

# **Hibák kristályos anyagokban: hogyan keletkeznek és mire használjuk őket?**

Gubicza Jenő

ELTE TTK Fizikai Intézet, Anyagfizikai Tanszék

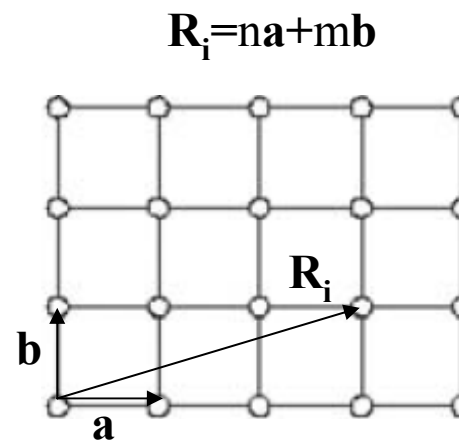


„Atomoktól a csillagokig” előadássorozat  
ELTE TTK, 2015. január 29.

**Kristályos anyag:** az atomok hosszútávú rendben helyezkednek el

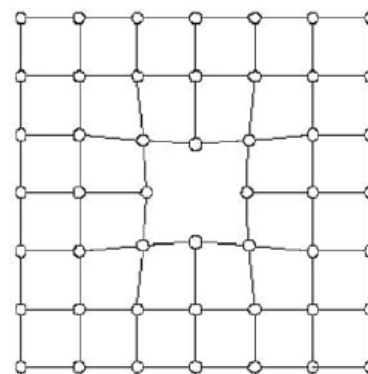


ametiszt



**Rácshibák:** azok a helyek a kristályban, amelyek környezetében az atomok szabályos rendje megbomlik

Pl.: üres rácshely (vakancia)

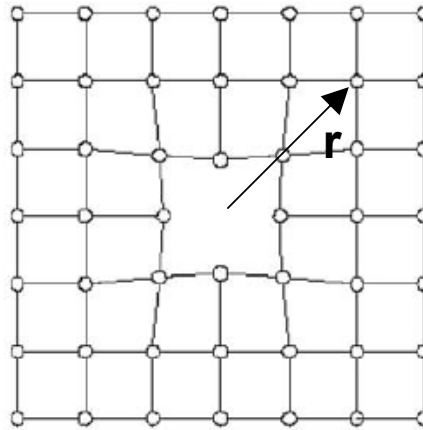


A hiba környezetében az atomok pozíciója eltér az ideálistól: *rácstorzulás*

## A rácshibák osztályozása kiterjedésük szerint:

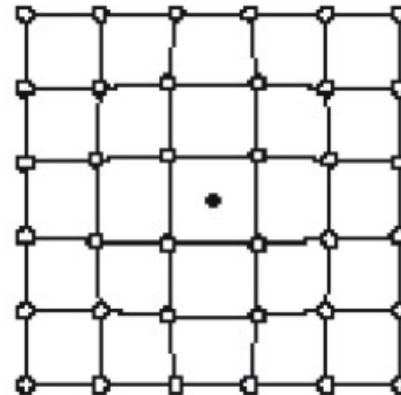
**Ponthibák** (nulla dimenziós hibák: 0D): a ráctorzulás minden irányban hamar lecseng

### *Vakancia*

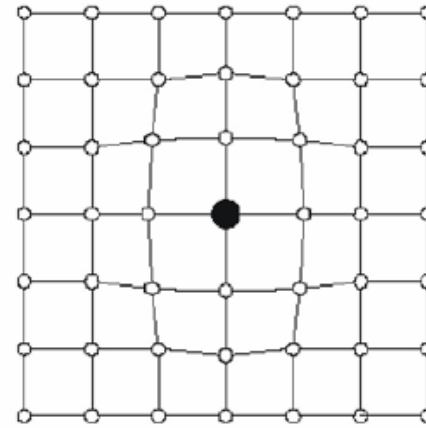


Rácsdeformáció  $\sim 1/r^3$

### *Intersticiális (rácsközi) atom* (saját vagy ötvöző atom)

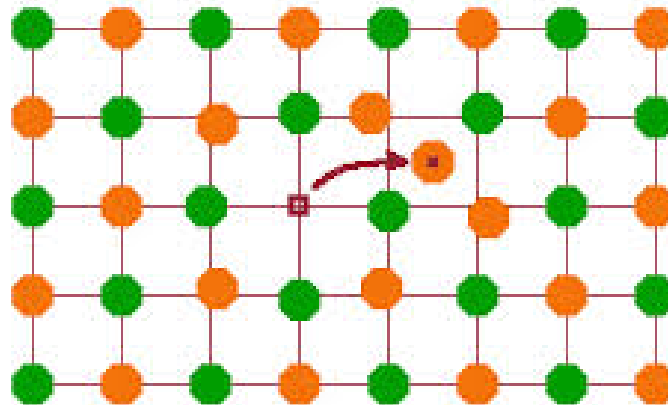


*Szubsztitúciós (helyettesítési) atom*  
(ötvöző)



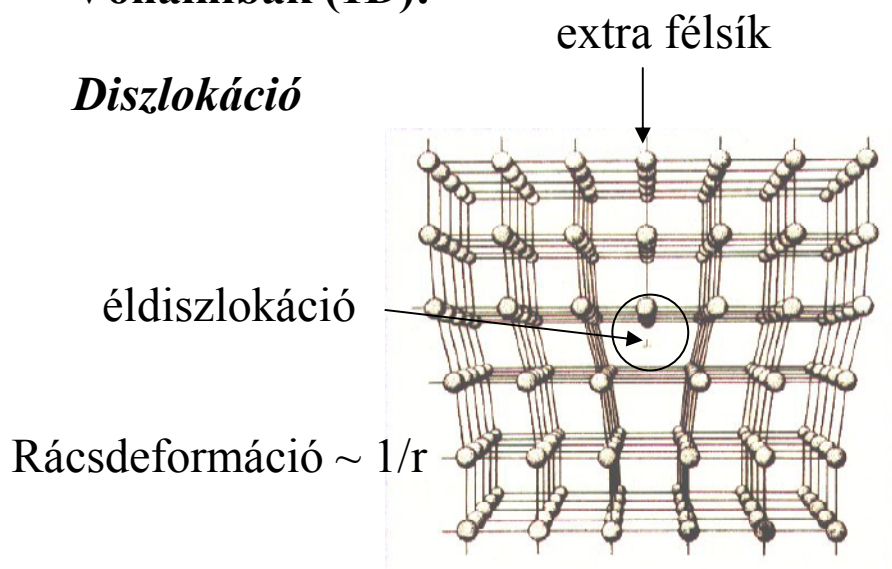
*Ponthiba párok*

pl. Frenkel hibapár: vakancia + intersticiális atom

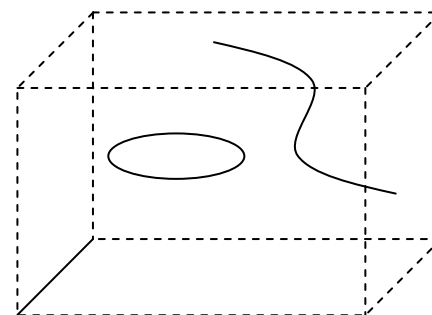


## Vonalhibák (1D):

### Diszlokáció

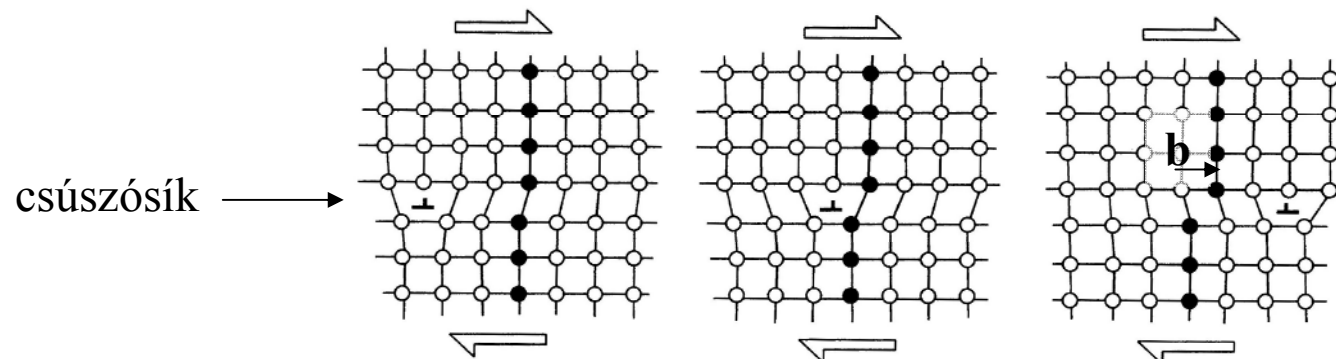


Diszlokáció sűrűség: a diszlokációvonalak hossza egységnyi térfogatban



$$\rho \sim 10^{12}-10^{16} \text{ m}^{-2}$$

Nyírófeszültség hatására a diszlokáció elmozdul, ezzel maradandó (képlékeny vagy plasztikus) alakváltozást eredményez:

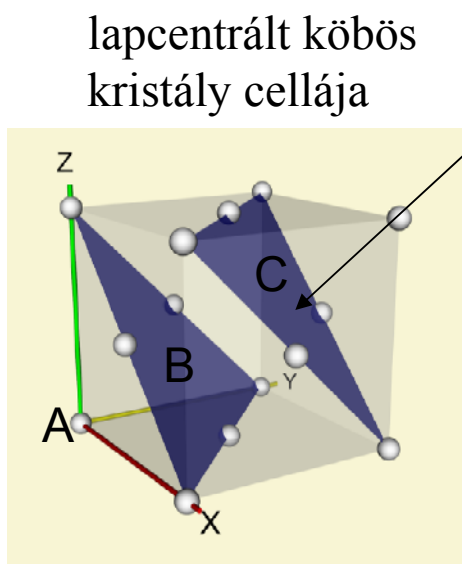


Burgers vektor (**b**): az elcsúszást jellemző vektor

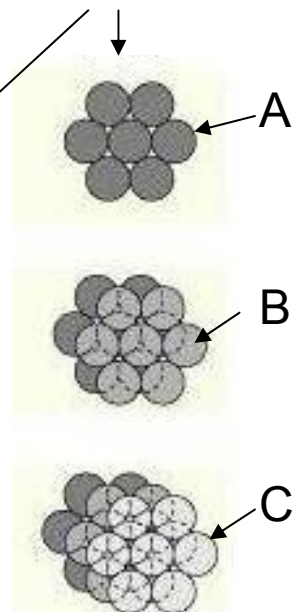
Videó a diszlokáció mozgásról acélban

# Felületi hibák (2D)

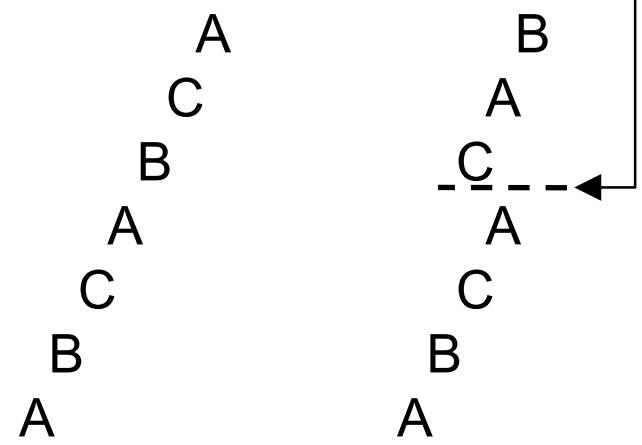
## Rétegződési hiba



szorosillesszkedésű síkok

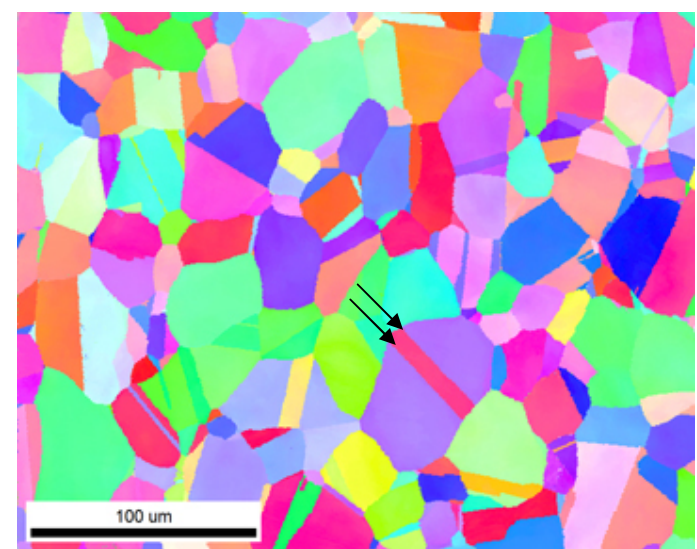
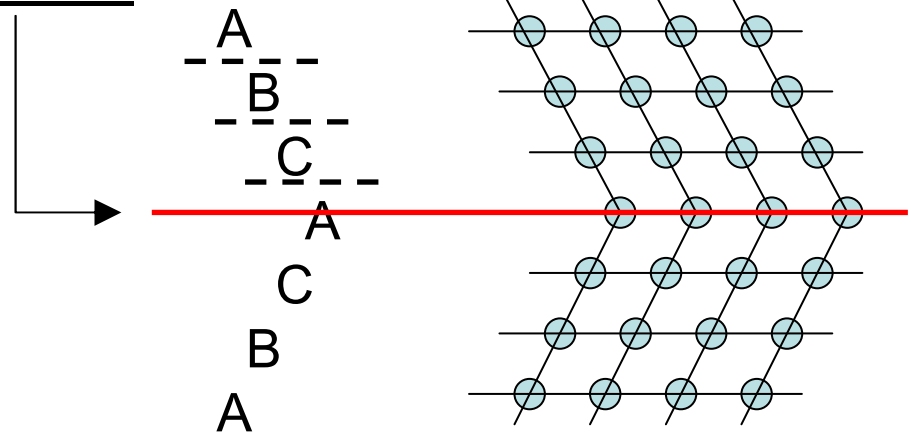


tökéletes rétegződés      rétegződési hiba

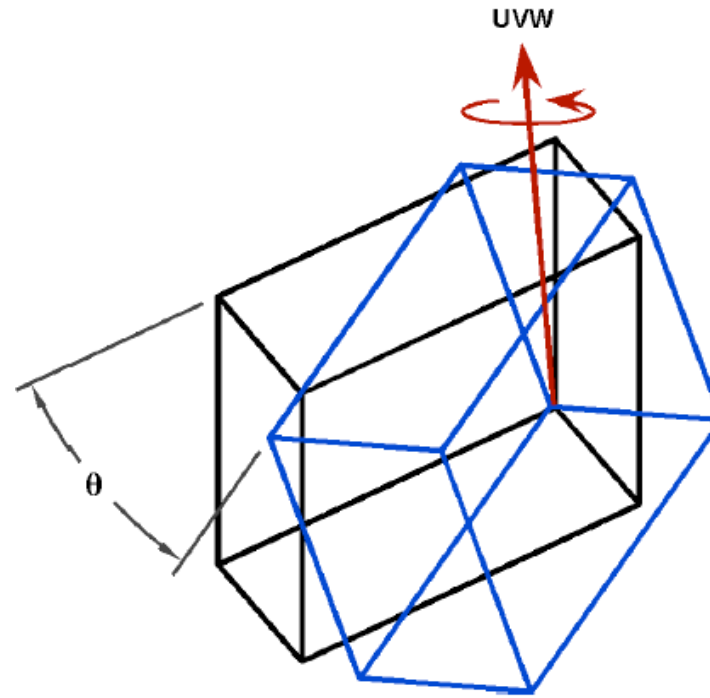
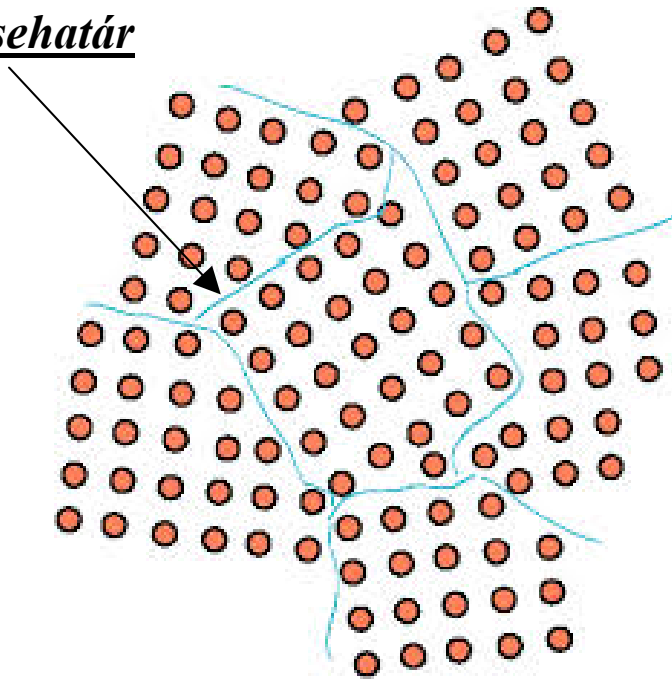


ikerhatárok szemcsékben

## Ikerhatár

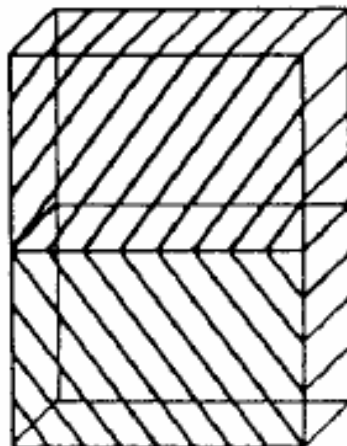


Szemcsehatár

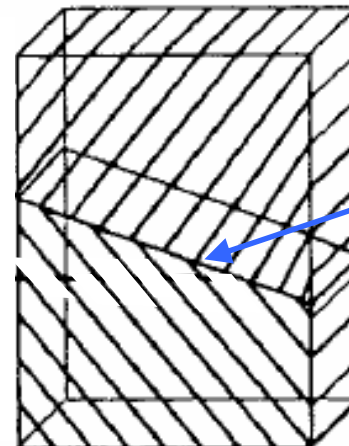


Az orientáció különbség mellett fontos jellemző a határ állása is

Nincs rácsstorzulás  
a határon



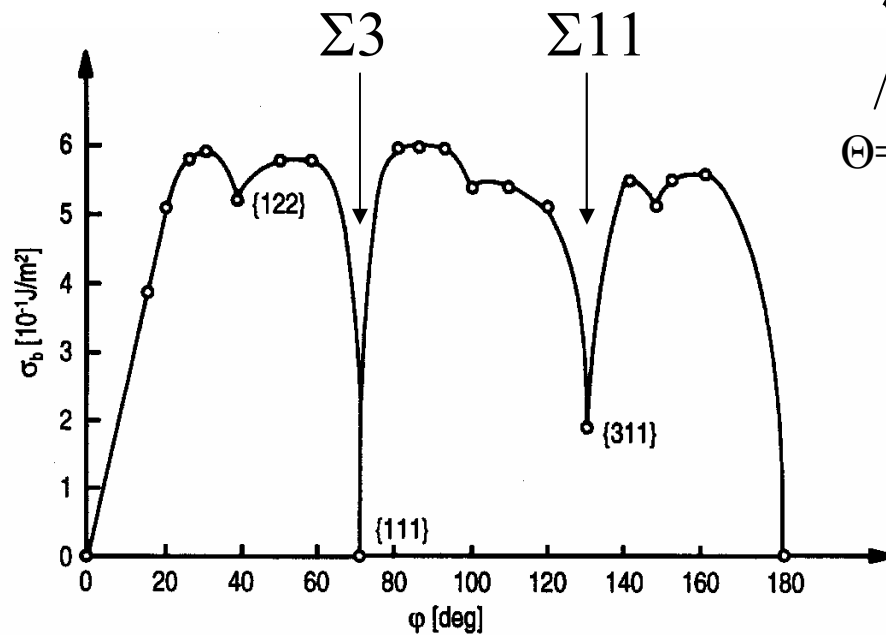
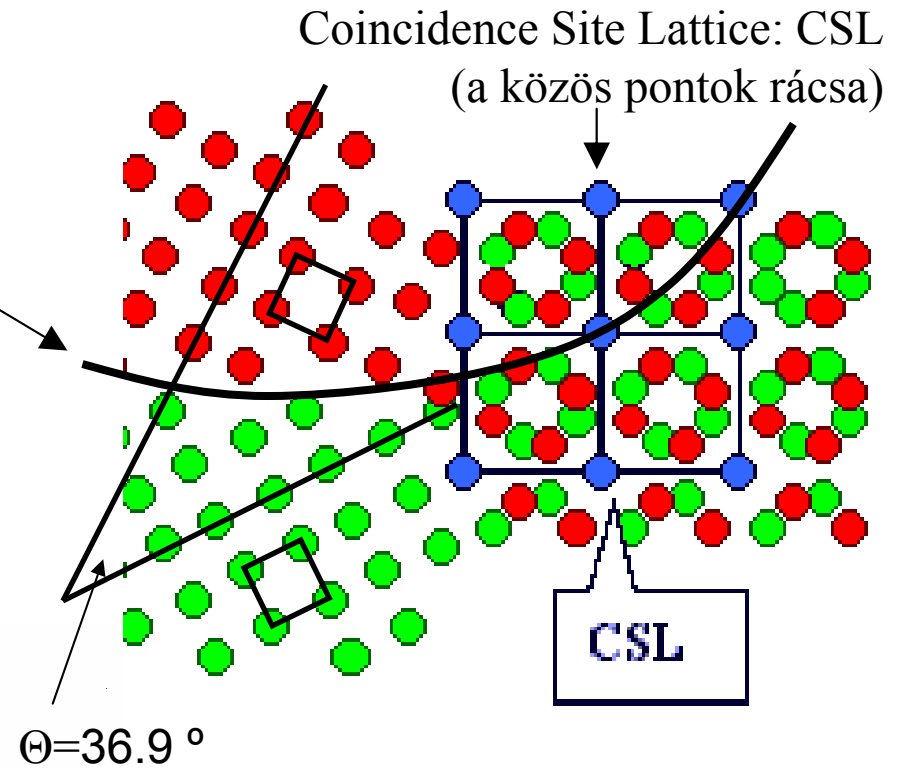
Rácsstorzulás  
a határon



## Speciális szemcsehatárok:

$\Sigma 5$ -ös határ: minden 5. rácspont közös a határ által elválasztott két szemcsében

A  $\Sigma$  értéke csak az orientáció különbséget jellemzi, a határ állását nem!



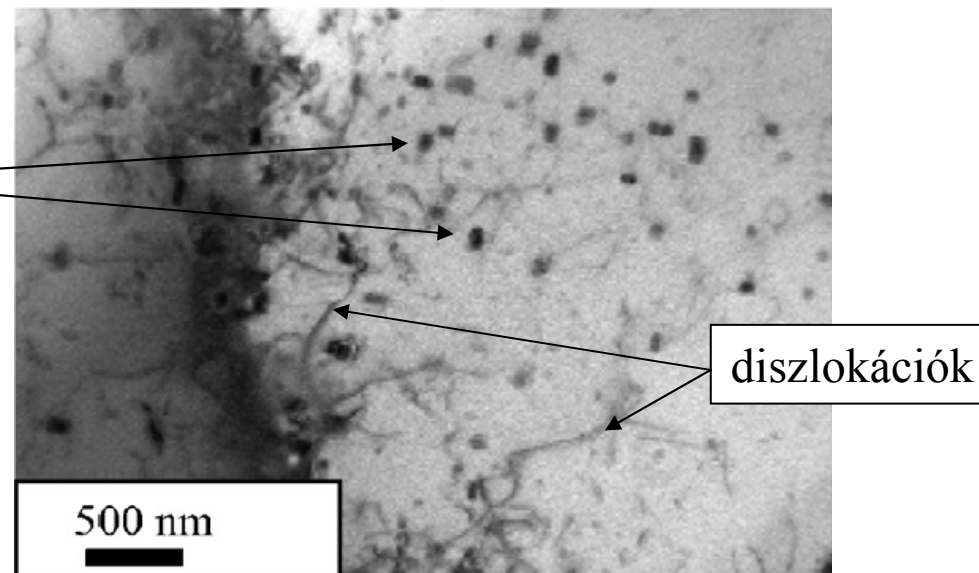
A kis  $\Sigma$  értékkel ( $\Sigma < 29$ ) jellemezhető határok kis energiájúak (sok közös rácspont van a határon).

**Fig. 2.4.** Dependence of the energy of symmetrical  $\langle 110 \rangle$  tilt boundaries in Al on the tilt angle  $\phi$ . The indices given in the figure are Miller indices of the corresponding grain boundary planes (see text) (after [14]).

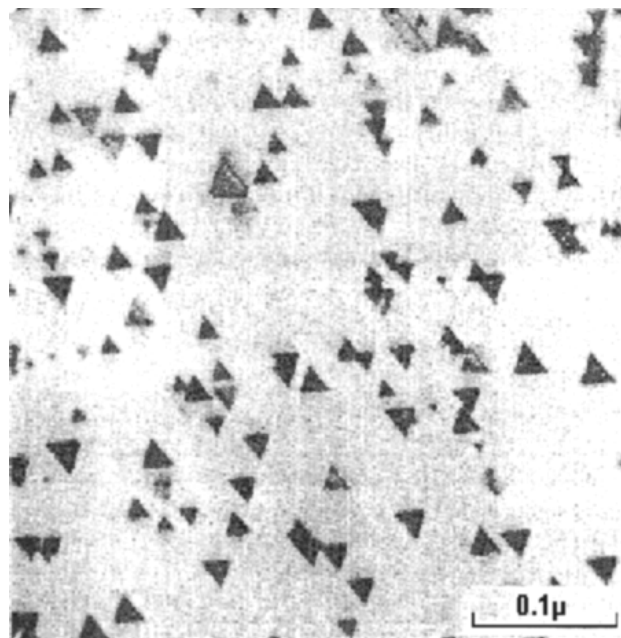


### Térfogati hibák (3D)

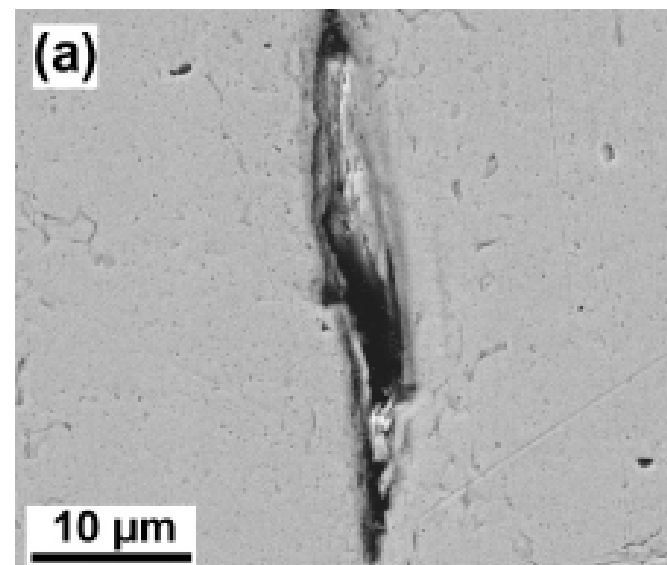
Kiválások, zárványok  
(pl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  részecskék Al-ban)



Rétegződési-hiba tetraéder (pl. aranyban)



Üregek, repedések (pl. rézben)



# Hogyan keletkeznek és tűnnek el a rácshibák kristályos anyagokban?

## Vakanciák keletkezése és eltűnése:

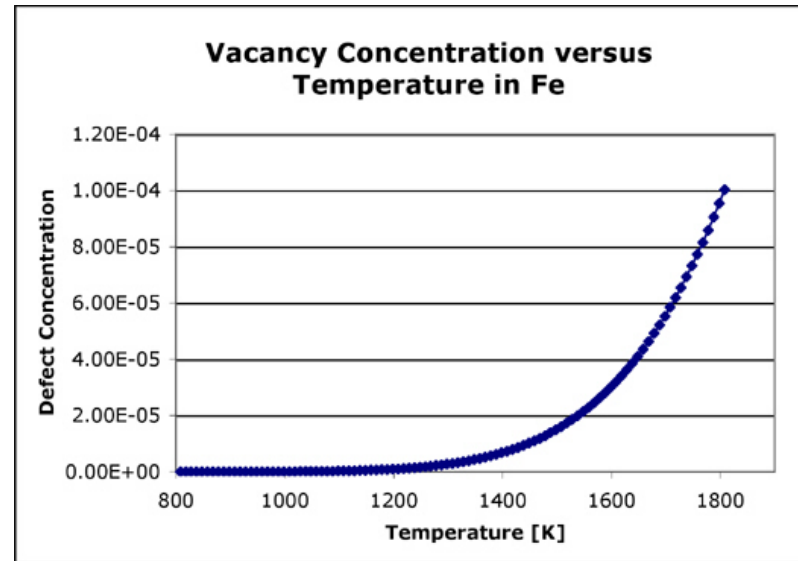
A kristály egyensúlyi állapotában a vakanciák száma az atomokéhoz képest kevés, de gyorsan nő a hőmérséklettel:

egyensúlyi vakancia koncentráció:

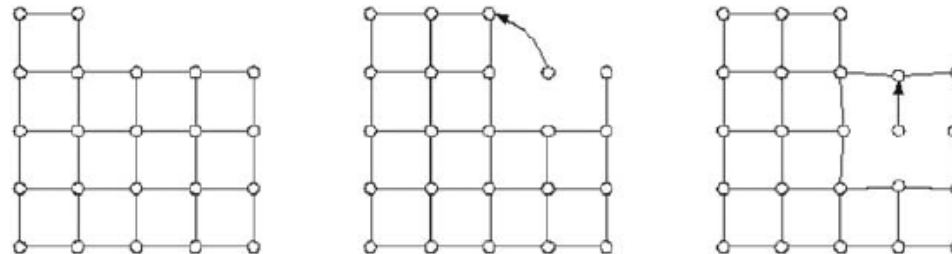
$$c_v = \frac{\text{vakanciák száma}}{\text{atomok száma}} = Ae^{-\frac{E_K}{kT}}$$

szobahőmérsékleten:  $c_v \approx 10^{-21}$

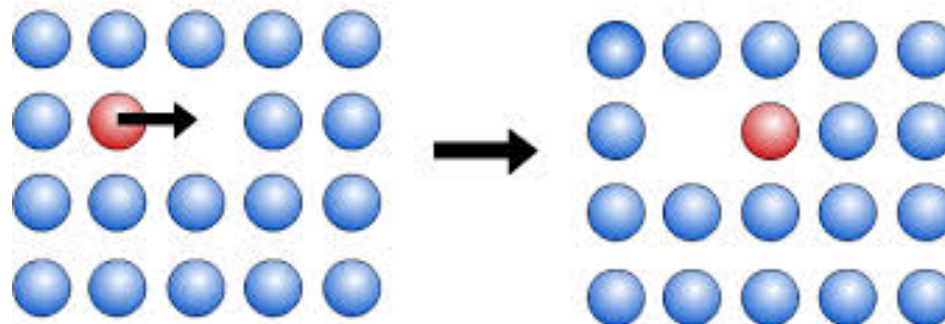
olvadáspont alatt:  $c_v \approx 10^{-4}$



Vakanciák keletkezése és eltűnése az anyag szabad felületén:



A vakanciák mozgása az anyagon belül: *diffúzió*



A vakanciáram nagysága érzékeny a hőmérsékletre:  $\sim c_v e^{-\frac{E_M}{kT}}$



A hőmérséklet növekedésével gyorsan nő a diffúzió sebessége.

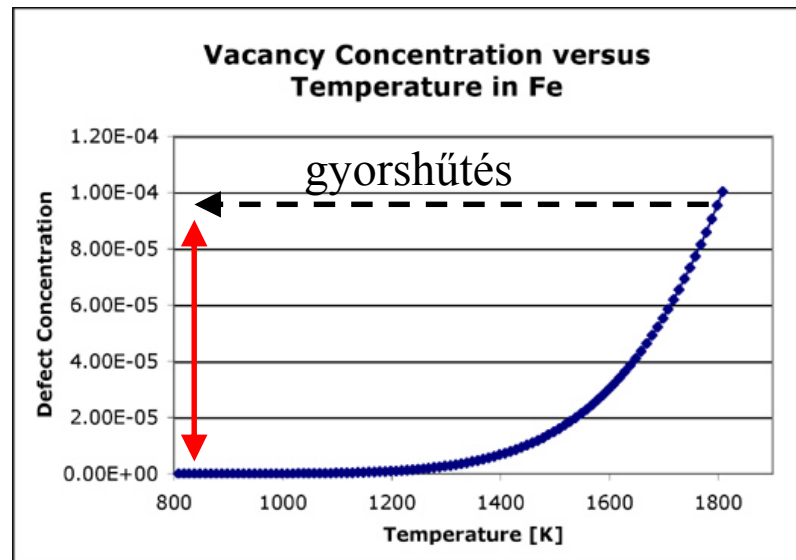
A szilárd testben lejároló anyagátrendeződés alapmechanizmusa a vakancia diffúzió.

*Alkalmazás:* pl. forrasztás során a kötés kialakulásában

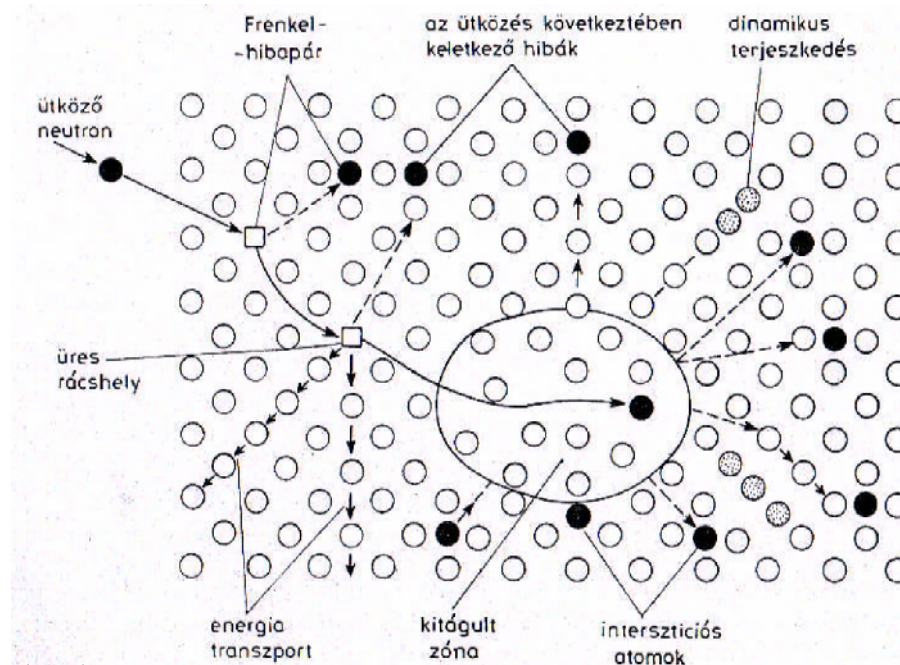


## Egyensúlyi koncentrációnál több vakancia keletkezhet:

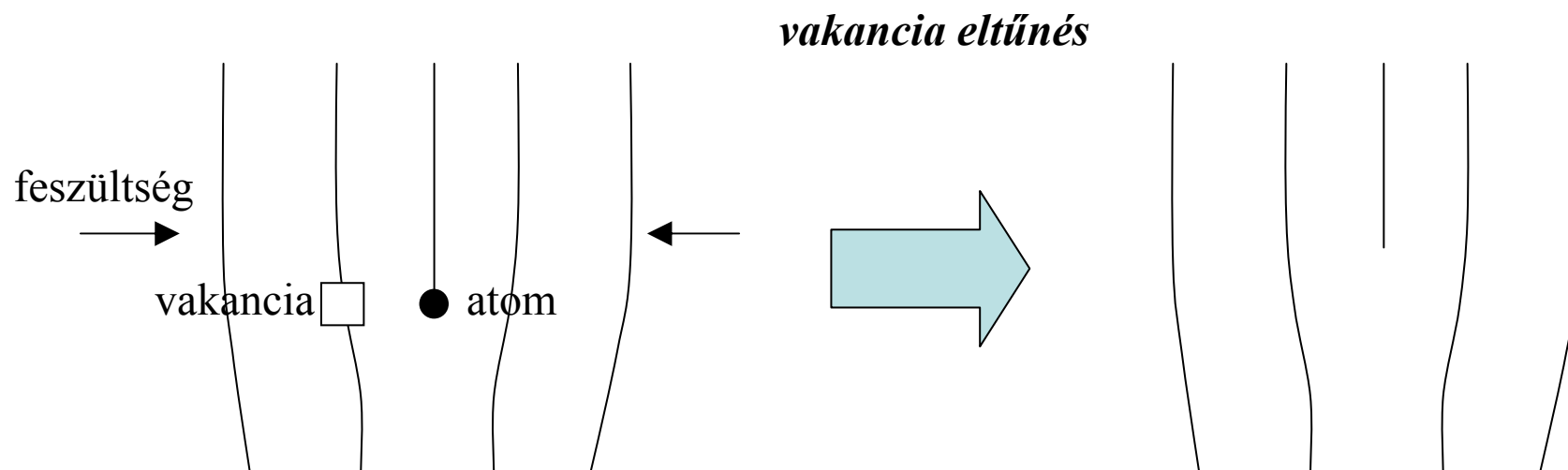
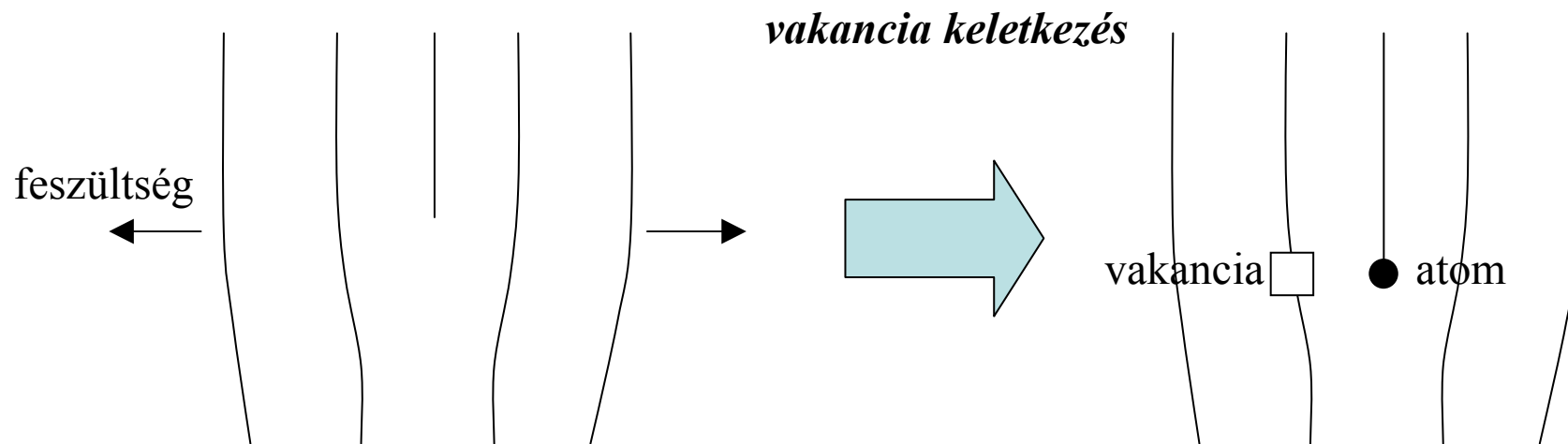
Gyorshűtéssel (quenching)



Nagy energiájú ionokkal,  
neutronnal történő besugárzás hatására



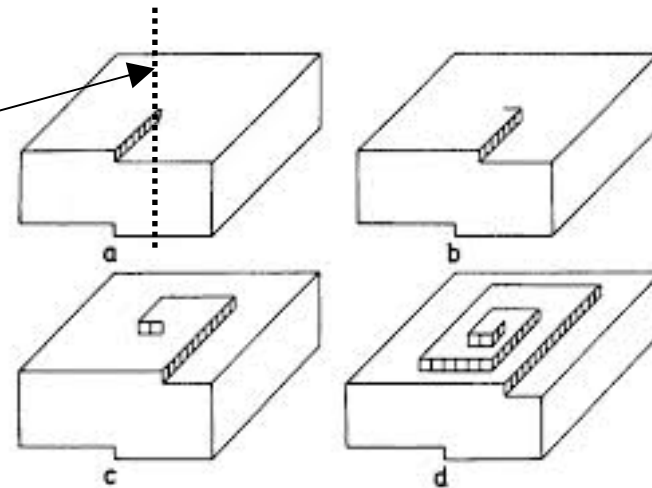
Éldiszlokációk *mászása* során vakanciák keletkezhetnek vagy eltűnhetnek



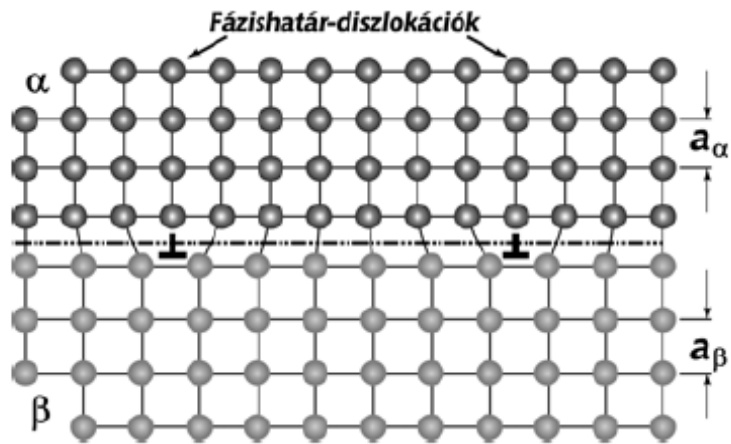
**Összességében a képlékeny deformáció növeli a vakanciák számát**

## Diszlokációk keletkezése:

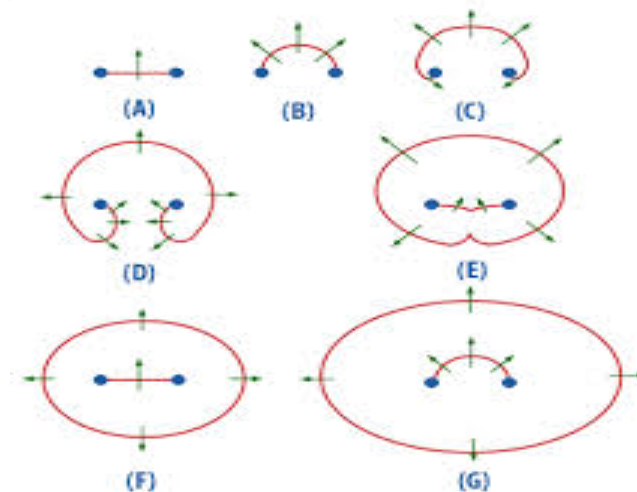
**Kristálynövekedés során**  
(csavardiszlokáció)



**Különböző kristályos fázisok határán**



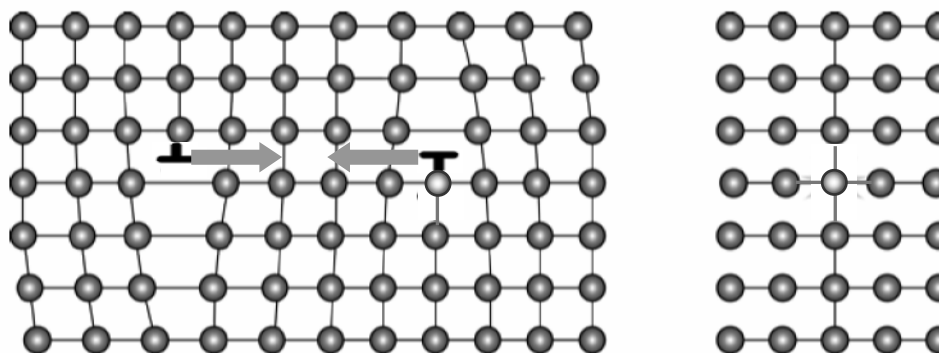
**Képlékeny deformáció**  
(Frank-Read diszlokáció forrás)



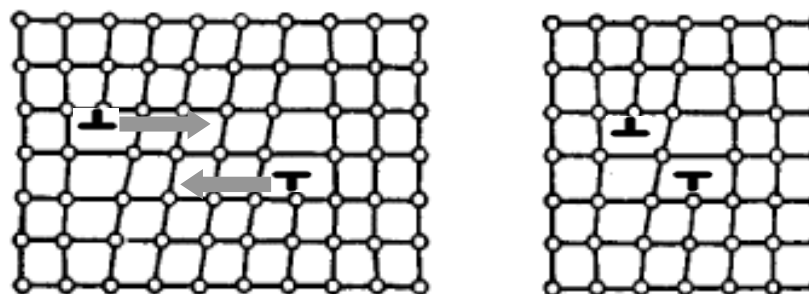
## Diszlokációk annihilációja:

Ellentétes előjelű diszlokációk eltűnése:

Azonos csúszósíkon:



Különböző csúszósíkon:



+ diszlokáció  
mászás

A diszlokációk annihilációja könnyebben megy végbe magas hőmérsékleten (a diffúzió miatt!)

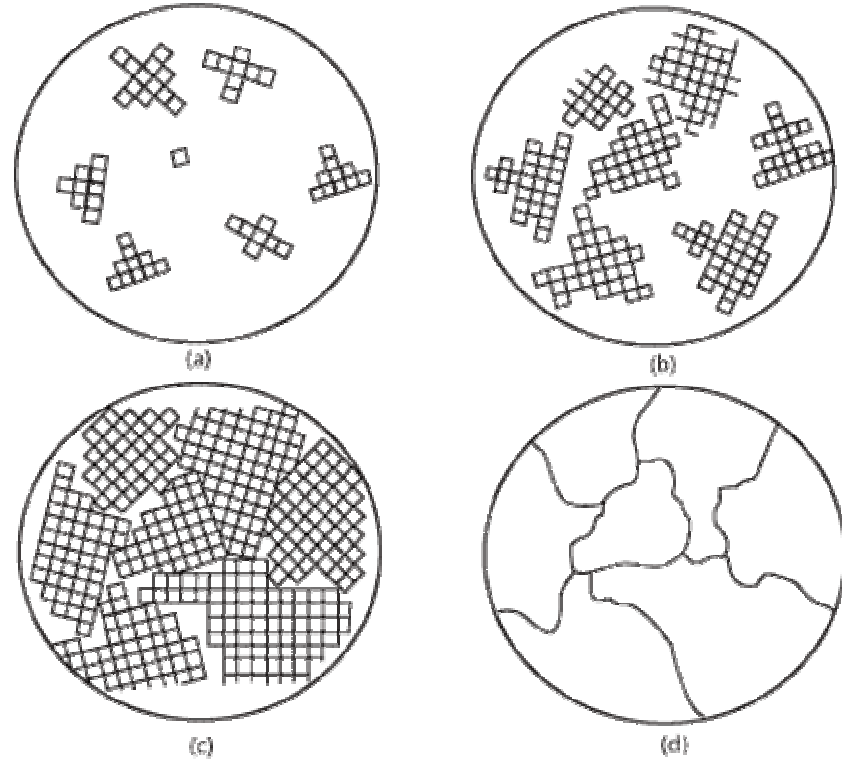


hőkezeléssel elősegíthető

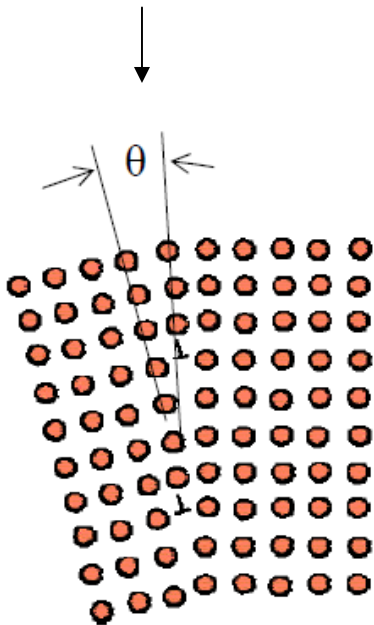
Videó a diszlokáció  
annihilációról Ti ötvözetben

## Szemcsehatárok keletkezése:

Megszilárduláskor →



Képlékeny deformáció során  
diszlokációk falakba rendeződésével



## *Szemcsehatárok eltűnése:*

a hőkezelés során bekövetkező szemcsenövekedéskor



Videó a szemcsenövekedésről aranyban

M.J. Rost et al.; Phys.Rev.Lett. 91 (2003) 026101



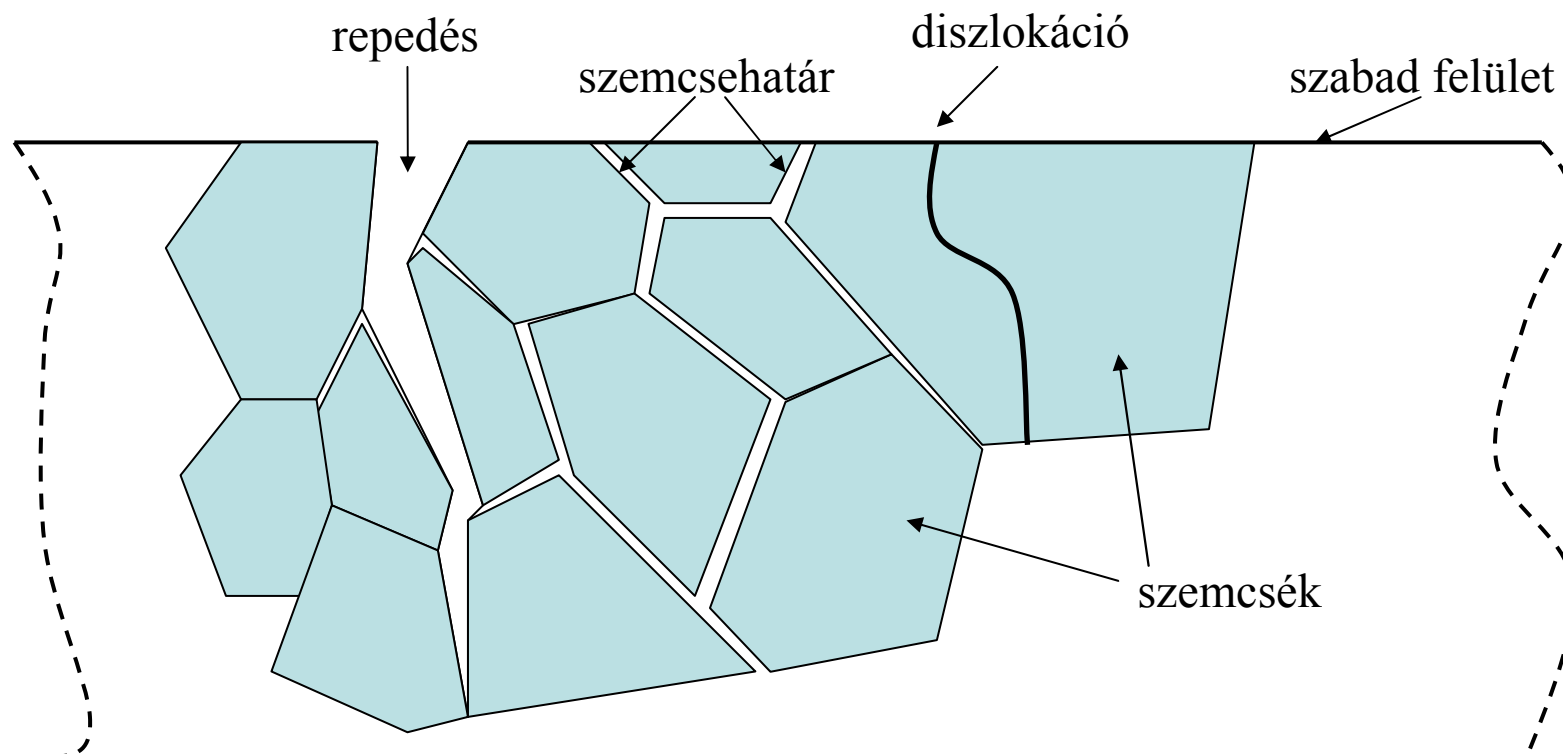
## A rácshibák alapvetően befolyásolják a hétköznapi életben felhasznált anyagaink (pl. elektromos, korróziós és mechanikai) tulajdonságait

A rácshibák (pl. vakanciák, diszlokációk) **növelik a kristályos anyag elektromos ellenállását:**

T = 20 °C: max. 2%-os ellenállás növekedés

T = -196 °C (a kristály hűtése folyékony nitrogénnel): max. 20%-os növekedés

A rácshibák **gyorsítják az anyag korrózióját**, mert a korróziót okozó atomok (pl. oxigén) gyorsabban diffundálnak a repedések, a szemcsehatárok és a diszlokációk mentén.

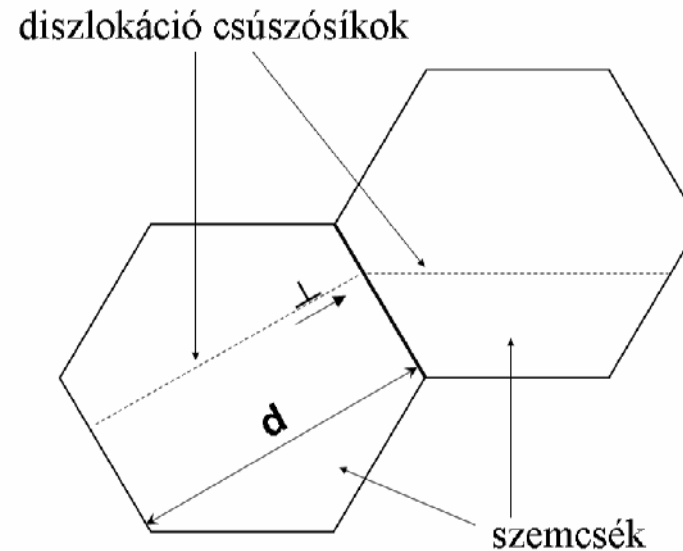
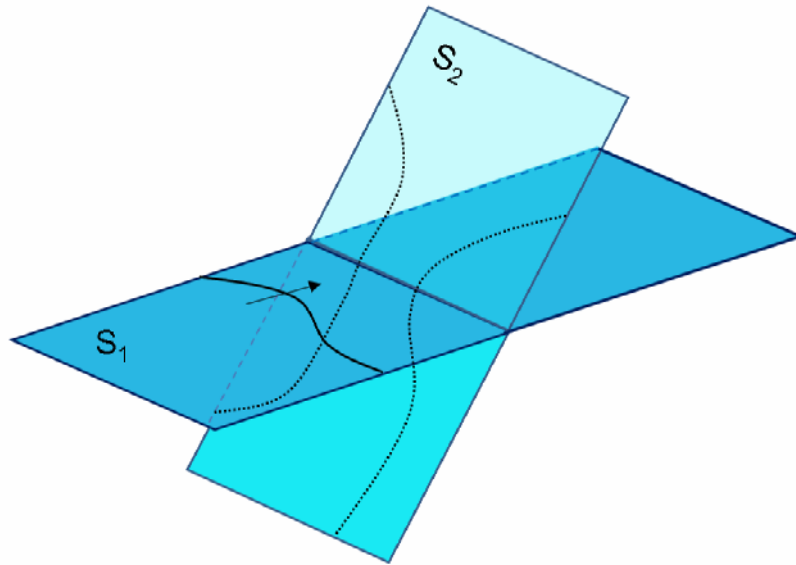


## A rácshibák sűrűségének meghatározó szerepe van az anyag képlékeny viselkedésében

A diszlokációk mozgását a többi diszlokáció, a szemcsehatárok és a zárványok is akadályozzák.



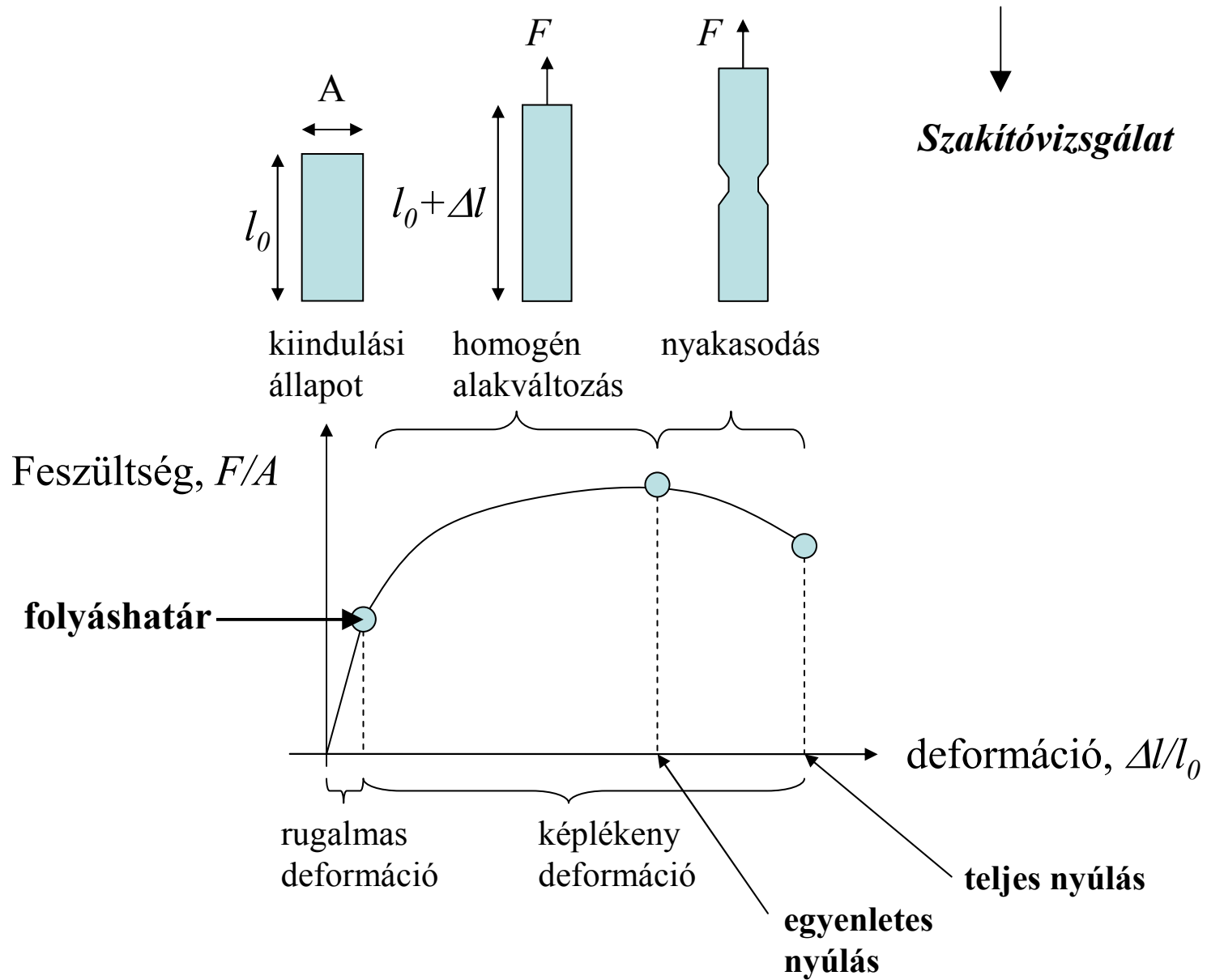
Növelik a képlékeny deformációhoz szükséges feszültséget: *keményítik az anyagot*



Feszültségnövekedés:  $\Delta\sigma_d \propto \rho^{1/2}$   
 $\rho$ : diszlokáció sűrűség

$\Delta\sigma_{szh} \propto d^{-1/2}$   
 $d$ : szemcseméret

# Hogyan mérhető a rácshibák keletkezése miatt bekövetkező keményedés?



# Hogyan használhatjuk fel a rácshibákat anyagaink tulajdonságainak tudatos megváltoztatására?

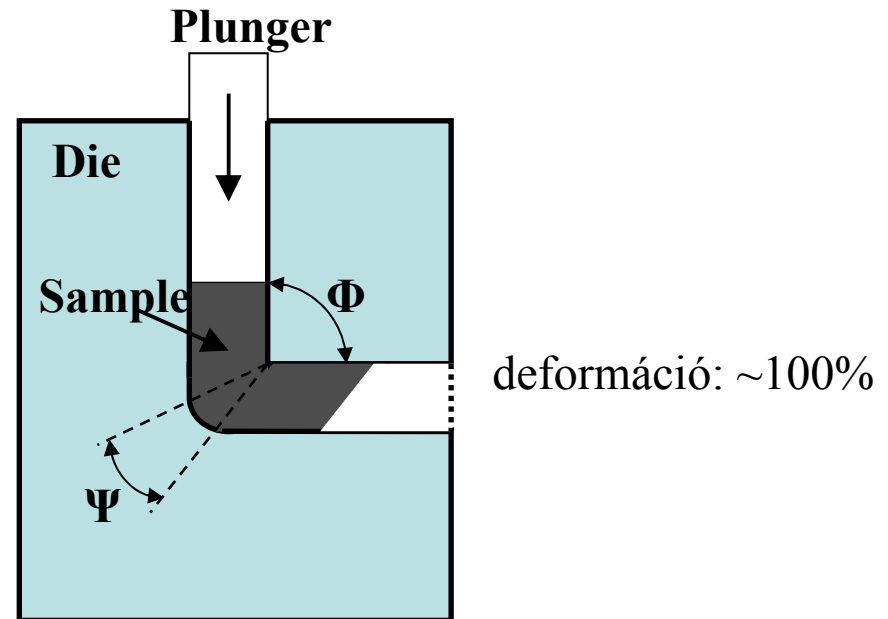
*Rácshiba-szerkezet tervezés (angolul: Crystal defect engineering)*

A kész anyagban a rácshibák mennyiségének és típusának megváltoztatására hatékonyan használható módszerek a **képlékeny deformáció** ill. a **hőkezelés**.

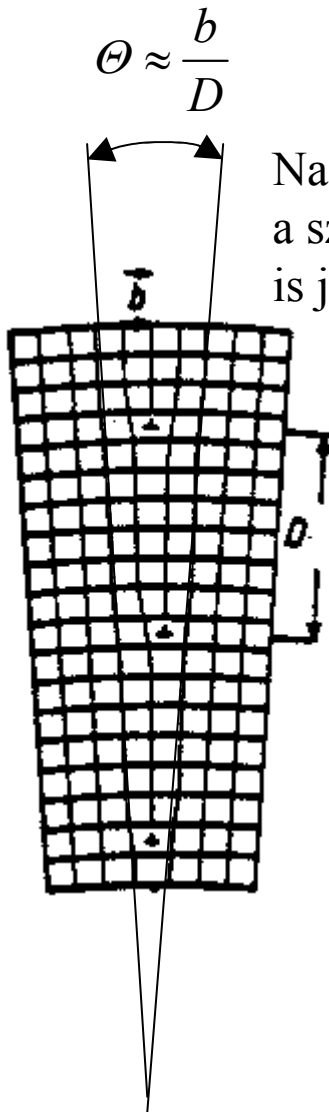
Kísérlet a keményedésre és lágyulásra

*Hogyan lehet nagymértékű képlékeny deformációt előidézni anélkül, hogy az anyag eltörne illetve mérete jelentősen megváltozna?*

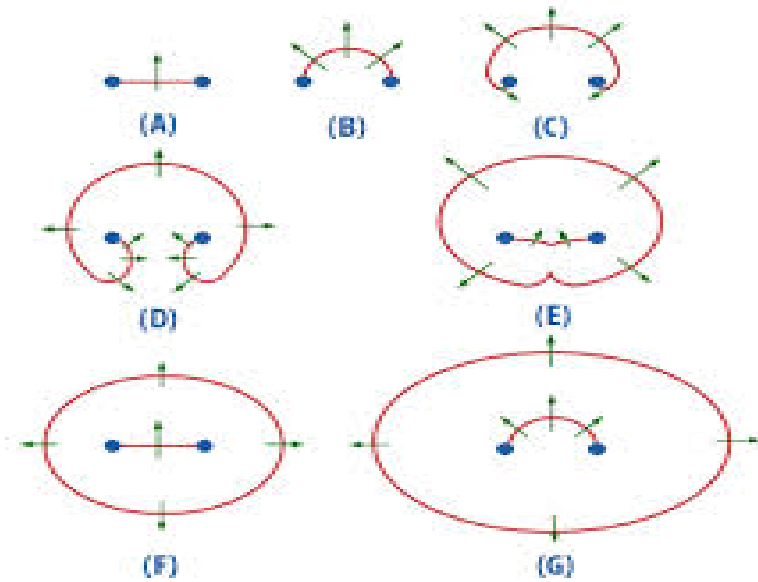
*Könyöksajtolás*  
angolul: Equal-channel angular pressing  
(ECAP)



Képlékeny deformációval nő az anyagban a diszlokáció sűrűség

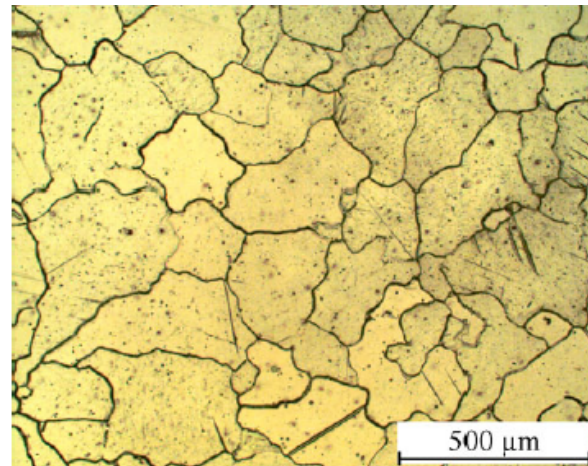


Nagyobb deformáció esetén a szemcsehatárok mennyisége is jelentősen nő

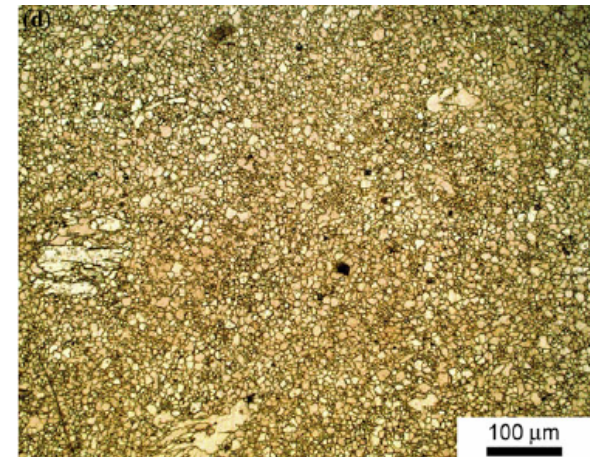


*Szemcsefinomodás: pl. Mg(Al, Zn) ötvözetben*

kiindulási anyag szemcséi

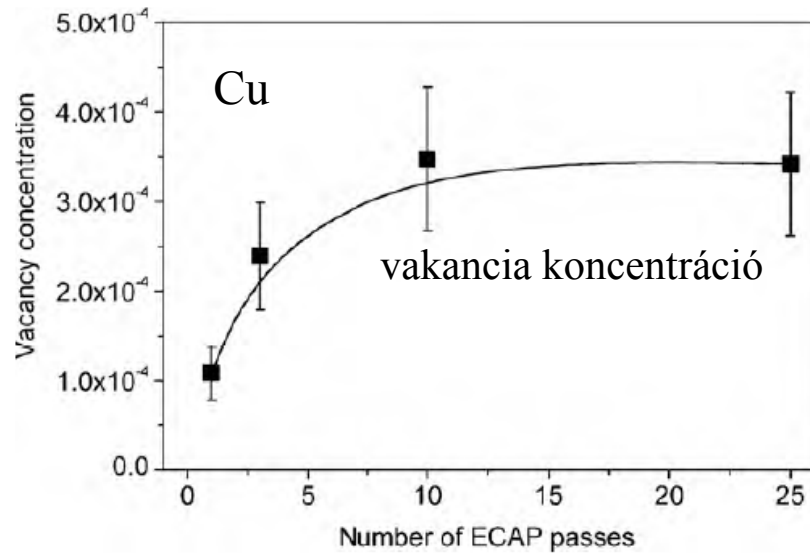


400%-os deformáció után

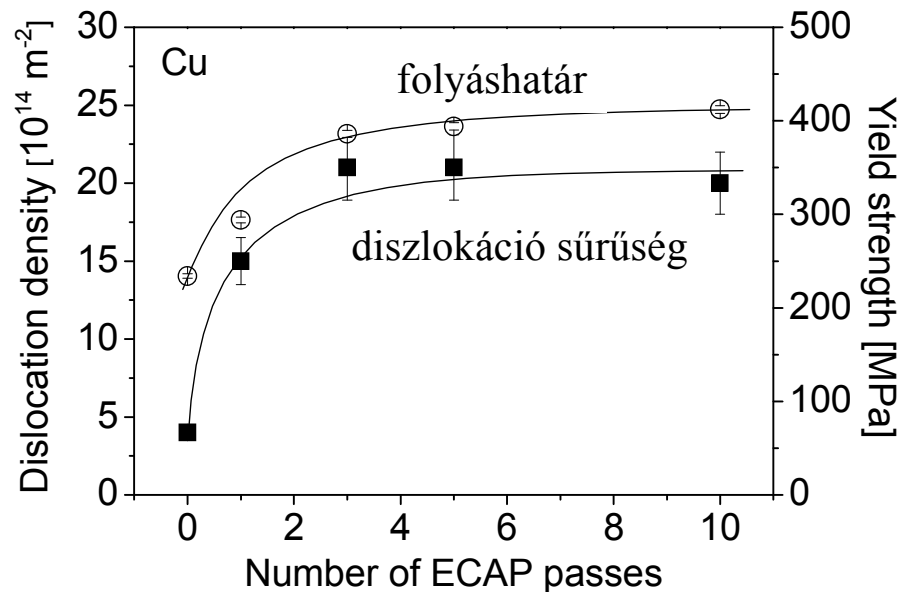


*Együttműködő partner: Charles University, Csehország*

## A rácshibaszerkezet és a folyáshatár változása a könyöksajtolás során



→ A vakancia koncentráció  $10^{17}$ -szerese a szobahőmérsékleti egyensúlyi értéknek.



→ A **folyáshatár** nő a nagyobb diszlokáció sűrűség és a kisebb szemcseméret miatt. Nagy deformációnál a diszlokáció sokszorozódás és annihiláció egyensúlyba kerül, ezért nem nő tovább a folyáshatár.

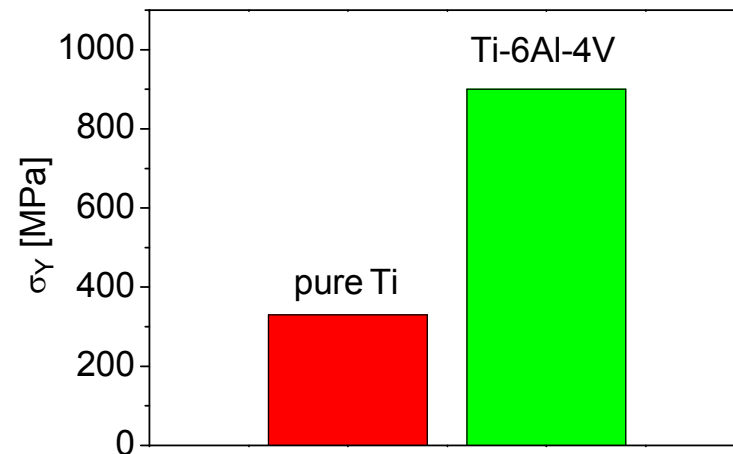
*Együttműködő partner:*

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Oroszország

# Erősen deformált titán alkalmazása sebészeti implantátumokban

A titán szövetbarát: sebészeti implantátumok alapanyaga.

Korábban használt implantátum: *Ti-6Al-4V*



Az implantátumból a *V* beoldódik a szövetekbe: *mérgező*.

**Cél:** *Ti* implantátumok folyáshatárának növelése toxikus szennyezők nélkül

**Megoldás:** képlékeny deformációval sok rácshibát létrehozni az anyagban

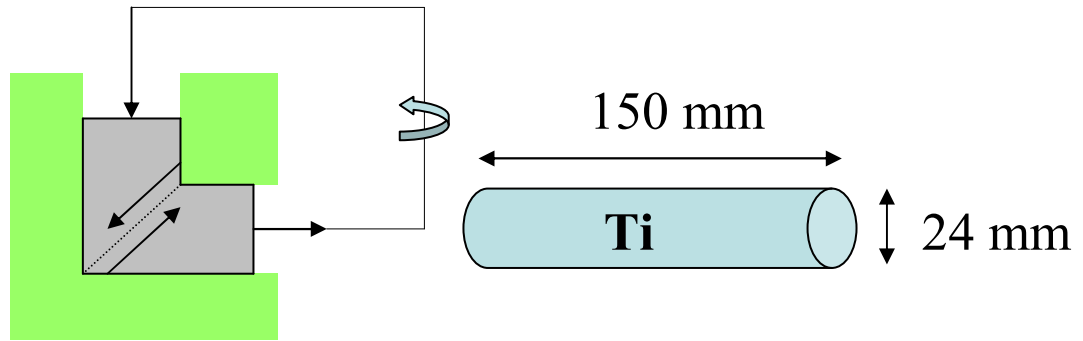
*Együttműködő partnerek:*

**Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem**

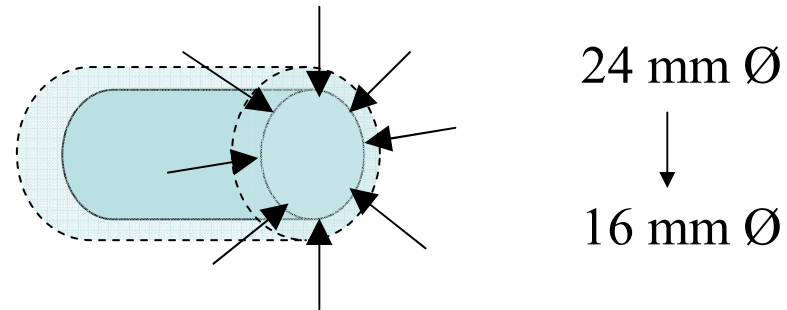
**Országos Baleseti és Sürgősségi Intézet**

### 3 lépéses képlékeny alakítási folyamat

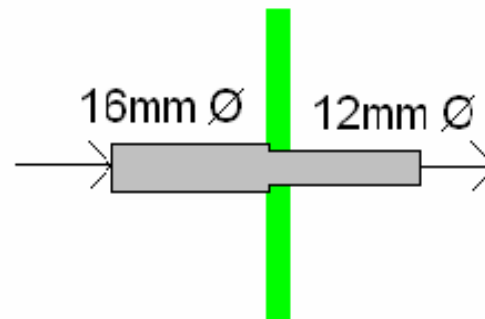
**8 ECAP (450 °C)**



**+ Körkovácsolás (RT)**

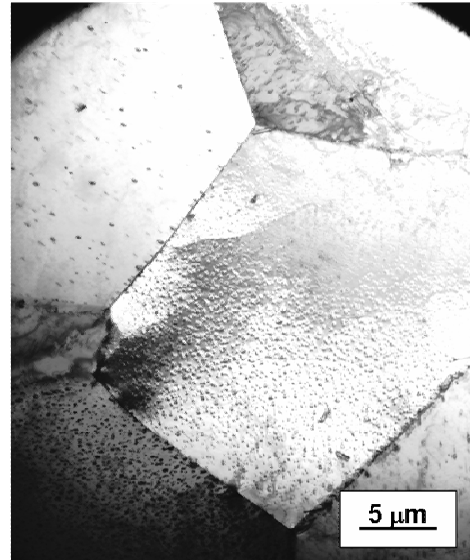


**+ Húzás (RT)**

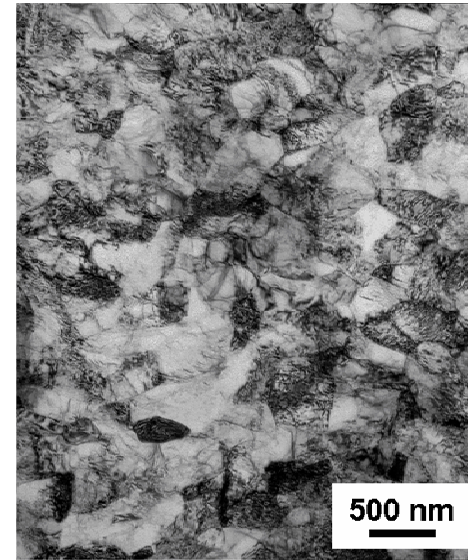




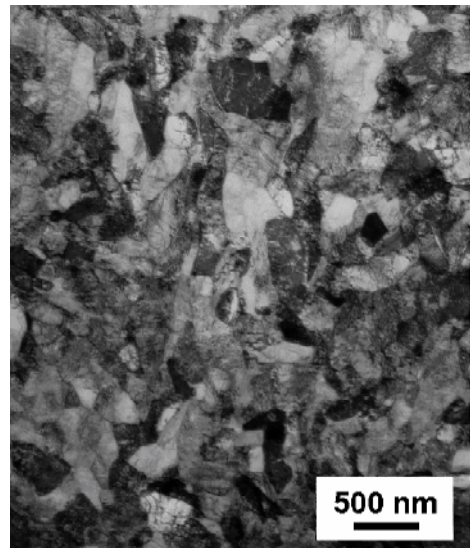
kiindulási  
szemcseméret  
 $\approx 20 \mu\text{m}$



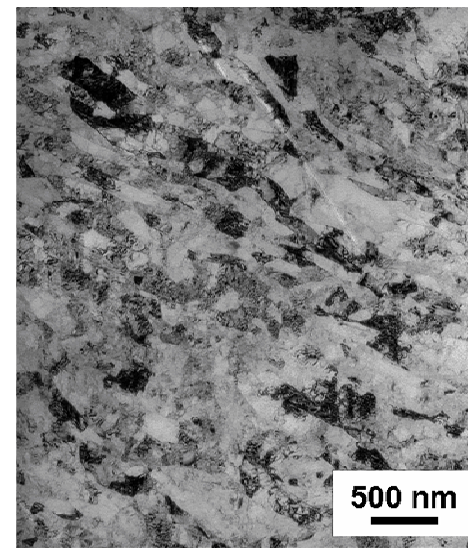
ECAP  
szemcseméret  
 $\approx 350 \text{ nm}$



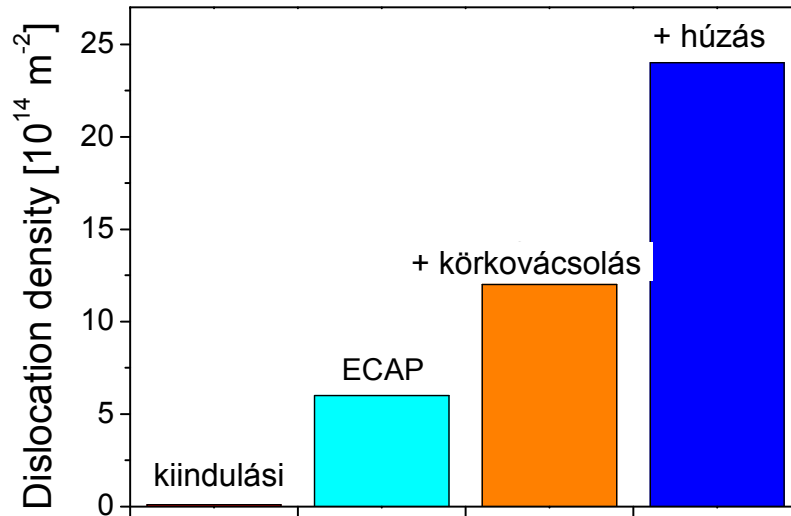
+ kovácsolás  
szemcseméret  
 $\approx 250 \text{ nm}$



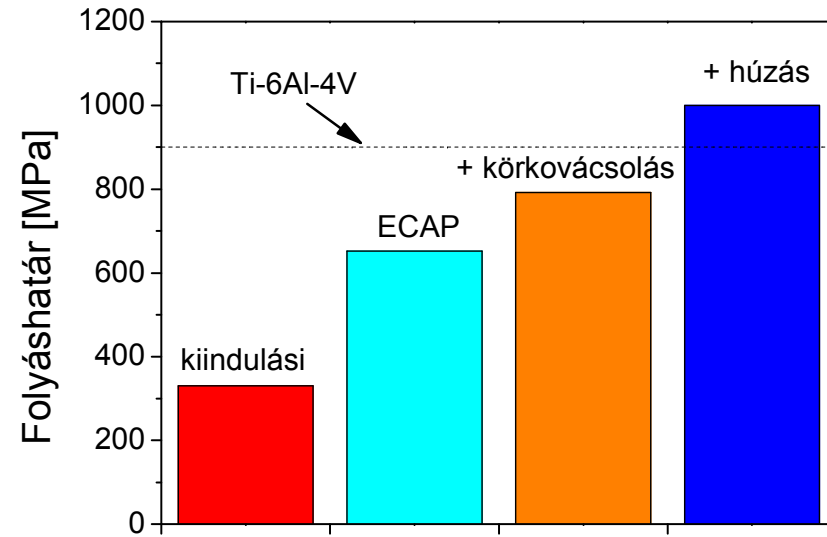
+ húzás  
szemcseméret  
 $\approx 170 \text{ nm}$



## Diszlokáció sűrűség



## Folyáshatár



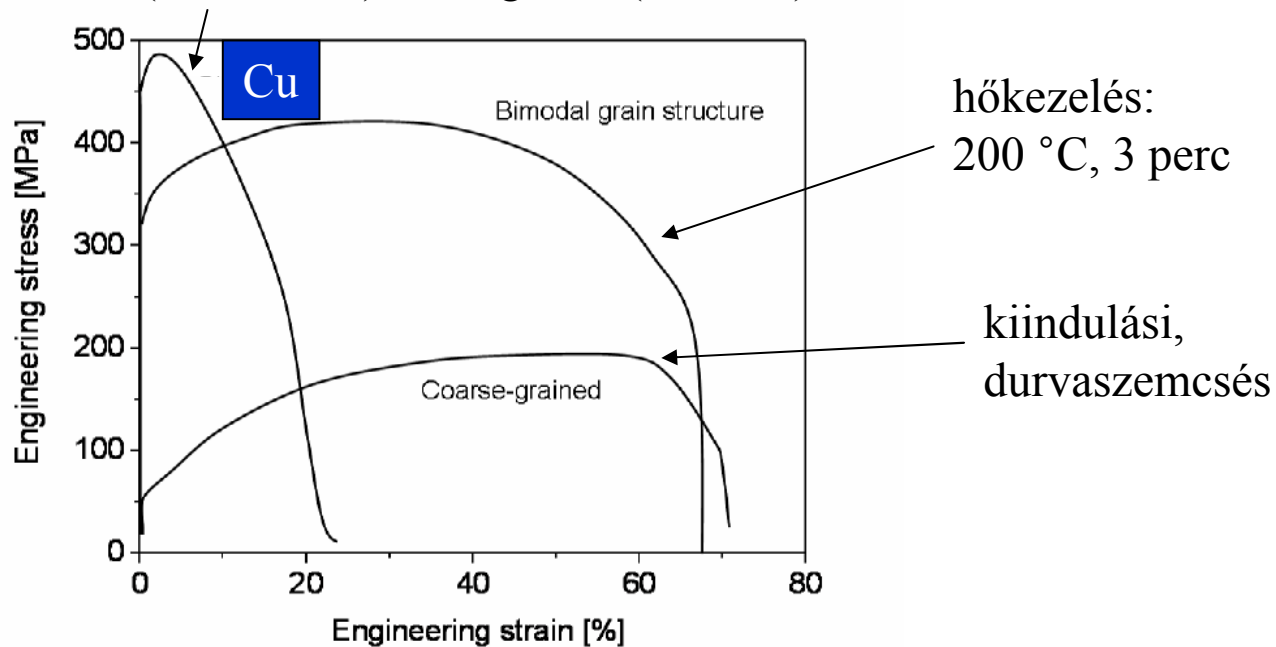
**A korábbiaknál nagyobb szilárdságú és szövetbarátabb implantátum kifejlesztése**

**Ti csavar és lemez törött csontok rögzítésére**



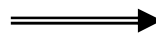
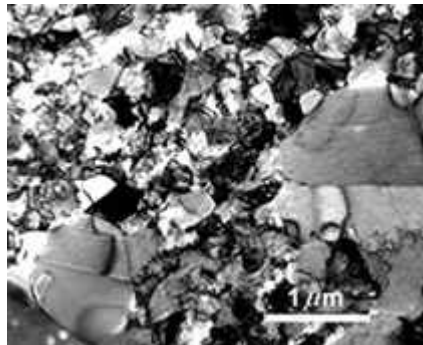
A rácshibák mennyiségének növekedése a **maximális megnyúlás** csökkenését eredményezi!

8 ECAP (szobahőm.) + hengerlés (-196 °C)



Az erősen deformált anyagban sok vakancia van, amik üregekké állnak össze. Ezekből a nagy feszültség hatására repedések alakulnak ki, így az anyag könnyebben eltörik.

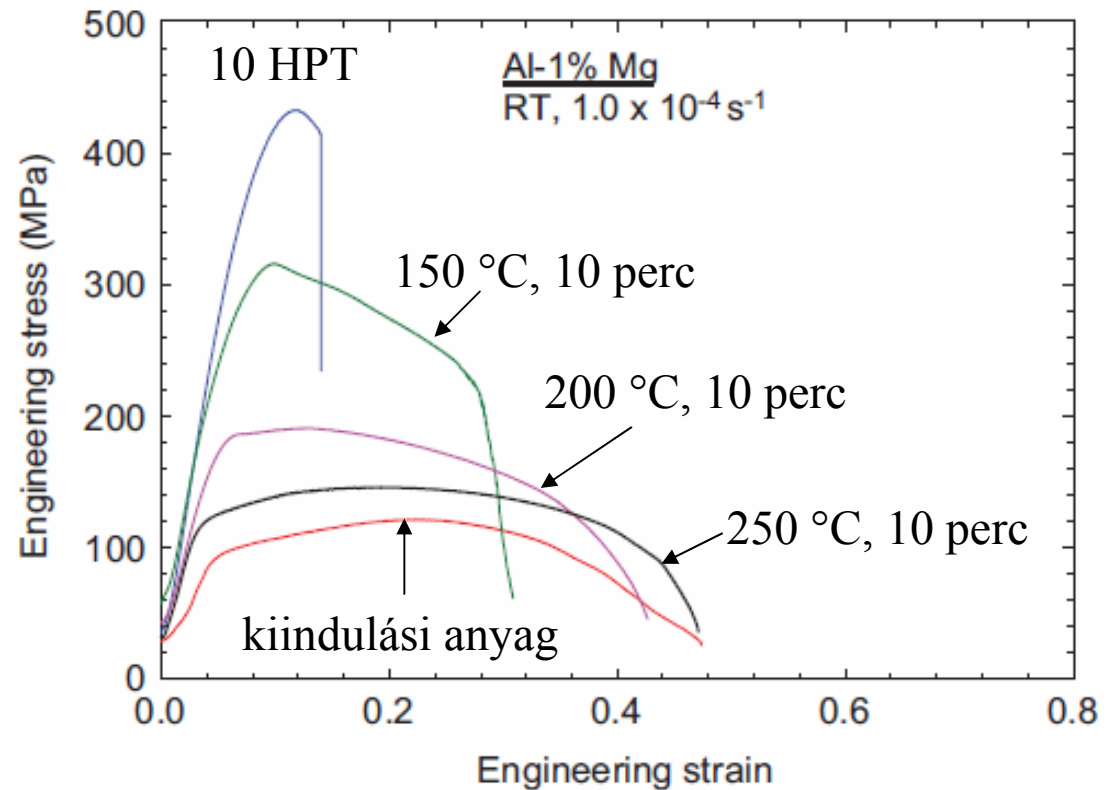
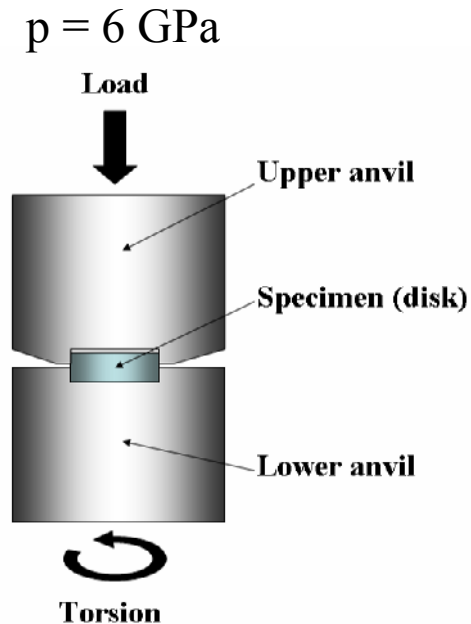
*Lehetséges megoldás:* hőkezeléssel részlegesen csökkenteni a rácshibák mennyiségét (ez általában inhomogén módon történik)



A folyáshatár kicsit csökken, de az alakíthatóság jelentősen nő.

## A hőkezelés hőmérsékletének változtatásával hangolni lehet a folyáshatárt és az alakíthatóságot

### Nagynyomású csavarás (High-pressure torsion, HPT)



*Együttműködő partnerek:*

University of Southampton, UK

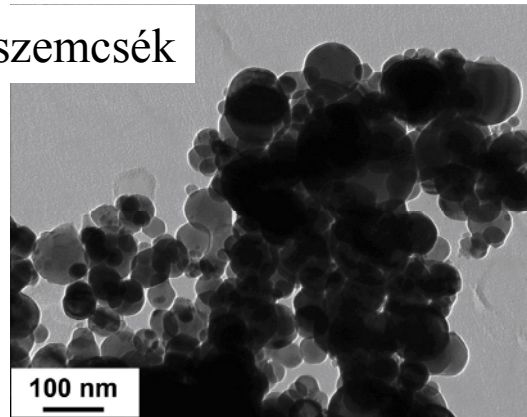
University of Southern California, USA

*Andreau, Gubicza, Zhang, Huang, Jenei, Langdon, Materials Science and Engineering A (2014)*

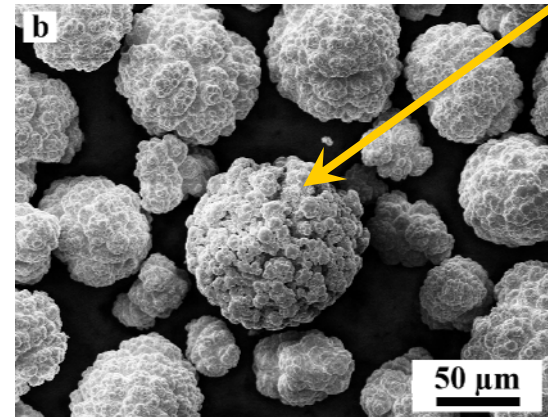
**A folyáshatár hangolását meg lehet valósítani különböző szemcseméretű porok eltérő arányú keverékének tömörítésével is**

*Ni nanopor*

~80 nm-es porszemcsék

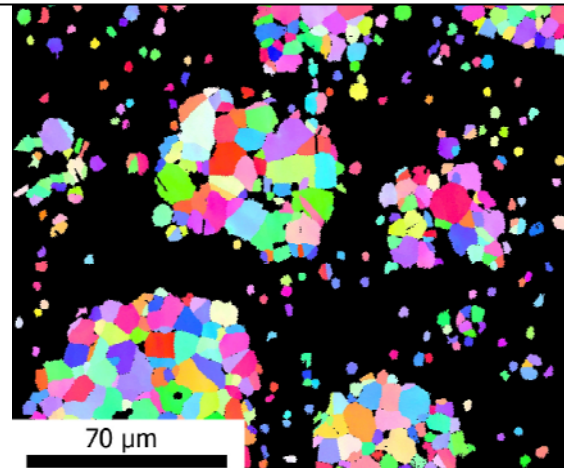


*Ni durvaszemcsés por* ~50 µm-es klaszterek

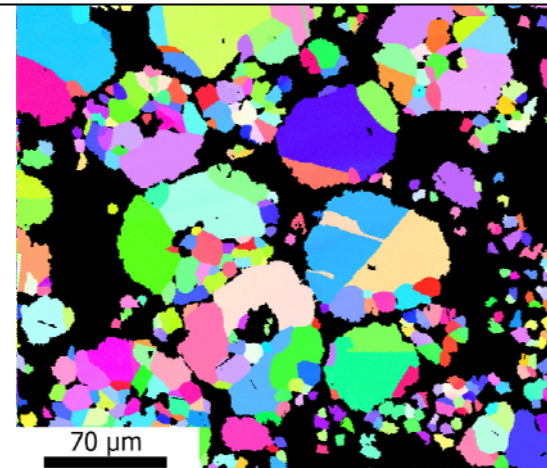


**Tömörítés utáni Ni szemcseszerkezet**

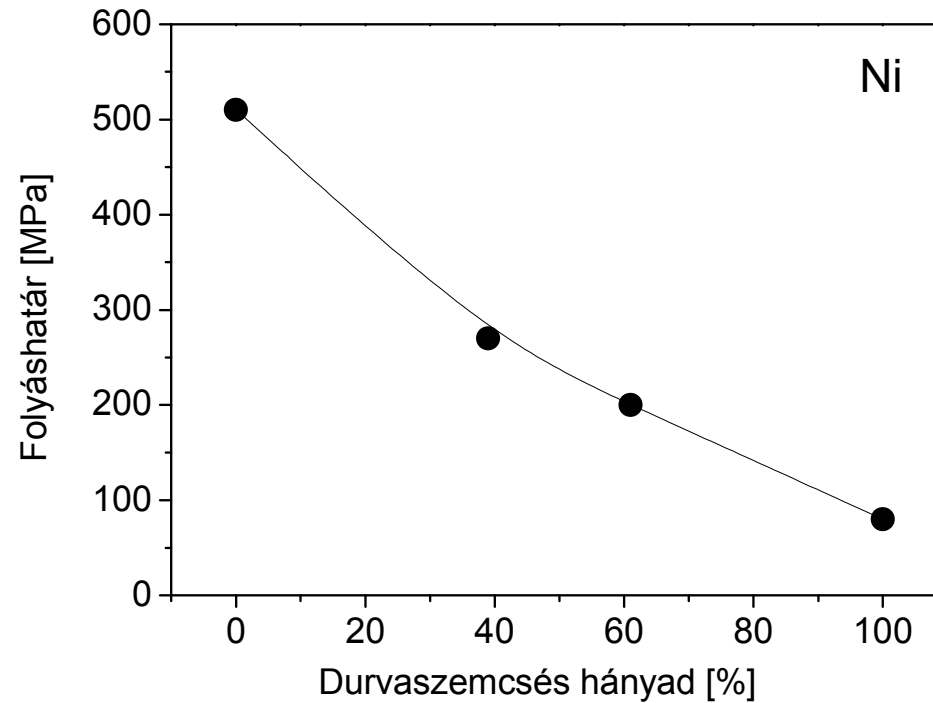
durvaszemcsés hányad: 39 %



durvaszemcsés hányad: 61 %



## A folyáshatár változása a durvaszemcsés hányad növekedésével



*Együttműködő partner:*

Universite Paris 13, Franciaország

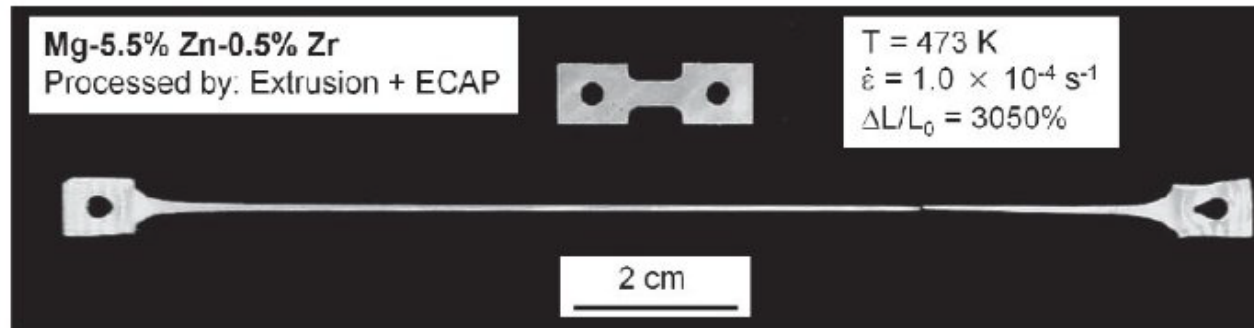
*Dirras, Gubicza, Ramtani, Bui, Szilágyi, Materials Science and Engineering A (2010)*

## Szuperképlékeny deformáció

A képlékeny deformációval elért nagy rácshibasűrűség alacsony hőmérsékleten csökkenti az anyag alakíthatóságát.

Ugyanakkor magas hőmérsékleten és kis deformáció sebességnél extrém nagy megnyúlás érhető el a szemcsehatárok nagy mennyisége miatt.

*Szuperképlékeny deformáció: maximális megnyúlás > 100%*



### Gyakorlati felhasználás:



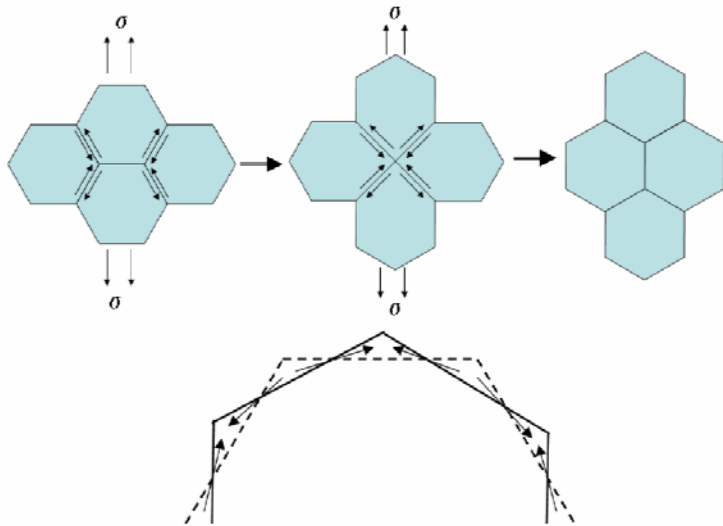
Autó ajtó panel



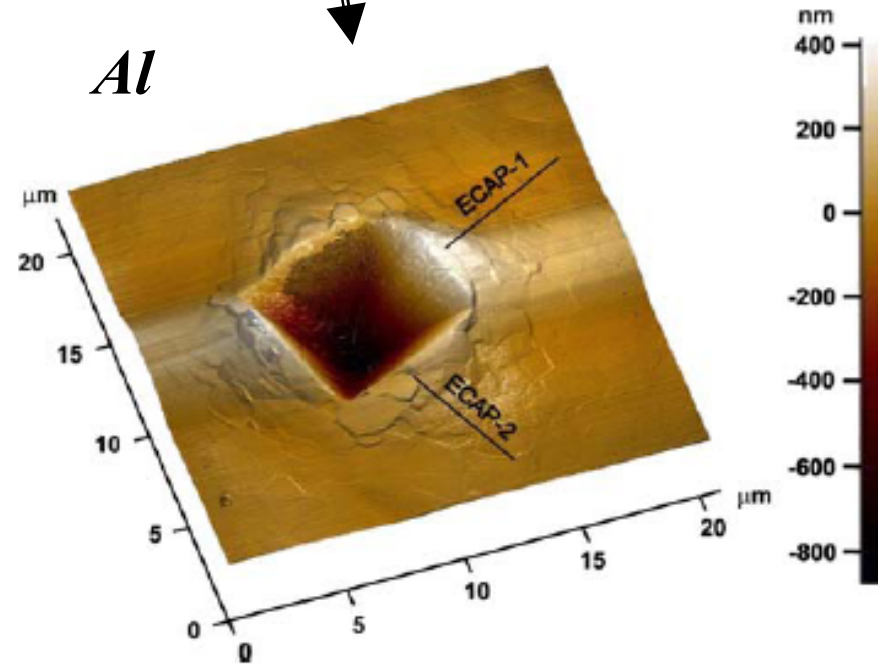
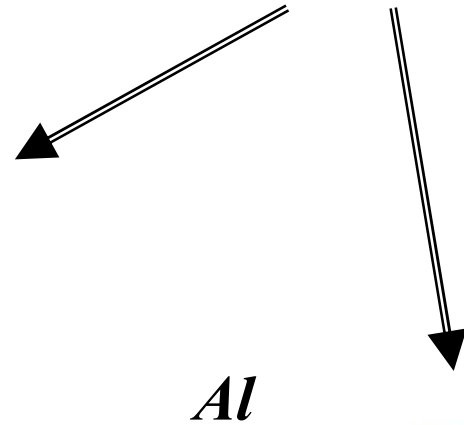
Repülőgép csomagtároló ajtó

## A szuperképlékeny deformáció oka:

A szemcsehatár hányad növekedésével jelentőssé válnak a szemcsehatár diffúzió alapuló deformációs mechanizmusok (pl. szemcsehatárcsúszás).



M.F. Ashby, R.A. Verall, Acta Mater. (1973)



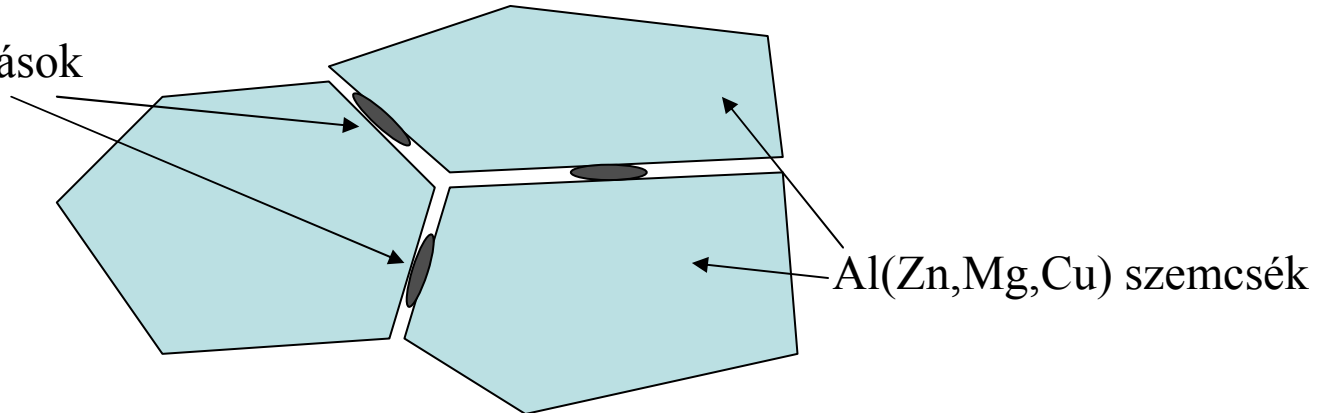
Chinh et al., Adv. Mater. (2006)



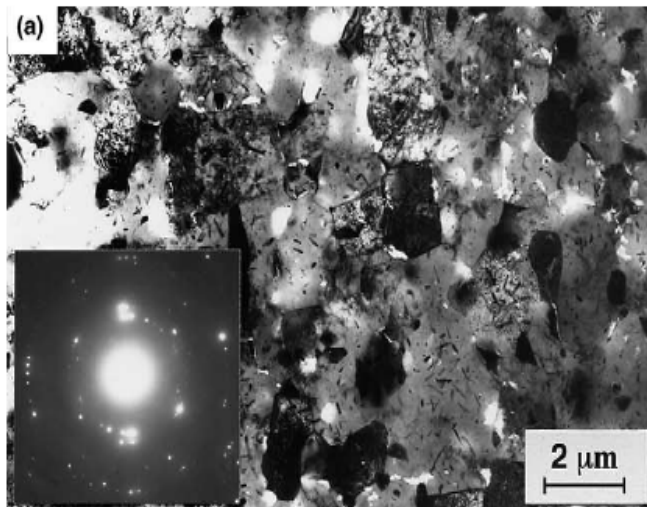
A szuperképlékeny alakváltozás magas hőmérsékletén kiválások stabilizálják a finomszemcsés szerkezetet.

Al-11.5% Zn-2.5%Mg-0.9% Cu-0.2% Zr

MgZn<sub>2</sub> és Al<sub>3</sub>Zr kiválások a szemcsehatárokon

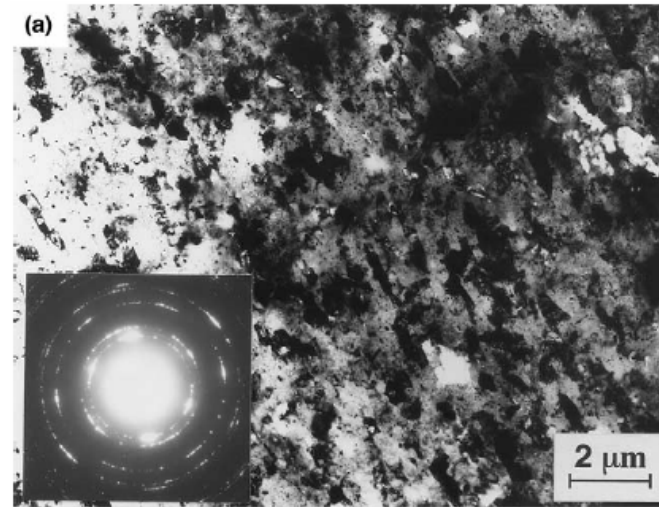


kiindulási anyag



szemcseméret: 2,1 μm

6 ECAP, 473 K

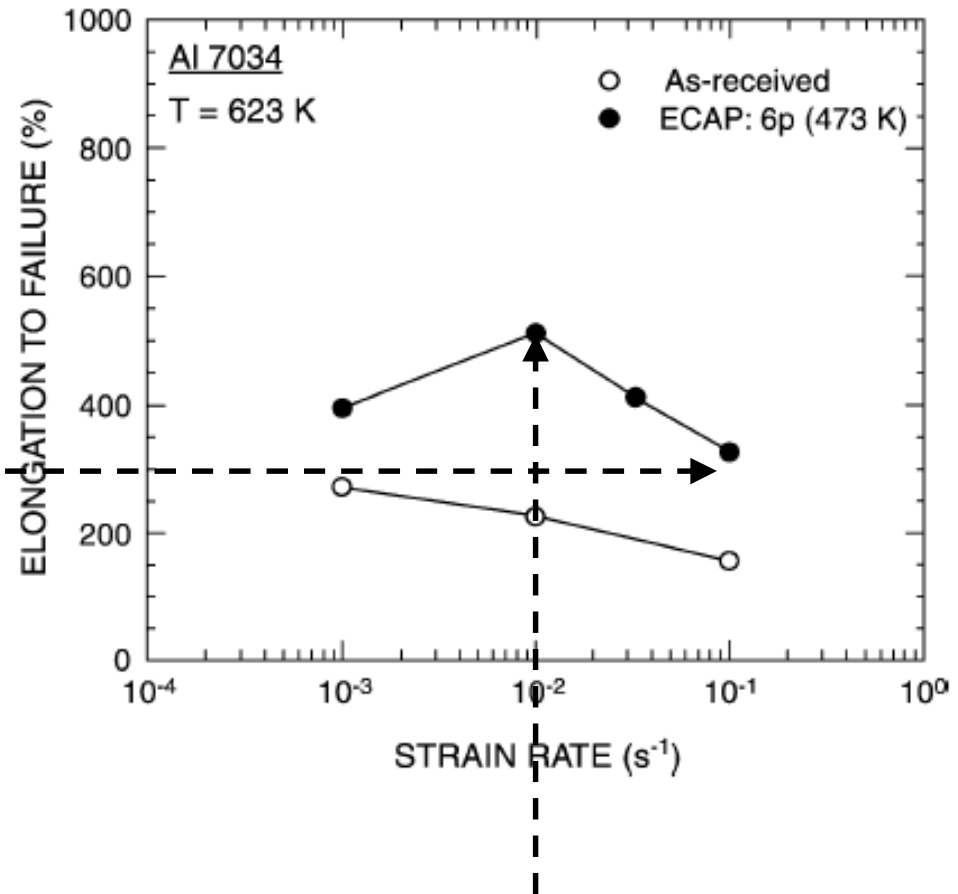


szemcseméret: 0,3 μm

Ugyanakkora alakíthatóság (pl. 300%) nagyobb deformáció sebesség mellett is elérhető (gyorsabb gyártás, nagyobb termelékenység).



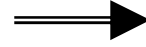
General Motors, Chevy Malibu Maxx (2004)



Ugyanakkora deformáció sebesség mellett nagyobb alakíthatóság.

**„Grain boundary engineering (GBE)”:  
a szemcsehatárszerkezet tudatos módosítása (tervezése)**

Alakítás + hőkezelések egymás után



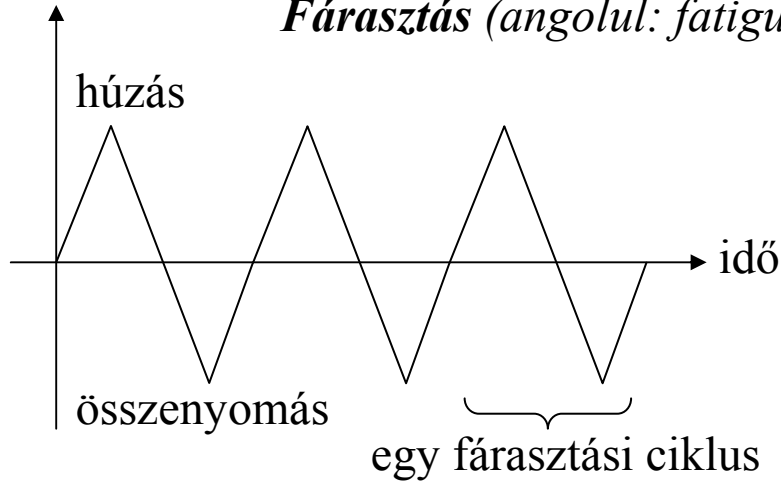
Nő a szorosabb illeszkedésű CSL határok ( $3 \leq \Sigma \leq 29$ ) mennyisége



A szemcsehatár szerkezet ellenállóbb a repedésterjedéssel szemben pl. fárasztás során

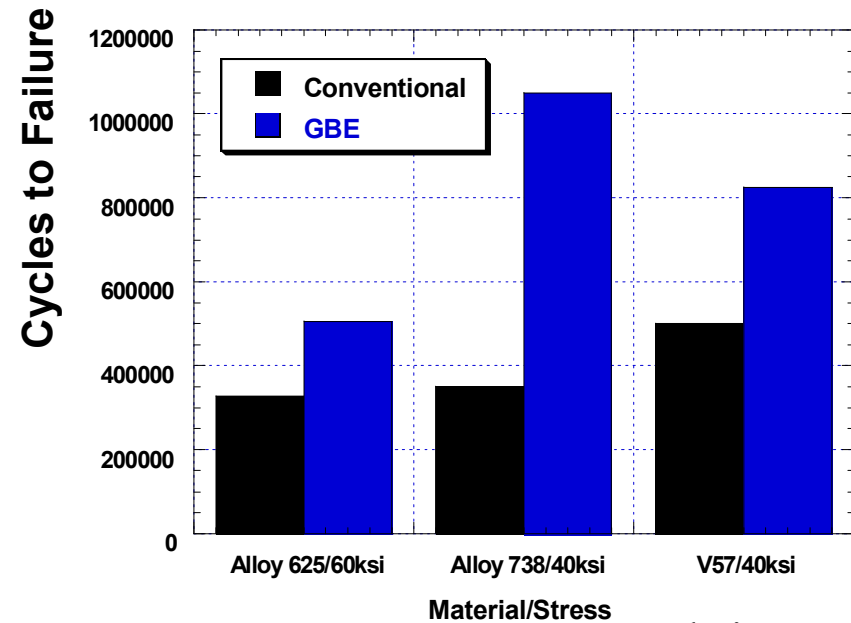
deformáció

*Fárasztás (angolul: fatigue)*



szélkerék lapátjának fáradásos törése

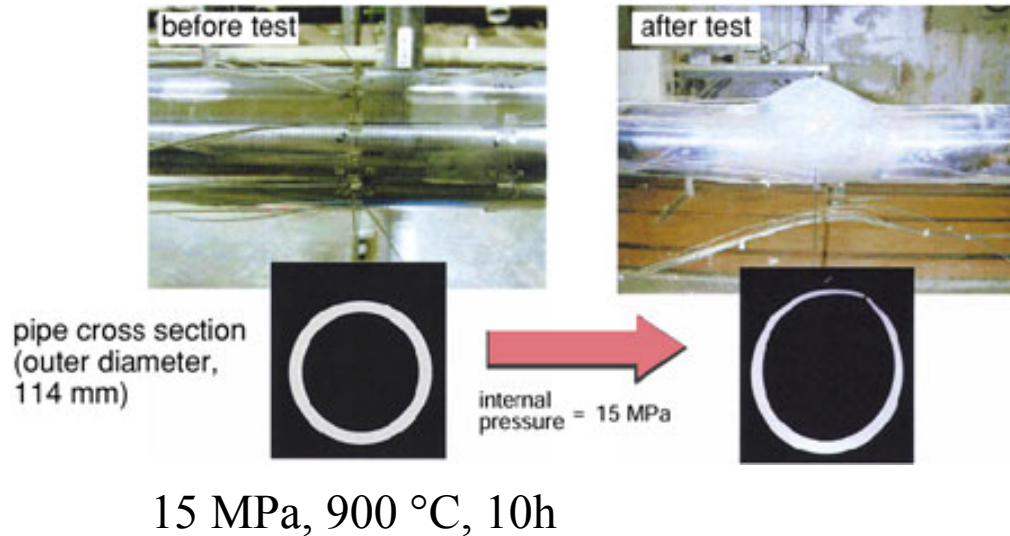
**Room Temperature Fatigue Performance of Selected Nickel Based Alloys**



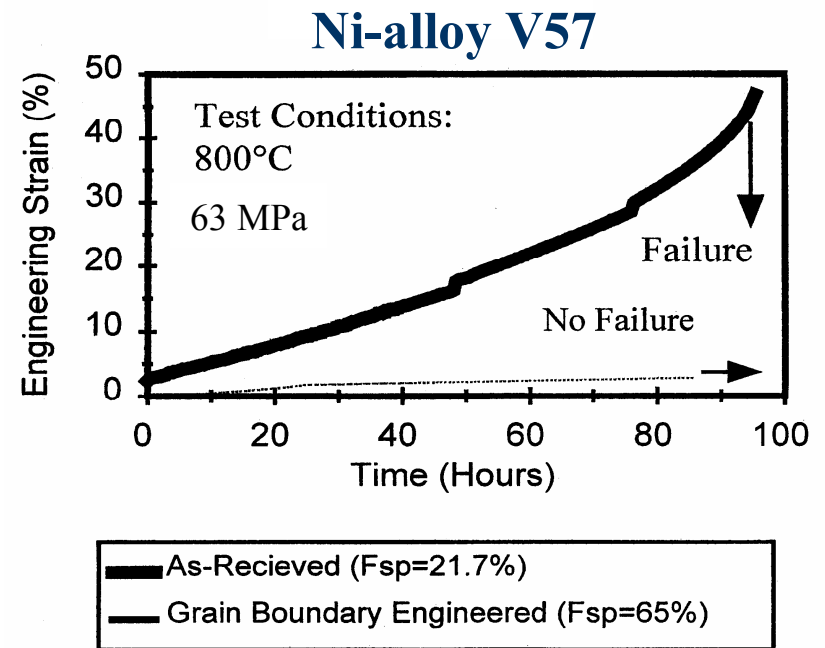
1 ksi = 6,9 MPa

**Kúszás:** állandó terhelés hatására magas hőmérsékleten bekövetkező lassú alakváltozás

Atomreaktorban a gőzszállító cső deformációja



*E. Chino et al., 7th International Conference on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures*

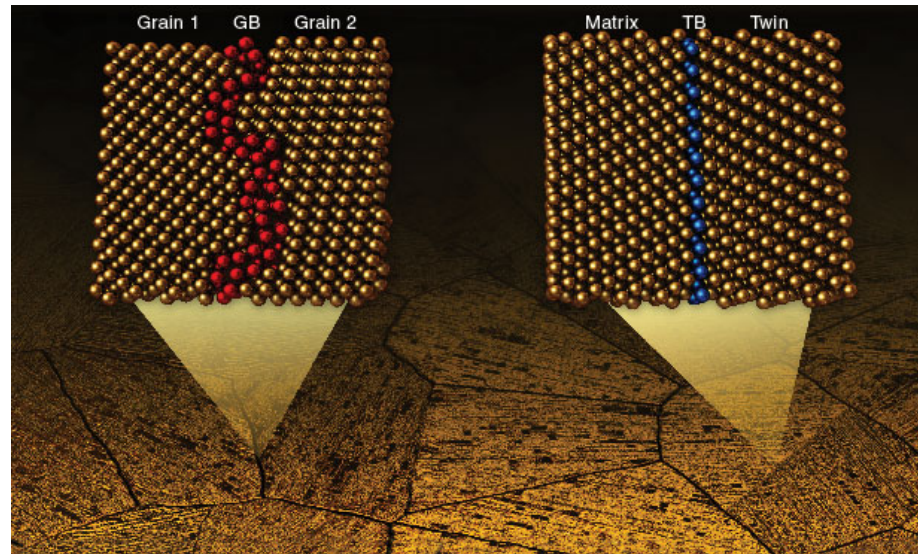


A szemcsehatár szerkezet módosításával növekedett az alacsony energiájú CSL határok mennyisége, amelyekben lassúbb a diffúzió, így ugyanakkora terhelés hatására, ugyanannyi idő alatt kisebb a deformáció.

## A rácshibák mennyiségének és típusának hatása a korrózióra

A rácshibák mennyiségének növekedése elősegíti a korróziót (lásd korábban)

*A szemcsehatárok típusa jelentős hatással van a korróziós tulajdonságokra!*



Speciális (CSL) határoknál szorosabb az atomi elrendeződés



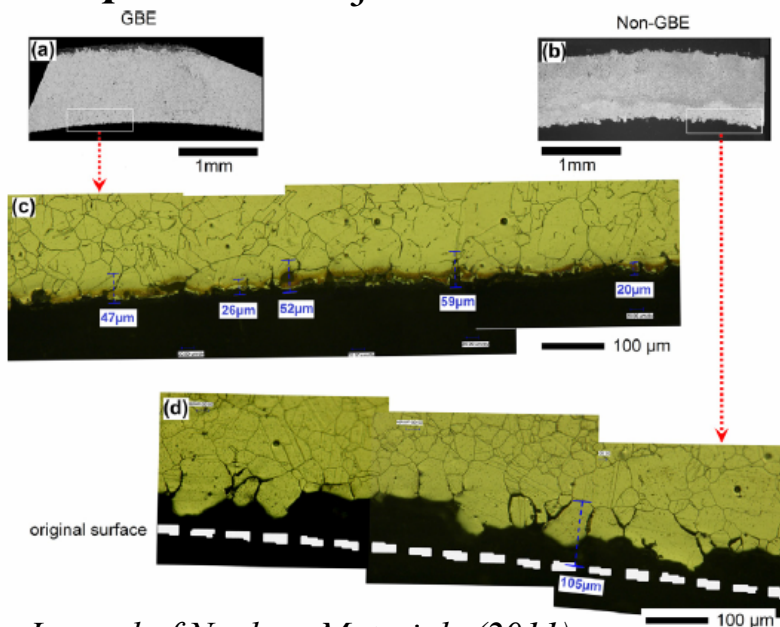
Lassabb a korróziós anyagok (pl. oxigén) diffúziója a felületről az anyag belsejébe



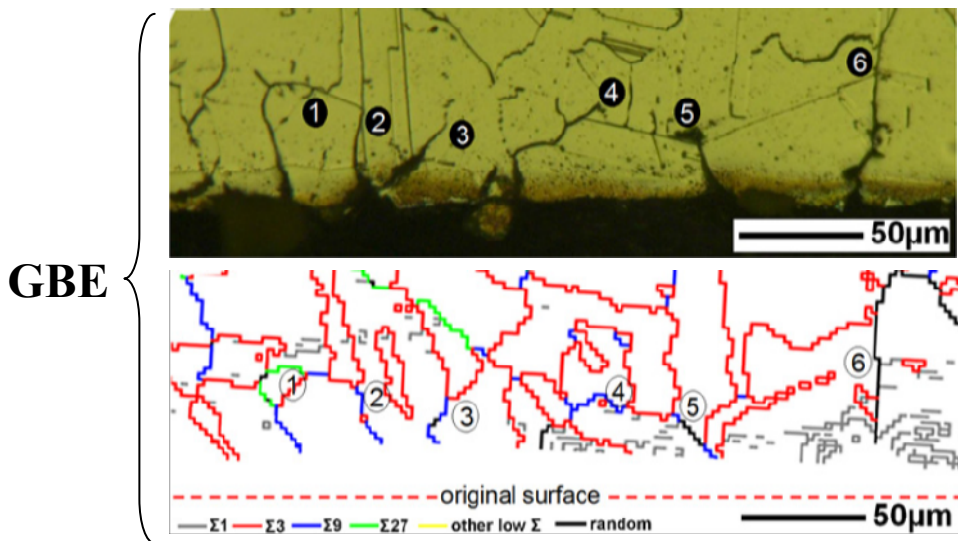
Jobb korrózióállóság

# A korrózióállóság javítása 61% Ni - 30% Cr - 9% Fe ötvözetben (Alloy 690) a szemcsehatár szerkezet módosításával (GBE)

24 nap 65%  $HNO_3$  + 0.4% HF oldatban

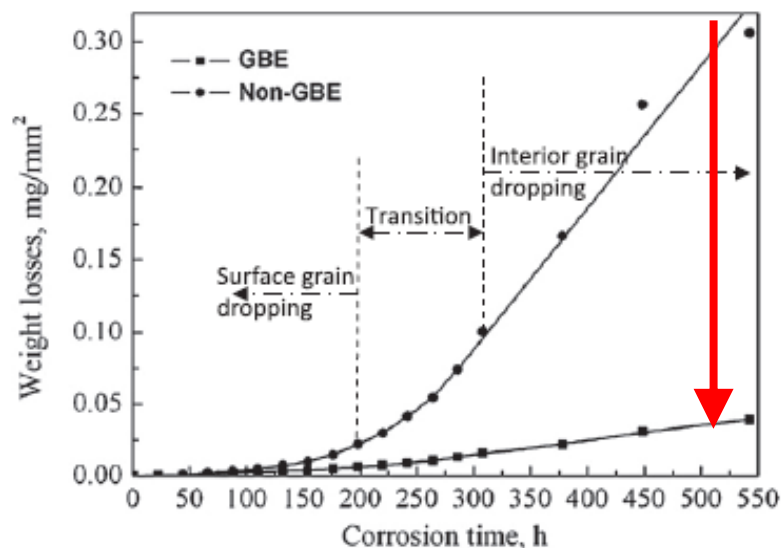


Xia et al., *Journal of Nuclear Materials* (2011)

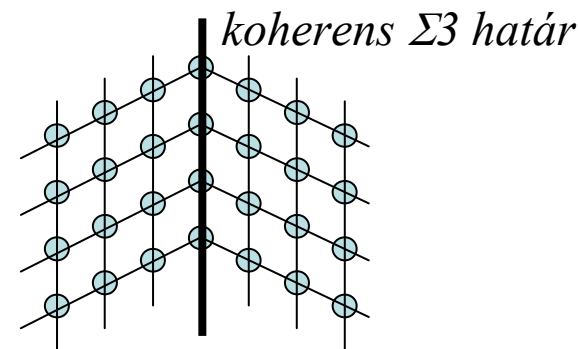


Non-GBE: 51% CSL határ ( $3 \leq \Sigma \leq 29$ )

GBE: 76% CSL határ ( $3 \leq \Sigma \leq 29$ )



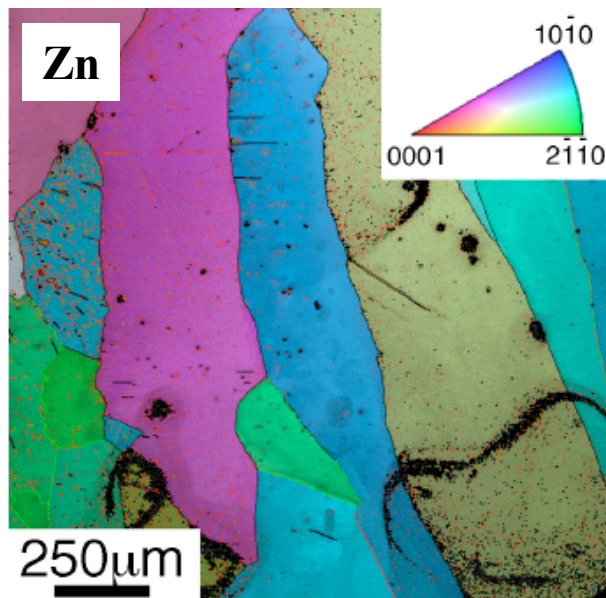
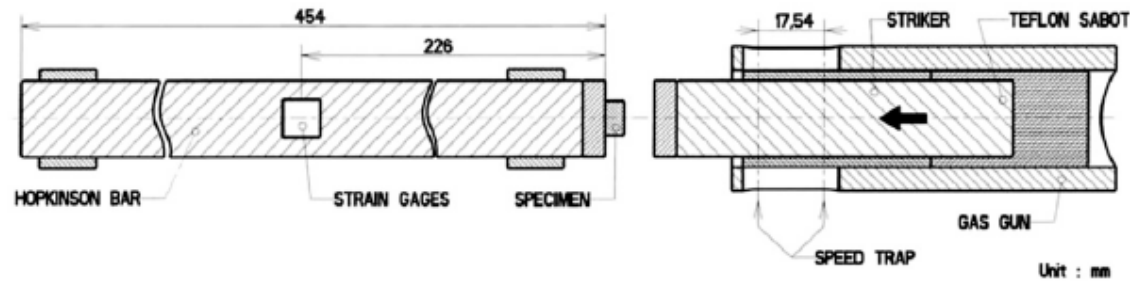
A koherens  $\Sigma 3$  határok megakadályozzák a korrózió terjedését az anyag belseje felé.



## Tervezett kutatási irányok:

A deformáció sebesség hatása a rácshibákra dinamikus alakítás során

**Hopkinson-rúd** (100-500 km/h, def. sebesség:  $\sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ )



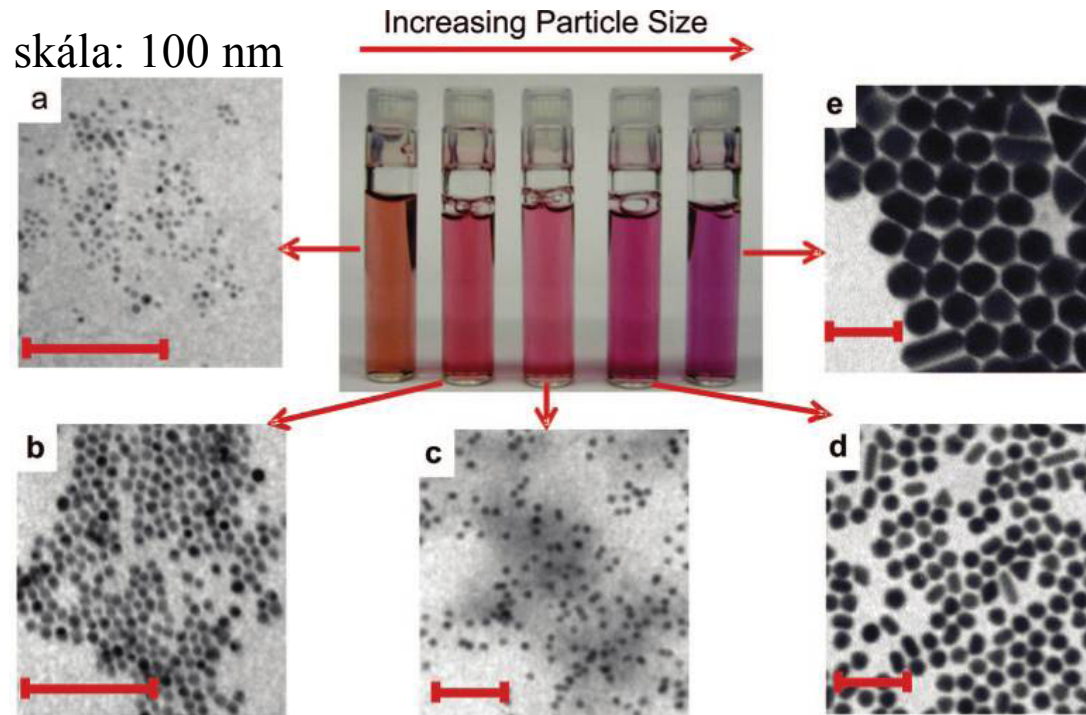
deformáció: 56%  
( $\sim 10^{-4}$  s alatt!)



Együttműködő partner: *Universite Paris 13 (Franciaország)*

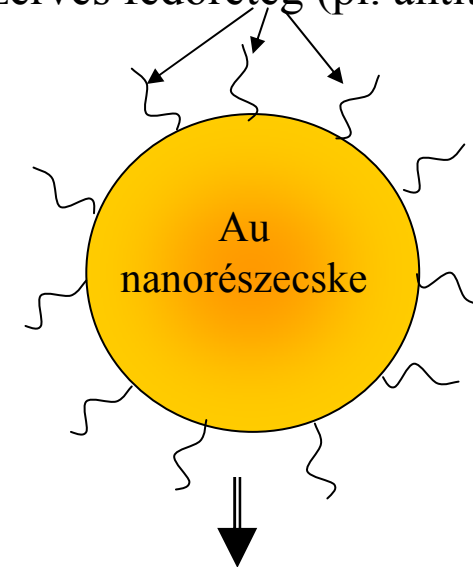
## Rácshibák vizsgálata orvosi felhasználású nanorészecskékben (pl. Au)

A nano-Au részecskék optikai tulajdonságai függenek a méretüktől, alakjuktól és a részecskét körülvevő anyagtól (localized surface plasmon resonance - LSPR)



A rákos sejtek elhelyezkedésének meghatározása

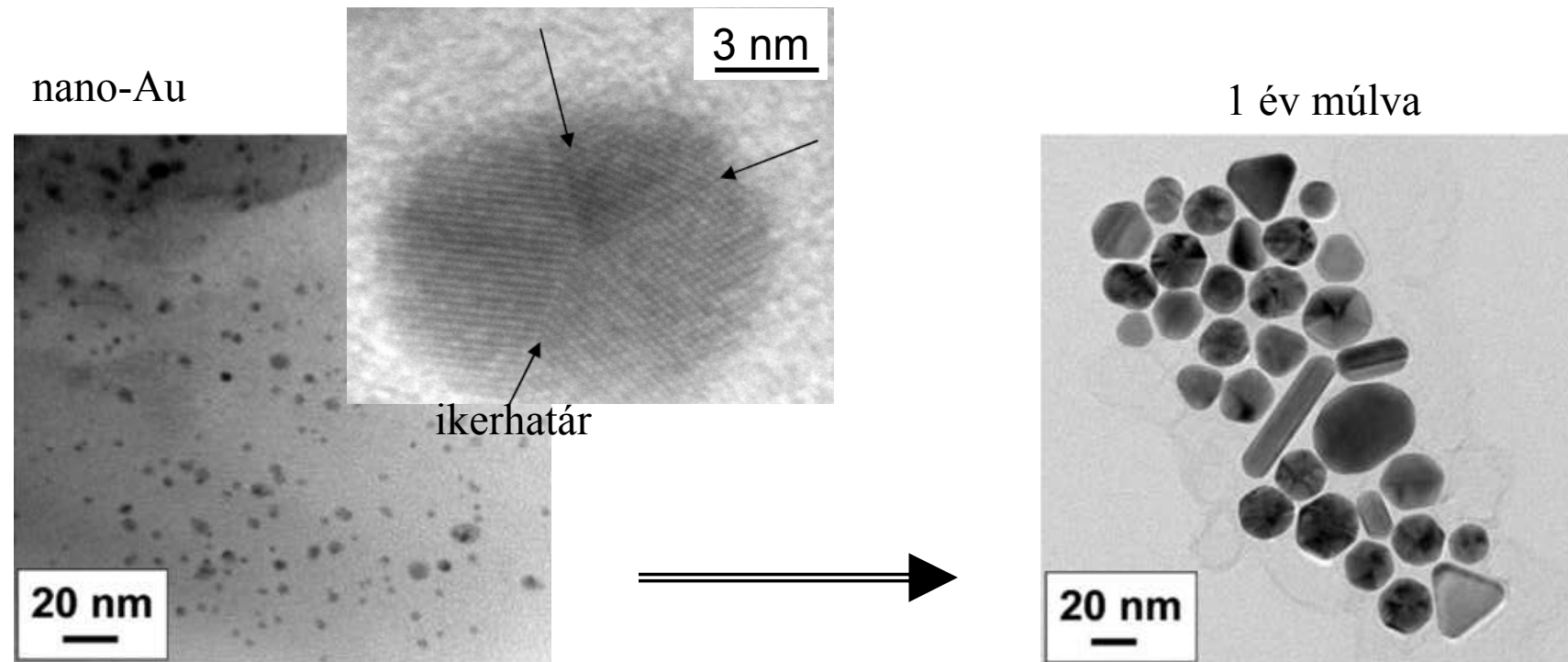
szerves fedőréteg (pl. antitestek)



**Következmények:**

- A rezonancia frekvencia az infravörös tartományba tolódik, amelyre nézve az emberi szövet átlátszó
- A rákos sejtek felületén lévő antigénekhez kötődnek a részecskék

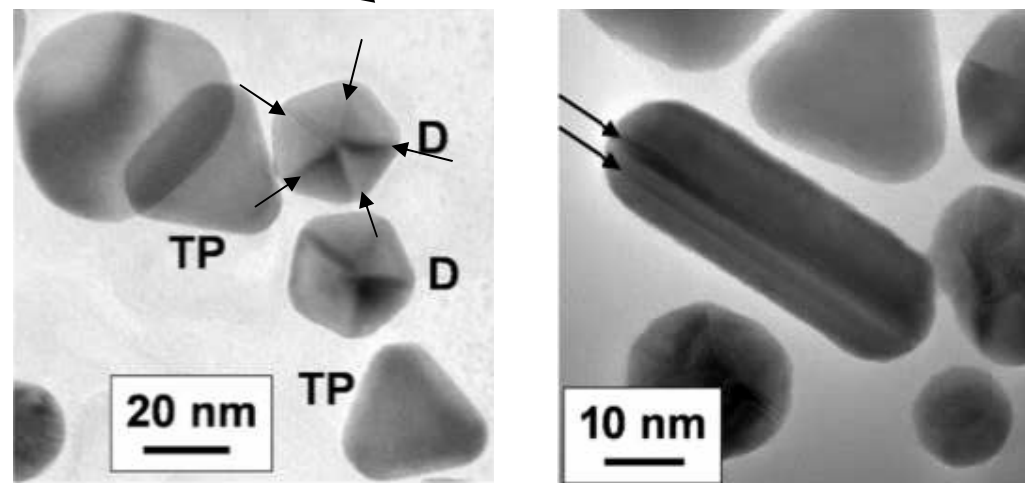




*Együttműködő partner: Hanoi University of Science (Vietnam)*

### Vizsgálandó kérdések:

- Milyen rácshibák vannak a nano-Au részecskékben?
- Ezeknek milyen a hatása az orvosi alkalmazhatóságra és a részecskék stabilitására?



*Lábár János TEM felvételei*