

4. félévi munkabeszámoló

Maksa Zsolt (maksazs@caesar.elte.hu)

Anyagtudomány doktori program

Témavezetők: Varga Lajos Károly és Nguyen Quang Chinh

Téma: Nagyentrópiás ötvözeteken alapuló kompozitok előállítása és vizsgálata

Bevezetés:

A nagyentrópiás ötvözetek (angolul: High Entropy Alloys), röviden HEA-k, minimálisan négy főbb összetevő elemet tartalmaznak, nagy (általában 5-35 atomszázalék közötti) koncentrációban. Ezen főbb összetevők szobahőmérsékleten is stabil egyfázisú szilárd oldatot alkothatnak, ami egy magas entrópiájú állapotot jelent. Kutatómunkám célja ezen viszonylag új elv alapján készült ötvözetek kötőanyagként történő alkalmazása kompozit anyagokban. Kihasnálva tulajdonságaik tervezhetőségét hidegtégelyes öntéssel olyan ötvözeteket terveztünk előállítani, amelyek alkalmasak lehetnek az eddigiekben leggyakrabban használt, mérgező hatású Co kiváltására, továbbá, magas hőmérsékleten is megőrzik szilárdságukat. Az eddigi szakirodalomból hiányzik a HEA-k jól ismert kiváló mechanikai tulajdonságainak fokozása kompozit mátrixként való alkalmazásban fém-fém, illetve fém-kerámia összetételben. A W-C, illetve Ti-C alapú kompozit anyagokat már a XX. század közepe óta használták Co por kötőanyaggal. Azonban, a belélegezhető Co por komoly egészségügyi kockázata (rákkeltő) miatt, a legtöbb országban tiltólistán szerepel. Ennek kiküszöbölése céljából használtam HEA port kötőanyag összetevőként, a W-C helyett pedig Nb-C és/vagy Ti-C kemény összetevőt alkalmaztam a mechanikai szilárdság és kopásállóság fokozása érdekében. További célom a mikro-szerkezet és a mechanikai tulajdonságok közötti összefüggés tanulmányozása.

A nagyentrópiás ötvözetek (HEA-k) tulajdonságainak tervezhetőségét kihasználva olyan összetételek meghatározását tűztem célul, amelyek alkalmasak lehetnek a Co kiváltására a vágó-forgácsoló szerszámok készítésénél ismert kompozit anyagokban. Az ilyen anyagok magas hőmérsékleten is megőrzik szilárdságukat. A felhasználhatóság szempontjából egy releváns követelmény, hogy minél magasabb hőmérsékletekig megtartsa szívósságát a kötőanyagként használt HEA. Ezen igény teljesítésére az eddigiekhez képest új -ikeresedést mutató- ötvözeteket készítettem, melyek alkalmazása a kompozitok készítésénél, illetve a kapott tulajdonságok vizsgálata történik.

Az előző három félévben elért kutatási eredmények összegzése

A helyettesíteni kívánt kobalt többfázisú (FCC + HCP) szerkezetben lehet jelen. Az alacsony rétegződési-hiba energiája miatt ikresedésre hajlamos a plasztikus deformáció során, így szívós, és jó kötőanyagként viselkedik. A HEA-k esetén tapasztalt ikresedés indukálta képlékenység jelensége napjainkban is aktívan kutatott terület. Erre alapozva a következő ötvözeteket készítettem szintereléssel az MTA Wigner intézetében:

$\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}$,

$\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{40}\text{Cr}_{15}\text{Co}_{15}$,

$\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Cr}_5\text{Co}_{15}$,

$\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{45}\text{Cr}_{15}\text{Co}_{10}$,

$\text{Fe}_{35}\text{Mn}_{42.5}\text{Cr}_{12.5}\text{Co}_{10}$,

$\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Al}_{20}$.

A szinterelési folyamat sikerességét/minőségét pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és energia diszperzív röntgen (EDX) vizsgálatokkal követem nyomon.

Egy másik lehetséges irány a nióbiumot jobban nedvesítő “ragasztó” anyag előállítás. Ezen az úton elindulva a következő ötvözeteket készítettem:

$\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Nb}_{12.5}\text{Ti}_{12.5}$,

$\text{Ni}_{22.5}\text{Co}_{22.5}\text{Fe}_{22.5}\text{Nb}_{11.25}\text{Ti}_{11.25}\text{Al}_{10}$,

$\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{10}\text{Al}_{20}$.

Ezek alkalmazása a kompozitok készítésénél, illetve a kapott tulajdonságok vizsgálata a PhD munkám során történik.

Továbbá, a következő kétfázisú (FCC/BCC + HCP) ötvözeteket is elkészítettem egy kínai szabadalom alapján:

$\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Nb}_{12.5}\text{Ti}_{12.5}$,

$\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{Ti}_5\text{Al}_{15}$.

A $\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Nb}_{12.5}\text{Ti}_{12.5}$ és a $\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{Ti}_5\text{Al}_{15}$ összetételű ötvözetek Nb-ot is tartalmaznak. Ezzel a kompozit másik fázisához - a NbC kemény összetevőhöz - való jobb kötődést, nedvesítést szeretnénk elősegíteni. Sikeresen megvalósítottuk a szinterelés folyamatának in-situ nyomonkövetését a térfogat változásának mérésével a hőmérséklet függvényében az ELTE Setearam DTA-kaloriméterében. Ez azért előnyös, mert ezzel az eszközzel az egyes ragasztó HEA-k olvadáspontjait is meg tudjuk határozni. Az olvadáspont ismerete (lehetőleg ugyanabban a mérési elrendezésben) azért fontos, mert a szinterelés folyadék fázisban történik, ahol a kötőanyagként használt (binder) HEA teljesen olvadt állapotban van, egyébként a kompozit porozitása túl nagy marad. Ez kulcsfontosságú paraméter az anyag stabilitása szempontjából.

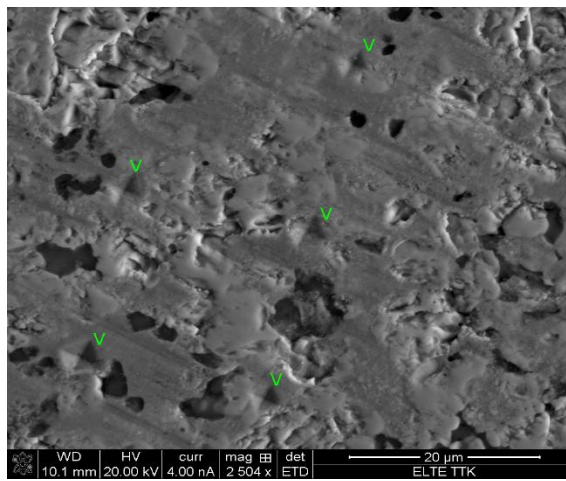
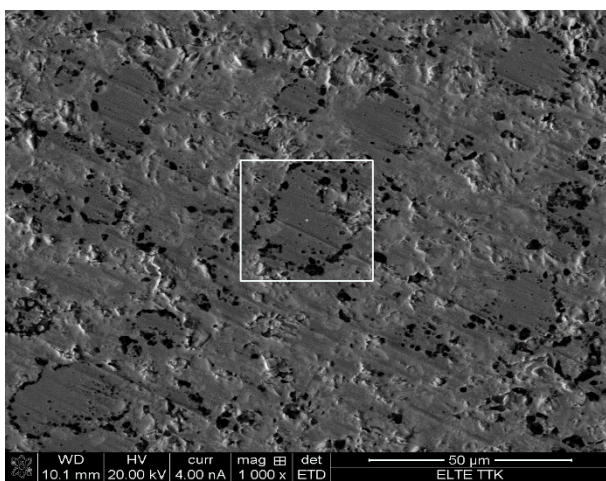
A legjobb porozitási és mechanikai tulajdonságokat mutató $\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{Ti}_5\text{Al}_{15}$ ötvözetet részletesebben is vizsgáltuk, vizsgáljuk, pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), energia diszperzív röntgen (EDX) és visszaszórt-elektron diffrakció (EBSD) módszerekkel. Az így kapott elem- és fázistérképből kiderült, hogy az ötvözet valóban kétfázisú (BCC + HCP), ami megfelel az elméleti szimulációs módszerrel jósolt kétfázisú várakozásoknak. Ezt az eredményt XRD vonalprofil analízissel is megerősítettük.

Az előzetes eredmények a kompozit magas hőmérsékleti viselkedése szempontjából kedvezőnek tekinthetők. Egyrészt a ragasztó HEA magas olvadáspontja, másrészt kétfázisú tulajdonsága miatt mechanikailag szívós, nehezen törő, nagy kopásállóságú szerszám alapanyagának bizonyul az általunk vizsgált ($\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{15}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{Ti}_5\text{Al}_{15}$) 20% + NbC 80% (m/m %) összetételű kompozit.

Az aktuális (4.) félévben elvégzett kutatások összefoglalása

Az úgynevezett "eutektikus HEA-k", mint pl. $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ a nagyentrópiás ötvözetek egy új, - 2014-ben megalkotott- csoportját alkotják [A Promising New Class of High-Temperature Alloys: Eutectic High-Entropy Alloys, Yiping Lu et al., Scientific Reports volume 4, Article number: 6200 (2014)]. Előnye a viszonylag alacsony olvadáspont mellett a szívósság. Összel ennek a HEA típusnak az alkalmazhatóságát vizsgáltuk az általunk gyártott kompozitokban.

Mi egy Nb-ot is tartalmazó $\text{Al}_{10}\text{Co}_{18}\text{Cr}_{18}\text{Fe}_{18}\text{Nb}_{10}\text{Ni}_{26}$ összetételű, ötvözetet vizsgálunk, figyelembe véve a kétfázisúság VEC-el szemben támasztott kritériumát. Az ötvözetet a korábbi eljárással megegyezően, indukciós olvasztással állítottam elő, hidegtégelyben. A porrá őrlés rázómalomban történt, mint ahogyan a Nb-C porral való összekeverés is. Ezt követően két eljárást alkalmaztunk a kompozit létrehozására. Az egyik a korábban is használt csökemencés szinterelés. A másik módszer az újnak számító és eddig HEA kompozit gyártásra nem alkalmazott 3D lézer szinterelés. Abban a szerencsés helyzetben vagyunk, hogy létrejött egy együttműködés a győri Széchenyi István Egyetemmel melynek során a két módszerrel készült mintákat összehasonlíthatjuk porozitás keménység és kopásállóság szempontjából is. Az új eljárás előnye, hogy bevonat- és tömbi szerkezet létrehozására egyaránt alkalmas.

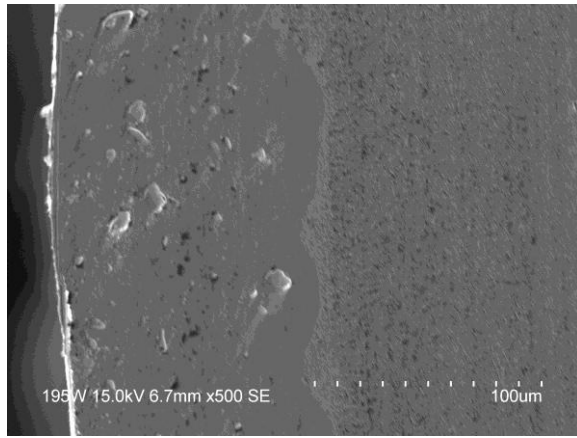


A csökemencés eljárással szinterelt minták SEM képe, a jobb oldalon a keménységmérési nyomokkal

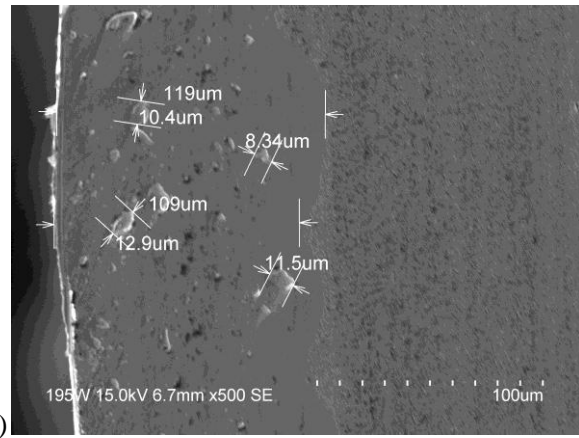
A csökemencés eljárással készült minták vizsgálatát az ELTE-TTK SEM laborjában végeztem.

A 3D lézer szinterelt minták a következő beállítások használata mellett készültek:

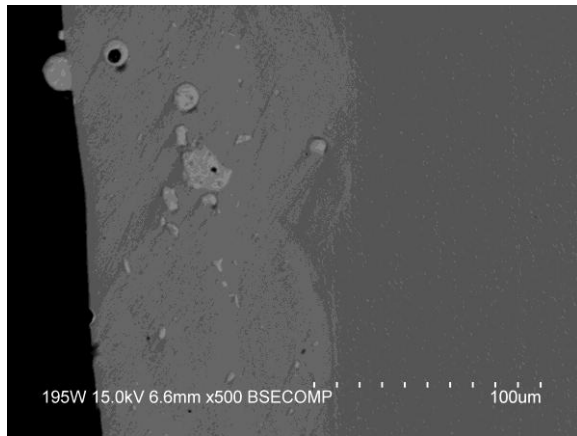
- | lázerteljesítmény | szkennelési sebesség |
|-------------------|----------------------|
| • 195 W | 800 mm/s |
| • 160 W | 800 mm/s |
| • 130 W | 800 mm/s |
| • 100 W | 800 mm/s |



(a)



(b)



(c)



(d)

Az első három képen az új kompozit SEM (SE) (a) (b) és (BSE) (c) képeit látjuk, az utolsó képen (d) pedig az elkészült mintadarabot a különböző lézer beállítási paraméterek mellett

Mind a csökemencés-, mind az új eljárással készült minták vizsgálata még folyamatban van, a tavaszi félév során ezekből a mérésekből kapott eredményeket fogjuk publikálni.

Tanulmányi tevékenység

1. félév:

Rácshibák I.

Analitikai elektronmikroszkópia

2. félév:

Technology of Materials

Nanofázisú fémek

3.Félév:

Diffrakciós módszerek az anyagtudományban I.

Tömbi nanoszerkezetű anyagok

4. félév:

Amorf fémötvözetek

Kísérleti módszerek a szilárdtest fizikában I.

Konferencia részvétel

Conference on Magneto-mechanical properties of functional materials, Mátrafüred, (2016 június 1-3)

XI. Seminar for Central European PhD Students in Materials Science, TU Wien, (2017 november 9-10)

OATK (Országos Anyagtudományi Konferencia), poszter címe: High-Entropy Alloy as binder phase in hard composites, Balatonfüred, (2019 október 13-15)

Tervezett külföldi konferencia: **DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Section (SKM)**, Drezda, (2020 március 15-20)

Oktatási tevékenység

Klasszikus fizika laborgyakorlat vezetése (4 óra/hét)

2016/17 I. félév, 2017/18 I, II. félév, 2018/19 II. félév, 2019/20 I. félév.

Eddig összesen 5 féléven keresztül.

Publikációs tevékenység

1) Vida, Á ; Maksa, Zs ; Molnár, D ; Huang, S ; Kovac, J ; Varga, LK ; Vitos, L ; Chinh, NQ Evolution of the phase structure after different heat treatments in NiCoFeCrGa high entropy alloy JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS 743 pp. 234-239. , 6 p. (2018)

2) L.K. Varga, Gy. Török, Zs. Maksa and A. Karacs, „Structural investigation of aluminum-carbon nanocomposite”accepted for publication in Journal of Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures Special Issue: 13th International Conference "Advanced Carbon Nanostructures” (2020)

3) Újabb dolgozat jelenleg kéziratban van, címe:

HIGH-ENTROPY ALLOY AS BINDER PHASE IN HARD COMPOSITES

Tervek a folytatásra

A kéziratban lévő cikk publikálása (2020 tavasz)

Közös cikk megírása a győri partnerrel, téma: 3D - Lézer szinterelés eredményének összehasonlítása a csökemencés eljárással készült mintával (2020 ősz)

További ötvözet variációk kipróbálása a paraméterek optimalizálásával (2021)