

# Kristályosodás, ötvözetek, állapotábrák

Dr. Szabó Péter János  
[szpj@eik.bme.hu](mailto:szpj@eik.bme.hu)

Elektronikai anyagtudomány  
BMEVIETAA01  
2022/2023/2

## **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 ( $G$ ):

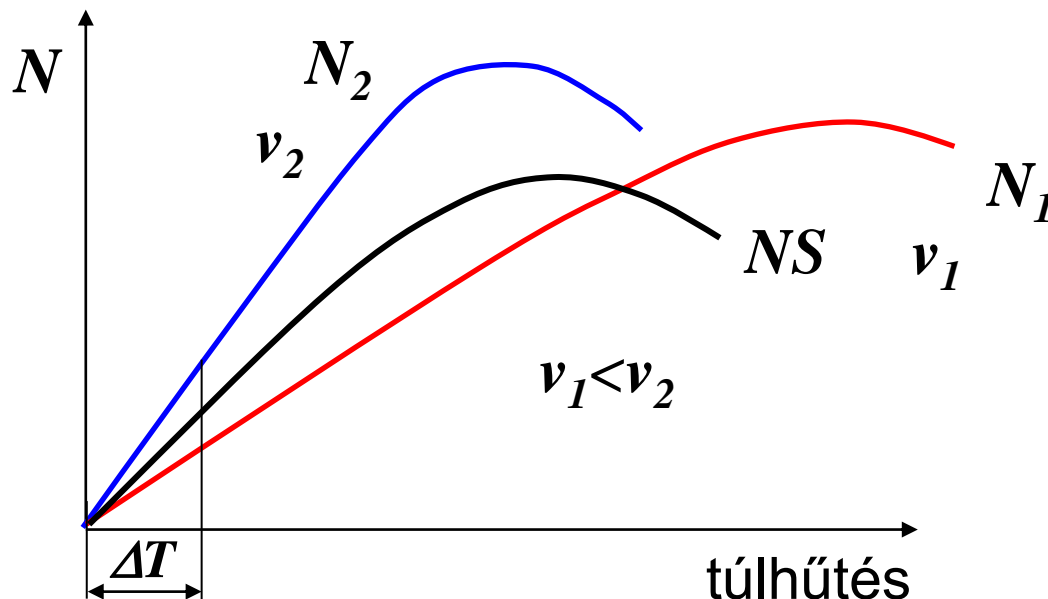
$$G = H - TS$$

**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):

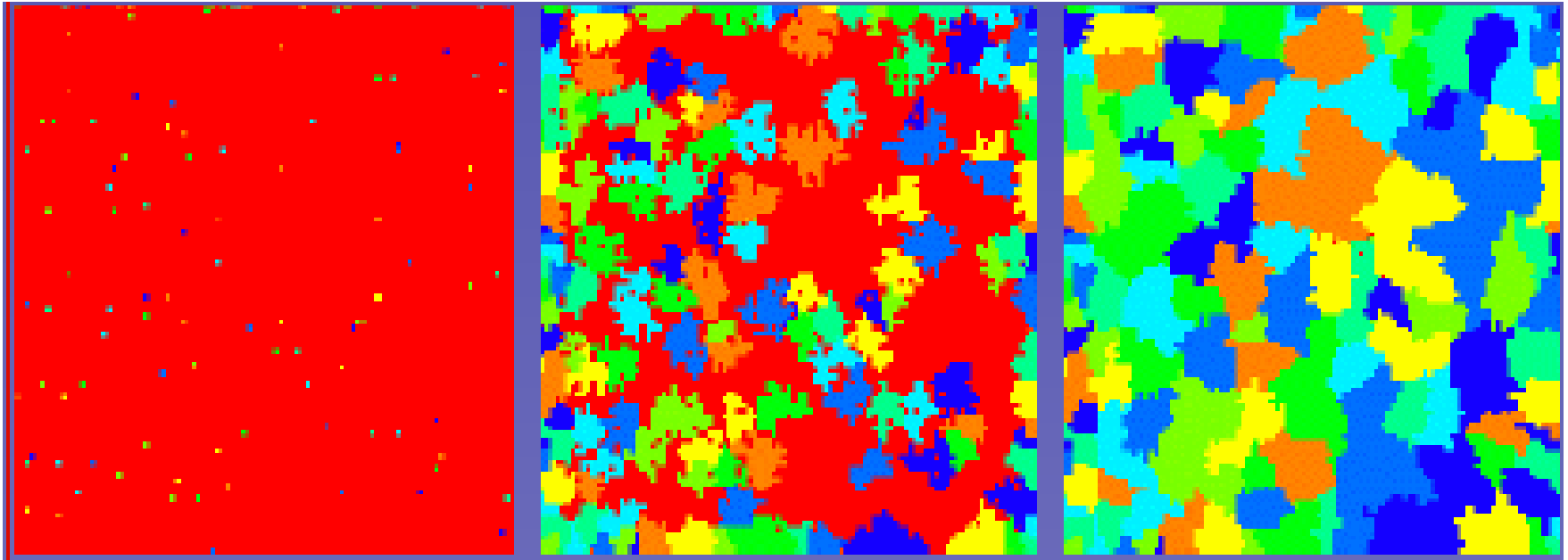
$$N = \frac{\text{magokszáma}}{\text{térfogat} \cdot \text{idő}} \quad [\text{mm}^{-3} \text{s}^{-1}]$$

Kristályosodási sebesség

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

$v_{1,2}$  : hűlési sebesség

# HOMOGÉN MAGKÉPZŐDÉS (PL.: POLIÉDERES KRISTÁLYOSODÁS)



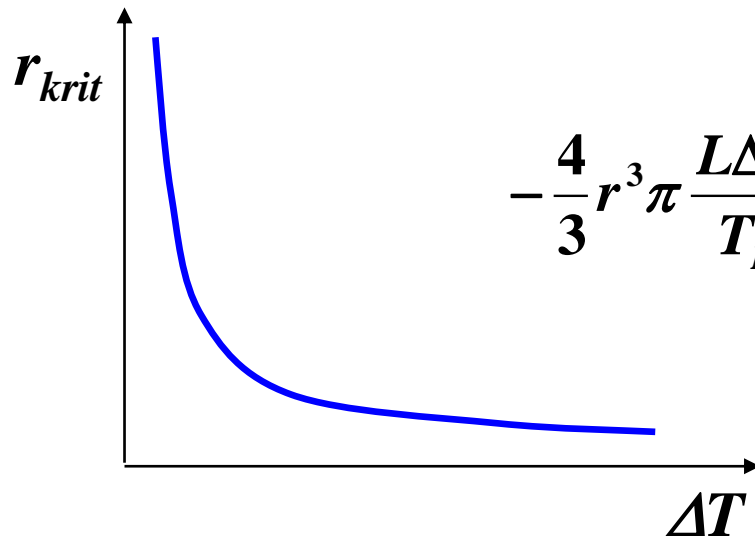
A kristályosodás során az ömledék különböző pontjain jönnek létre eltérő orientációjú kristályosodási középpontok. A kritikus méret ( $r_{krit}$ ) fölötti szemcsék növekszenek az alattiak pedig feloldódnak.

# HOMOGÉN MAGKÉPZŐDÉS (KRITIKUS MÉRET MEGHATÁROZÁSA)

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

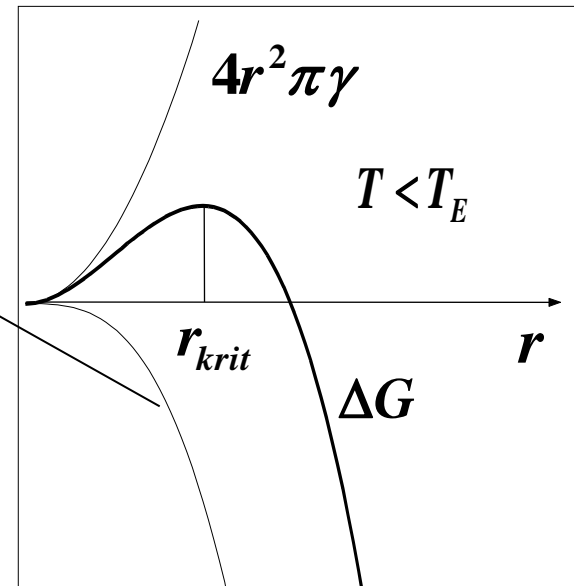
$$\frac{d}{dr}(\Delta G) = 8\pi r\gamma - 4\pi r^2 \Delta G_V = 0 \rightarrow r_{krit} = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} = \frac{2\gamma T_E}{L\Delta T}$$

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



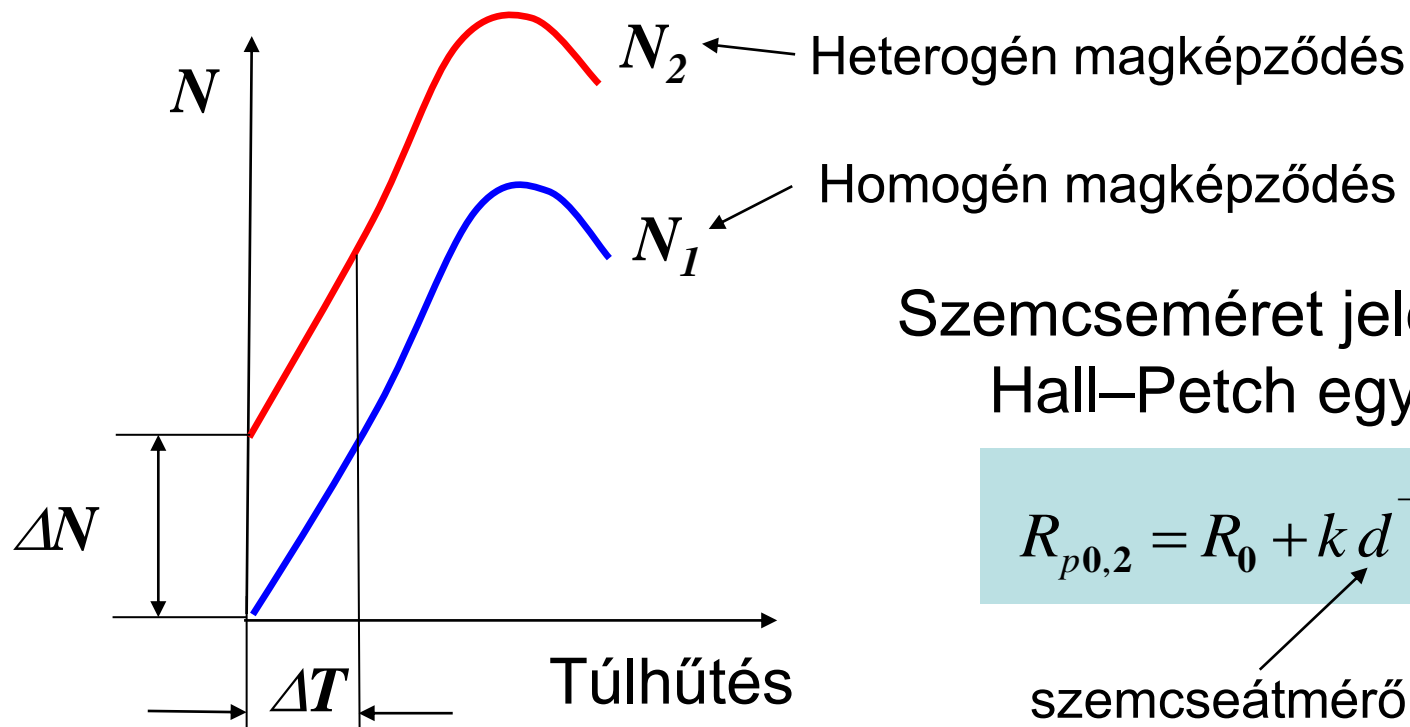
$$-\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{L\Delta T}{T_E}$$

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



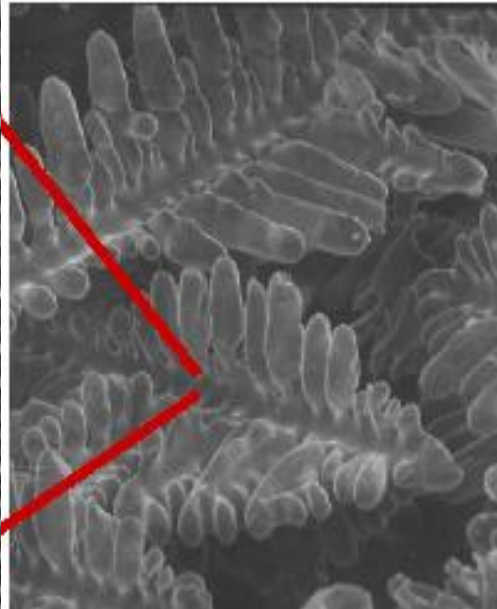
# A KRISTÁLYOSODÁS NAGYSÁGRENDJEI

**HRTEM**



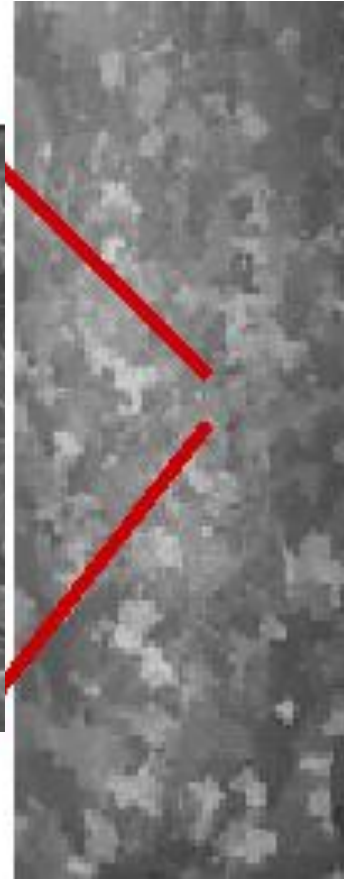
**Atomszerkezet**  
**nm**

**SEM**

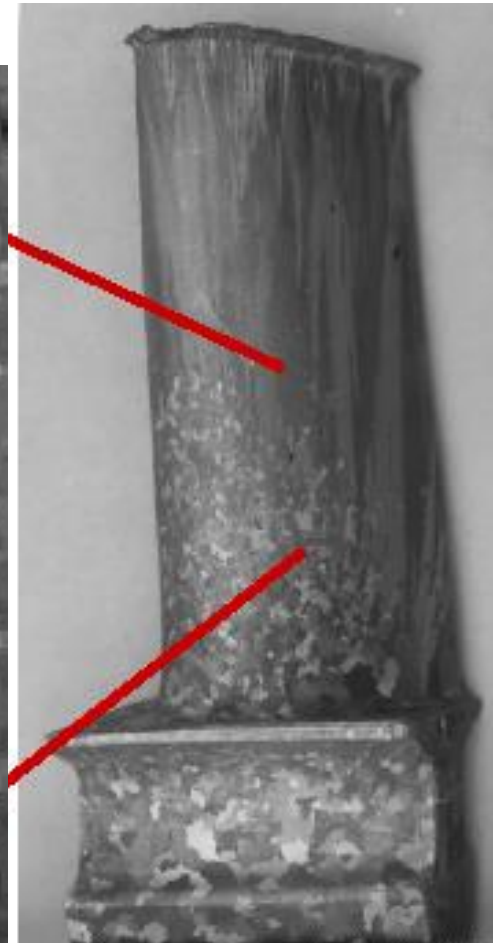


**Dendrit**  
**μm**

**OM**

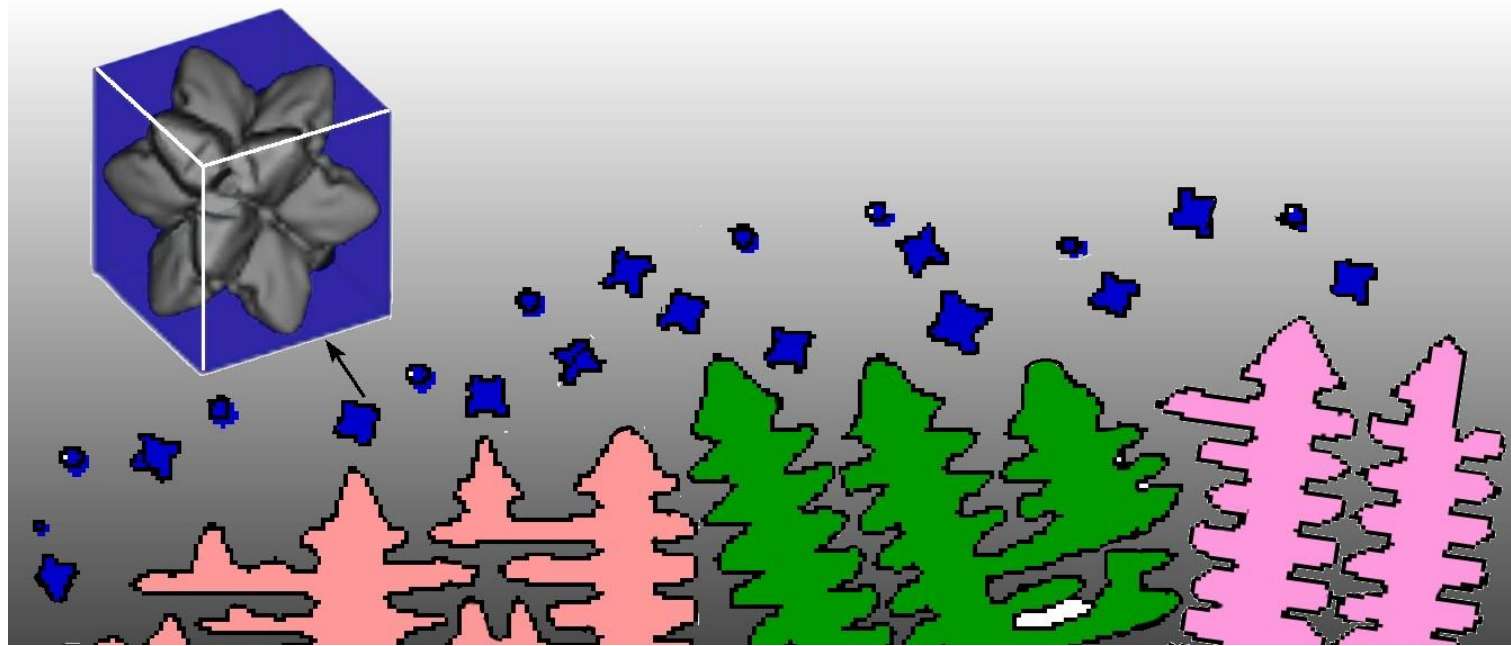


**Szemcsék**  
**mm**



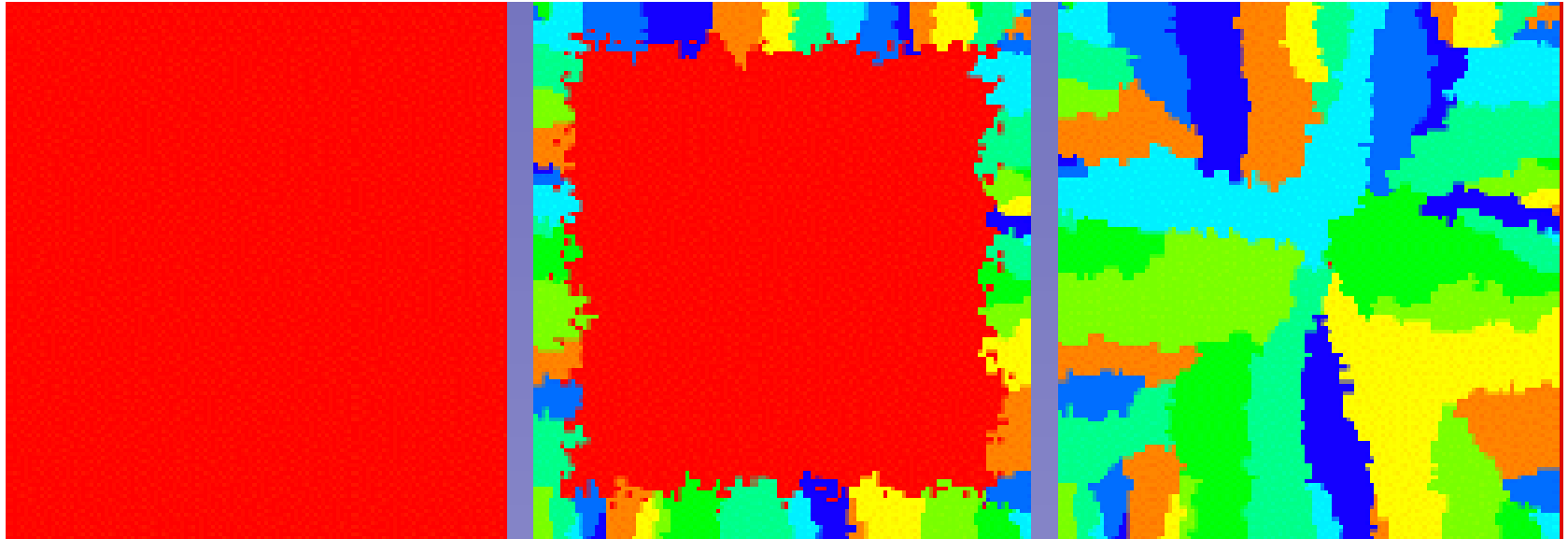
**Alkatrész**  
**m**

# 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*).

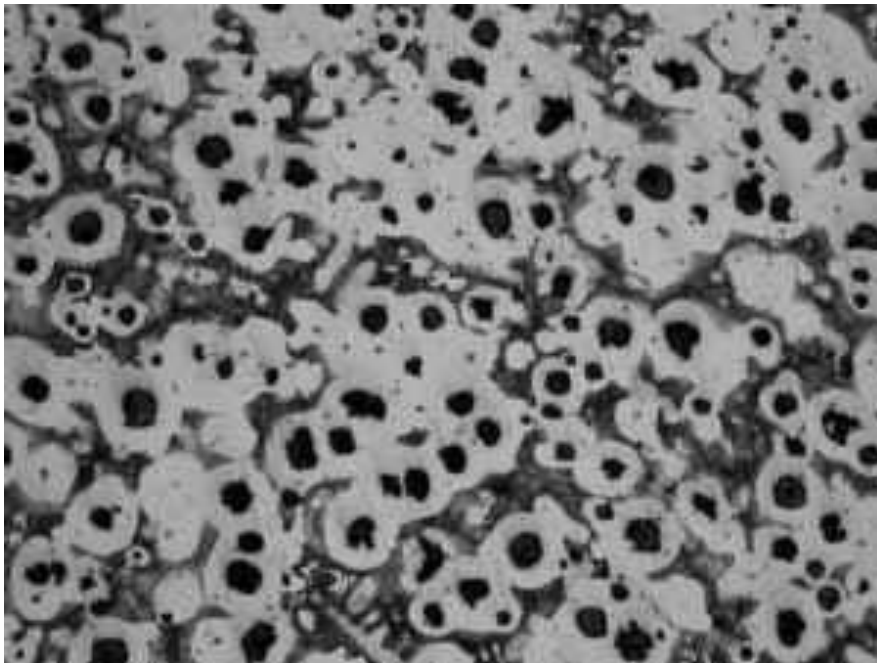
# SUGARAS DENDRITES KRISTÁLYOSODÁS



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 ALKOTÓELEMENK 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.

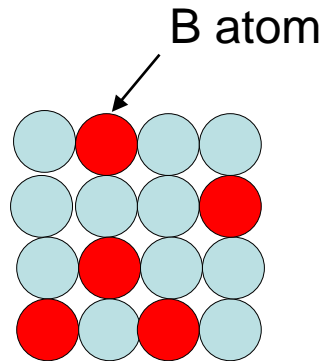
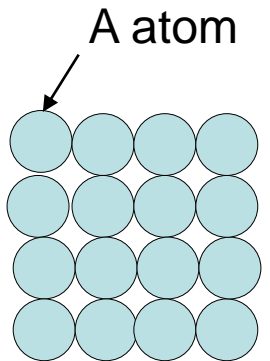
Ha a fenti feltételek teljesülnek akkor az eredő rácsállandó az alábbi empirikus összefüggéssel írható le, ahol  $\alpha_A$  és  $\alpha_B$  az alkotók rácsparamétere  $C_A$  és  $C_B$  a koncentrációk.

**Vegard-szabály:**

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

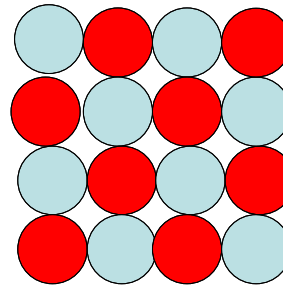
# SZUBSZTITÚCIÓS SZILÁRD OLDATOK

Statisztikailag rendezetlen szilárd oldat

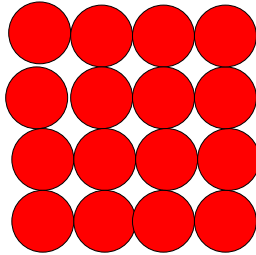
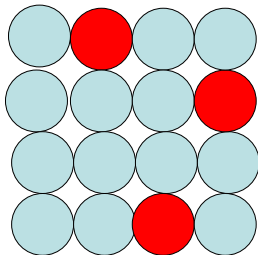
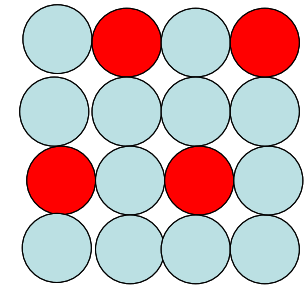


Rendezett rácsú szilárd oldat

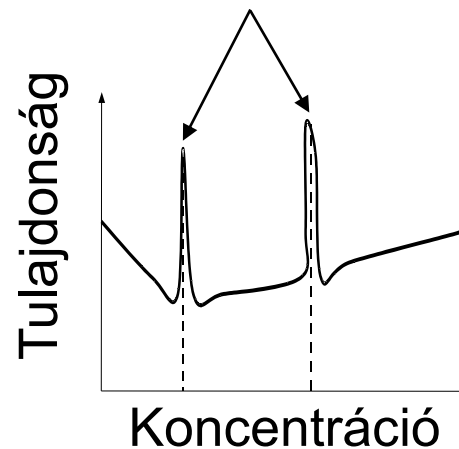
köbös 1:1



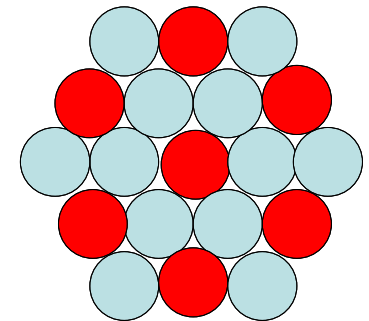
köbös 3:1



Rendezett rácsú  
összetétel



Hexagonális 12:7



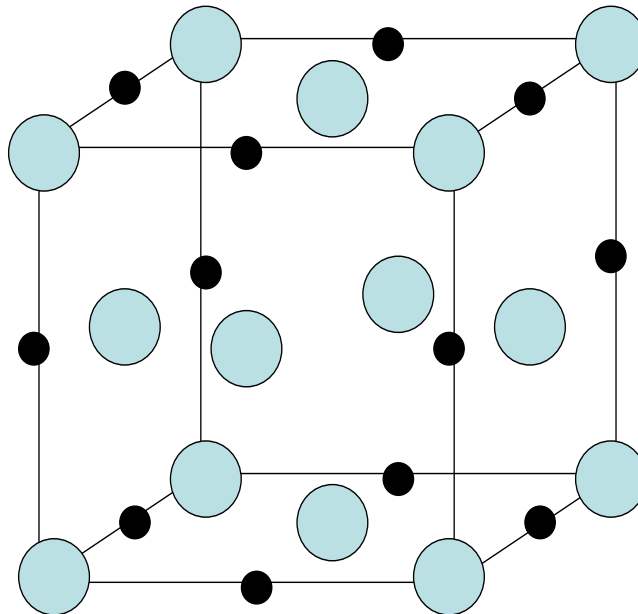


# INTERSZTÍCIÓS SZILÁRD OLDAT

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 

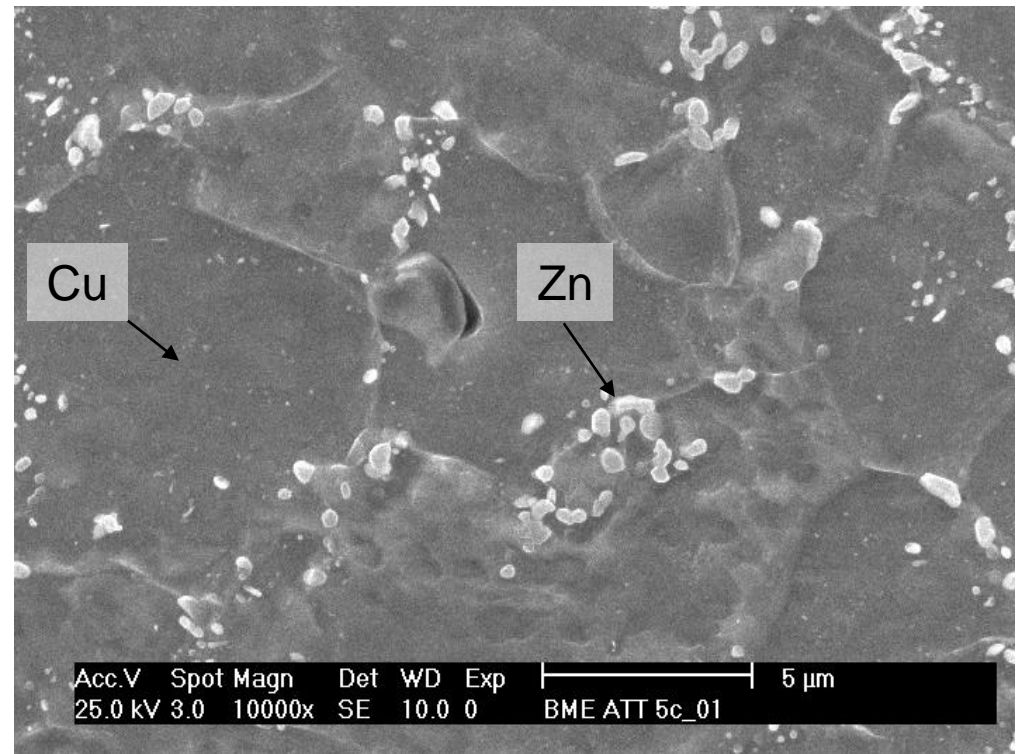


A valóságos rácsban a C-atom előfordulása jóval kevesebb mint a lehetséges helyek száma.

# KORLÁTOZOTT OLDÓDÁS

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

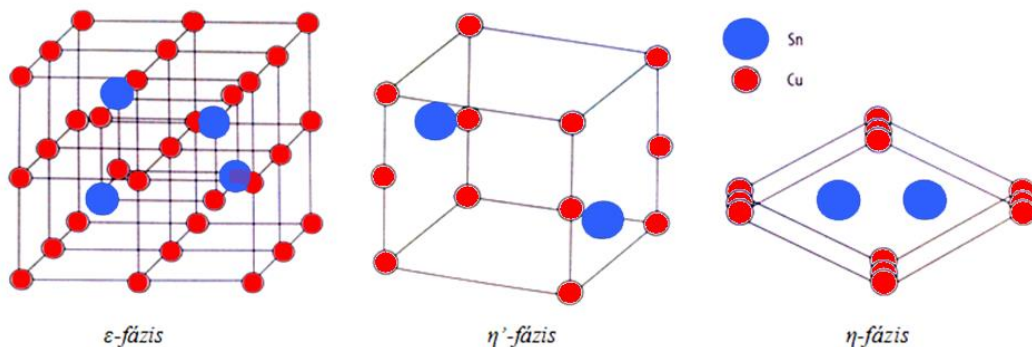
Pásztázó elektronmikroszkópos felvétel  
(Szekunder elektron detektor)



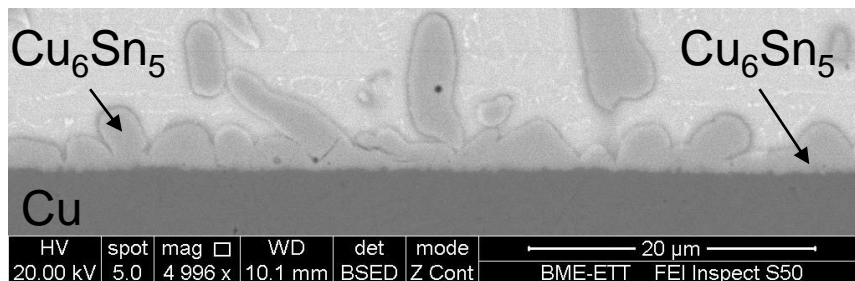
# INTERMETALLIKUS VEGYÜLETEK

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.



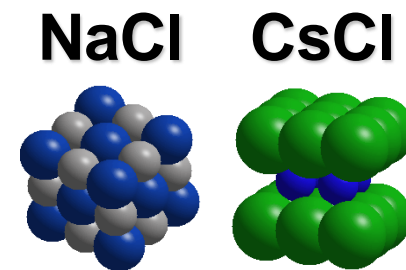
- Az elektronikai technológiában A réz-ón intermetallikus vegyületek jelenléte a forrasztás létrejöttének elsődleges mutatója.
- Három különböző kristályszerkezetű Cu-Sn:
  - $\eta$  fázis – rendezett  $Cu_6Sn_5$ .
  - $\eta'$  fázis – rendezetlen  $Cu_6Sn_5$ .
  - $\epsilon$  fázis –  $Cu_3Sn$



# EGYÉB VEGYÜLETEK

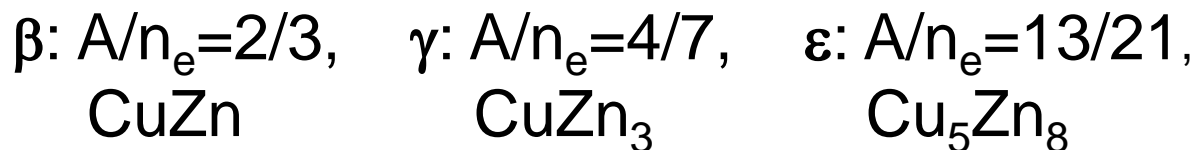
## Ionvegyületek

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:



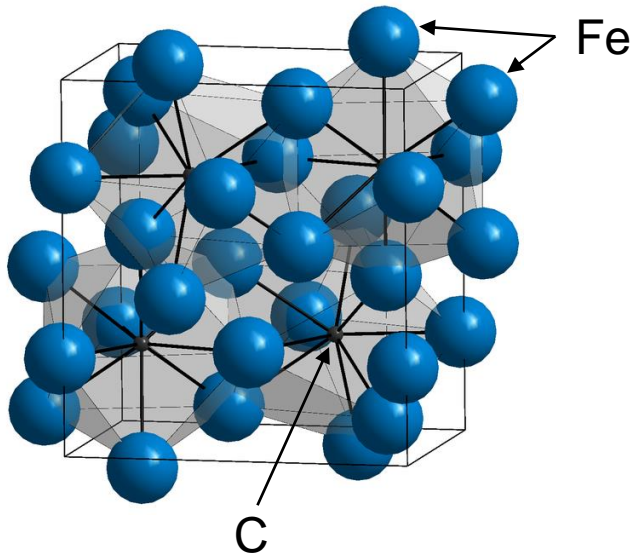
# EGYÉB VEGYÜLETEK

## 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.

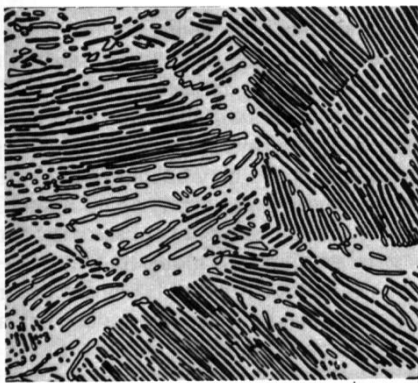
A Fe és C intersztíciós szilárd oldatot és intersztíciós fémes vegyületet alkot ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).



# 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.

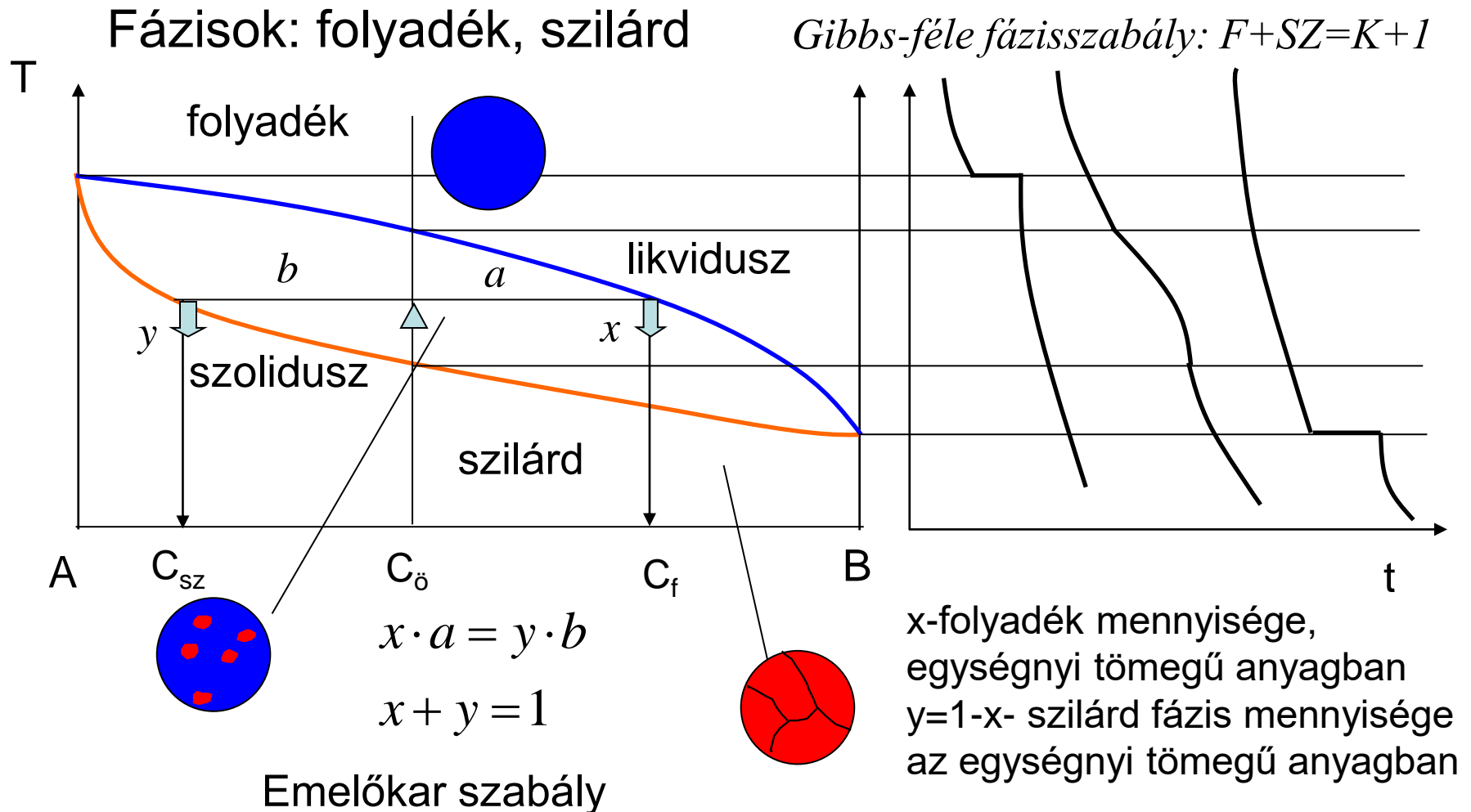
A gyakorlatban: 2 és 3 alkotós állapotábrák.

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:

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

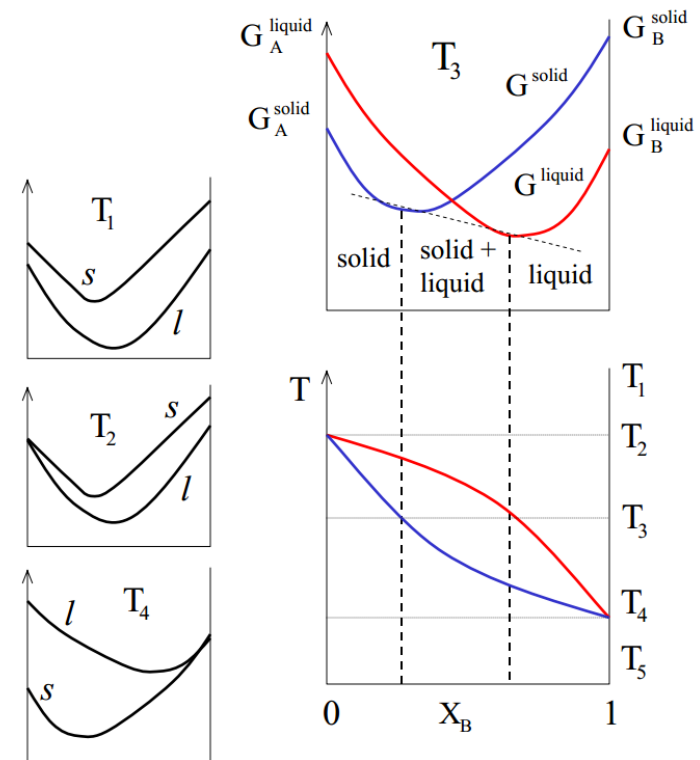
$$C_{\ddot{o}} = C_{sz}x + C_f(1-x) \rightarrow x = \frac{C_{\ddot{o}} - C_f}{C_{sz} - C_f}$$

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

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

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

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



Forrás: <http://ocw.nthu.edu.tw>

# ÁLLAPOTÁBRA HASZNÁLATA 1.

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

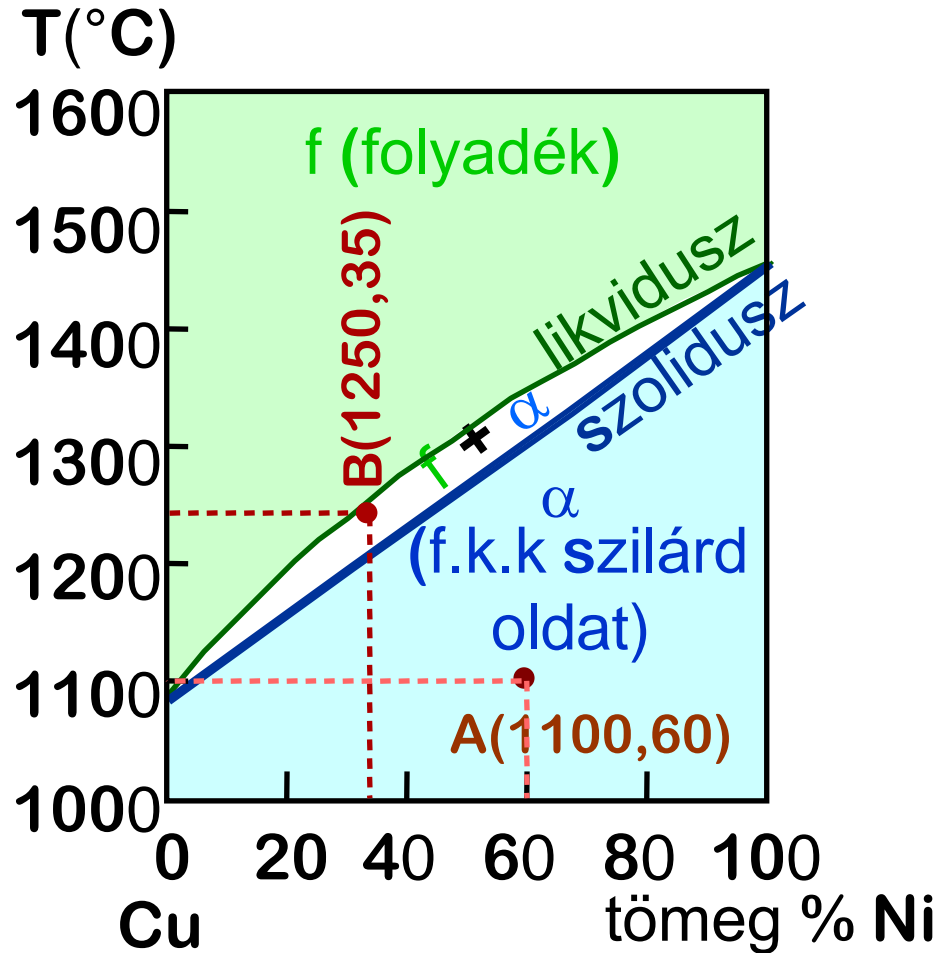
- **Példák:**

A(1100,60):

1 fázis:  $\alpha$

B(1250,35):

2 fázis: f +  $\alpha$



# 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  $\alpha$  szilárd oldat

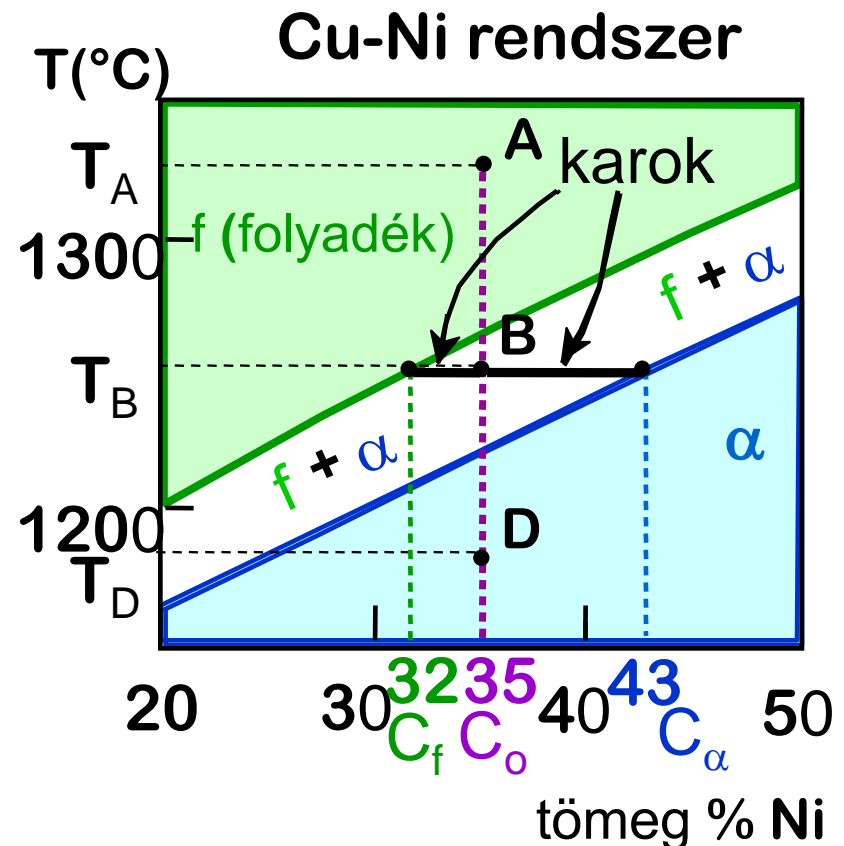
$$C_\alpha = C_o = 35\% \text{ Ni}$$

$T_B$ -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.

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

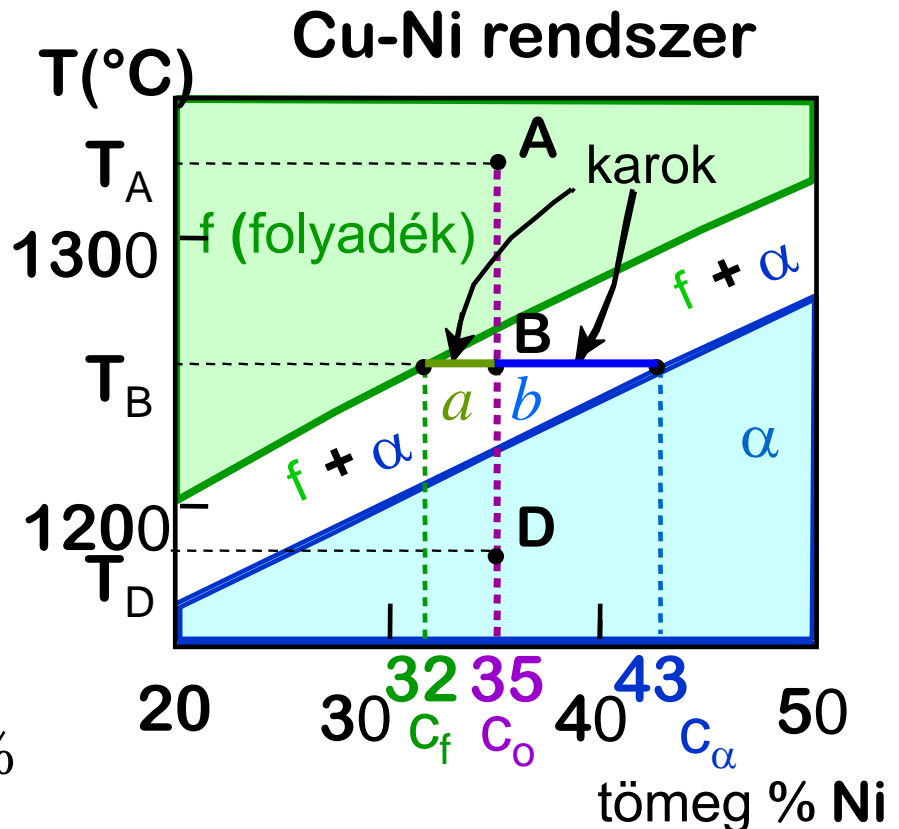
$T_A$  – nál csak folyadék  
100 % folyadék, 0%  $\alpha$

$T_D$ -nél csak  $\alpha$  szilárd oldat  
100 %  $\alpha$ , 0% folyadék

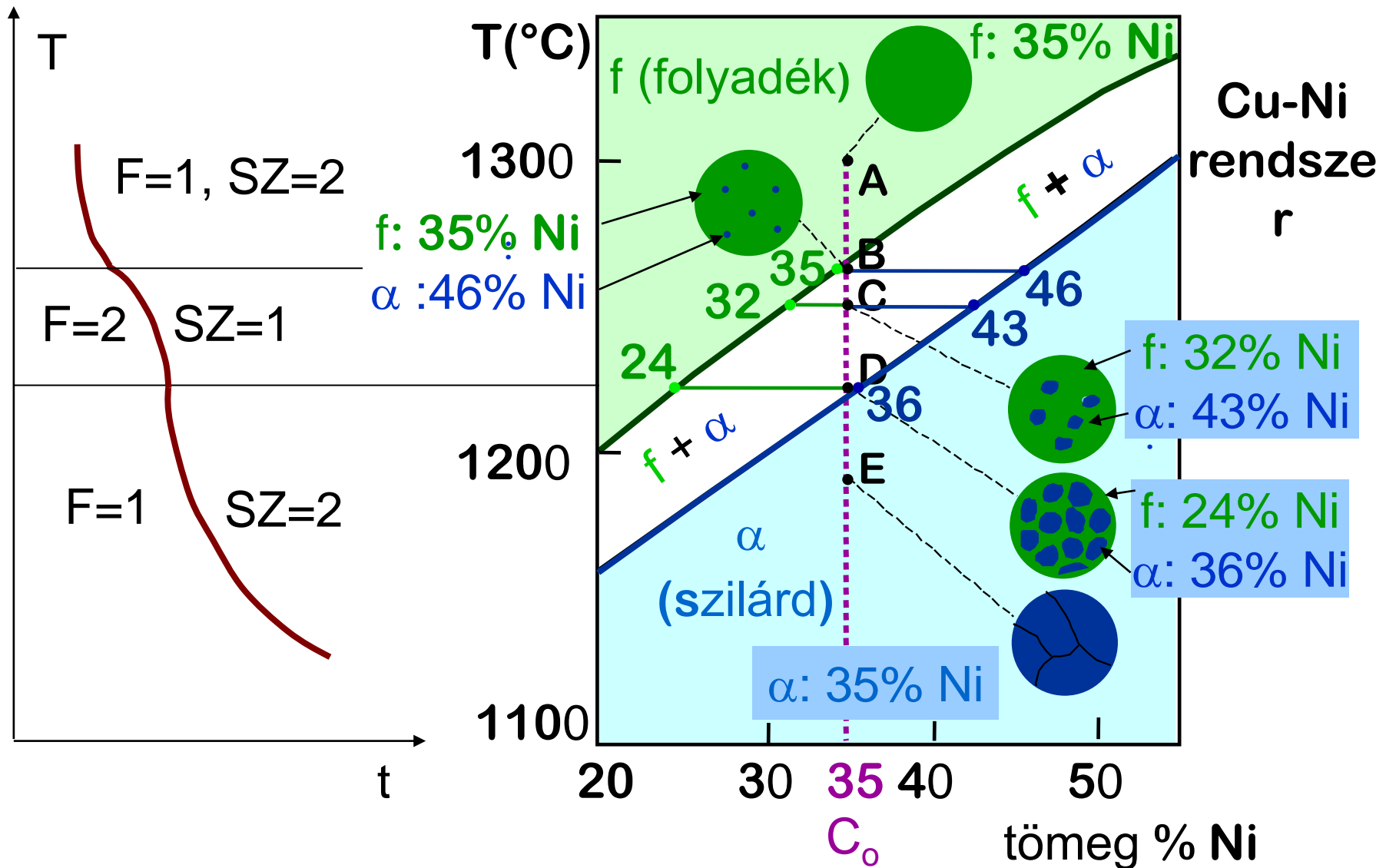
$T_B$ -nél két fázis  $\alpha$ +folyadék

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

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

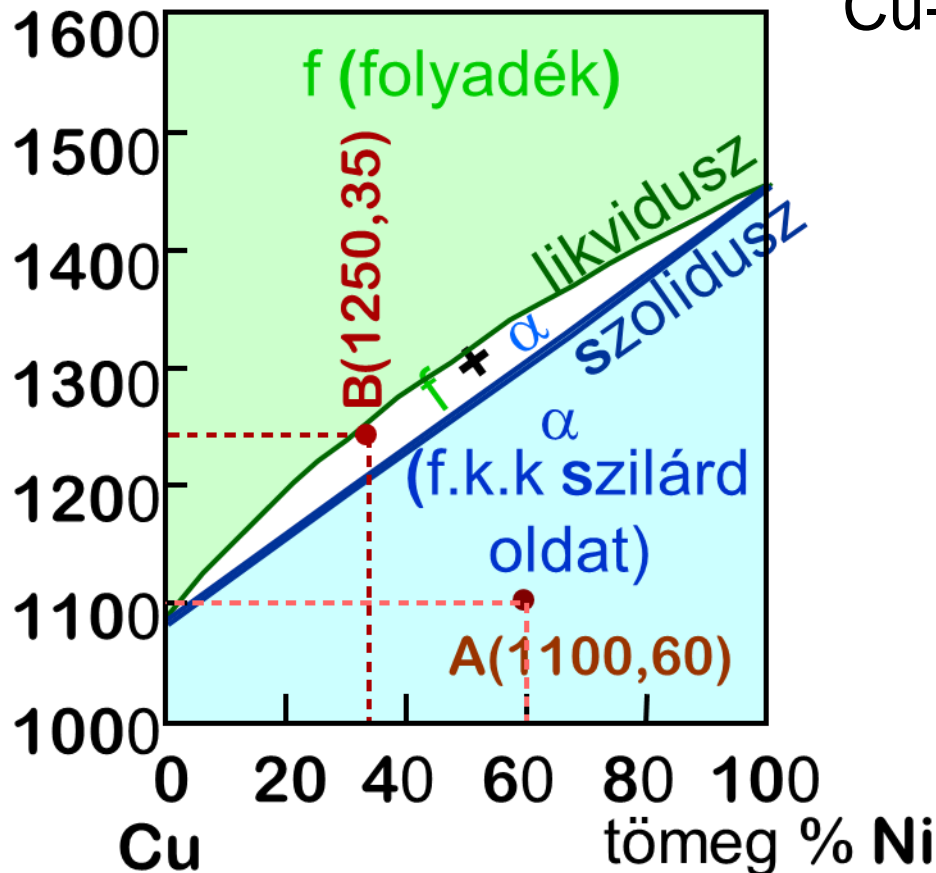


# ÁLLAPOTÁBRA HASZNÁLATA 4.



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



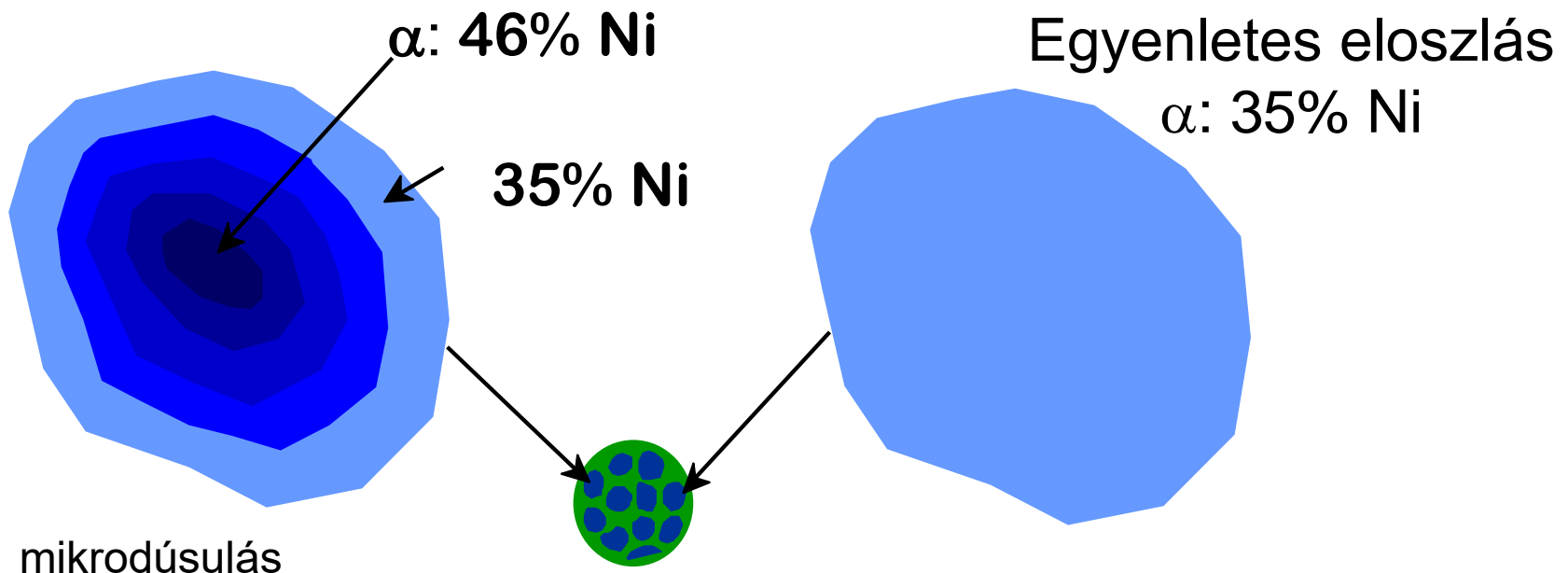
# INHOMOGÉN ÉS EGYENSÚLYI FÁZISOK

$C_\alpha$  változik a dermedés során.

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

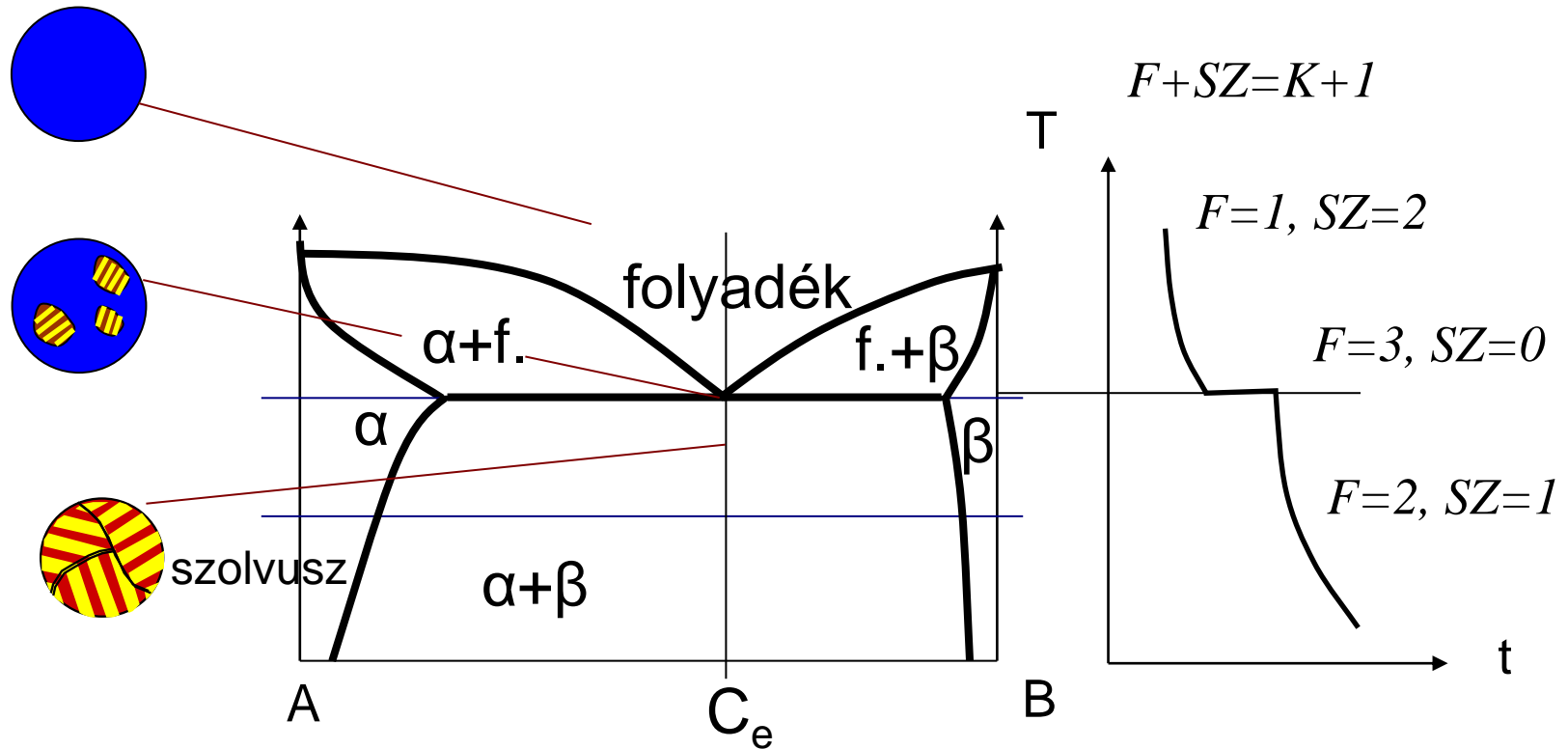
Nagy hűlési sebesség,  
inhomogén szerkezet

Kis hűlési sebesség,  
egyensúlyi szerkezet



# EUTEKTIKUS ÁLLAPOTÁBRA

Fázisok: folyadék,  $\alpha$ ,  $\beta$ . Pl. **Sn-Pb forrasztótvözet**



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

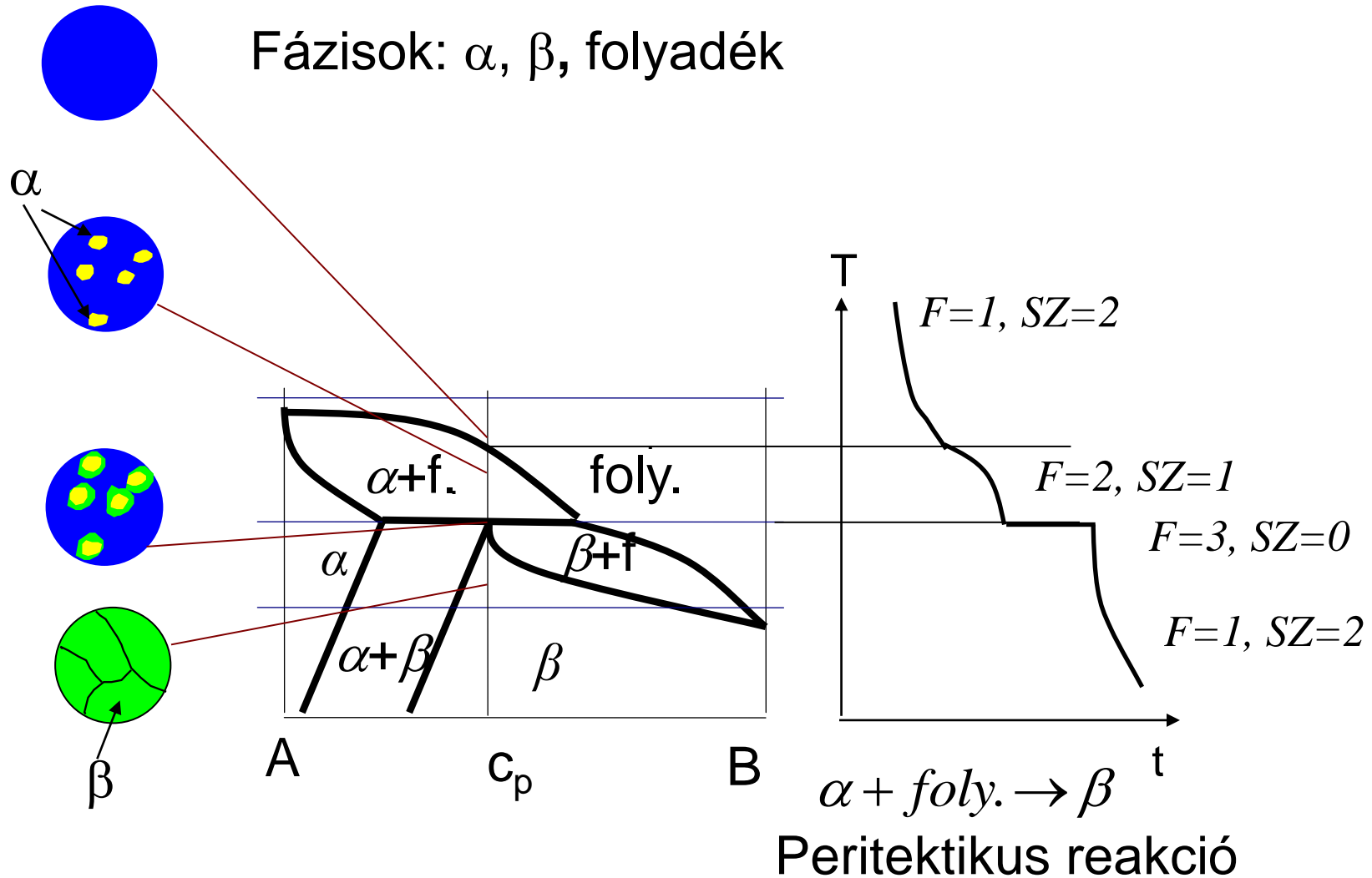
**Eutektikus reakció**



# 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 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) alkot, a szolidusz két görbe és egy egyenes szakaszból áll.
  - Az egyenes szakaszú tartományban nincs oldódás és az  $\alpha$ ,  $\beta$  fázisok elegyéből álló eutektikum keletkezik.

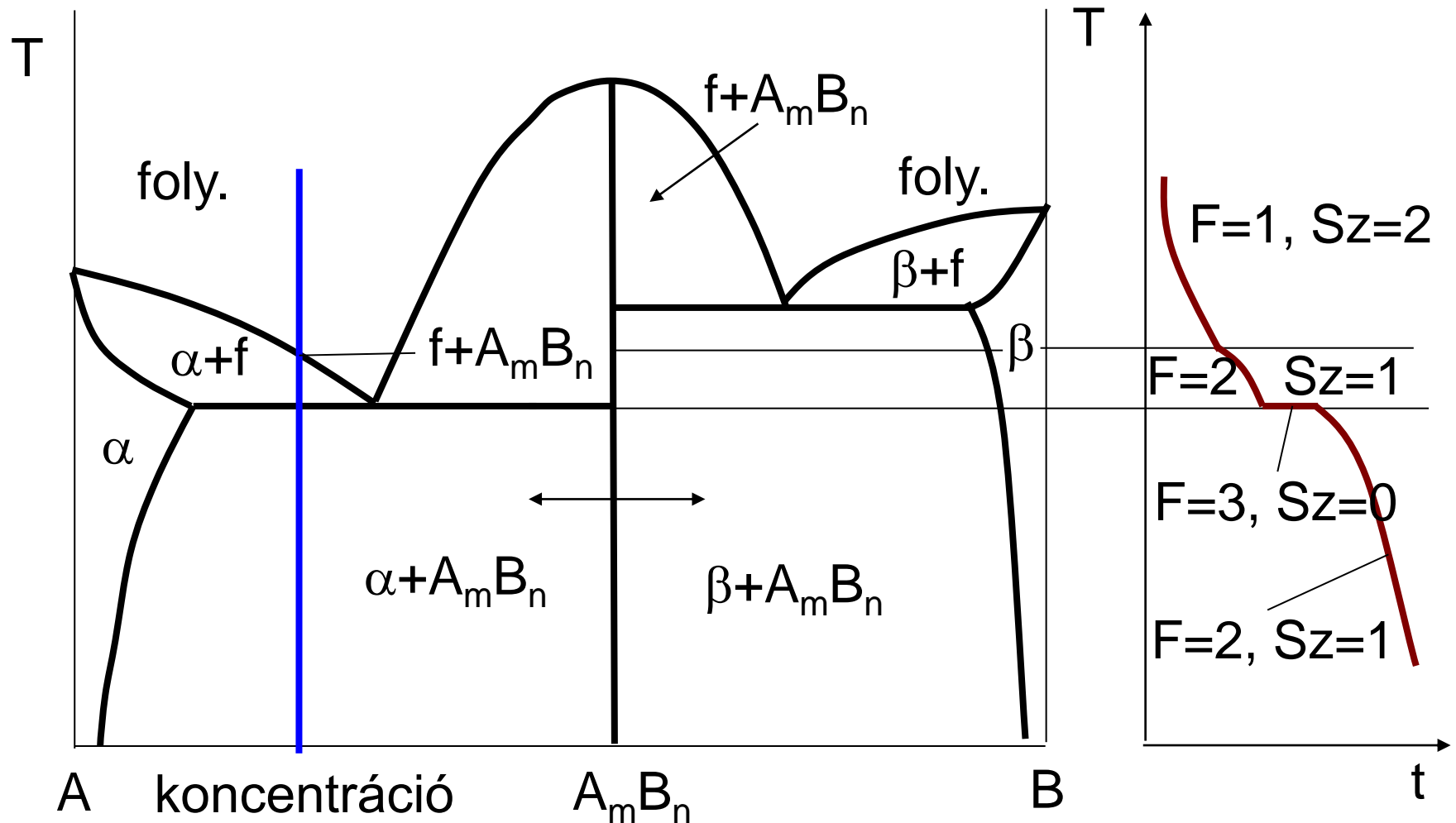
# PERITEKTIKUS ÁLLAPOTÁBRA



# A PERITEKTIKUS ÁLLAPOTÁBRA JELLEMZŐI

- A két alkotó folyékony állapotban korlátlanul oldja egymást. Szilárd állapotban a két alkotó korlátolt szilárd oldatot alkot  $(\alpha, \beta)$ . 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 kristályszerkezete különbözik mindkét alkotó eredeti kristályszerkezetétől. (I)
- A szoliduszvonal felett az anyag folyadék állapotban van. (H)
- Egy kétalkotós ötvözet olvadáspontja az eutektikus összetételénél a legkisebb. (I)