

# Porkohászati módszerekkel előállított ultrafinom szemcsés fémek mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai

Jenei Péter

Témavezető:

Dr. Gubicza Jenő

egyetemi tanár



ELTE TTK Fizika Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Palla László, egyetemi tanár

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika alprogram

Programvezető: Dr. Lendvai János, egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Fizikai Intézet, Anyagfizikai Tanszék

Budapest 2014

## Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben az anyagtudományi kutatásokban egyre nagyobb figyelem irányul a tömbi finomszemcsés (nanokristályos és ultrafinom szemcseméretű (UFG)) anyagokra. A megnövekedett érdeklődés egyik alapja, hogy ezek az anyagok kiemelkedően magas szilárdsággal rendelkeznek a nagyszemcsés (több mikron szemcseméretű) társaikhoz képest, bár alakíthatóságuk általában kisebb. A finomszemcsés anyagok egyik előállítási módja a nanoporokból történő tömörítés porkohászati módszerekkel. A disszertációmban vizsgált anyagokat korszerű tömörítési eljárásokkal állítottuk elő, úgymint a plazmakisüléses szinterelés (Spark Plasma Sintering, SPS) és a nagynyomású csavarás (High Pressure Torsion, HPT). Az előbbi eljárás során nagy áramsűrűségű elektromos impulzus segíti az anyag tömörödését, így csökkentve a szinterelés hőmérsékletét és időtartamát, ezáltal a szemcsedurvulást. A HPT módszert tipikusan tömbi anyag szemcséfinomítására szokták alkalmazni, de az eljárás során alkalmazott nagy nyomás alkalmassá teszi a fémporok tömörítésére is. A HPT tiszta ultrafinom szemcsés anyagok előállítása mellett nano-kompozitok készítésére is alkalmas. A doktori munkám céljával azt tűztem ki, hogy megismerjem a szinterelési körülmények (például a hőmérséklet vagy a hozzáadott diszperz fázisok) és a kiindulási porok tulajdonságai (a szemcseméret és a fázisösszetétel) hogyan befolyásolják a tömör anyag mikroszerkezetét és ezen keresztül a mechanikai tulajdonságokat. További célom volt a szinterelt UFG fémek deformációs mechanizmusainak feltérképezése különböző alakváltozási sebesség és hőmérséklet esetén. Kiegészítő kutatási feladatnak választottam, a finomszemcsés szerkezet termikus stabilitásának vizsgálatát. Mivel az SPS és HPT eljárással készített próbatestek általában kis méretűek, ezért sokszor speciális módszerekre (például benyomódási mérésekre) van szükség a mechanikai tulajdonságok megismerésére. Ennek érdekében az ELTE Anyagfizikai Tanszékén irányításommal újjáépült egy magashőmérsékleti benyomódási kúszásmérő berendezés. A felújított eszközön egészen 1000 °C hőmérsékletig lehetséges a benyomódási kúszásmérés elvégzése. Az elmozdulásmérés és a hőmérséklet szabályozás hibája kisebb, mint 50 nm, illetve 1 °C. A munka elsősorban kísérleti jellegű volt, amely magában foglalta a szemcseszerkezet és a rácshibák vizsgálatát transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópiával, valamint röntgen diffrakciós vonalprofil analízissel (RVA). A mechanikai tulajdonságokat kvázi-sztatikus és dinamikus összenyomással, keménységméréssel és benyomódási kúszásméréssel

tanulmányoztam. Az ultrafinom szemcsés mikroszerkezet termikus stabilitását differenciális kalorimetria segítségével vizsgáltam.

## **Tézispontok**

1) Durvaszemcsés rézpor és többfalú szén nanocső keverékét tömörítettük nagynyomású csavarással szobahőmérsékleten és 373 K-en. A szén nanocsövek mikroszerkezetre gyakorolt hatásának vizsgálata érdekében egy további mintát állítottunk elő tiszta rézporból, a kompozit mintával megegyező körülmények mellett. A szén nanocső darabok rögzítő hatásának következtében a diszlokációsűrűség háromszor nagyobb, a krisztallit és szemcseméret kétszer kisebb a kompozit anyagban, mint a tiszta réz esetén. Ennek következtében a kompozit keménysége jelentősen magasabb, mint a tiszta anyagé. A kompozitban a diszlokáció feltorlódásoknál kialakuló nagy feszültség és a kis szemcseméret jelentős ikresedéshez vezetett, ami nem volt megfigyelhető a tiszta anyagban. A HPT eljárás hőmérsékletének növelése a kristályhibák sűrűségének csökkenését, ezáltal a keménység csökkenését eredményezte [S1, S2].

2) A tiszta rézporból HPT-vel tömörített finomszemcsés anyag termikus stabilitását összehasonlítottam egy durvaszemcsés tömbi réz HPT deformációjával kapott UFG mintáéval. Megállapítottam, hogy a két anyag azonos rácshibaszerkezete ellenére a termikus stabilitásuk jelentősen eltér. A HPT-vel deformált tömbi réz szerkezete teljesen megújul és újrakristályosodik 400 és 540 K közötti hőmérséklet tartományban. Ezzel szemben a porból tömörített minta esetén a megújulás és újrakristályosodás folyamata kettévál. 500 K hőmérsékleten kezdődik a megújulás, azonban az újrakristályosodás csak körülbelül 800 K hőmérsékleten következik be. A porkohászati anyag jelentősen jobb termikus stabilitása a gyártáskor elkerülhetetlen szennyeződéseknek és a diszperz oxidrészecskéknek köszönhető. A kísérletileg meghatározott tárolt hő jó egyezést mutatott a diszlokációkban és a szemcsehatárokból tárolt energiák számított összegével, mind a tiszta réz, mind pedig a szén nanocsővel erősített kompozit esetén [S2, S3].

3) Megállapítottam, hogy a szén nanocső adalék jelentősen növeli az UFG szerkezet termikus stabilitását HPT-vel tömörített rézben. A kompozit mintában az újrakristályosodás még 1000 K hőmérsékletig történő hőkezelést követően sem

figyelhető meg, míg a tiszta réz mintában ez már 800 K körül bekövetkezik. Mind a kompozit, mind tiszta anyag keménysége csökken a hőmérséklet növekedésével. Megmutattam, hogy míg a tiszta réz minta keménységének csökkenését elsősorban az újrakristályosodás okozza, addig a szén nanocsövekkel erősített kompozitoknál a puhulás a porozitás növekedésének következménye [S2, S3].

4)  $Mg_{95}Zn_{4.3}Y_{0.7}$  névleges összetételű port HPT eljárással tömörítettünk szobahőmérsékleten és 373 K-en. A kezdeti porban és a tömörített mintában kvázikristályos  $Mg_3YZn_6$  fázist azonosítottam a hexagonális Mg mátrixanyagon kívül. A magasabb hőmérsékletű HPT során gyártott anyagban a diszlokációk sűrűsége kisebb, míg a krisztallitok mérete nagyobb a rácshibák könnyebb annihilációja miatt. Mindkét tömörített anyagban az  $\langle a \rangle$ ,  $\langle c \rangle$  és  $\langle c + a \rangle$  diszlokációk hányada 70, 10 és 20 % volt. A diszlokációk túlnyomó többsége  $\langle a \rangle$  típusú, mivel ezeknek van a legkisebb Burgers-vektoruk, ezáltal a legkisebb energiájuk. Megállapítottam, hogy az ikresedés nem játszott jelentős szerepet a tömörítés alatt lezajló képlékeny deformációban, valószínűleg a kis szemcseméretnek köszönhetően [S4, S5].

5) Mind a szén nanocsővel erősített réz, mind a kvázikristályos  $Mg_3YZn_6$  fázissal erősített Mg minták esetén a diszlokációsűrűségből a Taylor-formula segítségével számított folyáshatár jó egyezést mutatott a kísérletileg meghatározott értékkel. Ezzel azt bizonyítottam, hogy az anyag keménységét elsősorban a diszlokációk közötti kölcsönhatás határozza meg. Tehát a diszperz fázis indirekt módon, a diszlokáció sűrűség növelésén keresztül erősíti az anyagot [S1, S5].

6) SPS eljárással készített UFG cink és nagyszemcsés cink szobahőmérsékleti mechanikai tulajdonságait hasonlítottam össze széles deformációsebesség tartományban ( $10^{-5} - 10^4 \text{ s}^{-1}$ ). A nagyszemcsés cinkben alacsony deformációsebességnél ( $\leq 10 \text{ s}^{-1}$ ) termikusan aktivált diszlokációmozgás és ikresedés kontrollálja a képlékeny deformációt, míg magas deformációsebességnél ( $10^3 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) elsősorban a viszkózus diszlokáció fékeződés határozza meg az alakításhoz szükséges feszültséget. Az UFG anyagban a viszonylag nagy diszlokációsűrűség ( $\sim 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ) és a kis szemcseméret ( $\sim 220 \text{ nm}$ ) diszlokációmozgást akadályozó hatása limitálja a diszlokációk sebességét, ezért a viszkózus diszlokáció fékeződési jelenség nem figyelhető meg nagy deformációsebességeknél. Az UFG cink mintában az ikresedés nem játszott jelentős szerepet a képlékeny deformáció során. Megállapítottam, hogy a hexagonális szerkezetű

UFG cink kezdetben döntően prizmatikus  $\langle a \rangle$  és egyfajta piramidális  $\langle c + a \rangle$  típusú diszlokációkat tartalmaz. A deformáció során bazális és piramidális  $\langle a \rangle$ , valamint prizmatikus és más típusú piramidális  $\langle c + a \rangle$  diszlokációk keletkeztek [S6, S7].

7) Nyomódási kúszásméréssel tanulmányoztam az SPS módszerrel előállított ultrafinom szemcsés cink magashőmérsékleti mechanikai tulajdonságait. Két különböző ZnO tartalmú UFG mintát vizsgáltam, 330-360 °C hőmérséklet tartományban. A kezdeti szemcseméret 200 nm körül volt, függetlenül az oxidkoncentrációtól. Újrakristályosodás nem lépett fel a magashőmérsékleti nyomódási kúszásvizsgálatok során, ami az anyag kiemelkedő termikus stabilitását mutatja és az oxidfázis szemcsedurvulást gátló hatásának tulajdonítható. A kúszás aktiválási energiája a nagy oxidtartalmú UFG-Zn esetén  $252 \pm 25$  kJ/mol, a kis oxidtartalmú esetén  $211 \pm 25$  kJ/mol, ami jelentősen nagyobb, mint a durvaszemcsésre meghatározott 152-159 kJ/mol érték. A nagyobb aktiválási energia döntően a ZnO hatásának tulajdonítható. A sebességérzékenységi paraméter az oxidkoncentráció növekedésével csökken. A nyomó fej alatt (a deformált területen) és attól távol a diszlokációsűrűség hasonló volt, viszont a diszlokációszerkezetben jelentős különbségek voltak. A deformált zónán kívül prizmatikus  $\langle a \rangle$  és piramidális  $\langle c + a \rangle$  diszlokációk a jellemzők, míg belül további bazális és piramidális  $\langle a \rangle$ , valamint kívül nem aktivált piramidális  $\langle c + a \rangle$  típusú diszlokációk jelentek meg. A diszlokációrendszerbeli különbségekből jelentős diszlokáció aktivitásra lehet következtetni a magashőmérsékleti nyomás során [S8].

## **Eredmények hasznosítása**

Az általam korszerűsített magashőmérsékleti nyomódási kúszásmérő lehetőséget teremt kis mennyiségű UFG anyag kúszási tulajdonságainak vizsgálatára. A berendezéshez kapcsolódóan kidolgoztam egy módszert a nyomó fej alatt fellépő deformációs mechanizmusok feltérképezésére. Az eljárást eredményesen alkalmaztam UFG-Zn esetén (lásd 7. tétel). Sikeresen vizsgáltam az előállítási körülmények hatását a porkohászati úton készített fémmátrixú kompozitok mikroszerkezetére, mechanikai tulajdonságaira és termikus stabilitására. Megfigyeléseim hozzájárulhatnak erősebb és termikusan stabilabb kompozitok kifejlesztéséhez. Vizsgálataim több esetben hiányt pótolnak a téma irodalmában, mert például az UFG cink nagy sebességű deformációja során kialakuló mikroszerkezetet eddig még nem vizsgálták.

### **A disszertációhoz felhasznált saját publikációk**

[S1] P. Jenei, E.Y. Yoon, J. Gubicza, H.S. Kim, J.L. Lábár, T. Ungár: Microstructure and hardness of copper - carbon nanotube composites consolidated by High Pressure Torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 4690-4695.

[S2] P. Jenei, E.Y. Yoon, J. Gubicza, H.S. Kim, J.L. Lábár, T. Ungár: Microstructure and thermal stability of copper - carbon nanotube composites consolidated by High Pressure Torsion, *Mater. Sci. Forum* 729 (2013) 228-233.

[S3] P. Jenei, J. Gubicza, E.Y. Yoon, H.S. Kim, J.L. Lábár: High temperature thermal stability of pure copper and copper - carbon nanotube composites consolidated by High Pressure Torsion, *Composites: Part A* 51 (2013) 71–79.

[S4] E.Y. Yoon, D.J. Lee, T-S. Kim, H.J. Chae, P. Jenei, J. Gubicza, T. Ungár, M. Janecek, J. Vratna, S.H. Lee, H.S. Kim: Microstructures and Mechanical Properties of Mg-Zn-Y Alloy Consolidated from Gas-Atomized Powders Using High-Pressure Torsion, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 7117–7123.

[S5] P. Jenei, J. Gubicza, E.Y. Yoon, H.S. Kim: X-ray diffraction study on the microstructure of a Mg-Zn-Y alloy consolidated by High-Pressure Torsion, *J. Alloys Compd.* 539 (2012) 32–35.

[S6] G. Dirras, J. Gubicza, H. Couque, A. Ouarem, P. Jenei: Mechanical behaviour and underlying deformation mechanisms in coarse- and ultrafine-grained Zn over a wide range of strain rates, *Mater. Sci. Eng. A* 564 (2013) 273-283.

[S7] P. Jenei, G. Dirras, J. Gubicza, H. Couque: Deformation mechanisms in ultrafine-grained Zn at different strain rates and temperatures, *Key Engineering Materials*, 592-593 (2014) 313-316.

[S8] P. Jenei, J. Gubicza, G. Dirras, J. L. Lábár, D. Tingaud: Indentation creep study on ultrafine-grained Zn processed by powder metallurgy, *Mater. Sci. Eng. A*, 596 (2014) 170–175.

### **Az értekezéshez nem kapcsolódó saját publikációk**

[S9] G. Dirras, H. Couque, J. Gubicza, A. Ouarem, T. Chauveau, P. Jenei: Fine-grained nickel deformed by direct impact at different velocities: microstructure and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A*. 527 (2010) 4128-4135.

[S10] Jenei Péter, Juhász András, Enreiter Ádám, Nagy Mária: Kísérletek hullámokkal, Természettudomány tanítása korszerűen és vonzóan (ISBN 978-963-284-224-0) (2011) 79-86.