

Diffrakciós spektrumok modellezése a mikroszerkezet tulajdonságai alapján

Ribárik Gábor

Fizika Doktori Iskola
Vezető: Dr. Horváth Zalán

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika Program
Programvezető: Dr. Lendvai János

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Anyagfizikai Tanszék, Fizikai Intézet

Témavezető:
Dr. Ungár Tamás
egyetemi tanár, MTA doktor

A doktori értekezés tézisei
2008.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Alkalmazott módszerek	1
3. Új tudományos eredmények	2
4. Következtetések	4
Saját Publikációk	5

1. Bevezetés

Kristályos anyagok számos fizikai tulajdonságát alapvetően meghatározza a mikroszerkezet. A mikroszerkezet szemléltetésének leginkább kézzelfogható módszere az elektronmikroszkópia, mivel itt egy vizuális képet kapunk a mikroszerkezet különböző összetevőiről és típusairól. A legalapvetőbb mikroszerkezeti tulajdonságok a kristályhibák típusa, sűrűsége és eloszlása valamint a szemcse-, illetve krisztallit szerkezet. Az elektronmikroszkópia mellett az egyik legfontosabb alternatív módszer a röntgen vonalprofil analízis (RVPA). Ez a módszer alapvetően a következő mikroszerkezeti tulajdonságokról ad felvilágosítást: (i) krisztallitok méretéről és méreteloszlásáról, (ii) krisztallitok alak anizotrópiájáról, (iii) diszlokációk sűrűségéről, típusáról és eloszlásáról, valamint (iv) rétegződési hibák illetve iker határok sűrűségéről és típusáról. Mivel az elektronmikroszkópia illetve a RVPA két alapvetően különböző vizsgálati módszer, nyilvánvaló, hogy a mikroszerkezetet alapvetően más oldalról világítják meg. Az egyik ilyen alapvető különbség például az, hogy míg az elektronmikroszkópos felvételen általában mikrométer nagyságú, vagy annál lényegesen kisebb területet láthatunk, addig a RVPA módszerével mm vagy akár cm nagyságrendű területekről kaphatunk információt. Meg kell jegyezni, ugyanakkor, hogy a mikrodiffrakció módszerével a vizsgálni kívánt terület lecsökkenthető, akár mikrométer nagyságrendűre is.

A disszertáció célkitűzése kettős. Egyrészt, kifejleszttem a RVPA olyan módszereit, amelyek a különböző kristályhibák fizikai tulajdonságai alapján modellezik a röntgendiffrakciós vonalprofilokat. Ezeknek a modellezett vonalprofiloknak a mérésekkel való összevetéséből, a kifejlesztett módszerek segítségével megkaphatjuk a vizsgált anyag mikroszerkezeti paramétereit. Másrészt, a kidolgozott módszerek alkalmazásával meghatározom számos különböző anyag illetve anyagcsalád mikroszerkezeti tulajdonságait, valamint azt, hogy ezek hogyan változnak meg különböző mechanikai vagy termikus kezelésekre hatására.

2. Alkalmazott módszerek

A célkitűzésekkel összhangban az alkalmazott módszerek (a) részben elméleti megfontolásokat, (b) másrészt korszerű numerikus módszerek alkalmazását, to-

vábbá (c) a nagyfelbontású laboratóriumi és szinkrotronos röntgendiffrakció felhasználását jelentik. Az elméleti megfontolások során felkutattam az irodalomban korábban használt mikroszerkezeti modelleket. Megvizsgáltam ezeknek a modelleknek az alkalmazhatóságát a RVPA módszerében [S4, S6, S14]. A korábbi ismert modellek hiányosságait feltárva továbbfejlesztettem azokat, ahol erre szükség volt [S4, S5, S6, S8, S17]. A numerikus módszerek hatékony alkalmazhatóságának alapvető feltétele a lehetőségekhez képest legrövidebb futási idejű algoritmusok megtalálása. Ez szükségessé tette az elméleti modellek továbbfejlesztését, elsősorban a méret profil Fourier transzformáltjának a meghatározását. A nemlineáris legkisebb négyzetek módszere alapvető jelentőségű a mikroszerkezeti paramétereknek a mérési eredményekből való kinyeréséhez. Ehhez felhasználtam a szabadon hozzáférhető `gnuplot` programcsomagból a Marquardt-Levenberg algoritmust [S4, S6, S14]. Igen nagy pontosságú laboratóriumi és szinkrotronos röntgendiffrakciós spektrumok felhasználásával, az általam kifejlesztett új módszerek alkalmazásával, számos anyagban illetve anyagcsaládban meghatároztam a kristallit méretet illetve méreteloszlást valamint a diszlokáció szerkezet különböző paramétereit. Ezeket a paramétereket kapcsolatba hoztam a vizsgált anyagok más fizikai tulajdonságaival [S1–S22].

3. Új tudományos eredmények

1. Meghatároztam gömb- [S1], illetve forgási ellipszoid alakú, lognormális méreteloszlású koherens domének méret profil függvényeit és azok Fourier transzformáltját [S4, S5, S6, S8]. A Fourier transzformált meghatározása nagyban hozzájárul a gyors numerikus kifejtéshez.
2. Kidolgoztam a deformációs profil felhasználásának módszerét a diszlokációk Wilkens-féle modellje és az átlagos kontraszt faktorok modellje alapján [S4, S6, S14].
3. Az elméleti méret- és deformációs profilok alapján módszereket dolgoztam ki a mikroszerkezet paramétereinek meghatározására röntgendiffrakciós mérésekből:

- 3a. szétválasztás és instrumentális dekonvolúció eredményeként kapott teljes Fourier transzformáltak, illetve teljes intenzitásprofilok együttes illesztésével (Multiple Whole Profile Fitting: MWP) [S4, S6], illetve
 - 3b. a teljes intenzitás spektrum instrumentális hatást is figyelembe vevő konvolúciós illesztésével (Convolutional Multiple Whole Profile Fitting: CMWP) [S14].
4. Bárki számára elérhető programcsomagot fejlesztettem ki a 3. pontban leírt módszerekhez [S4, S6, S14], mely a web-en hozzáférhető a <http://www.renyi.hu/mwp> és <http://www.renyi.hu/cmwp> címen.
5. Az MWP eljárás alapján megmutattam, hogy:
- 5a. erőteljesen alakított Ti-ban a diszlokációsűrűség $10^{16}m^{-2}$ átlagos értéket ér el, összhangban az elektronmikroszkópos vizsgálatokkal; továbbá, hogy ilyen deformált állapotban döntően a <a> és <c+a> típusú csúszási rendszerek dominálnak [S11, S12, S22],
 - 5b. a PbS (galenit) őrlésével és hőkezelésével készült mikroszerkezeti állapotterkép alapján megállapítottam, hogy az ie. 3500 Egyiptomi Királyságokban használt kozmetikumok készítésekor csupán rövid idejű őrlést és $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál nem magasabb hőmérsékletű hőkezeléseket alkalmaztak [S9].
6. A CMWP eljárás alapján megmutattam, hogy:
- 6a. golyós malomban őrlött Al-Mg ötvözetben mind a diszlokáció sűrűség, mind pedig a szemcseméret 2 óra őrlés után telítődést mutat, továbbá az MWP és CMWP módszerekkel kapott eredményeket összehasonlítottam [S13, S16, S14],
 - 6b. golyós malomban őrlött alkáliföldfém fluoridokban kimutattam egy újszerű röntgen optikai interferencia effektus fellépését, amely elsősorban akkor jelenik meg, ha a méreteloszlás jelentős hányadában a szemcseméret 5-10 nm, vagy annál kisebb. A jelenség lényege, hogy a legkisebb indexű néhány reflexió keskenyebbé válhat, mint ami a domén méretnek megfelelő lenne [S17].

7. Megmutattam, hogy amennyiben a RVPA módszerét helyesen alkalmazzuk, vagyis mind a mérés elegendően nagy pontosságú, mind pedig a kiértékelés helyesen veszi figyelembe a mikroszerkezet tulajdonságait, akkor jó egyezést lehet találni az elektronmikroszkópos megfigyelések és a vonalprofil analízis eredményei között. Nanokristályos Si_3N_4 részecskéinek TEM és röntgen méreteloszlására igen jó egyezést kaptam [S1]. Számos esetben igazolódott, hogy az elektronmikroszkópos szubszemcse méret, diszlokációsűrűség, valamint diszlokáció típus kitűnően egyezik a vonalprofil analízis módszerével nyert értékekkel [S1–S22].

4. Következtetések

Munkám eredményeképpen előállt egy olyan koherens módszer együttes, amely alkalmas a legkülönbözőbb kristályos anyagok, nevezetesen, fémek, ötvözetek, kerámiák, kőzetek, illetve polimerek mikroszerkezetének jellemezésére a krisztallit és szemcseméret, a diszlokáció sűrűség, eloszlás és típus, illetve a rétegződési hibák alapján.

Saját Publikációk

- [S1] Gubicza, J., Szépvölgyi, J., Mohai, I., Ribárik, G. and Ungár, T., The effect of heat-treatment on the grain-size of nanodisperse plasmathermal silicon nitride powder, *J. of Materials Science*, **35**, 3711 (2000)
- [S2] Gubicza, J., Ribárik, G., Bakonyi, I. and Ungár, T., Crystallite-size distribution and dislocation structure in nanocrystalline HfNi₅ determined by X-ray diffraction profile analysis, *J. Nanoscience & Nanotechnology*, **1**, 343–348, (2001)
- [S3] Gubicza, J., Ribárik, G., Goren-Muginstein, G. R., Rosen, A. R. and Ungár, T., The density and the character of dislocations in cubic and hexagonal polycrystals determined by X-ray diffraction, *Mat. Sci. and Eng. A*, **309–310**, 60–63 (2001)
- [S4] Ribárik, G., Ungár, T. and Gubicza, J., MWP-fit: a program for multiple whole-profile fitting of diffraction peak profiles by ab initio theoretical functions, *J. Appl. Cryst.*, **34**, 669–676 (2001)
- [S5] Ungár, T., Gubicza, J., Ribárik, G., Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis, *Carbon*, **40**, 929–937, (2001)
- [S6] Ungár, T., Gubicza, J., Ribárik, G. and Borbély, A., Crystallite size-distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: Principles and practical application to cubic and hexagonal crystals, *J. Appl. Cryst.*, **34**, 298–310 (2001)
- [S7] Ungár, T., Gubicza, J., Ribárik, G. and Hanák, P., Dislocation structure and crystallite size distribution in plastically deformed metals determined by diffraction peak profile analysis, *J. Eng. Mat. and Technology (ASME)*, **124**, 2–6 (2002)
- [S8] Ungár, T., Gubicza, J., Ribárik, G., Pantea, C. and Zerda, T. W., Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis, *Carbon*, **40**, 929–937 (2002)

- [S9] Ungár, T., Martinetto, P., Ribárik, G., Dooryhee, E., Walter, Ph. and Anne, M., Revealing the powdering methods of black makeup in Ancient Egypt by fitting microstructure based Fourier coefficients to the whole X-ray diffraction profiles of galena, *J. Appl. Phys.*, **91**, 2455–2465 (2002)
- [S10] Borbély, A., Dragomir, I. C., Ribárik, G, Ungár, T., Computer program ANIZC for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals, *J. Appl. Cryst.*, **36**, 160–162, (2003)
- [S11] Gubicza, J., Dragomir, I. C., Ribárik, G., Baik, S. C., Zhu, Y. T., Valiev, R. Z. and Ungár, T., Dislocation structure and crystallite size-distribution in plastically deformed Ti determined by X-ray peak profile analysis, *Z. Metallkunde*, **94**, 1185–1188 (2003)
- [S12] Gubicza, J., Dragomir, I. C., Ribárik, G., Zhu, Y. T., Valiev, R. Z. and Ungár, T., Microstructure of severely deformed titanium from X-ray diffraction profile analysis, *Mat. Sci. Forum*, **414–415**, 229–234 (2003)
- [S13] Gubicza, J., Kassem, M., Ribárik, G. and Ungár, T., The evolution of the microstructure in mechanically alloyed Al-Mg studied by X-ray diffraction, *Mat. Sci. Eng. A*, **A372**, 115–122 (2004)
- [S14] Ribárik, G., Gubicza, J. and Ungár, T., Correlation between strength and microstructure of ball milled Al-Mg alloys determined by X-ray diffraction, *Mat. Sci. Eng. A*, **A387–389**, 343–347 (2004)
- [S15] Dragomir, I. C., Li, D. S., Castello-Branco, G. A., Garmestani, H., Snyder, R. L., Ribárik, G., Ungár, T., Evolution of dislocation density and character in hot rolled titanium determined by X-ray diffraction, *Materials Characterization*, **55**, 66–74 (2005)
- [S16] Révész, Á., Nagy, L., Ribárik, G., Kovács, Zs., Ungár, T., Lendvai, J., Microstructural evolution in mechanically alloyed nanocrystalline Al-20at.% Mg alloy, *J. of Metastable and Nanocrystalline Materials*, **24-25**, 149–152 (2005)

- [S17] Ribárik, G., Audebrand, N., Palancher, H., Ungár, T., Louër, D., Dislocations and crystallite size distributions in ball-milled nanocrystalline fluorides MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$) determined by X-ray diffraction-line-profile analysis, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 912–926, (2005)
- [S18] Balogh, L., Ribárik, G. and Ungár, T., Stacking Faults and Twin Boundaries in fcc Crystals Determined by X-ray Diffraction Profile Analysis, *J. Appl. Phys.*, **100**, 023512 (2006)
- [S19] Dragomir, I. C., Li, D. S., Castello-Branco, G. A., Garmestani, H., Snyder, R. L., Ribárik, G. and Ungár, T., Microstructure evolution in hot rolled titanium determined by X-ray diffraction peak profile analysis, *Z. Kristallogr. Suppl.*, **23**, 99–104 (2006)
- [S20] Fátay, D., Spassov, T., Delchev, P., Ribárik, G., Révész, Á., Microstructural development in nanocrystalline MgH_2 during H-absorption/desorption cycling, *International Journal of Hydrogen Energy*, in press (2007)
- [S21] Ungár, T., Castelnau, O., Ribárik, G., Drakopoulos, M., Béchade, J. L., Chauveau, T., Snigirev, A., Snigireva, I., Schroer, C. and Bacroix, B., Grain to grain slip activity in plastically deformed Zr determined by X-ray micro-diffraction line profile analysis, *Acta Materialia*, **55**, 1117–1127 (2007)
- [S22] Ungár, T., Glavicic, M. G., Balogh, L., Nyilas, K., Salem, A. A., Ribárik, G., Semiatin, S. L., The Use of X-Ray Diffraction to Determine Slip and Twinning Activity in Commercial-Purity (CP) Titanium, *Mat. Sci. Eng. A*, in press (2007)