

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK



Elektronikai technológia és anyagismeret – VIETAB00

**Kristályosodás
ötvözetek, állapotábrák**

Kristályosodás:
Olyan fázisátalakulás, amelyben folyadék
fázis szilárd fázissá alakul át.

Kristályosodás, ötvözetek.... 2/38

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.
- **Állapototényező:** a termodinamikai rendszer állapotát meghatározó paraméterek. Hőmérséklet (T), nyomás (p), térfogat (V), koncentráció (C) (többkomponensű rendszer esetén).

Kristályosodás, ötvözetek.... 3/38

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 $\Delta G < 0$

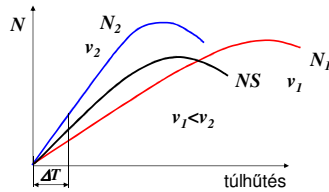
Kristályosodás, ötvözetek....

4/38

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):

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

Kristályosodási sebesség

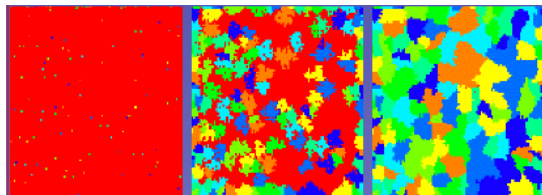
$$NS = \frac{\Delta D}{\Delta t} \quad [\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}]$$

$v_{1,2}$: hűlési sebesség

Kristályosodás, ötvözetek....

5/38

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

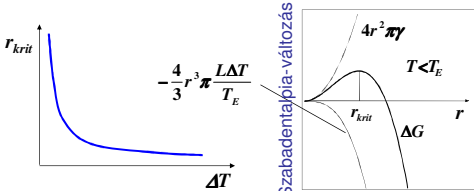
Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

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

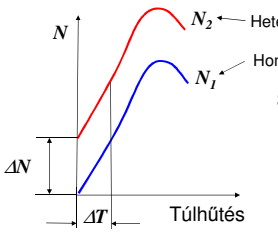
$\left\{ n \text{ atomból álló csíra} \right\} + 1 \text{ atom} \rightarrow \left\{ n+1 \text{ atomból álló csíra} \right\}$
 $r \text{ sugár} \rightarrow r + \Delta r \text{ sugár}$

r_{krit}
 $-\frac{4}{3}\pi \frac{L\Delta T}{T_E}$
 Szabadentalpia-változás


Kristályosodás, ötvözetek.... 7/38

HETEROGÉN MAGKÉPZŐDÉS

Kristálycsíráként idegen atomok szolgálnak. Ezek meggyorsítják a kristályosodás folyamatát.



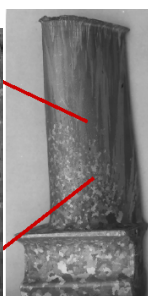
N_2 ← Heterogén magképződés
 N_1 ← Homogén magképződés

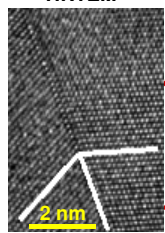
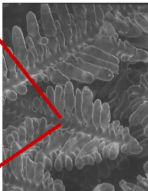
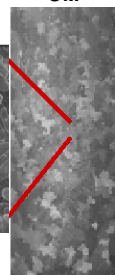
Szemcseméret jelentősége
Hall–Petch egyenlet:

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

Kristályosodás, ötvözetek.... 8/38

A KRISTÁLYOSODÁS NAGYSÁGRENDJEI

HRTEM **SEM** **OM** 

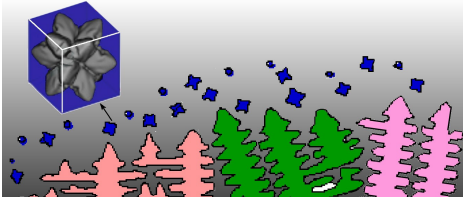
Atomszerkezet nm Dendrit μm Szemcsék mm Alkatrész m

Kristályosodás, ötvözetek.... 9/38

Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

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

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....

11/38

AZ ALKOTÓELEMEK KAPCSOLATA AZ ÖTVÖZETEK BEN

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

Kristályosodás, ötvözetek....

12/38

Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

SZILÁRD OLDAT

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

Típusai: szubsztitúciós és interstíciós szilárd oldat.

Korlátlan **szubsztitúciós** szilárd oldás feltételei:

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

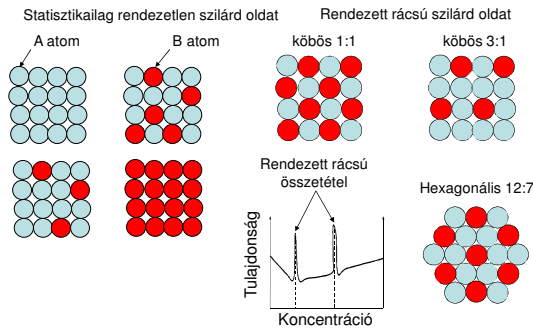
Ha a fenti feltételek teljesülnek akkor az eredő rácsállandó az alábbi empirikus összefüggéssel írható le, ahol a_A és a_B az alkotók rácsparamétere C_A és C_B a koncentrációk.

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

Kristályosodás, ötvözetek....

13/38

SZUBSZTITÚCIÓS SZILÁRD OLDATOK

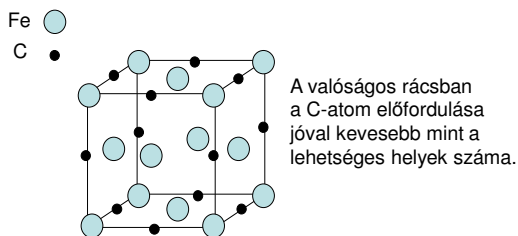


Kristályosodás, ötvözetek....

14/38

INTERSTÍCIÓS SZILÁRD OLDAT

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



Kristályosodás, ötvözetek....

15/38

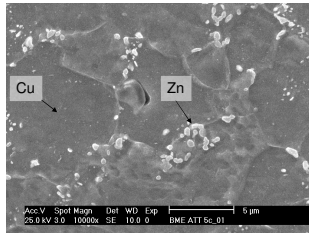
Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

KORLÁTOZOTT OLDÓDÁS

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

Pasztázó elektronmikroszkópos felvétel (Szekunder elektron detektor)



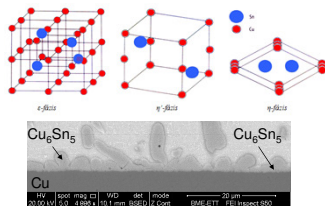
Kristályosodás, ötvözetek....

16/38

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-ön 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

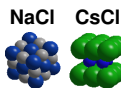
Kristályosodás, ötvözetek....

17/38

EGYÉB VEGYÜLETEK

Ionvegyületek

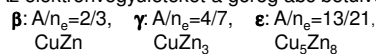
Erősen fémes természetű elemek (Na, Ca) alkotnak vegyületet nemfémes elemekkel (Cl, F). Ionos kötés tartja össze a rácsot.



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:



Kristályosodás, ötvözetek....

18/38

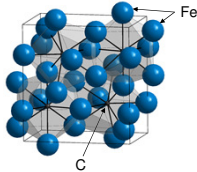
Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

EGYÉB VEGYÜLETEK

Intersztíciós fémes vegyületek

Nagy olvadáspontú fémek (Fe, Cr) alkotják kis atomsugarú metalloidekkel (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).

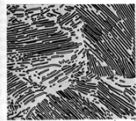


Kristályosodás, ötvözetek....

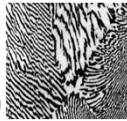
19/38

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....

20/38

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.

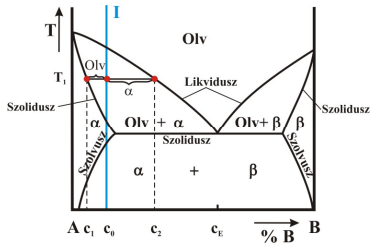
Kristályosodás, ötvözetek....

21/38

Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

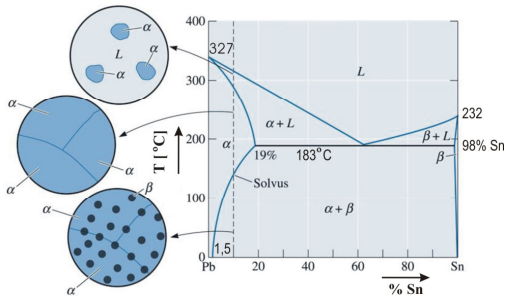
KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

Egymást szilárd állapotban korlátozottan oldó kétalkotós ötvözet egyensúlyi diagramja (fázisdiagram)

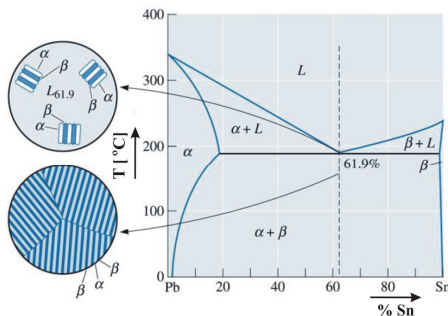


22

Ólom-ón kétalkotós egyensúlyi diagram fázisátalakulásai 10% ón tartalomnál

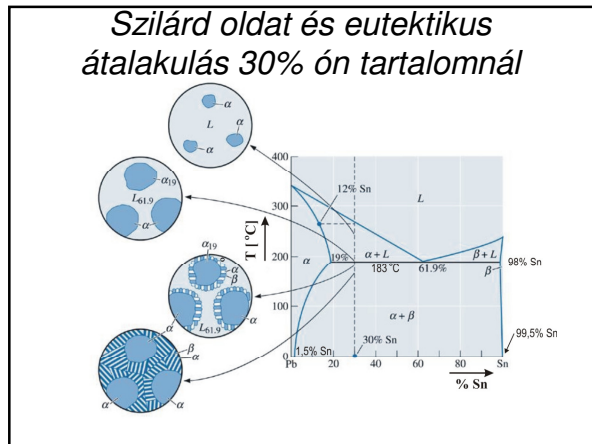


Ólom-ón ötvözetrendszerben eutektikus átalakulás



Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK



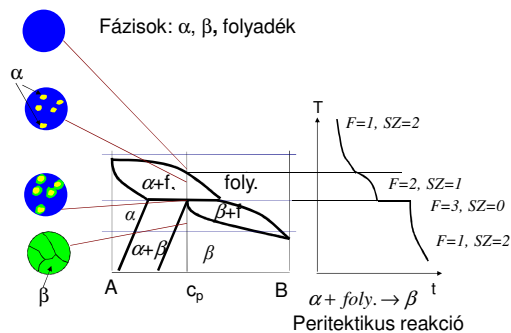
AZ EUTEKTUKIS ÁLLAPOTÁBRA JELLEMZŐI

- A két alkotó folyékony állapotban korlátlanul oldja egymást, a likvidusz görbe szakaszokat tartalmaz.
- A két alkotó szilárd állapotban korlátolt 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.

Kristályosodás, ötvözetek....

26/38

PERITEKTIKUS ÁLLAPOTÁBRA



Kristályosodás, ötvözetek....

27/38

Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

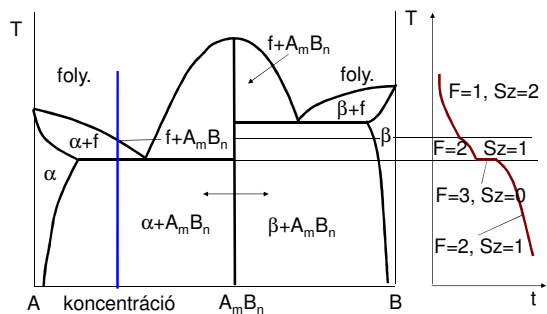
A PERITEKTIKUS ÁLLAPOTÁBRA JELLEMZŐI

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

Kristályosodás, ötvözetek....

28/38

ÁLLAPOTÁBRA INTERMETALLIKUS VEGYÜLETTEL



Kristályosodás, ötvözetek....

29/38

AZ IMC-S ÁLLAPOTÁBRA JELLEMZŐI

- A két alkotó folyékony állapotban korlátlanul oldja egymást.
- A folyadékból három szilárd fázis kristályosodik (α, β, A_mB_n)
- A két alkotó egy jelentős koncentráció tartományban nem oldja egymást. Meghatározott koncentrációnál A_mB_n fémes vegyület keletkezik.
- Az ötvözetrendszerben két eltérő összetételű eutektikum is keletkezik.

Kristályosodás, ötvözetek....

30/38

Kristályosodás ötvözetek, állapotábrák

KRISTÁLYOSODÁS ÖTVÖZETEK, ÁLLAPOTÁBRÁK

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....

31/38
