

Rácshibák vizsgálata képlékenyen deformált nagy-entrópiás ötvözetekben

Heczel Anita
Doktori értekezés tézisei

Témavezető: Prof. Gubicza Jenő, DSc

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Anyagfizikai tanszék

Doktori Iskola
Anyagtudomány és Szilárdtestfizika program

Doktori Iskola vezetője: Prof. Tél Tamás
Doktori program vezetője: Prof. Groma István



Budapest
2018

Bevezető

A fémek mechanikai tulajdonságainak javítása érdekében az utóbbi időben számos új ötvözetet fejlesztettek ki. Ilyenek a doktori munkám során is vizsgált nagy-entrópiás ötvözetek (angolul: High-Entropy Alloys – HEAs). A hagyományos ötvözetek általában egy többségi kémiai elemből és egy vagy több, kisebb mennyiségben jelen lévő ötvözőből állnak. HEA ötvözetek ezzel szemben olyan rendezetlen szilárd oldatok, amelyek öt vagy több elemet tartalmaznak egyenlő vagy közel azonos atomarányal, amelyek mennyisége az ötvözetekben 5% - 35 at.% között van. Ezekre az ötvözetekre egyre nagyobb figyelem irányul az anyagtudományi kutatásokban, mivel kiváló tulajdonságokkal rendelkeznek, úgymint nagy szilárdság és szívósság, nagy hőstabilitás, és jó korrózió- és kopásállóság.

A képlékeny tulajdonságok vizsgálata a HEA ötvözetekben nagyon fontos a gyakorlati alkalmazásuk szempontjából. A nagymértékű képlékeny deformáció (angolul: Severe Plastic Deformation – SPD) hatékonyan alkalmazható az anyagok szilárdságának növelésére. Az eljárás során mind a szemcseméret finomodása, mind a diszlokáció sűrűség növekedése hozzájárulhat a keményedéshez. Fontos kérdés, hogy az SPD eljárások milyen hatással vannak a HEA anyagok mechanikai viselkedésére, kémiai homogenítására, és mikroszerkezetére, például a diszlokációk vagy az ikerhibák kialakulására. Annak érdekében, hogy válaszolni tudjunk ezekre a kérdésekre, a vizsgált anyagokat képlékeny deformációval alakítottuk.

A doktori munkám célja a HEA ötvözetek rácshibaszerkezetének és mechanikai tulajdonságainak tanulmányozása különböző kémiai összetételű és kristályszerkezetű ötvözetek esetén. $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Nb_5Ta_5$ és $Co_{20}Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Ni_{20}$ összetételű ötvözeteket vizsgáltuk meg. Bízom benne, hogy eredményeim hozzájárulnak a HEA anyagok rácshibaszerkezete és mechanikai tulajdonságai közötti kapcsolat mélyebb megértéséhez.

Kísérleti módszerek

A vizsgált anyagokat vákuumíves olvasztási technológiával állították elő. A mintákat kvázi-statikusan és dinamikus összenyomással, valamint nagynyomású csavarással (angolul: High-pressure Torsion – HPT) alakítottuk. A minták rácshibaszerkezetét elsősorban röntgendiffrakciós vonalprofil analízissel vizsgáltam. Ez a vizsgálati módszer viszonylag nagy térfogatról ad információt, ezáltal megbízható statisztikával lehet meghatározni a mikroszerkezetre jellemző paramétereket. A röntgen vonalprofil analízis segítségével meghatározható az átlagos diffrakciós domén méret, az ikerhibák valószínűsége, a diszlokáció sűrűség és a diszlokációk él/csavar jellegét jellemző paraméter. A vonalprofil kiértékelésekhez szükséges rugalmas anizotrópia faktort nanokeménysegméréssel határoztam meg. A mikroszerkezet direkt vizsgálatához transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópiát, valamint visszaszórt elektron diffrakciót használtunk. A kémiai elemek eloszlását energia-diszperzív röntgenspektroszkópiával vizsgáltuk. A minták mechanikai tulajdonságait egytengelyű összenyomással és mikrokeménysegméréssel, valamint mikrooszlop összenyomással tanulmányoztuk.

Tézispontok

A doktori munkám célja a képlékenyen deformált HEA ötvözetek rácshibaszerkezetének és mechanikai tulajdonságainak tanulmányozása különböző kémiai összetételű és kristályszerkezetű ötvözetek esetén, mint például az ekvimoláris tércentrált köbös szerkezetű $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, a Ti-gazdag $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Nb_5Ta_5$, amelyben deformáció hatására martenzites fázisátalakulás zajlik (tércentrált köbös \rightarrow ortorombos) és az ekvimoláris lapcentrált köbös szerkezetű $Co_{20}Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Ni_{20}$. A kutatás eredményeit a következő 8 tézispontban foglalom össze, amelyek három különböző csoportban vannak felsorolva a vizsgált anyagoktól függően.

1. A $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ HEA ötvözetet egytengelyű összenyomással 3, 10 és 20% deformációig alakítottuk szobahőmérsékleten. Ezenkívül két mintadarabot

Hopkinson-rudas vizsgálattal 10 és 20 m/s ütközési sebességgel alakítottuk, ami 50 és 130%-os deformációt eredményezett. A következő következtetésekre jutottam:

1.1. Nanokeménységméréssel meghatároztam a vonalprofil kiértékelésekhez szükséges rugalmas anizotrópia faktort (2.3 ± 0.2), amelynek segítségével meghatározható a diszlokáció sűrűség és a diszlokációk él/csavar jellegét jellemző paraméter. A diszlokációk jellegét jellemző paraméter elméleti értékét tiszta él és csavar diszlokációk esetében határoztuk meg. Összehasonlítva ezeket az értékeket a kísérletileg meghatározott értékekkel, azt kaptuk, hogy a növekvő deformációval a diszlokációk egyre inkább csavar jellegűt mutattak. Ez azzal magyarázható, hogy az éldiszlokációkkal összehasonlítva a csavardiszlokációk nehezebben mozognak tércentrált köbös szerkezetű anyagokban, így annihilációjuk is nehezebb [1].

1.2. Az egytengelyű összenyomással 10-20%-os deformációig alakított mintákban nagy diszlokáció sűrűség alakult ki ($10-15 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$). A 10 és 20 m/s ütközési sebességgel alakított mintákban a diszlokáció sűrűség értéke még nagyobb volt, körülbelül $47 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ és $32 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Ennek az oka, hogy a Hopkinson rudas vizsgálatnál nagyobb deformáció és alakítási sebesség volt alkalmazva. A 20 m/s ütközési sebességgel alakított mintán kisebb diszlokáció sűrűséget mértünk, mint a 10 m/s-al alakított minta esetében, ami a deformáció közben lezajló diszlokáció annihilációval magyarázható. A röntgen vonalprofil analízissel meghatározott diszlokáció sűrűség összhangban van a TEM képeken megfigyelt diszlokációk közötti távolságokkal [1,2].

1.3. A vizsgált kiindulási $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ HEA ötvözetben mért folyáshatár értéke nagy volt ($\sim 890 \text{ MPa}$). Az anyag keményedése az összenyomás során a diszlokáció sűrűség növekedésével magyarázható. A Taylor-egyenletben a diszlokációk keményítő hatását jellemző paraméter (α) viszonylag kis értékű (~ 0.16), de az még így is a hagyományos tércentrált köbös szerkezetű ötvözetekre jellemző értékek közé esik. Azt tapasztaltuk, hogy a folyásfeszültségben a Peierls feszültség adja a domináns járulékot, míg a diszlokációk okozta keményedés kisebb mértékű, még nagy diszlokáció sűrűségek esetén is [1].

2. Megvizsgáltam a képlékeny deformáció hatását a Ti-gazdag $\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{27.5}\text{Hf}_{27.5}\text{Nb}_5\text{Ta}_5$ HEA ötvözet fázisösszetételére, mikroszerkezetére és keménységére. Az alábbi eredményeket kaptuk:

2.1. A HPT-vel egy fordulatig deformált minta kezdeti ($\sim 800 \mu\text{m}$ -es) szemcsemérete $200\text{-}1000 \text{ nm}$ -re finomodott le, függetlenül a korong sugara mentén mért helytől. Ebben a Ti-gazdag HEA anyagban a képlékeny deformáció során a szemcsefinomodással egyidejűleg fázisátalakulás is zajlik. A kiindulási tércentrált köbös szerkezet ortorombos szerkezetűvé alakul át. A vonalprofil analízissel meghatározott diszlokáció sűrűség a korong közepén $\sim 40 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, míg a szélén $\sim 100 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ volt. A HPT-vel deformált korong közepén a keménység $\sim 3500 \text{ MPa}$ volt, amely kissé nőtt a korong pereméhez közeledve. A peremen mért legnagyobb keménység $\sim 3900 \text{ MPa}$ volt. A korong közepén és peremén mért keménység értékek közötti különbség magyarázható a korong sugara mentén mért diszlokáció sűrűség változással [3,4].

2.2. A fázisátalakulás tulajdonságait egytengelyű összenyomással tanulmányoztam, amely során kiderült, hogy a fázisátalakulás ortorombos szerkezetű lamellák kialakulásával kezdődik a kiindulási tércentrált köbös szerkezetű szemcsékben. Ezt a lamellás szemcseszerkezetet a HPT-vel alakított korongon is megfigyeltük. Megállapítottam, hogy a fázisátalakulás már kis deformáció értéknél (11.5%) szinte teljesen lezajlik. A folyáshatár a kiindulási anyagban $\sim 277 \text{ MPa}$ volt, ami jóval kisebb, mint a keménység egyharmada ($\sim 1000 \text{ MPa}$). Ezt az összenyomó vizsgálat kezdetén tapasztalt nagy alakítási keményedéssel magyaráztam. A titán gazdag HEA ötvözetben a folyáshatár kisebb, az alakítási keményedés pedig nagyobb volt összehasonlítva az ekvimoláris $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ anyaggal [3,4].

3. Megvizsgáltam, hogy milyen hatással van a HPT alakítási eljárás a rácshibák, a szemcseméret és a keménység alakulására az ekvimoláris $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ HEA ötvözetben. Az alábbi következtetésekre jutottunk:

3.1. A kiindulási mintában az átlagos szemcseméret körülbelül $60 \mu\text{m}$ volt, 2 HPT fordulat után a szemcseméret 30 nm -re finomodott le a korong peremén. Ugyanakkor a korong közepén a szemcseméret 2 HPT fordulat után csak $\sim 4 \mu\text{m}$ -re csökkent, ami

azt jelenti, hogy a sugár mentén a nyírási deformáció értéke jelentős hatással van a szemcsefinomodásra. Megállapítottuk, hogy a diszlokáció sűrűség gyorsan növekszik a HPT alakítás során használt fordulatok számával. 1/4 HPT fordulatot követően a korong közepén és peremén nagy diszlokáció sűrűséget mértünk (~ 43 és $\sim 91 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$). 2 HPT fordulat után a diszlokáció sűrűség jelentősen megnőtt a korong közepén és peremén a következő értékekre ~ 126 és $\sim 194 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. 1 és 2 HPT fordulat után a korongok peremén a nagy nyírási deformáció nagy ikerhiba valószínűséget eredményezett (2.2-2.7%). Megállapítottam, hogy az ekvimoláris $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ HEA alacsony rétegződési hibaenergiájának döntő szerepe van a nagy rácshiba sűrűség kialakulásában. Ugyanakkor, a HPT-vel elért minimális szemcseméret sokkal kisebb, mint a hasonlóan lapcentrált köbös szerkezetű és alacsony rétegződési hibaenergiájú ezüstre kapott érték. Ezt a különbséget a HEA anyag nagyobb olvadáspontjával magyarázhatjuk [5].

3.2. Hasonlóan a mikroszerkezethez, jelentős gradiens alakul ki a keménységben a korong sugara mentén. A legnagyobb keménység értéket 2 HPT fordulat után a korong peremén mértük, ami $\sim 5380 \text{ MPa}$ volt. A Taylor és Hall-Petch összefüggésekben használt anyagfüggő paramétereket meghatároztam a számolt és a mért folyáshatárok összehasonlításából ($\alpha = 0,16$ és $k = 21 \text{ MPa}$). Viszonylag alacsony értéket kaptam α -ra, amit valószínűleg az alacsony rétegződési hibaenergia okoz a vizsgált CoCrFeMnNi HEA anyagban, mivel az közvetve akadályozza a diszlokációk falakba rendeződését [5].

3.3. A lokális mechanikai tulajdonságokat a Co / Cr / Fe gazdag és Mn / Ni-ben gazdag régiókban mikrooszlop összenyomással vizsgáltuk. A feszültség-deformációs görbék azt mutatják, hogy a Mn / Ni gazdag régiók telítési folyásfeszültsége hibán belül megegyezik a Co / Cr / Fe gazdag régiókban meghatározott értékkel, ami arra utal, hogy a kémiai heterogenitásnak csak elhanyagolható hatása van a lokális mechanikai viselkedésre. A mikrooszlop összenyomással meghatározott átlagos telítési folyásfeszültség $1535 \pm 68 \text{ MPa}$, ami alig kisebb, mint a mikrokeménység egyharmada ($1758 \pm 100 \text{ MPa}$). Ebből arra lehet következtetni, hogy a mikrooszlop összenyomásnál gyakran előforduló mérethatás elhanyagolható volt a vizsgált HEA anyag esetén [6].

Következtetés

A doktori munkám során a HEA ötvözetek rácshibaszerkezetének és mechanikai tulajdonságainak a kapcsolatát tanulmányoztam. Bízom benne, hogy ez a tanulmány hozzájárul a képlékenyen deformált HEA ötvözetekben a rácshibaszerkezet és mechanikai tulajdonságok közötti kapcsolat jobb megértéséhez. A kutatásom eredményei több esetben hiányt pótolnak a szakirodalomban, mivel ilyen átfogóan eddig még nem vizsgálták a rácshibák, például a diszlokációk vagy az ikerhibák, kialakulását és a mechanikai viselkedésre gyakorolt hatását SPD-vel alakított HEA anyagokban.

Az értekezéshez kapcsolódó saját publikációk

- [1] G. Dirras, J. Gubicza, A. Heczel, L. Lilensten, J.-P. Couzinie, L. Perriere, Y. Guillot, A. Hocini, Microstructural investigation of plastically deformed Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Nb₂₀Ta₂₀ high entropy alloy by X-ray diffraction and transmission electron microscopy, *Materials Characterization* 108 (2015), 1-7.
- [2] G. Dirras, H. Couque, L. Lilensten, A. Heczel, D. Tingaud, J.-P. Couzinie, L. Perriere, J. Gubicza, I. Guillot, Mechanical behavior and microstructure of Ti₂₀Hf₂₀Zr₂₀Ta₂₀Nb₂₀ high-entropy alloy loaded under quasi-static and dynamic compression conditions, *Materials Characterization* 111 (2016), 106-113.
- [3] A. Heczel, L. Lilensten, J. Bourgon, L. Perrière, J.P. Couzinié, I. Guillot, G. Dirras, Y. Huang; T.G. Langdon, J. Gubicza, Influence of High-Pressure Torsion on the Microstructure and the Hardness of a Ti-Rich High-Entropy Alloy, *Materials Science Forum* 879 (2017), 732-737.
- [4] A. Heczel, Y. Huang, T.G. Langdon, J. Gubicza, Investigation of Lattice Defects in a Plastically Deformed High-Entropy Alloy, *Materials Science Forum* 885 (2017), 74-79.
- [5] A. Heczel, M. Kawasaki, J.L. Lábár, J. Jang, T.G. Langdon, J. Gubicza, Defect structure and hardness in nanocrystalline CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy processed by High-Pressure Torsion, *Journal of Alloys and Compounds* 711 (2017), 143-154.
- [6] A. Heczel, M. Kawasaki, D. Ugi, J. Jang, T.G. Langdon, J. Gubicza, The influence of chemical heterogeneities on the local mechanical behavior of a high-entropy alloy: A micropillar compression study, *Materials Science and Engineering: A* 721 (2018), 165-167.