

Kocsis Bence János

Fém-szigetelő kompozitok előállítására járműipari célú
felhasználáshoz

Doktori tézisek

Témavezetők:

Dr. Zsoldos Ibolya
egyetemi tanár
SZE Anyagtudományi és Technológiai
Tanszék

Dr. Varga Lajos Károly
tudományos főmunkatárs
Wigner Fizikai Kutatóközpont

Széchenyi István Egyetem

Infrastrukturális Rendszerek Modellezése és Fejlesztése Multidiszciplináris
Műszaki Tudományi Doktori Iskola

1 Motiváció és célkitűzések

A mágneses anyagok kutatása az elmúlt több mint 150 év egyik meghatározó és stabil eleme a tudományos világnak. A dolgozatommal én is hozzá szeretnék járulni a mágnesesség további fejlesztéséhez és e rendkívüli anyagok szélesebb körű alkalmazhatóságához.

Értekezésemben a lágymágneses anyagokra és azon belül is a lágymágneses kompozitokra (SMC) fókuszáltam. Évtizedeken át az volt a jellemző, hogy váltakozó árammal MHz-es frekvenciatartományig üzemelő alkalmazásokat fejlesztettek (kapcsolóüzemű tápegységek, inverterek, konverterek, szűrők). A jelen kor kihívásai ezt további szintre emelték és extrém peremfeltételek mellett is hatékonyan üzemelni képes berendezések fejlesztését várják. Gyakran megfogalmazott kritérium a magas működési frekvenciatartomány (GHz), alacsony mágneses veszteségek mellett, ami az általában káros vagy legalábbis hátrányos melegedés minimális szintre történő szorítását jelenti. Ezen igények kielégítésére az egyik legalkalmasabb anyagcsoport a lágymágneses kompozitok csoportja, amelyben elektromosan vezető és szigetelő részek váltakoznak. A lágymágneses kompozitokkal foglalkozó kutatások jelentős többsége a szerves szigetelőfázissal ellátott rendszerekkel foglalkozik. A veszteségcsökkentés szempontjából kézenfekvő választás az olcsóbb és könnyebben kezelhető szerves szigetelővel ellátott SMC-k gyártása. Én azonban a szervetlen anyagok irányából közelítettem meg a kérdést, így ugyanis egyszerre aknázható ki a mágneses veszteségek csökkentése és a működési hőmérséklettartomány kiterjesztése. Az SMC anyagokkal szemben támasztott legjelentősebb követelmények a nagy mágneses permeabilitás, magas telítési mágnesezettség és alacsony energiavesztés a lehető legszélesebb frekvenciatartományban. Ezek ismeretében a következő célokat fogalmaztam meg a disszertációhoz fűződő kutatásokkal kapcsolatban:

Kísérleti:

- Porkohászati eljárással előállított mag-héj struktúrájú lágymágneses kompozitok tipikus gyártási paramétereinek megismerése, mikroszerkezetre és mágneses tulajdonságokra gyakorolt hatásuk vizsgálata.
- Részecskék közti szervesetlen szigetelőfázis kialakításának vizsgálata nagy szilícium tartalmú, előötvözött porból készült porvasmag magas hőmérsékletű szinterezése során.
- Mag-héj szerkezetű lágymágneses kompozit fém 3D nyomtatással történő előállíthatóságának vizsgálata.
- Fém-szigetelő rétegelt kompozit szerkezet előállítása fém 3D nyomtatási eljárással.

Elméleti:

- Megvizsgáltam hogy előállítható-e a jelenkor ismeretei alapján egy elektromosan vezető és szigetelő rétegekből felépülő, kis porozitású, jó mechanikai tulajdonságú, komplex geometriájú lágymágneses kompozit vasmag fém 3D nyomtatási technológiával.

Módszertani:

- Laboratóriumi léptékben fémport előállítani képes gázatomizáló berendezés tervezése és gyártása.
- Kísérleti berendezés készítése többféle alapanyag kezeléséhez porágyas elven működő fém 3D nyomtatási technológiához.
- Hiszterézis görbe mérésen alapuló koerciméter tervezése és gyártása.

2 Kísérleti módszerek

Kutatásom során számos eszköz, berendezés és mérőeszköz kifejlesztésére sor került. A téma sokrétűsége és újszerűsége indukálta ezt sokesetben.

Az egyedi összetételű fémporok előállításához kifejlesztettem egy laboratóriumi gázatomizáló berendezést. A porkohászati úton előállított toroid minták gyártásához terveztem egy présszerszámot. A mag-héj szerkezetű SMC-k kialakítására többféle kémiai és fizikai módszer is alkalmaztam, amelyek közül némelyiket az irodalmi adatokhoz képest módosítottam is.

Az additív módon előállított réteges szerkezetű SMC-k gyártásához kifejlesztettem egy egyedi porterítő mechanizmust, amely képes egy nyomtatási cikluson belül két különböző alapanyagot, különböző mennyiségben és helyen adagolni. A berendezés a rögzítő adapter kivételével univerzálisnak mondható, nyomtatótól független rendszer, így kis befektetéssel és átalakítással más eszközökben is használható. Az eljárásról és a Fe-Ti elemi porok réteges szinterezésével kialakított Fe-TiN SMC kompozitról szabadalmat is benyújtottam.

A minták minősítése és alkalmazhatósága szempontjából számos mérést végeztem. Mértem a toroid minták komplex permeabilitás-spektrumát, a lemezes próbatestek koercivitását és hiszterézisgörbéjét. Az anyagszerkezet vizsgálata céljából röntgendiffrakciós, visszaszórt elektrondiffrakciós, pásztázó elektronmikroszkópos, fénymikroszkópos, komputertomográfias méréseket és keménységméréseket végeztem.

3 Eredmények: Tézisek

I. Tézis

Porkohászati préssel előállított mag-héj szerkezetű, Fe-FePO₄ toroid porvasmag 20 kHz-es határfrekvenciáját sikerült 20 MHz-re növelnem az irodalomban elsőként, egyedi 3D lézerszinterezési paraméterekkel. A kivitelezés részletei a 4.3.2 fejezetben és az S5 publikációban olvashatók.

- A. Bebizonyítottam, hogy a Fe-FePO₄ porszemcsék lézerszinterezési eljárása során tapasztalt ablációs viselkedése kétszeres lézerpásztázási stratégia alkalmazása révén csökkenthető. A vizsgált pásztázási stratégiák közül azok bizonyultak a legkiválóbbnak, amelyek első lépésben kisteljesítményű besugárzással ideiglenesen integrálták a szkennelés alá eső szemcsék foszfátbevonatait. Ezt követően második lépésben pedig egy nagyteljesítményű lézerszinterezés révén tömörödtek, ami a porozitás jelentős mértékű csökkenéséhez vezetett. 150 J/mm³-es térfogati energiasűrűség mellett sikerült elérni a legnagyobb tömörséget 3D nyomtatott minta esetén. Ebben az esetben a $P_1 = 50 \text{ W}$ $P_2 = 100 \text{ W}$ voltak az alkalmazott lézerteljesítmények, amelyek révén mindössze 11%-os porozitást sikerült elérni.
- B. Komplex permeabilitás-spektrum méréssel alátámasztottam, hogy 3D nyomtatással a magasabb frekvenciatartományokban is effektíven üzemelni képes Fe-FePO₄ lágymágneses kompozit vasmagok állíthatók elő (20 MHz), mint klasszikus porkohászati préssel (20 kHz). Ennek oka a préseles hatására kialakult perkoláció volt, amely a 3D nyomtatott minták esetén nem jelentkezett.

II. Tézis

Kimutattam, hogy klasszikus és módosított Stöber eljárással kezelt vasporból készített toroid minták közül a 16 órán át kezelt és 1300 MPa nyomással előállított vasmag bizonyult a legjobbnak nagyfrekvenciás lágymágneses alkalmazásokhoz, melynek Snoek-limitje 207 MHz. Az eljárás részleteit a 4.3.1 fejezetben és az S1 publikációban foglaltam össze.

Sikerült kémiai úton előállítanom mag-héj szerkezetű Fe-SiO₂ lágymágneses kompozitokat klasszikus és módosított Stöber-módszerrel is. Megállapítottam pásztázó elektronmikroszkópos és komplex mágneses permeabilitás-spektrum mérések alapján, hogy a kémiai kezelés időtartamának jelentős hatása van a kialakult szigetelőréteg minőségére és mennyiségére is. Kijelenthető továbbá, hogy a préselés során alkalmazott nyomásérték növelése a szigetelőréteg egyre jelentősebb degradációját okozza, amelyre a μ' és μ'' értékek változásából és a SEM vizsgálatok eredményeiből következtettem. Nagyfrekvenciás alkalmazások esetén nem célszerű hőkezelésnek alávetni a mintákat továbbá a porszemcsék szegmentálása javasolt préselést megelőzően. Arra a megállapításra jutottam, hogy a 16 órán át, klasszikus Stöber-módszerrel kezelt minta adta a legjobb eredményeket nagyfrekvenciás mágneses felhasználás szempontjából ($f_{\text{lim}} = 3,34$ MHz, $\mu_{\text{stat}} = 62$).

III. Tézis

Belső oxidációval fém-szigetelő szerkezetet hoztam létre a Fe-6,9wt%Si összetételű porkohászati úton előállított vasmagban. Kimutattam ennek előnyös mágneses tulajdonságait a hőkezeletlen mintával szemben, a határfrekvencia kitolódott 1 kHz-ről 25 MHz-re. A kísérlet megvalósításának részleteit és az eredményeket a 4.2; 5.2.3 fejezetek és S6 publikáció tartalmazza.

Saját készítésű, előötvözött, magas szilíciumtartalmú (Fe-6,9wt%Si) porból préselés (1,34 GPa) és levegőn történő magas hőmérsékletű hőkezeléssel (1000 – 1150 °C) előállítottam mag-héj szerkezetű lágymágneses kompozitokat. Vizsgáltam, hogy hogyan befolyásolja a hőkezelési stratégia a statikus permeabilitást és határfrekvenciát.

- A. Kimutattam, hogy hőkezeléssel kialakítható egy kétfázisú szigetelőréteg a szemcsehatárokon, amely alkalmas az örvényáramú veszteségek jelentős mértékű csökkentésére. A szemcsék körül kialakult SiO_x rétegnek köszönhetően 1 kHz-ről 25 MHz-re sikerült kitolni a rezonanciafrekvenciát.
- B. A préselés során kialakult szemcseszerkezet és orientáció nagymértékben befolyásolja a hőkezelés során kialakuló szigetelőréteg minőségét és mennyiségét. A komplex permeabilitás-spektrum vizsgálata során megállapítottam, hogy az 1150 °C-on hőkezelt minták két mágneses „fázisból” állnak. Az alacsonyabb frekvenciához tartozó csúcspot a nem megfelelően elszigetelt, egymással érintkező szemcsék jele adja, míg a magasabb frekvenciákon mért csúcshoz a teljesmértékben elszigetelt szemcsék tartoznak. Ez a heterogenitás eltérő lemágnesezési tényezőt és határfrekvenciát eredményez.

IV. Tézis

Kimutattam, hogy fém-szigetelő réteges szerkezet tiszta vas és szilícium porok esetén csak gradiens ötvözet formájában állítható elő PBF nyomtatási technológiával. A kísérlet megvalósításához kifejlesztettem egy egyedi poradagoló egységet, amely lehetővé teszi egy nyomtatási cikluson belül több alapanyag felhasználását is. Az eszköz megvalósításának részleteit a 4.4.1 fejezet és az S8 szabadalom tartalmazza, míg a kísérleti módszert és eredményeket a 4.4.2; 5.4.2 fejezetekben és az S3, S7 publikációkban foglaltam össze.

- A. Kifejlesztettem egy egyedi poradagoló berendezést, amely nem gépspecifikus, így viszonylag kis investícióval szinte bármely porágyas 3D nyomtatóban alkalmazható. Működtetése és vezérlése a nyomtatók szoftverétől független és szabad paraméterezésű. Egy poradagolási cikluson belül külön-külön vagy akár egyszerre is adagolható a két alapanyag. A nyomtatási területen belül a poradagolás helye és mennyisége szabályozható, így akár egy rétegen belül alkalmazható két különböző por ötvözetlen formában is. Ennek köszönhetően nem csak a nyomtatás építési irányában alakítható ki kompozit szerkezet, hanem a porterítő mozgásának iránya mentén is. Az eljárás elve és gépfüggetlen kialakítása, paraméterezhetősége egyedülálló technológiai fejlesztésnek bizonyult a fém 3D nyomtatás területén.
- B. Sikeresen állítottam elő elemi vas és szilícium fémporokból, egyedi porterítési eljárással olyan gradiens összetételű toroid mintákat, amelyek alkalmasak lehetnek alacsony frekvenciatartományban üzemelő alkalmazásokhoz. A rétegrend és a nyomtatási paraméterek megfelelő megválasztásával egy nagy tömörségű, jól szabályozható permeabilitású lágymágneses anyag hozható létre. Az eljárás alkalmas komplex geometriák nagy szilíciumtartalmú ötvözetből történő előállítására, amely hagyományos gyártástechnológiákkal nem lehetséges.

- C. Komputertomográfias vizsgálatokkal megállapítottam, hogy a gradiens szerkezet és a rendkívül rideg szilícium magas részaránya ellenére a 3D-s struktúra porozitása 0,33%-ra csökkenthető. A vizsgált paraméterbeállítások alapján az optimális térfogati energiasűrűség 75 J/mm³-re adódott.

V. Tézis

Fe-TiN fém-szigetelő kompozitot alakítottam ki tiszta vas és titán lézerszinterezésével. A szigetelő TiN réteg a megolvasztás során alkalmazott nitrogén védőgáz hatására alakul ki. Eredményeket, valamint a kísérleti paramétereket a 4.4.3; 5.4.4 fejezetekben, az S3 publikációban és az S8 szabadalomban foglaltam össze.

Sikerült előállítanom egy fém-fém kompozit szerkezetet, amelyben a két alapanyag tiszta vas és titán volt. Kialakítottam egy olyan egyedi nyomtatási környezetet, amelyben a titán in situ nitridálódása révén Fe-TiN kompozit szerkezet előállítására volt lehetőségem. A rétegek elektromos ellenállása közti nagy különbség révén a szerkezet fém-szigetelő kompozit struktúrának tekinthető. Ennek bizonyítására a komplex permeabilitás-spektrum mérése szolgált. Az egyedi poradagoló adapternek és a titán nitrogénes környezetben történő nyomtatásának kettőse révén sikerült kiküszöbölnöm azt a technológiai hiányosságot, amelyet a fém és szigetelő anyagok eltérő abszorpciós tényezője okoz.

VI. Tézis

Újrafajta, kopásálló, lézerszinterezésre alkalmas port állítottam elő az általam kifejlesztett gázatomizáló berendezéssel, Fe76P8C8B5Si2 összetételű tömbi amorf formában és 3D nyomtatott réteg formájában hordtam fel egy acéllap hordozóra, amelynek keménysége 1200 ± 10 HV0,1. Az eredményeket és a kísérleti módszert a 4.1; 4.4.6; 5.4.6; 5.5.1 fejezetekben és az S3 publikációban foglaltam össze.

- A. Félüzemű, gyártásra alkalmas gázatomizációs berendezést hoztam létre, egyedi összetételű fémötvözet porok gyártására. Ezek a porok összetételtől függően alkalmasak lágymágneses, fém-szigetelő szerkezetű alkatrészek (vasmagok, motorok álló- és forgórészének) kialakítására vagy szerkezeti anyagok kopásállóságának növelésére 3D nyomtatás felhasználásával. A berendezés képes kísérleti mennyiségű fémpor előállítására, amely megfelelő gyártási paraméterek mellett közel ideális gömbszerű morfológiát mutat.
- B. A kifejlesztett egyedi amorf ötvözet alkalmas vékony, kemény bevonat kialakítására fém 3D nyomtatási eljárással. A kísérletek alapján megállapítottam, hogy gázatomizációs eljárással gömbszerű szemcsék állíthatók elő az ötvözetből, amelyek ideálisak PBF nyomtatási technológiákhoz. A nyomtatási paraméterek állítása révén röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kimutattam, hogy a nyomtatást követően részben amorf marad a szerkezet és keménységméréssel megállapítottam, hogy a legkeményebb bevonat a 115 J/mm³-es térfogati energiasűrűség esetén adódik (1200 ± 10 HV0,1).

4 Következtetések

- Mag-héj szerkezetű, szervesetlen szigetelővel ellátott SMC kompozitok 3D nyomtatása megoldható, amennyiben elég nagy a kompozit két összetevőjének olvadáspont-különbsége.
- Kémiai úton leválasztható SiO_2 nanoméretű bevonat tiszta vas porszemcsékre, amelyekből porkohászati eljárással SMC kompozitok állíthatók elő nagyfrekvenciás alkalmazások számára. A kezelés időtartama, receptúrája valamint a préselési paraméterek jelentős befolyást gyakorolnak a mágneses tulajdonságokra.
- Fe-6,5wt%Si összetételű, porkohászati úton gyártott minták határfrekvenciája oxigénes hőkezeléssel jelentős mértékben kitolható. Az utólagos hőkezelés hatására kialakult belső oxidréteg mag-héj szerkezetű kompozitot eredményez, amely alkalmas a perkoláció és ezáltal az örvényáramú veszteségek csökkentésére.
- Fe-6,5wt%Si összetételű por lézerszinterezése során alkalmazott térfogati energiasűrűség a porozitásra, míg a nyomtatási orientáció a kialakult szemcseszerkezetre gyakorol jelentős hatást. Ezek pontos beállításával a mágneses tulajdonságok szabályozhatók.
- Egyedi porterítés és anyagválasztás révén egy nyomtatási cikluson belül megoldható a fém-szigetelő kompozit réteges előállítás. A megvalósításhoz egyedi berendezés kifejlesztésére és a titán insitu nitridálására volt szükség.
- Vas-szilícium réteges kompozit porágyas 3D nyomtatási eljárással történő előállítása csak gradiens ötvözet formájában valósítható meg. A ciklikus

hőbevitel és a kísérletek során alkalmazott vékony rétegek következtében a diffúziós hatás változó anyagösszetételt fog eredményezni a keresztmetszet mentén.

- Létrehoztam egy olcsó, egyedi összetételű amorf bevonat előállítását lézershinterezéssel. A rendkívül nagy keménységű bevonat amorf és részben kristályos mikroszerkezetet mutat alacsony energiasűrűség alkalmazása esetén. Asztalhűtés esetén a bevonat vastagsága vélhetően tovább növelhető az amorf fázis csökkenése nélkül.

5 Saját releváns publikációk

- S1 Kocsis, B.; Varga, L.K.; Zsoldos, I. Preparation and Characterization of the Fe-SiO₂ Soft Magnetic Composites Prepared by Classic and Modified Stöber Method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2022**, 1246, 012011, doi:10.1088/1757-899x/1246/1/012011.
- S2 Kocsis, B.; Gulyás, G.; Varga, L.K. Development of High Entropy Alloy Coating by Additive Technology. *Front. Mater.* **2022**, 8, 802076, doi:10.3389/fmats.2021.802076
- S3 Kocsis, B.; Hatos, I.; Varga, L.K. 3D Printed Metal-Insulator Layered Structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2022**, 563, 169994, doi:10.1016/j.jmmm.2022.169994
- S4 Fekete, I.; Kocsis, B.; Nagy, A.L.; Hatos, I. Study on the effects of different manufacturing parameters on the properties of maraging steel by DMLS. *12th IEEE International Conference on Cognitive Infocommunications* **2021**, 729-733
- S5 Kocsis, B.; Fekete, I.; Hatos, I.; Varga, L.K. Soft Magnetic Composites Prepared by 3D Laser Printing. *Acta Phys. Pol. A* **2020**, 137, 886-888, doi:10.12693/APhysPolA.137.886.
Független hivatkozások száma: 1
- S6 Kocsis, B.; Varga, L.K.; Zsoldos, I. Preparation of Soft Magnetic Composite from Fe-6.9wt%Si by Different Heat Treatment Strategies. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2020**, 903, 012042, doi:10.1088/1757-899X/903/1/012042.
Független hivatkozások száma: 1
- S7 Kocsis, B.; Fekete, I.; Varga, L.K. Metallographic and Magnetic Analysis of Direct Metal Laser Sintered Soft Magnetic Composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2020**, 501, 166425, doi:10.1016/j.jmmm.2020.166425.
Független hivatkozások száma: 6
- S8 P2200384 – Réteges szerkezetű lágymágneses kompozit, annak előállítási eljárása és az előállítására szolgáló berendezés

6 Egyéb saját publikációk

- S9 Barna, V.; Brautigam, A.; Kocsis, B.; Harangozó, D.; Fischer, S. Investigation of the Effects of Thermit Welding on the Mechanical Properties of the Rails. *Acta Polytechnica Hungarica* **2022**, *19*, 37-49.
- S10 Kocsis, B. Az additív és szubsztraktív technológia katonai vonatkozású alkalmazási lehetőségeinek összehasonlító vizsgálata. *Műszaki Katonai Közlöny*. **2019**, *29*, 95-104
- S11 Hatos, I.; Kocsis, B.; Hargitai, H. Conformal Cooling with Heat-Conducting Inserts by Direct Metal Laser Sintering. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *448*, 012027, doi:10.1088/1757-899X/448/1/012027.
Független hivatkozások száma: 5
- S12 Hatos, I.; Fekete, I.; Ibriksz, T.; Kocsis, B.; Nagy, A.L.; Hargitai, H. Effect of Locally Increased Melted Layer Thickness on the Mechanical Properties of Laser Sintered Tool Steel Parts. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *426*, 012014, doi:10.1088/1757-899X/426/1/012014.
Független hivatkozások száma: 1
- S13 Kocsis, B.; Kóti, D.; Kovács, G. Korszerű amorf üvegfém szalagok vágás technológiájának vizsgálata klasszikus metallográfiai- és egyedi mágneses mérések segítségével. *GÉP*. **2018**, *4*, 54-58