Anyagtudomány és Technológia Tanszék

Kristályosodás

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

Anyagszerkezettan és anyagvizsgálat
BMEGEMTBGA1

1

Az előadás során megismerjük

- A termodinamikai alapfogalmakat;
- A homogén és a heterogén magképződés jelenségét, a csíraképződés jellemzőit;
- Az egyfázisú rendszer lehűlési görbéjét;
- A poliéderes, dendrites, szferolitos kristályosodás folyamatát;
- Az egykristály előállításának folyamatát.

2

2

Kristályosodás

Olyan fázisátalakulás, amelyben folyadék fázis szilárd fázissá alakul át.

3

3

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).

4

4

Termodinamikai alapfogalmak

- Szabadsági fok: azon állapottényezők száma, amelyeket szabadon megválaszthatunk anélkül, hogy a termodinamikai egyensúly állapota megváltozna.

Termodinamikai függvények:

- Belső energia (U): a rendszert alkotó részecskék kinetikus és potenciális energiájának összege. A termodinamika első főtétele alapján a belső energia változása

$$dU = dQ+dW$$

dQ - hőmennyiség (hőbevitel +)
dW - mechanikai munka (a rendszerbe bevitt munka +)

- Entrópia (S): dS = dQ/T

5

5

Keveredési, konfigurációs entrópia

Az entrópia statisztikus megfogalmazása:

(N: rácspont, n: „A” atomok száma)

$$S = k \ln w$$

Termodinamikai valószínűség statisztikus megfogalmazása:
(Elrendezési lehetőségek száma.)

$$w = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$S_k = k \ln w = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Stirling-formula

$$\ln x! = x \ln x - x \quad \text{ha } x > 10$$

6

6

Keveredési, konfigurációs entrópia

$$S_k = k \ln w = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} =$$
$$= k\left[N \ln N - N - (n \ln n - n) - (N-n)\ln(N-n) + (N-n)\right] =$$
$$= -kN\left(\frac{N-n}{N}\ln\frac{N-n}{N} + \frac{n}{N}\ln\frac{n}{N}\right)$$

$$\boxed{S_k = -kN\left[c_B \ln c_B + c_A \ln c_A\right]}$$

ha N = Avogadro szám, kN = R egyetemes gázállandó
(R = 8,134 J/K mol)

7

7

Termodinamikai alapfogalmak

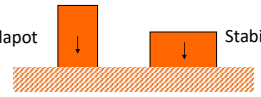
Helmholtz-féle szabadenergia: ***F=U-TS***

Gibbs-féle szabadenergia v. szabadentalpia: ***G=U-TS+pV=H-TS***

H=U+pV - entalpia v. állandó nyomáson vett hőenergia

Termodinamikai egyensúly: Egy rendszer akkor van egyensúlyban, ha a szabadenergiája az adott feltételek mellett minimális ***dG=0.***
Spontán változások, ha ***dG <0***

Metastabil állapot



Stabil állapot

Szabadenergia-változás:

dG=dH-dTS-TdS=dH-TdS, ha ***T=áll.***

dF=dU- dTS-TdS=dU-TdS , ***dG=dF***, ha ***pV=áll.***

8

8

Gibbs-féle fázisszabály

Ha egy zárt termodinamikai rendszerre érvényes állapotváltozók számából levonjuk a rendszerre felírható egyenletek számát, akkor a

szabadsági fokok

számát kapjuk meg.

Általánosan: Sz = K - F + 2

Fémtanban: Sz = K - F + 1

(a nyomás állandónak tekinthető)

9

9

Gibbs-féle fázisszabály

$$\frac{\partial G_\alpha}{\partial C_A} = \frac{\partial G_\beta}{\partial C_A} = \frac{\partial G_\gamma}{\partial C_A} = \cdots = \frac{\partial G_\phi}{\partial C_A}$$
$$\frac{\partial G_\alpha}{\partial C_B} = \frac{\partial G_\beta}{\partial C_B} = \frac{\partial G_\gamma}{\partial C_B} = \cdots = \frac{\partial G_\phi}{\partial C_B}$$
$$\vdots$$
$$\frac{\partial G_\alpha}{\partial C_K} = \frac{\partial G_\beta}{\partial C_K} = \frac{\partial G_\gamma}{\partial C_K} = \cdots = \frac{\partial G_\phi}{\partial C_K}$$

$$C_A^\alpha + C_B^\alpha + C_C^\alpha + \cdots + C_K^\alpha = 1$$
$$C_A^\beta + C_B^\beta + C_C^\beta + \cdots + C_K^\beta = 1$$
$$\vdots$$
$$C_A^\phi + C_B^\phi + C_C^\phi + \cdots + C_K^\phi = 1$$

A, B, …, K: komponens (K)

α, β, …, φ : fázis (F)

G: szabadenergia

K (F-1) + F számú egyenlet

K F + 2 változók száma

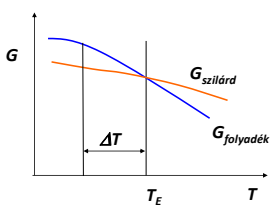
Sz = K F + 2 - [K (F-1) + F]

Sz = K - F + 2

10

10

Egykomponensű anyag termodinamikai elemzése



K=1

ha ***T >T$_E$*** a folyékony fázis a stabil

ha ***T <T$_E$*** a szilárd fázis a stabil

F+Sz=K+2 (K+1, ha p=áll.)

F+Sz=1+1=2

T=T$_E$ G$_{sz}$=G$_f$

ΔG = G$_{sz}$- G$_f$ < 0, ΔT túlhűtés esetén a kristályosodás megindul, ekkor ***F=2, Sz=0***

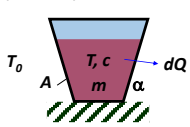
11

11

Newton-féle lehűlési törvény

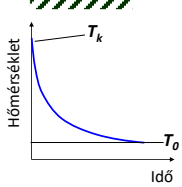
$$dQ_{felvett} = dQ_{leadott} = m \cdot c \cdot dT = -\alpha \cdot A_0 \cdot (T - T_0) \cdot dt$$

$$T = T_0 + (T_K - T_0)e^{-\frac{\alpha A_0}{mc}t}$$



Newtoni-lehűlési görbe:

Ahol:
- T_0 a környezet hőmérséklete
- T_K a kezdeti hőmérséklet (lehűlés előtt)
- α a felületi hőátadási tényező
- A_0 a minta keresztmetszete
- m a minta tömege
- c a minta fajhője

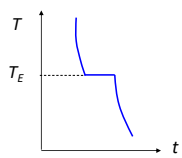


12

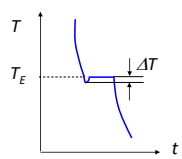
12

Newton-féle lehűlési törvény

Elméleti lehűlési görbe



Valóságos lehűlési görbe



13

13

Kétfázisú anyag termodinamikai elemzése

$$T = T_E$$
$$G_\alpha = H_\alpha - T_E S_\alpha = H_\beta - T_E S_\beta = G_\beta$$
$$S_\alpha - S_\beta = \frac{H_\alpha - H_\beta}{T_E} = \frac{L}{T_E}$$
$$L = H_\alpha - H_\beta$$

$$T \neq T_E$$
$$\Delta G_V = G_\alpha - G_\beta = H_\alpha - H_\beta - T\left(S_\alpha - S_\beta\right)$$
$$\Delta G_V = L - T\left(S_\alpha - S_\beta\right)$$
$$\Delta G_V = L - \frac{TL}{T_E} = L\left(1 - \frac{T}{T_E}\right) = L\left(\frac{T_E - T}{T_E}\right) = L\frac{\Delta T}{T_E}$$

14

14

A kristályosodás elméleti folyamatai

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.

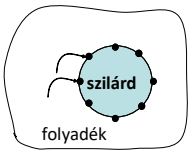
Homogén magképződés: ha az új fázis a rendszer bármely pontján azonos valószínűséggel alakulhat ki.

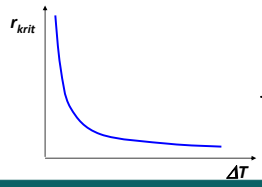
$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$
$$\frac{d}{dr}(\Delta G) = 8\pi r\gamma - 4\pi r^2 \Delta G_V = 0 \rightarrow \boxed{r_{krit} = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} = \frac{2\gamma T_E}{L\Delta T}}$$
$$\left\{\begin{matrix} n\ atomból\ álló\ csíra \\ r\ sugár \end{matrix}\right\} + 1\,atom \rightarrow \left\{\begin{matrix} n+1\ atomból\ álló\ csíra \\ r + \Delta r\ sugár \end{matrix}\right\}$$

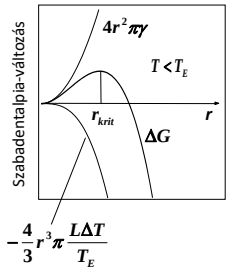
15

15

A kristályosodás elméleti folyamatai



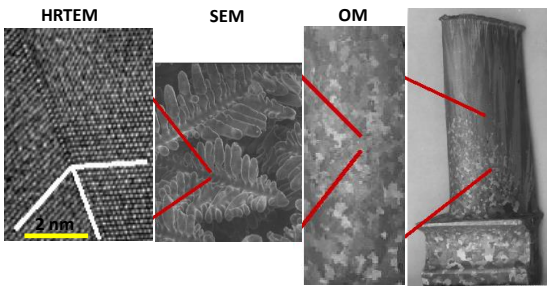




16

16

A kristályosodás nagyságrendjei



17

17

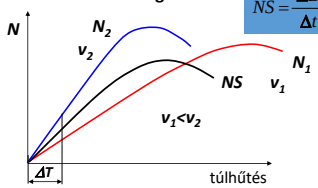
A csíraképződés jellemzői

Magképződés gyakorisága (kristályosodási képesség):

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

A mag növekedési sebessége:

$$NS = \frac{\Delta D}{\Delta t} \left[mm\,s^{-1}\right]$$

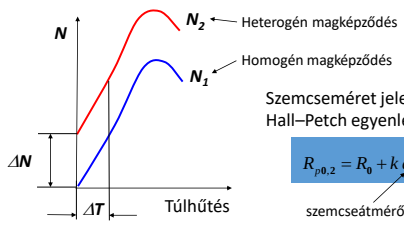


18

18

Heterogén magképződés

Kristálycsíraként idegen atomok szolgálnak. Ezek meg-gyorsítják a kristályosodás folyamatát.



Szemcseméret jelentősége Hall–Petch egyenlet:

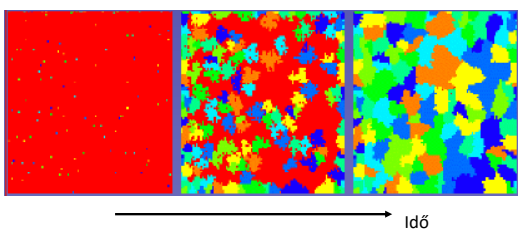
$$R_{p0,2} = R_0 + k\,d^{-\frac{1}{2}}$$

szemcseátmérő

19

19

Poliéderes kristályosodás

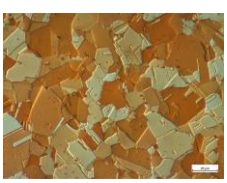


A kristályosodás során az ömledék különböző pontjain jönnek létre eltérő orientációjú kristályosodási közép-pontok. Egy részük növekszik, egy részük feloldódik.

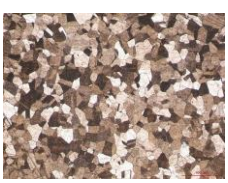
20

20

Poliéderes szövet



Réz

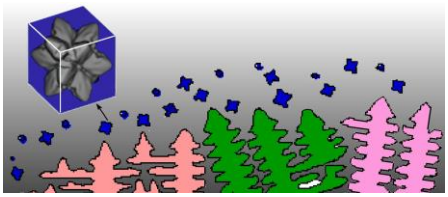


Titán

21

21

Rendezetlen dendrites kristályosodás

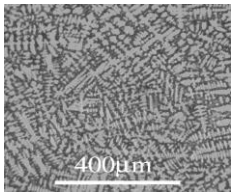


A kristályosodási középpontok rendezetlenül, az ömledék különböző helyein jönnek létre. A kristályosodási sebesség vektorális jellege miatt, a kristálycsírák tűszerűen növekednek egy kristálytani tengely irányában. A látenshő helyi felszabadulása miatt az elsődleges irányokra merőlegesen is megindul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

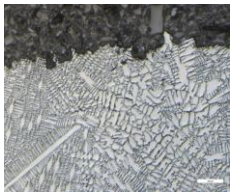
22

22

Dendrites szövetek



Cu70 – Ni30

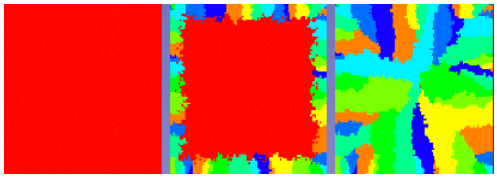


Alloy 826 (Ni-Fe-Cr)

23

23

Sugaras dendrites kristályosodás



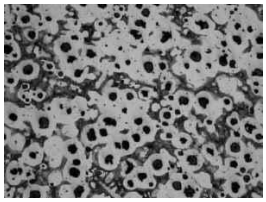
Az intenzív hőelvonás miatt a fémkokilla fala közelében finomszemcsés szerkezet jön létre, amely szemcsék közül azok indulnak növekedésnek amelyek kedvező helyzetűek a hőelvonás szempontjából.

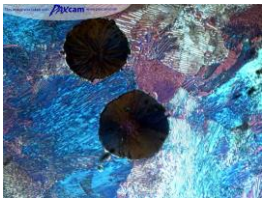
24

24

Szferolitos kristályosodás

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

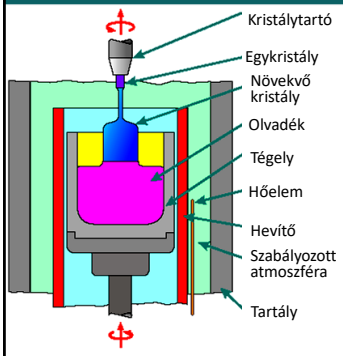




25

25

Egykristály előállítása



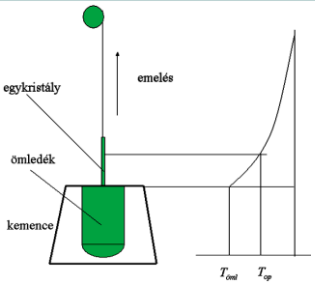
Az ömledék felületéhez vagy egy nagyobb olvadáspontú kristályt, vagy az ömledék anyagából készült kristályt érintenek, és azt meghatározott sebességgel állandóan emelik („egykristályhúzás”).

Czochralski-féle egykristálynövesztő berendezés

26

26

Egykristály előállítása



Túlságosan kis emelési sebességnél a szilárd-folyékony fázishatáron új mag keletkezik, és az anyag polikristályos lesz. Gyors húzáskor az ömledék elszakadhat a kristálytól. Fontos az ömledék feletti, helyileg változó, de az időben állandó hőmérsékletmező pontos beállítása.

Ha az ömledék felett a hőmérséklet megnő, akkor a két fázis határa a folyadék szintjétől eltávolodik, és a folyadékoszlop leszakad.

27

27

Fogalmak

- Termodinamikai rendszer
- Komponens v. alkotó
- Fázis
- Állapottényező
- Gibbs-féle fázisszabály
- Szabadsági fok
- Belső energia
- Entrópia
- Gibbs- és Helmholtz-féle szabadenergia
- Entalpia
- Termodinamikai egyensúly
- Homogén és heterogén magképződés
- Poliéderes kristályosodás
- Rendezetlen dentrites kristályosodás
- Sugaras dentrites kristályosodás
- Szferolitos kristályosodás
- Egykristály

28

28

Angol nyelvű irodalom

William D. Callister, Jr.

Materials Science and Engineering
An Introduction, 7th edition, 2006

Chapter 10.3
Nucleation
313-324 pp.

29

29