

Az amorf és különösen a nanoszerkezetű anyagok kutatása igen intenzívvé vált az utóbbi 10-20 évben. A nano méretű szerkezeti egységekből álló anyagok esetén ez olyannyira igaz, hogy több új és igen népszerű tudományos folyóirat indult, például "NanoStructured Materials", "Nanotechnology", "Nanotechnology Magazine".

Az anyagszerkezeti kutatások egyik nagy csoportjában, kezdetben a kutatók inkább az átlagos körülmények között kristályos anyagok amorfizálhatóságával foglalkoztak. Nagy kérdés volt, hogy milyen anyagokat, hogyan és miért lehet amorfizációra bírni. Ugyanakkor sok sikertelennek tekintett kísérlet mintegy melléktermékeként nanostrukturált anyagok jöttek létre. Később éppen ez utóbbi anyagokra terelődött a hangsúly. Kiderült, hogy ezek az anyagok a megszokottól nagyban eltérő mechanikai, elektromos, mágneses, optikai, stb. tulajdonságokkal bírhatnak, amik mind az alap kutatás, mind az ipari fejlesztések számára fontosak lehetnek. Mi is bekapcsolódunk, a terület aktuális kérdéseinek kutatásába.

Munkánk során három fő területen dolgoztunk:

A.) Golyósmalmos őrlés/ötvözés préselés útján erős mechanikai deformációt szenvedett FeB, Fe-Si és Co₂Si rendszerek szerkezetének vizsgálata.

B.) Mechanikai ötvözés hatására létrejövő amorfizáció vizsgálata kétalkotós rendszerek esetén, elméleti szempontból.

C.) Golyósmalomban őrlött Fe, Fe-Si és Ni rendszerek vizsgálata elsősorban mágneses szempontból.

A megőrölt, esetleg prés alatt erősen deformált porokat számos kísérleti technikával megvizsgáltuk. Felhasználtunk fény, scanning és transzmissziós elektronmikroszkópokat, Röntgen, neutron és elektrondiffrakciót, Mössbauer spektroszkópiát, XPS mérési eljárást, DSC-t a termoanalitikai mérésekhez, továbbá speciális, részben a tanszéken kifejlesztett mágneses paramétereket mérő berendezéseket.

A fenti A, B, C területeken tett legfontosabb állításaink összefoglalása:

A/1 Golyósmalomban őrlött β FeB szerkezetét Röntgendiffrakció, DSC mérések és Mössbauer spektroszkópia segítségével vizsgáltuk. A DSC mérések segítségével az újrakristályosodás során egy nukleációval végbemenő transzformációt is megfigyeltünk. Megmutattuk, hogy ez a transzformáció nem lehetett amorf \rightarrow kristályos átmenet, szennyezők hatása, α FeB \rightarrow β FeB átalakulás vagy α Fe illetve Fe₂B kiválása. Az újrakristályosodás megy végbe részben nukleációs jelleggel, és ennek az oka a kiindulási, golyósmalomban őrlött anyag, nanokristályos szerkezete. [S1]

A/2 A Mössbauer spektrumok hőmérséklet függését vizsgálva egyetlen, jól meghatározott Curie hőmérsékletet találtunk. Ez egyrészt jól összhangban van a fenti állítással, miszerint nem található amorf fázis az őrlött anyagban, másrészt összhangban van a nanokristályos nikkelen kapott eredményekkel is, ahol nem találtunk a szemcséhatár fázisra jellemző plusz Curie hőmérsékletet. Az irodalommal, és a későbbi, nikkelen végzett méréseinkkel összhangban az újrakristályosodás során a fenti Curie hőmérséklet igen kis mértékű növekedését tapasztaltuk. [S1]

A/3 A Fe₂Si és Fe₈₃Si₁₈ őrlésekor csak DO₃ \rightarrow A₂ átalakulást tudtunk megfigyelni, B₂ struktúrát nem mutattunk ki. Amorfizáció szintén nem volt tapasztalható.

A/4 A Co₂Si mechanikai irritációja hatására a rácsszerkezet erősen torzult, esetleg részleges amorfizáció jött létre. A mágneses mérés alátámasztotta azt a hipotézist, miszerint az őrlés hatására 1-2 nm átmérőjű Co klaszterek képződhetnek.

B/1 Egyszerű kritériumot adtunk meg annak a jóslására, hogy egy kétalkotós porkeverék a mechanikai ötvözés során amorfizálódik-e vagy sem. Az amorfizációs kritériumnak $\Delta U_f(X)/\Delta U_i(X) > 0.57$, és a 29. ábrának megfelelően, az elméleti becslés eredményei a legtöbb esetben jó kvalitatív egyezést, és bizonyos esetekben jó kvantitatív egyezést mutattak a kísérleti adatokkal. [S2]

B/2 A szemcséhatár energia figyelembe vételével, sikerült lényegesen javítani, a mechanikai ötvözés közben létrejövő amorfizációra vonatkozó számolást. [S2]

C Elsősorban a telítési mágneszettséget, a koercitív erőt és a mágneses Barkhausen-zajt vizsgáltuk, továbbá lényeges megállapításokat tettünk a nanokristályos anyagok Mössbauer spektroszkópiás és Röntgendiffrakciós kiértékelésével kapcsolatban.

C/1 A nanokristályos és a mikrokristályos vas telítési mágneszettségét kétféleképp hasonlítottuk össze. Az egyik esetben 380 óra őrlés után, az őrlött anyag Mössbauer spektrumából számolt hiperfinom mágneses tér alapján azt kaptuk, hogy a nanokristályos anyag telítési mágneszettsége körülbelül 2%-al kisebb mint a mikrokristályosé. A másik őrlési sorozatnál direkt módon, rezgőminta galvanométerrel mértük a mágneszettséget. Ekkor Ms hibahatáron ($\pm 5\%$) belül azonosnak adódott a mikro és nanokristályos vason. [S3, S4, S5]

C/2 A koercitív erő letörését nem észleltük a kis kristallitok tartományában. A nagy szemcsék esetén a H_c-D függvény kvalitatíve követte az elmélet jóslását. A függvény-érthető módon-eltérő kiindulási szemcseméret, és mintaelőállítási módszerek esetén. [S3, S4, S5]

C/3 Méréseink alapján, a nanokristályos anyagok mágneses Barkhausen-zaja ott maximális, ahol a texturált, lemezes szerkezet a legerőteljesebben jelentkezik. Ez az eredmény a mikrokristályos tartományban már eddig is ismert tény kiterjesztése nanokristályos esetre. [S4, S5]

C/4 Az eddigi vizsgálataink alapján feltehető, hogy a nanokristályos anyagok Mössbauer spektrumának kiszélesedését, a megnövekedett szemcséhatárfázis mellett a Cr szennyezés is okozhatja, ezért ezt a tény figyelembe kell venni az ilyen jellegű méréseknél. [S6]

C/5 A Röntgendiffrakciós és TEM mérések tanulsága szerint, a nanotartományban végzett mérések kiértékelésénél (szemcseméret, szemcséhatár hányad, mágneses tulajdonságok szemcseméret függése), figyelembe kell venni a kristallitok alakját és texturáját is (33 és 34. ábrák). [S4]

C/6 Sikerült Eastmanék [96]-ban publikált méréseit reprodukálni, és kiderült, hogy miközben a nanokristályos nikkelt hevítettük, 300°C-ig csak a feszültségek relaxációja következett be és e fölött kezdődött a kristallitok növekedése. Az előbbi feszültség az újrakristályosodási folyamatot lassította és magasabb hőmérsékletre tolta el.

C/7 A nanokristályos nikkelen végzett mérés alapján állítjuk, hogy a koercitív erő nagysága nem függ a Röntgendiffrakció segítségével kimutatott feszültségtől. [S5]

C/8 A nanokristályos nikkelen mágneses méréseiben tapasztalt anomáliákért elsősorban a vas szennyeződés volt a felelős. A vas eredetileg nem teljes mértékben volt szilárdoldatként megtalálható az anyagban, hanem az újrakristályosodás folyamán oldódott be teljesen. A mágneszettség-hőmérséklet görbén lévő töréspont nem a szemcséhatárfázis Curie-pontját jelezte, hanem a vasban szegény, majdnem tiszta

nikkel fázis Tc-jét. Valószínű, hogy mások mienkéhez hasonló jellegű görbéit is, ilyen szennyezés okozta. Ha a mikrokristályos és a nanokristályos anyag Curie hőmérséklete különbözik, akkor ez a különbség nem lehet több mint néhány százalék. [S5]

- [S1] J. Balogh, L. Bujdosó, Gy. Faigel, L. Gránásy, T. Kemény, I. Vincze, S. Szabó, H. Bakker, Nanostructured Mat, 2, 11, (1993)
- [S2] D. L. Beke, S. Szabó, Scripta met, 31, 1365, (1994)
- [S3] S. Szabó, I. Brovko, M. Kis-Varga, D. L. Beke, Gy. Posgay, Nanostructured Mat, 6, 973, (1995)
- [S4] S. Szabó, D. L. Beke, L. Harasztosi, L. Daróczy, Gy. Posgay, M. Kis-Varga, Nanostructured Mat, 2, 527, (1997)
- [S5] D. L. Beke, S. Szabó, L. Daróczy, M. Kis-Varga, Gy. Posgay, L. Harasztosi, La Revue de Métallurgie, SF2M-JA97, p. 133, (1997)
- [S6] J. Balogh, T. Kemény, I. Vincze, S. Szabó, D. L. Beke, J. Tóth, Comment on the " Grain-boundary structure and magnetic behavior in nanocrystalline ball-milled iron", Submitted to Phys. Rev. B, (1997)

NANOKRISTÁLYOS Fe, Co, ÉS Ni ALAPÚ ÖTVÖZETEK
SZERKEZETI ÉS MÁGNESES VIZSGÁLATA

doktori (Ph.D.) értekezés

Szabó Sándor

AZ ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szilárdtest Fizika Tanszék
Debrecen, 1998