



BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM
Anyagtudomány és Technológia Tanszék



Anyagtudomány2 (PhD szig) féléves házi feladat

Martenzites átalakulás és kiválasztott keményítés

Thiele Ádám
WTOSJ2

Budapest, 2011

Tartalomjegyzék

1. Martenzites átalakulás	3
1.1. A martenzites átalakulás kristálytani jellemzői	3
1.1.1. <i>Kooperatív atommozgás</i>	3
1.1.2. <i>Kristálytani kötöttségek</i>	3
1.1.3. <i>Rácstorzulás</i>	4
1.2. A martenzites átalakulás termodinamikája	5
1.3. A martenzites átalakulás kinetikája	6
1.4. A martenzites átalakulás okozta szilárdság növekedés	7
1.5. Relief	9
1.6. A mertenzit fázis alakja	9
1.7. A martenzit keménysége	10
2. Kiválásos keményedés	11
2.1. A kiválásos keményítés technológiája	11
2.2. A kiválásos keményítés okozta szilárdság növekedés	11
2.2.1. <i>Az öregedési folyamat első szakasza</i>	12
2.2.2. <i>Az öregedési folyamat második szakasza</i>	13
2.3. Al-Cu ötvözetek kiválásos keményítése	14
3. Felhasznált irodalom	16

1. Martenzites átalakulás

A martenzites átalakulás egyfajta fázisátalakulás, amely olyan fémekben, ötvözetekben és kerámiákban játszódhat le, amelyekben allotróp átalakulás, vagy valamilyen rácsszerkezet átrendeződés, változás fordul elő.

1.1. A martenzites átalakulás kristálytani jellemzői

1.1.1. Kooperatív atommozgás

A martenzites átalakulás inkubációs, lappangási idő nélkül, a hangsebességet megközelítő sebességgel (1000-5000 m/s) lejátszódó folyamat, amely úgy mehet végbe a leggyorsabban, ha egyidejűleg több atom változtatja meg a helyét.

Az átalakulás ezért kooperatív atommozgással történik, azaz nagy távolságra nem kiterjedő, max. rácsparaméternyi atommozgással, legtöbbször elcsúszással (slip), elfordulással vagy ikerképződéssel (twinning) megy végbe (ld. 1. ábra).

Az átalakulás deformációja mechanikai feszültséget ébreszt mind a szülőfázis, mind a martenzit fázisban. 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.

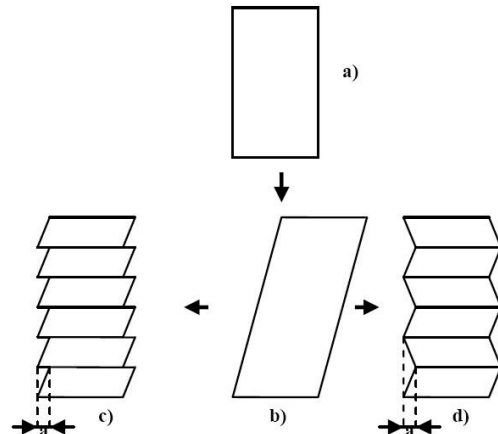
Az egyik lehetséges mechanizmus a diszlokációs csúszások kialakulása a martenzit fázisban. A csúszás mértéke rácsparaméternyi lehet, hogy szerkezeti változást ne okozzon a martenzit kristályban. Az ilyen csúszást a „rácállandónyi nyírás” („lattice invariant shear”) teszi lehetővé.

A másik lehetséges mechanizmus az ikerkristályok képződése a martenzit kristályon belül. Az ikerkristályok képződésével szintén nem változik meg a martenzit rácsszerkezete, viszont a mechanikai feszültségek leépülnek.

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

1.1.2. Kristálytani kötöttségek

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 rács 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



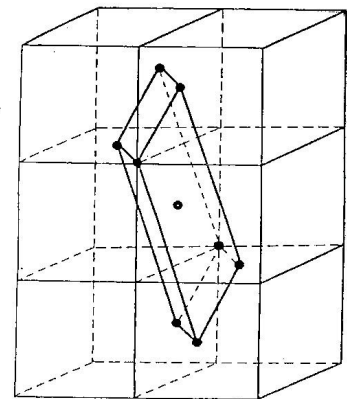
1. ábra: Az a) ausztenit és a b) martenzit különböző rácsa mechanikai feszültséget ébresztene. A feszültség a „rácállandónyi nyírással”, c) diszlokációs csúszással vagy d) ikerkristály képződéssel tud leépülni

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 során a habitus sík makroszkópiusan deformációt nem szenved.

Azt, hogy a martenzites átalakulás kristálytanilag kötött körülmények között játszódjon le, az teszi lehetővé, hogy a különböző térrácsok magukban hordozzák egy másik rács típus kialakulásának lehetőségét már egészen kis atomelmozdulások hatására is (2. ábra).

A martenzites átalakulás során a kiinduló, ausztenit fázis és a keletkező új fázis, a martenzit között meghatározott kristálytani kapcsolat alakul ki, a szomszédsági viszonyok fennmaradnak, összefüggő (koherens) és félig összefüggő (szemikoherens) fázishatárok keletkeznek, amelyekben az atomok mindkét rácsnak tagjai maradnak. Mindig léteznek olyan kristálytani síkok, az ún. habitus síkok (habit plane), amelyek az átalakulást makroszkópius torzulás nélkül átvészelik.

A martenzit/kiinduló fázis határfelületen lévő atomok egyszerre foglalják el új helyüket a rácsban. Ahogy a határfelület, a „front” halad, úgy billen át a kiinduló fázis rácsa 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 a kiinduló fázis rácsa 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.



2. ábra: Különböző rácsok kialakulásának lehetősége

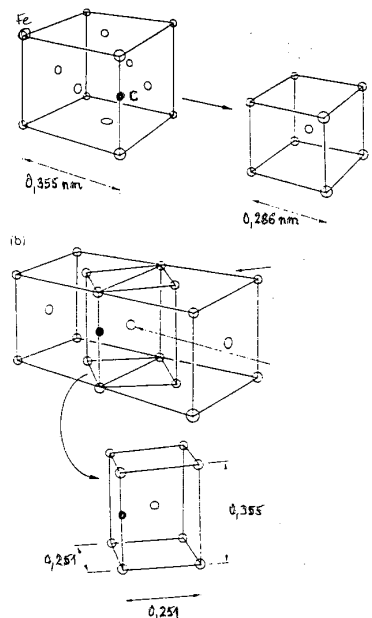
1.1.3. Rácstorzulás

A martenzites átalakulás során a kiinduló fázis összetételének megfelelően rendszerint túltelített szilárd oldat, a Fe-C rendszerben erősen túltelített intersticiós szilárd oldat keletkezik. A lapközepes térrácsú ausztenitben intersticiósan jól oldódó C-atomok a gyors hűtés, edzés után a térrács térközepes köbössé való átalakulása után is lényegében a helyükön, oldatban maradnak (befagynak) (3. ábra), annak ellenére, hogy egyensúlyi körülmények között a ferrit C-oldóképessége mindössze: 0,008%.

A $\gamma_{C\%} \rightarrow \alpha_{C\%}$ (martenzites) átalakulás során a C-atomok nem akármelyik oktaédes vagy tetraédes rács üreget, hanem csak bizonyos kitüntetett oktaédes, mint pl. $\left(0 \ 0 \ \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right)$ helyeket keresik fel az [100] irányban nagy előszeretettel. Pedig, ezen helyek C-atomokkal való betöltése nagyobb torzulással jár együtt. Ezért a köbös rács tetragonálissá torzul. A torzulás mértéke a C-tartalomtól függ (4. ábra).

Az oldalak aránya az alábbi módon változik:

$$\frac{c}{a} = 1,046 \cdot C\%$$



3. ábra: A martenzit rács kialakulása

A martenzit rács „a” mérete kissé csökken, a „c” mérete pedig jelentősen nő a C-tartalomtól függően:

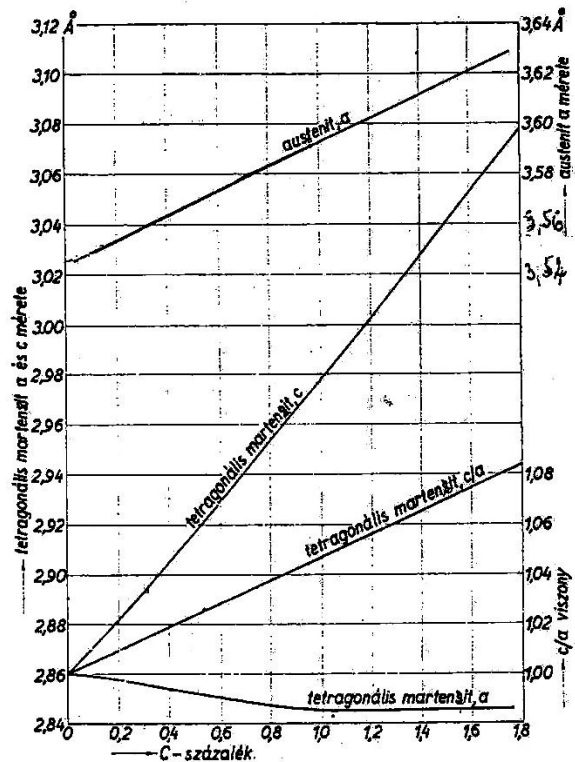
$$a = 0,286 - 0,0013C\%$$

$$c = 0,286 + 0,0116C\%$$

A rácsstorulás erősen lokalizált jellegű, csak a C-atomok környezetére terjed ki. Ezért a tetragonális martenzit elsősorban a nagyobb (>0,2%) C-tartalmú acélokban keletkezik. A kis C-tartalmú acélokban létrejövő martenzit köbös szerkezetű marad.

Amennyiben lehetőség nyílik arra, hogy a C-atomok bármely oktaéderes vagy tetragonális üregben rendszertelenül helyezkedhessenek el, ami pl. hevítés (megegeresztés) hatására bekövetkező diffúzió után könnyen bekövetkezik, akkor a rács visszanyeri köbös alakját.

Titán ötvözetekben az összetételektől függően gyors hűtéskor (edzéskor) a $\beta_{\text{tkt}} \rightarrow \alpha_{\text{hex}}$ átalakulás $\beta_{\text{tkt}} \rightarrow \alpha'_{\text{hex}}$ vagy $\beta_{\text{tkt}} \rightarrow \alpha''_{\text{hex}}$ átalakulásra változik erősen torzult (α_{hex}), vagy un. (α''_{hex}) hexagonális rács kialakulásával, túszerű képződmények keletkezésével. A rács röntgendiffrakciós vonalai erősen elkenődtek, nem szabályosak.



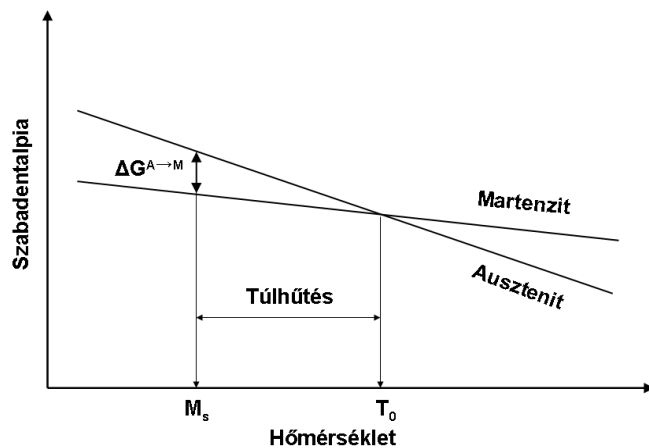
4. ábra: A martenzit rácsmérete és a C-tartalom közti összefüggés

1.2. A martenzites átalakulás termodinamikája

A martenzit és ausztenit fázisok szabadentalpiájának változását a hőmérséklet függvényében az 5. ábra mutatja. Az ausztenit \rightarrow 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 túlhűlés ($T_0 - M_S$) során indul meg.

A martenzites átalakulás tehát nagy

túlhűtést igényel. A martenzit képződés hőmérséklete (M_S) a vasban sokkal kisebb, mint a $\gamma \rightarrow \alpha$ (Ausztenit \rightarrow Ferrit) átalakulás termodinamikai egyensúlyi hőmérséklete (T_0), ahol a két fázis szabadenergiája megegyezik ($G_M = G_A$), vagyis:



5. ábra: A martenzit és ausztenit fázisok szabadentalpiája a hőmérséklet függvényében

$$M_s \ll T_0$$

Így például eutektoidos acélra a $T_0=458\text{ °C}$, az M_s pedig 285 °C .

Ennek az oka, hogy a hajtóerőnek ($\Delta G^{A \rightarrow M}$) 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 martenzites átalakulásnál is fennáll a csiraképződés lehetősége, az ún. habitus síkokon, ha elegendően nagy energia szabadul fel az átalakuláskor (eutektoidos acélnál $\Delta G_{\gamma \rightarrow M} = 1,34\text{ kJ/mol}$), ami a keletkező új határok, és a térfogatváltozást okozó erők energiaigényének kompenzálására szolgál.

1.3. A martenzites átalakulás kinetikája

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.

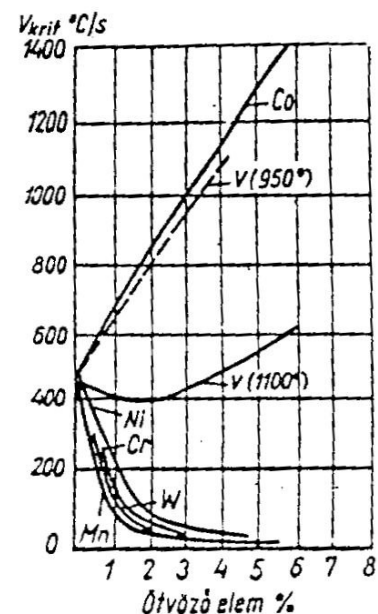
Azt a hőmérsékletet, amelyen a martenzites átalakulás megindul, „martenzit start”, M_s hőmérsékletnek nevezzük. Ahol a martenzites átalakulás befejeződik, „martenzit finish”, M_f hőmérsékletnek nevezzük.

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. Egyes ötvözetek (pl. Fe-Ni-C) esetében a martenzites átalakulás „robbanásszerű” kinetikával megy végbe. Az ilyen

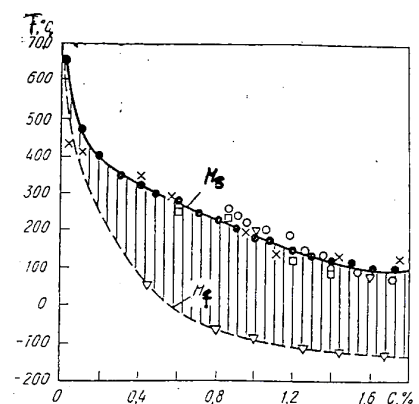
átalakulások szintén atermikusak. A robbanásszerű kinetika esetében a martenzit-hányad nagy része kialakul az M_s hőmérsékleten, majd a további átalakuláshoz M_s alá kell hűteni az ötvözetet.

Tiszta vasban vagy a titán fémekben csak igen nagy lehűtési sebességgel ($T \geq 10^3\text{-}10^5\text{ °C/s}$) akadályozható meg, kerülhető el a diffúziós átalakulás és csak így várható el a martenzites átalakulás. Így pl. egy 0,005% C-tartalmú acélban ($M_s=700\text{ °C}$) csak $3,5 \cdot 10^4\text{ °C/s}$, a 0,01% C-tartalmú acélban 10^4 °C/s lehűtési sebesség válthatja ki a martenzites átalakulást. Az acélokban azonban a C- és az ötvöző tartalom növelésével, néhány elem (Co, a karbidban lekötött V) kivételével, a martenzites átalakuláshoz szükséges kritikus lehűtési sebesség (v_{krit}) lényegesen csökkenthető (6. ábra).

A bór (B) v_{krit} -t csökkenthető hatása már 50-150 ppm mennyiségeknél is igen jelentős. Ilyen lehűtési sebesség műszakilag már könnyen elérhető egészen nagy átmérőjű darabok belsejében is.



6. ábra: Az ötvözőelemek hatása az acél kritikus lehűtési sebességére



7. ábra: A martenzites átalakulás kezdeti (M_s) és vég (M_f) hőmérséklete

A martenzites átalakulás csak bizonyos mintegy 245-170 °C hőközre kiterjedő, ($M_S - M_F$) hőmérséklet közben (7. ábra) megy végbe maradéktalanul. Az acéloknál az M_S hőmérséklet független a lehülés sebességétől. Az acél összetételétől függően viszont jelentősen változik:

$$M_S = 520 - 360C\% - 33Mn\% - 22Cr\% - 17Ni\% - 11(Mo\% + W\% + Si\%) + 6Co\% + 17Al\%$$

Gyengén ötvözött acélokra Hollomon-Jaffe szerint:

$$M_S = 550 - 350C\% - 40Mn\% - 35V\% - 20Cr\% - 17Ni\% - 10Cu\% - 10Mo\% - 8W\% + 15Co\% + 30Al\%$$

A fenti összefüggésekből kiderül, hogy a legerősebb ausztenit-stabilizáló elem a mangán. A martenzites átalakulás kezdeti hőmérsékletét csak az Al és a Co növeli, a többi ötvöző csökkenti.

A martenzites átalakulás befejezésének hőmérséklete pedig közelítőleg egyenlő:

$$M_f = M_S - (215 - 170)$$

A hőmérséklet csökkenésével az M_S alatt egyre több ausztenit alakul át martenzitté. Amennyiben a lehülés hőmérséklete nem éri el M_f az hőmérsékletet, úgy a martenzit mellett maradék-(rest-) ausztenitnek nevezett szövetelem marad vissza a szerkezetben. Az izotermikus hőtartás az M_f hőmérséklet felett bizonyos mértékig stabilizálja az ausztenitet. Képlékeny alakítás hatására az ausztenit még inkább metastabilissá válik, az M_S – hőmérséklet emelkedik, a martenzites átalakulás intenzitása megnő. Egy újabb, M_d -vel jelölt kritikus hőmérséklet, jelentkezik a Fe-C rendszerben, amelynél az adott összetételű ausztenit fázis alakítás hatására kezd martenzites fázissá átalakulni.

1.4. A martenzites átalakulás okozta szilárdság növekedés

A túltelített intersticiós szilárd oldat okozta rácstorzulás mértéke a Fe-C rendszerben igen jelentős ($\epsilon \approx 50\%$) annak ellenére, hogy nem minden térrácsban található C-atom (1. táblázat).

1. táblázat A C-atomok száma a térrácsban

Az acél C-tartalma %	Atom %	Hány rácstra jut egy C-atom
0,01	0,0004,	2500
0,1	0,0046	216
0,25	0,0110	45
0,4	0,018	27
1,	0,048	10
2	0,09	5

Az intersticiós szilárd oldatokra megadott összefüggéssel számolva már így is nagy szilárdság növekedés várható a különböző C-tartalmú martenzitben:

$$\Delta\sigma_{0,1C\%} = 83000 * 0,51 * 0,0046 = 195 \text{ MPa}$$

$$\Delta\sigma_{0,25C\%} = 83000 * 0,51 * 0,011 = 465 \text{ MPa}$$

$$\Delta\sigma_{0,4C\%} = 83000 * 0,51 * 0,018 = 762 \text{ MPa}$$

Néhány edzett acél folyáshatárának értékét a 2. táblázatban mutatjuk be:

2. táblázat Acélok folyáshatára edzett állapotban

Az acél jele	Folyáshatár edzett állapotban, MPa
C10	390
C15	440
16CrMo5	780
20CrMo5	880
X30Cr13	1600
Maraging acél ($C \leq 0,03\%$)	900

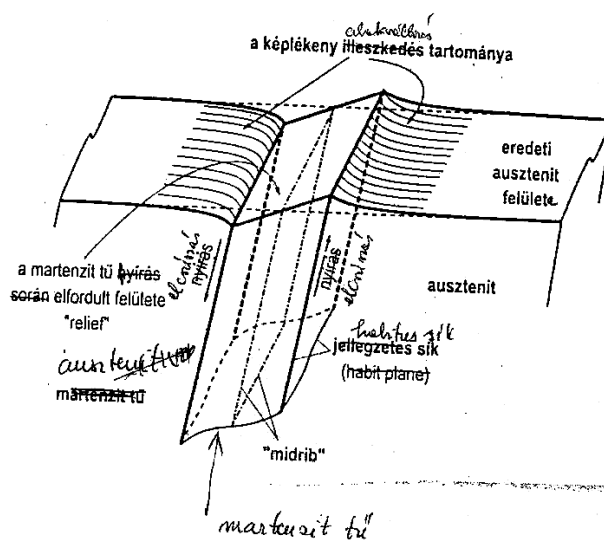
A martenzites szövetszerkezetre edzett acélok folyáshatára a valóságban nagyobb, mint ami a túltelített intersticiós szilárdoldat állapotból következne. Tehát más szilárdságnövelő hatások is érvényesülnek a martenzites átalakuláskor.

Az ausztenit és a keletkező martenzit fajtérfogata lényegesen eltér egymástól. Ezért a martenzites átalakulás jelentős (3%) térfogat és a ebből fakadó méretnövekedéssel és belső feszültségek keletkezésével jár együtt (3.táblázat).

3. táblázat Acélok és ötvözetek méretváltozása edzéskor

Acél típus	C % acélban	Méretváltozás		Megjegyzés
		C % martenzitben	%	
Maraging acél	0,03	0,03	-	
C10	0,1	0,1	-0,06	
37Cr4	0,37	0,37	+0,052	
XCoCrMo4,5	0,6	0,6	+0,075	
S8	0,8	0,8	+0,185	
85Mn4	0,85	0,8	+0,06	17% rest ausztenit
105Cr6	1,05	1	+0,097	6% rest ausztenit
6-5-2	0,85	0,4	+0,02	
X38CrMnV14	0,38	0,3	+0,02	
X165Cr12	1,65	0,4	+0,05	Olajban edzés 10% ausztenit
X220Cr12	2,2	0,6	+0,08	edzés 960 °C 20% ausztenit
		0,6	-0,1	edzés 1020 °C 40% ausztenit
Ti-Ni-Cu ötvözetek			+2÷4,2-8	
Cu-Zn-Al			3,5	

Az acélok méretváltozását edzéskor a martenzit C-tartalma (ausztenitesítés hőmérséklete) határozza meg. A maradék ausztenit csökkenti a méretváltozás nagyságát. 1% tetragonális martenzit átalakulása köbös martenzitté kb. 0,0015%-os méretcsökkenéssel jár együtt. A maradék ausztenit átalakulása martenzitté viszont 0,012% méretnövekedést okoz. A martenzit átalakulás okozta kb.0,01 nm-nyi rácsméret változás sorozat helyi, maradó alakváltozással, többségében főleg elcsúszással, nyírással, elfordulással, a Ni-, Mn-nal ötvözött és a nagy C-tartalmú acélokban inkább ikerképződéssel kompenzálható (8. ábra).



8. ábra: A martenzites átalakulás vázlata M.D. Geib szerint

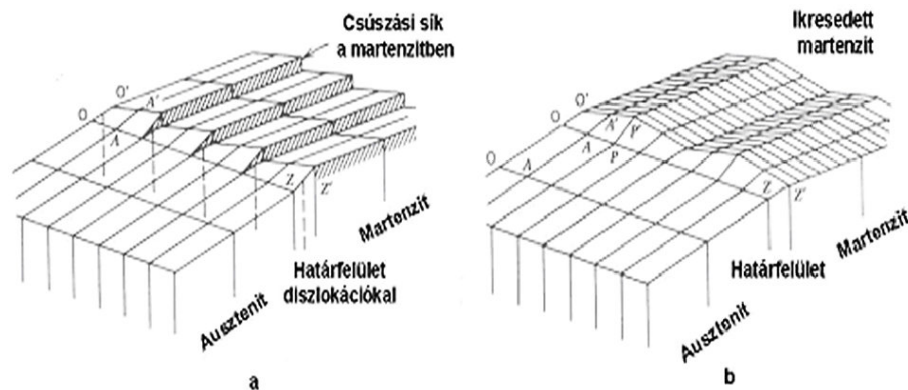
Ez azt jelenti, hogy mind az ausztenitben, mind a martenzitben megnő a diszlokáció sűrűség. Egy 0,3 % C-tartalmú acélban a martenzites átalakulás hatására diszlokáció sűrűség akár négy nagyságrenddel is megnövekedhet, elérve egy erősen alakított anyag diszlokáció sűrűségét, $\rho = 10^{15} / m^2 - t$.

A martenzites átalakulás kedvezőtlen következménye lehet az edzési repedések keletkezése, ha a fejtérfogat változással járó átalakulás nem egy időben játszódik le a darab különböző térfogataiban.

1.5. Relief

A martenzites átalakulás során az atommozgás, az alakváltozás következtében a darab felületén domborzati rajz (relief) jelenik meg, a fényesített felület elhomályosodik. A relief megjelenése a martenzites átalakulás egyik fontos kritériuma.

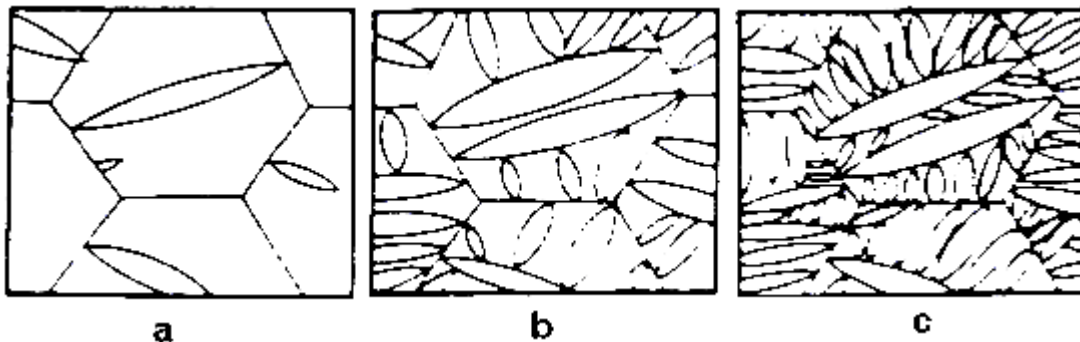
A martenzites átalakulás során az ausztenit rács deformációval billen át a martenzites ráccsá. A rácsszerkezet deformációja szükségszerűen makroszkópikus deformációt eredményez. Ha az ausztenites minta felülete sík, és az ausztenit mátrixban kialakul egy martenzit csíra, amely eléri a minta felületét, a makroszkópikus deformáció megbontja a minta sík felületét és reliefet hoz létre. A felületi relief optikai mikroszkópos képeken és akár szabad szemmel is látható. A reliefek két típusra oszthatóak. Az egyik esetben a felület csúszási síkokat tartalmaz (4.a ábra). Ez esetben a síkok lépcsőket hoznak létre a felületen. A másik esetben a felület ikerkristály-határokat tartalmaz (4.b ábra).



8. ábra: A felületi relief kialakulása. Csúszási síkok a felületen a), és ikerkristály-határok a felületen b)

1.6. A martenzit fázis alakja

Az új, martenzites fázis gyorsan, de csak fokozatosan alakul ki a szemcsehatároktól elindulva a hőmérséklet függvényében (9. ábra).



9. ábra: A martenzit tűk kialakulása a hőmérséklet függvényében, (a) Ms, (b) Ms-180, (c) Ms-200

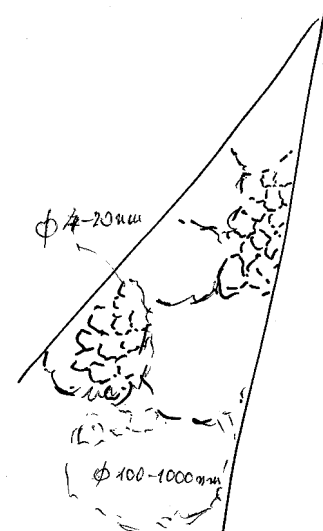
A martenzites fázis alakja az egyensúlyi poligonális szemcsékhez képest legtöbbször léces, tűszerű (lath), vékony lemezes (plate) szerkezetű. Egyes ötvözetekben (Cu-Al-Ni) előfordul dárdszerű (spear like), sőt a Fe-22Ni-3Cr ötvözetben még pillangószerű (butterfly) martenzit is.

A martenzit tűk maximális hossza acélokban megegyezik az eredeti ausztenit szemcsenagyságával (>1000-10000 nm). Minél finomabb, apróbb ausztenitből keletkezik, annál finomabb a martenzit tűk mérete is. A tűk vastagsága 100-1000 nm között változik, erősen lecsökkentve a diszlokációk szabad úthosszát, mozgásának lehetőségét.

Ezen kívül transzmissziós elektronmikroszkópiai vizsgálatokkal kimutathatók a diszlokációk eloszlása a martenzit tűkön belül olyan, hogy egyrészt 100-1000 nm méretű, nagy 5-10° orientáció különbségű szakaszok határain és ezeken belül pedig 5-20 nm méretű, kis 1-2° orientáció különbségű blokkok (méhsejtek), szubszemcsék határai figyelhetők meg elsősorban (10. ábra).

A blokkok mérete alakítás vagy ötvözés hatására tovább csökken 4-7 nm-ig. A diszlokáció sűrűség eléri a $\rho = 10^{15} / m^2$ -t. Ezek a jelenségek is hozzájárulnak a martenzites átalakulás okozta szilárdságnövekedéshez.

A Ni-el (Mn-nal) erősen ötvözött acélok martenzit tűiben viszont inkább ~ 2 nm vastag, egymástól 20-40nm távolságban elhelyezkedő ikerhatárok nyoma jelenik meg. Az ikerképződmények annál vékonyabbak, minél nagyobb volt az alakváltozás a martenzites átalakulás során.



10. ábra: A martenzit szubszerkezete

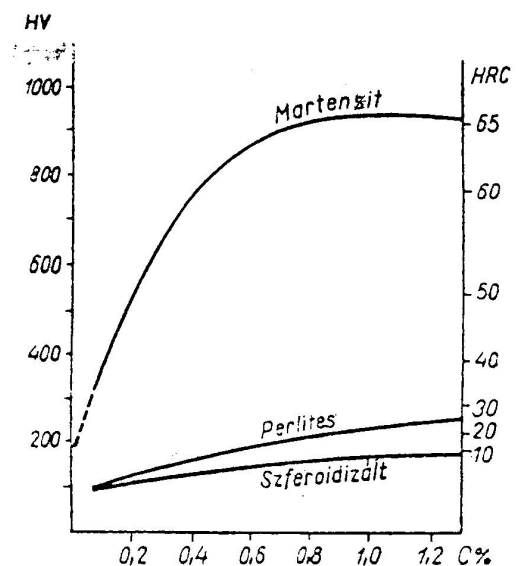
1.7. A martenzit keménysége

A Fe-C rendszerben, az acélokban keletkező martenzit szilárdság-, keménységnövekedése tehát több folyamat összességének eredménye. Az acélok martenzitjének maximális keménysége közel egy nagyságrenddel nagyobb (HV= 1000), mint az egyensúlyi ferrit keménysége (HV=100) és 3-4-szer nagyobb, mint a perlit keménysége. A martenzit keménysége az oldott C-tartalomtól függ (11. ábra) és egészen kis C - tartalmaknál is rohamosan növekszik.

A 0,1% C-tartalmú martenzit keménysége eléri a HV=400 értéket, majd 0,5-0,6 % C-tartalomig tovább nő és eléri a maximális HV=900-1000 értéket.

Ezzel lehetőség nyílik a legkülönbözőbb keménységű és szilárdságú acélok gyakorlati kialakítására. Az

acélon kívül nem létezik még egy olyan szerkezeti anyag, amelynek a mechanikai tulajdonságai ilyen széles tartományban változtathatók.



11. ábra: Az ötvözetlen acélok keménységének változása a C tartalom függvényében

2. Kiválásos keményedés

A kiválásos keményedésnek nevezik a túltelített szilárd oldatból kiváló igen finoman elosztott fázisok (kiválások- precipitátumok), vagy ötvözőkben dúsult zónák (szegregátumok) keletkezésének hatására bekövetkező keménység-, szilárdságnövekedést (precipitation hardening).

2.1. A kiválásos keményítés technológiája

A kiválásos keményedés olyan ötvözetekben idézhető elő, amelyekben egy vagy több ötvöző korlátoltan oldódik (12. ábra) és képes igen kis méretű diszperz) egyensúlyi vegyületek, (An., Bm) kiválások (precipitátumok), vagy még jobb, ha nem egyensúlyi, különleges, 1-100 max. 500-1000 nm méretű, a fémes mátrixszal összefüggő (koherens) fázishatárú zónák (szegregátumok) létrehozására.

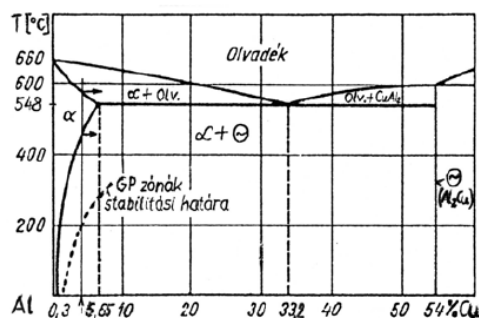
A kiválásos keményítés olyan hőkezelés, amely három műveletből, mégpedig az un. 1.) oldó hőkezelésből, homogenizálásból (hevítés és hőtartás a T_S alatt), 2.) intenzív (gyors) hűtésből és az azt követően szobahőmérsékleten, vagy kissé nagyobb hőmérsékleten (b) való hőtartásból, öregítésből (ageing) áll (13. ábra).

A mechanikai tulajdonságokban észlelt igen kedvező változás alapján ezt a fajta hőkezelést nemesítésnek nevezik.

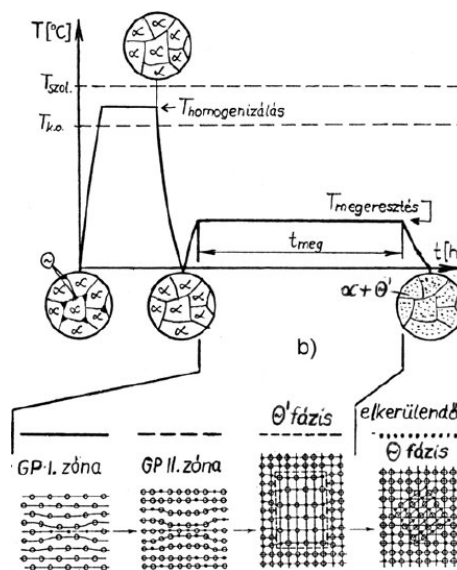
Az intenzív hűtés célja az oldó hőkezeléssel oldatba vitt vegyületek és ötvözők oldatban tartása, a leglágabb állapot, túltelített szilárdoldat létrehozása. Ebben az állapotban az ötvözet kiválóan alakítható.

2.2. A kiválásos keményítés okozta szilárdság növekedés

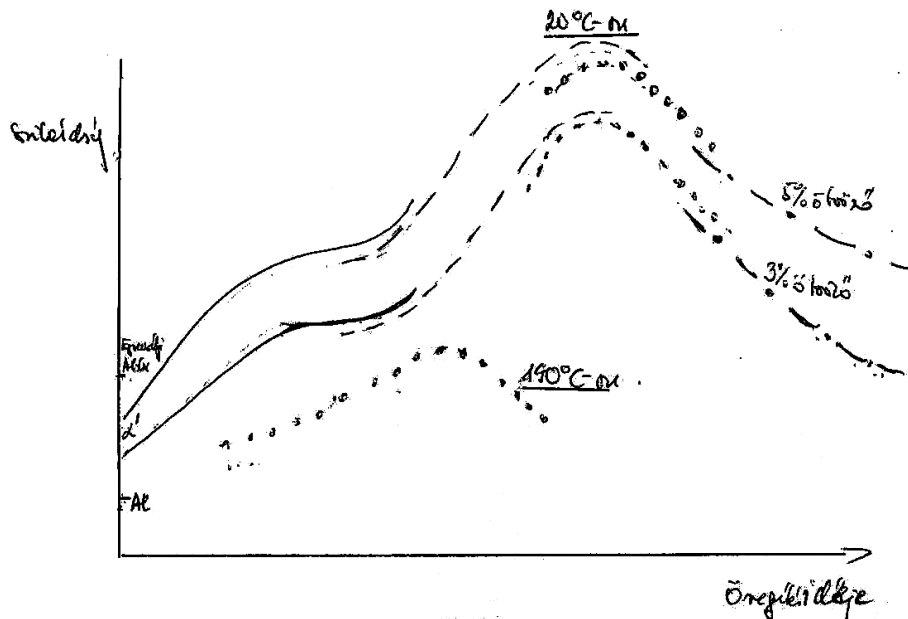
A kiválásos keményítéskor észlelt keménység- és szilárdságnövekedés egy, az időben lejátszódó, az ötvözet típusától és az öregítés hőmérsékletétől függő, összetett folyamat eredménye (14. ábra).



12. ábra: a kiválásos keményedés létrejöttének feltételei.

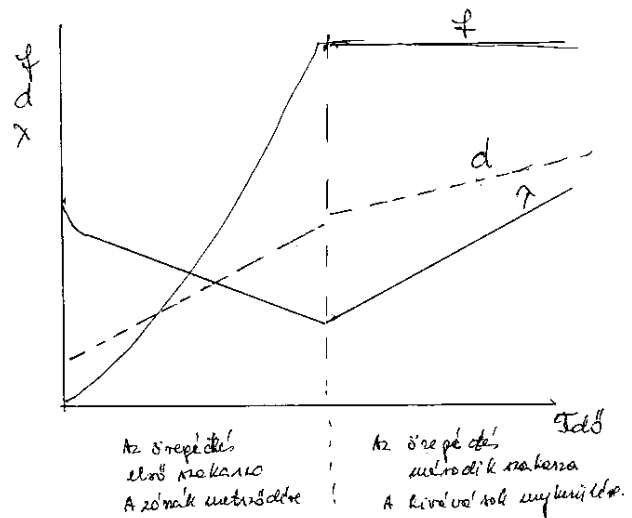


13. ábra: A kiválásos keményítés folyamat ábrája.



14. ábra: Al-Cu ötvözetek szilárdságváltozása a kiválásos keményítés során
 — GP zónák megjelenése
 - - - θ'' fázis megjelenése
 ••••• θ' fázis megjelenése
 - · - · egyensúlyi θ fázis megjelenése

A kiinduló állapotban heterogén szerkezetű ($\alpha + \text{AnBm}$) ötvözet oldódó hőkezelése és az intenzív hűtése során létrejövő homogén túltelített szilárdoldatból (α) az öregítés folyamata során, kezdetben igen gyorsan keletkeznek (fázisnak még nem is nevezhető) ún. Guinier-Preston (GP) zónák, majd csak ezt követően válnak ki az egyensúlytól erősen eltérő szerkezetű, azt mindinkább megközelítő ún. átmeneti θ'' , θ' fázisok. Majd végül egyensúlyi θ fázis, nagy méretű ($d = 1 \mu\text{m}$) részecskék alakjában jelenik meg. Az öregedés folyamata jól láthatóan két szakaszra bontható (15. ábra).



15. ábra: Az öregítés folyamatában lejátszódó változások

2.2.1. Az öregedési folyamat első szakasza

Az öregítés első szakaszában, amíg az ötvözet szilárdsága nő, egyre több zóna, és átmeneti fázis (θ') jelenik meg, folyamatosan nő a térfogathányaduk (f) és a méretük (d) is gyorsan növekszik (1 nm-ről – közel 1000 nm-ig) egyre nagyobb torzulást okozva. A közöttük lévő távolság (λ) kezdetben gyorsan, majd kissé lassabban csökken.

A keményedésnek ebben az első szakaszában kiváló, jelenlévő GP zónákon és nem egyensúlyi kiválásokon, átmeneti fázisokon (θ'' , θ') a diszlokációk csak egyre növekvő erővel hajthatók át. Úgy mondják a diszlokációk metszik (cutting) a kiválásokat (16. ábra).

Ezek a kiválások ui. a fémes alapanyaggal, mátrixszal összefüggő, koherens, a normálisnál lényegesen kisebb ($\sim 0,1 \text{ J/m}^2$) energiájú felületeket, határokat alkotnak. E határokon közös, de kissé, vagy esetenként erősen torzult csúszósíkokkal rendelkeznek, amelyeken a

diszlokációk megfelelő nagy erővel átűzhetők. Minél nagyobb a zónák és a kiválások mérete és az általuk okozott torzulás a határokon, annál nagyobb erő kell a diszlokációk mozgatáshoz, annál nagyobb lesz az ötvözet szilárdsága (lásd 14. ábra.). A kiválások sokasága miatt a közöttük levő távolság igen kicsi. Ezért a diszlokációk még nem képesek közöttük átbújva nagy mértékben kihajlani és megkerülni a kiválásokat.

Már az egészen kicsi méretű (1-10 X 0,2-2 nm), ötvözőkben helyenként feldúsult GP zónák is a szilárd oldatok atomjaihoz hasonlóan eltorzítják az eredeti fém térrácsát és megzavarják, akadályozzák a diszlokációk mozgását. Minél több és nagyobb méretű zóna keletkezik az idő függvényében, annál nagyobb lesz az ötvözet folyáshatára.

A várható szilárdságnövekedés mértéke függ a rácstorzulás (ϵ) nagyságától és a zónák, a nem egyensúlyi kiválások (f) térfogathányadától:

$$\Delta\sigma = \alpha \cdot G \cdot \epsilon \sqrt{f}$$

ahol

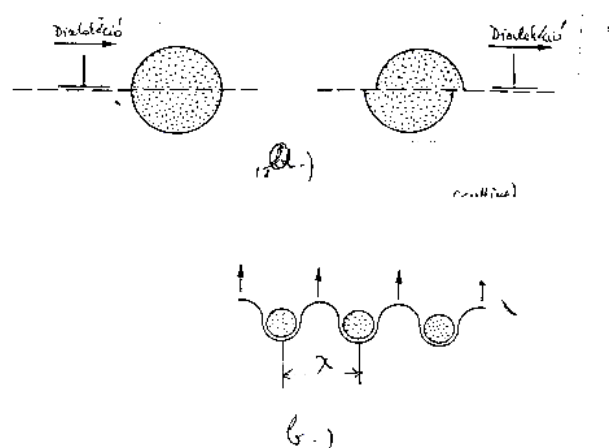
- α – az ötvözet típusától függő együttható
- G – csúsztató modulus
- ϵ – a rácstorzulás mértéke
- f – a kiválások, zónák térfogathányada.

A rácstorzulás mértéke egyes zónák, átmeneti fázisok megjelenésekor elérheti a 10-35%-ot is, ami egyre intenzívebb szilárdságnövekedéshez vezet. A zónák alakja (gömb, lencse, lemez) attól függ, hogy milyen az atomok méretviszonya. A közel azonos méretű Al-Ag rendszerben ($r_{Al} = 0,143$ nm, $r_{Ag} = 0,144$ nm) gömb alakú zónák keletkeznek kis feszültségtérrel.

Az eltérő atomméretű Al-Cu rendszerben ($r_{Al} = 0,143$ nm, $r_{Cu} = 0,128$ nm) viszont inkább csak mintegy 1-4 atomrétegni vastagságú lencseszerű képződmények keletkeznek nagy torzulást okozva. Legnagyobb szilárdság a Θ'' és Θ' átmenet fázisok együttes megjelenésekor érhető el, és maximum jelentkezik a keményedési görbén. E két átmeneti fázis körül legnagyobbak a torzulások és részben már megjelennek a szemikohérens határok, amelyeken a diszlokációk már nem tudnak keresztül hatolni, hanem meg kell hogy kerüljék őket (lásd 16.b ábra).

2.2.2. Az öregedési folyamat második szakasza

Az öregedés második szakaszában a kiválások mennyisége már nem változik, de a mérete és a közöttük levő távolság gyorsan nő. A kiválások és a mátrix közötti koherencia, összefüggő fázishatár megszűnik. Az inkohérens nagy energiájú (1 J/m²) fázishatárokon a diszlokációk már nem képesek áthaladni, hanem kisebb erő hatására kihajlanak, kifordulnak és megkerülnik, hurkolják (looping) a kiválásokat, vagyis átbújnak közöttük (lásd 16. ábra). Az ötvözet



16. ábra: A diszlokációk mozgási lehetősége kiválásos ötvözetekben
a.) a kiválások metsződése, b.) a kiválások közötti átbújás

szilárdsága olyan mértékben csökken, ahogy a kiválások közötti távolság (λ) nő. Oravan szerint a szilárdság növekedmény a következő formában írható fel:

$$\Delta\sigma = \frac{\alpha \cdot \bar{b} \cdot G}{\lambda}$$

vagyis minél kisebb a kiválások közötti távolság, annál nagyobb az ötvözet szilárdsága. Az öregítés idejének növelésével a Θ' fázis mérete, így a köztük lévő λ távolság is nő, ezért az ötvözet szilárdsága, keménysége folyamatosan (rohamosan) csökken (lásd 14. ábra). Ez már a túlóregedés jelensége.

Az ilyen ötvözet folyáshatára az alábbi összefüggéssel számolható:

$$R_{p0,2} = G \cdot \varepsilon^{3/2} \sqrt{d \cdot f}$$

ahol

ε – a torzulás mértéke

d - a kiválások mérete

f – a kiválások, zónák térfogathányada

Egyszerű gondolatmenttel kimutatható, hogy a kiválások közötti távolság (λ) a kiválások mérete (d) és térfogathányada (f) között az alábbi összefüggés áll fenn:

$$\lambda = \alpha \cdot \frac{d}{\sqrt[3]{f}}$$

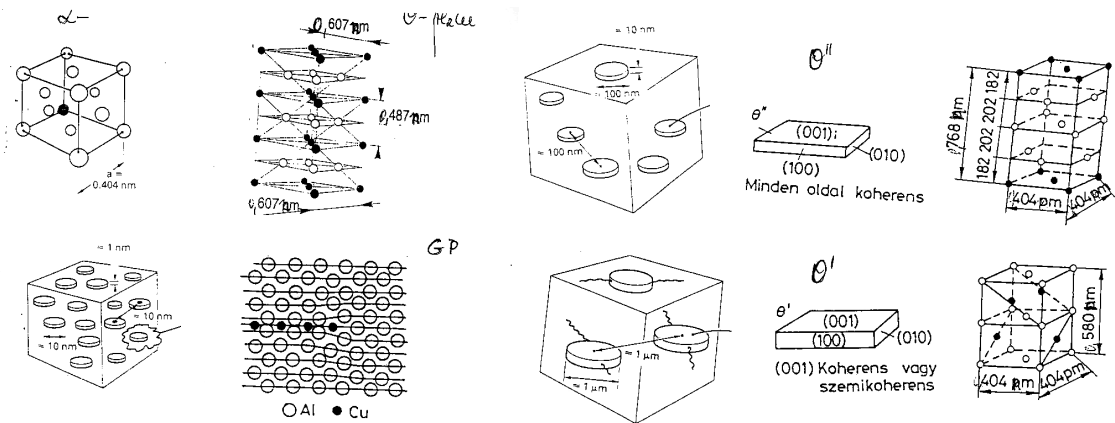
vagyis minél nagyobb mennyiségben van jelen az apró méretű kiválás, annál kisebb a kiválások közötti távolság és annál nagyobb az ötvözet szilárdsága:

$$R_{p0,2} = k \cdot \frac{G \cdot b}{d} \sqrt[3]{f}$$

A zónák, az átmeneti és egyensúlyi kiválások mennyisége, minősége és ezzel az ötvözetek tulajdonságai tudatosan igen jól szabályozhatók megfelelő hőkezelési technológiák előírásával és betartásával.

2.3. Al-Cu ötvözetek kiválások keményítése

A kiválások keményedést, vagyis azt a jelenséget, hogy az ötvözet keménysége a pihentetés (öregítés) során egyre nagyobb lesz A. Wilm fedezte fel még 1907-ben a homogenizált, majd gyorsan hűtött Al-Cu ötvözetben. A szövetszerkezeten bekövetkező finom változások kimutatására Guiniernek és Prestonnak még három évtizedet kellett várni (1938). Ekkor állt már rendelkezésükre az elektronmikroszkóp. Az alumínium 548 °C-on 5,65%, szobahőmérsékleten pedig csak 0,2% rezet tud oldatban tartani. A szilárd oldatból kiváló egyensúlyi fázis egy Al_2Cu összetételű intermetallikus vegyület. A hőkezelés, az öregítés körülményeitől függően ebben az Al-Cu rendszerben többféle, nem egyensúlyi, un. átmeneti fázis (zóna) jelenhet meg. Ezek jellemzőit a 4. táblázatban összefoglalva és a 17. ábrán mutatjuk be.



17. ábra: A vegyület és a zónák szerkezete az Al-Cu rendszerben (vázlat)

4. táblázat: Egyensúlyi fázisok, zónák és átmeneti fázisok jellemzői az Al-Cu ötvözetben

Megnevezés	Megjelenési formája	Méretei, max. nm	Megjegyzés
α szilárdoldat	$r_{\text{Al}} = 0,143 \text{ nm}$, $r_{\text{Cu}} = 0,128 \text{ nm}$ Lapközepes köbös térrács $a = 0,404 \text{ nm}$		
$\theta - \text{Al}_2\text{Cu}$	Egyensúlyi intermetallikus vegyület térben középpontos tetragonális ráccsal. $a = 0,607 \text{ nm}$, $c = 0,487 \text{ nm}$. Főleg a szemcsehatárokon, vagy a θ mátrix határokon válik ki.	≥ 1000	Teljesen inkohereus Már optikai mikroszkópon is megfigyelhető
GP zónák	A szilárd oldat egyes kitüntetett helyein az {100} síkokban nagy számban ($2 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$) megjelenő egysoros Cu-atom dúsulások helyek 20-30 rácstra kiterjedően. Ezek egy része már lehűléskor is megjelenhet, de 60°C -nál nagyobb hőmérsékleten már nem jelentkeznek, illetve feloldódnak. Cu-atomok további dúsulása a zónában oly módon, hogy a Cu-síkok mellett Cu és Al atomokat tartalmazó síkok is megjelennek.	$(1-6) \times (0,2-0,4)$ $(6-40) \times 0,6-2$	Nem számítanak önálló fázisoknak. Elektronmikroszkópon mutathatók ki. Koherensek. Torzulást okoznak. $\epsilon = -(50-10)\%$ Jelentős torzulást okoznak. $\epsilon = -(10-25)\%$
θ'' átmeneti fázis	A GP zónák növekedésével kialakult több Cu-rétegű rendezett zóna, két lapközepes köbös rácsból összetett tetragonális ráccsal: $a = 0,404 \text{ nm}$, $c = 0,768 \text{ nm}$ síkok, irányok kapcsolata erős. $\{001\} \theta'' \parallel \{001\}_{\text{matrix}}$ $[100] \theta'' \parallel [100]_{\text{matrix}}$	$(10-100) \times (2-10)$	Teljes koherencia a mátrixszal. Igen nagy torzulás, zsugorodás $\epsilon = 20-36\%$
θ' átmeneti fázis	Az előzőkhöz képest egyre nagyobb méretű tetragonális kiválások főleg a diszlokációkon: $a = 0,404 \text{ nm}$, $c = 0,580 \text{ nm}$ Csak a (001) síkja egyezik meg a mátrixéval. A (100) és (010) síkok már különböznek. A mátrixtól való eltérés a [001] irányban a legnagyobb. Összetétele $\text{Al}_{3,6}\text{Cu}$ már igen közel van az egyensúlyi Al_2Cu -hoz.	$(100-500) \times 10$ $(500-1000) \times >10$	Kohereus Szemikohereus Jelentős torzulást okoznak $\epsilon = 30\%$ A kiválások közötti távolság egyre nagyobb lesz.

3. Felhasznált irodalom

- Artinger I.: *A szilárdságnövelés lehetőségei*, készülő elektronikus tankönyv, Budapest, 2010.
- Artinger I., Csikós I., Krállics Gy., Németh Á., Palotás B.: *Fémek és kerámiák technológiája*, Budapest, 2000.
- Prohászka J.: *A fémek és ötvözetek mechanikai tulajdonságai*, Budapest, 2001.
- Prohászka J.: *Bevezetés az anyagtudományba I*, Budapest, 1997.
- Benke M.: *CuAlNi alapú alakemlékező ötvözetek fémtani folyamatainak vizsgálata*, PhD értekezés, 2009, Miskolci Egyetem
- Krállics György: Anyagtudomány tárgy, előadásvázlat, 2004
- Krállics György: Anyagszerkezetten és anyagvizsgálat tárgy, előadásvázlat, 2010
- Szabó Isván: Fizikai anyagtudomány tárgy, előadásvázlat, 2010
- Prof. A. D. Rollett: *Microstructure-Properties: II Martensitic Transformations*, 2002