

1.2. Termodynamikai alapok

A termodinamika a fizikai – kémiai folyamatok leírásának egy sajátos módja. A hőenergia-változás szempontjából vizsgálja a jelenségeket. A folyamatokat szinte minden kíséri valamilyen energia-változás, ezek követésével, részletes elemzésével szerezhetünk ismereteket anyaguktól, anyagi rendszerekről, az azokban lejátszódó folyamatokról.

Az anyagtudomány számára is fontos megismernünk az anyagok termikus viselkedését;

- hogyan változnak a tulajdonságaik a hőmérséklet függvényében,
- mennyire stabil az anyag az adott körülmények között,
- egyensúlyban van-e,
- mennyi energiát kell befektetnünk, hogy egy változás végbemenjen (mennyit nyerhetünk, ha lezajlik), stb.

A termodinamika részletesebb tárgyalása a fizika feladata, itt csak az anyagtudományban használt fogalmak tisztességes megalapozásához szükséges néhány részletét ismertetjük.

A termodinamika leggyakoribb tárgyalásmódjában az axiomatikus felépítést követi, azaz főtételekre épül, ezek nem bizonyítandó alaptételek, a továbbiak ebből következnek, levezethetők. Mélyebb részletezés nélkül:

- Az I. főtétel az energia-megmaradás törvény kiterjesztése termikus folyamatokra: Egy rendszer belső energiája két úton változhat: vagy munkát végzünk rajta (mechanikai, kémiai, elektromos, stb.) vagy hőt közlünk vele.

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q$$

Természetesen az előjel változhat, nyerhetünk munkát, elvezethetünk hőt a rendszerből (megállapodás szerint negatív az előjel, ha a rendszerből távozik energia és pozitív, ha a rendszer kap).

- A II. főtétel a termikus energia sajátos jellegéről szól, arról, hogy ez a részecskék rendezetlen mozgásából adódik. Ezért nem lehet a hőenergiát 100%-ban átalakítani más energiaformára, azaz nem lehet ezt az össze-vissza mozgást minden rendezetté tenni és teljes mértékben hasznosítani. A II. főtételnek sokféle megfogalmazása létezik, az egyik leggyakoribb a hőerőgépek maximális hatásfokát megadó formula:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

ahol T_2 és T_1 annak a két hőtartálynak a hőmérséklete, amelyben a hőerőgép dolgozik.

- A II. főtétel egy másik megfogalmazása definiálja az entrópia fogalmát. Ez szintén a hőenergia különleges jellegét, a természeti folyamatok irreverzibilitását fejezi ki egy állapothatározó formájában:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} \quad ill. \quad \Delta S \geq \frac{\Delta Q_{irrev}}{T}$$

Azaz az entrópia a folyamat során mérhető hőmennyiség megváltozásának és a hőmérsékletnek a hányadosa. Egy reverzibilisen vezetett folyamatban állandó, irreverzibilis folyamatokban növekszik. Emellett jellemzője, hogy egyensúlyi állapotban maximális.

Állapothatározók

A termodinamikában használt mennyiségeket érdemes csoportosítani extenzív és intenzív állapothatározókra (paraméterekre).

Extenzív	Intenzív	Másodlagos intenzív
Mértéke arányos a rendszer kiterjedésével	Mértéke független a rendszer kiterjedésétől	Extenzív paraméterek tömeg vagy térfogategységre vonatkoztatott fajlagos értékei
Belső energia (U) [joule]	Hőmérséklet (T) [K]	Sűrűség (ρ) [kg/m^3]
Térfogat (V) [m^3]	Nyomás (p) [Pa]	Fajtérfogat ($1/V$) [$1/\text{m}^3$]
Anyagmennyiség (n) [mol]	Kémiai potenciál (μ) [joule/mol]	Hőtágulási együttható (α) [$1/\text{K}$]
Entrópia (S) [joule/K]		

A fenti mennyiségek közül korábbi tanulmányok alapján ismert a V , n , T , p . A többi:

- Belső energia:** A rendszer energiájának azon része, amely a fizikai-kémiai szerkezetében, a részecskék mozgási energiájában tárolt (haladó, forgó, rezgő).

$$U = \frac{f}{2} k N T$$

ahol f : a részecskék szabadsági foka, k : Boltzman állandó, N : a részecskék száma

- Entrópia:** A II főtételben adott definíció mellett szemléletes a statisztikus fizikai meghatározás: A rendszer állapotának valószínűsége (Az adott makroállapot hányfélé mikroállapotból valósítható meg).

$$S = k \ln w$$

ahol k: Boltzman állandó és w a termodinamikai valószínűség, ami azt fejezi ki, hogy egy makroállapot hányfélé mikroállapoton keresztül valósulhat meg.

- **Kémiai potenciál:** 1 mól anyag által végezhető hasznos kémiai munka, ha T és p állandó. (Pl.: ha egy kémiai reakcióban felszabaduló energiát alakítunk át mechanikai vagy villamos munkává.) (A később tárgyalandó szabadtalpia 1 mol anyagra vonatkoztatott értéke)

Egyensúly

Az egyensúly az anyagi rendszerek kitüntetett állapota, amelyben az intenzív paraméterek kiegyenlítődtek, ezáltal az extenzív paraméterek sem változnak. Amennyiben valamely intenzív állapothatározó nem kiegyenlített, a rendszerben olyan folyamatok indulnak meg (extenzív mennyiségek áramai), amelyek a rendszert az egyensúly irányába mozdítják. Hőmérséklet-különbség esetén energia, nyomáskülönbségre térfogat, kémiai potenciál-különbségre komponens transzportja fog zajlani, míg az egyensúly be nem áll. Ez azt is mutatja, hogy egy rendszerben önként minden olyan folyamatok fognak lejátszódni, amik az egyensúly felé mozdítják azt.

Nem szabad elfelejteni, hogy az egyensúly minden dinamikus, azaz, ha a makroszkópos paraméterek változatlanok is, molekuláris szinten állandó mozgás, változás van, csak ennek statisztikus eredménye lesz állandó. Ez biztosítja, hogy az egyensúlyban levő rendszerek azonnal képesek reagálni a külvilág hatásaira. A le-Châtelier - Braun elv mondja ki, ha egy (dinamikus) egyensúlyi rendszerbe beavatkozunk, a rendszer erre úgy reagál, hogy a külső hatás mértékét csökkentse. Példa lehet erre kémiaiból az un. tömeghatás törvény, vagy egy, az olvadásponton levő olvadék-szilárd rendszer. Ha ebből hőt vonunk el, hőtermelő (exoterm) folyamatot indítunk el, azaz valamennyi olvadék meg fog szilárdulni és a hőmérséklet (egy darabig) nem fog változni. Természetesen fordítva is igaz, hőközléssel endoterm folyamat, a szilárd fázis olvadása indul meg. A termodinamikai törvények univerzális jellegét mutatja, hogy az elektromágneses jelenségek között megismert Lenz törvény is egyikpéldája a le-Châtelier - Braun elvnek.

Az egyensúly kitüntetett jellegét az is mutatja, hogy az energia jellegű mennyiségeknek minimuma van egyensúlyban, míg az entrópiának maximuma.

Potenciálfüggvények

A termodinamikai folyamatok energetikai jellemzésére több fogalmat is használnak. A legegyszerűbb a hőmennyiség (Q) és a kémiai reakciók energiaváltozásainak leírására praktikus entalpia (H). Mindkettőnek hátránya, hogy megváltozásuk mértéke függ attól is, hogy a rendszer milyen úton jutott az A állapotából a B-be. (Matematikailag: a Q és a H nem folytonosan differenciálható függvények)

A potenciálfüggvények, **szabadenergia (F)** és a **szabadentalpia (G)** viszont olyanok, hogy ha egy rendszer eljut A-ból B-be, a szabadenergia változás (ΔF vagy ΔG) egy adott érték, függetlenül attól, hogyan jutottunk a B állapotba. (Vegyük észre az analógiát: a villamos töltésen végzett munka is csak attól függ, mekkora a potenciálkülönbség a két pont között és ugyanez a helyzet a gravitációs térben végzett munkával is.)

A termodinamikai potenciálfüggvények azt az energiát jelentik, amely egy folyamatban maximálisan átalakítható más energiaformává (mechanikai, villamos, stb.) Definíciószerűen:

- Szabadenergia: Egy izoterm, izochor állapotváltozás során nyerhető maximális hasznos munka

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

- Szabadentalpia: ugyanez izoterm – izobár esetben

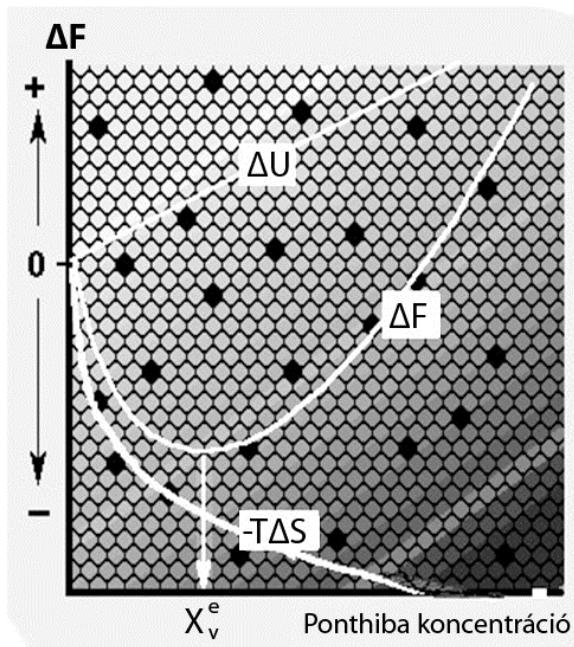
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Az izobár és izochor változás között annyi a különbség, hogy előző esetben az energia egy része a térfogati munkavégzésre fordítódik, $W = p\Delta V$. Ez elsősorban a gáz halmazállapotban lejátszódó folyamatoknál jelentős. Az anyagtudomány főképp szilárd, néha folyékony anyagokkal foglalkozik, ezeknél a térfogat-változás elhanyagolható. Ebből az következik, hogy ΔF és ΔG értéke között gyakorlatilag nincs különbség. A szakirodalom ezért nagyobb részt a szabadenergiát használja minden folyamatra. Ezt a gyakorlatot követjük ebben a tankönyvben is.

Milyen előnyökkel jár a potenciálfüggvények használata?

- Nem kell pontról pontra követni egy folyamatot, ha a kezdeti és végállapotot ismerjük, a szabadenergia-változás kiszámítható.
- Mérhető termodinamikai adatokból (T, p, c, stb.) számíthatók.
- Mutatja az egyensúlyt, ahol F vagy G minimuma van, az a rendszer egyensúlyi állapota. Egyszerre tartalmazza az energiaminimum és az entrópiamaximum elvet.

Egy példa: A kristályhibák tárgyalásánál említettük, hogy a ponthibák száma soha nem nulla, és az egyensúlyi koncentráció a hőmérséklet függvénye. Ábrázolva a szabadenergiát, megérthető a jelenség. minden egyes hibahely létrehozásához munkát kell végeznünk, ezért a belső energia egyenes arányban nő a hibahelyek számával. Az entrópia tag viszont kezdetben meredeken nő (-1-szerese csökken), hiszen néhány hibahely is rohamosan növeli a lehetséges mikroállapotok számát, később a logaritmikus függvény már kevésbé meredek. A kettő eredményeként a szabadenergia kezdetben csökken, az X_v^e egyensúlyi koncentrációnál lesz a minimuma, több ponthiba pedig már növeli a szabadenergiát.



1.3. Fázisátalakulások

Fázisátalakulás alatt a halmazállapot-változásokat továbbá a szilárd állapoton belüli módosulat-változásokat értjük. Az anyagtudomány számára itt is kiemelt a szilárd fázis, tehát leginkább az olvadék → szilárd átmenetet vizsgálja. Emellett fontosak az olvadáspont alatti, a kristályszerkezet, és ezzel sok fizikai, technikai paraméter változásával járó módosulat-változások; pl. a vas-szén rendszerben a ferrit - ausztenit átalakulások vagy a szilícium-dioxid (SiO_2) különböző módosulatai, a kvarc - krisztobalit – tridimit. Az újabb felületkezelő technológiák gyakori megoldása valamelyen vákuumtechnikai módon bevonat készítése, amikor közvetlen gáz → szilárd átalakulás játszódik le.

A fázisátalakulásokat két nézőpont szerint fogjuk tárgyalni:

- Az egyensúlyi szemléletben azt vizsgáljuk, hogy az adott paraméterek mellett milyen összetételű fázisok kialakulása várható. Ennek leírására legalkalmasabbak a fázisdiagramok.
- A kinetikai (nem-egyensúlyi) tárgyaláskor arra vagyunk kíváncsiak, milyen mechanizmus szerint alakul ki az új szerkezet, az egyensúlyi állapot mellett milyen egyéb, esetleg előnyösebb tulajdonságú szerkezet kialakulására van lehetőség, milyen eszközökkel avatkozhatunk bele a folyamatokba.

1.3.1. Lehűlési görbék

Először azt vizsgáljuk meg, hogy különböző olvadékok lehűlése során hogyan változik a hőmérséklet az idő függvényében. Itt nagyon lassú hűtéstre gondolunk, hogy a vizsgált rendszer folyamatosan egyensúlyi állapotban legyen, kis hőmérséklet-változás után sok időt hagyva a kiegyenlítődésre.

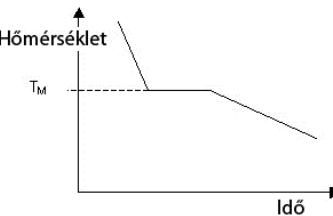
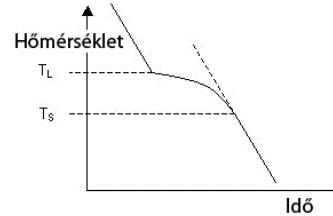
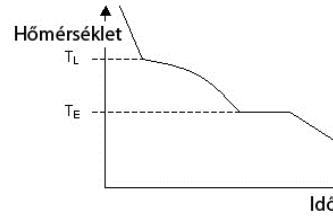
Az értelmezéshez segítségünkre lesz a Gibbs-féle fázisszabály:

$$F + SZ = K + 1$$

- F:** fázisok száma, A **fázis** olyan - homogén vagy inhomogén - rendszer, amelyen belül makroszkopikus határfelületek nincsenek.
- Sz:** szabadsági fokok száma, (itt) azon paraméterek száma, amelyet szabadon módosíthatunk, anélkül, hogy ettől a fázisok száma megváltozna.
- K:** komponensek száma, A **komponens** a rendszert alkotó kémiaiag egységes anyagfajta.

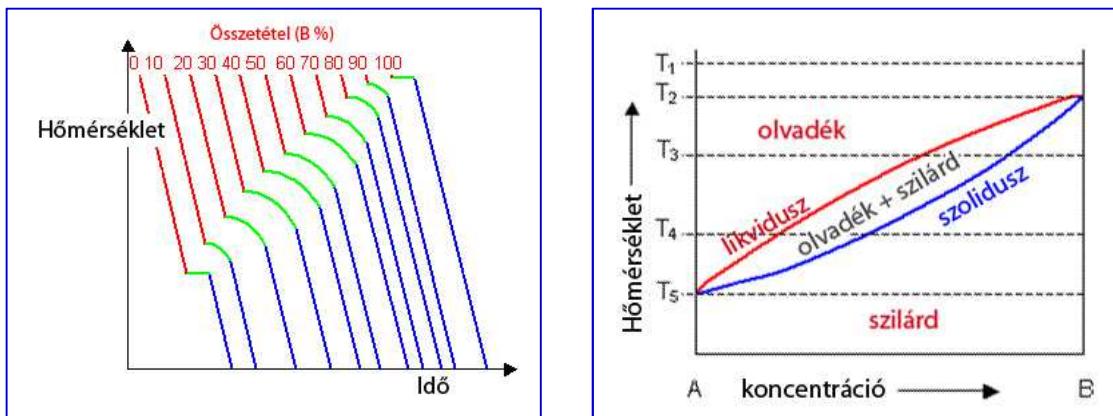
Általában K és F adott és ebből tudjuk a rendszer adott egyensúlyi állapotában a szabadsági fokot kiszámolni. (Az eredeti összefüggésben $K + 2$ szerepel a jobb oldalon, ha nem vesszük figyelembe a gázfázist, aminek komoly szerepe itt nincs, a $K + 1$ -es változat használható.)

A leggyakrabban tapasztalt lehűlési görbék a következők:

Egykomponensű anyag	Kétkomponensű, a két anyag korlátlanul képez elegykristályt	Kétkomponensű, a két anyag egy eutektikus összetéttel képez
		
Az olvadék a hűlés során eléri a T_M olvadáspontot, itt addig nem változik a hőmérséklet, míg a teljes mennyiség kikristályosodik. Tovább a szilárd anyag lehűlése zajlik	Az olvadék eléri a T_L likvidusz hőmérsékletet. Itt megindul a kristályosodás, de a magasabb olvadáspontú anyagból több válik ki. Ezért folyamatosan változik az olvadék összetétele, így az olvadáspontja is. A T_S szolidusz pontban fejeződik be a kristályosodás.	A folyamat a T_E eutektikus pont eléréséig úgy zajlik, mint az előzőnél. Itt az olvadék összetétele pont olyan amilyen összetételben a szilárd fázis is ki tud válni. Így ez a hőmérséklet nem változik, míg a kristályosodás be nem fejeződik.

1.3.2. Fázisdiagramok

Ha ugyanazon anyagpárosítás több különböző összetételel felvesszük a lehűlési görbüket, kirajzolódik a rendszer fázisdiagramja. A vízszintes tengelyen az idő helyett az összetételt ábrázolva kapjuk a szokásos formát.



... ábra

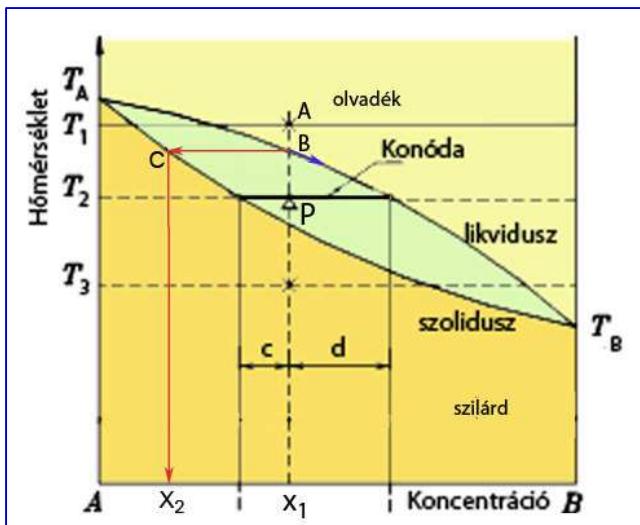
A továbbiakban néhány egyszerűbb eset elemzésével bemutatjuk, milyen információk olvashatók le a fázisdiagramokról.

A ábra két komponens korlátlan elegyedését mutatja. Az A függőleges egyenesen A anyagból 100 %, míg anyagból 0 % van és a B függőleges egyenesen pedig fordítva. A T_A és T_B pontot összekötő két görbe vonal felett folyadék halmazállapotú olvadék (I.) van, alatta pedig szilárd anyag (III.), a két vonal között pedig olvadék és szilárd fázis (II.) egymás mellett található. Amelyik vonal felett tisztán folyadék halmazállapotú olvadék található, likvidusz (liquidus) vonalnak, és amelyik vonal alatt tisztán szilárd anyag van, azt szolidusz (solidus) vonalnak nevezik.

A fázisdiagramon követhetjük a lehűlés menetét. Pl. az A pontban az olvadék hőmérséklete T_1 , és összetétele X_1 . Ahogy csökken a hőmérséklet, B pontban elérjük a likvidusz görbüket. Ekkor jelenik meg az első szilárd szemcse. Ebben több lesz a magasabb olvadáspontú A komponens, a pontos összetételét úgy kapjuk meg, hogy B pontból egy vízszintest (konódát) húzunk, és ahol ez metszi a szolidusz görbüét (C pont), az adja meg a szilárd fázis összetételét (X_2). Emiatt természetesen meg fog változni az olvadék összetétele is, növekszik a B anyag aránya, így viszont az olvadék olvadáspontja is csökken, azaz az egész elmozdul a kék nyíl irányába. Így folyamatosan változó összetételű olvadékból folyamatosan változó összetételű szilárd fázis válik ki, végül az utolsó csepp olvadék tiszta B anyagot tartalmaz, amely a T_B hőmérsékleten dermed meg. Ezután már csak a homogén szilárd anyag hűl tovább.

Lehűlés közben, ameddig egyensúlyban van szilárd és olvadék fázis, a kivált anyag mennyiségét az un. emelőszabállyal határozhatjuk meg. Az X_1 összetételű olvadékból indulva T_2 hőmérsékleten gondoljunk egy kétkarú emelőt a P pontba. Az olvadék tömegét a T_2 konóda likvidusz vonallal való metszéspontjába, a szilárd anyag tömegét a szolidussal való metszéspontba képzeljük. A két mérlegkar c és d hosszú, az egyensúly feltétele:

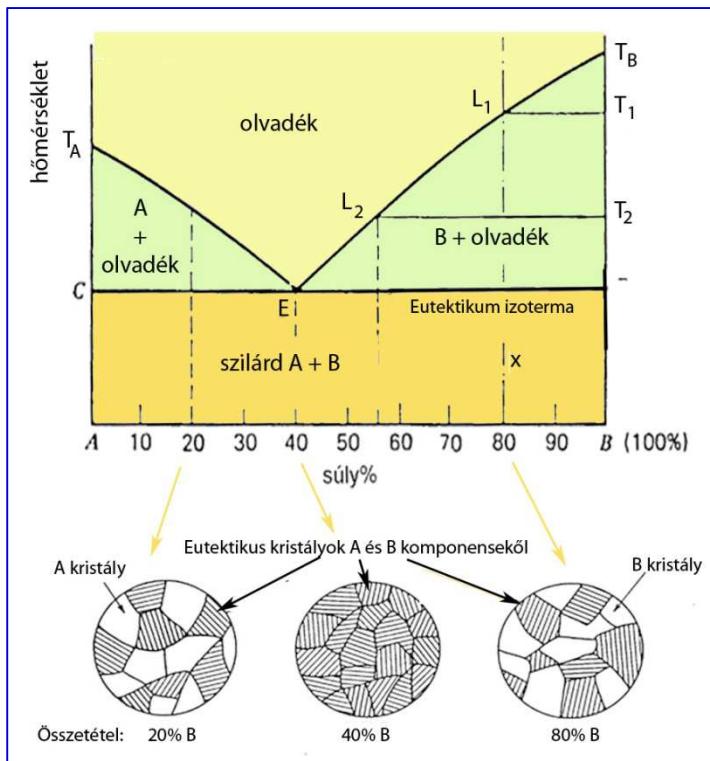
$$m_{olvadék} \cdot d = m_{szilárd} \cdot c \quad \text{másképp:} \quad \frac{m_{olvadék}}{m_{szilárd}} = \frac{c}{d}$$



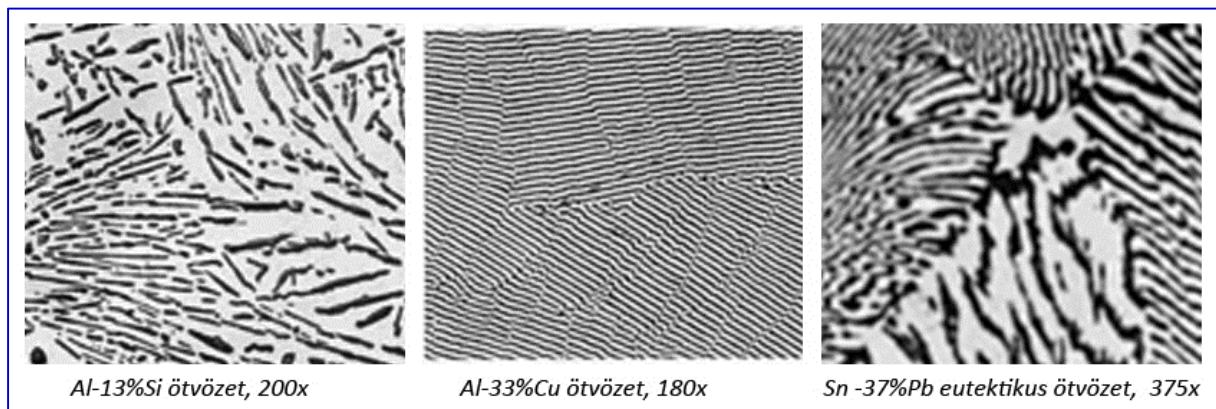
... ábra

A gyakorlati fémek közül a réz-nikkel ill. az arany-ezüst ötvözeteknél tapasztalható a korlátlan elegyedési képesség a szilárd fázisban.

A következő változatban a komponensek olvadék fázisban korlátlanul elegyednek, szilárd fázisban viszont egyáltalán nem. (ábra) Létezik egy olyan arány, amelynél a két komponens állandó összetételeben és fix hőmérsékleten kristályosodik, más néven eutektikumot képez. Nézzük a 80% B tartalmú olvadékot! Hűtve elérjük a T_1 hőmérsékletet az L_1 pontban. Ez esetben tiszta B anyag fog kiválni, ezáltal az olvadék folyamatosan dúsul az A komponensben, csökken az olvadáspont, a rendszer L_2 -n keresztül tart az E pontba. Amikor elérte, a hőmérséklet-csökkenés megáll, és addig nem változik, míg a teljes anyag meg nem szilárdult. A kivált eutektikum a két komponens szemcséit tartalmazza állandó összetételeben.



... ábra

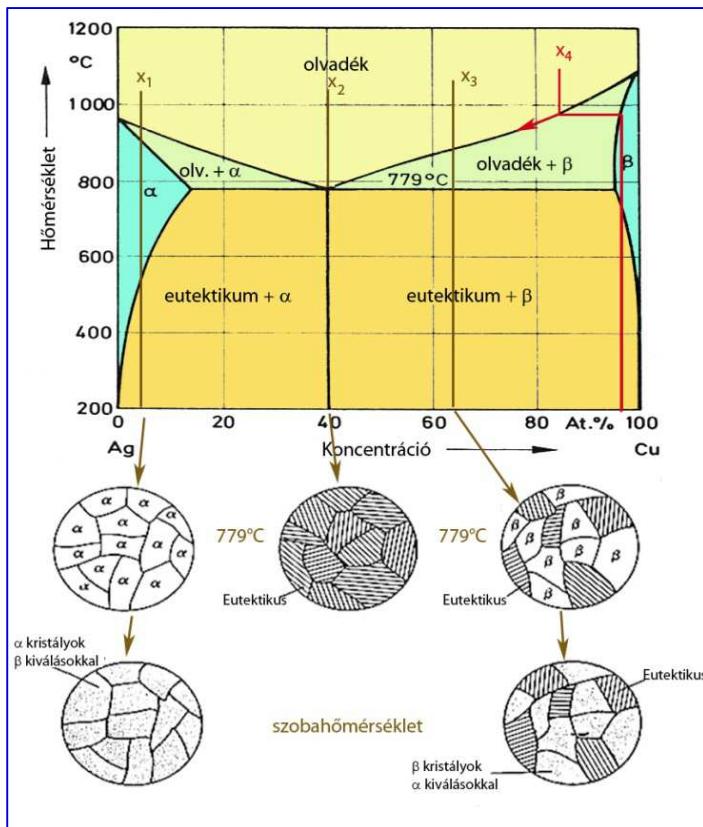


ábra: Mikroszkópos felvételek eutektikus kristályszerkezetről. Lassú hűtéssel nagyobb méretű, jellegzetes alakzatok képződnek.

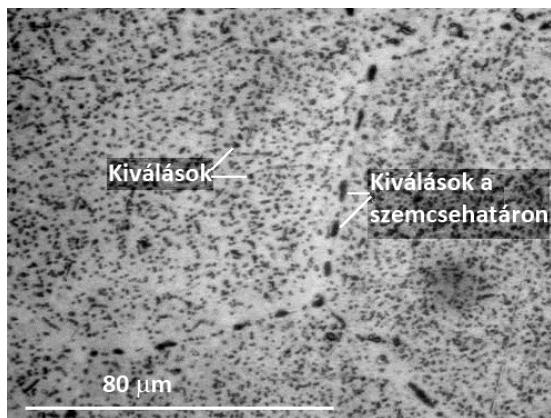
- Az Al mátrixban tűszerű Si kristályok nőttek.
- Lemezes kristályok, a sötétebb CuAl₂, a világosabb Al szilárd oldat lemezek.
- A sötétebb lemezek az ólomban gazdag szilárd oldatból, a világosabbak tiszta ónból állnak.

A (számunkra) utolsó változatban annyi az újdonság, hogy a komponensek korlátozottan képesek oldani egymást szilárd fázisban is. Ennek következménye, hogy pl. az X_4 állapotból indulva, a likvidusz görbét elérve un. β fázis válik ki. A görög betűs jelölés azt mutatja, hogy nem tiszta B anyagot kaptunk, hanem pár % A tartalmú szilárd oldatot. A fázis összetételét a piros konóda és a szolidusz görbe metszéspontja mutatja. Azt is láthatjuk, hogy a β tartomány nem ér le egészen

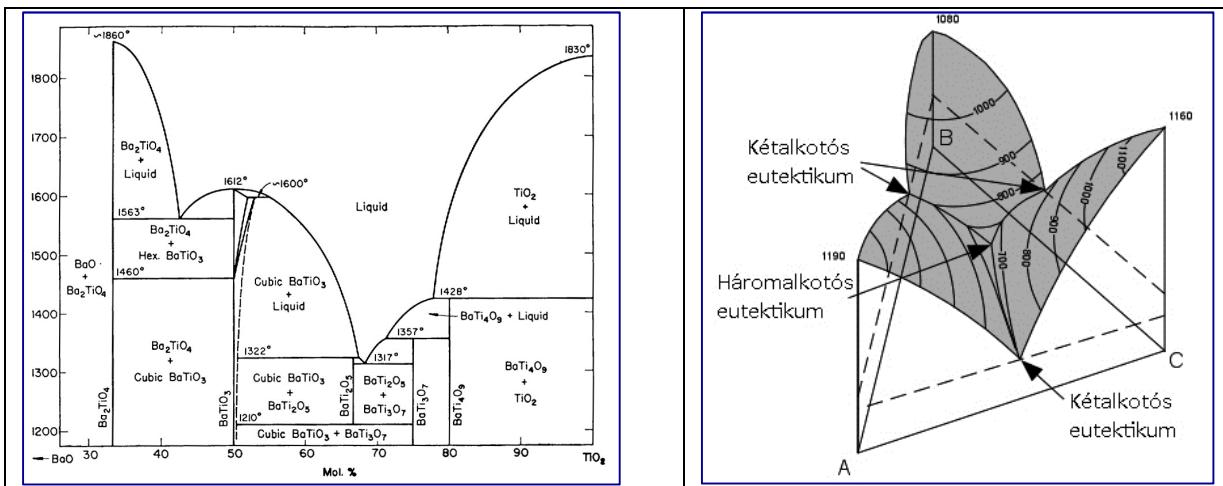
szobahőmérsékletig, a szilárd oldhatóság csökken alacsonyabb hőmérsékleten, ezért hűlés közben a szilárd szemcsékből az **A** anyag fokozatosan kiszorul, és egy új fázist, kiválásokat képez. Az alumínium ötözetekre pl. jellemző a kiválás, ami jó esetben hatékonyan növeli az anyag szilárdságát.



... ábra: Kétkoponensű rendszer, korlátlan elegyedés olvadék fázisban, korlátozott elegyedés szilárd fázisban



... ábra: 4% rezet tartalmazó Al ötvözeti $CuAl_2$ összetételűek, szilárdító hatásuk főképp abban áll, hogy akadályozzák a diszlokációk mozgását.



ábra: Illusztrációként lássunk két összetettebb fázisdiagramot; az első a ferroelektromos, piezoelektronos tulajdonsága miatt fontos bárium-titanát rendszer, a másik pedig egy elvi ábra a háromalkotós rendszerek lehetséges ábrázolásáról.

Az interneten számos jó oktató anyag található fázisdiagramokról, és gazdag gyűjtemény két és többalkotós rendszerek fázisdiagramjairól. Az előbbiekhöz néhány cím:

- <http://www.doitpoms.ac.uk/tplib/phase-diagrams/index.php>
- <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd/help/Help.aspx>
- <http://www.soton.ac.uk/%7Epasr1/index.htm>

1.3.3. A fázisátalakulások kinetikája

Az eddigi egyensúlyi leírásban nem vettük figyelembe az időt, elvileg minden apró változtatás után megvárjuk az egyensúly beálltát, majd újra egy kicsit lépünk, és így tovább. Így megtudhatjuk az adott állapotban stabil fázis összetételét, szerkezetét. A kinetikai szemléletben vizsgáljuk a folyamatok időbeli lefolyását és az átalakulások mechanizmusát, milyen részlépések során jut el a rendszer egyik állapotból a másikba. Ezáltal megismerhetjük a beavatkozás lehetőségeit is, hogy tudjuk befolyásolni a termék összetételét, kristályszerkezetét, hogy a kívánt tulajdonságokat jobban megközelítse.

Kövessük hogyan alakul ki a szilárd fázis, ha egy olvadékot hűtünk. A folyadékokban is hatnak az atomok molekulák között összetartó erők, ezek bizonyos fokig irányítottak is, de a részecskék termikus energiája nagyobb, és ez fenntartja a rendezetlenséget az olvadék fázisban. Ahogy közeledünk az olvadásponthoz, kisebb csoportok összeállhatnak és a kristályokra emlékeztető rend alakul ki bennük. Ez kis idő múlva felbomlik, de minél közelebb vagyunk az olvadásponthoz, annál gyakrabban keletkeznek ilyen kezdemények, és annál tovább fennmaradnak. Az olvadáspontron egyensúlyban lesznek az összetartó és szétszóró energiák, ez alatt pedig a szilárd fázis a stabilabb. Ahhoz hogy a kristályos fázis kialakuljon, két egymást követő lépésnek kell lejátszódni:

- **kristálymagok keletkeznek**, amelyek a későbbi szilárd fázis kiindulópontjai

- a szemcsék növekednek.

E két folyamat egymáshoz való viszonya határozza meg a kristálytextúrát; ha könnyű, gyors a magképződés, és ehhez képest lassú a növekedés, finomkristályos szerkezet alakul ki, és minél nehézkesebb a csíraképződés, annál inkább nagyobb, durvább szemcsék keletkeznek. A kettő közül a magképződés az, amit a körülmények változtatásával jobban tudunk befolyásolni, a gyakorlatban is inkább ezt használják. Kétféle módon keletkezhetnek kristálykezdemények:

- **homogén magképződés:** a csíra az olvadék saját anyagából, annak bármely pontján azonos valószínűsséggel alakul ki, úgy, ahogy az előző bekezdésben leírtuk.
- **heterogén magképződés:** az olvadásponton már létezik valamilyen kristályosodási góc, általában idegen anyagból, de lehet akár az edény fala is. Ezzel kiküszöbölhető a homogén magképződés esetlegessége, nehezen szabályozható volta. A bevitt magok mennyisége szabályozható, így elég pontosan beállítható az átlagos krisztallit-méret, esetleg az alakjuk is.

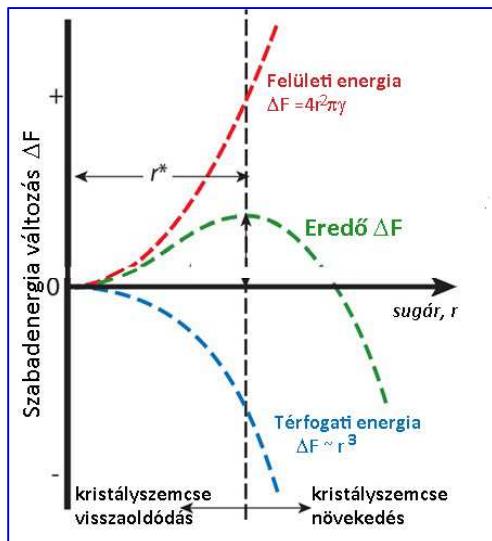
Nézzük meg a szabadenergia változását a homogén magképződés során! Tekintsük gömb alakúnak a részecskéket. Ahogy egy mag kialakul, az már szilárd, rendezett fázis, amelynek kisebb a szabadenergiája, mégpedig a térfogatával arányosan:

$$\Delta F = - \Delta F_V \cdot \frac{4\pi}{3} r^3$$

ahol ΔF_V az egységnyi térfogatú új fázis kialakulásakor felszabaduló energia. Ugyanekkor azonban új határfelület is keletkezik, ami növeli a rendszer szabadenergiáját:

$$\Delta F = \gamma 4\pi r^2$$

ahol γ a felületi feszültség. Ha ábrázoljuk ΔF -et a magsugár függvényében, a ábrát kapjuk. Mint látjuk, kezdetben a négyzetes függvény meredekebb, így a szemcse növekedése növeli a rendszer szabadenergiáját, tehát önként inkább az ellenkező folyamat, azaz a visszaoldódás játszódik le. Ha a szemcse mégis eléri az r^* kritikus méretet, a függvény menete megfordul, és innen már a további növekedés a valószínűbb. Nyilván minél kisebb r^* , annál könnyebb (homogén) gókokat létrehozni, és valószínűbb a finomkristályos textúra, és fordítva; minél nagyobb r^* , annál durvább szemcséjű, esetleg egykristályos szerkezetet tudunk létrehozni.



ábra: A kritikus szemcseméret értelmezése homogén magképződés esetén.

A kritikus szemcseméretet a fenti egyenletek felhasználásával a következőképpen számíthatjuk:

$$r^* = \frac{2\gamma T_E}{L\Delta T}$$

ahol T_E az egyensúlyi olvadáspont, L az olvadáshő és ΔT a túlhűtés.

A **túlhűtés** az az állapot, amikor az olvadáspont alá hűl a rendszer, anélkül, hogy megindulna a kristályosodás. Elsősorban a homogén magképződés nehézkessége miatt történhet meg. Ahogy keletkezik valamennyi kristálycsíra, ezek növekedése nagyon gyors lesz, a rendszer a kristályosodási hő hatására felmelegszik az olvadáspontra és innen folytatódhat a megszilárdulás.

Többkomponensű rendszerekben még a diffúzió szerepe is fontos lesz, hiszen az olvadék és a szilárd fázis összetétele különbözik, az épp kiválni szándékozó részecske lehet, hogy nem a fázishatáron van, előbb oda kell szállítani.

A technológiai gyakorlat túlnyomó többségében *heterogén magképződést* alkalmaznak, mert pontosabban kézben tartható a folyamat. Az egykristály gyártástól eltekintve leggyakrabban apró szemcsés, kisméretű krisztallitokból álló anyagot kell előállítani. A nagy magképződési gyakoriságot kis mennyiségű ötvöző (mineralizátor) hozzáadásával biztosítják. Ezek válnak ki először az olvadékból, kisebb felületi feszültségű határréteget hoznak létre. Összességében megkönnyítik az új fázis kialakulását. Nem kívánt kristályosodási gúc lehet az anyagban levő szennyezés is.

Speciális, de gyakori esete a heterogén magképződésnek, amikor az edény fala a kristályosodás kiindulópontja. Ezt könnyíti, hogy a hűtés is a falon keresztül történik. A felület állapotától és a hűtés intenzitásától függően befolyásolhatjuk a kiváló réteg szerkezetét, tapadását. A félvezető technológiában alkalmazott un. epitaxiális kristálynövesztés is hasonló fali reakció, de itt a cél az alap-egykristály szerkezetének folytatása az új réteg(ek)ben.

A fenti gondolatmenetben minden olvadékból keletkező szilárd fázisokról beszélünk, de minimális módosításokkal igaz a leírás az oldatból kiválasztott kristályokra is. A modern technológiában gyakori és fontos a vákuumtechnikai úton, gázfázisból leválasztott szilárd rétegek előállítása, de ennek mechanizmusát, sajátosságait itt nem tárgyaljuk.

A sokféle feltétel hatására igen változatos formában tudnak az anyagok kikristályosodni, ennek különösen az ásványok körében találunk szép példáit. A sok internetes forrásból egy: http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_habit Az anyagtudomány feladata, hogy a kívánt tulajdonságok elérésére a megfelelő kristálytextúrát alakítsa ki, ismerve a fontos paramétereket, mint a hűtés, túlhűtés, segédanyagok, stb.

Egykristályok előállítása

A mai csúcstechnológia több területen igényel olyan hibátlan anyagokat, amelyekben nincsenek krisztallithatók, sőt a félvezetőkben még a diszlokációk jelenléte is káros. Ezért egykristályokat készítenek pl:

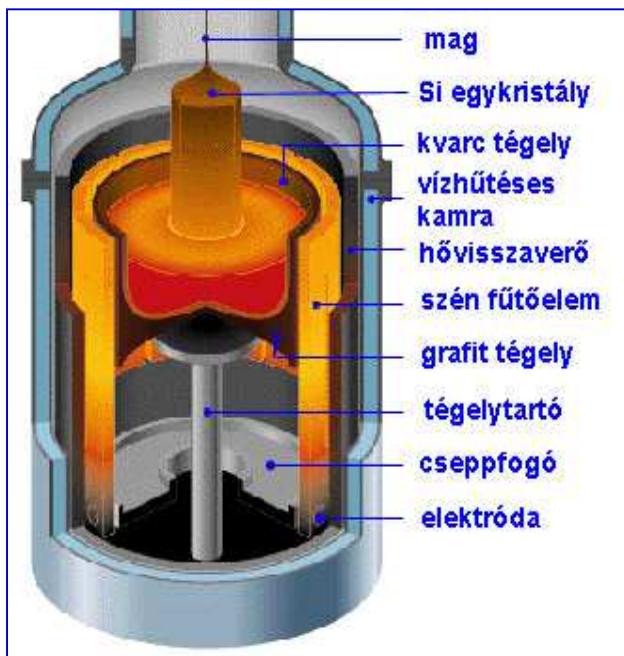
- Nikkel szuperötvözetből turbinalapátoknak, amelyek szilárdsága, hőtűrése, élettartama nagyobb
- Optikai, fotonikai anyagokból, pl. lézerek, nemlineáris optikai elemek, zafír
- Félvezető alapanyagokból (Si, GaAs, stb.), mert a szemcsehatáron más képp viselkedne az anyag, mint a szabályos kristályban, és ez a kis méret miatt már nagy hibát okozna.



... ábra: Zafír egykristály, szeletelés, polírozás után teljesítmény LED hordozója készül belőle.

Az egykristály húzásra az anyaguktól függően több eljárást dolgoztak ki. Mindegyiknek alapja, hogy meg kell akadályozni a magképződést, ennek feltétele a hőmérséklet nagyon pontos beállítása és megtartása a húzás teljes idejében. A szilíciumot az un. Czochralski (CZ) eljárással készítik. Egy kvarc téglélyben melegítik az nagytisztaságú anyagot. Amikor stabilizálódott a hőmérséklet (op: 1414°C) felülről egy magkristályt érintenek a felszínhez (heterogén magképződés), majd ezt lassan emelik. A

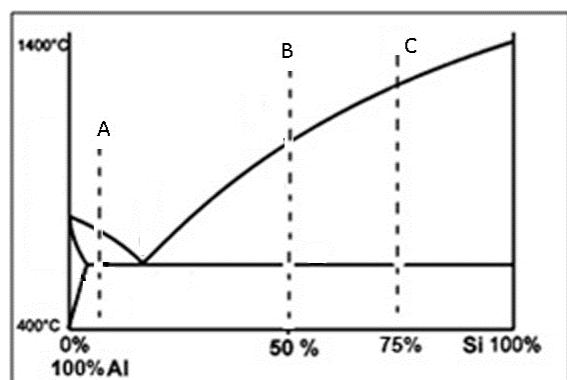
ránőtt kristály követi a mag szerkezetét és orientációját. Először vékony szál nő, ebben még eleinte lehetnek diszlokációk, később már az sem. Tovább lassítva a húzást a szál megvastagodik, és több órai munkával kb. 2 m magas és 300 mm vastag rúd készíthető. A szimmetrikus hőeloszlás és forma érdekében a húzógépet és a tégelyt is forgatják, természetesen ellentétes irányban.



... ábra: a Czochralski egykristály húzó berendezés.

Kérdések, problémák, feladatok:

1. Mi a dinamikus egyensúly?
2. Melyek a potenciálfüggvények? Melyek a fő jellemző tulajdonságaik?
3. Mit jelent az, hogy egyensúlyi fázisdiagramot ábrázolunk?
4. A mellékelt fázisdiagram az Al – Si rendszert mutatja. Kövesse végig, hogy történik a szilárd fázisok kialakulása, ha az A, B, C pontoknak megfelelő állapotról indulunk ki és hűtjük a rendszert! Hol lehet a kiválásos keményítés tartománya?
5. Rajzoljon egy fázisdiagramot, ahol a két komponens egy A_3B összetételű vegyületet



alkot, és két eutektikus összetétel is létezik!

6. Milyen tényezőkkel tudjuk egy olvadékból megszilárduló fém kristálytextúráját befolyásolni?
7. Keressen az interneten példákat: milyen egykristályos anyagokat használnak az elektronikában, fotonikában? Mi az előnye az egykristályosnak a polikristályoshoz képest?
8. Az autókatalizátorokban oxigén érzékelőként stabilizált ZrO_2 -t használnak. Mi ez, mit kell stabilizálni, hogy történik ez? Olvasson utána!