



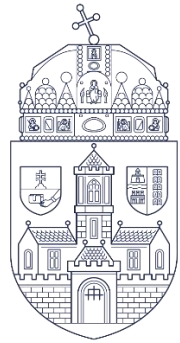
NEUMANN JÁNOS EGYETEM



INNOVATÍV JÁRMŰVEK ÉS  
ANYAGOK TANSZÉK



Bay Zoltán  
Alkalmazott Kutatási  
Közhasznú Nonprofit Kft.



ÓBUDAI EGYETEM  
ÓBUDA UNIVERSITY

## FÉLÉVES DOKTORI BESZÁMOLÓ

### JUHÁSZ GERGELY

3. FÉLÉVES DOKTORANDUSZ HALLGATÓ  
ANYAGTUDOMÁNYOK ÉS TECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA

TÉMAVEZETŐK:

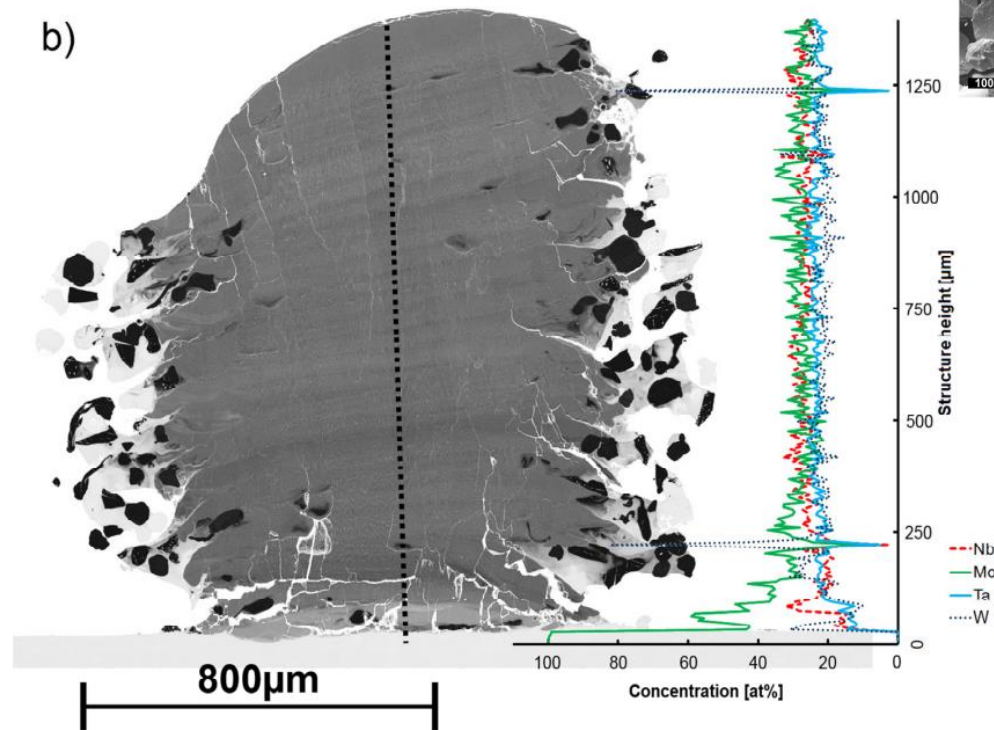
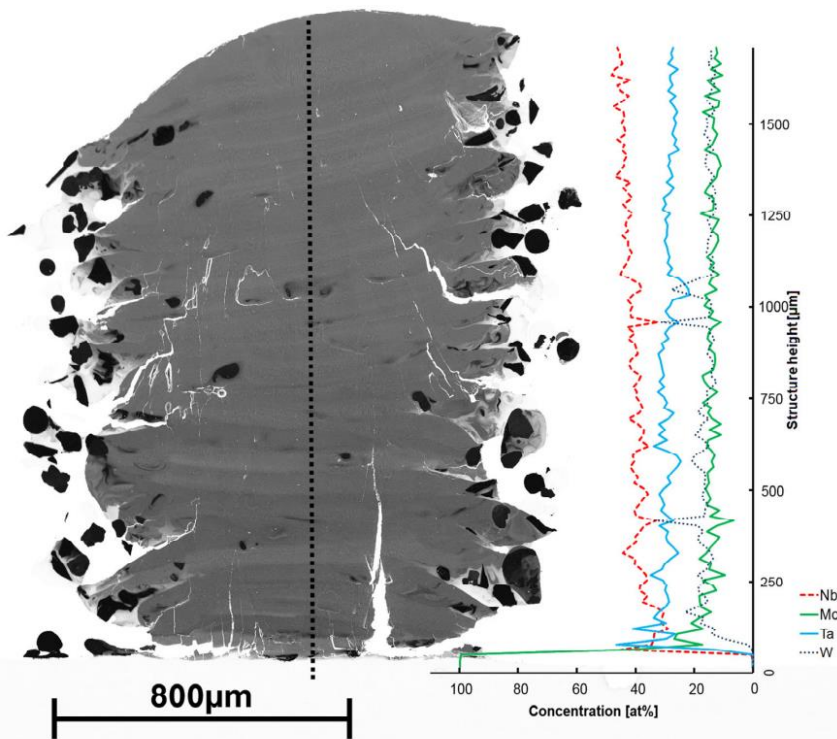
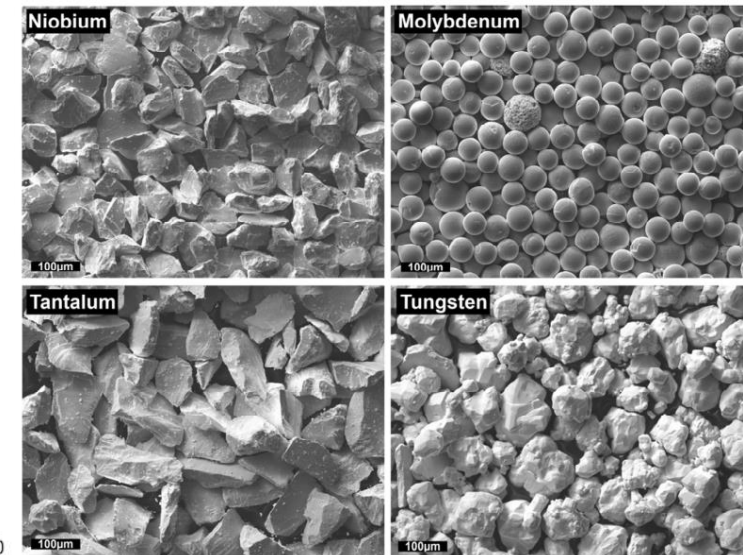
**DR. FÁBIÁN ENIKŐ RÉKA, DR. VIDA ÁDÁM**

# 3. félév áttekintése

- HEA tervezése
  - Irodalomkutatás
    - Homogének összekevert elemi porokból in-situ HEA ötvözet létrehozása
    - HEA kialakulásának kritériumai
  - Inconel 625 -> elemi porok hozzáadása -> HEA
    - Számítások a megfelelő összetétel megválasztásához
- Megfelelő porkeverék létrehozása
  - A porkeverék poradagolásának kidolgozása
- A választott összetétel lézeres felrakóhegesztése
  - Azonos lézeres paraméterekkel, mint az Inconel 625
- Az elkészített minta vizsgálata
  - EDX a poradagolás megfelelőségének ellenőrzésére

# Irodalomkutató

- Henrik Dobbelstein és társai
  - MoNbTaW egyenlő atomszázalékban
  - elemi porok használata, csak összekeverve
  - a porkeveréket kellett megfelelően beállítani, hogy a végeredmény a megfelelő kémiai összetétel legyen



# HEA kialakulásának kritériumai

- Yeh és társai (2004)
  - legalább 5 elem, közel azonos atomszázalékban
    - Nagy  $\Delta S_m$  -> minimalizálja a  $\Delta G$  -> SPSS (egy fázisú szilárd oldat), IM (intermetallikus vegyület) vagy BMG (tömbi fémüveg) helyett
    - Valójában kevés SPSS a kísérletek során, több metastabil szilárd oldatot tapasztaltak az irodalomban
    - Emiatt újabb elnevezéseket is kezdtek használni ezen ötvözetekre
      - MCA - multi-component alloys
      - CCA - complex concentrated alloys
      - MPEA - multi-principal element alloys
    - Viszont még mindig a HEA elnevezés a leggyakoribb
- Mivel a HEA-k bonyolultak, egyre többen kezdtek el foglalkozni a tulajdonságok előrejelzésével -> 4 megközelítés
  - **fél-empirikus és fizikai paraméterek**
  - CALPHAD
  - ab initio
  - gépi tanulás (ML – machine learning)

# HEA kialakulásának kritériumai, fél-empirikus és fizikai paraméterek

- fél-empirikus és fizikai paraméterek

- Zhang és Zhou (2007)

- Hume-Rothery-szabályok

- oldó- és az oldott anyag atom méret különbsége ( $\delta_r$ )
- elektronegativitás különbsége ( $X$ )
- vegyérték elektron koncentrációjának (VEC)
- rácsszerkezet különbsége

- Inoue és társai (2000, 2007, 2008)

- fémüvegek kialakulására javasolt szabályok

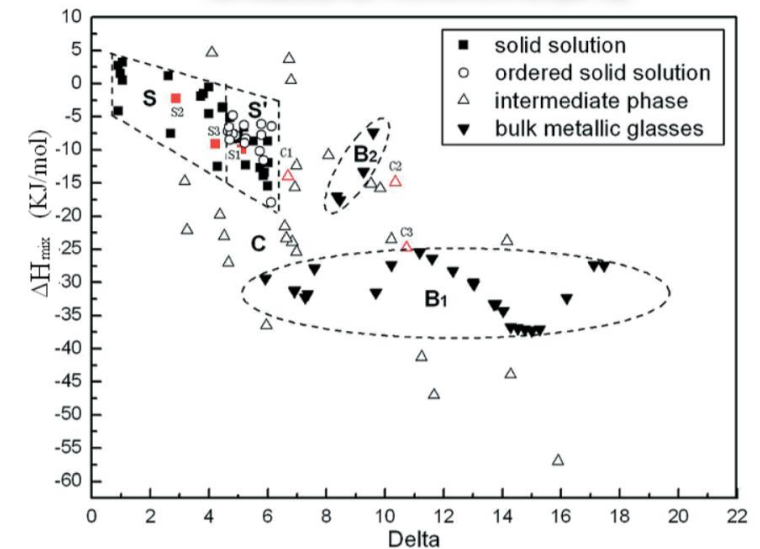
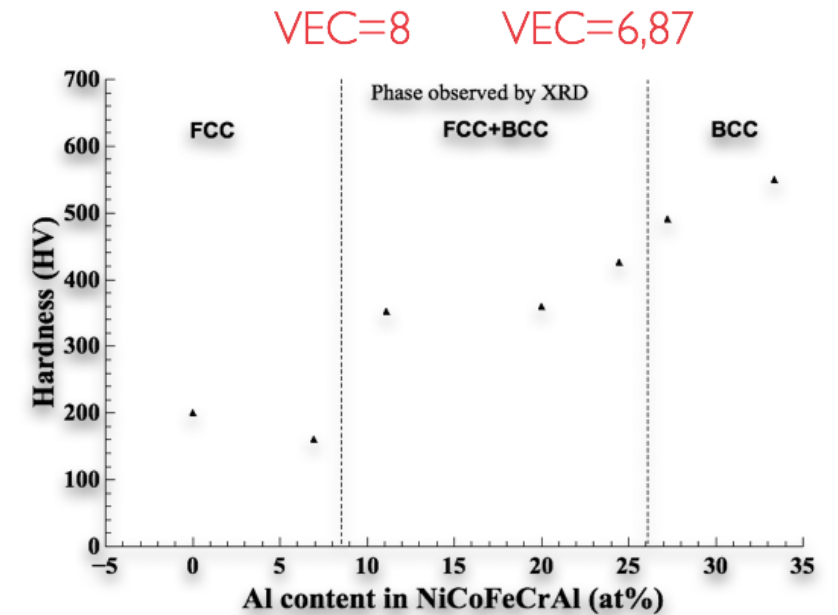
- keveredési entalpia ( $\Delta H_m$ )
- minimum három alkotóelem
- oldó- és az oldott anyag atom méret különbsége ( $\delta_r$ )

$$\Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=1, j \neq i}^n \Delta H_{(ij)}^{mix} X_i X_j + \sum_k \Delta H_k^{trans} X_k, \quad \delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}$$

$$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7 \text{ kJ/mol}$$

$$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19.5 \text{ J/(k}\cdot\text{mol)}$$

$$0 \leq \delta \leq 8.5$$



# HEAPS - High-Entropy Alloys Predicting Software

- P. Martin és társai (2022)
  - Fél-empirikus összefüggéseket és fizikai paramétereket számító szoftver

The screenshot displays the HEAPS software interface. The main window is titled "High-Entropy Alloys Predicting Software". It features a periodic table for selecting elements, with Nb, Mo, Ta, and W highlighted. The "Import Alloy" section includes an "Import" button and a "Composition scale" dropdown. The "Properties & Parameters" section shows a table with the following data:

System	T (K)	Tm (K)	At. Weight (g·mol <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	Cp (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	Thc (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	r (pm)	$\chi^B$ (-)	$\chi^A$ (-)	VEC (-)	e/a (-)	$\bar{\delta}r$ (%)
Mo25Nb25Ta25W25	1000	3158	138.41	13.73	24.57	84.73	139.71	1.9	1.42	5.5	1.5	2.32

The right-hand panel shows the "Single calculation" mode. The "Element" dropdown is set to "Atomic percent". The "Fixed" column is checked for Mo, Nb, Ta, and W. The "From" and "To" columns are set to 0 and 100, respectively. The "Temperature" is set to 1000 K and the "Stepsize" is 10. The "Calculate" button is highlighted.

# HEAPS - High-Entropy Alloys Predicting Software

- P. Martin és társai (2022)
  - Fél-empirikus összefüggéseket és fizikai paramétereket számító szoftver
  - Ellenőrzésként és nehezen számítható paraméterek számítására használható
  - Akár összetétel kereséshez is alkalmazható

High-Entropy Alloys Predicting Software

**Filters Panel**

0 ≤	Melting point [T <sub>m</sub> ] (K)	≤ 5000	-1000 ≤	ΔH <sup>m</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	≤ 1000
0 ≤	Density [ρ] (g cm <sup>-3</sup> )	≤ 100	-1000 ≤	ΔS <sup>m</sup> (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	≤ 1000
0 ≤	r (pm)	≤ 1000	-1000 ≤	ΔG <sup>m</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	≤ 1000
0 ≤	χ <sup>P</sup> (-)	≤ 100	-1000 ≤	ΔH <sup>e</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	≤ 1000
0 ≤	χ <sup>A</sup> (-)	≤ 100	-1000 ≤	Gamma [γ] (-)	≤ 1000
0 ≤	VEC (-)	≤ 100	-1000 ≤	Omega [Ω] (-)	≤ 1000
0 ≤	e/a (-)	≤ 100	-1000 ≤	Lambda [Λ] (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	≤ 1000
0 ≤	δr (%)	≤ 100	-1000 ≤	Phi [φ] (-)	≤ 1000
0 ≤	δχ <sup>P</sup> (%)	≤ 100	-1000 ≤	Eta [η] (-)	≤ 1000
0 ≤	Δχ <sup>P</sup> (-)	≤ 100	-1000 ≤	Δk (-)	≤ 1000
0 ≤	δχ <sup>A</sup> (%)	≤ 100	0 ≤	PSFE (at. %)	≤ 100
0 ≤	Δχ <sup>A</sup> (-)	≤ 100	0 ≤	Atomic fraction	≤ 0.8
0 ≤	ΔVEC (-)	≤ 100	3 ≤	Number of components	≤ 10

MC1 Criterion    Select  
 MC2 Criterion    Select  
 MC3 Criterion    Select  
 MC4 Criterion    SS  
 MC5 Criterion    Select  
 MC6 Criterion    Select  
 MC7 Criterion    Select  
 MC8 Criterion    Select  
 MC9 Criterion    Select  
 MC10 Criterion    Select

LSS1 Criterion    BCC  
 LSS2 Criterion    Select  
 LSS3 Criterion    Select  
 LSS4 Criterion    Select  
 LSS5 Criterion    Select  
 ImF1 Criterion    TCP Phase  
 ImF2 Criterion    Select  
 ImF3 Criterion    Select  
 FMP1 Criterion    Brittle

Single calculation    Explorer

Element	Atomic percent	Fixed	From	To
Mo	100	<input type="checkbox"/>	0	100
Nb	0	<input type="checkbox"/>	10	40
Ta	0	<input type="checkbox"/>	10	40
W	0	<input type="checkbox"/>	10	40

Temperature: 1000 K    Step size: 10

<<Filters     Apply restrictions

Export    Calculate    Reboot

# Inconel 625 HEA ötvözet tervezése

## Általunk beszerzett porok és tulajdonságai

### Inconel 625

Elem	at%
<b>Ni</b>	<b>66,99</b>
<b>Cr</b>	26,87
<b>Mo</b>	3,79
<b>Nb</b>	0,76
<b>Fe</b>	1
<b>Mn</b>	0,59

Elemek	<b>Mo</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>W</b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Nb</b>
At. rendszám (-)	42	25	26	28	74	24	27	29	41
At. átmérő (pm)	136,26	135	124,12	124,59	136,7	124,91	125,1	127,8	142,9
Olvasás pont (K)	<b>2896</b>	1519	1811	1728	<b>3695</b>	<b>2180</b>	1768	1358	<b>2750</b>
Forrás pont (K)	4912	2334	3134	3186	5930	2944	3200	2835	5017
Pauling-féle elektronegativitás (-)	2,16	1,55	1,83	1,91	2,36	1,66	1,88	1,9	1,6
Allen-féle elektronegativitás (-)	1,47	1,75	1,8	1,88	1,47	1,65	1,84	1,85	1,41
Vegyérték elektron koncentráció (-)	6	7	<b>8</b>	<b>10</b>	6	6	9	11	<b>5</b>
Atomtömeg (g·mol <sup>-1</sup> )	95,95	54,94	55,85	58,69	183,84	52	58,93	63,55	92,91
Sűrűség (g·cm <sup>-3</sup> )	10,23	7,47	7,88	8,91	<b>19,41</b>	7,19	8,84	8,94	8,58
Moláris hőkapacitás (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	24,06	26,32	25,1	26,07	24,27	23,35	24,81	24,44	24,6
Hővezető képesség (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	53,7	7,82	80,2	90,7	174	93,7	100	401	53,7

Irodalmi adatok  
alapján a Mn  
rengeteg problémát  
tud okozni

Nagy mértékben az  
Inconel 625  
tartalmazza



# Inconel 625 HEA ötvözet tervezése

- Az Inconel 625 ötvözethez hozzáadott elemek:  
Cr, Mo, Fe

Tervezett ötvözet összetétele

Megnevezés	Mol frakció [%]
Inconel 625	40
Cr	20
Mo	20
Fe	20

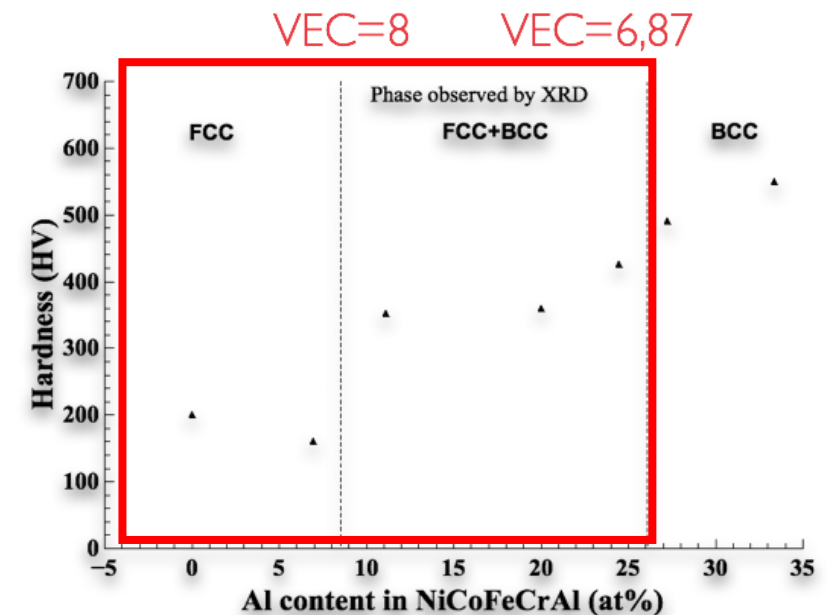
Megnevezés	Összekevert mennyiség [g]
Inconel 625	36,5
Mo	16,2
Cr	29,9
Fe	17,4

Megnevezés	VEC	$\delta_r$	$H_m$	$S_m$
Ni <sub>26.8</sub> Cr <sub>30.8</sub> Mo <sub>21.6</sub> Fe <sub>20.4</sub> Nb <sub>0.4</sub>	7,48	3,86	-5,21	11,58

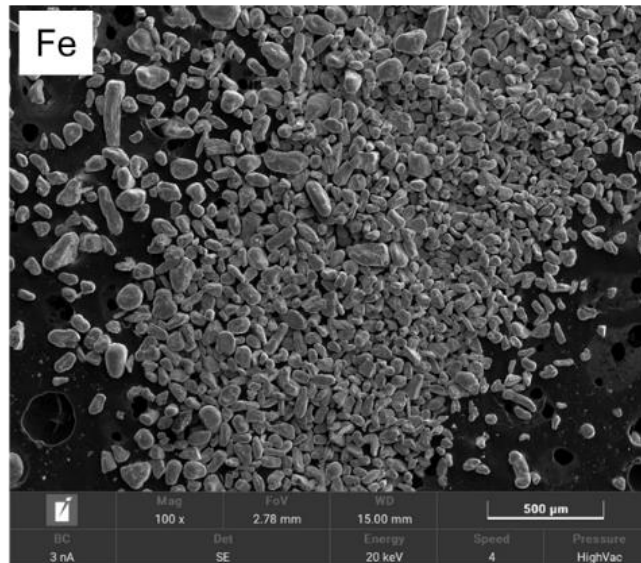
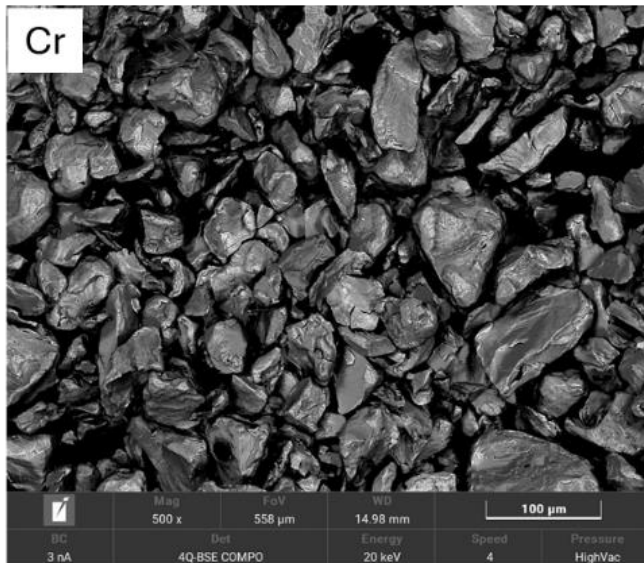
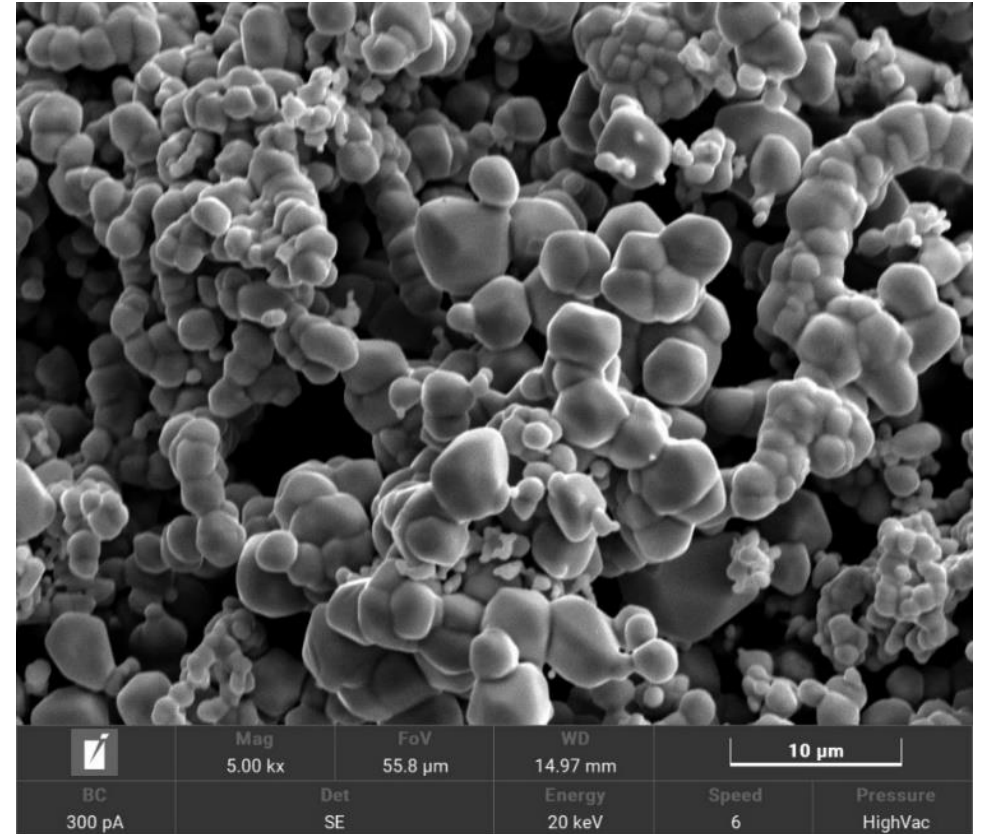
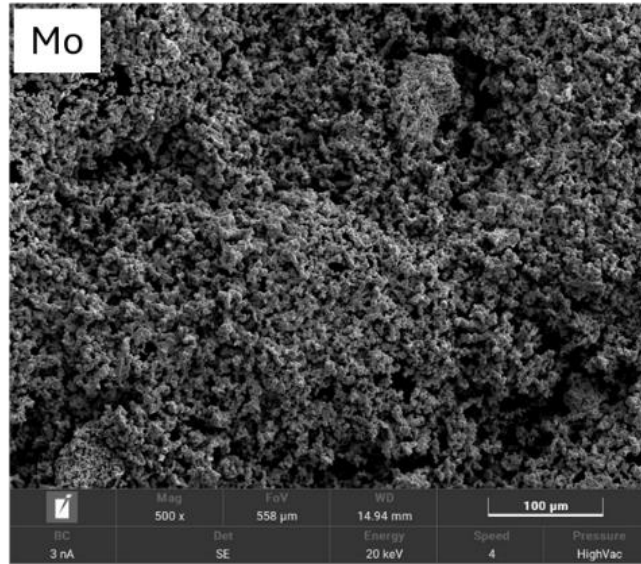
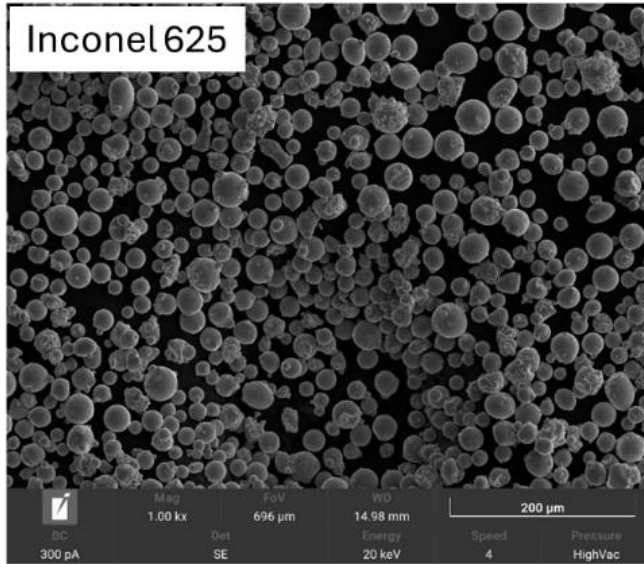
$$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7 \text{ kJ/mol}$$

$$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19.5 \text{ J/(k}\cdot\text{mol)}$$

$$0 \leq \delta \leq 8.5$$



# Inconel 625 + elemi porok

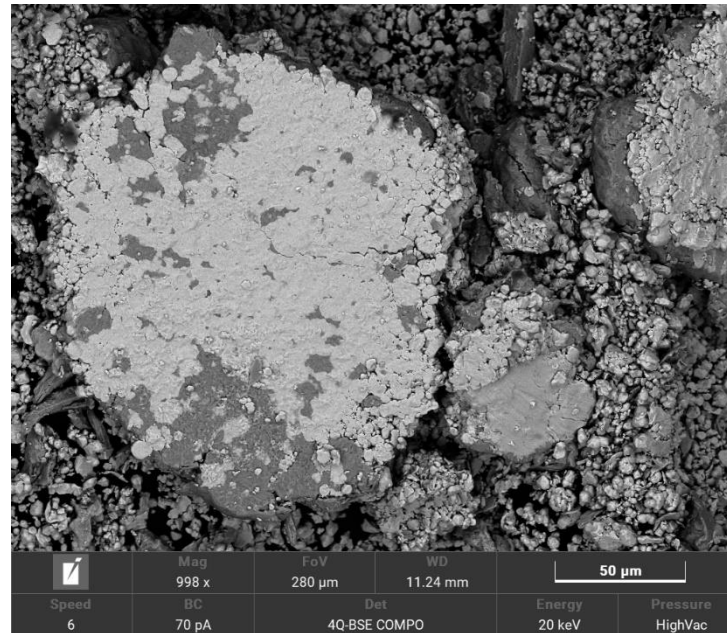


# Inconel 625 poradagolási kísérletek

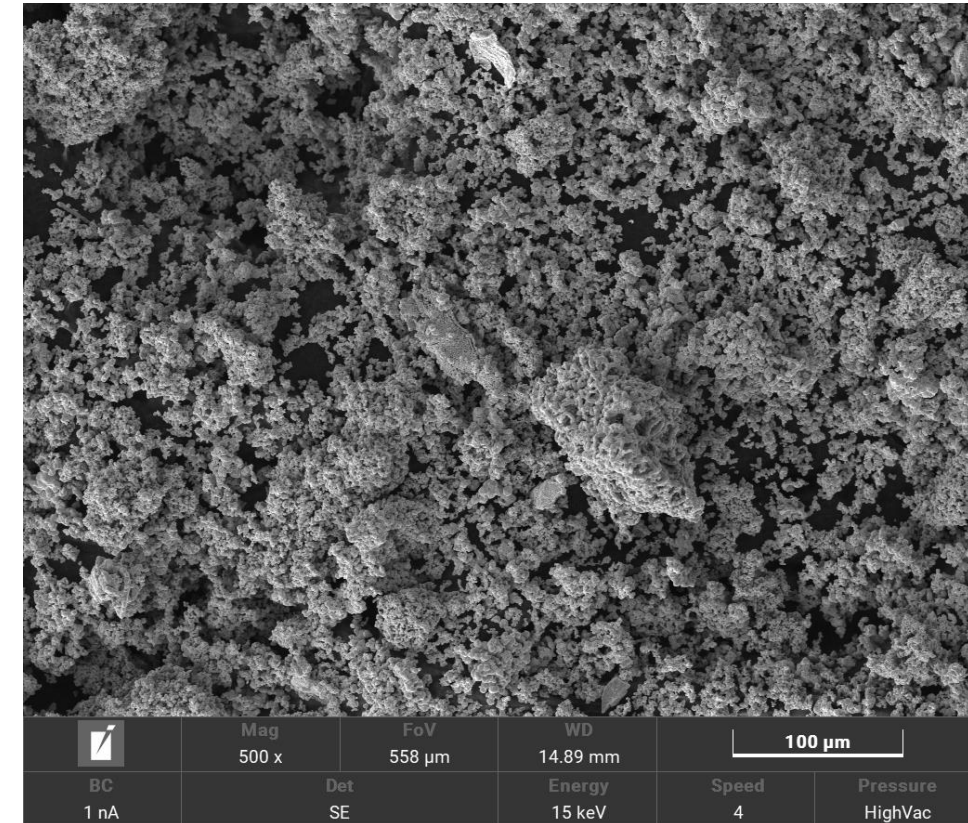
A porkeverék nem adagolható



Fe és Mo bolygó malomban történő őrlése



Új Mo por beszerzése

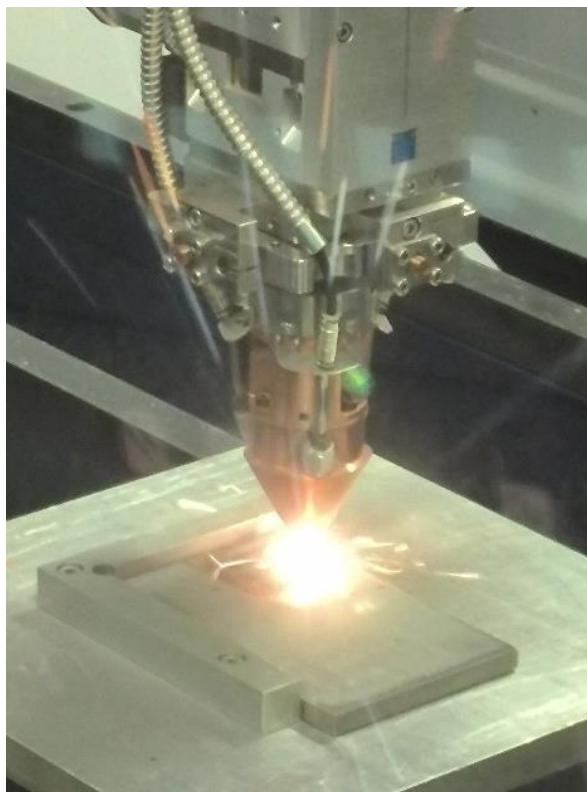


# Ni26.8Cr30.8Mo21.6Fe20.4Nb0.4 felrakási kísérlete

Az Inconel 625 ötvözet felrakásával megegyező lézeres paraméterek

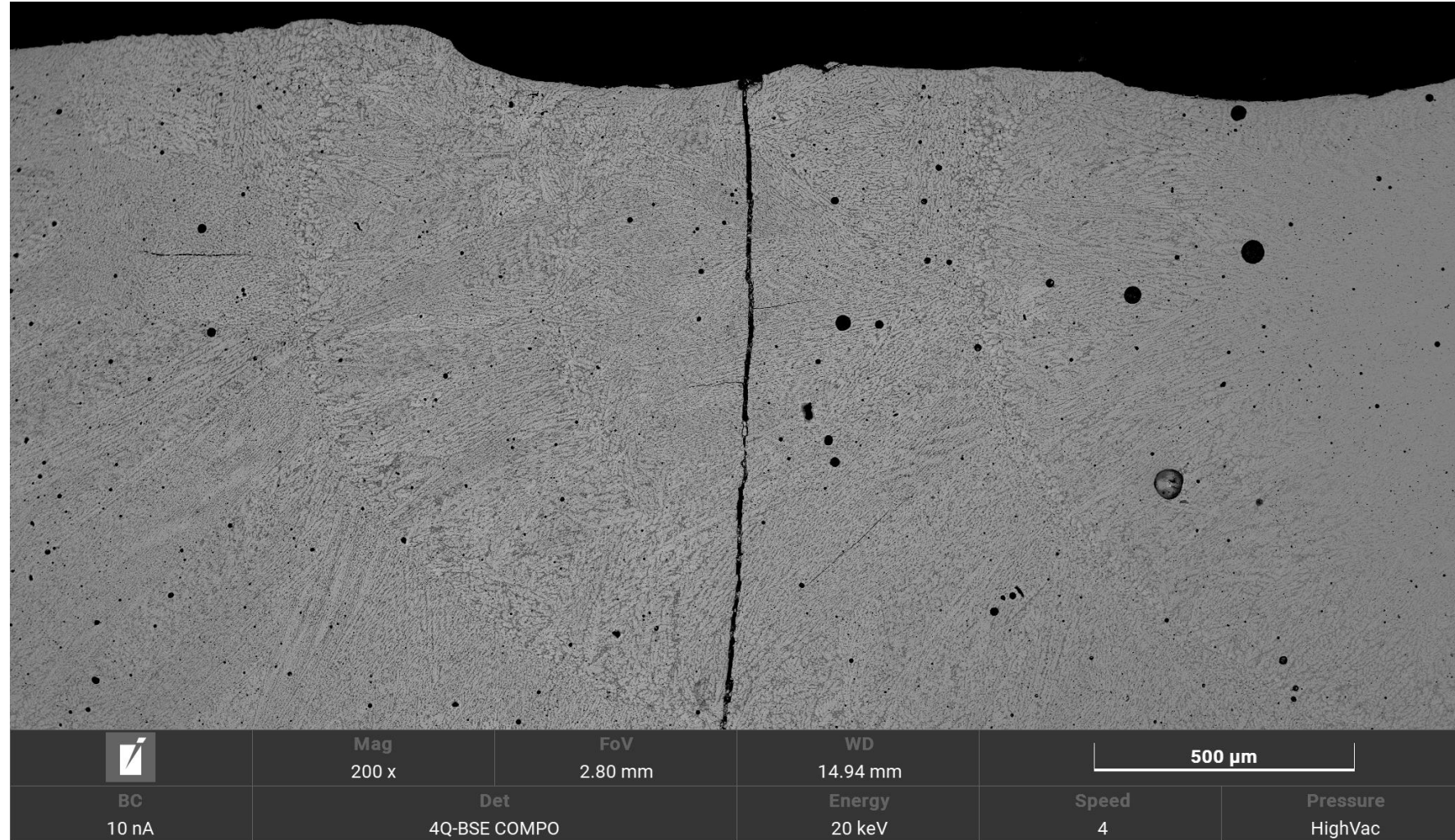
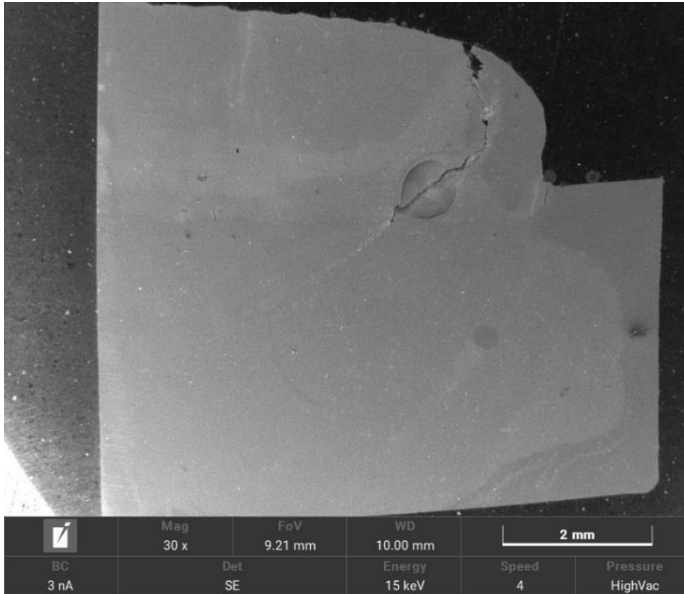
Teljesítmény [W]	Előtolás [m/min]	Foltátmérő (mm)	Hordozógáz [l/min]	Védőgáz [l/min]	Poradagoló fordulatszám (1/min)	Átfedés [%]
1500	0,8	4	4	4	3	60

Egy réteg magassága 0,45 mm, összesen 10 réteg készült el



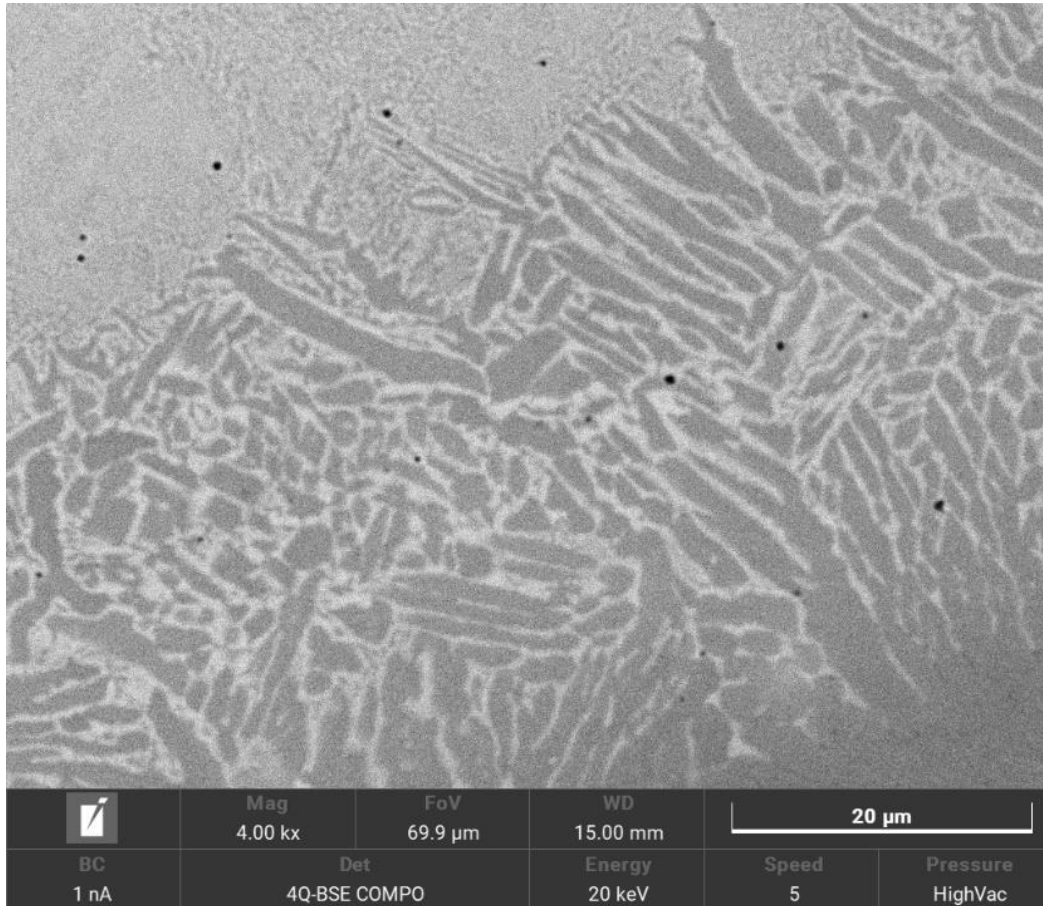
# Ni26.8Cr30.8Mo21.6Fe20.4Nb0.4 SEM vizsgálata

A minta előkészítése P180, P800 SiC papír, 3  $\mu\text{m}$  és 1  $\mu\text{m}$  SiO<sub>2</sub> szuszpenzió

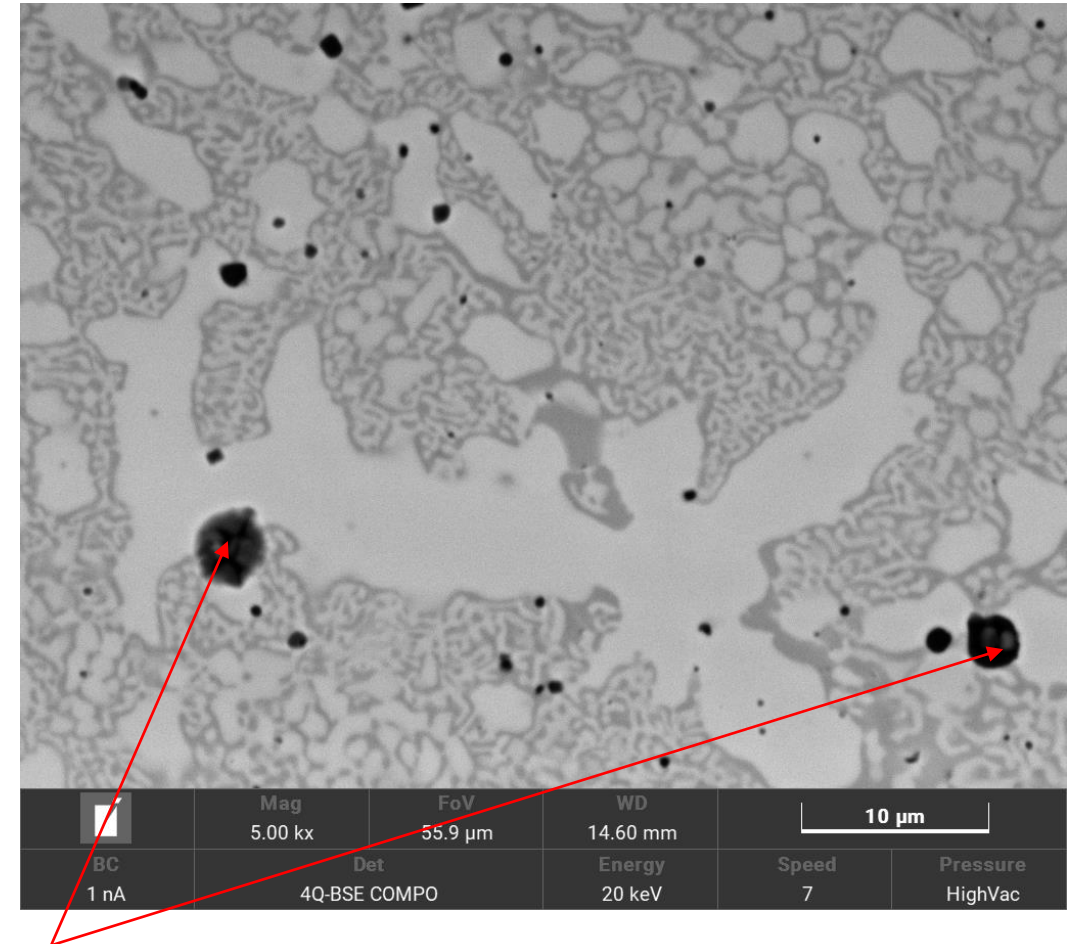


# Több fázis jelenléte

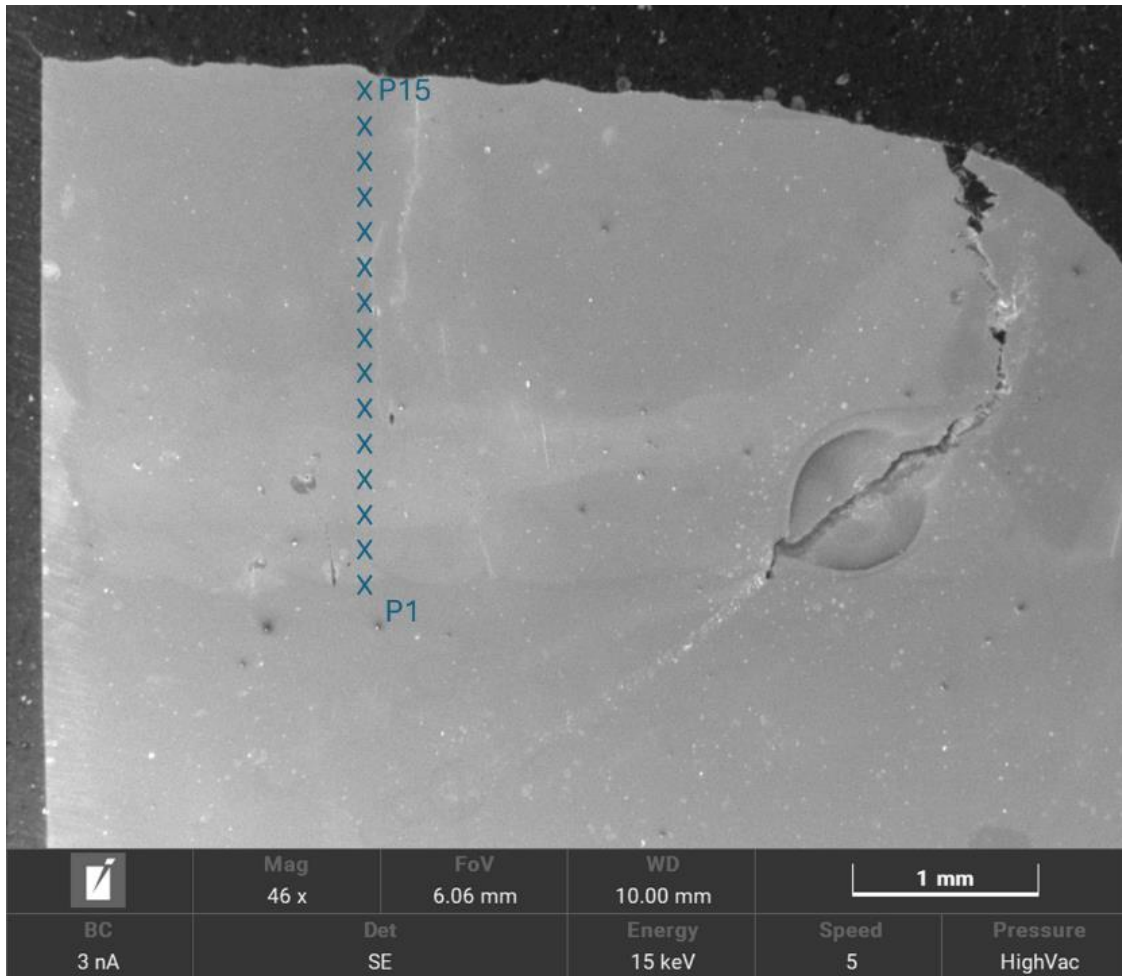
Alaplemez és felrakott réteg határfelülete közelében



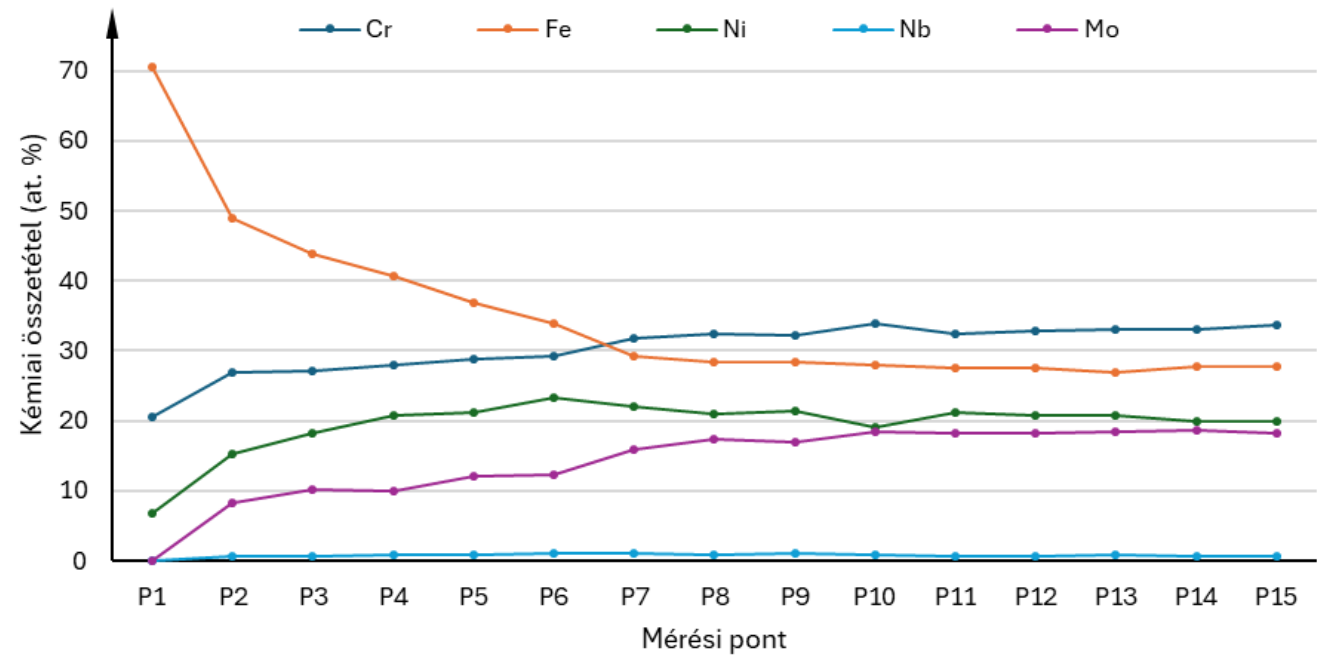
Felsőbb rétegek



Előkészítésből felületen maradt szennyeződés



## Felrakás eredménye

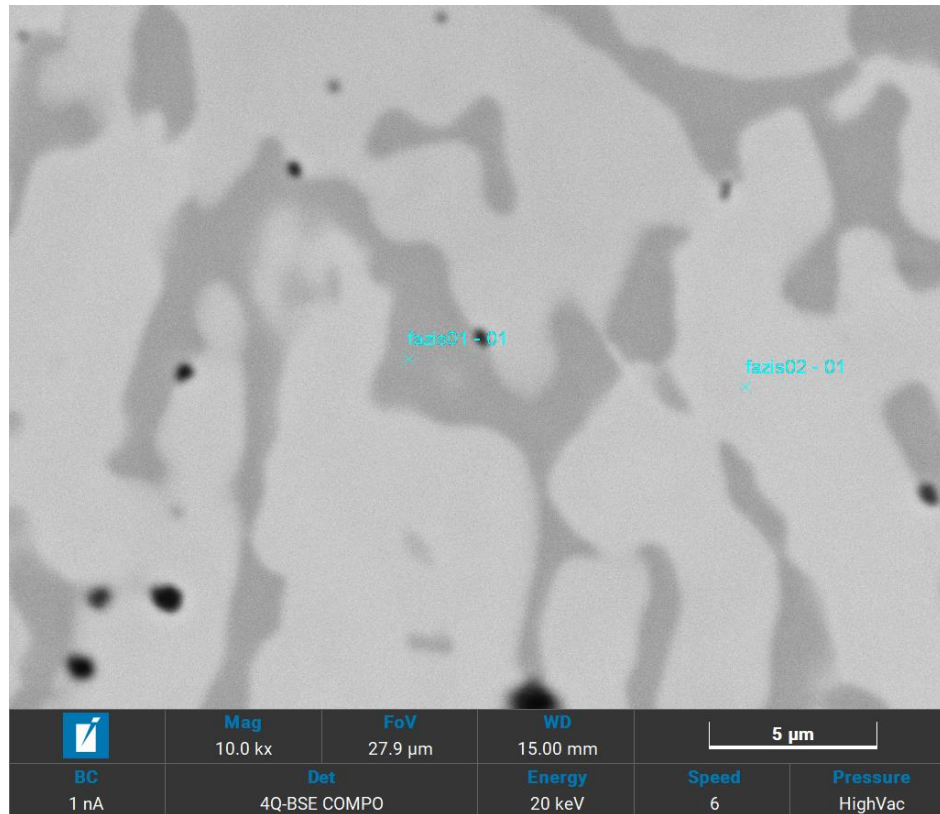


Kívánt összetétel: Ni<sub>26.8</sub>Cr<sub>30.8</sub>Mo<sub>21.6</sub>Fe<sub>20.4</sub>Nb<sub>0.4</sub>

# Két fázis EDX mérése

Két fázis:

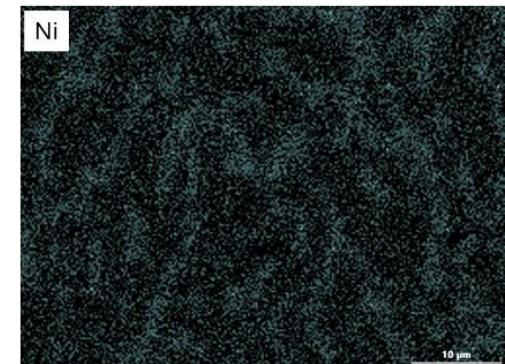
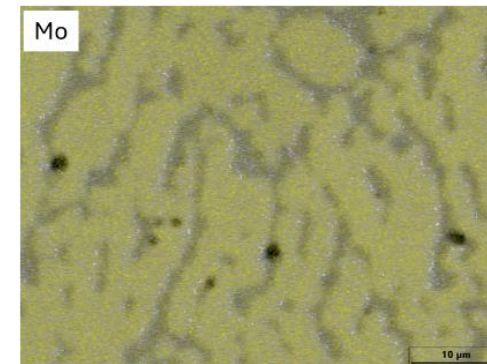
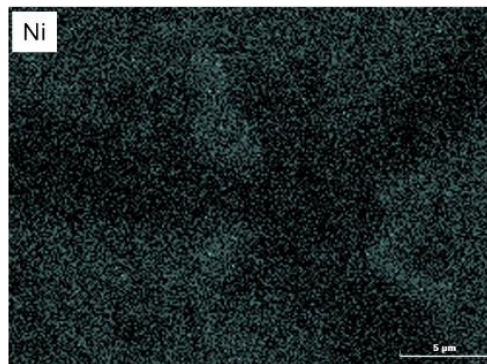
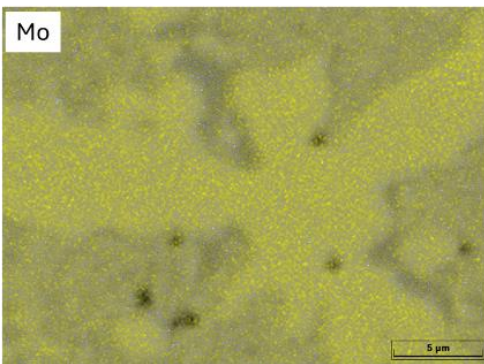
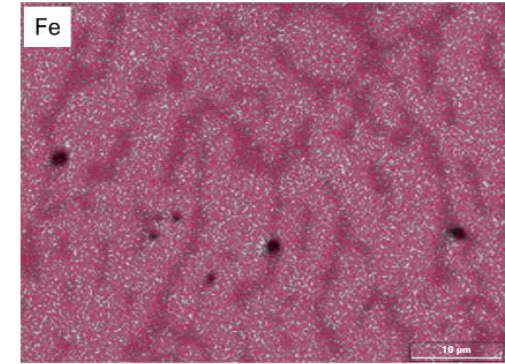
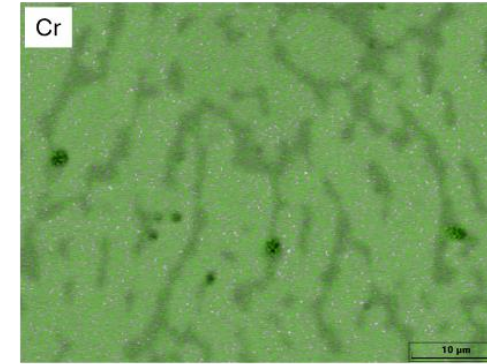
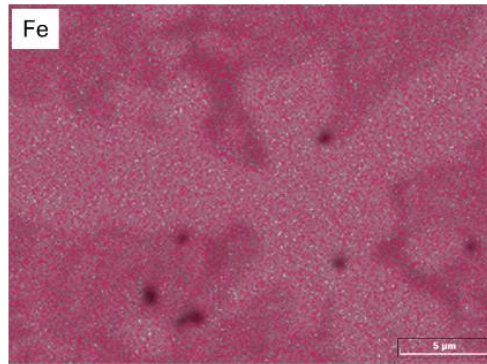
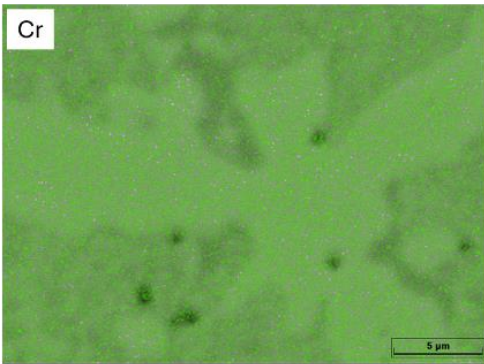
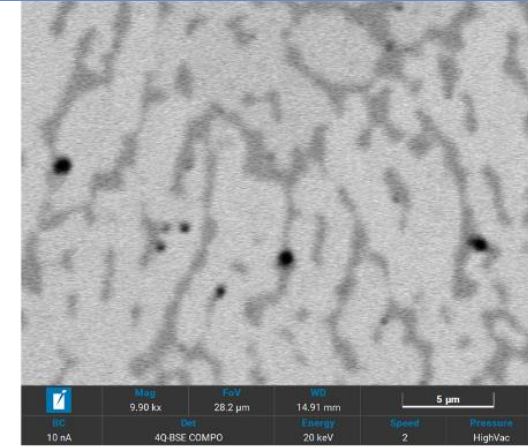
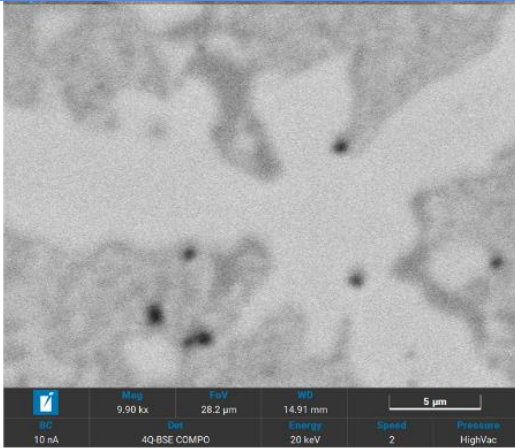
- Sötétebb (fázis 01): magasabb Ni, alacsonyabb Cr és Mo -> lapközepes köbös kristályrács
- Világosabb (fázis 02): magasabb Cr és Mo, alacsonyabb Ni -> térközepes köbös kristályrács



	Cr	Fe	Ni	Mo
Fázis 01	25,96	31,12	32,68	10,24
Fázis 02	32,63	27,51	18,71	21,16



# EDX térkép



# Kapott ötvözet tulajdonságai

EDX vizsgálat alapján a kapott ötvözet:

	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo
Tervezett összetétel	30,8	20,4	26,8	0,4	21,6
Mért érték	33,7	27,4	19,9	0,6	18,3

Számolt fél-empirikus és fizikai értékek:

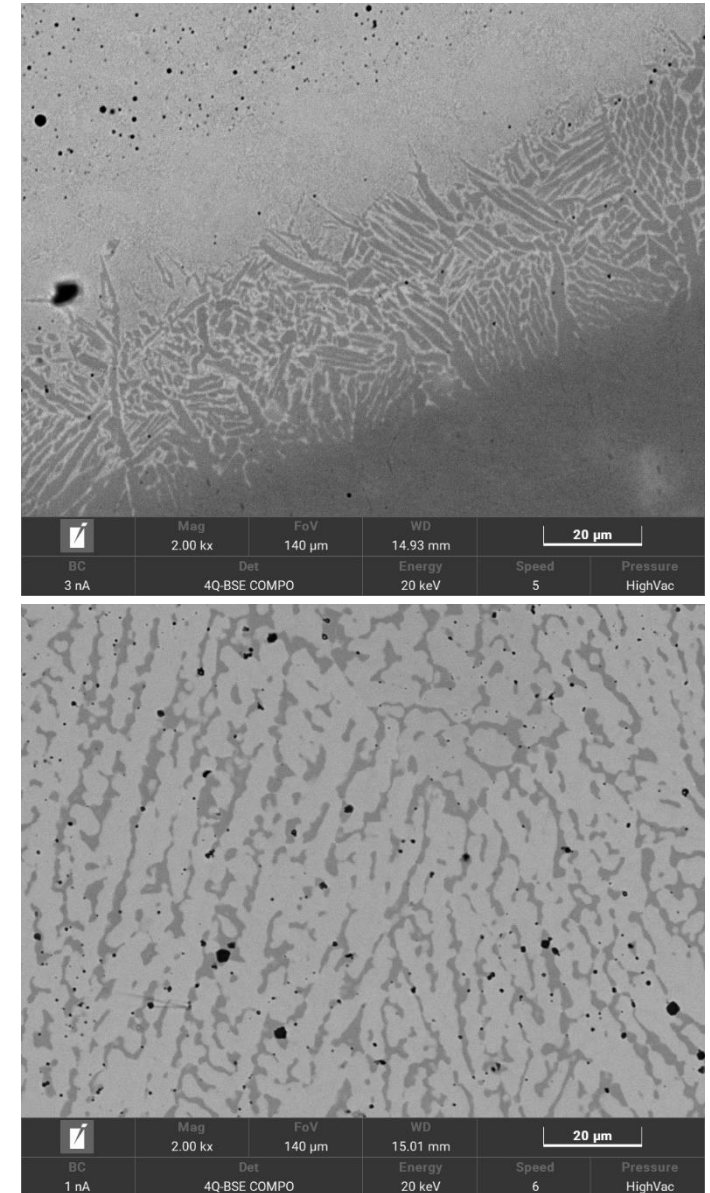
Megnevezés	VEC	$\delta_r$	$H_m$	$S_m$
Ni26.8Cr30.8Mo21.6Fe20.4Nb0.4	7,48	3,86	-5,21	11,58
Ni19.9Cr33.7Mo18.3Fe27.4Nb0.65	7,34	3,72	-4,47	11,53

Az ötvözet HEAPS által számított olvadási hőmérséklete: 2124 K

$$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7 \text{ kJ/mol}$$

$$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19.5 \text{ J/(k}\cdot\text{mol)}$$

$$0 \leq \delta \leq 8.5$$



# Összefoglalás, jövőbeli tervek

## Összefoglalás

- Inconel 625 + Cr Mo Fe porkeverékkel LMD technikával mintát készítettem, mely feltehetően nagy-entrópiájú ötvözet lett.
- A tervezett és a kialakult ötvözet kémiai összetétele eltért, amely a porkeverék és –adagolás problémájából következhetett be.
- A kialakult ötvözet kémiai összetétele: Ni19.9Cr33.7Mo18.3Fe27.4Nb0.65.
- Az ötvözetben két fázis található.

## Jövőbeli tervek

- Lézeres paraméterek változtatásának hatása ezen porkeverék esetében
- Poradagolás javítása
- Más összetételek megpróbálása (Mo helyett Nb, amely jobb szemcsemérettel rendelkezik)

# Referenciák

- Henrik Dobbstein, Magnus Thiele, Evgeny L. Gurevich, Easo P. George, Andreas Ostendorf, Direct Metal Deposition of Refractory High Entropy Alloy MoNbTaW, *Physics Procedia*, Volume 83, 2016, Pages 624-633, ISSN 1875-3892, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.08.065>.
- Yeh, Jien-Wei & Chen, S.-K & Lin, Su-Jien & Gan, Jon-Yiew & Chin, Tsung-Shune & Shun, Tian & Tsau, C.-H & Chang, SY. (2004). Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 6. 299 - 303. [10.1002/adem.200300567](https://doi.org/10.1002/adem.200300567).
- Walter Steurer, Single-phase high-entropy alloys – A critical update, *Materials Characterization*, Volume 162, 2020, 110179, ISSN 1044-5803, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110179>.
- Kozak, Roksolana, Sologubenko, Alla and Steurer, Walter. "Single-phase high-entropy alloys – an overview" *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 230, no. 1, 2015, pp. 55-68. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1739>
- Zhang, Y., Zhou, Y., Lin, J., Chen, G. and Liaw, P.. (2008), Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys†. *Adv. Eng. Mater.*, 10: 534-538. <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>
- Akihisa Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Materialia*, Volume 48, Issue 1, 2000, Pages 279-306, ISSN 1359-6454, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6).
- Inoue, A., Shen, B., Nishiyama, N. (2008). Development and Applications of Late Transition Metal Bulk Metallic Glasses. In: Miller, M., Liaw, P. (eds) *Bulk Metallic Glasses*. Springer, Boston, MA. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-48921-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-48921-6_1)
- Akihisa Inoue, High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates (Overview), *Materials Transactions, JIM*, 1995, Volume 36, Issue 7, Pages 866-875, Released on J-STAGE June 01, 2007, Online ISSN 2432-471X, Print ISSN 0916-1821, <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.36.866>
- O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, C. Woodward, Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications, *Calphad*, Volume 50, 2015, Pages 32-48, ISSN 0364-5916, <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.04.009>.
- Ronald Machaka, Machine learning-based prediction of phases in high-entropy alloys, *Computational Materials Science*, Volume 188, 2021, 110244, ISSN 0927-0256, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110244>.
- Yan Zhang, Cheng Wen, Changxin Wang, Stoichko Antonov, Dezhen Xue, Yang Bai, Yanjing Su, Phase prediction in high entropy alloys with a rational selection of materials descriptors and machine learning models, *Acta Materialia*, Volume 185, 2020, Pages 528-539, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.11.067>.
- Yingzhi Zeng, Mengren Man, Kewu Bai, Yong-Wei Zhang, Revealing high-fidelity phase selection rules for high entropy alloys: A combined CALPHAD and machine learning study, *Materials & Design*, Volume 202, 2021, 109532, ISSN 0264-1275, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109532>.
- P. Martin, C.E. Madrid-Cortes, C. Cáceres, N. Araya, C. Aguilar, J.M. Cabrera, HEAPS: A user-friendly tool for the design and exploration of high-entropy alloys based on semi-empirical parameters, *Computer Physics Communications*, Volume 278, 2022, 108398, ISSN 0010-4655, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2022.108398>.



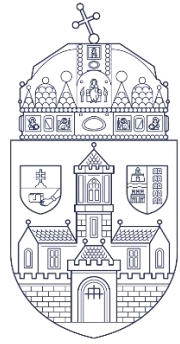
NEUMANN JÁNOS EGYETEM



INNOVATÍV JÁRMŰVEK ÉS  
ANYAGOK TANSZÉK



Bay Zoltán  
Alkalmazott Kutatási  
Közhasznú Nonprofit Kft.



ÓBUDAI EGYETEM  
ÓBUDA UNIVERSITY

**KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!**