát tolják el, igaz eltérő hatáselv alapján, és így változtatják meg az ötvözet mágneses tulajdonságait.

Noha a felállított modell szabályszerűségeket állapít meg a vizsgált hatások irányára, látható volt, hogy egyes esetekben ellentmondástól sem mentes, ezért a kísérleti eredmények teljesebb összehangolása és értelmezése további kutatásokat igényel. Ezek a jövő célkitűzéseiben szerepelhetnek.

6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK MEGFOGALMAZÁSA TÉZISEKBEN

1. Továbbfejlesztettem az MTA SZFKI-ban található AC szuszceptibilitásmérő berendezést, amelyre a tervezett kutatási célok megvalósíthatósága érdekében volt szükség. A fejlesztés kiterjedt:
 - a berendezés szerkezeti továbbfejlesztésére, amellyel a hőmérsékletmérés korábbi 1°C-os bizonytalanságát 0,1°C-ra csökkentettem, valamint az ismétlési pontosságot $\pm 2^\circ\text{C}$ -ról $\pm 1^\circ\text{C}$ -ra növeltem,
 - a vezérlő program fejlesztésére, amely lehetővé teszi tetszőleges mérési program fogadását: választható fűtési és hűtési sebességek (± 1 – ± 255 K/min), izotermikus hőkezelések, majd ezek pontos és szabályozott végrehajtását (a régi berendezés csak a program indításakor érvényes sebességű felfűtést és visszahűtést valósított meg) [S5].
2. Ellentétben az irodalom általános érvényűnek tekintett megfigyelésével, nagy Ni tartalmú (technikailag nagyobb jelentőségű) amorf ötvözetek ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ és $\text{Fe}_{40-x/2}\text{Ni}_{40-x/2}\text{Cr}_x\text{Si}_6\text{B}_{14}$) Curie-pont relaxációja során kimutattam, hogy a hőkezelés hőmérséklete és az egyensúlyi amorf Curie-hőmérséklet (T_C^{am}) közötti inverz kapcsolat nem általános [S2, S4]. Az amorf Curie-hőmérséklet:
 - a hőkezelés időtartamával nem növekszik monoton, hanem a hőkezelés hőmérsékletétől és az összetételtől függően minimuma (ill. maximuma) van,
 - az ún. „egyensúlyi” telítési értéke sincs inverz kapcsolatban a hőkezelés hőmérsékletével, töréspontja van, amely szintén az összetételtől és a hőkezeléstől (az egész termikus előlelettől) függ.
3. Cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) kezeléseket végeztem vas-alapú amorf ötvözeteken ($\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{85-x}\text{B}_{15}\text{Si}_x$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{60}\text{Si}_6\text{B}_{14}$), amelynek kimutatható hatása van az olvadékból befagyasztott rövid távú szerkezetre. A hatás kimutatható a mágneses tulajdonságok változásán keresztül is. A jelenséget úgy értelmeztem, hogy az üvegátalakulás feltehetően nem fejeződött be a szoba-hőmérsékletre történő hűtéssel, hanem további diffúzió nélküli átalakulás folytatódik kisebb hőmérsékleten is. Megállapítottam, hogy ez a jelenség analóg a Fe-alapú kristályos ötvözetekben lezajló martenzites átalakulás mértékének hőmérsékletfüggésével. Ez megnyilvánul a szerkezetre érzékeny mágneses tulajdonságokban is:
 - a Curie-hőmérséklet az összetételtől függően csökkenhet, ill. növekedhet az utólagos cseppfolyós nitrogénes kezelések hatására [S6, S7, S9],
 - a koercitív erő és a permeabilitás értéke növekszik a vizsgált ötvözetekben [S7].
4. Megállapítottam, hogy a cseppfolyós nitrogénes kezelés (77 K, 24 óra) $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ amorf ötvözetben jelentősen (kb. harmadára) csökkenti az ötvözetben oldható hidrogén mennyiségét [S9].
5. Kimutattam, hogy a vizsgált ötvözetekben az oldott hidrogén jelenlétének hatása és mennyisége közvetett módon megjelenik a feszültségérzékeny mágneses tulajdonságokban. Az oldott H okozta feszültség szint növekedése a koercitív erő és az anizotrópia növekedését eredményezte. A nevezett tulajdonságváltozások zömmel reverzibilisek, abban az értelemben, hogy az oldott H jelenlétéhez kötődnek. $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ és FINEMET ötvözet esetében megvizsgáltam a mágneses tulajdonságok változását az oldott hidrogén távozásának függvényében. Az oldott H által okozott feszültség szint a H deszorpciójának függvényében csökken (azonos időskálán változnak): az anizotrópia és a koercitív erő is ugyanezen skála szerint monoton csökkent [S8, S9].
6. A kísérletek alapján megállapítottam, hogy hasonlóság és kölcsönös összefüggés van a hidrogénoldódás hatása és a szerkezeti relaxáció között. $\text{Fe}_{72,5}\text{Cr}_{11,5}\text{B}_{16}$ és $\text{Fe}_{75,3}\text{Cr}_{9,2}\text{B}_{15,5}$ ötvözeteket vizsgálva a szerkezetre érzékeny Curie-hőmérséklet a H oldódásával nagyobb lett, majd csökkenése azonos időskálán történt, mint az oldott hidrogén mennyiségének változása a hidrogén eltávozásával [S11].
7. A nagy Ni tartalmú ötvözeteken végzett T_C^{am} relaxációs mérési eredmények és a cseppfolyós nitrogénes kezelés hatásaira a következő szerkezeti értelmezést adtam meg:
 - a Fe–Ni kristályos egyensúlyi rendszer fázisainak illeszkedési sűrűsége átöröklődik az amorf ötvözet klaszteres szerkezetére,
 - a gyors hűtés eredményeképpen sűrűbb illeszkedésű, fkk és ritkább illeszkedésű, tkk jellegű klaszterek alakulnak ki,
 - az fkk jellegű klaszterek kicsi mágneses csatolással, így kicsi T_C^{am} -mel rendelkeznek, míg a tkk jellegűek nagyobb csatolással és ezért nagyobb T_C^{am} -mel rendelkeznek,
 - a mélyhűtési kezelés stabilizálja az fkk jellegű klasztereket, azaz csökkenti a minta T_C^{am} -ét,

- a hőkezelés (szerkezeti relaxáció) növeli a tkk jellegű klaszterek arányát, azaz a T_C^{am} növekszik [S12, S13].

7. SAJÁT PUBLIKÁCIÓK

- [S1] Bán, K., Cs. Gulyás, G. Rempert and A. Lovas: The background of amorphous Curie-point regulation using glassy Fe-based alloys, 19th Int. Colloquium of Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, Pardubice (2002), p. 5., ISBN 80-7194-449-1
- [S2] Bán, K., J. Kováč, L. Novák and A. Lovas: New effects in amorphous Curie-temperature relaxation, in Acta Electrotechnica et Informatica, No. 3, Vol. 2, Košice, Slovak Republic (2002), p. 48., ISSN 1335-8243
- [S3] Lovas Antal, Varga Béla, Bán Krisztián: Új lágymágneses anyagok kutatása, alkalmazása és magyarországi gyártása, Magyar Gazdasági Magazin, 2003. március, ISSN 1587-2246
- [S4] Bán, K. and A. Lovas: Compositional and heat treatment effects in the Curie-point relaxation of glassy FeNiCrSiB alloys, 20th Int. Colloquium, "Materials, Technologies, Design, Maintenance- Application in the Field of Transportation", Zilina (2003), ISBN 80-8070-074-5
- [S5] Bán, K.: Improvement of AC susceptibility testing system for thermomagnetic measurements, 21st International Colloquium of Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, Balatonfüred, Hungary (2004), ISBN 963-420-796-0
- [S6] Bán, K., A. Lovas and J. Kováč: Cryogenic effects in the amorphous Curie temperature shift of Fe-based glassy alloys, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 54 (2004)
- [S7] Lovas, A., K. Bán, J. Kováč and B. Zagyó: New effects and interpretation of amorphous Curie point relaxation in Fe-based metallic glasses, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 54 (2004)
- [S8] Novák, L., A. Stančáková, A. Lovas and K. Bán: Hydrogen induced changes of magnetic properties during amorphous-nanocrystalline transformation, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 54 (2004)
- [S9] Bán, K., A. Lovas, L. Novák and K. Csach: The influence of low temperature treatments on the H solubility and the Curie temperature in some of Fe-B based glasses, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 54 (2004)
- [S10] Lovas, A., A. Bárdos, P. Kamasa, J. Kováč, K. Bán: Annealing experiments on bulk amorphous alloys around the glass transition temperature, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier, Volume 304, Issue 2 (2006), e657-e659, ISSN 0304-8853
- [S11] Novák, L., K. Bán, J. Kováč, A. Lovas: Curie temperature changes of Fe-based glassy alloys, induced by electrochemical hydrogen-charging and

subsequent discharging, Journal of Magnetism and Magnetic Mat., Elsevier, Vol. 304, Issue 2, (2006), e669-e671, ISSN 0304-8853

- [S12] Bán Krisztián: A mágneses tulajdonságok változása mélyhűtéses kezelés hatására Fe-Ni alapú üvegtözetekben, GÉP, LVII. Évfolyam (2006), ISSN 0016-8572
- [S13] Bán, K., A. Lovas, J. Kováč and L. Novák: Cluster manifestations in Fe and Fe-Ni based glassy alloys during their Curie temperature relaxation, 23th Int. Coll. of Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, Kollm, Germany (2006), ISSN 1433-4135

8. IRODALOM

- [1] Chen, H. S.: Structural Relaxation in Metallic Glasses, In Amorphous Metallic Alloys (ed. F. Luborsky), Butterworths Monographs in Materials, Butterworth London, Boston (1983), p. 169.
- [2] Greer, A.L.: Structural Relaxation and Atomic Transport in Amorphous Alloys in Rapidly Solidified Alloys (eds. Liebermann H.H., Marcel Dekker, Inc., Basel), Chapt. 10. (1993), p. 269.
- [3] Beukel, A. van den: On the kinetics of structural relaxation in metallic glasses, Key Engineering Materials, Vol. 81-83 (1993), pp. 3-16.
- [4] Fast, J.D.: Interaction of Metals and Gases, Vol. 1. Thermodynamics and Phase Relations, Philips Technical Library (1965)
- [5] Maeland, A. J.: Hydrogen in crystalline and non-crystalline metals and alloys: similarities and differences in Rapidly Quenched Metals, eds. S. Steeb, H. Warlimont, Elsevier Science Publ. B.V. (1985), pp. 1507-1514
- [6] Turnbull, D., M. H. Cohen: Journ. Chem. Phys., 29 (1958), 1049.
- [7] Turnbull, D., M. H. Cohen: Journ. Chem. Phys., 34 (1961), 120.
- [8] Bakai, A.S.: The polycluster concept of amorphous solids, in Glassy Metals nIOII. Ed. H. Beck and H.J. Güntherodt Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 211 (1994)
- [9] Egami, T., Magnetic amorphous alloys: physics and technological applications, Rep. Prog. Phys., Vol 47 (1984), pp. 1601- 1725
- [10] Greer A. L., Leake J.A., J.Non-Cryst. Solids, 33 (1979), p. 291.
- [11] Greer, A. L. and F. Spaepen in Structure and Mobility in Molecular and Atomic Glasses, Ann. N. Y. Acad. Sci., 371 (1981), 218.
- [12] Kemeny T., Shaafsma A.S., Donald I.W., Davies I.W., Fogarassy B., Vincze I. and van der Woude, Journ. de Phys., F. 41 (1980), p. C8-878.
- [13] Zaichenko, S. G., A. M. Glezer, E. A. Gan'shina et al., Doklady RAN, 478 (1999), 367.
- [14] Zhukov, A. P., B. L. Shtangeev, J. Appl. Phys., 73 (1993), 5716.

- [15] Brud'ko, O. P., S. G. Zaichenko, M. I. Zakharenko, *Functional Materials*, 10, No. 3 (2003)
- [16] Zaichenko, S. G., S. Roth, A. Glezer, *Journal of Magn. and Magn. Mat.*, 258-259 (2003), pp. 571-573
- [17] Zaichenko, S. G., V. M. Kachalov, *Mater. Sci. Eng.*, A226-228 (1997), p. 353.
- [18] Harris, J.H., W.A. Curtin, M.A. Tenhover: Universal features of hydrogen absorption in amorphous transition-metal alloys, *Phys. Rev. B*, 36 (1987), pp. 5784-5797
- [19] Koval'aková, M., P. Kollár, L. Novák, L. Ševčovič: Magnetic properties and stress distribution in hydrogenated FeCrB amorphous ribbons, *Journ. of Magn. and Magn. Materials*, 304 (2006), pp. e648–e650
- [20] Novák, L., A. Lovas, L.F. Kiss: Change in soft magnetic properties of Fe-based metallic glasses during hydrogen absorption and desorption, *Journal of Applied Physics* 98 (2005), 043904
- [21] Garaguly, J., A. Lovas, Á. Cziráki, M. Reybold, J. Takács, K. Wetzig: Reversible and irreversible hydrogen absorption in $Ni_{67-x}Cu_xZr_{33}$ glasses monitored by in situ resistivity measurements, *Materials Science and Engineering*, A226-228 (1997), pp. 938-942.
- [22] Garaguly József: Hidrogén abszorpció-deszorpció vizsgálata amorf ötvözetekben, in-situ ellenállásmérésekkel, *Doktori Értekezés*, BME Közlekedésmérnöki Kar, MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet, Budapest (1998)
- [23] Stančáková, A., L. Kafková, L. Novák, É. Kisdi-Koszó: VI. Scientific Conf., Technical University, Košice (1992), p. 192.
- [24] Gulyás, Cs., G. L. Balázs: Investigation of a heating system based on glassy alloys, *Proc. of Second Conf. on Mechanical Engineering in GÉPÉSZET*, eds. K. Molnár, Gy. Ziaja, G. Vörös, vol.2. (2000), pp. 410-413, ISBN 963 699 1170
- [25] Lovas, A., E. Kisdi-Koszó, L. K. Varga and J. Kováč, *Key Eng. Materials* 81-83 (1993), p. 607.