

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK



ANYAGTUDOMÁNY ÉS
TECHNOLÓGIA TANSZÉK
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Elektronikai technológia és anyagismeret – VIETAB00

Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

1

Kristályosodás:

Olyan fázisátalakulás, amelyben folyadék fázis szilárd fázissá alakul át.

Kristályosodás, ötvözetek.... 2/38

2

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).

Kristályosodás, ötvözetek.... 3/38

3

Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

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

$$H = U + pV \quad \bullet \text{ V térfogatú test elhelyezéséhez pV munkát kell végeznünk (ki kell szorítani a környezetet V-ből)}$$

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

$$G = H - TS$$

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

Kristályosodás, ötvözetek....

4/38

4

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:

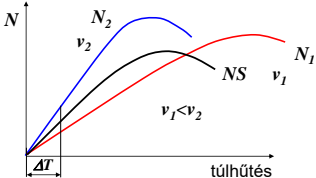
Magképződés gyakorisága (kristályosodási képesség):

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

Kristályosodási sebesség

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

$v_{1,2}$: hűlési sebesség

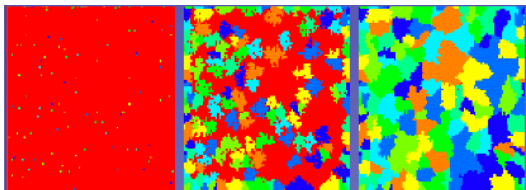


Kristályosodás, ötvözetek....

5/38

5

HOMOGÉN MAGKÉPZŐDÉS (PL.: POLIÉDERES KRISTÁLYOSODÁS)



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

Kristályosodás, ötvözetek....

6/38

6

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

HOMOGÉN MAGKÉPZŐDÉS (KRITIKUS MÉRET MEGHATÁROZÁSA)

$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$ γ – a felületi energia

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

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

r_{krit}

ΔT

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

Szabadentalpia-változás

$4\pi r^2 \gamma$

$T < T_E$

r_{krit}

ΔG

r

Kristályosodás, ötvözetek....

7/38

7

HETEROGÉN MAGKÉPZŐDÉS

Kristálycsíráként idegen atomok szolgálnak.
Ezek meggyorsítják a kristályosodás folyamatát.

N

N_2 ← Heterogén magképződés

N_1 ← Homogén magképződés

ΔN

ΔT

Túlhűtés

Szemcseméret jelentősége
Hall–Petch egyenlet:

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

szemcseátmérő

Kristályosodás, ötvözetek....

8/38

8

A KRISTÁLYOSODÁS NAGYSÁGRENDJEI

HRTEM

SEM

OM

2 nm

Atomszerkezet nm

Dendrit μm

Szemcsék mm

Alkatrész m

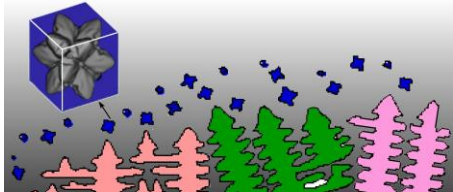
Kristályosodás, ötvözetek....

9/38

9

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

RENDEZETLEN DENDRITES KRISTÁLYOSODÁS



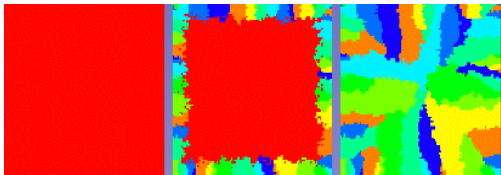
A kristályosodási középpontok rendezetlenül, az ömledék különböző helyein jönnek létre. A kristályosodási sebesség vektorális jellege miatt, a kristálycsírák túszerűen növekednek egy kristálytani tengely irányában. A látenshő helyi felszabadulása miatt az elsődleges irányokra merőlegesen is megindul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

Kristályosodás, ötvözetek....

10/38

10

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.

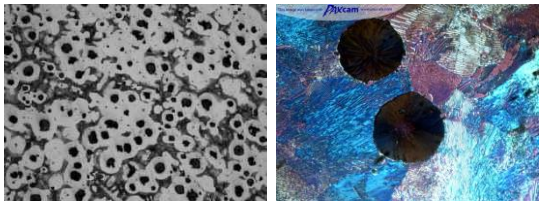
Kristályosodás, ötvözetek....

11/38

11

SZFEROLITOS KRISTÁLYOSODÁS

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



Kristályosodás, ötvözetek....

12/38

12

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

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

Kristályosodás, ötvözetek....

13/38

13

AZ ALKOTÓELEMEK KAPCSOLATA AZ ÖTVÖZETEK BEN

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

Kristályosodás, ötvözetek....

14/38

14

SZILÁRD OLDAT

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

Tipusai: szubsztitúciós és interszticiós 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 a_A és a_B az alkotók rácsparamétere C_A és C_B a koncentrációk.

Vegard-szabály: $a_o = a_A(1 - C_B) + a_B C_B = a_A + C_B(a_B - a_A)$

Kristályosodás, ötvözetek....

15/38

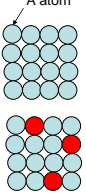
15

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

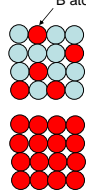
SZUBSZTITÚCIÓS SZILÁRD OLDATOK

Statistikailag rendezetlen szilárd oldat

A atom

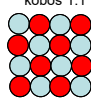


B atom

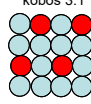


Rendezett rácsú szilárd oldat

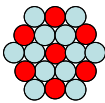
kúbos 1:1



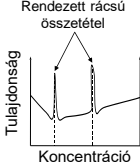
kúbos 3:1



Hexagonális 12:7



Rendezett rácsú összetétel



Tulajdonság

Koncentráció

Kristályosodás, ötvözetek....


16/38

16


INTERSZTÍCIÓS SZILÁRD OLDAT

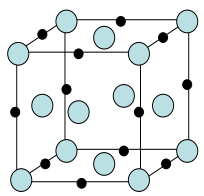
Az oldott elemek kis atomtérhőjük (H,O,N,C,B), és a rácsok hézagaiban helyezkednek el. Az Fe-C szilárd oldat az egyik legjellemzőbb példa.

Fe



C





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

Kristályosodás, ötvözetek....

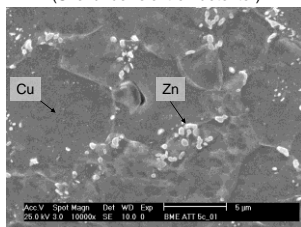
17/38

17

KORLÁTOZOTT OLDÓDÁS

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

Pasztázó elektronmikroszkópos felvétel (Szekunder elektron detektor)



Kristályosodás, ötvözetek....

18/38

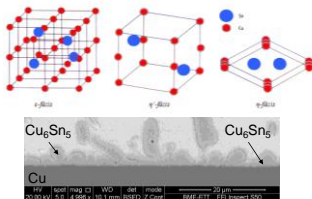
18

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

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_5Sn_5 .
 - η' fázis – rendezetlen Cu_5Sn_5 .
 - ϵ fázis – Cu_3Sn

Kristályosodás, ötvözetek....

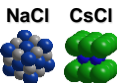
19/38

19

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:

β : $A/n_e=2/3$, γ : $A/n_e=4/7$, ϵ : $A/n_e=13/21$,
CuZn CuZn₃ Cu₅Zn₈

Kristályosodás, ötvözetek....

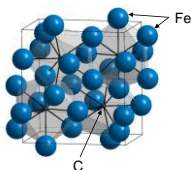
20/38

20

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 (Fe₃C).



Kristályosodás, ötvözetek....

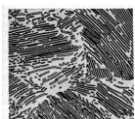
21/38

21

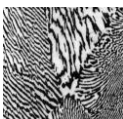
KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

EUTEKTIKUM, EUTEKTOID

Ha az alkotók egymással sem szilárd oldatot, sem fémes vegyületet nem alkotnak, akkor az ilyen ötvözet a két alkotó kristályainak az elegyével 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

Kristályosodás, ötvözetek....

22/38

22

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

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

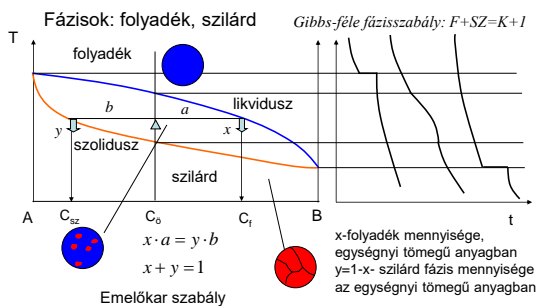
$n=90$ alkotó esetén $N=4005$, és $n=50$ esetén is 1225 állapotábra lehetséges.

Kristályosodás, ötvözetek....

23/38

23

ÁLLAPOTÁBRA KORLÁTLAN OLDHATÓSÁGGAL FOLY. ÉS SZIL. ÁLLAPOTBAN



Kristályosodás, ötvözetek....

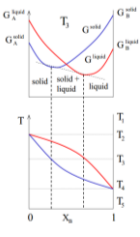
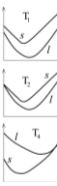
24/38

24

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

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:

$$G_o = G_{sz}x + G_f(1-x) = G_f + (G_{sz} - G_f)x$$
$$C_o = C_{sz}x + C_f(1-x) \rightarrow x = \frac{C_o - C_f}{C_{sz} - C_f}$$
$$G_o = G_f + (G_{sz} - G_f) \frac{C_o - C_f}{C_{sz} - C_f}$$
$$a = C_o - C_f, \quad b = C_{sz} - C_o \rightarrow x = \frac{a}{a+b}$$
$$y = 1 - x = \frac{b}{a+b}$$
$$\frac{x}{y} = \frac{a}{b} \rightarrow xb = ya$$



Forrás: <http://www.rtfu.edu.tw>

Kristályosodás, ötvözetek.....

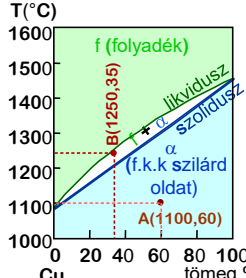
25/38

25

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: $f + \alpha$



Kristályosodás, ötvözetek.....

26/38

26

ÁLLAPOTÁBRA HASZNÁLATA 2.

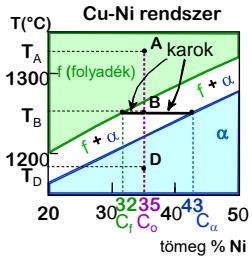
Adott hőmérsékleten és az ötvözet adott koncentrációjánál meghatározható ez egyensúlyt tartó fázisok koncentrációja.

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

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 ($\alpha + f$)
 $C_f = C_{likvidusz} = 32\% \text{ Ni}$
 $C_\alpha = C_{szolidusz} = 43\% \text{ Ni}$



Kristályosodás, ötvözetek.....

27/38

27

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

ÁLLAPOTÁBRA HASZNÁLATA 3.

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

$C_0 = 35\% \text{ Ni}$

T_A – nál csak folyadék

100 % folyadék, 0% α

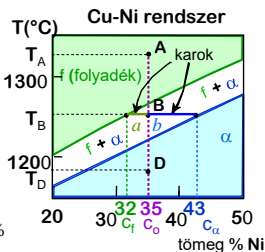
T_D -nél csak α szilárd oldat

100 % α , 0% folyadék

T_B -nél két fázis α +folyadék

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

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

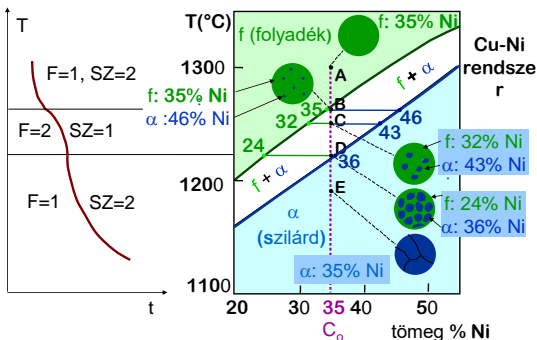


Kristályosodás, ötvözetek....

28/38

28

ÁLLAPOTÁBRA HASZNÁLATA 4.

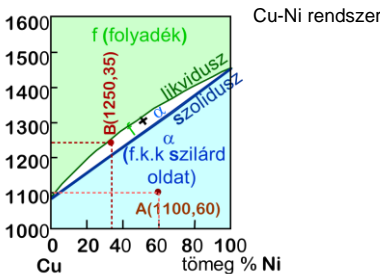


Kristályosodás, ötvözetek....

29/38

29

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



Kristályosodás, ötvözetek....

30/38

30

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

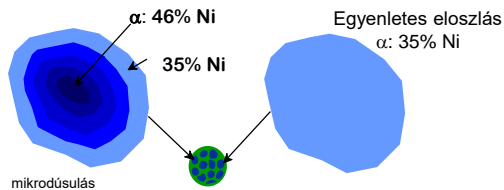
INHOMOGÉN ÉS EGYENSÚLYI FÁZISOK

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



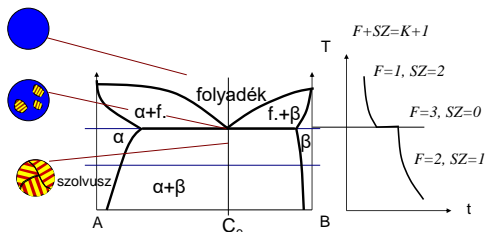
Kristályosodás, ötvözetek....

31/38

31

EUTEKTIKUS ÁLLAPOTÁBRA

Fázisok: folyadék, α , β . Pl. **Sn-Pb forrasztótvözet**



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

Eutektikus reakció

Kristályosodás, ötvözetek....

32/38

32

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 szolvusz két görbe és egy egyenes szakaszból áll.
- Az egyenes szakaszú tartományban nincs oldódás és az α , β fázisok elegyéből álló eutektikum keletkezik.

Kristályosodás, ötvözetek....

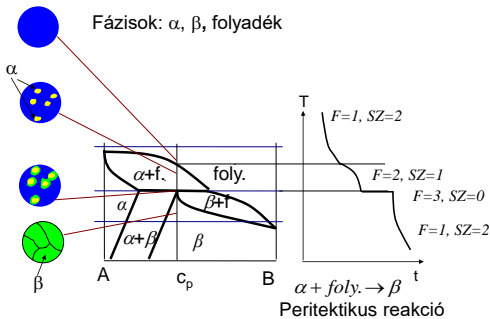
33/38

33

Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

PERITEKTIKUS ÁLLAPOTÁBRA



Kristályosodás, ötvözetek....

34/38

34

A PERITEKTIKUS ÁLLAPOTÁBRA JELLEMZŐI

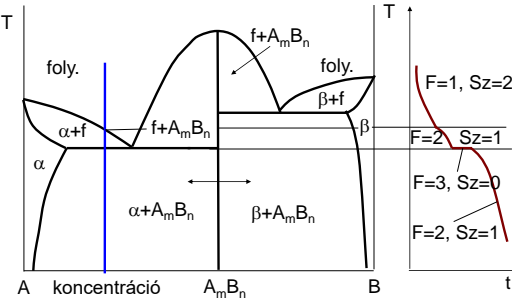
- A két alkotó folyékony állapotban korlátlanul oldja egymást. Szilárd állapotban a két alkotó korlátolt szilárd oldatot alkot (α, β). Meghatározott összetételnél peritektikus reakció játszódik le.
- A szilárd oldatok oldóképessége a hőmérséklettel változik.

Kristályosodás, ötvözetek....

35/38

35

ÁLLAPOTÁBRA INTERMETALLIKUS VEGYÜLETTEL



Kristályosodás, ötvözetek....

36/38

36

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

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.

Kristályosodás, ötvözetek....

37/38

37

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.

Kristályosodás, ötvözetek....

38/38

38
