

Kristályosodás, ötvözetek, állapotábrák

Dr. Szabó Péter János
szabo.peter.janos@gpk.bme.hu

Elektronikai anyagtudomány
BMEVIETAA01

Kristályosodás:

Olyan fázisátalakulás, amelyben folyadék fázis szilárd fázissá alakul át.

TERMODINAMIKAI ALAPFOGALMAK

- **Termodinamikai rendszer:** a térnek a vizsgálat számára elkülönített része.
- **Alkotó vagy komponens:** a rendszert alkotó atom vagy molekula fajták.
- **Fázis:** a termodinamikai rendszer olyan része, amelynek fizikai és kémiai tulajdonságai minden pontjában azonosak,
és amelyet a rendszer többi részétől fázishatár választ el.
Az egy fázist tartalmazó rendszer homogén, a több fázist tartalmazó heterogén.
- **Állapottényező:** a termodinamikai rendszer állapotát meghatározó paraméterek. Hőmérséklet (T), nyomás (p), térfogat (V), koncentráció (C) (többkomponensű rendszer esetén).

TERMODINAMIKAI ALAPFOGALMAK

H: Entalpia (hőtartalom), $[H]=J$, extenzív mennyiség, zárt rendszer összes energiája a rendszert alkotó összetevők függvényében

U: belső energia, $[U]=J$, extenzív mennyiség, egy zárt rendszer összes energiája

S: Entrópia, $[S]=J/K$, extenzív mennyiség, zárt rendszer összes termodinamikai rendezetlenségének mértéke

$$H = U + pV$$

- V térfogatú test elhelyezéséhez pV munkát kell végeznünk (ki kell szorítani a környezetet V -ből)

Gibbs-féle szabad energia, vagy szabad entalpia (G):

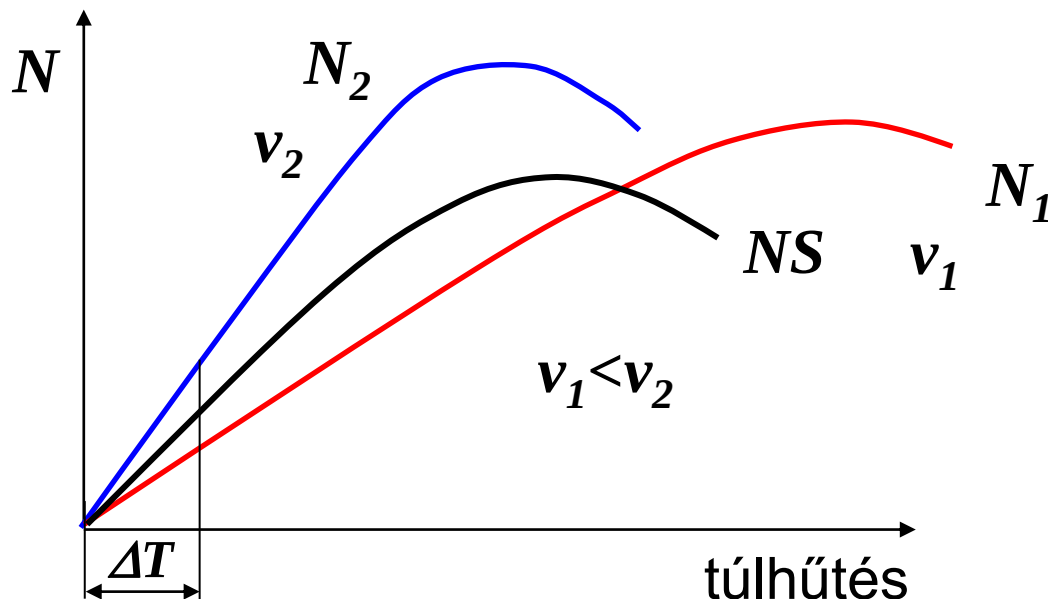
$$G = H - TS$$

Egy reakció spontán végbemenetele valószínű, ha a $\Delta G < 0$

A CSÍRAKÉPZŐDÉS JELLEMZŐI

Magképződés: egy kritikus térfogatban a megfelelő fajtájú atomok elrendeződése olyan, ami jellemző az új fázisra (szerkezet, koncentráció, méret). Ezt egy átmeneti állapot előzi meg, amelyben a szabadenergia nagyobb, mint az új vagy a kezdeti állapotban.

A mag növekedési sebessége:



Magképződés gyakorisága
(kristályosodási képesség):

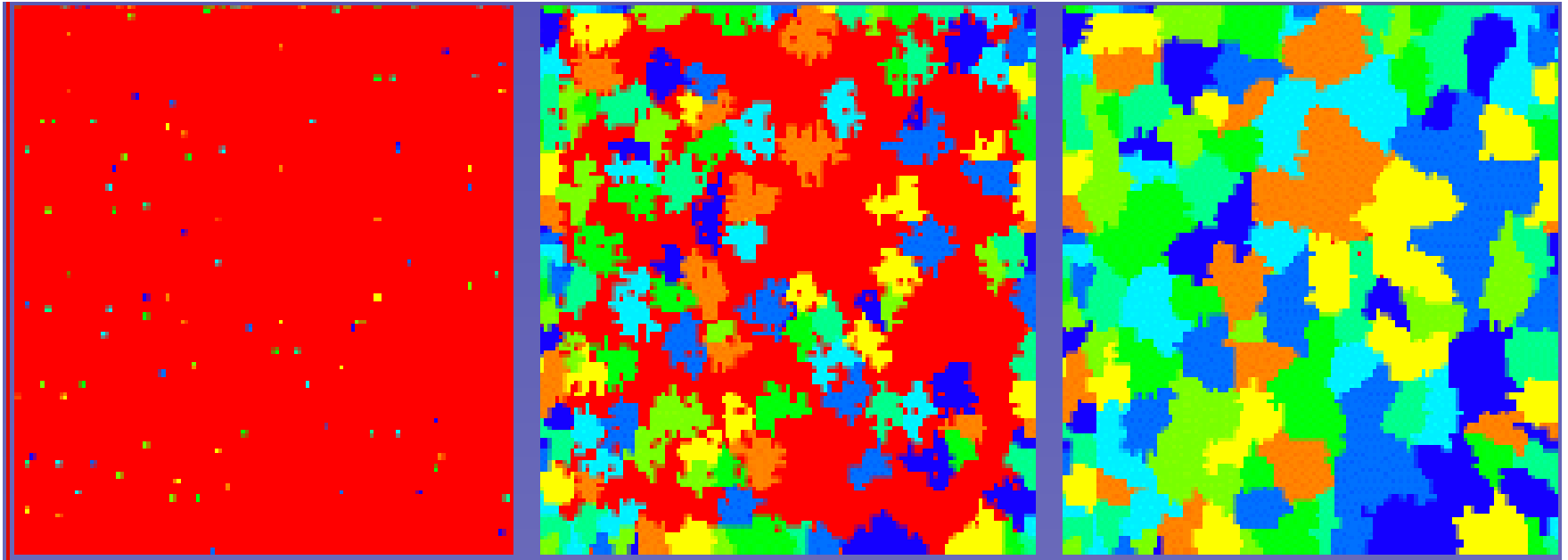
$$N = \frac{\text{magok száma}}{\text{térfogat} \cdot \text{idő}} \quad [\text{mm}^{-3} \text{s}^{-1}]$$

Kristályosodási sebesség

$$NS = \frac{\Delta D}{\Delta t} \quad [\text{mm s}^{-1}]$$

$v_{1,2}$: hűlési sebesség

HOMOGÉN MAGKÉPZŐDÉS (PL.: POLIÉDERES KRISTÁLYOSODÁS)



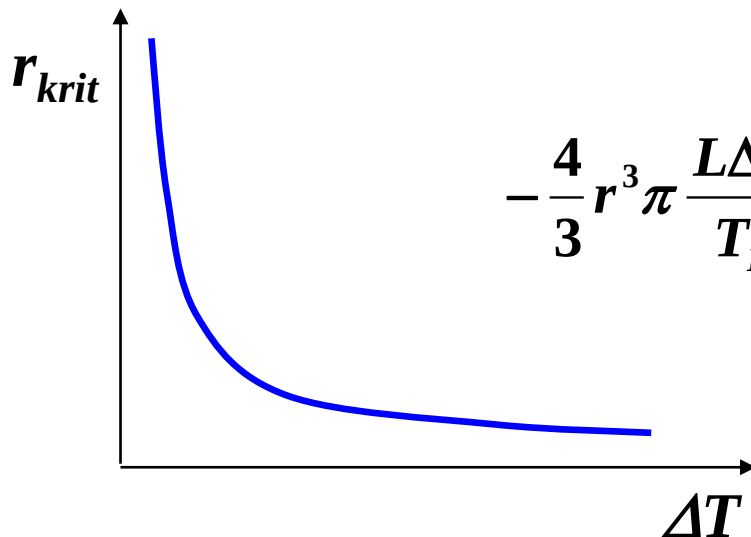
A kristályosodás során az ömledék különböző pontjain jönnek létre eltérő orientációjú kristályosodási középpontok. A kritikus méret (r_{krit}) fölötti szemcsék növekszenek az alattiak pedig feloldódnak.

HOMOGÉN MAGKÉPZŐDÉS (KRITIKUS MÉRET MEGHATÁROZÁSA)

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad \gamma - \text{a felületi energia}$$

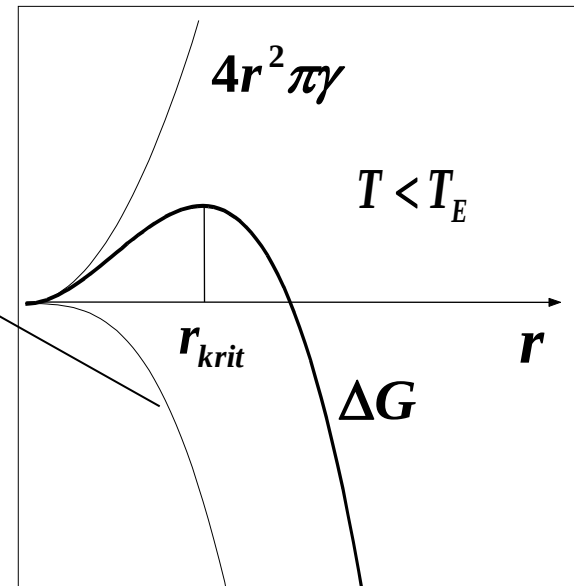
$$\frac{d}{dr}(\Delta G) = 8\pi r \gamma - 4\pi r^2 \Delta G_V = 0 \rightarrow r_{\text{krit}} = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} = \frac{2\gamma T_E}{L\Delta T}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n \text{ atombólálló csíra} \\ r \text{ sugár} \end{array} \right\} + 1 \text{ atom} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} n+1 \text{ atombólálló csíra} \\ r + \Delta r \text{ sugár} \end{array} \right\}$$



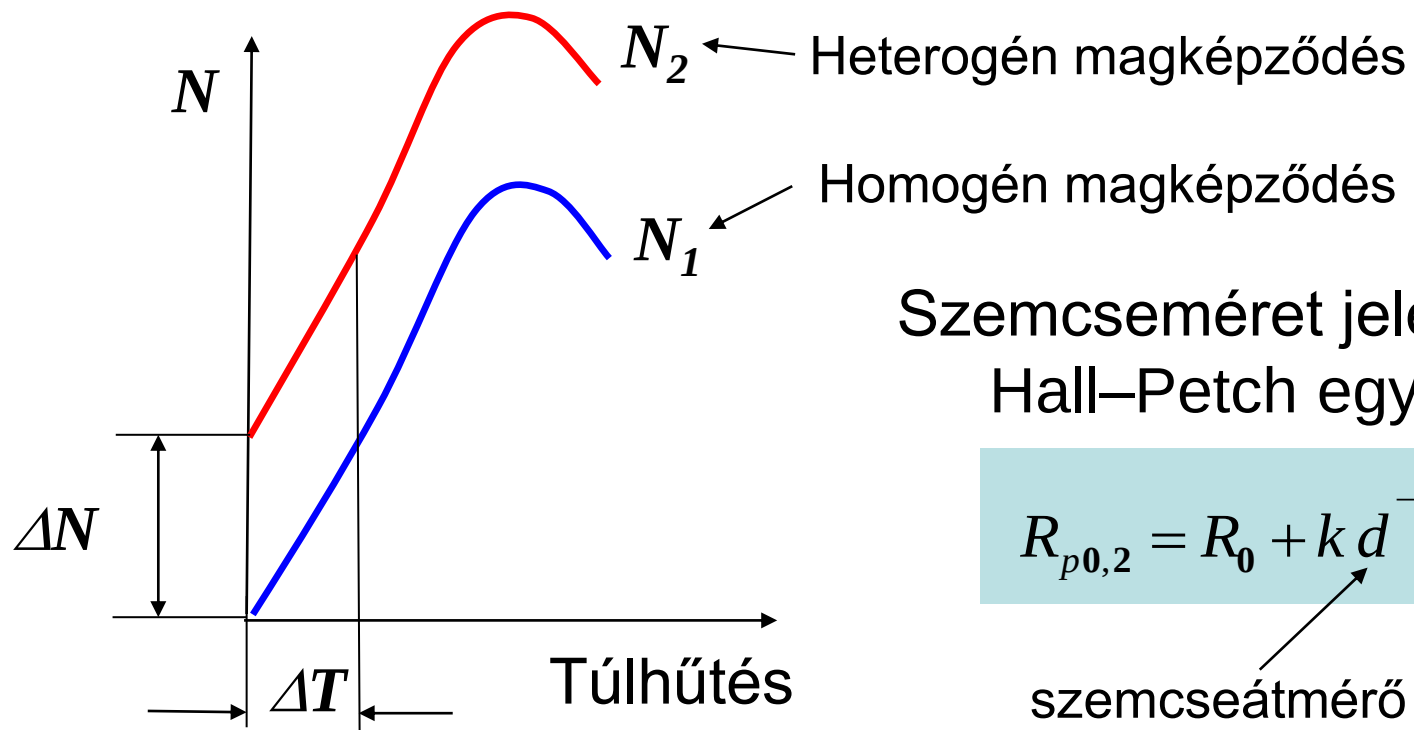
$$-\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{L\Delta T}{T_E}$$

Szabadentalpia-változás



HETEROGÉN MAGKÉPZŐDÉS

Kristálycsíráként idegen atomok szolgálnak.
Ezek meggyorsítják a kristályosodás folyamatát.



Szemcse méret jelentősége
Hall–Petch egyenlet:

$$R_{p0,2} = R_0 + k d^{-\frac{1}{2}}$$

szemcseátmérő

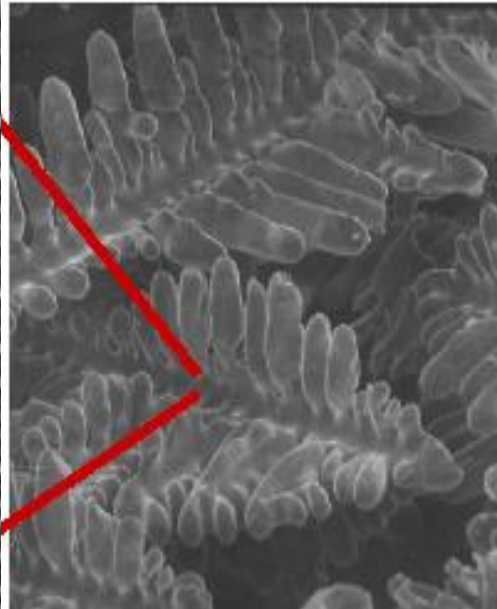
A KRISTÁLYOSODÁS NAGYSÁGRENDJEI

HRTEM



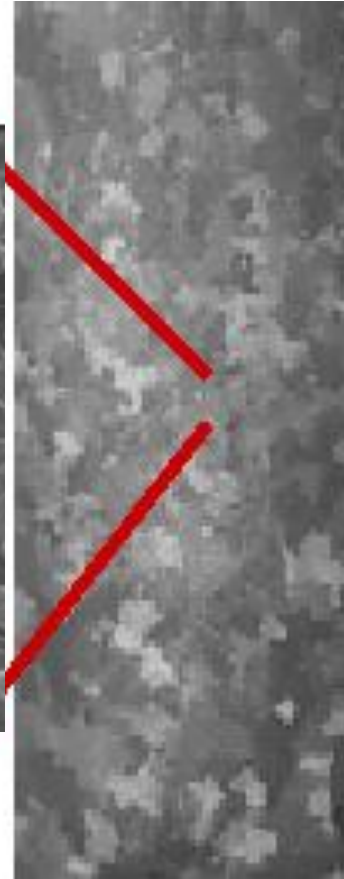
Atomszerkezet
nm

SEM

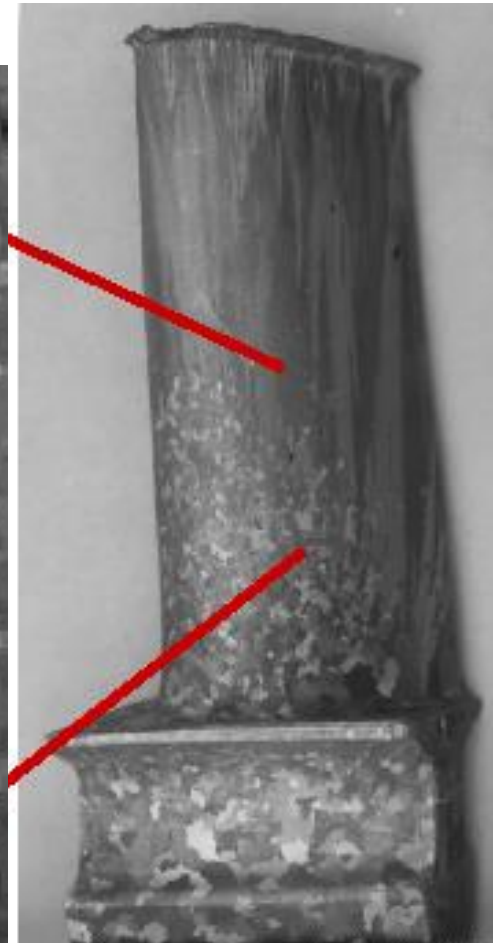


Dendrit
 μm

OM

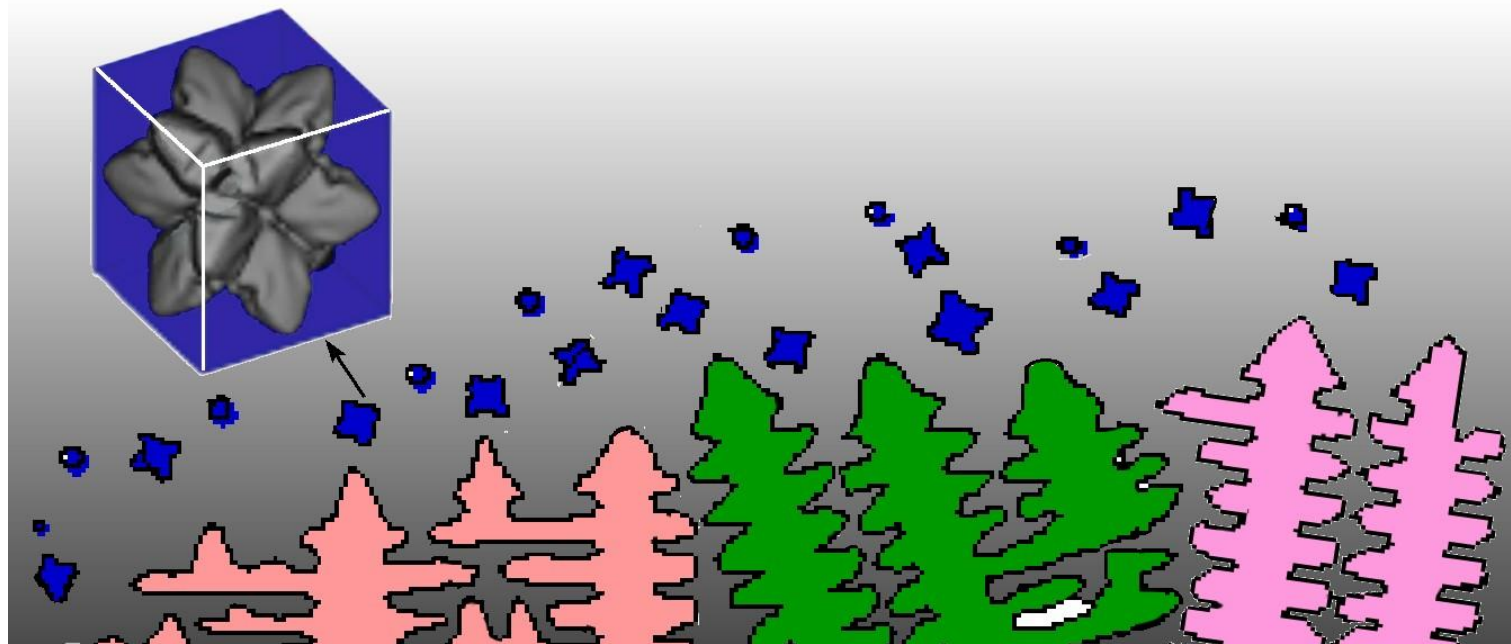


Szemcsék
mm



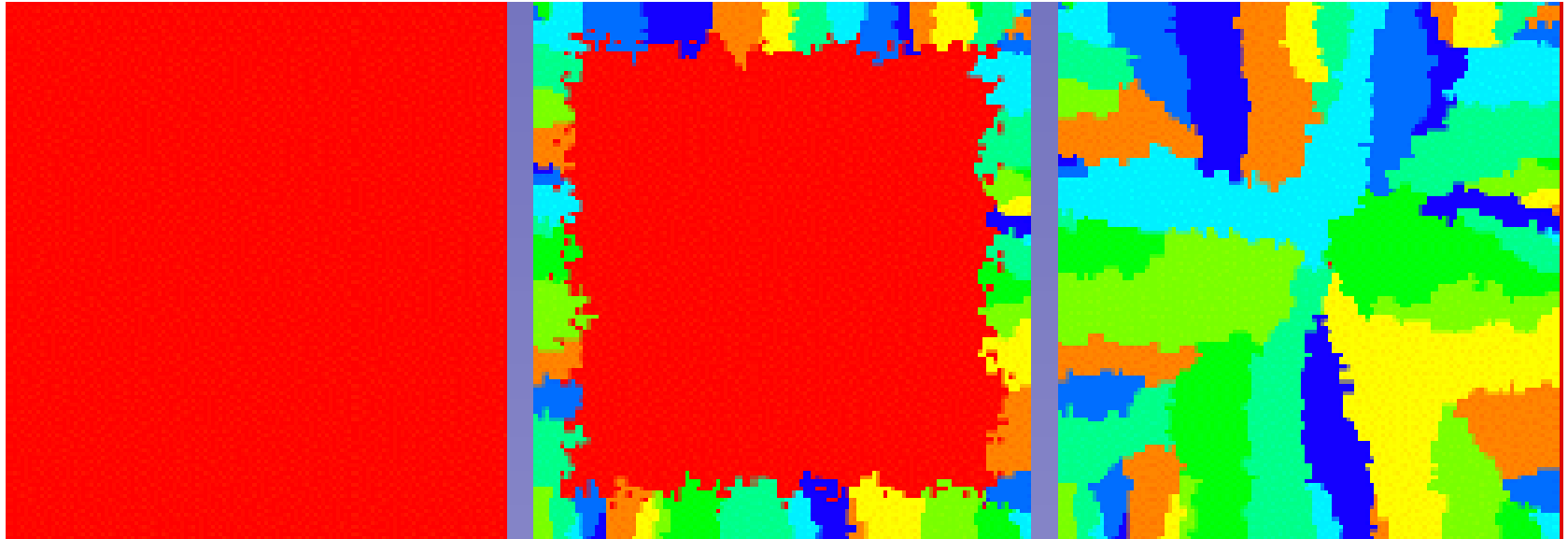
Alkatrész
m

RENDEZETLEN DENDRITES KRISTÁLYOSODÁS



A kristályosodási középpontok rendezetlenül, az ömledék különböző helyein jönnek létre. A kristályosodási sebesség vektorális jellege miatt, a kristálycsírák tűszerűen növekednek egy kristálytani tengely irányában. A látenshő helyi felszabadulása miatt az elsődleges irányokra merőlegesen is megindul a tűszerű kristályosodás. Az idő előrehaladtával újabb oldalágak keletkeznek, fenyőágra hasonlító szerkezet alakul ki (*dendron* görögül *fa*).

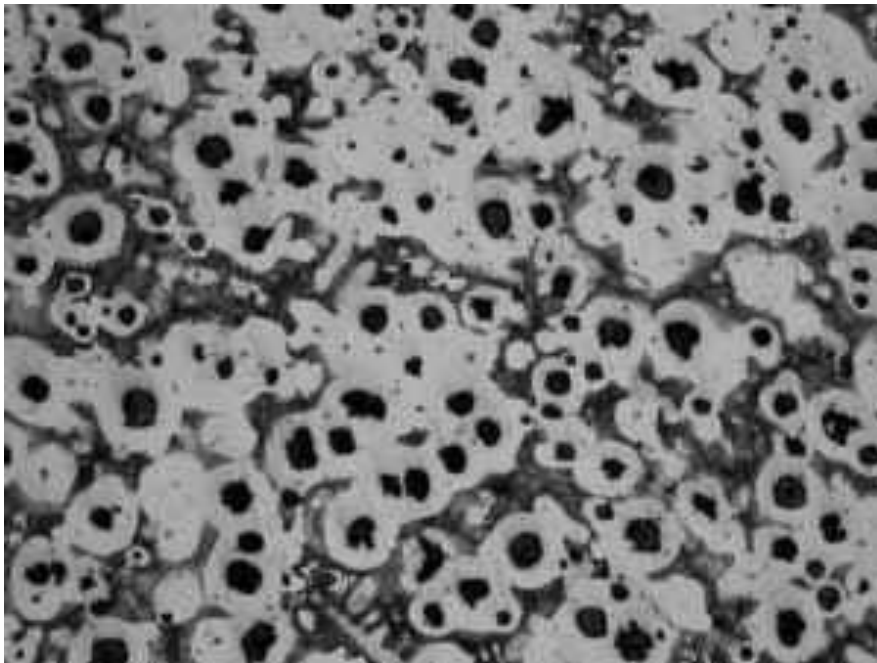
SUGARAS DENDRITES KRISTÁLYOSODÁS



Az intenzív hőelvonás miatt a fémkokilla fala közelében finomszemcsés szerkezet jön létre, amely szemcsék közül azok indulnak növekedésnek amelyek kedvező helyzetűek a hőelvonás szempontjából.

SZFEROLITOS KRISTÁLYOSODÁS

Gömb (sphero), kő (lithos) – Kristályos kőzeteknél figyeltek meg ilyen jellegű kristályosodást, de az öntöttvasak közül a gömbgrafitos öntöttvasra jellemző ez a szerkezet.



ÖTVÖZETEK

- Ötvözés célja: olyan meghatározott fizikai, kémiai, mechanikai vagy egyéb tulajdonságok biztosítása, amely egykomponensű anyagokkal nem érhető el
- Fémes ötvözetek: alkotói (de legalább az egyik) fém

AZ ALKOTÓELEMEN KAPCSOLATA AZ ÖTVÖZETEK BEN

- Az alkotók oldják egymást → *szilárd oldat*
- Az alkotók egymással kémiai reakcióba lépnek → *(intermetallikus) vegyületek*
- Az alkotók apró kristályok elegyévé dermednek → *eutektikum, eutektoid*

SZILÁRD OLDAT

Szilárd oldat: Olyan ötvözet, amelyben az ötvöző atomok beépülnek az alapfém rácsába, és az így létrejött szerkezet kristályrácsa az oldó anyagéval azonos.

Típusai: szubsztitúciós és intersztíciós szilárd oldat.

Korlátlan **szubsztitúciós** szilárd oldás feltételei:

1. Azonos kristályrács;
2. Közel azonos atomátmérő (eltérés max. 14 %);
3. Az elektronaffinitási sorban ne álljanak túl messze egymástól, mert akkor ionvegyület jön létre;
4. Az oldó (A) és oldott (B) atom vegyértékelektronjainak száma azonos.

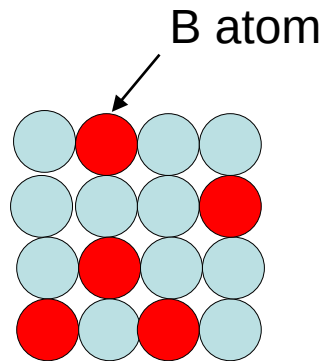
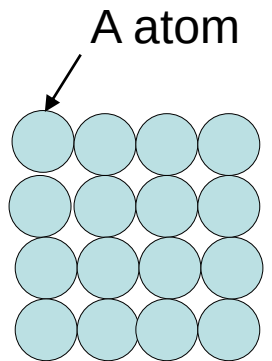
Ha a fenti feltételek teljesülnek akkor az eredő rácsállandó az alábbi empirikus összefüggéssel írható le, ahol α_A és α_B az alkotók rácsparamétere C_A és C_B a koncentrációk.

Vegard-szabály:

$$a_{\text{ö}} = a_A(1 - C_B) + a_B C_B = a_A + C_B(a_B - a_A)$$

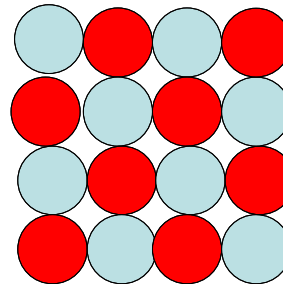
SZUBSZTITÚCIÓS SZILÁRD OLDATOK

Statisztikailag rendezetlen szilárd oldat

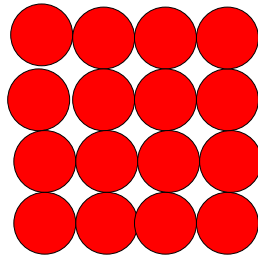
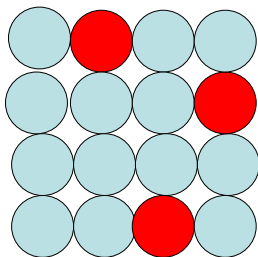
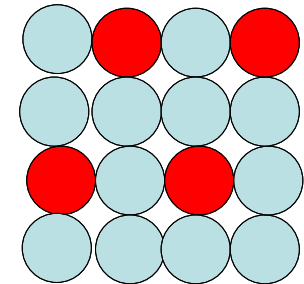


Rendezett rácsú szilárd oldat

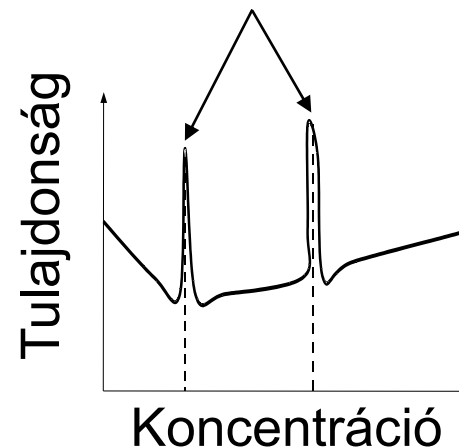
köbös 1:1



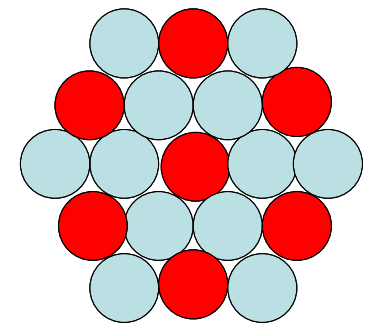
köbös 3:1



Rendezett rácsú
összetétel



Hexagonális 12:7

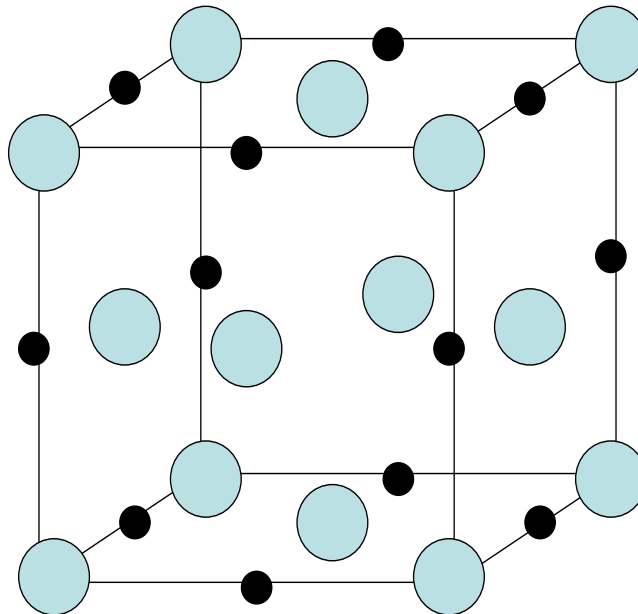


INTERSZTÍCIÓS SZILÁRD OLDAT

Az oldott elemek kis atomátmérőjűek (H,O,N,C,B), és a rácsok hézagaiban helyezkednek el. Az Fe-C szilárd oldat az egyik legjellemzőbb példa.

Fe 

C 

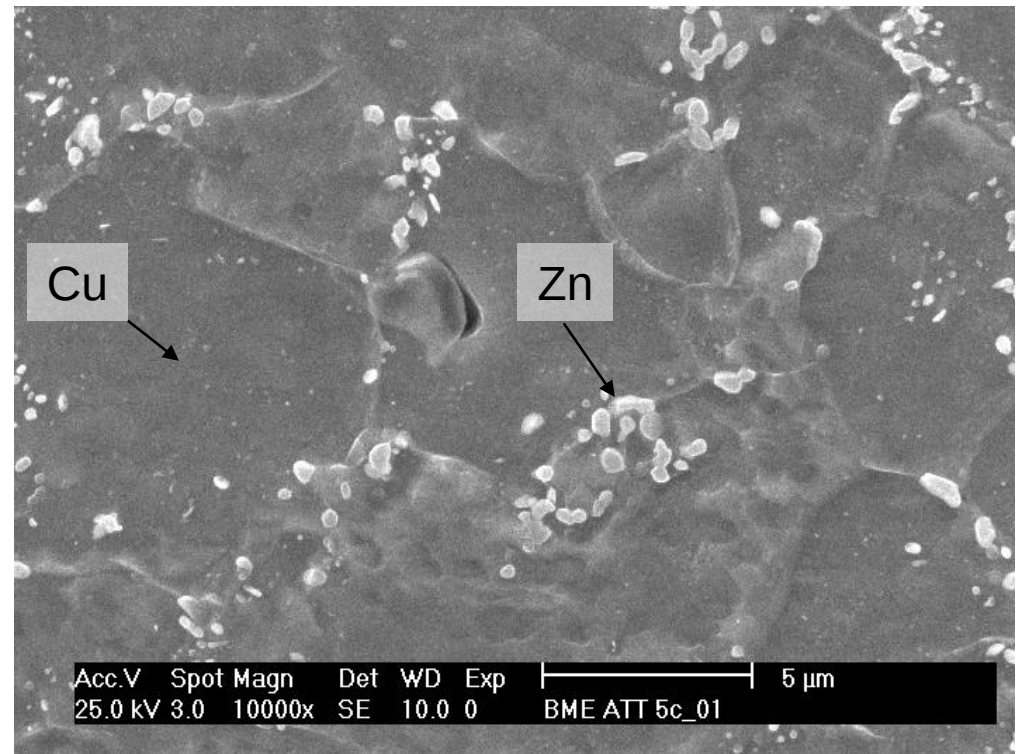


A valóságos rácsban a C-atom előfordulása jóval kevesebb mint a lehetséges helyek száma.

KORLÁTOZOTT OLDÓDÁS

- Csak bizonyos mértékben oldják egymást
- Pl. Cu-Zn: max. 35 at% Zn

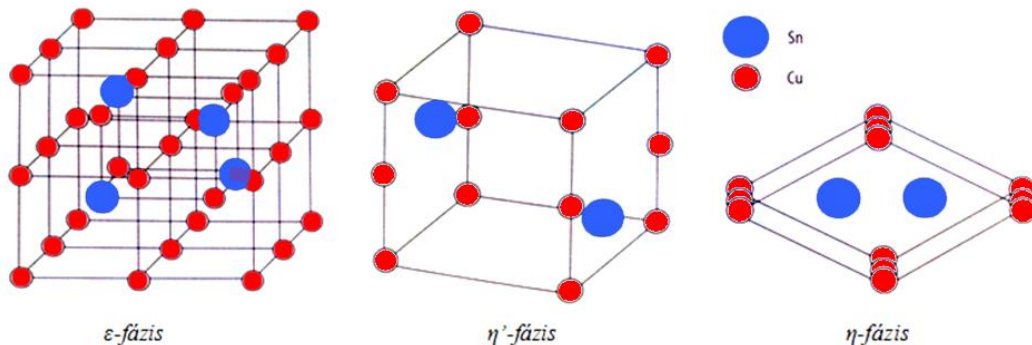
Pásztázó elektronmikroszkópos felvétel
(Szekunder elektron detektor)



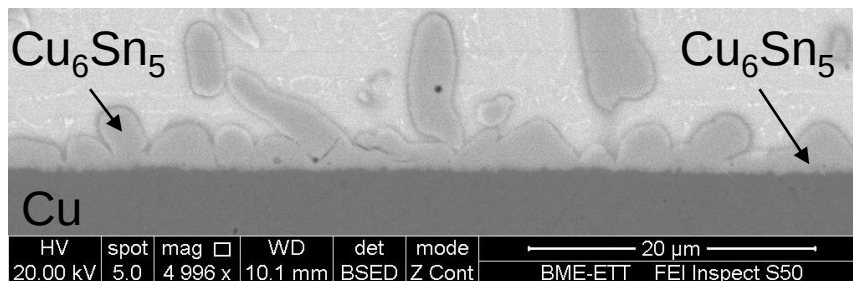
INTERMETALLIKUS VEGYÜLETEK

Nem áll fenn a szilárd oldat képződésének lehetősége. Az intermetallikus fázisok összetétele megfelel egy meghatározott A_mB_n atomaránynak, de előfordul, hogy oldják az alkotóikat.

Rácsuk az alkotók rácsától eltérő szerkezetű. Kristályosodásuk állandó hőmérsékleten történik.



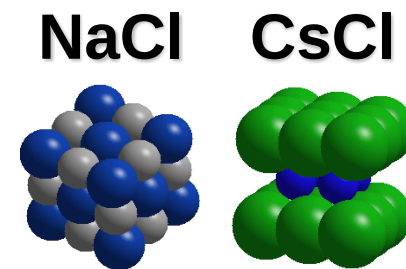
- Az elektronikai technológiában A réz-ón intermetallikus vegyületek jelenléte a forrasztás létrejöttének elsődleges mutatója.
- Három különböző kristályszerkezetű Cu-Sn:
 - η fázis – rendezett Cu_6Sn_5 .
 - η' fázis – rendezetlen Cu_6Sn_5 .
 - ϵ fázis – Cu_3Sn



EGYÉB VEGYÜLETEK

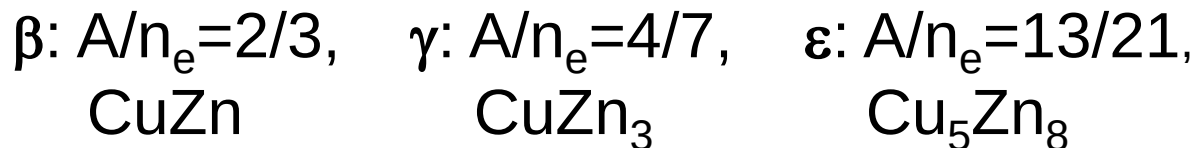
Ionvegyületek

Erősen fémes természetű elemek (Na, Ca) alkotnak vegyületet nemfémes elemekkel (Cl, F). Ionos kötés tartja össze a rácsot.



Elektron-vegyületek

Nagyobb olvadáspontú fémek (Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni) olyan vegyületeket képeznek kisebb olvadáspontú fémekkel (Cd, Al, Sn, Zn, Be), amelyeknél a kötésben részt vevő elemek atomjainak és vegyértékelektronjainak aránya egyszerű egész számokkal kifejezhető (A/n_e). Az elektronvegyületeket a görög abc betűivel jelölik:



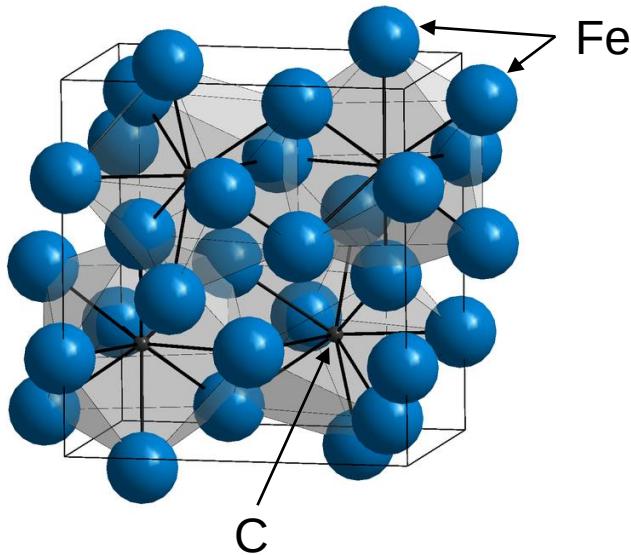
EGYÉB VEGYÜLETEK

Intersztíciós fémes vegyületek

Nagy olvadáspontú fémek (Fe, Cr) alkotják kis atomsugarú metalloiddal (N, C). $r_{\text{met}}/r_{\text{fém}}=0,55...0,66$

Jellemző a nagy keménység és kopásállóság.

A Fe és C intersztíciós szilárd oldatot és intersztíciós fémes vegyületet alkot (Fe_3C).



EUTEKTIKUM, EUTEKTOID

Ha az alkotók egymással sem szilárd oldatot, sem fémes vegyületet nem alkotnak, akkor az ilyen ötvözet a két alkotó kristályainak az elegyévé dermedhet. Folyadékból megdermedt heterogén szerkezet neve **eutektikum**, míg a szilárd állapotban keletkező hasonló szerkezet neve **eutektoid**. Heterogén kétfázisú szerkezetet alkotnak.

A kristályosodástól függően lemezes, vagy szemcsés szerkezetűek lehetnek. Hasonlóan a színfémekhez, állandó hőmérsékleten dermednek meg.



Fe-C eutektoid



Pb-Sn eutektikum

KÉTALKOTÓS ÁLLAPOTÁBRÁK

Állapotábra: a koncentráció és a hőmérséklet függvényében mutatja meg az ötvözet egyensúlyi fázisait.

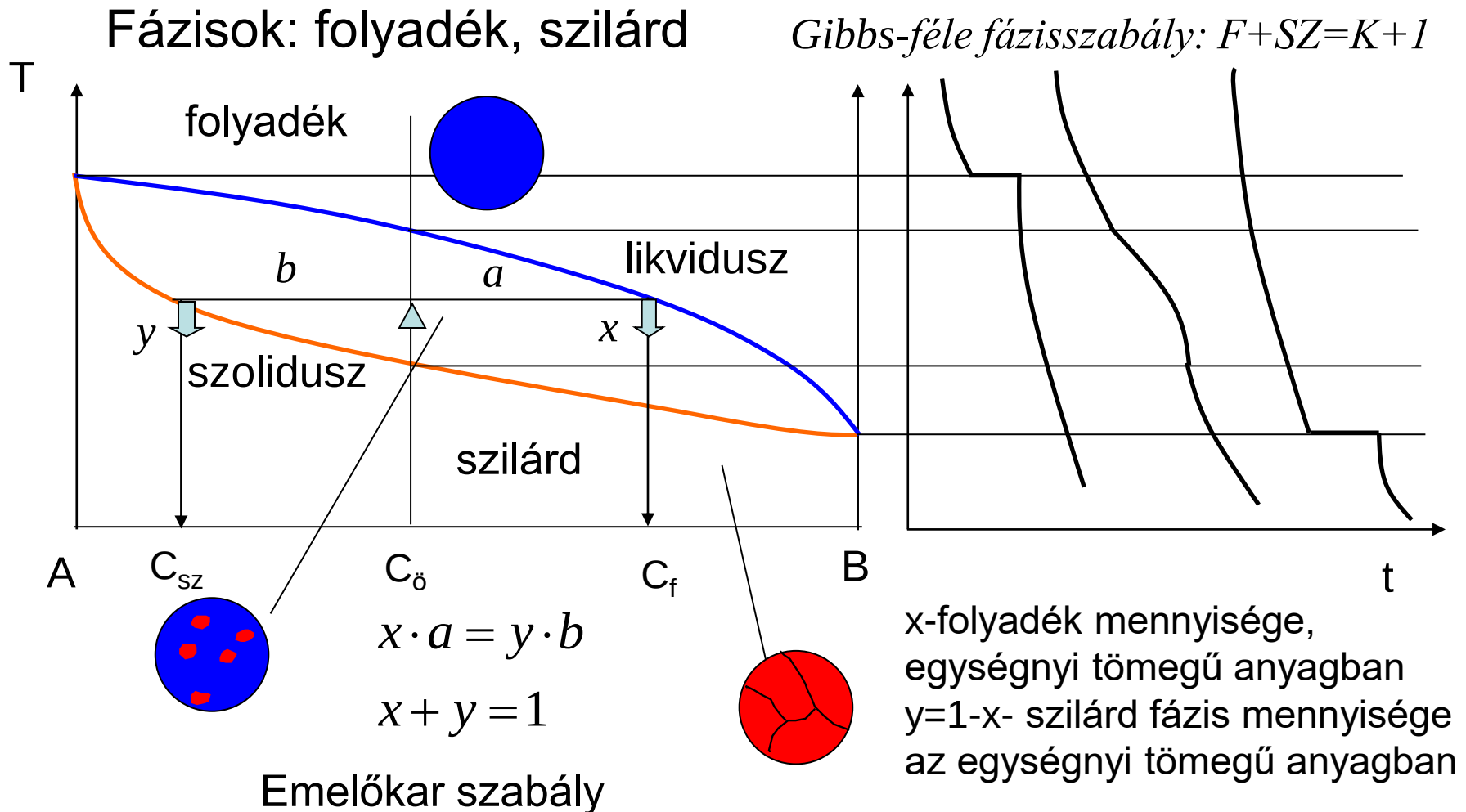
A gyakorlatban: 2 és 3 alkotós állapotábrák.

Lehetséges kétalkotós állapotábrák száma

$$N = \binom{n}{2} = \frac{n!}{(n-2)!2!} = \frac{n(n-1)}{2}$$

$n=90$ alkotó esetén $N=4005$, és $n=50$ esetén is 1225 állapotábra lehetséges.

ÁLLAPOTÁBRA KORLÁTLAN OLDHATÓSÁGGAL FOLY. ÉS SZIL. ÁLLAPOTBAN



Fázisok: szilárd oldat (G_{sz}), folyékony oldat (G_f)
 Kétfázisú tartományban az ötvözet szabadentalpiája, ha x
 a szilárd fázis mennyisége, $1-x$ a folyadék mennyisége:

$$G_{\ddot{o}} = G_{sz}x + G_f(1-x) = G_f + (G_{sz} - G_f)x$$

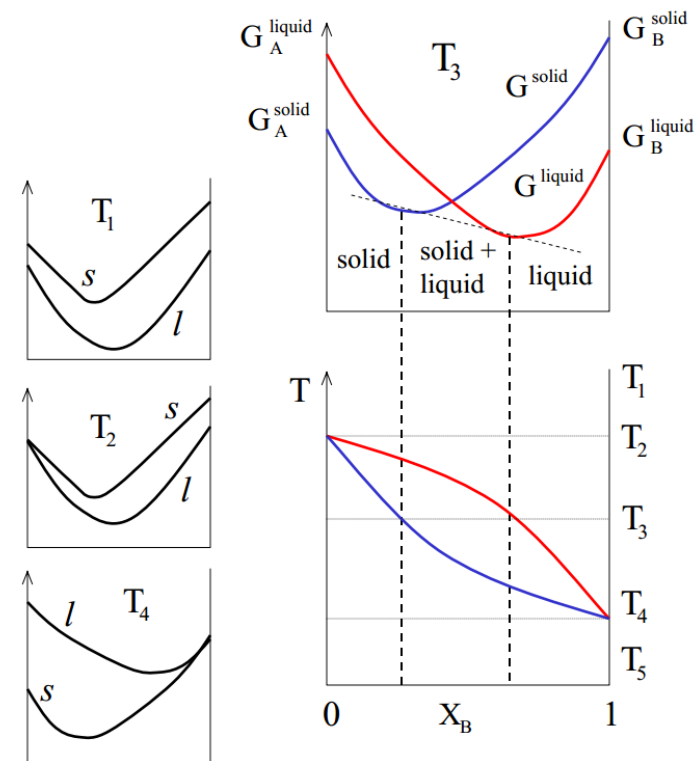
$$C_{\ddot{o}} = C_{sz}x + C_f(1-x) \rightarrow x = \frac{C_{\ddot{o}} - C_f}{C_{sz} - C_f}$$

$$G_{\ddot{o}} = G_f + (G_{sz} - G_f) \frac{C_{\ddot{o}} - C_f}{C_{sz} - C_f}$$

$$a = C_{\ddot{o}} - C_f, \quad b = C_{sz} - C_{\ddot{o}} \rightarrow x = \frac{a}{a+b}$$

$$y = 1 - x = \frac{b}{a+b}$$

$$\frac{x}{y} = \frac{a}{b} \rightarrow xb = ya$$



Forrás: <http://ocw.nthu.edu.tw>

ÁLLAPOTÁBRA HASZNÁLATA 1.

Ha adott a hőmérséklet (T) és a koncentráció (C), meghatározható a fázisok száma és minősége.

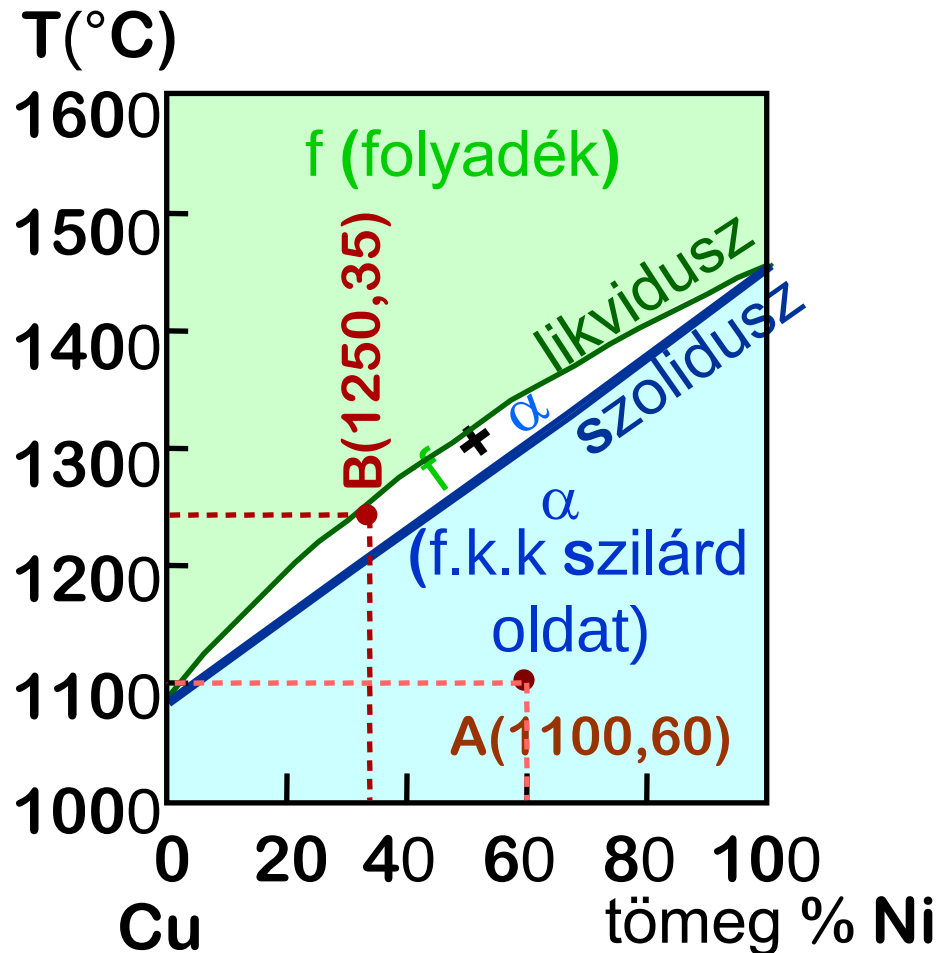
- **Példák:**

A(1100,60):

1 fázis: α

B(1250,35):

2 fázis: f + α



ÁLLAPOTÁBRA HASZNÁLATA 2.

Adott hőmérsékleten és az ötvözet adott koncentrációjánál meghatározható ez egyensúlyt tartó fázisok koncentrációja.

$$C_o = 35\% \text{ Ni}$$

T_A -nál

csak folyékony oldat

$$C_f = C_o = 35\% \text{ Ni}$$

T_D -nél

csak α szilárd oldat

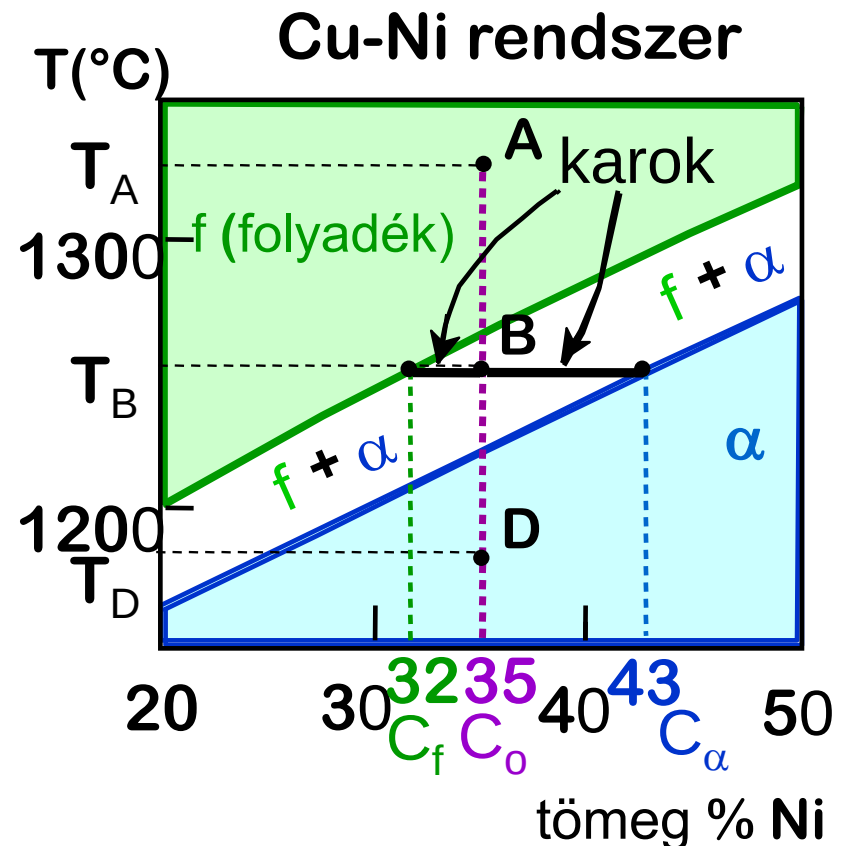
$$C_\alpha = C_o = 35\% \text{ Ni}$$

T_B -nél

két fázis ($\alpha + f$)

$$C_f = C_{\text{likvidusz}} = 32\% \text{ Ni}$$

$$C_\alpha = C_{\text{szolidusz}} = 43\% \text{ Ni}$$



ÁLLAPOTÁBRA HASZNÁLATA 3.

Adott hőmérsékleten és az ötvözet adott koncentrációjánál meghatározható ez egyensúlyt tartó fázisok mennyisége.

$C_o = 35\% \text{ Ni}$

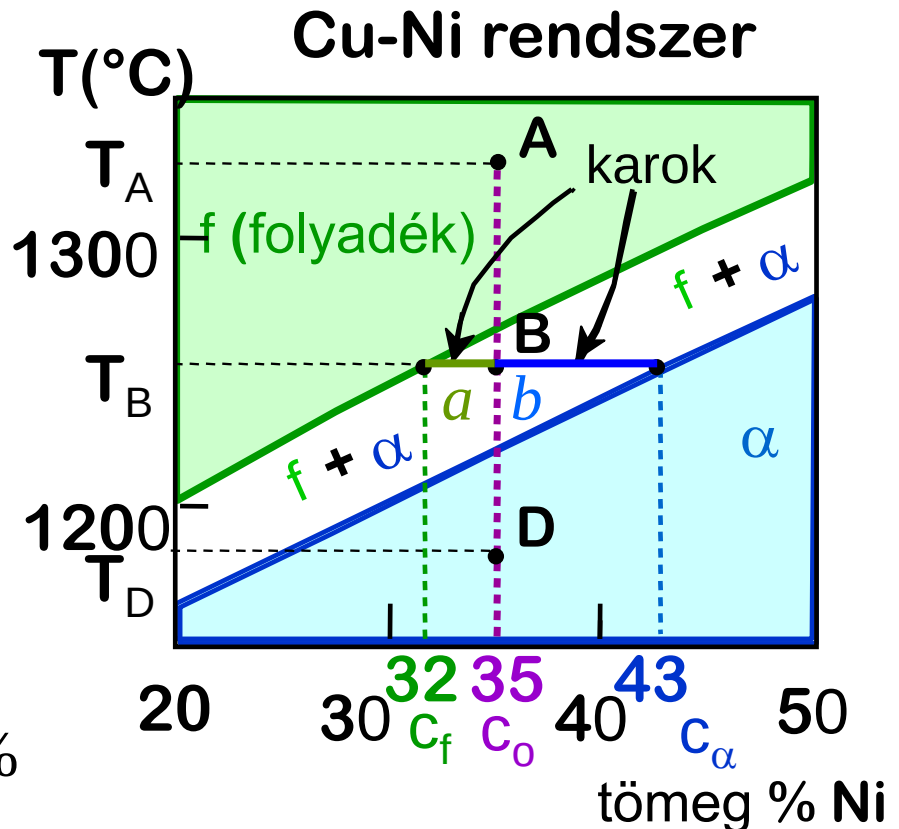
T_A – nál csak folyadék
100 % folyadék, 0% α

T_D -nél csak α szilárd oldat
100 % α , 0% folyadék

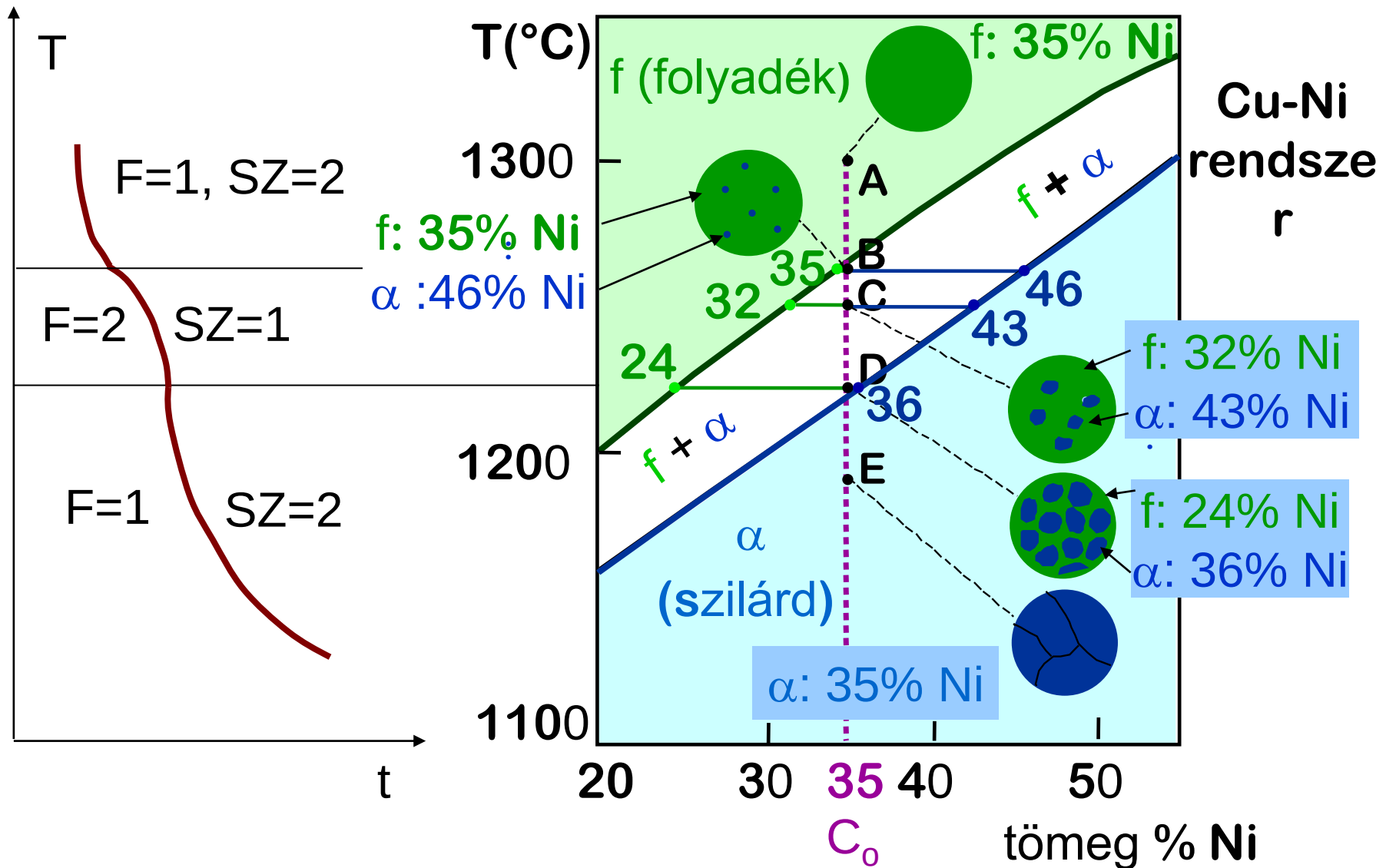
T_B -nél két fázis α +folyadék

$$x(\alpha) = \frac{a}{a+b} = \frac{43-35}{43-32} = 73\%$$

$$y(\text{foly.}) = \frac{b}{a+b} = \frac{35-32}{43-32} = 27\%$$

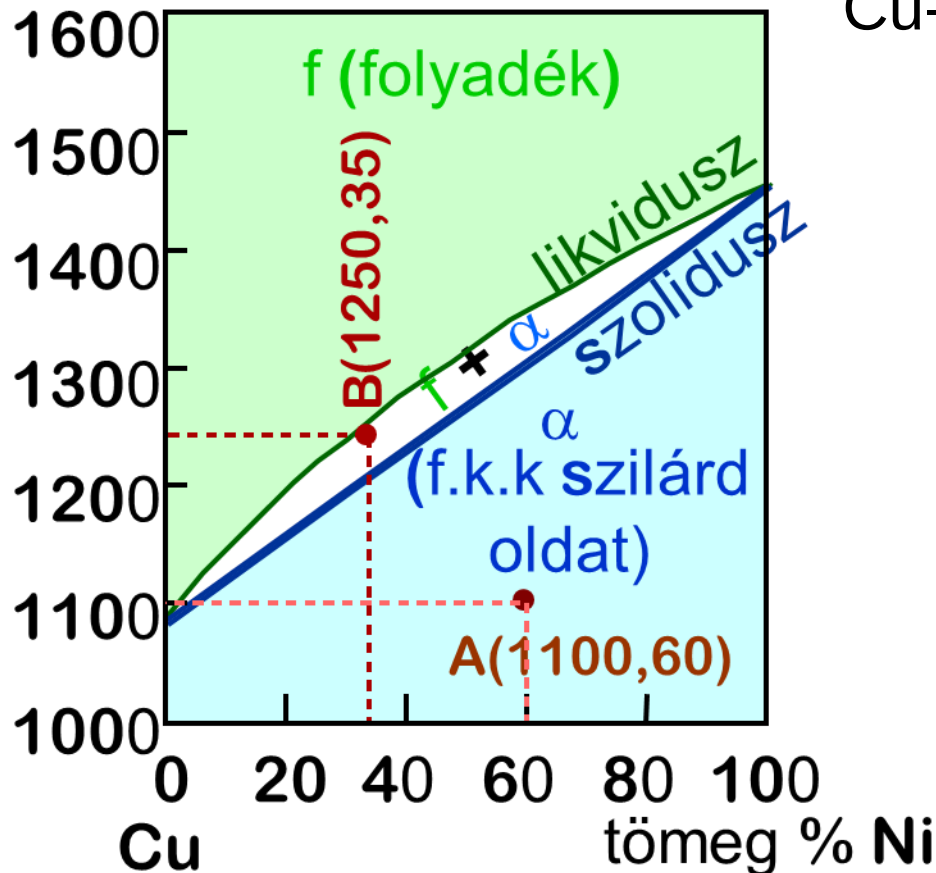


ÁLLAPOTÁBRA HASZNÁLATA 4.



A likvidusz és a szolidusz a teljes koncentrációs tartományban görbült, ezért folyékony és szilárd állapotban egyaránt korlátlanul oldja egymást a két alkotó (izomorf rendszer).

Cu-Ni rendszer



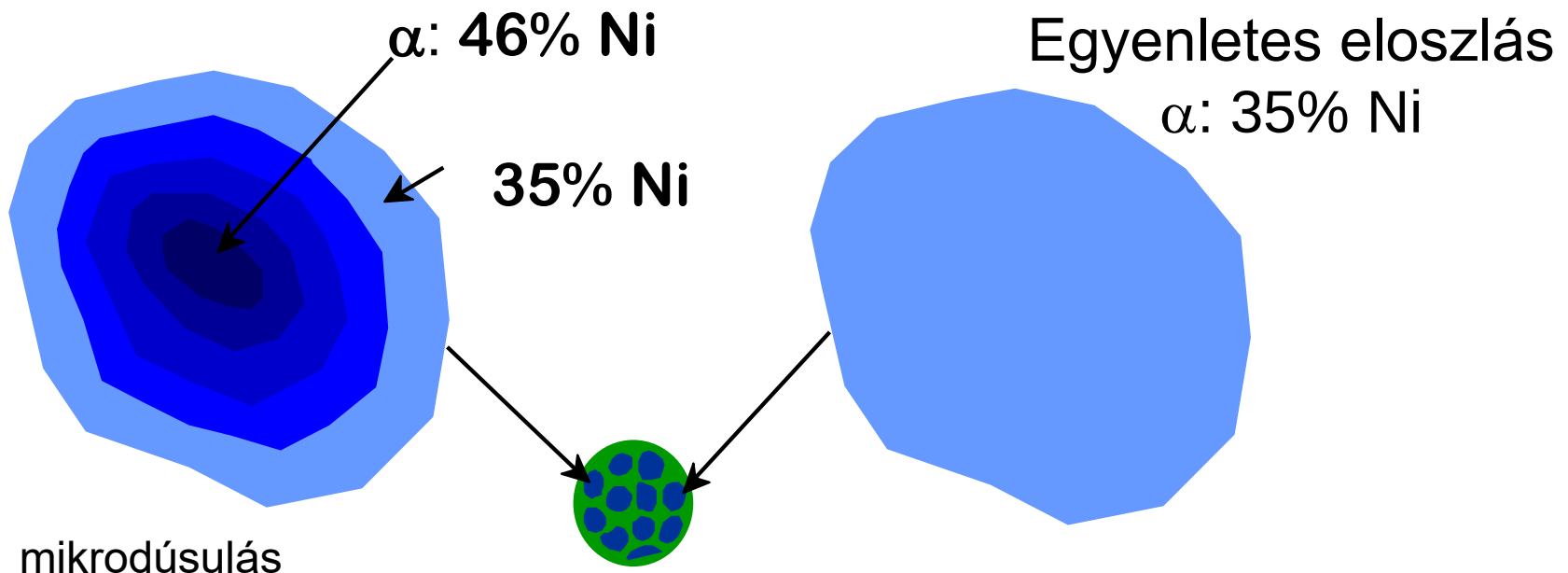
INHOMOGÉN ÉS EGYENSÚLYI FÁZISOK

C_α változik a dermedés során.

Cu-Ni rendszer: Az első megszilárdult α $C_\alpha = 46\% \text{ Ni}$
Az utolsó megszilárdult α $C_\alpha = 35\% \text{ Ni}$

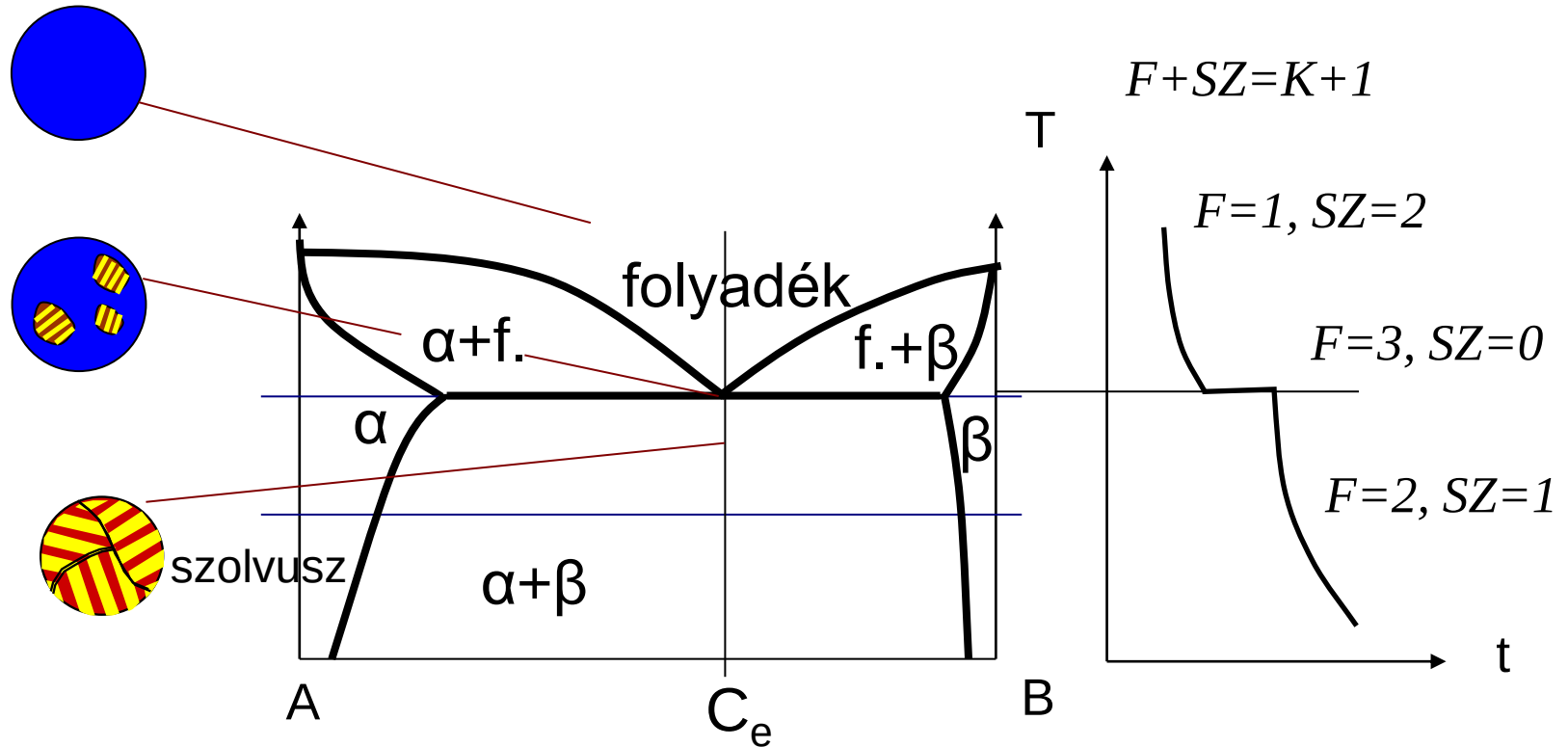
Nagy hűlési sebesség,
inhomogén szerkezet

Kis hűlési sebesség,
egyensúlyi szerkezet



EUTEKTIKUS ÁLLAPOTÁBRA

Fázisok: folyadék, α , β . Pl. Sn-Pb forrasztóvíz



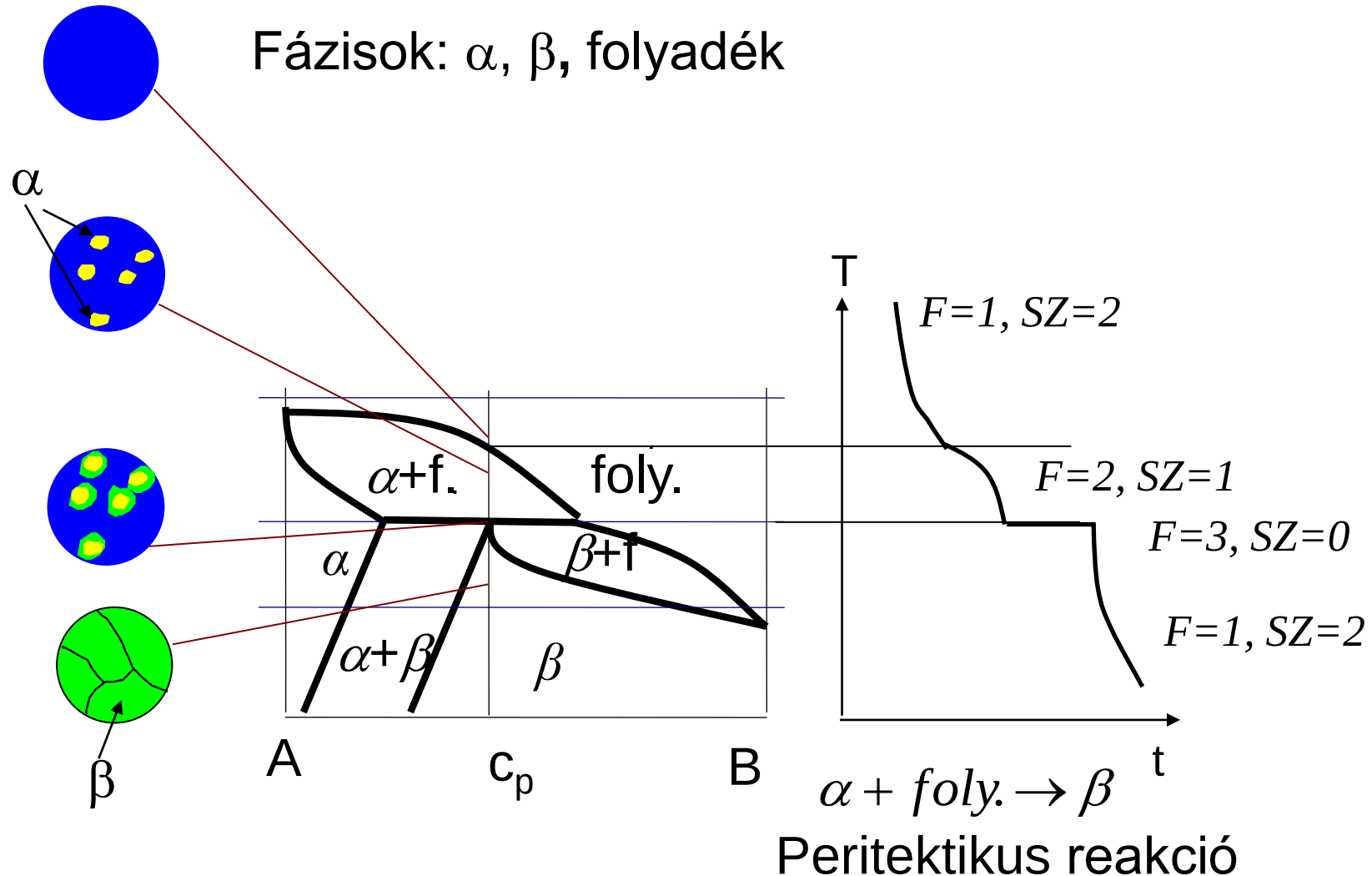
folyadék $\rightarrow \alpha + \beta$ állandó hőmérsékleten

Eutektikus reakció

AZ EUTEKTUKIS ÁLLAPOTÁBRA JELLEMZŐI

- A két alkotó folyékony állapotban korlátlanul oldja egymást, a likvidusz görbe szakaszokat tartalmaz.
- A két alkotó szilárd állapotban korlátozott oldódású fázisokat (α , β) alkot, a szolidusz két görbe és egy egyenes szakaszból áll.
 - Az egyenes szakaszú tartományban nincs oldódás és az α , β fázisok elegyéből álló eutektikum keletkezik.

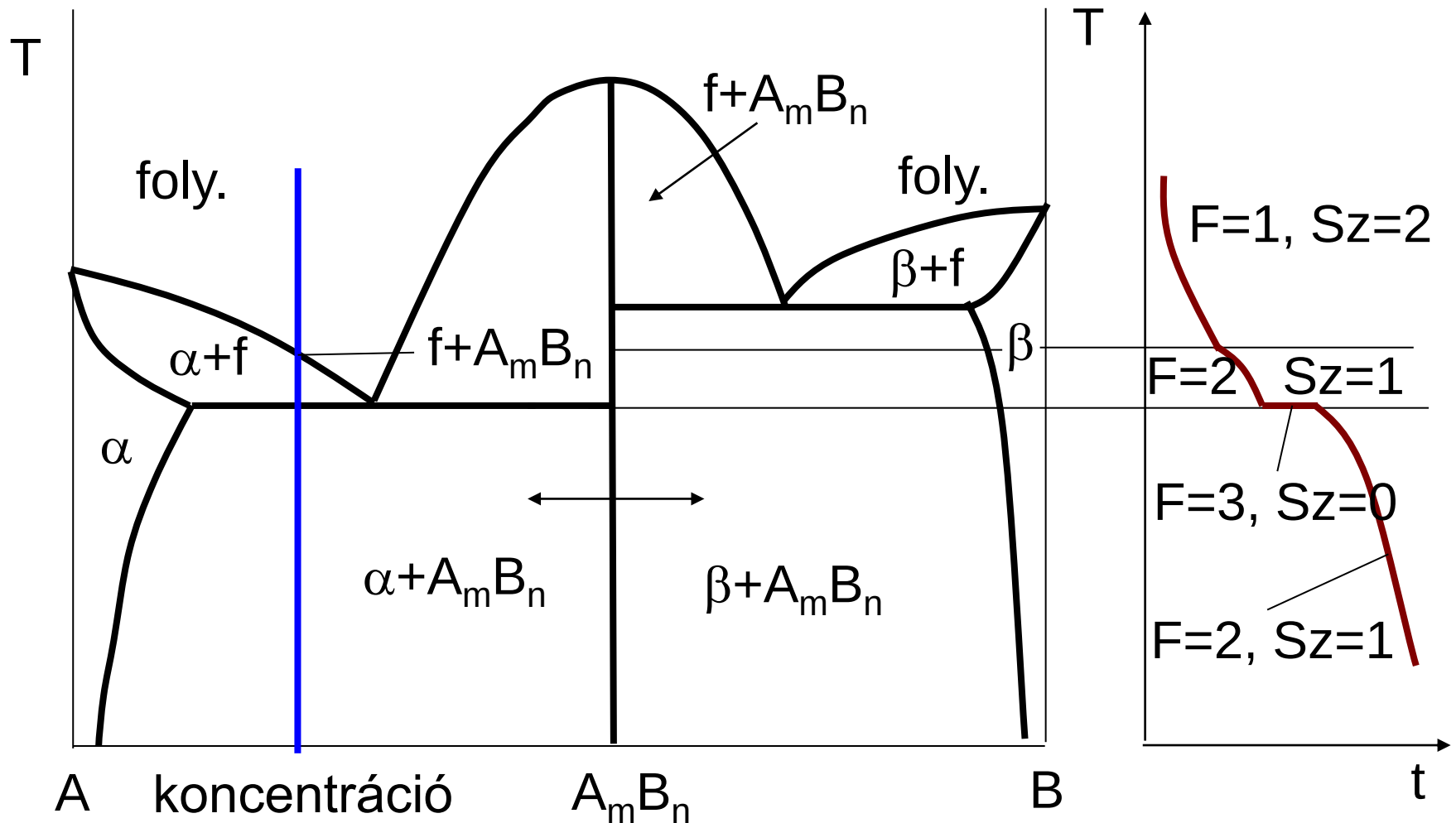
PERITEKTIKUS ÁLLAPOTÁBRA



A PERITEKTIKUS ÁLLAPOTÁBRA JELLEMZŐI

- A két alkotó folyékony állapotban korlátlanul oldja egymást. Szilárd állapotban a két alkotó korlátolt szilárd oldatot alkot (α, β) . Meghatározott összetételnél peritektikus reakció játszódik le.
- A szilárd oldatok oldóképessége a hőmérséklettel változik.

ÁLLAPOTÁBRA INTERMETALLIKUS VEGYÜLETTEL



AZ IMC-S ÁLLAPOTÁBRA JELLEMZŐI

- A két alkotó folyékony állapotban korlátlanul oldja egymást.
- A folyadékból három szilárd fázis kristályosodik ($\alpha, \beta A_m B_n$)
- A két alkotó egy jelentős koncentráció tartományban nem oldja egymást. Meghatározott koncentrációnál $A_m B_n$ fémes vegyület keletkezik.
- Az ötvözetrendszerben két eltérő összetételű eutektikum is keletkezik.

KÉTALKOTÓS ÁLLAPOTÁBRÁK TÖRVÉNYSZERŰSÉGEI

Folyékony állapotban

- Az oldhatóságra a likvidusz alakja a jellemző.
- Korlátlan oldás: teljes tartományban a likvidusz görbült alakú.
- Korlátolt oldás: a likvidusznak egyenes szakaszai is vannak.
- A folyadékból kristályosodó fázisok száma: a likvidusz görbe ágainak a száma.

Szilárd állapotban

- Az oldhatóságra a szolidusz alakja a jellemző.
 - Korlátlan oldás: teljes tartományban a szolidusz görbe alakú.
 - Korlátolt oldás: a szolidusznak egyenes szakaszai is vannak.
 - Szilárd oldatok száma : a szolidusz görbe ágainak a száma
-
- Az egyensúlyi diagramban bármely irányban vonalat metszve, a fázisok száma eggyel változik.
 - Fémes vegyület függőleges egyenese végtelen kis koncentrációközű ($\Delta c \rightarrow 0$) egyfázisú homogén mezőt jelent.
 - Három fázisú reakciók vízszintes egyenese kis hőfokközű ($\Delta T \rightarrow 0$) heterogén mezőt jelent.

Ellenőrző kérdések

Alapfogalmak definiálása:

- termodinamikai rendszer
- entalpia, entrópia, szabad energia
- kristályosodás
- szilárd oldat (fajtái)
- intermetallikus vegyület
- eutektikum, eutektoid
- kétalkotós állapotábra felépítése
- szolidusz, likvidusz jelentése
- kétalkotós állapotábrák információtartalma
- korlátlan oldódás állapotábrája
- eutektikus állapotábra

Igaz-hamis kérdések

- Egy spontán termodinamikai folyamat mindig szabadenergia-csökkenéssel jár. (I)
- Spontán állapotváltozások során az entrópia csökken. (H)
- Az intersztíciós szilárd oldatban az oldó és az oldott atomok körülbelül azonos átmérőjűek. (H)
- Az intermetallikus vegyületek kristályrácsa különbözik mindkét alkotó eredeti kristályrácsától. (I)
- A szoliduszvonal felett az anyag folyadék állapotban van. (H)
- Egy kétalkotós ötvözet olvadáspontja az eutektikus összetételnél a legkisebb. (I)