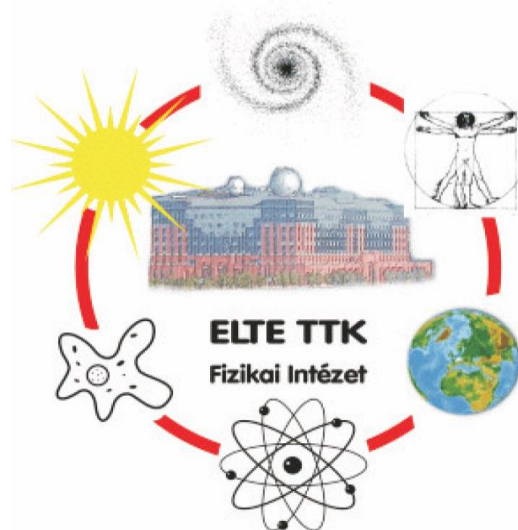


Nanoszemcsés anyagok mikroszerkezete és vizsgálata

Jenei Péter

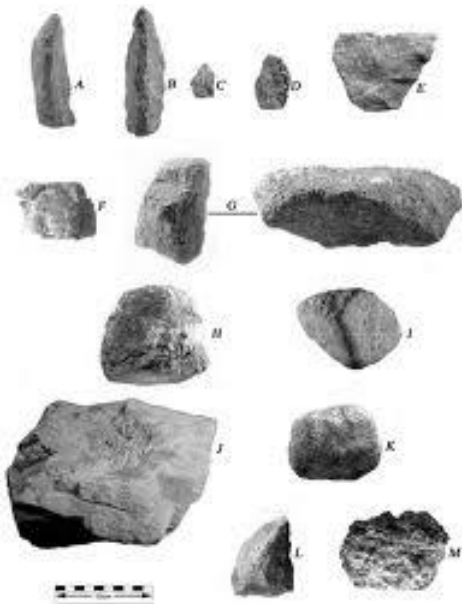
Eötvös Loránd Tudományegyetem
Anyagfizikai Tanszék

Budapest
2014



A felhasznált anyagok minősége és mennyisége meghatározza meg az adott kor civilizációját

Kőkorszak



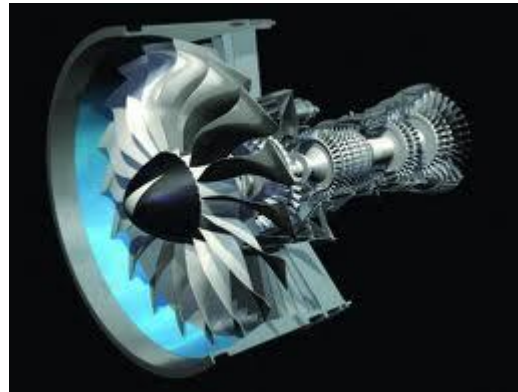
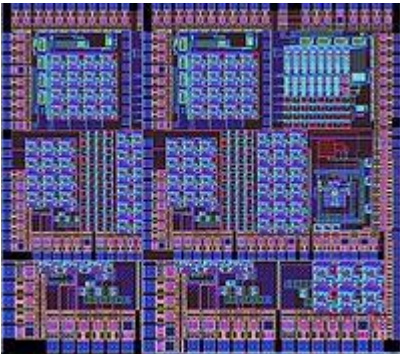
Bronzkorszak



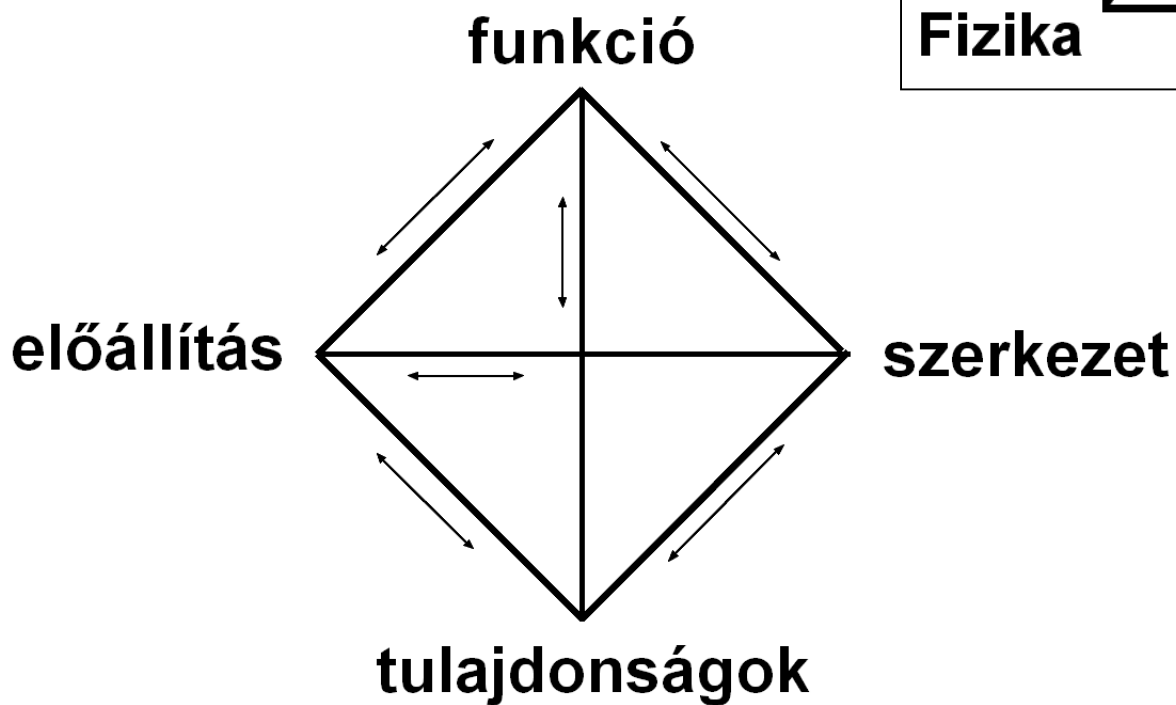
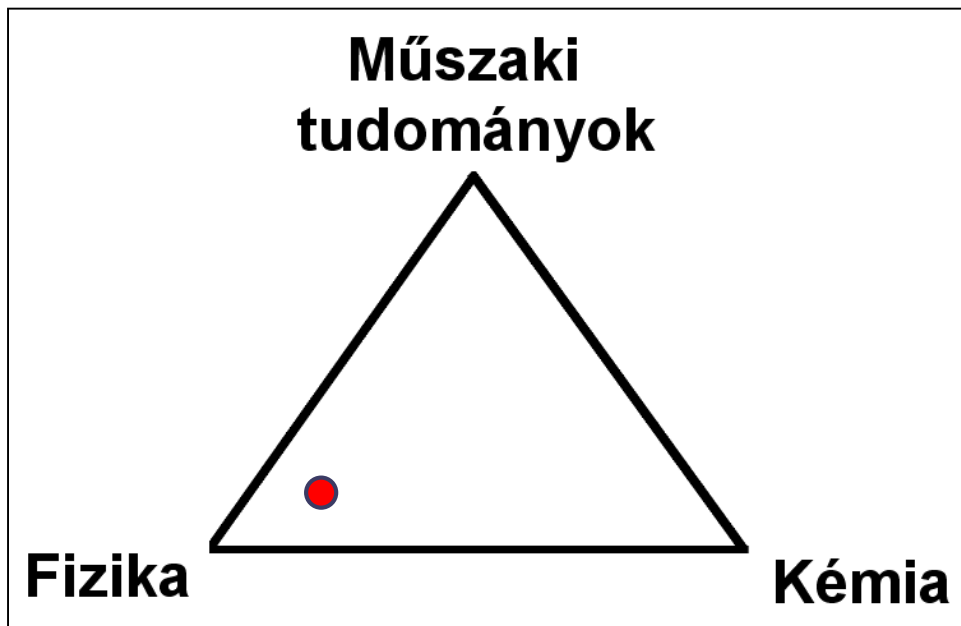
Vaskorszak



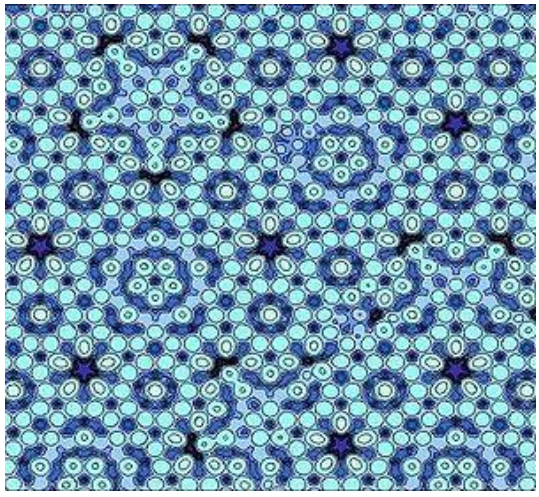
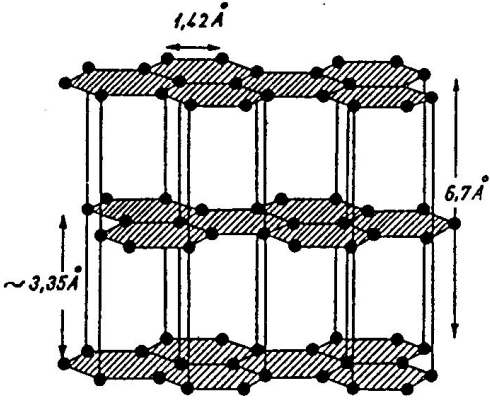
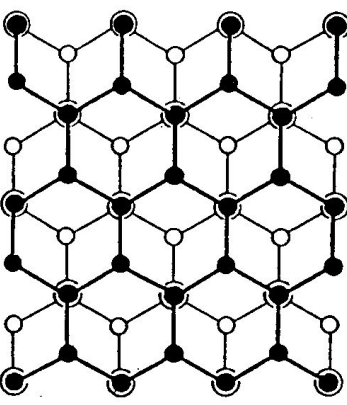
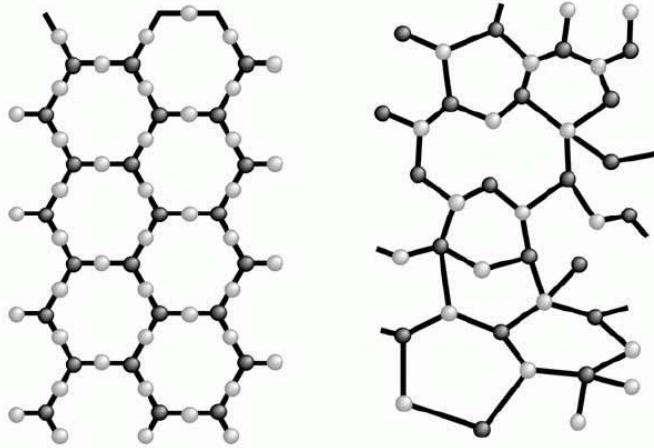
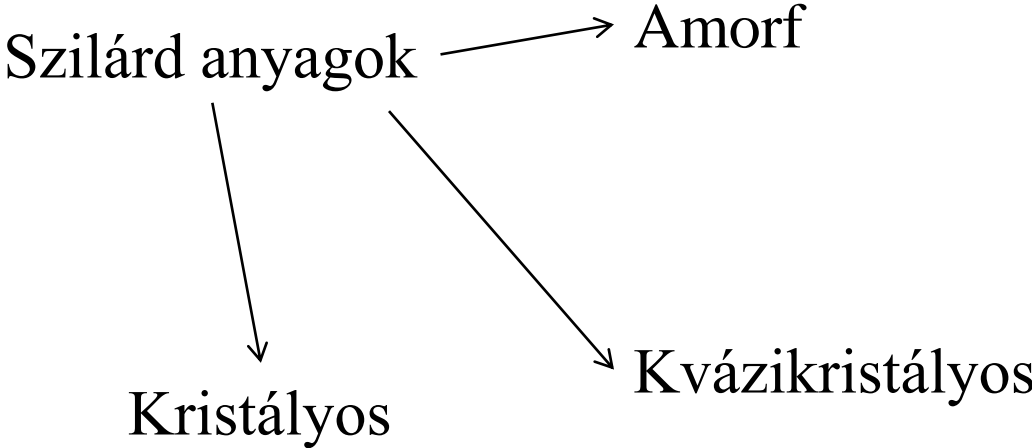
Jelenleg a **tervezett anyagok** korszakában járunk.



Anyagtudomány



Szerkezet



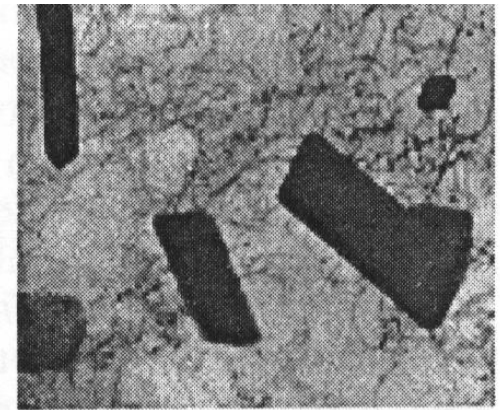
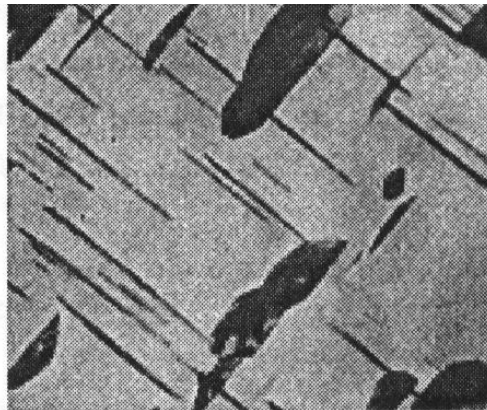
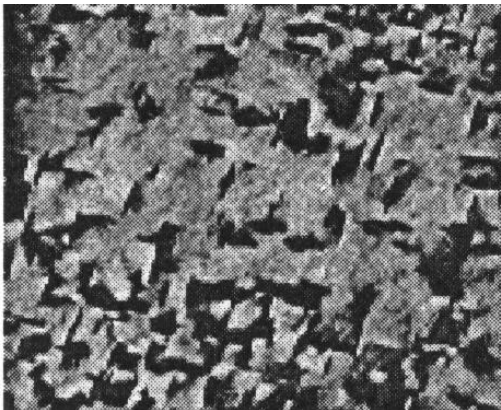
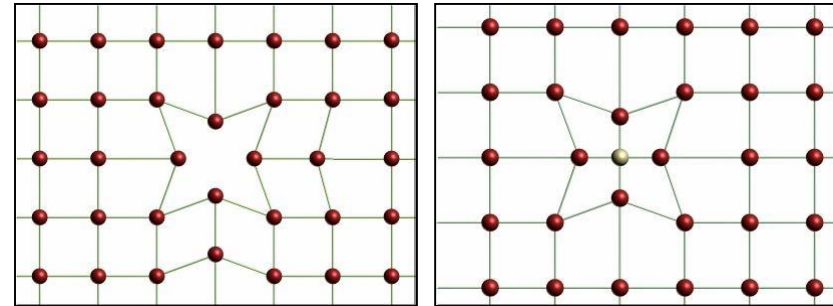
Kristályhibák

1) Ponthibák (vakancia, szennyező atom)

2) Vonalhibák (**diszlokáció**)

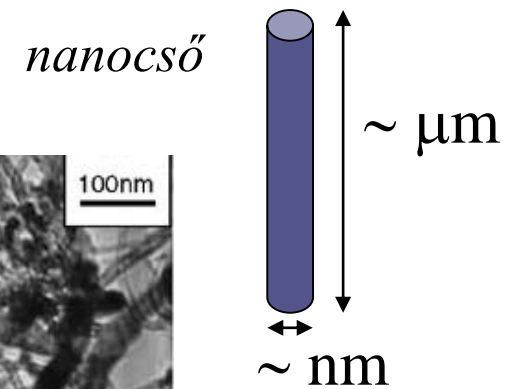
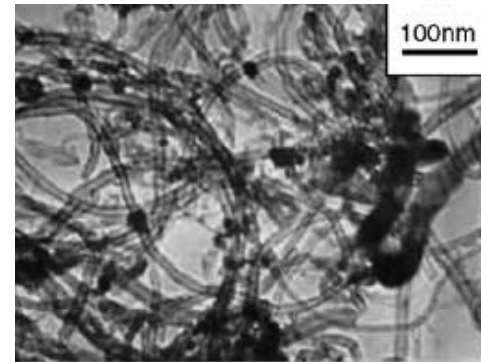
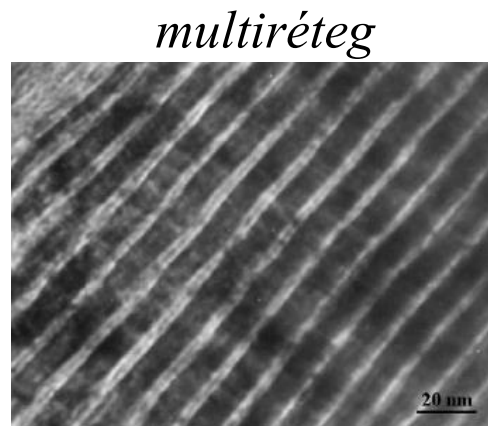
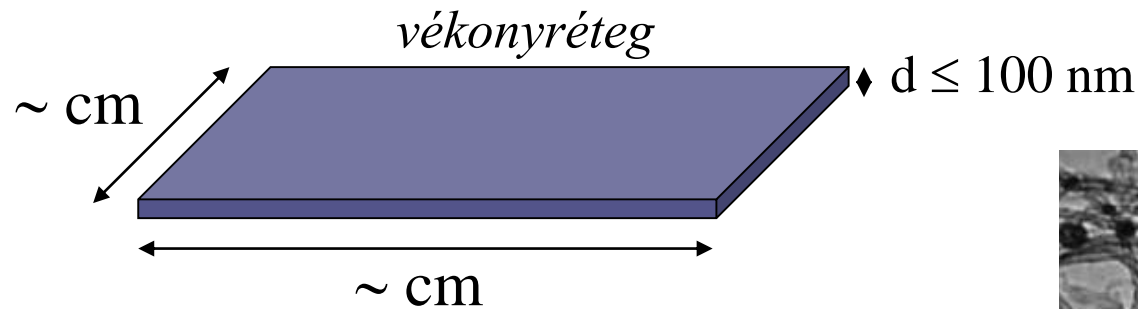
3) Felületi hibák (**szemcsehatár**, rétegződési hiba, ikerhatár)

4) Térfogati hibák (kiválások)

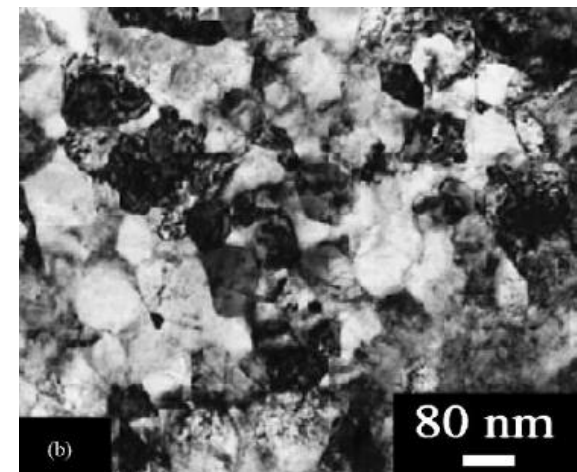


Nanoszerkezetű anyagok

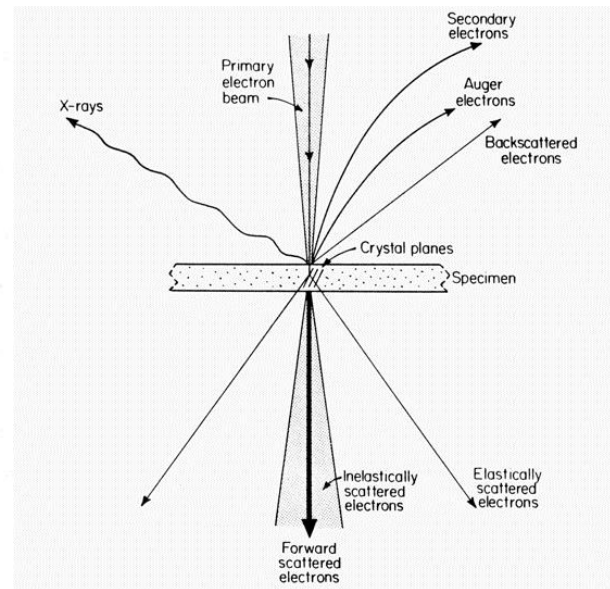
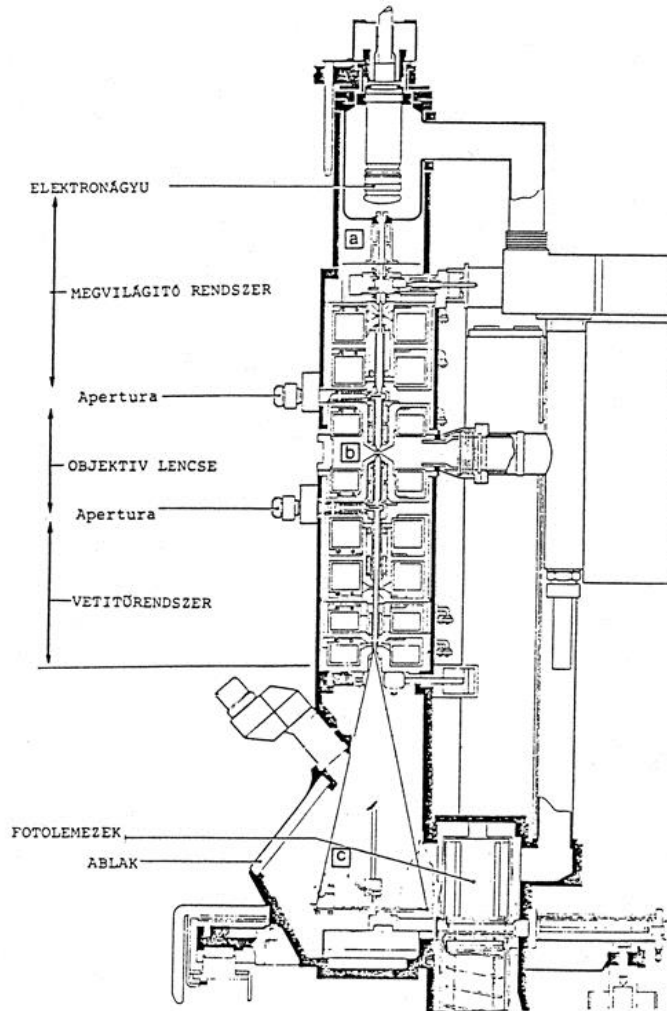
$d \leq 100 \text{ nm}$ teljesül a tér egy vagy két irányában



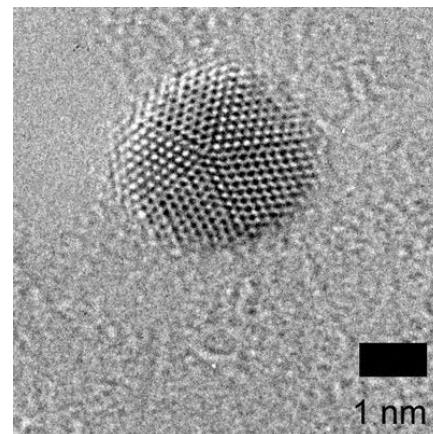
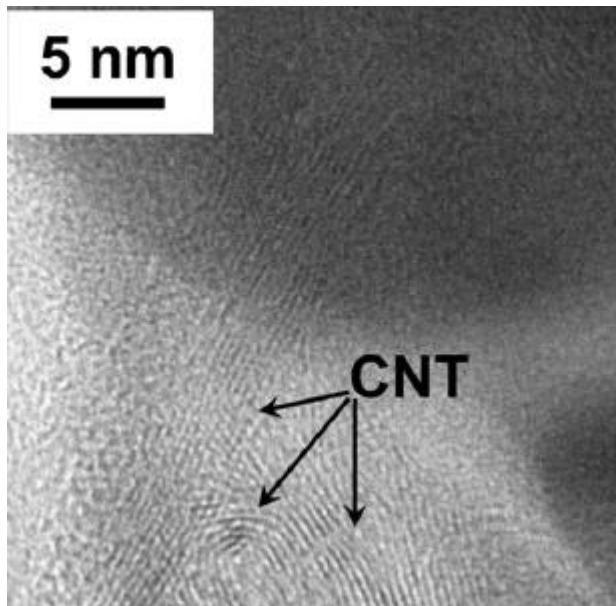
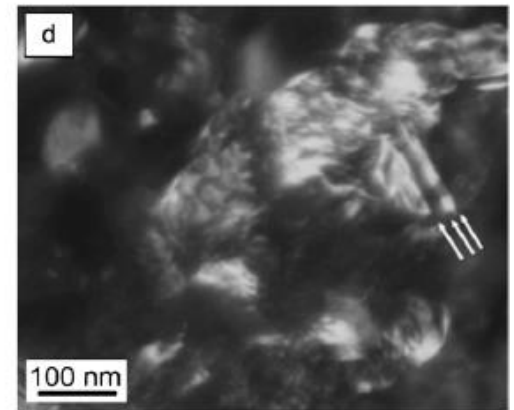
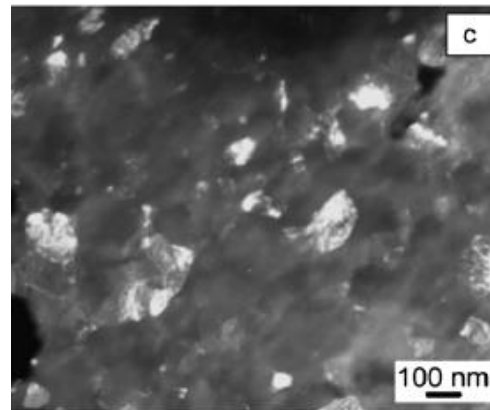
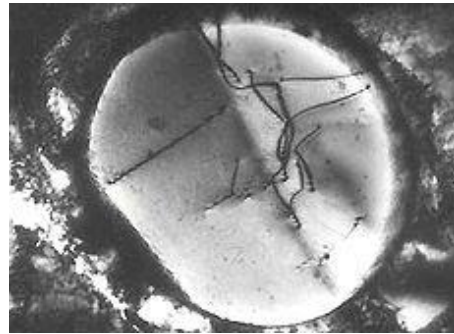
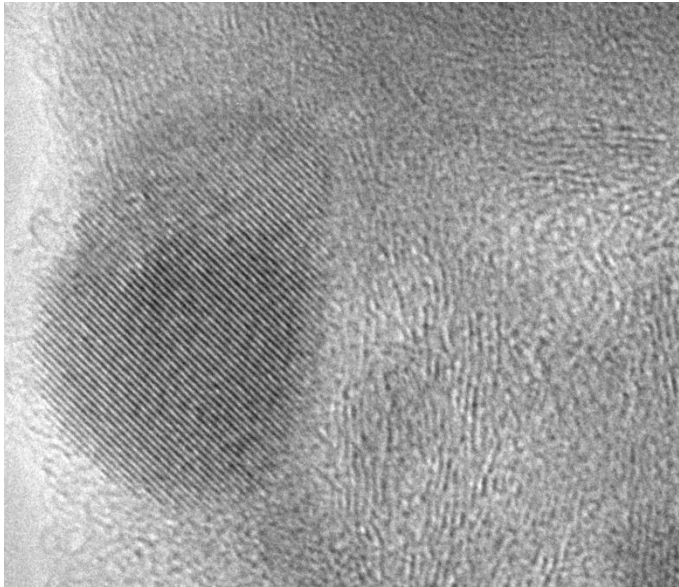
Nanokristályos anyagok: $d \leq 100 \text{ nm}$ a tér mindhárom irányában



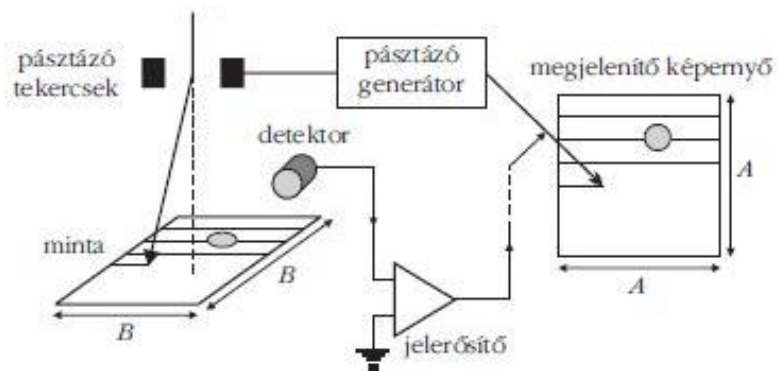
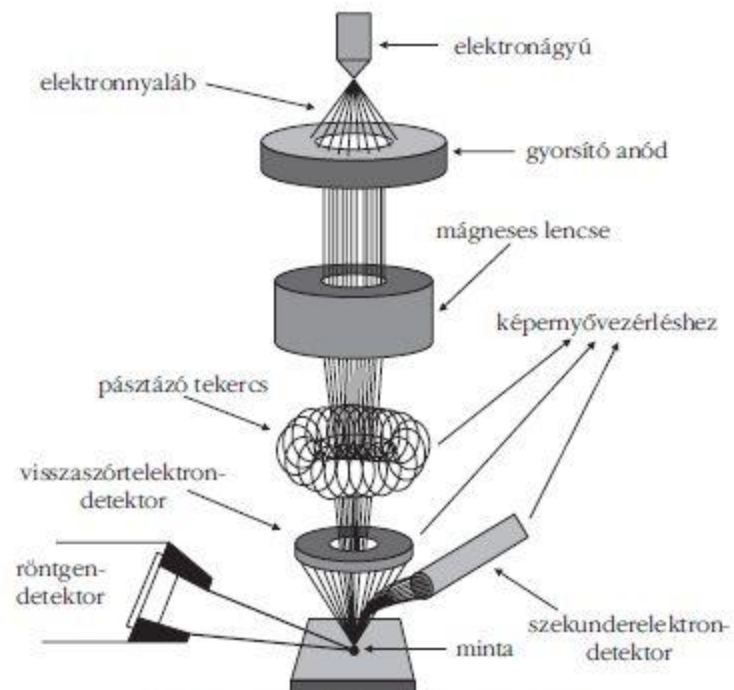
Transzmissziós elektronmikroszkóp (Transmission Electron Microscope (TEM))



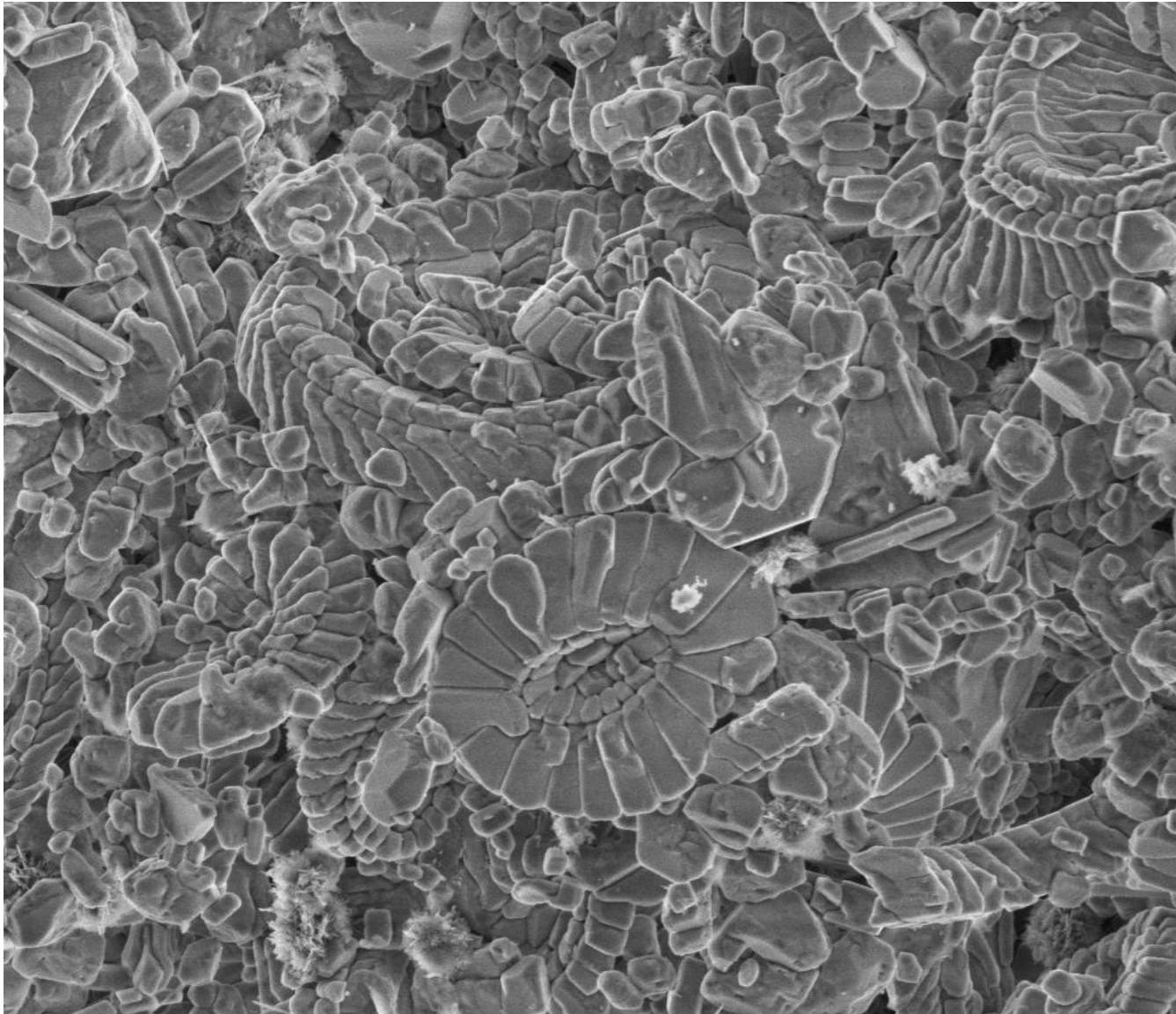
Az elektron-minta
kölsönhatás
„termékei”




Pásztázó elektronmikroszkóp (Scanning Electron Microscope (SEM))



FEI Quanta 3D típusú, nagyfelbontású,
kétsugaras készülék



	HV	curr	spot	det	WD	5 μ m
3.00 kV	4.99 pA	3.5	ETD	10.2 mm	kreta	

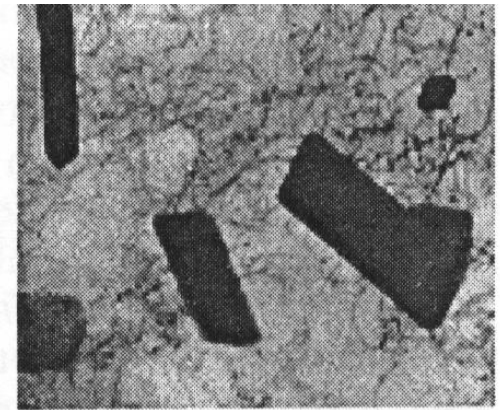
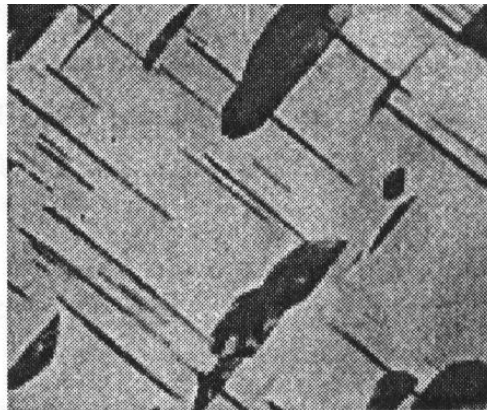
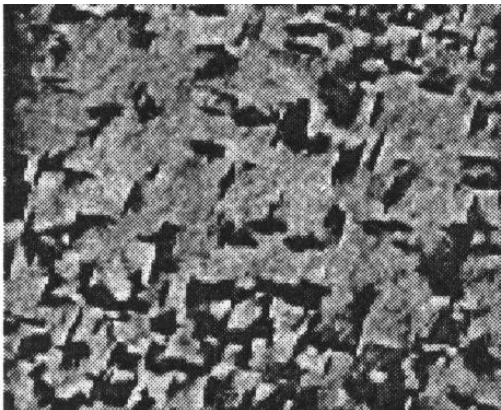
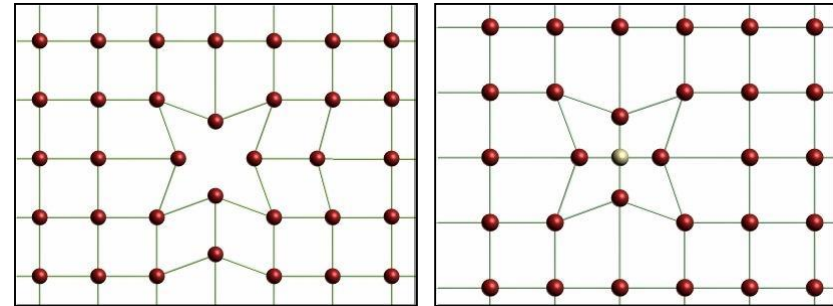
Kristályhibák

1) Ponthibák (vakancia, szennyező atom)

2) Vonalhibák (**diszlokáció**)

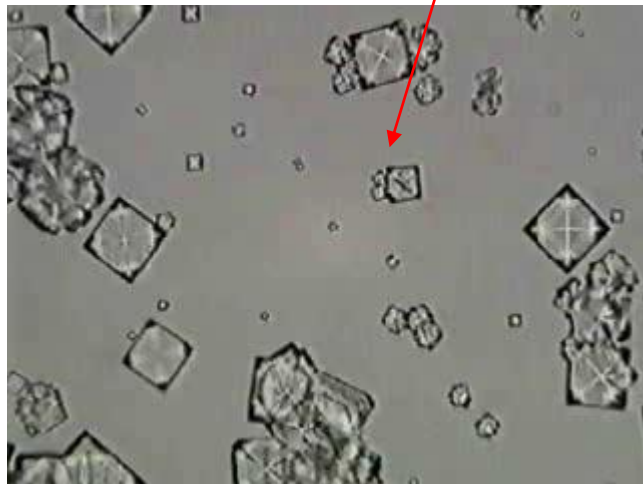
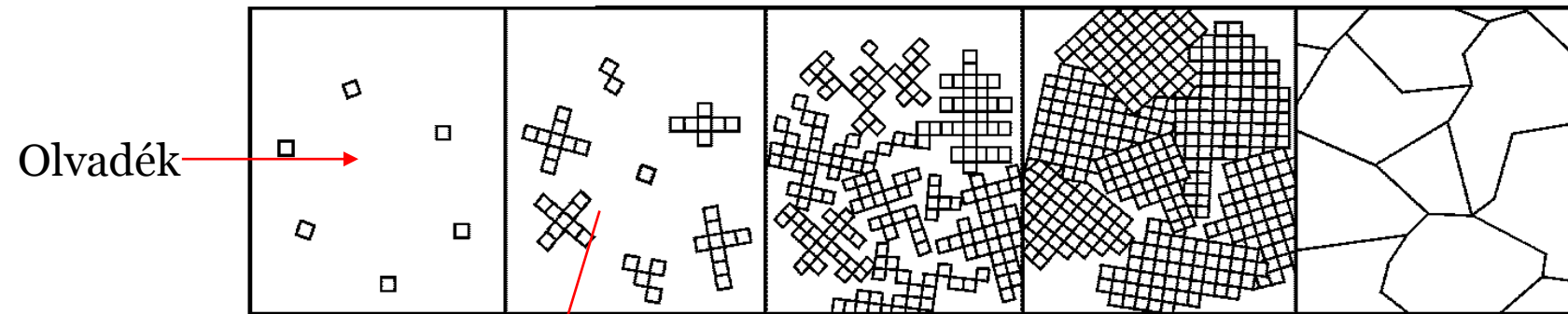
3) Felületi hibák (**szemcsehatár**, rétegződési hiba, ikerhatár)

4) Térfogati hibák (kiválások)

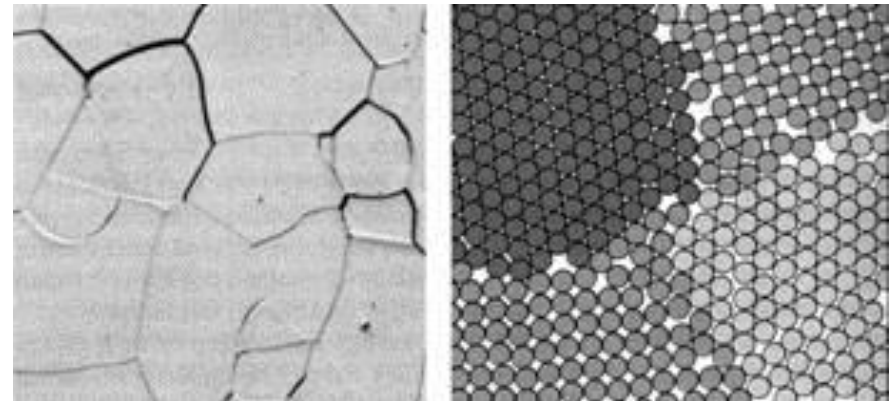


Szemcseszerkezet

A kristályosodás csírák képződésével kezdődik → növekednek → Találkozásakor akadályozzák egymás további növekedését

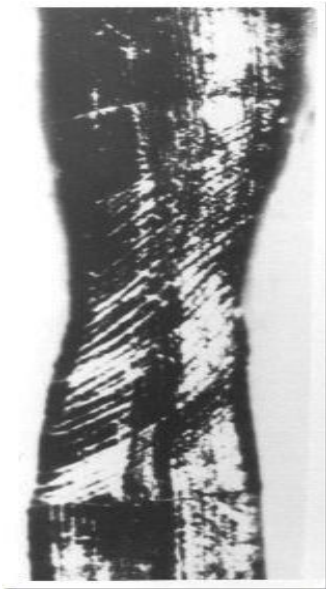


Orientáció különbség van két szomszédos szemcse között

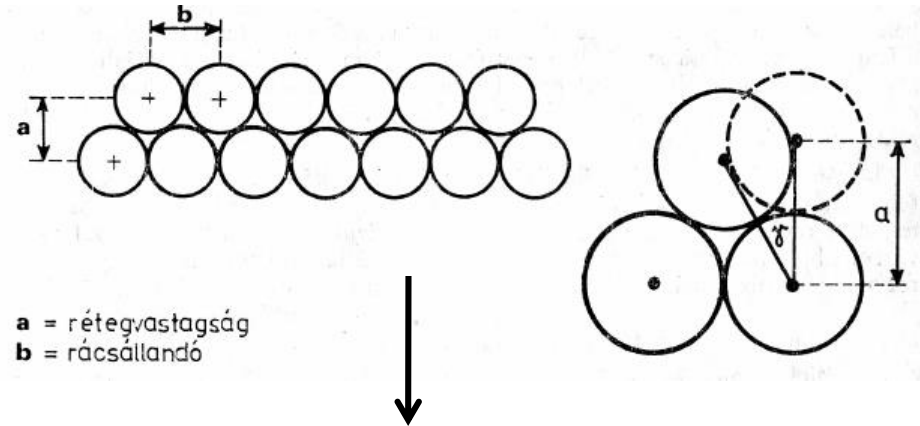


Diszlokáció

Képlékeny (maradandó) alakváltozás



Folyáshatár becslése

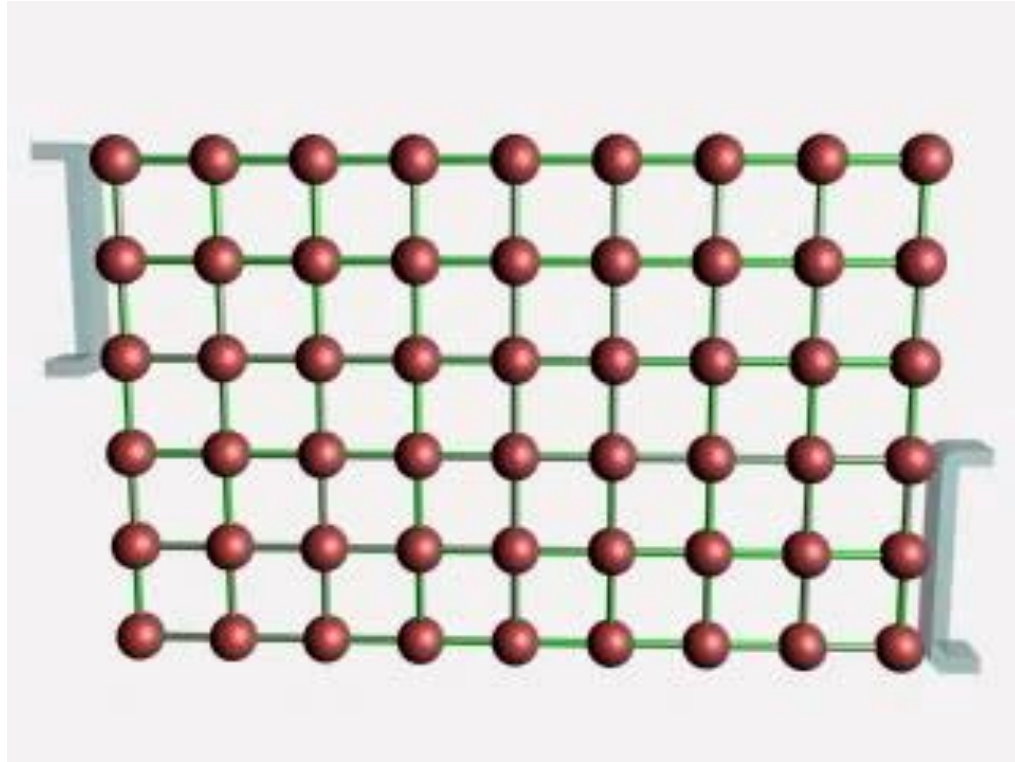


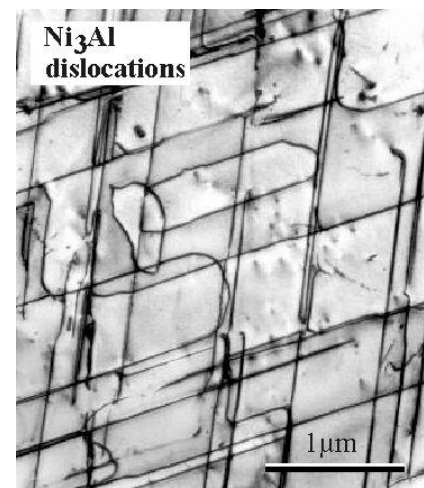
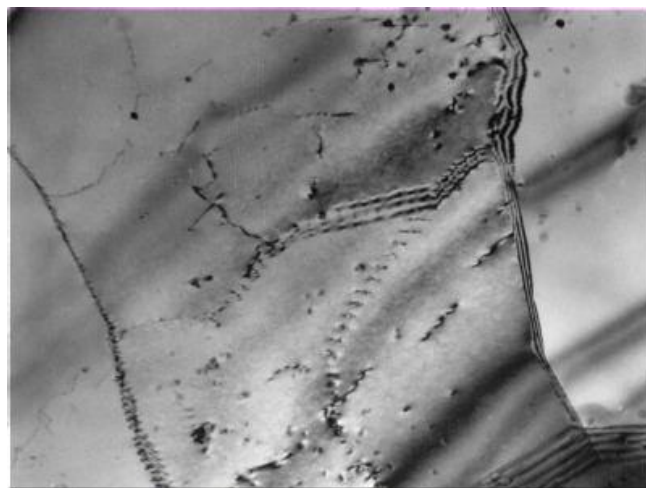
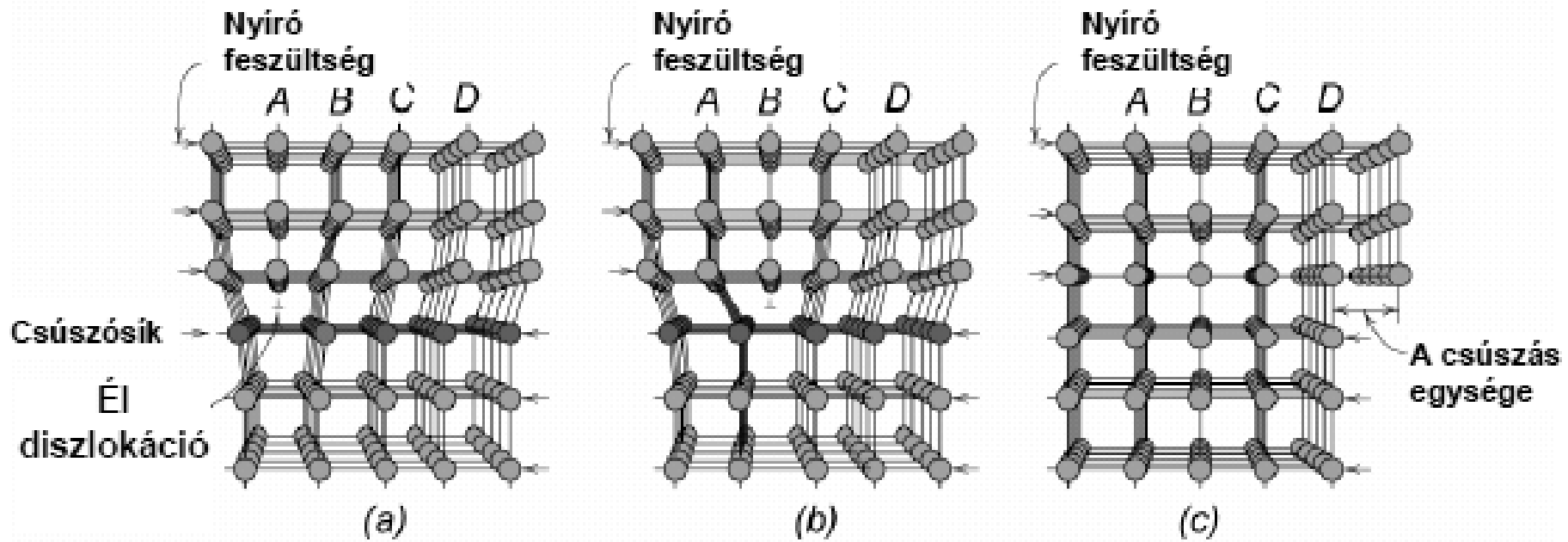
Probléma: Az elméleti folyáshatár 1000-szer nagyobb a kísérleti értéknél

Megoldás: A csúszás fokozatosan történik

↓
diszlokáció

Taylor Orován Polányi (1934)









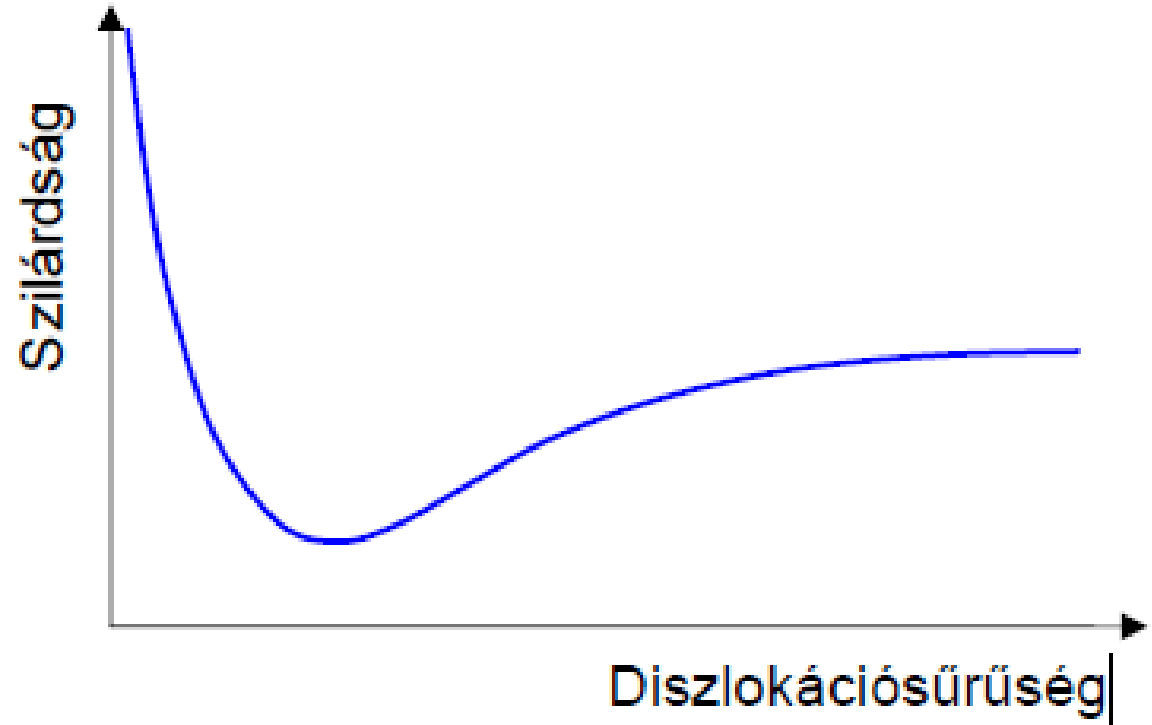
Szilárdságnövelési eljárások

- Képlékeny alakítás

- Szemcsefinomítás

- Ötvözés

- Kiválásos keményedés



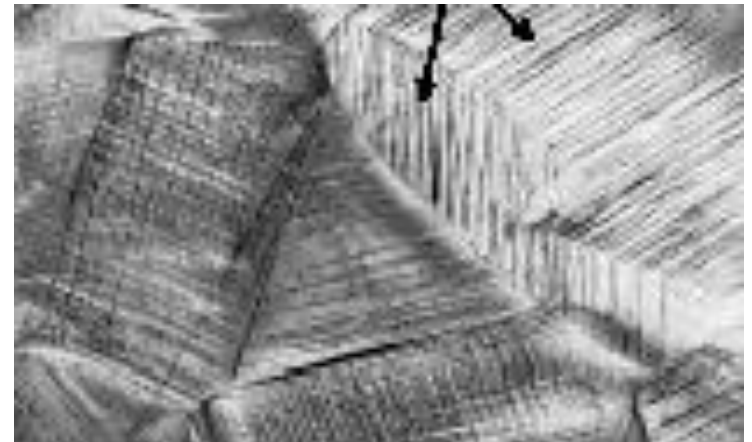
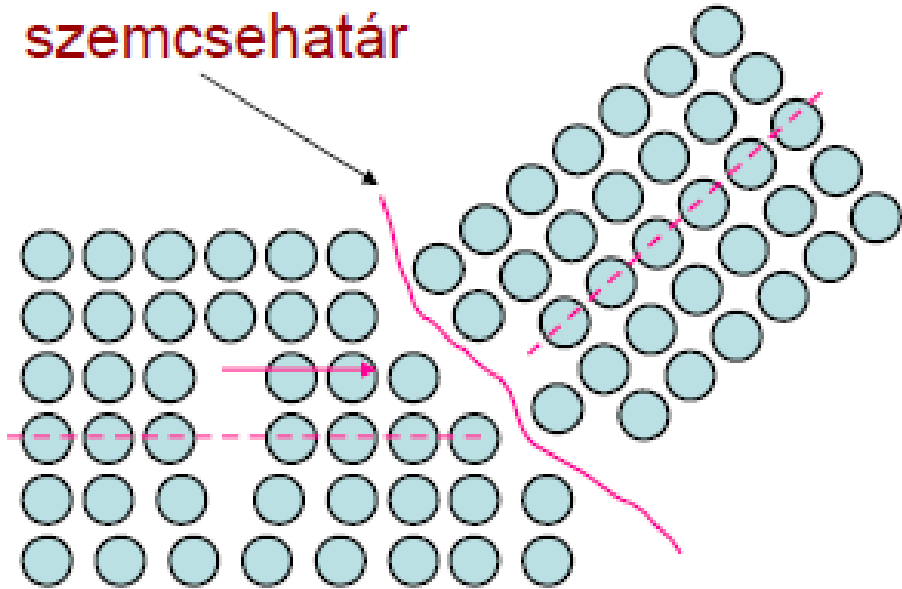
Szilárdságnövelési eljárások

- Képlékeny alakítás

- Szemcsefinomítás

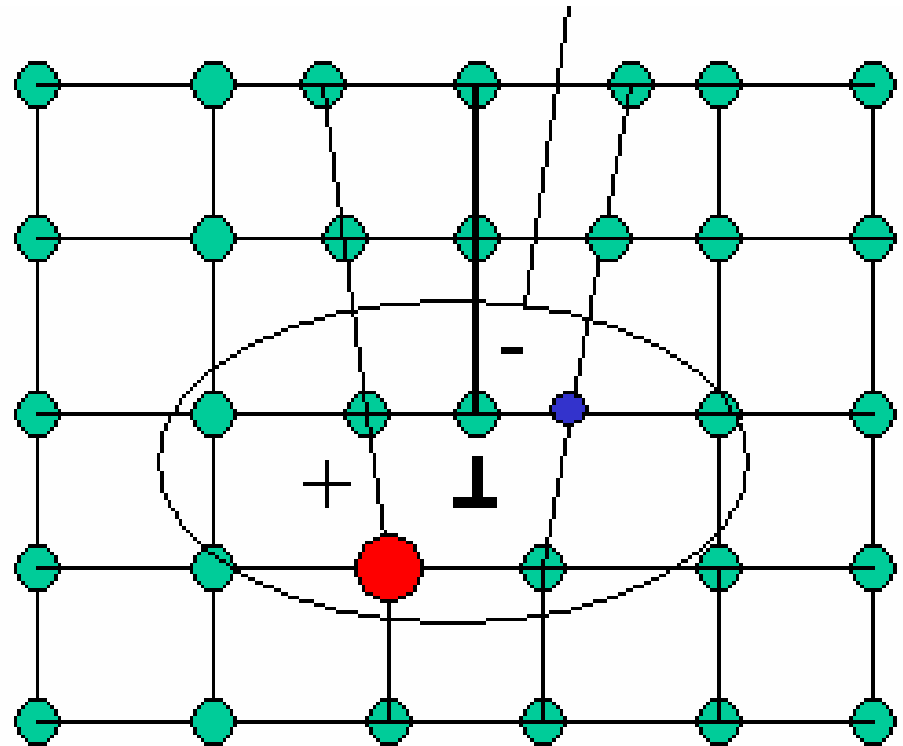
- Ötvözés

- Kiválásos keményedés



Szilárdságnövelési eljárások

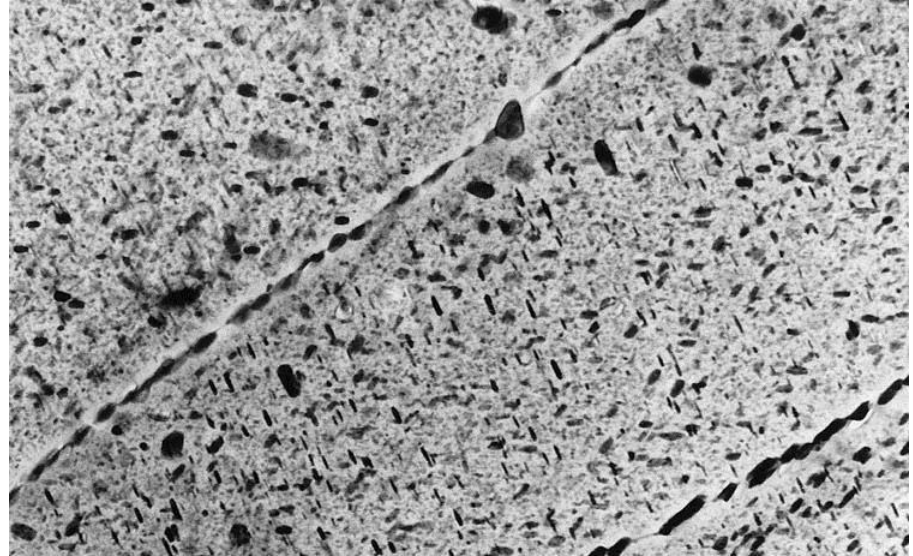
- Képlékeny alakítás
- Szemcsefinomítás
- Ötvözés
- Kiválásos keményedés



Szilárdságnövelési eljárások

- Képlékeny alakítás

- Szemcsefinomítás



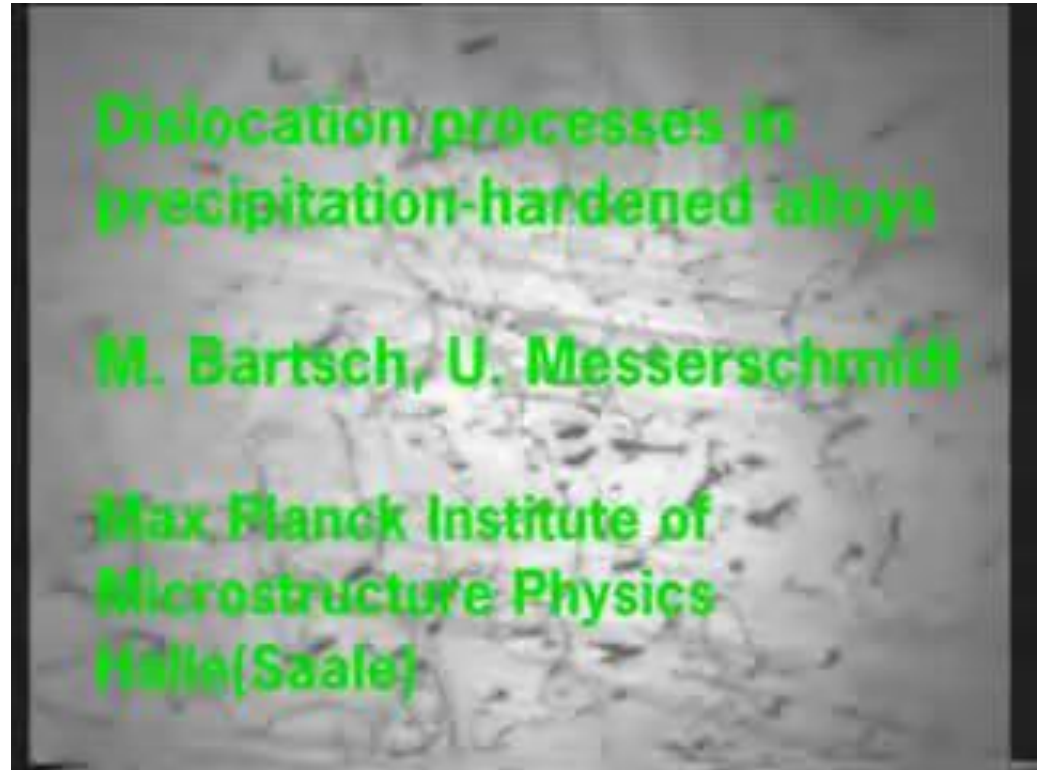
- Ötvözés

- Kiválósos keményedés

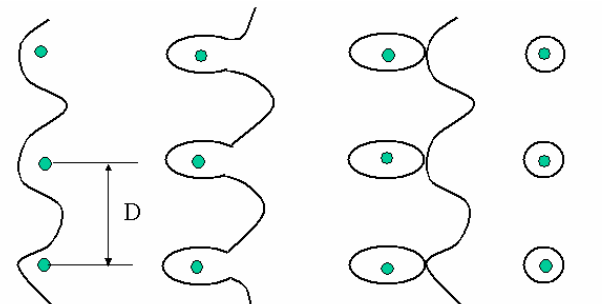


Szilárdságnövelési eljárások

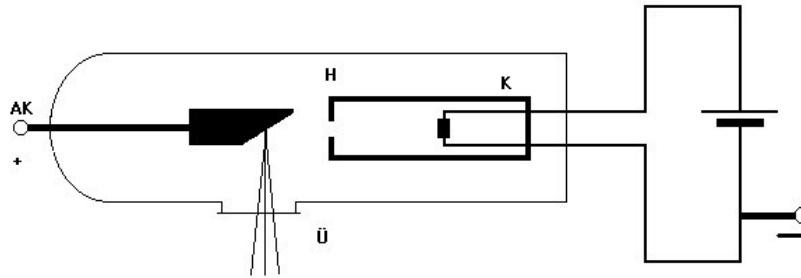
- Képlékeny alakítás
- Szemcsefinomítás
- Ötvözés



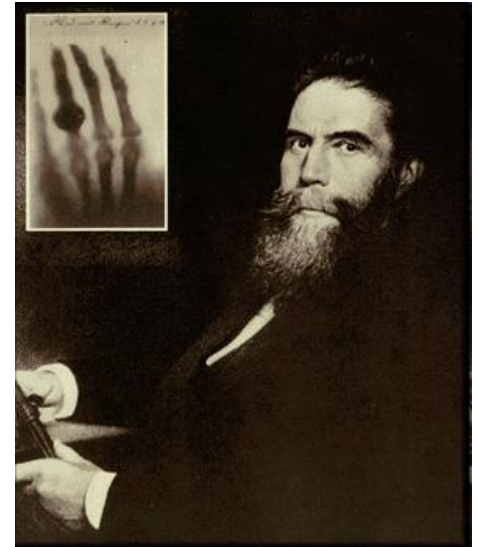
- Kiválásos keményedés



Röntgen (X-ray) sugárzás



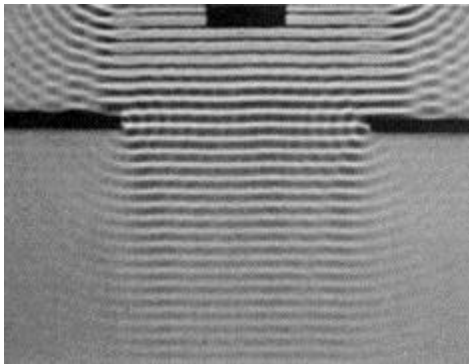
Sugárzás
hullámhossza
~ 0,1 nm



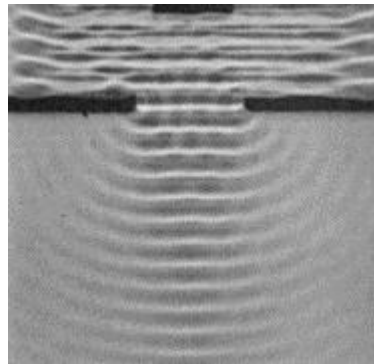
W. Conrad Röntgen

Diffrakció

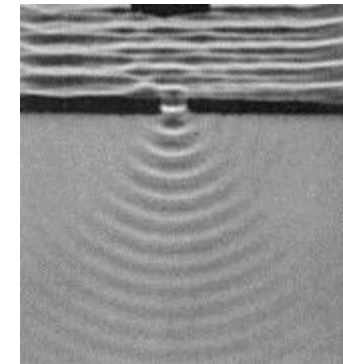
$d \gg \lambda$



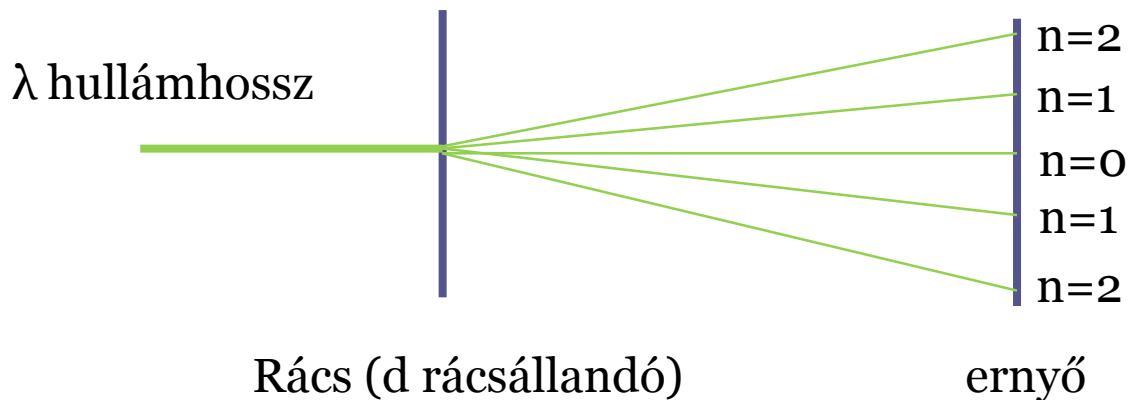
$d \sim \lambda$



$d < \lambda$

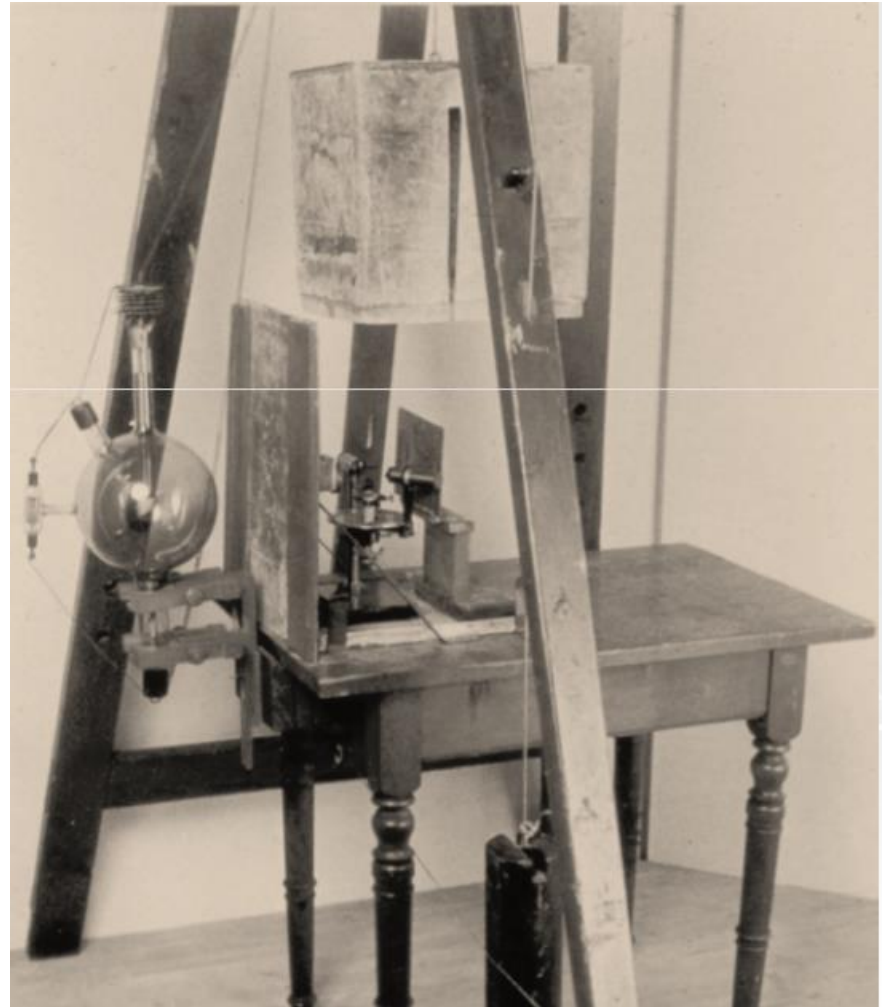
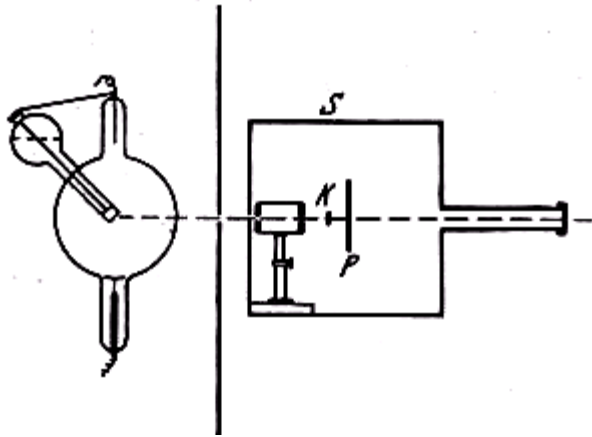


diffrakció: (magyarul elhajlás) minden olyan jelenség, amikor a fény terjedési iránya a geometriailag meghatározható iránytól jelentősen eltér.

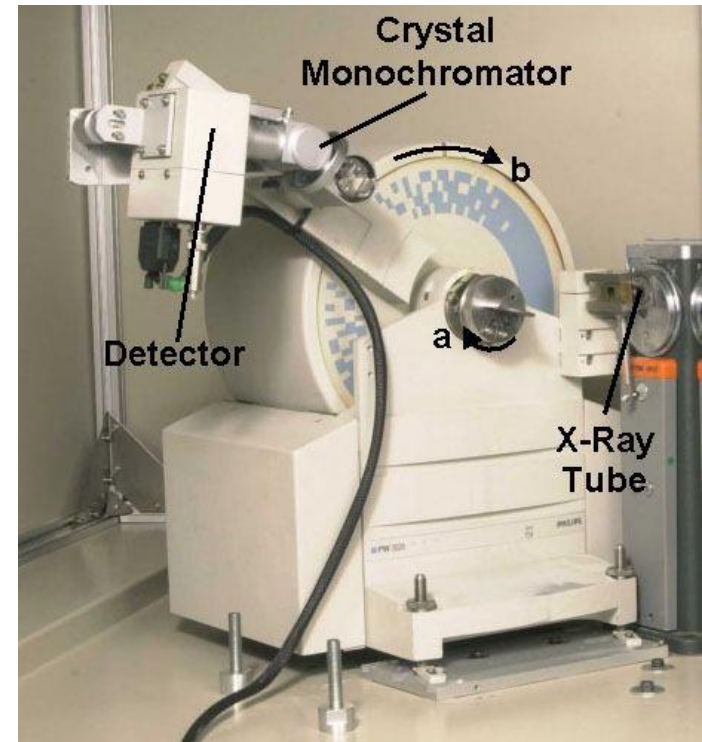
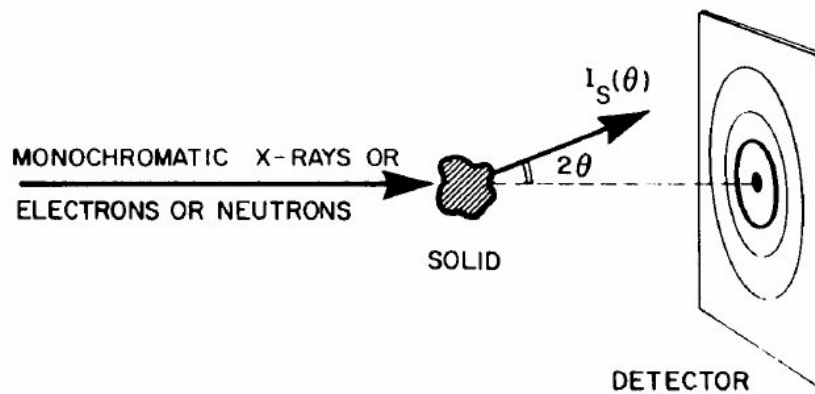
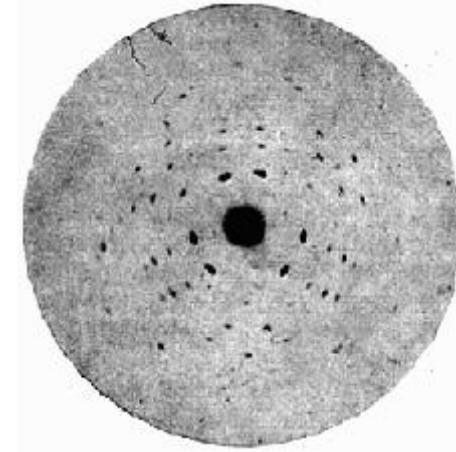
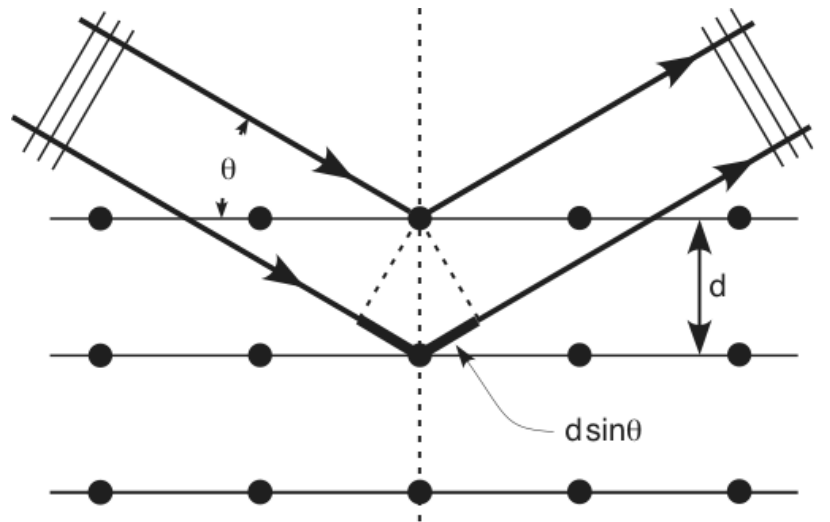


$$d \sin \alpha = n\lambda$$

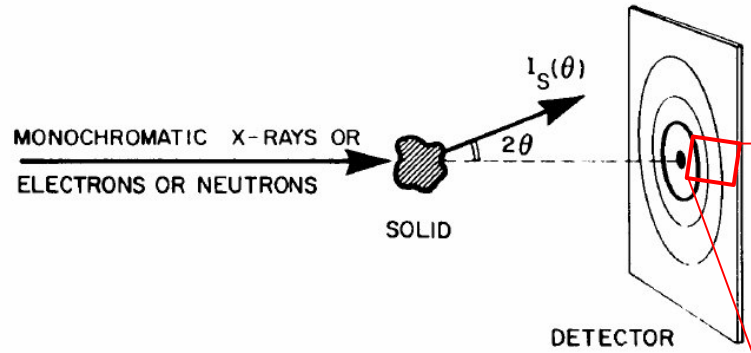
Az első röntgen diffrakciós kísérlet (Laue, 1912)



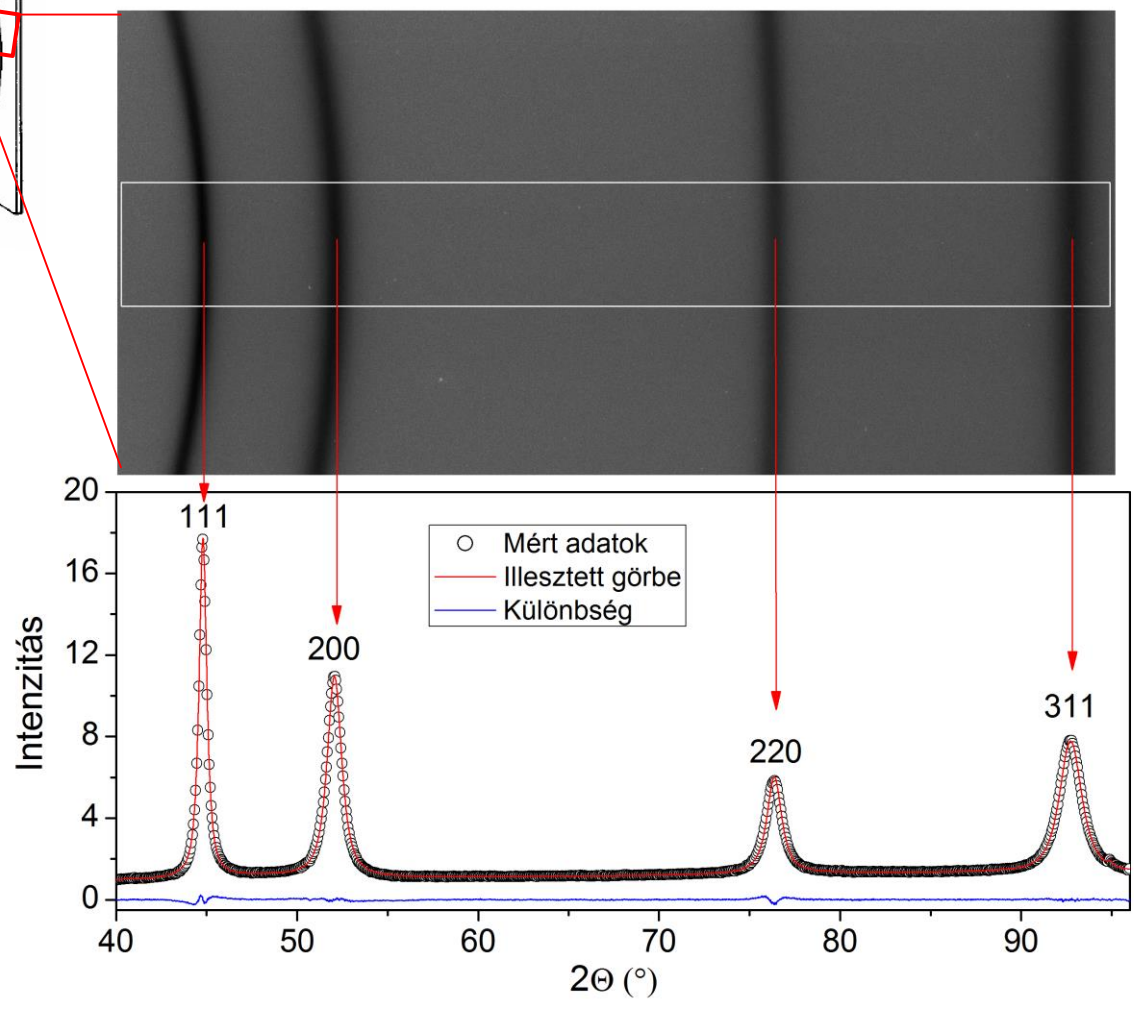
Bragg-egyenlet: $2d \cdot \sin \alpha = \lambda$



Diffraktogram

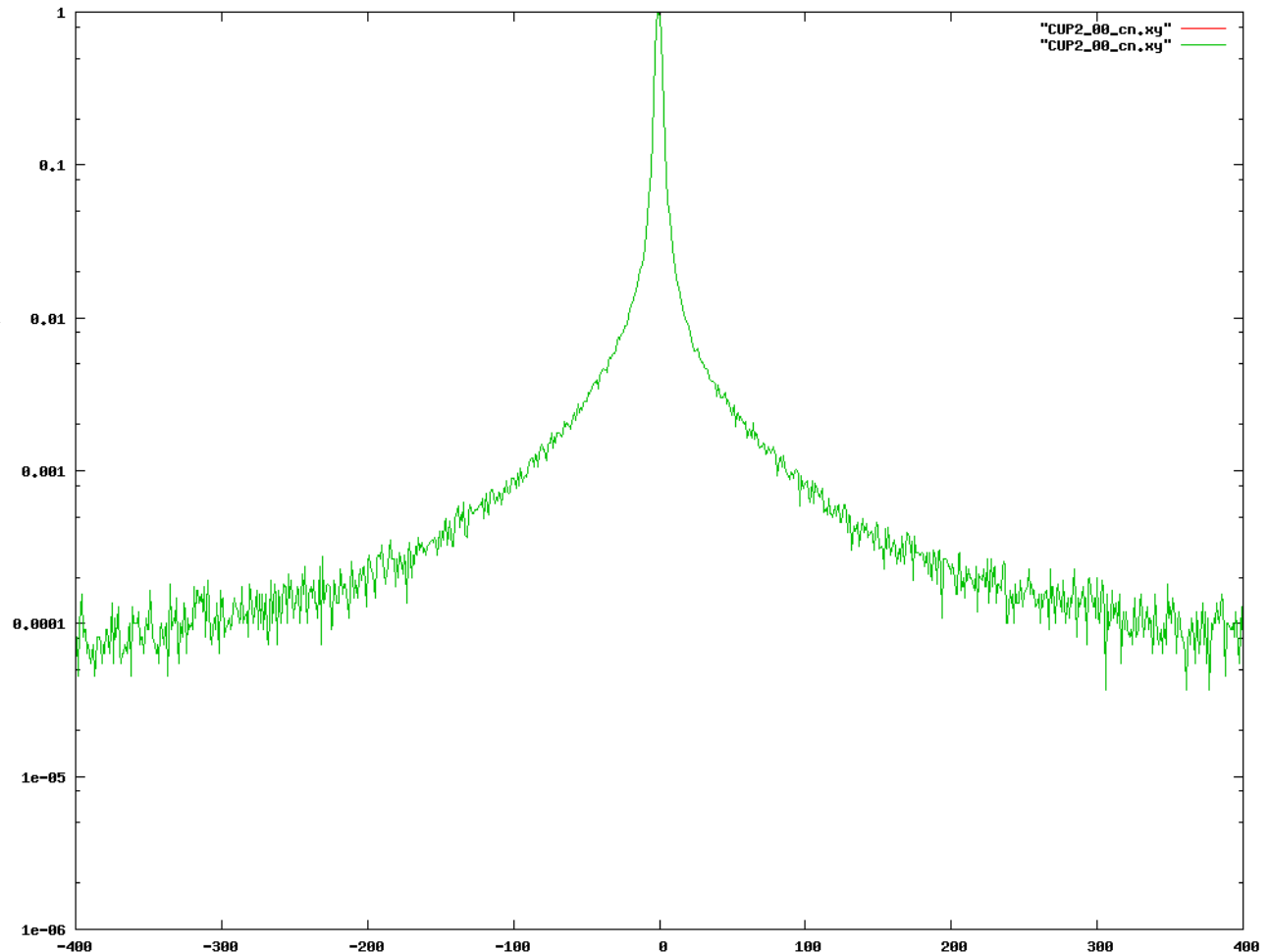


A csúcsok szélessége jellemző a mikroszerkezetre



A röntgensúcsok kiszélesedése

Minél több a rácshiba, annál szélesebbek a csúcsok



Deformáció
közben figyeljük
a csúcs
alakváltozását

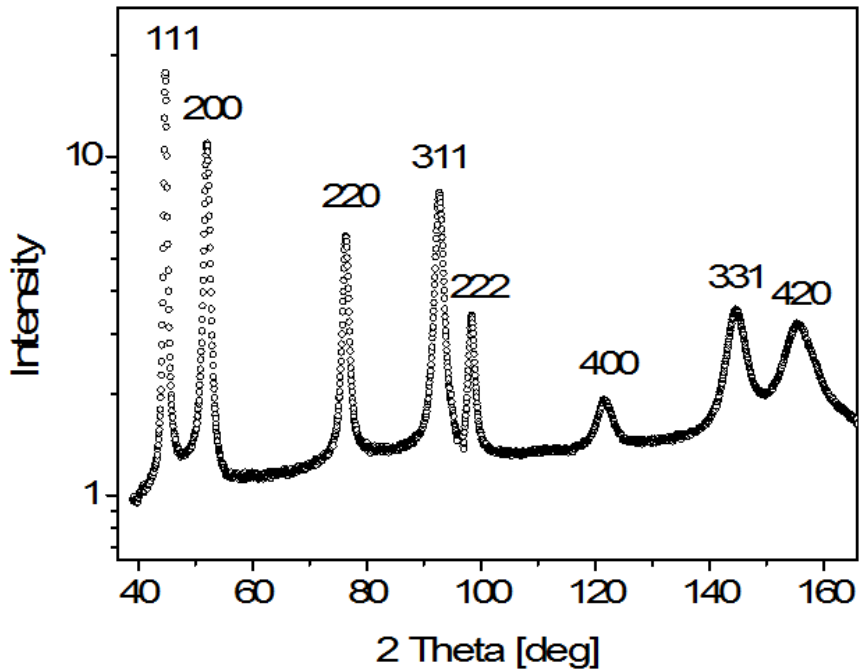
Röntgen vonalprofil analízis (eCMWP módszer)

Elméleti modell

$$A(L) = A^S(L) \cdot A^D(L) \quad \rightarrow \quad A^D(g, L) = \exp\left(-2\pi^2 L^2 g^2 \frac{b^2}{4\pi} \rho C w \left(\frac{L}{R_e^*}\right)\right)$$

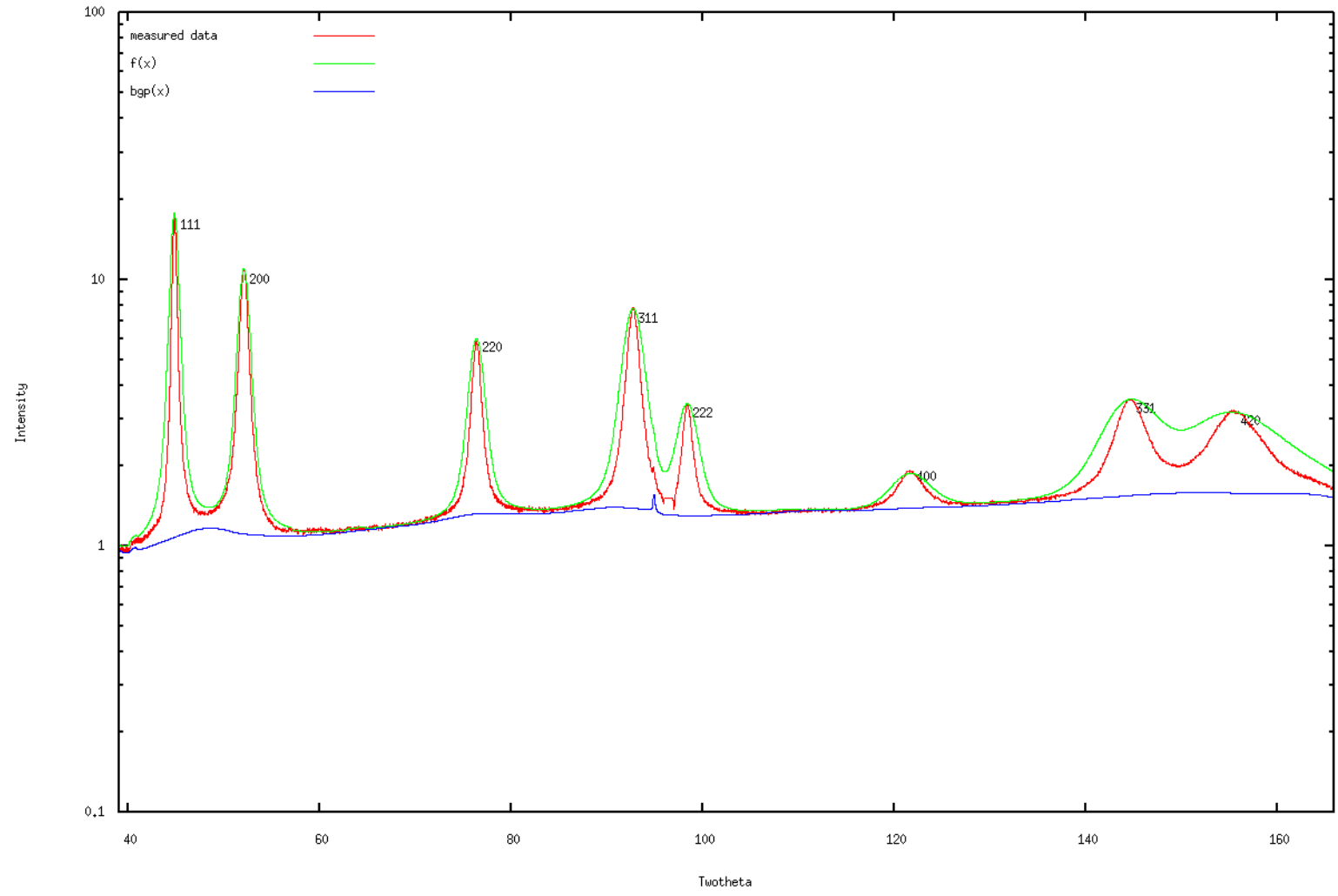
$$A^S(L) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[\frac{\ln\left(\frac{|L|}{m}\right)}{\sqrt{2}\sigma} - \frac{3\sqrt{2}}{2}\sigma\right] - \frac{3}{4m \exp(8,125\sigma^2)} |L| \operatorname{erfc}\left[\frac{\ln\left(\frac{|L|}{m}\right)}{\sqrt{2}\sigma} - \sqrt{2}\sigma\right] + \frac{3}{4m^3 \exp(10,125\sigma^2)} |L|^3 \operatorname{erfc}\left[\frac{\ln\left(\frac{|L|}{m}\right)}{\sqrt{2}\sigma}\right]$$

Mért diffraktogram



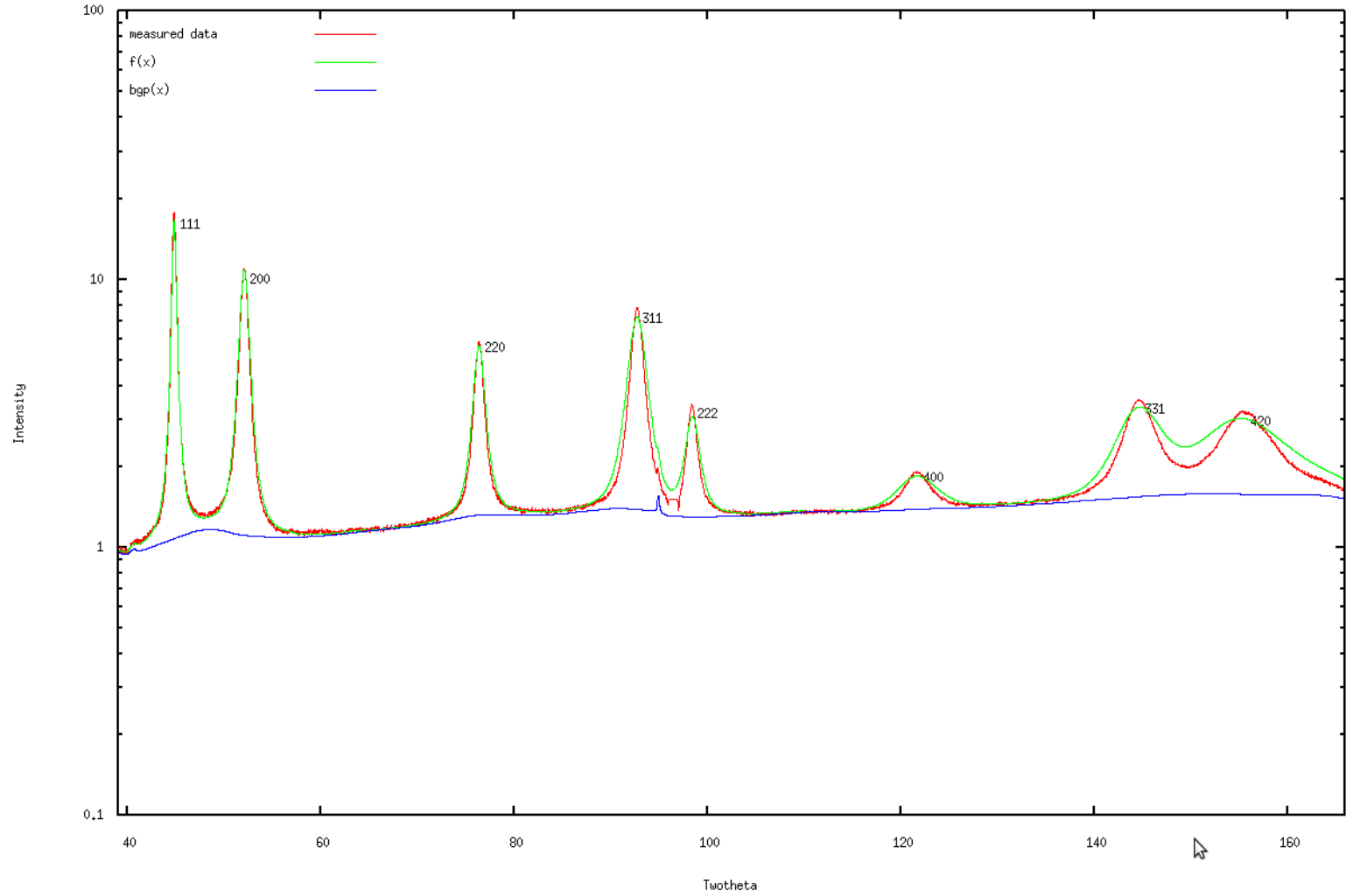
1. közelítés

Jenei/Nano_Ni/rot_anod/SZ02/SZ02



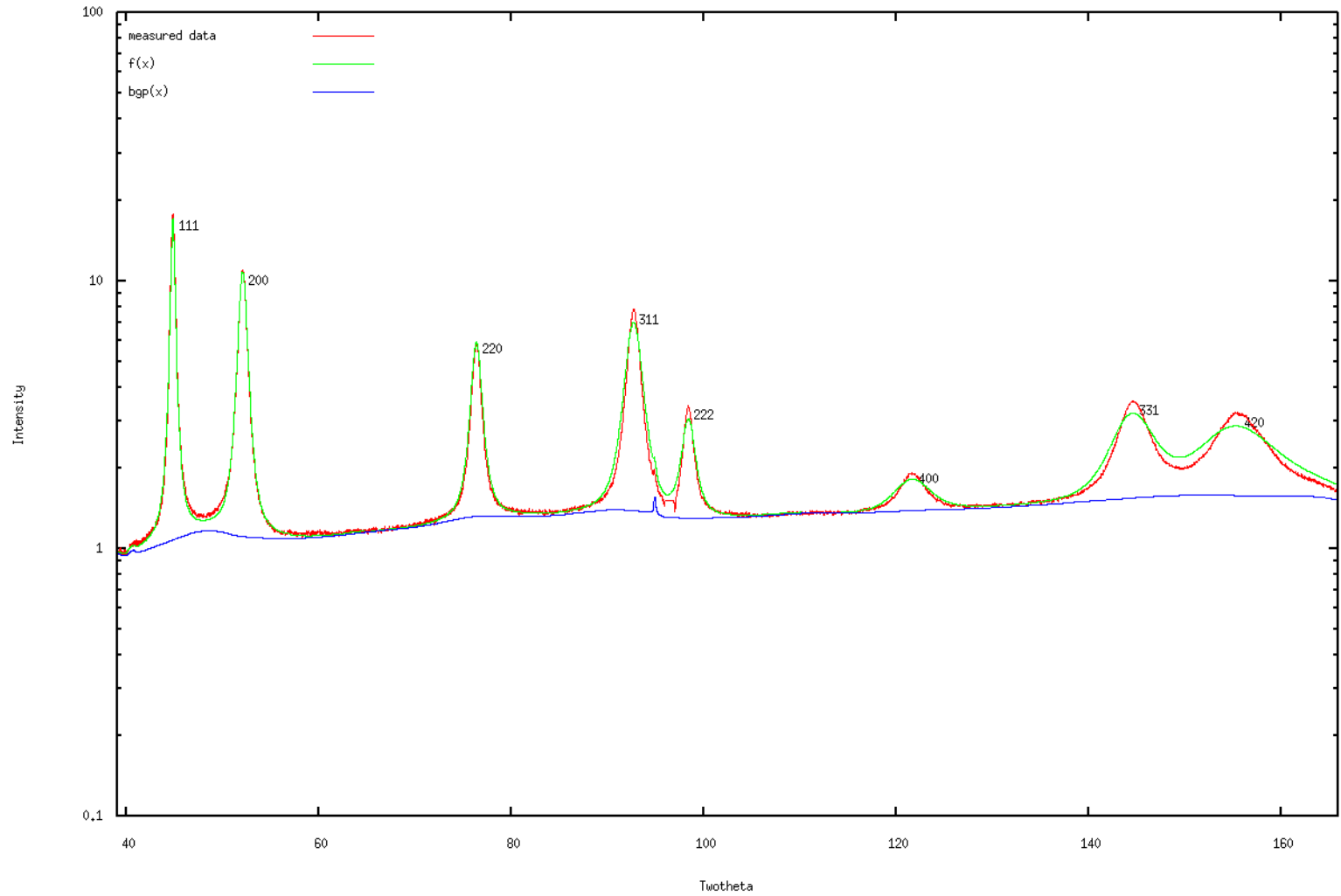
2. közelítés

Jenei/Nano_Ni/rot_anod/SZ02/SZ02



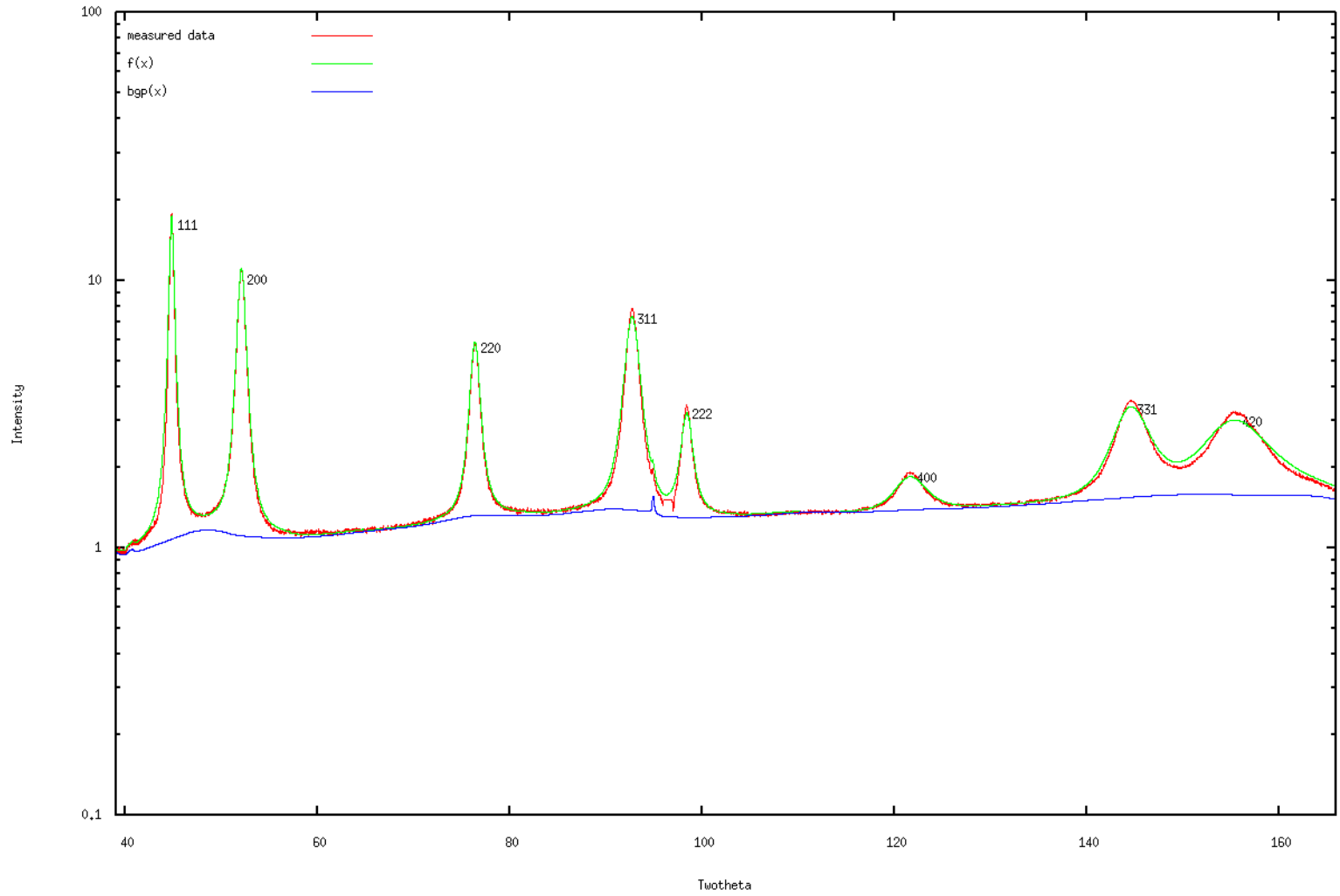
3. közelítés

Jenei/Nano_Ni/rot_anod/SZ02/SZ02



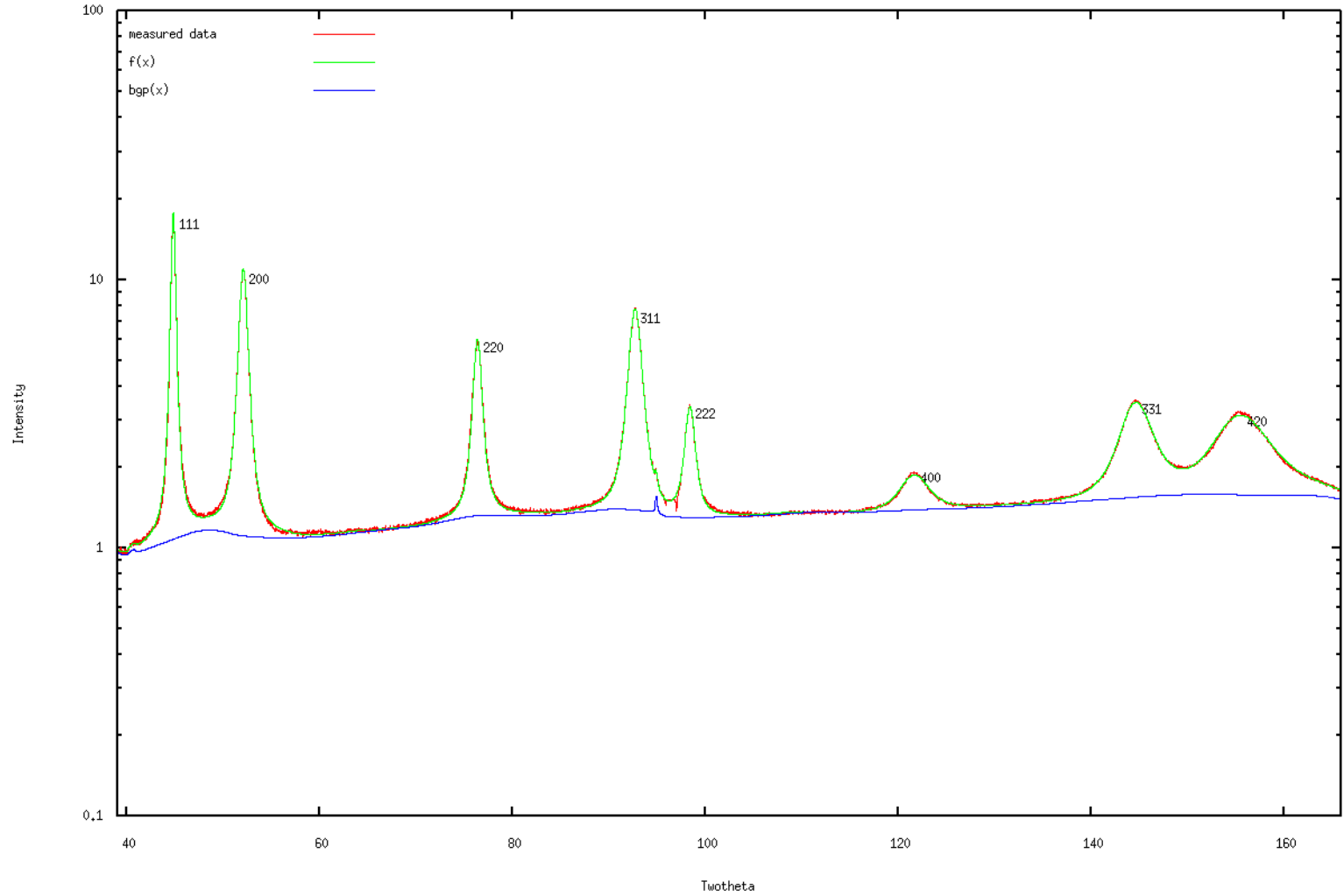
4. közelítés

Jenei/Nano_Ni/rot_anod/SZ02/SZ02

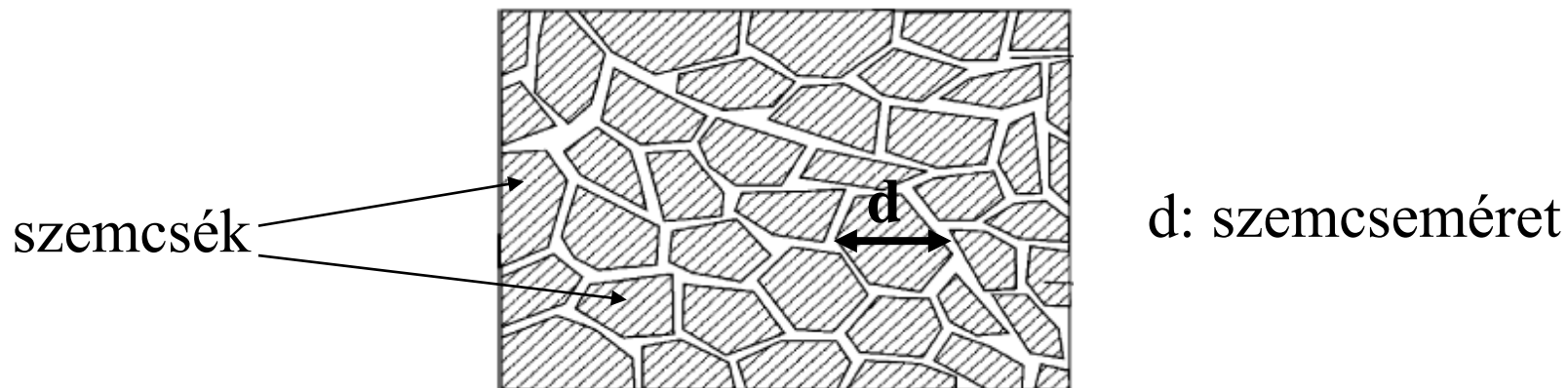


5. közelítés

Jenei/Nano_Ni/rot_anod/SZ02/SZ02



Ultrafinom-szemcsés anyagok



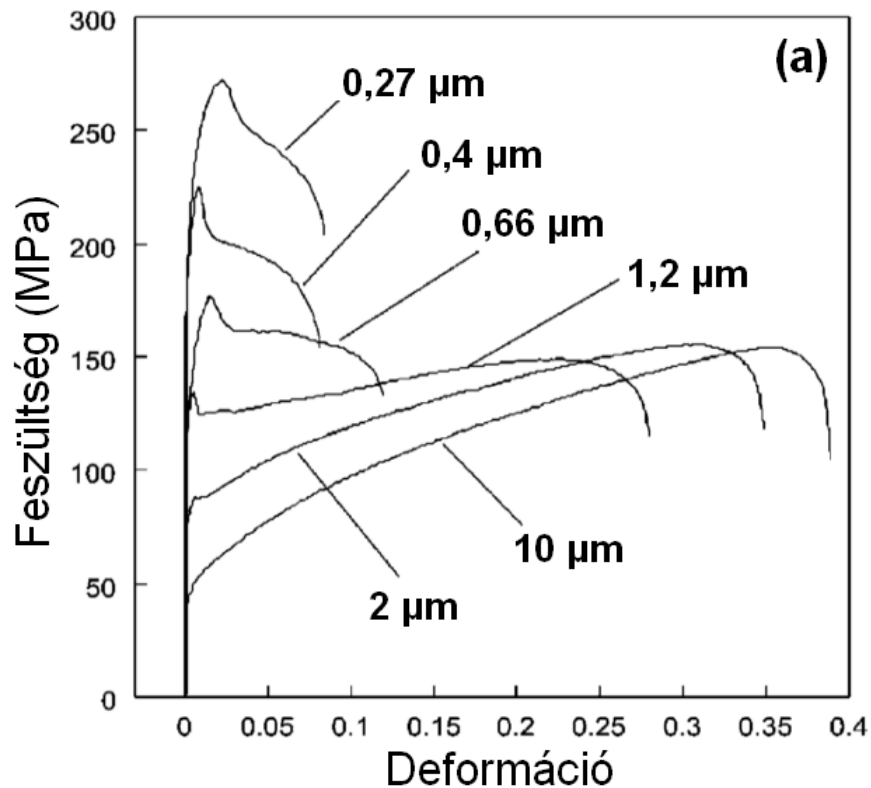
Tömbi ultrafinom-szemcsés (UFG) anyagok : $d \leq 1 \mu\text{m}$

Nanokristályos anyagok (NC)
($d \leq 100 \text{ nm}$)

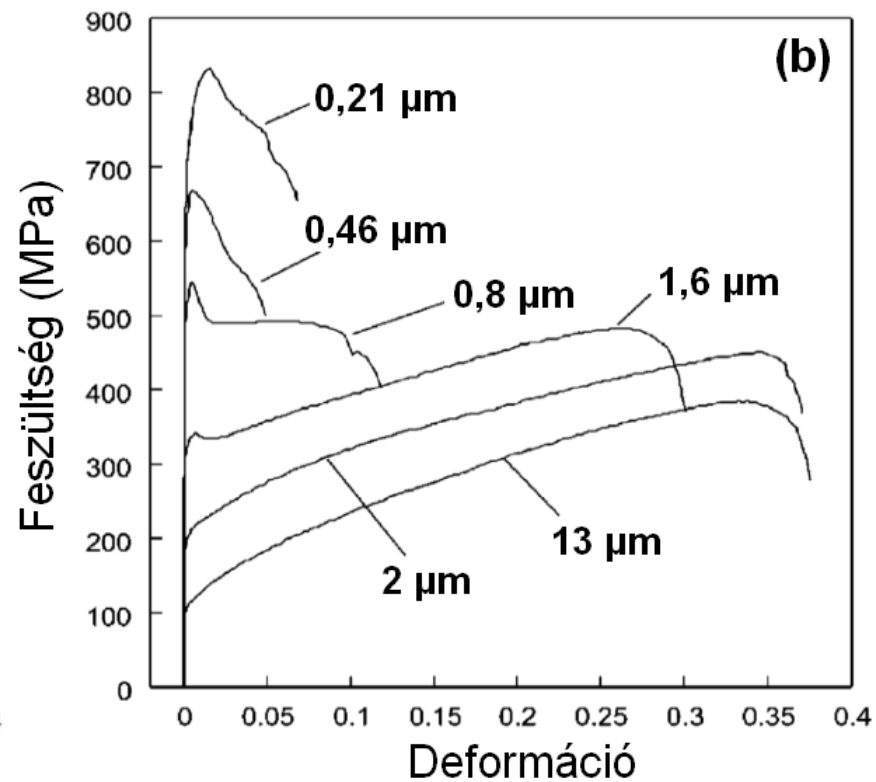
Szubmikronos szemcseméretű
anyagok ($d > 100 \text{ nm}$)

Finomszemcsés anyagok mechanikai tulajdonságai

Alumínium



Acél



Szilárdság nő

Szemcseméret csökken \longrightarrow

Alakíthatóság csökken

Keményedés mechanizmusa

A szemcsehatárok akadályozzák a diszlokációmozgást.

„Diszlokáció feltorlódás” keletkezik a szemcsehatáron

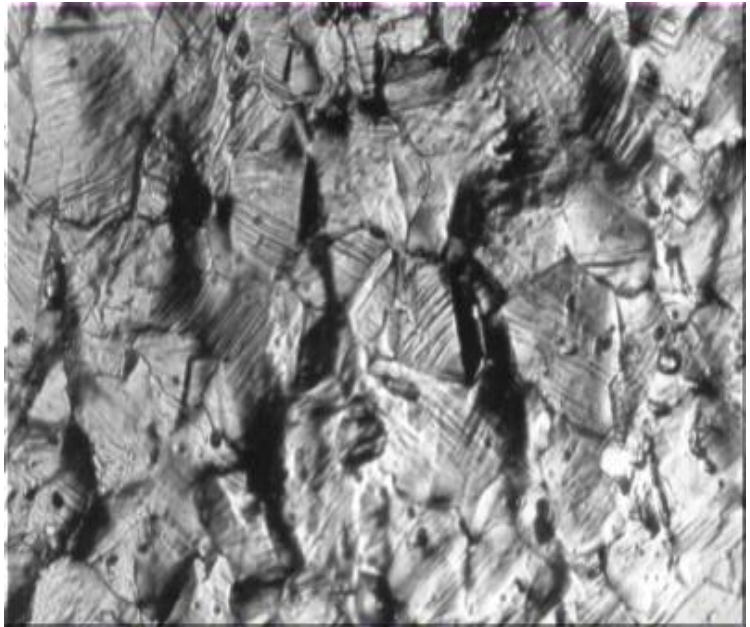
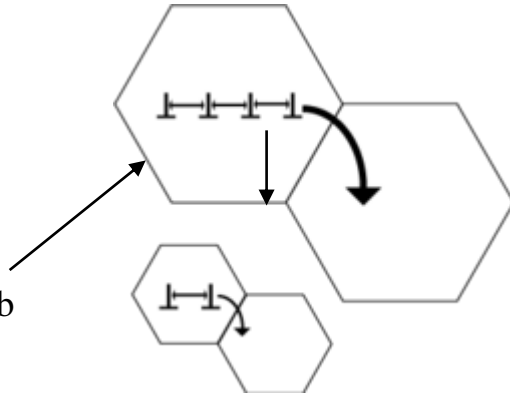
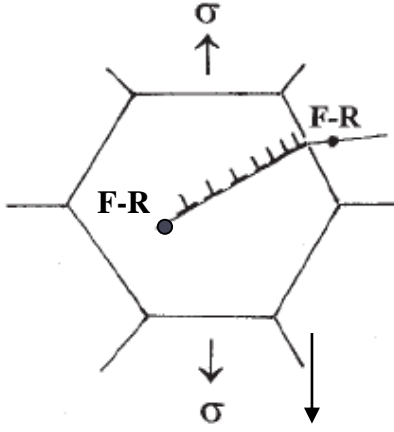
A feltorlódásban lévő diszlokációk feszültségtere diszlokációmozgást indít el a szomszédos szemcsékben.

A makroszkópikus képlékeny deformáció akkor indul el, ha mindegyik szemcsében van diszlokációmozgás.

Kisebb szemcseméret: kevesebb diszlokáció a feltorlódásban

Kisebb a diszlokációk okozta feszültség

Nagyobb külső feszültség szükséges a szomszédos szemcsében a deformáció megindításához.



Hall-Petch egyenlet: $\sigma_Y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$

folyáshatár

szemcseméret

küszöbfeszültség

Nanoszemcsés fémek előállítási módszerei

1. „Felülről lefelé” bontás („top-down” approach):

Szemcsefinomítás durvaszemcsés tömbi anyag képlékeny deformációjával

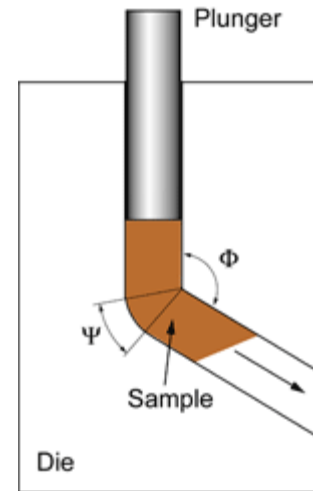
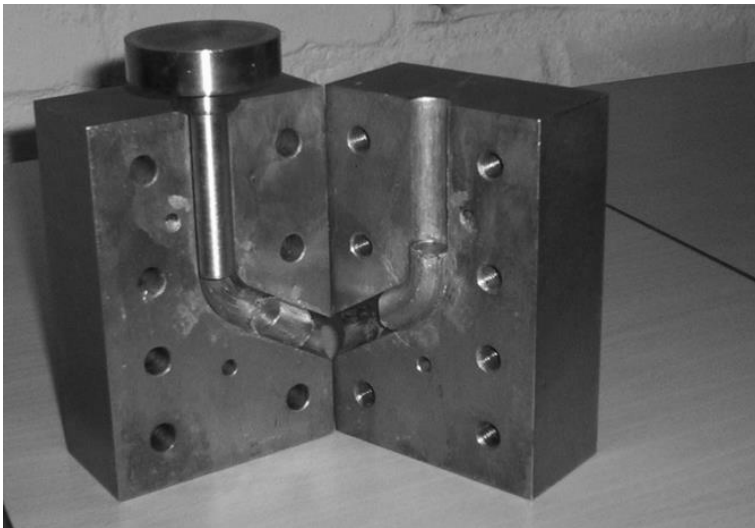
2. „Alulról felfelé” építkezés („bottom-up” approach):

Felépítés atomokból vagy porszemcsékből

1. „Felülről lefelé” bontás

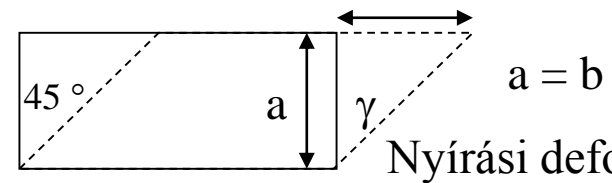
Nagymértékű képlékeny alakváltozás \longrightarrow Szemcsefinomodás

a) Könyöksajtolás (Equal Channel Angular Pressing, ECAP)



Kiindulási minta

ECAP után



Nyírási deformáció:

Ekvivalens deformáció:

$$\varepsilon = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,15$$

$$\gamma = b/a = 1$$

$$\downarrow$$
$$\gamma (\text{ECAP}) = 2$$

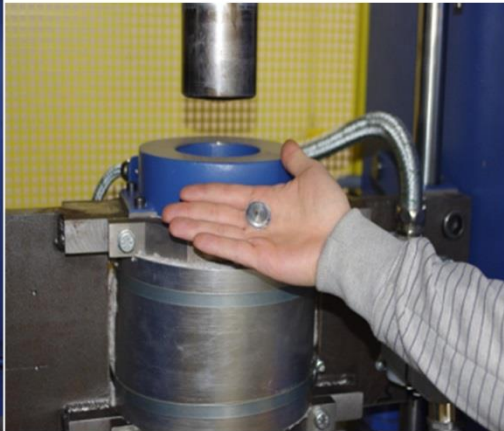
1. „Felülről lefelé” bontás

Nagymértékű képlékeny alakváltozás \longrightarrow Szemcsefinomodás

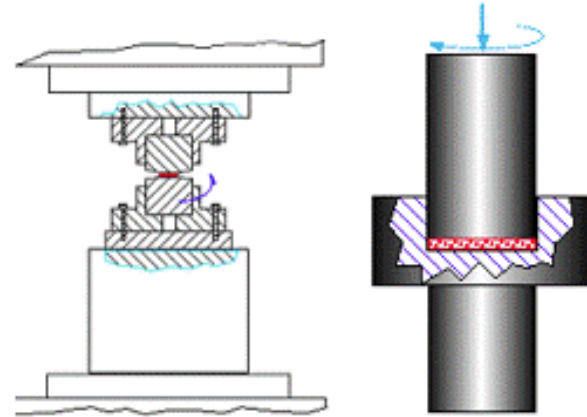
a) Nagynyomású csavarás (High-Pressure Torsion, HPT)



(a)



(b)

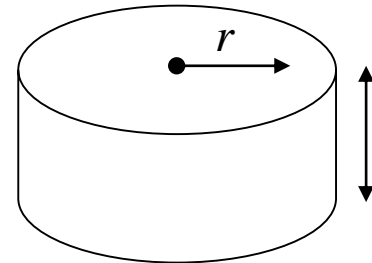


Nyírási deformáció:

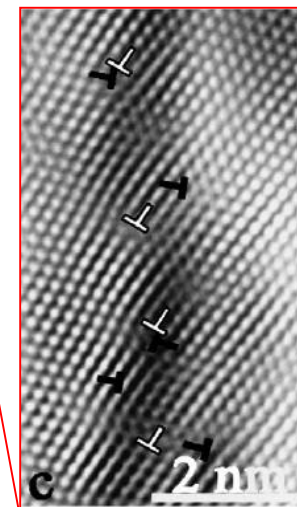
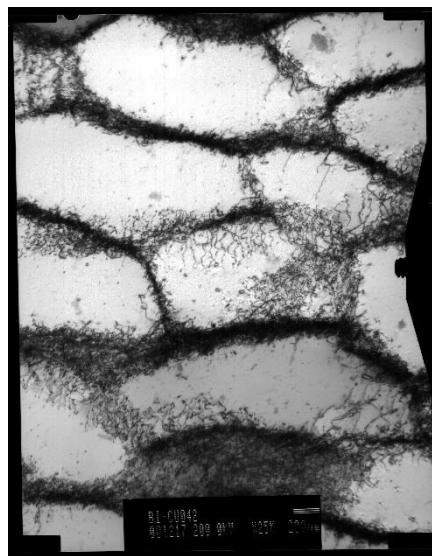
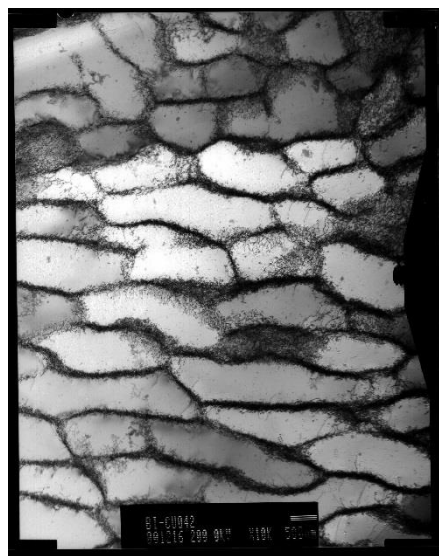
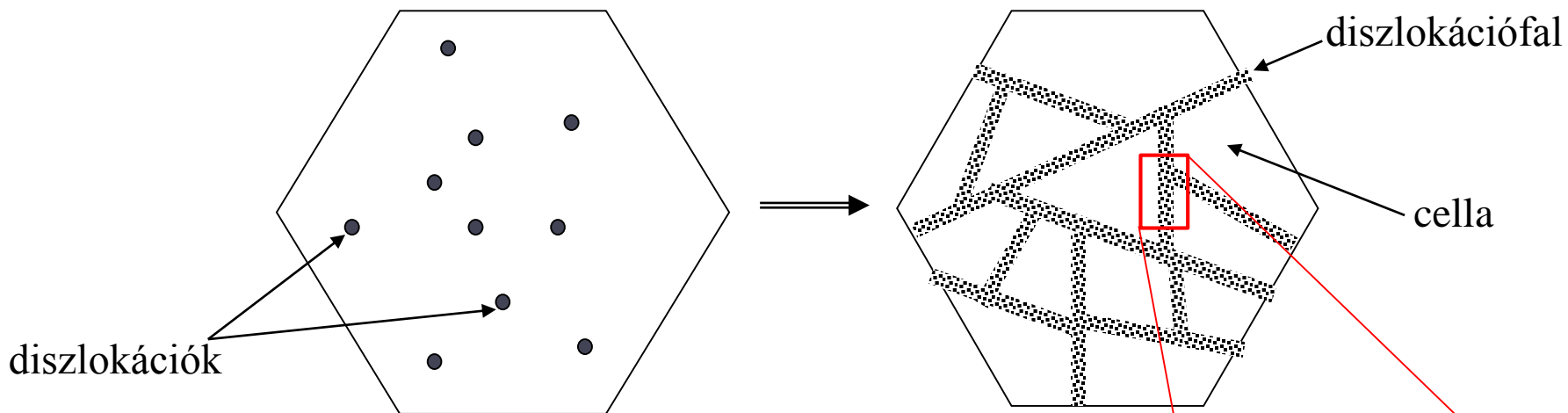
$$\gamma = \frac{2\pi rN}{l}$$

N : a fordulatok száma

Ekvivalens deformáció: $\varepsilon = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}$



1. „Felülről lefelé” bontás

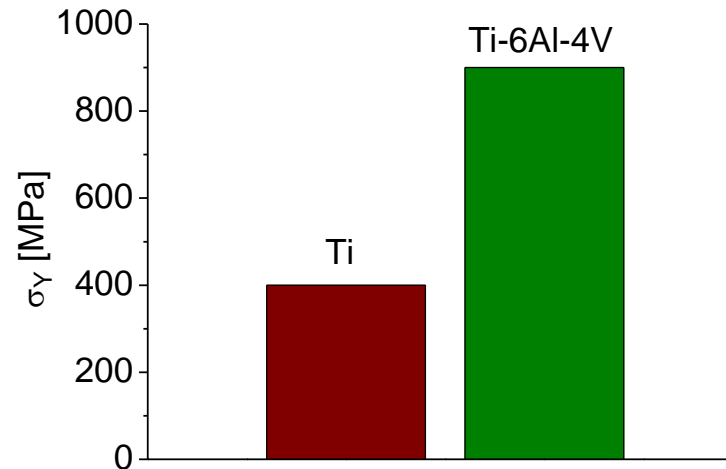


Alkalmazás

UFG titán alkalmazása sebészeti implantátumokban

A titán szövetbarát: sebészeti implantátumok alapanyaga.

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

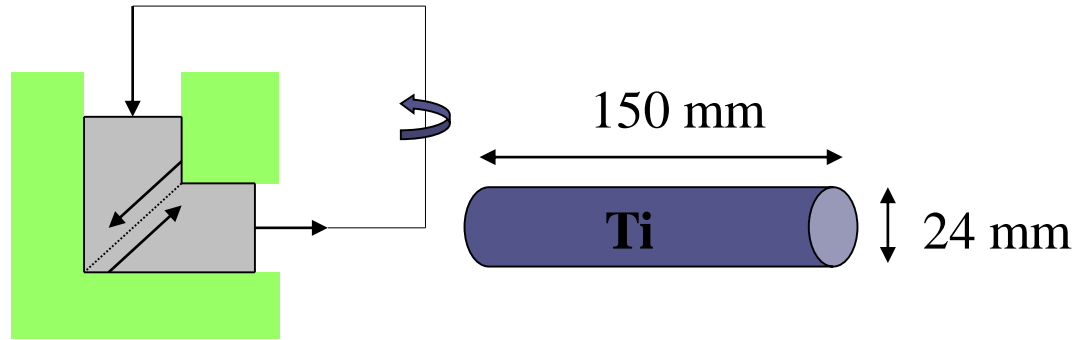


Az implantátumból a V beoldódik a szövetekbe: *mérgező*.

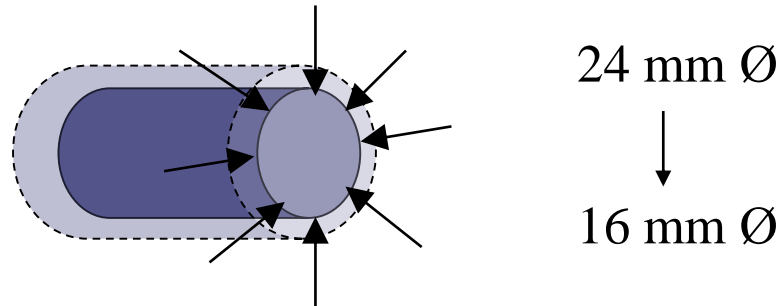
Cél: *Ti* implantátumok folyáshatárának növelése toxikus szennyezők nélkül!

3 lépéses képlékeny alakítási folyamat

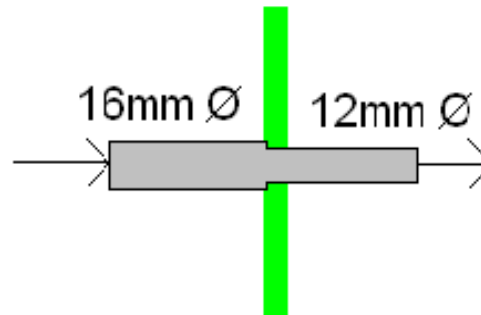
8 ECAP (450 °C)



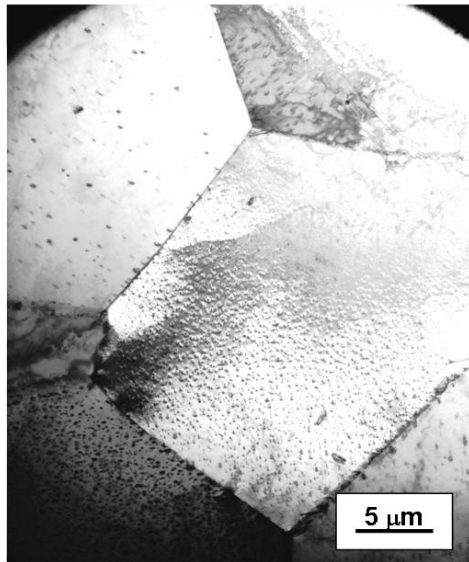
+ Körkovácsolás (RT)



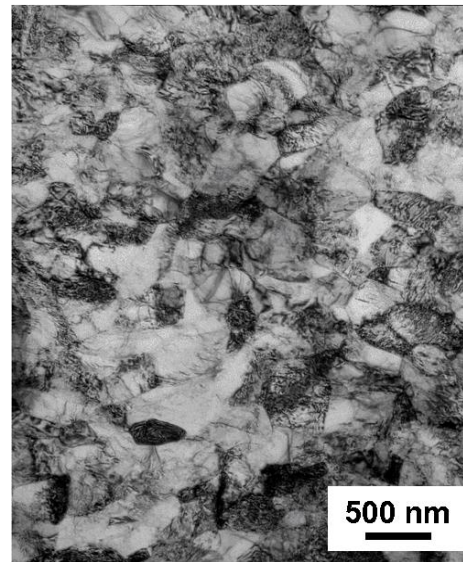
+ Húzás (RT)



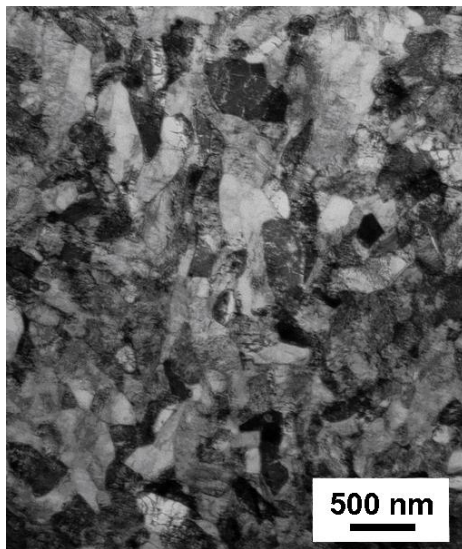
kiindulási
szemcseméret
 $\approx 20 \mu\text{m}$



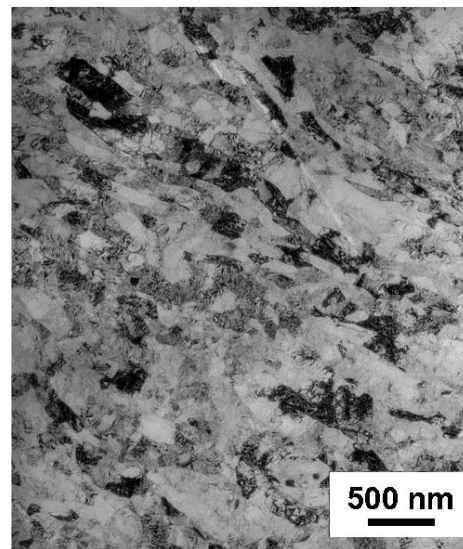
ECAP
szemcseméret
 $\approx 350 \text{ nm}$



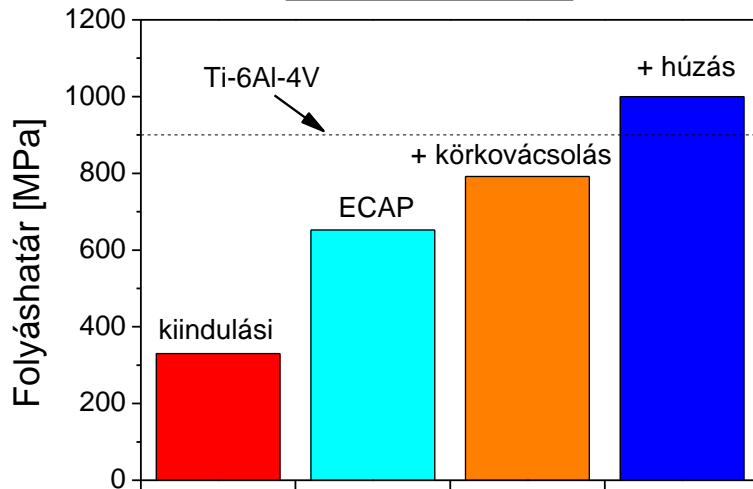
+ kovácsolás
szemcseméret
 $\approx 250 \text{ nm}$



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



Folyáshatár



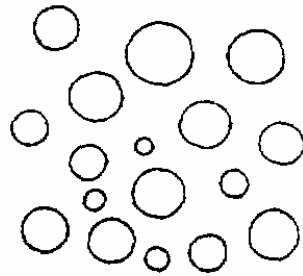
A korábbiaknál nagyobb szilárdságú és szövetbarát implantátum

Ti csavar és lemez törött csontok rögzítésére



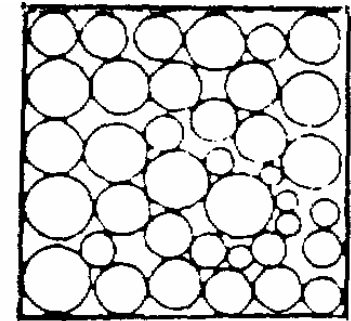
2. „Alulról felfelé” építkezés

a) Nanoszemcsés
por készítése



Raw powder

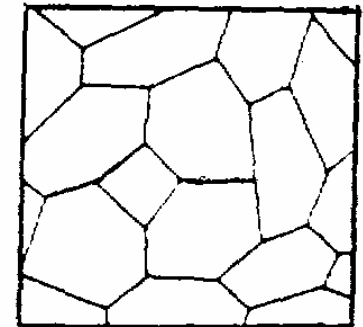
b) Formázás



Formed product



c) Tömörítés (szinterelés) általában nagy
nyomáson és magas hőmérsékleten

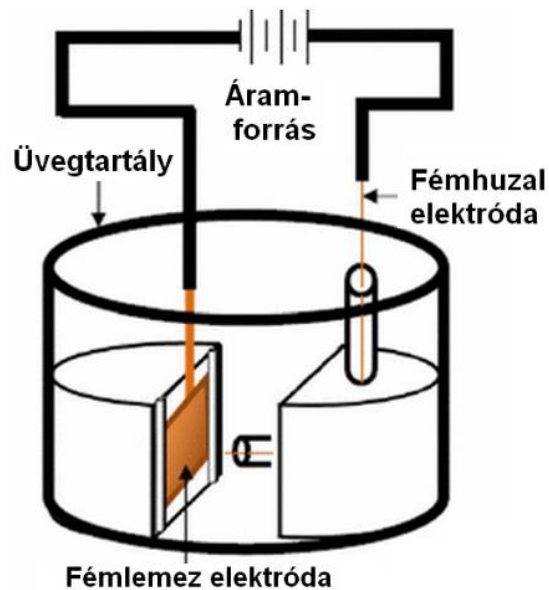


Sintered product

2. „Alulról felfelé” építkezés

a) Nanoszemcsés por készítése

i) Drót elektromos robbantásával



Egy lemezből és egy vékony szálból álló elektród pár érintkezésekor a nagy áramsűrűség hatására a szál robbanásszerűen szublimál, majd a túltelített gőzben kristályos nanorészecskék keletkeznek.

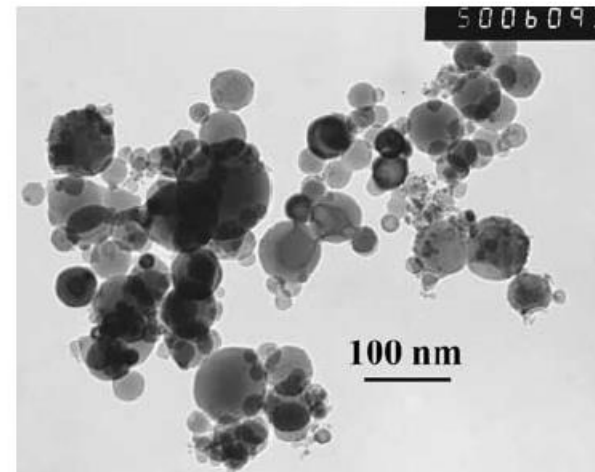


Figure 3. TEM picture of Al particles.

2. „Alulról felfelé” építkezés

a) Nanoszemcsés por készítése

ii) Órléssel

Egy konténerben nagyszemcsés port és kemény golyókat (acél, kerámia) helyeznek el. A konténer mozgása során a golyók a porszemcséknek ütközve képlékeny deformáció révén érik el a szemcsefinomodást.

Malomban

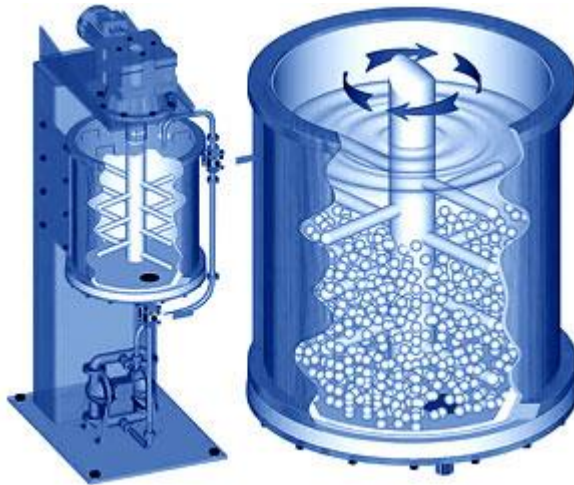


2. „Alulról felfelé” építkezés

a) Nanoszemcsés por készítése

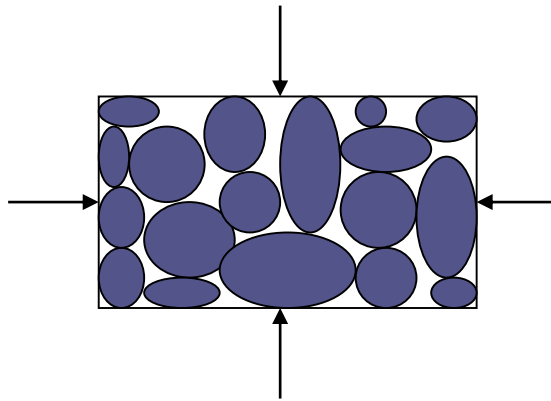
- ii) Órléssel Egy konténerben nagyszemcsés port és kemény golyókat (acél, kerámia) helyeznek el. A konténer mozgása során a golyók a porszemcséknek ütközve képlékeny deformáció révén érik el a szemcsefinomodást.

Attritorban

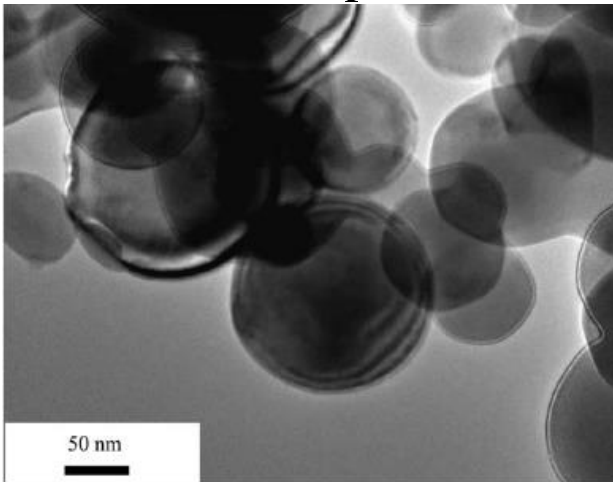


2. „Alulról felfelé” építkezés

a) Nanoszemcsés por tömörítése



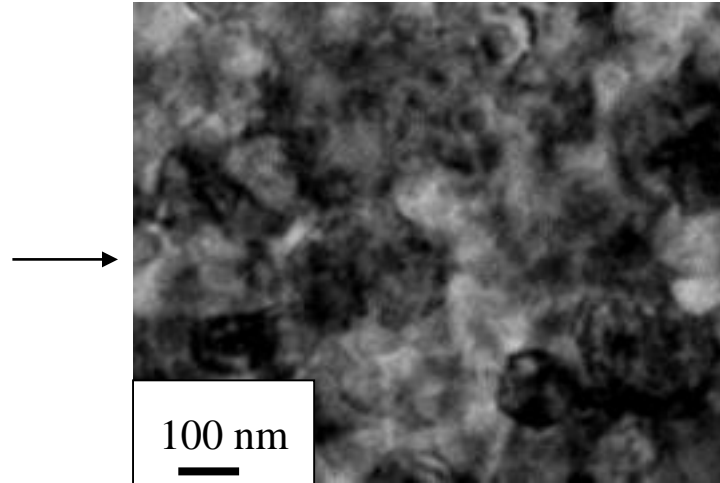
Al nanopor



A nanoport tömöríteni kell nagy nyomáson és magas hőmérsékleten (szinterelés)

A szinterelés (tömörödés) hajtóereje a porszemcsék szabad felületének csökkenése.

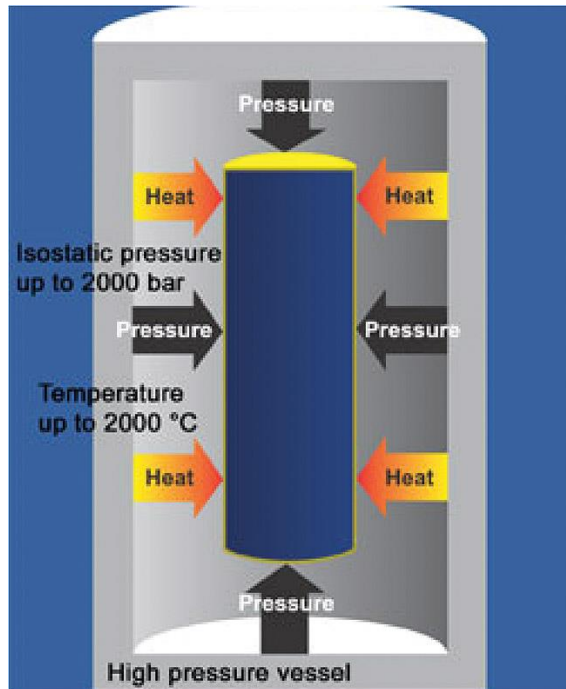
Szinterelt tömbi anyag



2. „Alulról felfelé” építkezés

a) Nanoszemcsés por tömörítése

Meleg izosztikus préselés (Hot Isostatic Pressing, HIP)



Alkalmazás

Bimodális szemcseszerkezetű Al-ötvözetből készült harckocsitest

kételtű harcjármű (AAV7A1)



szárazföldön: 72 km/h
megtehető úthossz: 483 km
vizen: 13 km/h

tömeg: 21 t → 7 t acélváz

14 t: Al-4.4Mg-0.7Mn-0.15Cr páncélzat

könnyű, korrózióálló, $\sigma_Y = 310$ MPa

Cél: nagyobb szilárdságú Al-ötvözet kifejlesztése

kisebbs tömeg → nagyobb sebesség és megtehető úthossz

Al-ötvözet nanopor gyártása őrléssel
(attritorban) folyékony N₂-ben

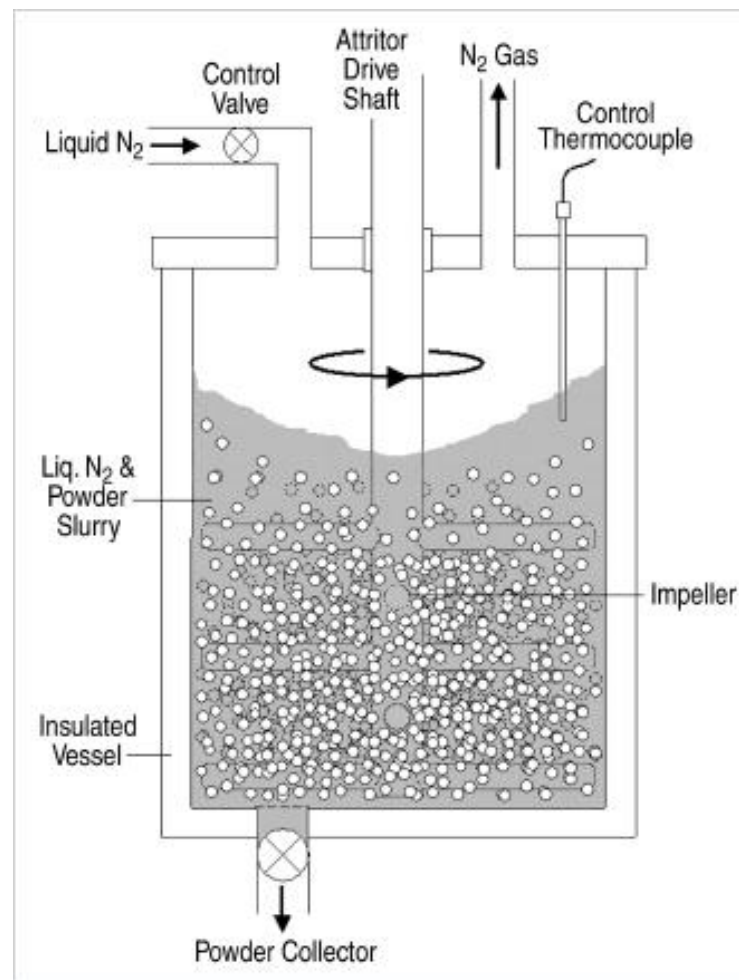
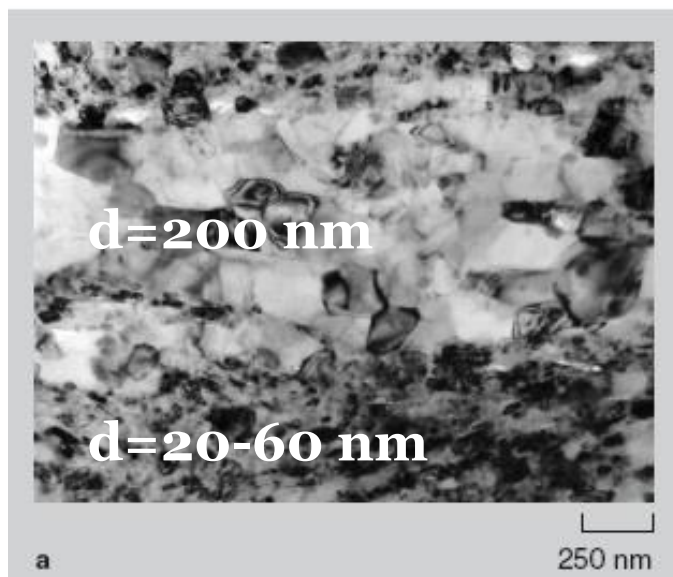
őrlési idő: 8 h

fordulatszám: 120 fordulat/perc

termelékenység: 20 kg



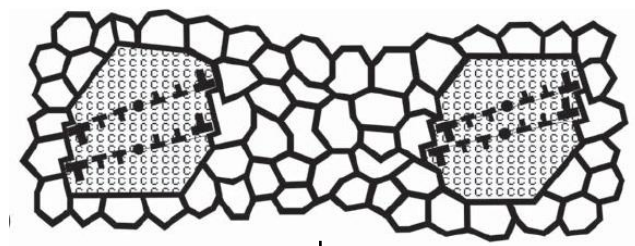
finomszemcsés, kiváló mikroszerkezet



*mikroszerkezet egy
porszemcsén belül*

Tömörítés (HIP) 400 °C-on, 200 MPa-on
+ hengerlés szobahőmérsékleten

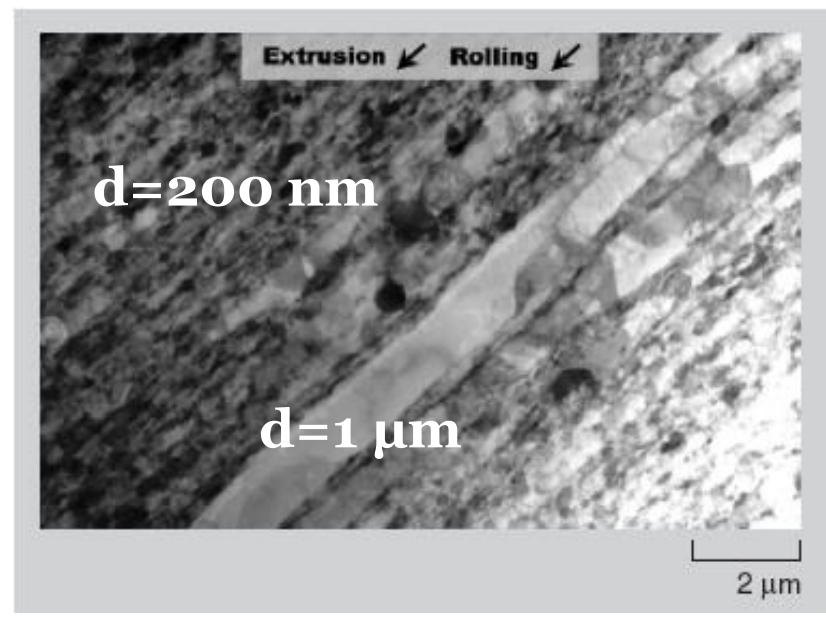
→ { $\sigma_Y = 710 \text{ MPa}$
maximális nyújthatóság: 2%
Törési szívósság: $4.6 \text{ MPam}^{-1/2}$



$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad n''$$

Alakíthatóság nő

Nagyszemcsés por keverése a nanoporhoz a tömörítés előtt



50% nanopor
+ 50% nagyszemcsés por

→ { $\sigma_Y = 619 \text{ MPa}$
maximális nyújthatóság: 9%
Törési szívósság: $8.6 \text{ MPam}^{-1/2}$

	korrózióállóság	folyáshatár	páncélvastagság	tömeg
Nagyszemcsés	kiváló	310 MPa	19 mm	14 t
Nano + nagyszemcsés	kiváló	619 MPa	13 mm	9.5 t

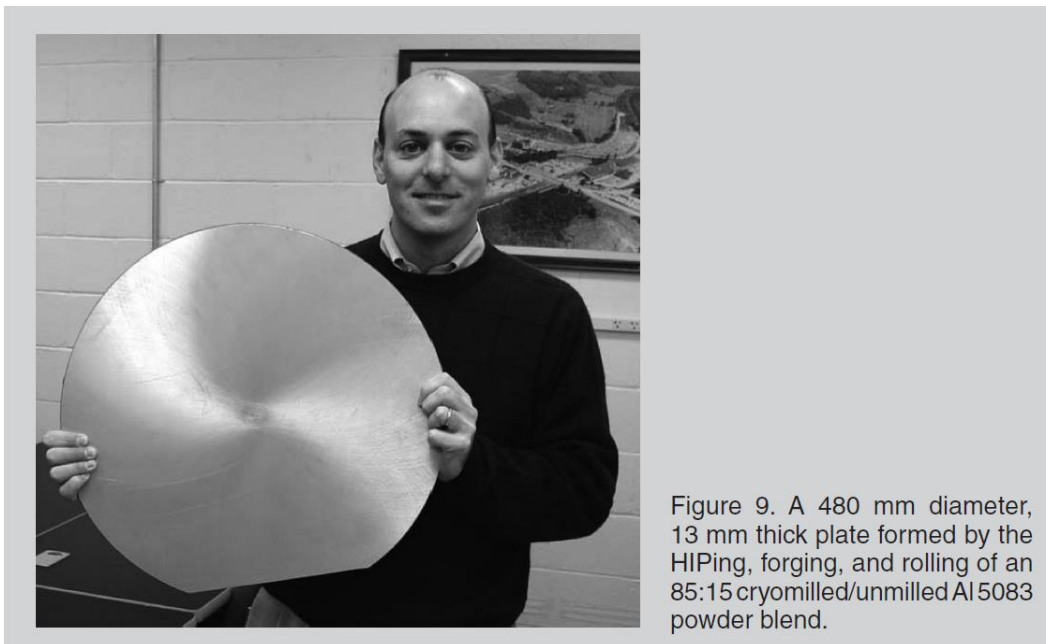


Figure 9. A 480 mm diameter, 13 mm thick plate formed by the HIPing, forging, and rolling of an 85:15 cryomilled/unmilled Al 5083 powder blend.

Köszönöm a figyelmet!