

Nanoszerkezetű ODS acélfeljesztés Magyarországon

Horváth Ákos, Balázs Katalin, Balázs Csaba

MTA Energiatudományi Kutatóközpont

1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út. 29-33.

A következő generációs fúziós reaktorok fejlesztése szempontjából kulcskérdés olyan szerkezeti anyagok kifejlesztése, amelyek magas hőmérsékleten (1000 °C) is szilárdak, és a neutronsugárzással szembeni ellenállásuk meghaladja a jelenleg ismert anyagokét. A magasabb hőmérsékletek eléréséhez olyan eljárásra van szükség, amelyet magas olvadáspontú fémek előállításánál már alkalmaznak: porkohászat, mechanikai ötvöztetés. A kutatás célja a keramikusszemcsékkel erősített mechanikus ötvöztetéssel előállított acélok előállítása és új ötvöztetések létrehozása, amely megalapozza a hazai kis- és középvállalkozás szintjén a mechanikai ötvöztetésű alkatrészek gyártását

Bevezető

Az energetikai iparban használt szerkezeti acélok fejlesztésének fontos szerepe van a reaktor üzemi hőmérsékletének növelése szempontjából. A nukleáris ipar is a megfelelő kúszási tulajdonságokkal rendelkező kerámia vagy ODS (ODS = oxide dispersion strengthened) acél szerkezeti anyagok kutatásában érdekelt. A modern villamosenergia-termelési módszerek terjedéséhez szükség lesz újgenerációs, intelligens szerkezeti anyagokra. Célunk egy megnövelt szilárdságú nanoszemcsés acél és acéltest kifejlesztése volt, amely innovációs áttörést jelent a nukleáris létesítmények szerkezeti anyagaiban. A fejlesztés egyik jövőbeni alkalmazási területe lehet a fúziós berendezések kritikus alkatrészeinek alapanyagaként való felhasználása. A következő generációs fúziós reaktorok fejlesztése szempontjából kulcskérdés olyan szerkezeti anyagok kifejlesztése, amelyek magas hőmérsékleten (1000 °C) is szilárdak, és a neutronsugárzással szembeni ellenállásuk meghaladja a jelenleg ismert anyagokét. Az ODS acélok legnagyobb előnye a közönséges rozsdamentes acélokkal szemben az, hogy míg az utóbbiak a neutron besugárzás hatására elkezdnek duzzadni, ami méret- és alakváltozás mellett elrideggedéssel jár együtt, addig az ODS acélok esetében ez a jelenség jóval kisebb mértékű és így sokkal hosszabb besugárzást lehet elérni alkalmazásuk esetén, magas hőmérsékleten is [1].

Másrészt, az extrém körülmények között is ellenálló nikkel alapú ötvöztetések a nukleáris alkalmazások számára nem optimálisak, többek között a nikkelből magreakcióval létrejövő hélium és annak a szilárdság romlására gyakorolt hatása miatt. A Ni-59 izotópból (n, α) reakcióval keletkező hélium magas hőmérsékleten könnyen feldúsul a szemcsehatárok mentén. A magreakció hatáskeresztmetszete elegendően nagy a fúziós reaktorokban ahhoz, hogy a keletkező hélium a szerkezeti anyag duzzadását, ridegtörését okozza [2].

A magasabb hőmérsékletek eléréséhez olyan eljárásra van szükség, amelyet magas olvadáspontú fémek előállításánál már alkalmaznak: porkohászat, mechanikai ötvöztetés.

A nanotechnológiák kutatása és alkalmazása a termelésben ma már az ipar számos területének érdeke. Akár elektronikáról, építőiparról vagy például gépgyártásról legyen szó, az anyagvizsgálat ilyen mélységű területei olyan eredményekkel kecsegtetnek, melyek ismerete és alkalmazása a nano-, a mikro- és a makroszkopikus tulajdonságok alakításában egyaránt a hasznunkra válhatnak [3]. A porkohászati úton előállított rozsdamentes acélokból készült alkatrészek egyre elterjedtebbek, és alkalmazásuk növekvő tendenciát mutat a gépgyártásban, az energetikai és az autóiiparban. A porkohászati rozsdamentes acélokból készült alkatrészek részaránya az észak-amerikai porkohászat egész termelését nézve 2000-ben 40%-kal nőtt. Ez főleg az autóiiparban megjelent igényeknek köszönhető, ahol a kipufogó részek, terelőlemezek, ABS és oxigénszenzor-ágyak és egyéb alkatrészek komponensei porkohászati úton előállított rozsdamentes acélból készülnek [4–10]. Porkohászati úton szabályozható az acél szemcsemérete, ezért ez az eljárás perspektívikusnak tűnik az acél végső tulajdonságainak javítására is.

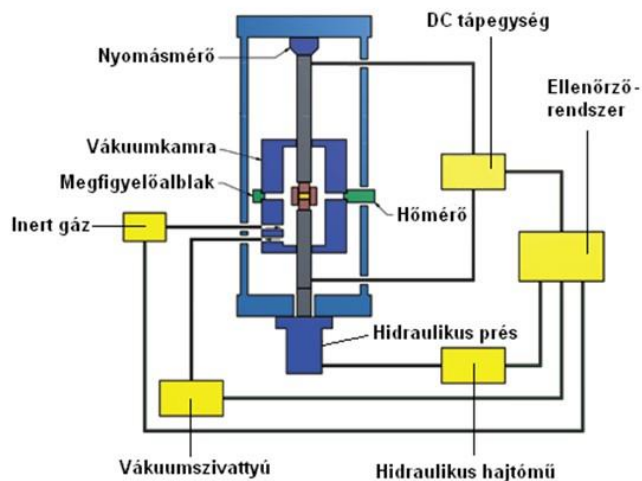
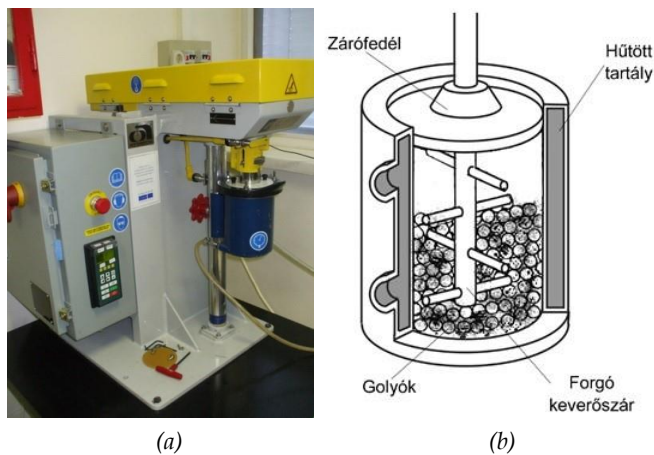
Előállítás

A nukleáris ipar is érdeklődést mutat a nagy hőmérsékleten is megfelelő kúszási tulajdonsággal rendelkező szerkezeti anyagok iránt. A fúziós erőmű vagy a következő generációs atomerőművek szerkezeti anyagait Japánban [11,12], Európában [13, 14] és az USA-ban [15, 16] is fejlesztik és kutatják. A porkohászati eljárással készülő, oxidszemcsékkel erősített ODS ferrites acélok ellenállnak a nagy energiájú neutronsugárzásnak is, ezért jól alkalmazhatók a jövő gyorsreaktoraiban és fúziós berendezések anyagaiként is [17–32].

Nanotechnológia, fémporok és kerámia adalékok előállítása

A nanoszerkezetű acélok előállítását két, szemléletében is különböző módszerrel valósíthatjuk meg. Ismeretes egyfelől a „top-down”, a szemcsék méretét tekintve fentről-lefelé haladó, a mikrostruktúrájú tömbi anyagból nanoszerkezetű végtermékeket megvalósító technika, a nagymértékű

képlékeny alakváltozás. A másik nanotechnológiai megközelítés a „bottom-up”, a szemcsék méretét tekintve lentől-felfelé építkező technológiák sora, ahol a vékonyrétegek és a tömbi anyagok individuális nanorészecskékből, majd nanorészecskék sokaságából tevődnek össze. Az oxid diszpergált acél nanorészecskék szemcseméretét, szemcseméret eloszlását és az egyéb ötvözők hatékony eloszlását nanoőrölvel biztosítjuk. A nanoszerkezetű vékonyréteg és a tömbi acél előállítását a pormetallurgia egyéb ismert eszközeivel, szárazpréssel és szintereléssel végezzük. Az acél nanorészecskék előállításához egy nagyhatékonyságú, inert atmoszférájú nanoőrölt használunk. Az igény szerint alkalmazható inert atmoszféra az acélpór keverékekben stabil kémiai kötések kialakulását teszi lehetővé. Az ily módon kialakított nanoőrölt, nemcsak a nagyobb hatékonyságot, és keskenyebb szemcseméret eloszlást biztosítja, hanem szükséges feltétel az acél nanorészecskék előállításához.



1. ábra: Porkohászati eljárás.

a) függőleges tengelyű attritor, b) az attritor sematikus ábrája, c) az SPS szinterelő berendezés sematikus ábrája.

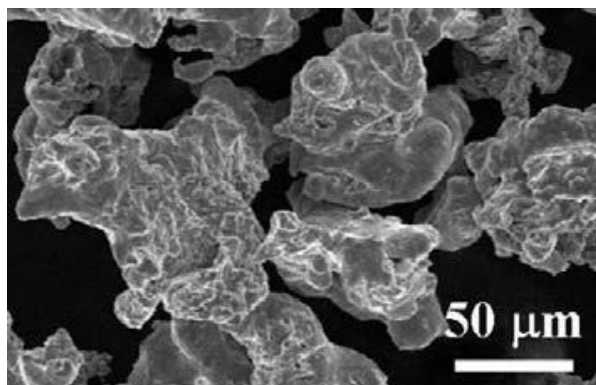
Kiindulásként a kereskedelemben kapható ausztenites „Metco 41C” (AISI 316) és martenzites „Metco 42C” (AISI 431) acélpороkat használtunk. A minták előkészítése a porok bemérésével kezdődött, amely SARTORIUS AG GÖTTINGEN 1205 MP mérleggel történt. A kísérletek négyféle por (ausztenit, martenzit, ausztenit+ittrium-oxid, martenzit+ittrium-oxid) őrléséből álltak. A porokat az attritor

(HD/HDDM Union Process) rozsdamentes acéltégelyébe töltöttük, és rozsdamentes acélkeverővel és golyókkal (3 mm átmérővel) 600 fordulat/perc fordulatszámra nedvesen etanolban és 5 órát szárazon őrlöttük (ún. vegyes őrlés). A száraz őrlés esetében a fémőrölés folyadék és védőgáz használata nélkül történt. A nedves őrlés esetében tisztított alkoholban végeztük az őrlést. Ittrium-oxid adalék hozzáadásával a nagyobb szilárdság és kopásállóság elérése a célunk. Az őrlést követően a porokat gyors szinterelés (SPS) módszerrel szintereltük (paraméterek: 10 V and 20.000 A, Sojitz Japan, Dr. Sinter-SPS-7,40MK-VII). These samples have been cut by diamond wheels to bars with rectangular geometry (in dimension). Az SPS (Spark Plasma Sintering) plazmaszinterelés berendezésben a porok 940–950°C között, néhány ezer amper erősségű áram és 50 MPa nyomáshatására szinterelődtek. A minták átmérője 50 mm és vastagsága 5 mm volt, ezekből gyémánttárcsa segítségével 4x5x30 mm méretű hasáb alakú mintákat vágunk ki. A módszer nagy előnye a rövid szinterelési idő (esetünkben 5 perc), amellyel elkerülhető a szemcsedurulás [33–35]. A porminták szerkezeti vizsgálatát pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM, Jeol JSM-25-SIII) és röntgendiffrakcióval (XRD, Bruker AXS D8 Discover X-Ray Diffractometer) vizsgáltuk. A mechanikai vizsgálatot INSTRON Blender készüléken végeztük, amelyen 3 pontos hajlításra volt lehetőségünk. Ezzel az eszközzel meghatározható a töréshez szükséges erő, rugalmassági modulus, folyáshatár, és a nyúlás-terhelési görbe is.

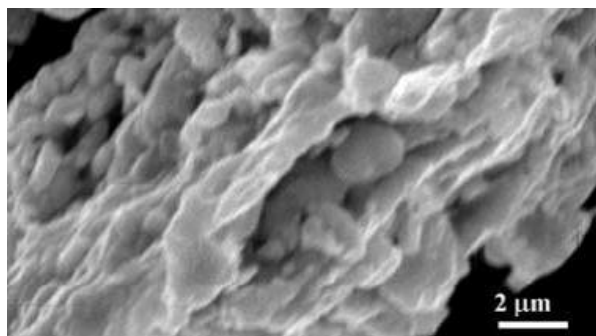
Eredmények

A 2/a. ábrán látható a kiinduló ausztenites acélpór pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétele, amely a szemcsék méretéről, illetve alakjáról ad információt. A szemcsék átlagos mérete megfelel a gyártó által szavatolt szemcseméretnek, azaz $\sim 100 \mu\text{m}$. Az ausztenites acél összetétele: 17Cr 12Ni 2,5Mo 2,3Si 0,1C volt. Mechanikai őrléssel szinte minden anyagfajtából lehet „nanoport” készíteni. Fémek esetén a mechanikai deformáció következtében ugyan nanoméretű szemcsék keletkeznek, de ezek összetapadhatnak, nagyobb szemcséket alkotnak. Így a látszólag mikroszerkezetű szemcsék nanoszerkezetű elemekből épülnek fel. A módszer hátránya, hogy az őrlőgolyókról és a tégely faláról az őrlésanyagba szennyező anyagok kerülhetnek. Az ausztenites por vegyes őrlése (2/b ábra) után, amikor először nedvesen, majd szárazon őrlöttük a porokat 5–5 órán keresztül, 20–50 μm -es szemcsék kialakulása is látható. Gömb és korong alakú szemcsék is megfigyelhetők. Az SPS módszerrel történt szintereléssel előállított ODS minták töretfelülete látható az 2/c ábrán. Az ausztenites mintákban 100 nm átlagos szemcseméretet figyeltünk meg, ugyanez a martenzites mintákban 100–300 nm volt.

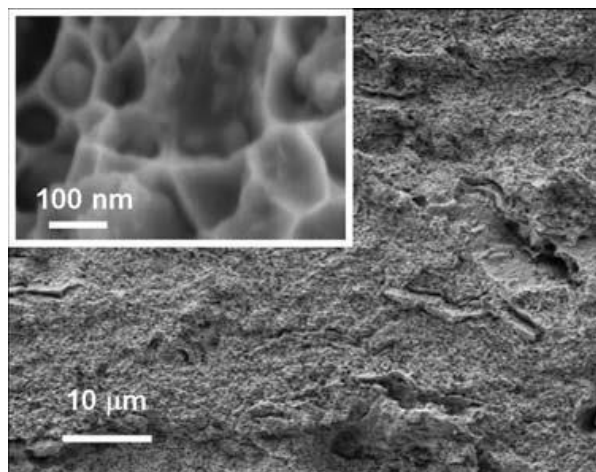
Az ausztenites ODS acélpór elemeloszlás térképe, amelyet energiadiszperzív spektroszkópia (EDS) segítségével készítettünk, a 2/d. ábrán látható. A vas mellett nikkel és króm alkotják az acélpór fő elemeit. A legérdekesebb az ittrium eloszlása őrlés után, amely a 2/d. ábrán látható. A kiindulási anyaghoz 1% ittrium-oxidot kevertünk a nagy hőmérsékletű (> 500 °C) mechanikai tulajdonságok javítása érdekében. Az EDS felvételen látható, hogy az ittrium-oxid egyenletesen beborította az acél szemcséinek felszínét (2. ábra).



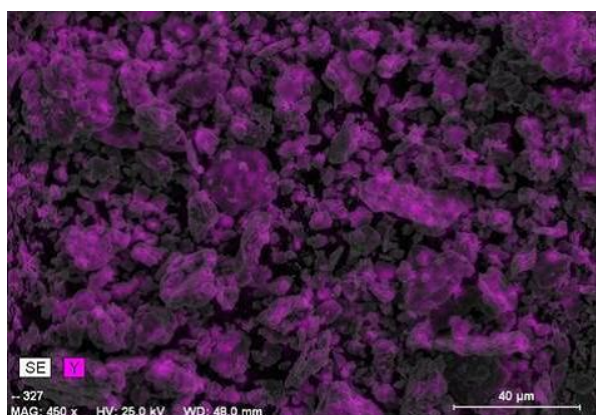
(a)



(b)



(c)

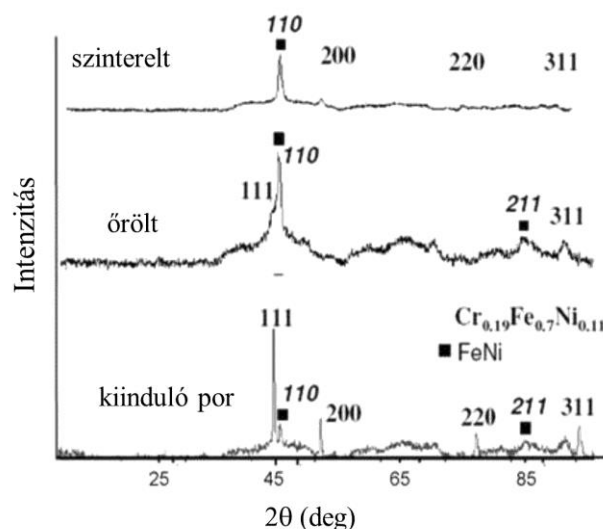


(d)

2. ábra: Ausztenites por SEM vizsgálatai.

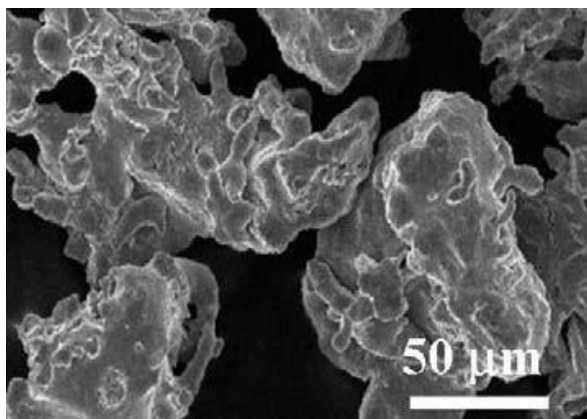
a) kiinduló fémport, b) 1 t% Y_2O_3 hozzáadása és vegyes őrlés után, c) szinterelés után, d) ausztenites ODS acél összetételének itrium elemi térképe.

A 3. ábrán a minták röntgendiffrakcióval végzett fázisanálízise látható. Az ausztenites acélpor esetében a legintenzívebb vonalakat a köbös $Cr_{0,19}Fe_{0,7}Ni_{0,11}$ (JCPDFWIN 33-0397) és a $FeNi$ (JCPDFWIN 03-1209) fázisok adják. Az ausztenites acélpor esetében a $CrFeNi$ fázis domináns ($2\theta=43,55$, $2\theta=50,75$, és $2\theta=74,6$). Emellett $FeNi$ fázis is megtalálható a mintában. Utóbbi azonosítható volt EDS analízissel is, de a $FeNi$ fázis vonalai megjelennek a diffraktogramon ($2\theta=44,5$, $2\theta=64,2$ és $2\theta=82,1$). A röntgendiffrakcióval követhető a szerkezet változása a porok őrlése és az azt követő szinterelés során (3. ábra). Miközben a kezdetben domináns $CrFeNi$ fázis az őrlést követően nehezen azonosítható, a $FeNi$ fázis vonalainak intenzitása nőtt. Ez az intenzív őrlésnek tulajdonítható, amelynek során a szemcsék összetöredeznek. A vonalak kiszélesedése összhangban van a pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeken tapasztalt csökkenő szemcsemérettel. Új fázisok megjelenését nem tapasztaltuk, de az átlagos szemcseméret tovább csökken, amint az a SEM felvételeken látható.

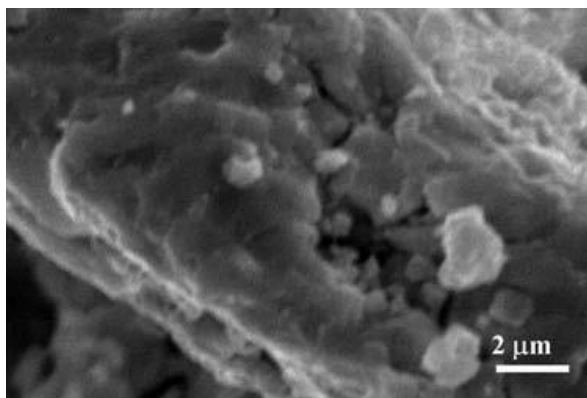


3. ábra: Ausztenites por röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményei a kiindulási állapotban („kereskedelmi”), az őrlést követően („malmozott”) és szinterelés után („szinterelt”).

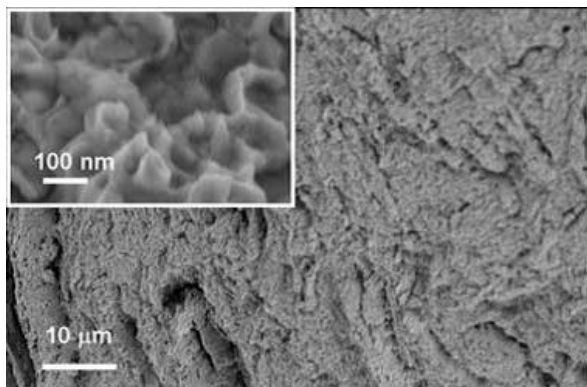
A 4/a. ábra a martenzit fémport ábrázolja a kiindulási állapotban. A szemcsék átlagos mérete $100\ \mu m$, ami megfelel a gyártó által szavatolt szemcseméretnek. A martenzit por kémiai összetétele $Fe\ 16Cr\ 2Ni\ 0,2C$. Az őrlést követően a por szemcséinek jellemző mérete lényegesen kisebb lett (4/b ábra). A 4/c. ábrán látható az SPS módszerrel történt szinterelést követően kapott ODS martenzit minták töretfelületének fényképe. A szinterelés után kapott ausztenites mintákban $100\ nm$ átlagos szemcseméretet tapasztaltunk, ezzel szemben a martenzites minta mikroszerkezete $100\text{--}300\ nm$ méretű szemcsékből áll. Az őrlés utáni átlagos szemcseméret ugyan $1\text{--}2\ \mu m$, de hasonló tendenciát tapasztaltunk a kisebb szemcsék összetapadása tekintetében, mint az ausztenites por esetében. Ennek eredményeként megjelennek $25\text{--}50\ \mu m$ méretű szabálytalan alakú szemcsék, amint az a 4/b ábrán látható. Az SPS módszerrel történt szintereléssel előállított ODS minták töretfelülete látható az 4/c. ábrán. A martenzites mintákban nagyobb nagyításoknál $100\text{--}300\ nm$ átlagos szemcseméret figyeltünk meg. Az EDS felvételen látható, hogy az itrium-oxid egyenletesen beborította az acél szemcséinek felszínét (4/d. ábra).



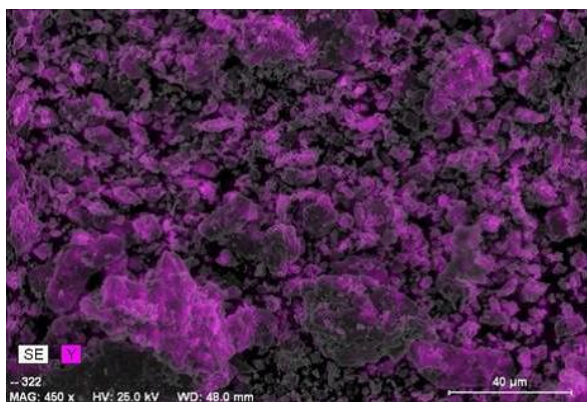
(a)



(b)



(c)

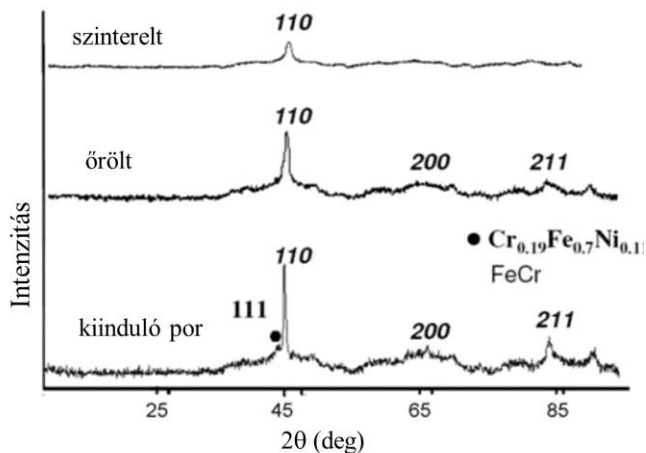


(d)

4. ábra: Martenzites por SEM vizsgálatai.

a) kiinduló fémport, b) Y₂O₃ hozzáadása és vegyes őrlés után, c) szinterelés után, d) martenzites ODS acél összetételének itrium elemi térképe.

A martenzites por röntgendiffrakcióval készített fázisanálízisének felvételét az 4. ábra mutatja. A kezdeti állapotban a martenzites köbös Cr_{0,19}Fe_{0,7}Ni_{0,11} fázis (JCPDFWIN 33-0397) és a köbös FeCr (JCPDFWIN 34-0396) fázis főbb vonalai láthatók. A kiindulási martenzites porban a köbös FeCr fázis dominál ($2\theta = 44,7$, $2\theta = 65,4$ és $2\theta = 82,3$), de CrFeNi is jelen van.



5. ábra: Martenzites por röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményei a kiindulási állapotban („kereskedelmi”), az őrlést követően („malmozott”) és szinterelés után („szinterelt”).

Modell anyagainkban, az ausztenites por 12% Ni-tartalmával ellentétben a martenzites porban csak 2% nikkelt van. A szemcseméret csökken az őrlés során, és nem jelennek meg új fázisok, hasonlóan az ausztenites porhoz. Szinterelés után FeCr uralja a szerkezetet. A vonalak kiszélesedése a szemcseméret csökkenésével függ össze. A nanoszerkezet kialakulását a SEM felvételek is alátámasztják (3. ábra).

Mechanikai tulajdonságok

A szinterelt ODS acél mikrokeménységét 5 N és 10 N terheléssel mértük (1. táblázat). A martenzites ODS acél keménysége csaknem kétszerese az ausztenitesnek.

Minta	HV (5N)	HV (10N)
ausztenit+1 wt% Y ₂ O ₃	415 ± 18	516 ± 48
martenzit +1 wt% Y ₂ O ₃	735 ± 29	849 ± 43

A szinterelt minták mechanikai tulajdonságait hajlítóvizsgálattal is értékeltük. Az ODS ausztenites és martenzites minták feszültség-lehajlás görbéiből származó értékek láthatók a 2. táblázatban. A martenzites ODS minta hajlítószilárdsága 1806,7 MPa, az ausztenitesé 1210,8 MPa.

Mért érték	Martenzites ODS + 1 wt% Y ₂ O ₃	Ausztenites ODS + 1 wt% Y ₂ O ₃
R _m (MPa), 20 °C	832,1	638,95
R _m (MPa), 500 °C	580,1	415,4
Hajlító szilárdság (MPa)	1806,7	1210,8
R _{0,002} (MPa)	29,68	24,97
Young mod. (GPa)	95,2	80,9

Összefoglalás

A mechanikai őrléssel előállított, ittrium-oxid adalékkal erősített ODS acélok fejlesztéséről számoltunk be. Bemutattuk az őrlés során kialakuló szerkezet változását, és a végtermék mechanikai tulajdonságait. Az őrlés során a szerkezet jelentősen megváltozik. A vegyesen (nedvesen és szárazon) őrlött szemcsék közötti különbség abban mutatkozik meg, hogy az ausztenites porban arányaiban több kisméretű szemcse fordul elő, mint a martenzites porban. Az ODS acél

szemcséi átlagosan 1–2 μm -esek, de ezek a szemcsék 25–50 μm -es szabálytalan alakú egységekké állnak össze. A szinterelést gyors szintereléssel (SPS) végeztük. Az ausztenites ODS acélban az átlagos szemcseméret 100 nm. Ehhez képest a martenzites ODS acél valamivel nagyobb, 100–300 nm méretű szemcsékből áll. A mechanikai vizsgálatok mindkét esetben nagy szilárdságot és rideg jellemzőket mutattak ki. A martenzites ODS acél keménysége csaknem kétszerese az ausztenitesének.

Irodalomjegyzék

- [1] Baluc N., Gelles D.S., Jitsukawa S., Kimura A., Klueh R.L., Odette G.R., Schaaf B., Yu J., *J. of Nuclear Materials, Volumes 367–370, Part A*, (2007), pp. 33–41.
- [2] Schroeder H., Ullmaier H., *J. of Nuclear Materials* 1799181 (1991) 118–124.
- [3] *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, szerk. Csanády Andrásné; Kálmán Erika; Konczos Géza, ELTE Eötvös Kiadó Kft., Budapest, 2009
- [4] Borgioli, F.; Galvanetto, E.; Bacci, T. et al.: *Surf. Coat. Technol.* 149 (2002) 192–197.
- [5] Sandberg, O.; Jönson, L.: *Adv. Mater. Process.*, 12 (2003)37–42.
- [6] Lindskog, P.: *The future of ferrous PM in Europe, Powder Metall.* 47 (2004) 6–9.
- [7] Sobral, W.; Ristow, D.; Azambuja, I.; Costa, et al.: *Corr.Sci.* 43 (2001) 1019–1030.
- [8] Otero, E.; Pardo, A.; Utrilla, M.; Perez, F.; Merino, C.: *Corr. Sci.* 39 (1997) 453–463.
- [9] Corpas Iglesias, F. A.; Ruiz Roman, J. M. et al.: *Powder Metall.* 46 (2003) 39–42.
- [10] Adolf, F.; Paul, S.: *Fémtechn. alapismeretek. B+V Lap- és Könyvkiadó*, (2001) 96–97.
- [11] Ukai, S., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.* 34 (1997) 256.
- [12] Ukai, S., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.* 36 (1999) 710.
- [13] Alamo, A; et al: *ASM International, Materials Park, OH*, 1990.
- [14] Alamo, A.; Regle, H.; Pons, G.; Bechade, L. L.: *Mater.Sci. Forum* 88–90 (1992) 183.
- [15] Mukhopadhyay, D. K.; Froes, F. H.; Gelles, D. S.: *J. Nucl.Mater.* 258–263 (1998) 1209.
- [16] Miller, M. K., et al.: *Mater. Sci. Eng. A* 353 (2003) 140.
- [17] Ukai, S.; Harada, M.; Okada, H.; Inoue, M. et al.: *J. Nucl.Mater.* 204 (1993) 65.
- [18] Ukai, S.; Harada, M.; Okada, H.; Inoue, M. et al.: *J. Nucl.Mater.* 204 (1993) 74.
- [19] Fischer, J. L.: *US Patent 4,075,010 issued 21 February 1978.*
- [20] Yun, T.; Guangzu, L.; Bingthetuan, S.: *6th Japan–China Symposium on Materials for Advance Energy Systems and Fission and Fusion Engineering*, RIAM, Kyushu University, 4–6 December 2000.
- [21] Mukhopadhyay, D. K.; Froes, F. H.; Gelles, D. S.: *J. Nucl.Mater.* 258–263 (1998) 1209.
- [22] Kimura, A.; Sawai, T.; Shiba, K. et al.: *Nucl. Fusion* 43 (2003) 1246.
- [23] Kimura, A.; Cho, H. S.; Lee, J. S.; Kasada, R.; Ukai, S.; Fujiwara, M.: *in: Proceedings of the 2004 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, 2004*, p.2070.
- [24] Kimura, A.: *Mater. Trans.* 46 (2005) 394.
- [25] Huet, J. J.: *Powder Metall.* 10 (1967) 208.
- [26] Huet, J. J.; Leroy, V.: *Nucl. Tech.* 24 (November, 1974) 216.
- [27] Igaki K. (Ed.), *Iron and Steels*, vol. 4, Japan Institute of Metals, 1985, p. 168.
- [28] Kimura, A.; Cho, H. S.; Toda, N.; Kasada, R.; Kishimoto, H.; Iwata, N.; Ukai, S.; Fujiwara, M.: *in: Proceedings of the 2005 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, 2005*, paper no. 5338.
- [29] Cho, H. S.; Kimura, A.; Ukai, S.; Fujiwara, M.: *J. ASTM Int.* 2 (7) (2005) 197.
- [30] Cho, H. S.; Kimura, A.; Ukai, S.; Fujiwara, M.: *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 387.
- [31] Cho, H. S.; Ohkubo, H.; Iwata, N. et al.: *Fusion Eng. Des.* 81 (8–14) (2006) 1071.
- [32] Lee, J. S.; Kimura, A.; Ukai, S.; Fujiwara, M.: *J. Nucl.Mater.* 329–333 (2004) 1122.
- [33] Palm, M.; Preuhs, J.; Sauthoff, G.: *Production scale processing of a new metallurgical NiAl-Ta-Cr alloy for hightemperature application. PART II., Powder metallurgical production of bolts by HIP*, *J. Mater. Process. Technol.*, 136,2003, 114–119
- [34] Groza, J. R.; Ribaud, S. H.; Yamazaki, K.: *Plasma Activated Sintering of Additive free AlN Powders to Neartheoretical Density in 5 Minutes*, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 2643–45.
- [35] Groza, J. R.; Curtis, J. D.; Kramer, M.: *Field Assisted Sintering of Nanocrystalline Titanium Nitride*, *J. Am. Ceram.Soc.* 83 (2000) 1281–83.