

# Amorf/nanoszerkezetű felületi réteg létrehozása lézersugaras felületkezeléssel

Svéda Mária és Roósz András

MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoport  
3515-Miskolc-Egyetemváros

[femmaria@uni-miskolc.hu](mailto:femmaria@uni-miskolc.hu)

## Absztrakt

Kutatásunk célja volt, hogy lézeres felületkezeléssel az eredetileg nem amorf alapötvözetben amorf/nanoszerkezetű réteget hozzunk létre. A lézersugaras felületkezelési technikák közül a lézersugaras átolvasztást, ötvözést és bevonatolást alkalmaztuk. Az így kialakított amorf illetve nanoszerkezetű felületi rétegeket röntgen diffrakcióval (XRD) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk.

**Kulcsszavak:** lézersugaras felületkezelés, tömbi amorf ötvözet, XRD, SEM

## Abstract

The aim of the research was to produce an amorphous/nanostructured layer on non-amorphous alloys by laser surface treatment. The laser remelting, alloying and coating techniques were applied from the laser surface treatment techniques. The characterization of the microstructure of the resulting surface layer was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

**Keywords:** laser surface treatment, bulk amorphous alloys, XRD, SEM

## Bevezetés

Az első üvegfémek [1] megjelenése óta számos amorf ötvözetet állítottak elő gyorsítással. Nagyon sokféle gyorsítási technika ismert [2,3,4]. Ezek közül az egyik a lézersugaras felületkezelési technika. A lézersugaras átolvasztás, ötvözés és a bevonás előnyös megoldás a kopásálló és korrózióálló rétegek kialakításakor. A lézersugaras felületkezelési technikákkal a felületet bevonhatjuk más összetételű felületi réteggel, vagy megváltoztathatjuk az ötvözet anyag összetételét lézersugaras ötvözéssel. A lézersugaras felületkezelés során csak a felületi réteg tulajdonságait (pl. mechanikai és kémiai) változtatjuk meg, míg a próbadarab többi része változatlan marad. A tömbi amorf ötvözeteket a hagyományos üvegfémekhez hasonlóan a hosszútávú kristályos rend hiánya jellemzi. Ennek eredményeként az ilyen ötvözeteknek az egyes mechanikai tulajdonságai kiválóak. Több szerző publikálta az utóbbi években [5,6,7,8] hogy különféle réz ötvözet felületén létrehozható lézersugaras felületkezeléssel amorf réteg. Nagyon gyakran azonban nem sikerül amorf bevonatot vagy felületi réteget létrehozni, mert az epitaxiális növekedés miatt az igen gyorsítás hatására is részben vagy egészben kristályos rétegek keletkeznek.

Kutatásunk célja, hogy a lézeres felületötvözéssel az eredetileg nem amorf alapötvözetben amorf /nanoszerkezetű réteget hozzunk létre.

## Kísérleti anyagok és módszerek

A kísérleteinkhez többféle ötvözetet használtunk. A  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$  ötvözet indukciós olvasztással, a  $\text{Cu}_{54.8}\text{Zr}_{39.7}\text{Al}_{5.5}$ ,  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  és  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Ni}_5$  ötvözetek ívfényes olvasztással készültek. A lézersugaras felületkezelések a Bay Zoltán Anyagtudományi és Anyagtechnológiai Intézet 5 kW teljesítményű  $\text{CO}_2$  lézerberendezésével és a 2.7 kW teljesítményű Nd: YAG lézerberendezésével impulzus és folyamatos üzemmódban történtek. Az alábbi ötféle kísérletet végeztük:

- (i) A  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$  ötvözet felületi réteget olvasztottuk át. A lézersugaras felületkezelés során a  $\text{CO}_2$  lézer teljesítménye 1.5 kW volt, a lézersugár mozgató sebessége 80 és 120 mm/s között változott.
- (ii) A  $\text{Cu}_{54.8}\text{Zr}_{39.7}\text{Al}_5$  ötvözeteket impulzus és folyamatos üzemi Nd: YAG lézerberendezéssel olvasztottuk át. Impulzus üzemi lézersugaras felületkezelés során a lézer teljesítménye 1,5 kW és 2 kW volt, a kezelési idő 20 és 100 ms között változott. Folyamatos üzemi lézersugaras felületkezelés során a lézer teljesítménye 2 kW volt, a lézersugár mozgató sebessége 80 és 120 mm/s között változott.
- (iii) A  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Ni}_5$  mesterötvözetet átolvasztottuk, impulzus üzemi Nd: YAG lézerrel. A lézersugár teljesítménye 2 kW volt, a kezelési idő 20 és 100 ms között változott.
- (iv) A  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  ötvözet felületén galvanizálással ~ 20  $\mu\text{m}$  vastag nikkelt réteget hoztunk létre. Az így kapott réteget impulzus üzemi Nd: YAG lézerrel összeolvasztottuk az alapanyaggal. A lézersugaras felületkezelés paraméterei megegyeztek a (iii) pontban felsorolt paraméterekkel.
- (v) A lézersugaras ötvözés során a lézersugárral megolvasztott felületi rétegbe porbefúvással  $\text{Ni}_3\text{Al}$  port vittünk be a  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  mesterötvözetbe. A lézerberendezés impulzus üzemi Nd: YAG lézer, a lézersugár teljesítménye 2 kW volt, a kezelési idő 60 és 100 ms között változott. A kísérletek során a felülettől 20 mm-re 45 °-ban 6 mm átmérőjű csövön bevezetett 10 l/perc mennyiségű argon védőgázt alkalmaztunk.

A lézersugaras felületkezeléssel (lézersugaras átolvasztás, ötvözés és bevonatolás) létrehozott amorfnanószerkezetű felületi rétegek szerkezetének a vizsgálatához Bruker D8 Advance típusú röntgen diffraktométert (XRD) és AMRAY 1830I típusú pásztázó elektronmikroszkópot (SEM) és EDAX típusú energia diszperzív mikroszondával (EDS) végzett elemzéseket alkalmaztunk.

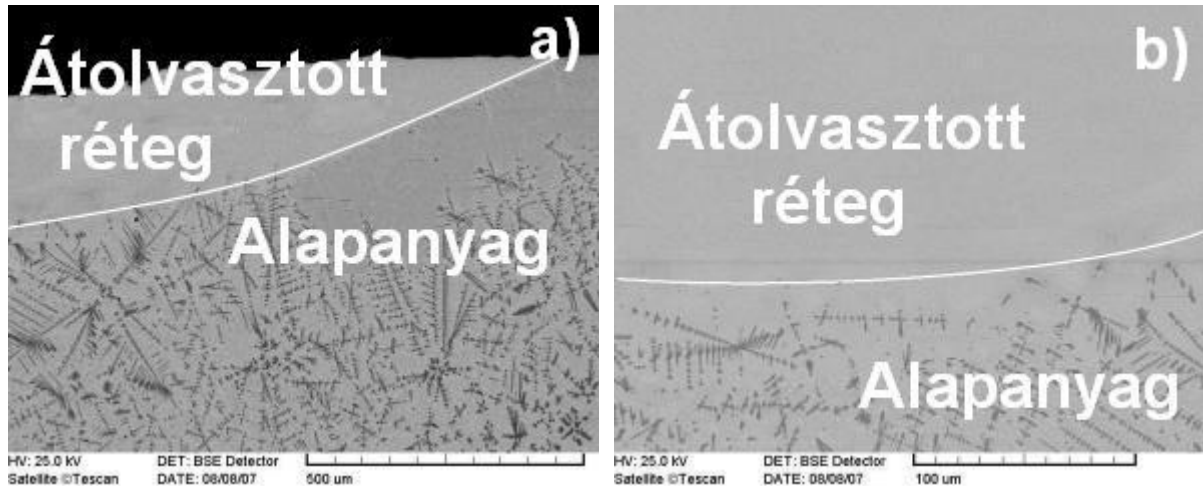
## Eredmények

Kísérleteink során a lézersugaras felületkezeléssel sikerült legalább részben amorfn felületi réteget létrehozni többféle ötvözetben, az alábbiak szerint:

- 1) Az 1. ábra a  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$  minta átolvasztott felületi rétegének a szövetszerkezetét mutatja be. Az 1.a ábra kisebb nagyításban az átolvasztott réteget, az 1.b ábra nagyobb nagyításban szemlélteti az átolvasztott réteg és az alapanyag kapcsolatát. A lézersugaras átolvasztott rész jól elkülönül az alapanyag szövetszerkezetétől. A 2. ábra ennek az ötvözetnek a röntgen diffraktogramjait mutatja be különböző lézersugár mozgató sebesség alkalmazása esetén. A 80 mm/s sebesség mellett készült minta nem teljesen amorfn szerkezetű, az átolvasztott zónában az amorfn szerkezetű mátrixban a  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  fázis részecskéi találhatóak. A

lézersugár mozgató sebesség emelkedésével növekedett az amorf szerkezetű anyag térfogathányada az átolvasztott zónában. A röntgendiffrakciós vizsgálat alapján az 1.5 kW lézerteljesítmény és 120 mm/s lézersugár mozgató sebesség alkalmazása esetén gyakorlatilag teljesen amorf felületi réteget kaptunk (2.ábra), a diffraktogramon a kristályos fázisra ( $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ) jellemző csúcsok nem találhatók. Ennél az ötvözetnél ezek a beállítási paraméterek szükségesek a kritikus lehülési sebesség eléréséhez, amely esetén a csíráképződést és növekedést meg lehet akadályozni.

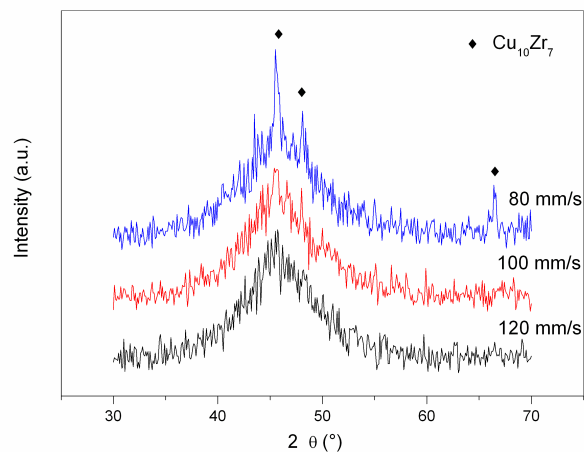
*Lézersugaras felületátolvasztással ~ 250  $\mu\text{m}$  vastag amorf felületi réteget tudunk létrehozni  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$  ötvözetben.*



**1.ábra** Lézeresen átolvasztott  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$  minta (Nd: YAG laser  $P=1.5\text{kW}$   $v=100\text{ mm/s}$ ) mikroszerkezete

a) átolvasztott réteg szerkezete

b) átolvasztott réteg és az alapanyag kapcsolata

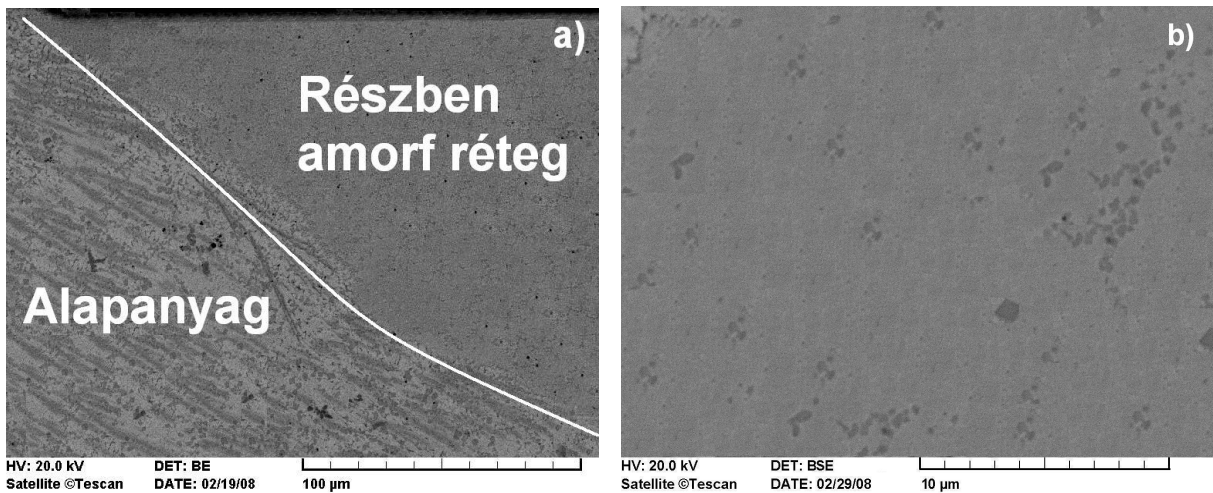


**2.ábra** Lézeresen átolvasztott  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$  minták diffraktogramjai

ii) A 3. ábra  $\text{Cu}_{54.8}\text{Zr}_{39.7}\text{Al}_{5.5}$  minta szövetszerkezetét mutatja be. A 3.a ábra az átolvasztott réteget és az alapanyag kapcsolatát mutatja kisebb nagyításban, a 3.b ábra pedig az átolvasztott réteg szövetszerkezetét mutatja nagyobb nagyításban. A 4. ábra ennek az ötvözetnek a diffraktogramjait mutatja két különböző lézersugár teljesítmény alkalmazása esetében. 1.5 kW lézersugár teljesítmény és 20 ms kezelési idő mellett az átolvasztott réteg részlegesen amorf szerkezetű volt, amelyet a röntgendiffrakciós vizsgálatok is

alátámasztottak. Az amorf szerkezetű anyag mellett a  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  és  $\text{ZrO}_2$  kristályos fázis részecskéi találhatóak. A  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  fázis részecskéi a felületi rétegben találhatóak, míg a  $\text{ZrO}_2$  fázis részecskéi a mintadarab felületén helyezkednek el a cirkónium rendkívül nagy oxigénmegkötő képessége miatt. 40 ms illetve annál nagyobb kezelési idő alkalmazása mellett teljesen kristályos szerkezetet kaptunk. 2 kW lézer teljesítmény alkalmazása esetén a kristályos fázis egyre több részecskéje jelent meg és csökkent az amorf szerkezetű anyag térfogata a felületi rétegben. Az átolvasztott réteg kis mennyiségben  $\sim 0,5\text{-}1\ \mu\text{m}$  átmérőjű  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  és  $\text{ZrO}_2$  fázisok részecskéit tartalmazta.

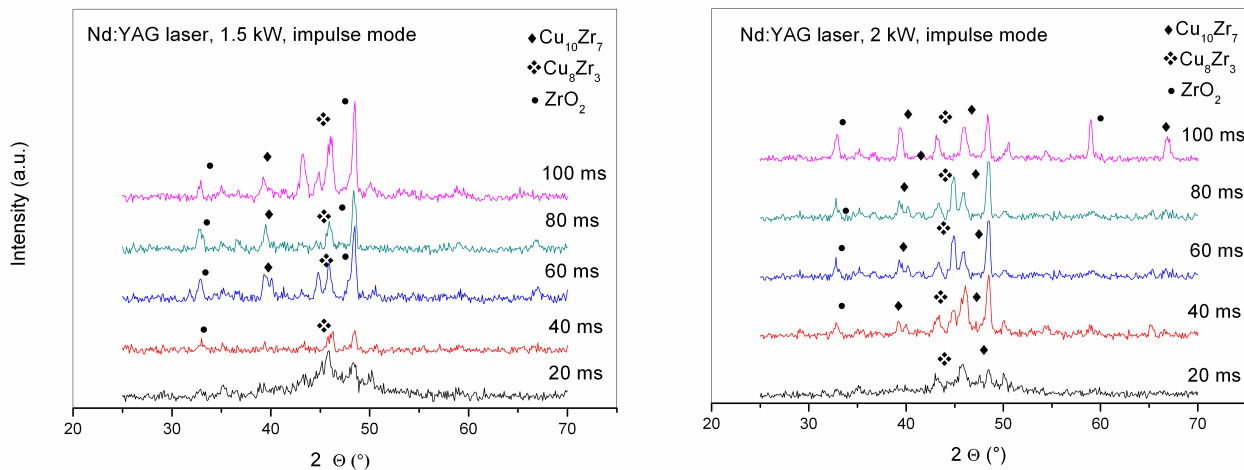
*Lézersugaras felületátolvasztással impulzus üzemmódban részlegesen amorf felületi réteget hoztunk létre  $\text{Cu}_{54,8}\text{Zr}_{39,7}\text{Al}_{5,5}$  ötvözetben.*



**3.ábra** Lézeresen átolvasztott  $\text{Cu}_{54,8}\text{Zr}_{39,7}\text{Al}_{5,5}$  minta szövetszerkezete,  $P=1.5\ \text{kW}$ ; kezelési idő=20ms

a) átolvasztott réteg és az alapanyag kapcsolata

b) réteg szövetszerkezete

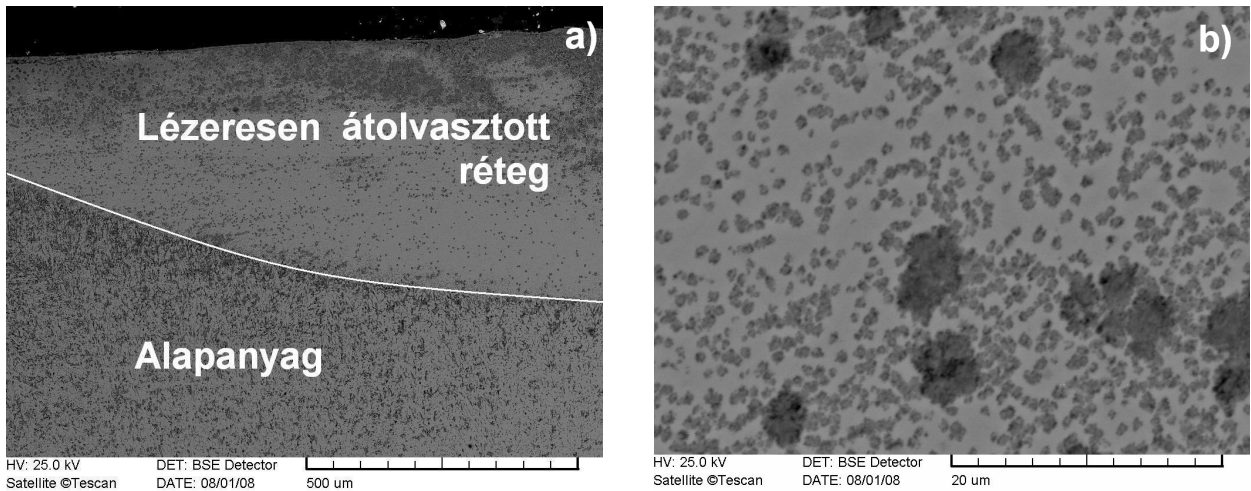


**4.ábra** Lézeresen átolvasztott  $\text{Cu}_{54,8}\text{Zr}_{39,7}\text{Al}_{5,5}$  minták diffraktogramjai

iii) Az 5.ábra az átolvasztott  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Ni}_5$  minta szövetszerkezetét mutatja be különböző nagyításban. A 2 kW lézersugár teljesítmény és 20 ms kezelési idő alkalmazása esetén is csak mikrokristályos felületi réteget sikerült kialakítani. A felszíni réteg kristályos

szerkezetű volt, 1-5  $\mu\text{m}$  méretű fázisok részecskéit tartalmazta (5.b. ábra). A röntgendiffrakciós vizsgálatok során megállapítottuk, hogy a  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  fázisok részecskéi mellett  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  fázisok részecskéi is találhatóak a felületi rétegben (6. ábra). A réteg felszíni részétől eltekintve homogén szerkezetű, repedés, porozitás nem volt megfigyelhető benne.

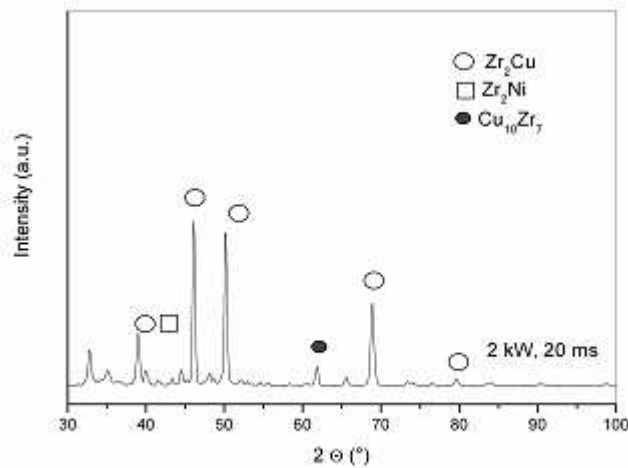
*A kísérlet során nem sikerült amorf, illetve nanoszerkezetű felületi réteget létrehozni a  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Ni}_5$  ötvözetben*



**5. ábra** Lézersugarasan átolvasztott  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Ni}_5$  minta SEM felvétele  
P=2 kW, kezelési idő 20 ms

a) létrehozott átolvasztott réteg

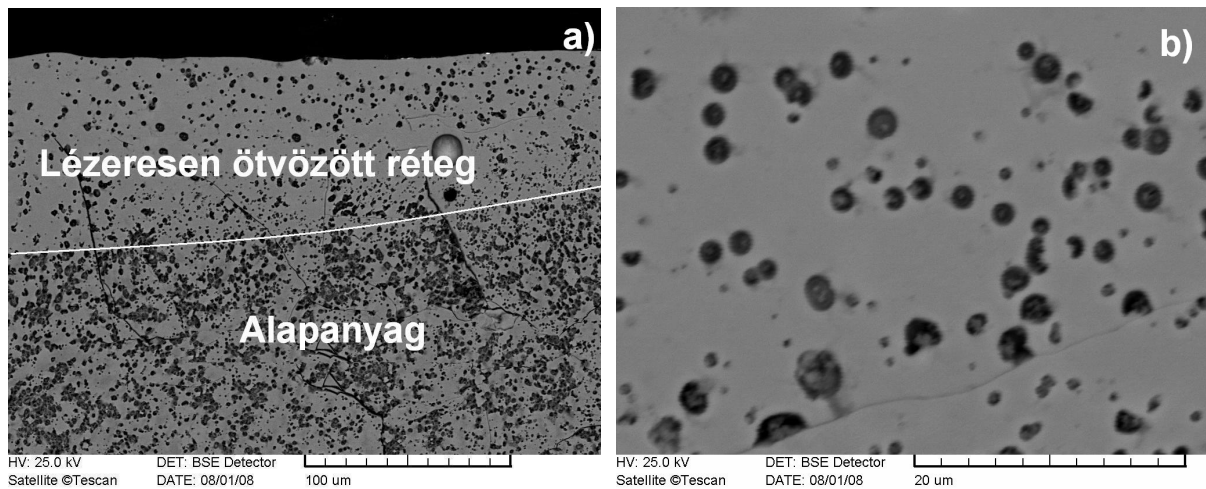
b) réteg szövetszerkezete



**6. ábra.** Lézersugarasan átolvasztott  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Ni}_5$  minta diffraktogramja  
P=2 kW, kezelési idő 20 ms

iv) A nikkellel galvanizált és lézeresen átolvasztott  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  ötvözetnél  $\sim 100 \mu\text{m}$  vastag átolvasztott felületi réteget alakítottunk ki (7.ábra), amelyet keresztcsiszolaton elvégzett mérések bizonyítottak. A felületi réteg nem volt homogén szerkezetű, gázbuborékokat és repedéseket tartalmazott. A rétegben  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  és  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  fázisok részecskéi találhatóak, amelyet a röntgendiffrakciós vizsgálat is igazolt (8. ábra).

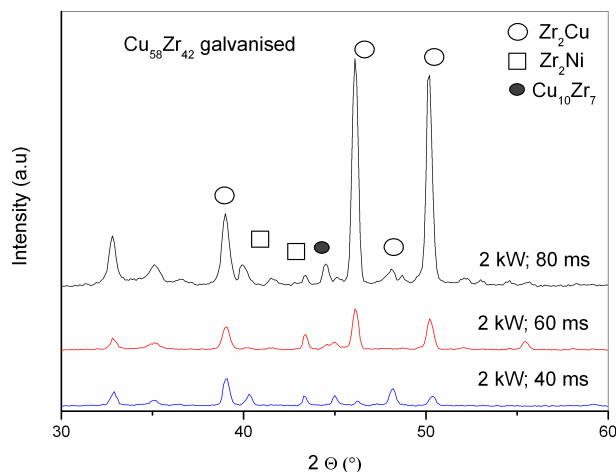
A kísérlet során nem sikerült amorf, illetve nanoszerkezetű felületi réteget létrehozni a nikkellel galvanizált  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  ötvözetben.



**7. ábra** Lézeresen átolvasztott nikkellel galvanizált  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  minta SEM felvétele  
 $P=2$  kW, kezelési idő 20 ms

a) átolvasztott réteg és az alapanyag kapcsolata

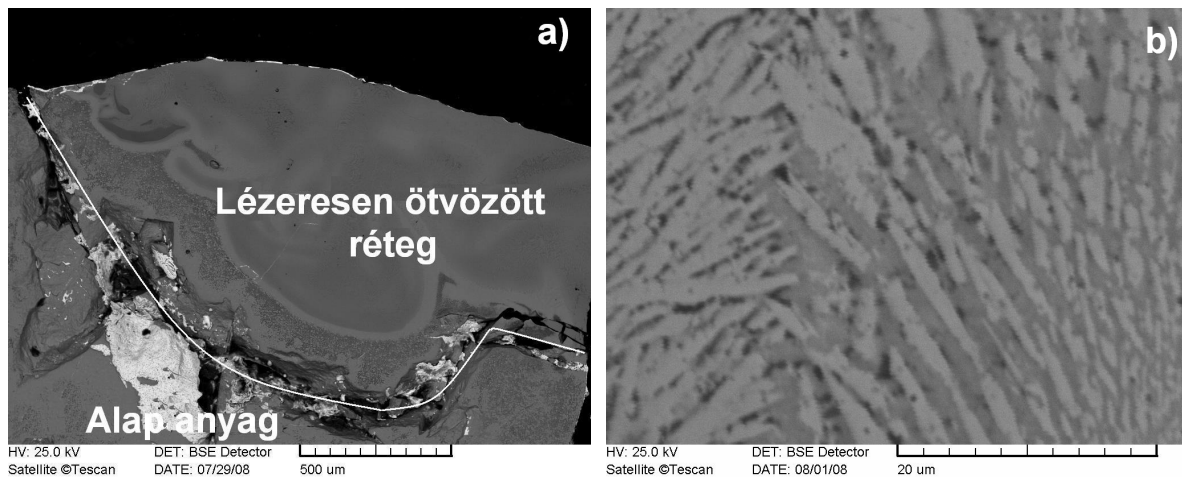
b) réteg szövetszerkezete



**8. ábra** Lézeresen átolvasztott nikkellel galvanizált  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  minták diffraktogramjai

v) A lézersugárral megolvasztott  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  ötvözet felületi rétegébe porbefúvással  $\text{Ni}_3\text{Al}$  port vittünk be. A bevitt  $\text{Ni}_3\text{Al}$  por a felületi rétegben feloldódott, nikkellel és alumíniummal ötvözött kristályos felületi réteg alakult ki. A 9.a ábra az alapanyag és az ötvözött réteg kapcsolatát mutatja be. A 9.b ábra az ötvözött kristályos réteg szövetszerkezetét szemlélteti. A keresztcsiszolaton végzett mérések eredményeként a réteg  $\sim 500$   $\mu\text{m}$  vastag volt (9.ábra). A réteg nem volt homogén szerkezetű, repedéseket tartalmazott. A röntgendiffrakciós vizsgálat alapján a rétegben  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  és  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  fázisok részecskéi találhatóak (10.ábra). Ennél az ötvözetnél az epitaxiális növekedés miatt az igen gyors hűtés ellenére is teljesen kristályos réteg keletkezett.

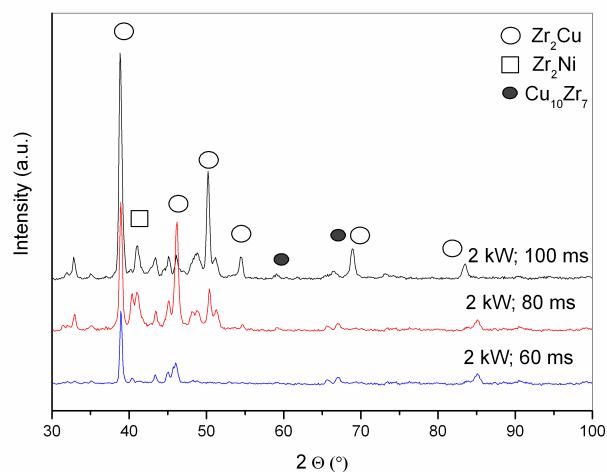
A lézersugaras ötvözéssel nem sikerült amorf, illetve nanoszerkezetű felületi réteget létrehozni  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  ötvözetben.



**9. ábra.** Lézersugarasan ötvözött  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  minta;  
 $P=2\text{ kW}$ , kezelési idő 80 ms

a) ötvözött réteg és az alapanyag kapcsolata

b) kristályos réteg szövetszerkezete



**10. ábra.** Lézersugarasan ötvözött  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  minták diffraktogramja

## Összefoglalás

Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy:

- $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$  ötvözetten lézersugaras felületátolvasztással  $\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ -nél vastagabb amorf felületi réteget alakítottunk ki.  $1.5\text{ kW}$  lézersugár teljesítmény és  $120\text{ mm/s}$  lézersugár mozgatási sebesség alkalmazása esetén teljesen amorf felületi réteget kaptunk.
- $\text{Cu}_{54.8}\text{Zr}_{39.7}\text{Al}_{5.5}$  ötvözetten lézersugaras felületátolvasztással részlegesen amorf felületi réteg hoztunk létre.  $1.5\text{ kW}$  lézersugár teljesítmény és  $20\text{ ms}$  kezelési idő mellett az átolvasztott réteg részlegesen amorf volt. A kezelési idő növekedésével csökkent az amorf anyag térfogathányada az átolvasztott rétegben.
- $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Ni}_5$  átolvasztott mintánál a  $2\text{ kW}$  lézersugár teljesítmény és  $20\text{ ms}$  kezelési idő alkalmazása esetén a felületi réteg mikrokristályos szerkezetű volt.
- A nikkellel galvanizált és lézersugarasan átolvasztott  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  minta ötvözetnél  $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$  vastag kristályos felületi réteget alakítottunk ki.

- A lézersugárral megolvasztott  $\text{Cu}_{58}\text{Zr}_{42}$  ötvözet felületi rétegébe porbefúvással  $\text{Ni}_3\text{Al}$  port vittünk be és így ~ 500  $\mu\text{m}$  vastag kristályos szerkezetű felületi réteget hoztunk létre.

### **Köszönetnyilvánítás**

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

### **Felhasznált irodalom**

- [1] W. Kelment, R. H. Willens and P. Duwez, *Nature*, 187 (1960) p. 869.
- [2] T. Masumoto, *Materials Science of Amorphous Metals*, Ohmu, Tokyo, 1982.
- [3] H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, 43 (1980) p. 353.
- [4] R. Hasegawa, *J. Magn. Mater.*, 215-216 (2000) p. 240.
- [5] S. Tondu, et. al.: *Surface and Coatings Technology 123* (2000) pp. 247–251
- [6] Jong Hyun Kim et al.: *Materials Science and Engineering A* 449–451 (2007) pp. 872–875
- [7] J. H. Kim, et al. : *Materials Science and Engineering A* 449-451 pp. 872-875 2007