


Anyagtudomány és Technológia Tanszék



M Ü E G Y E T E M 1 7 8 2

Anyagismeret

# Fázisátalakulások, kristályosodás, újrakristályosodás

Dr. Mészáros István Attila

1

1

## Fázisátalakulások

T, P, C változása  $\Rightarrow$  új (egyensúlyi) állapot

Új fázis(ok): stabil, metastabil

**Fázisátalakulás:** folyamat, amelynek során a régi fázis(ok)ból új, más szerkezetű (rács, szövet) vagy halmazállapotú fázis(ok) keletkeznek.

**Fázisátalakulások**

- Kristályosodás, megolvadás (*halmazállapot változás*)
- Szilárd állapotban végbemenő fázisátalakulások  
*allotróp átalakulás, újrakristályosodás, szegregáció, precipitáció...*

2

2

## Fázisátalakulások alaptípusai

*diffúziós (egyedi atomi mozgás)*

*martenzites (kollektív atomi mozgás, diffúzió nélkül)*

*Karl Martens (1850-1914)*

3

3

## Termodinamikai alapfogalmak

- **Termodinamikai rendszer:** a térnek a vizsgálat számára elkülönített része.
- **Alkotó vagy komponens:** a rendszert alkotó atom, ion 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

4

- **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.

**Keveredési vagy konfigurációs entrópia:**

$$S_k = -kN [c_B \ln c_B + c_A \ln c_A]$$

N=Avogadro szám, kN=R egyetemes gázállandó (R=8.134 J/(Kmol))

5

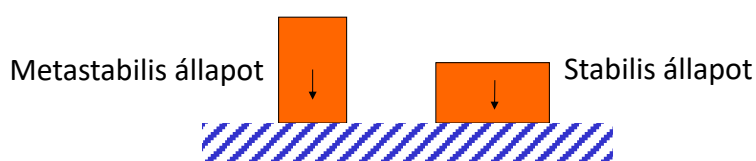
5

5

Helmholtz-féle szabadenergia:  **$F=U-TS$  ( $pV=$ állandó)**

**Termodinamikai egyensúly:** Egy rendszer akkor van egyensúlyban, ha a szabadenergiája az adott feltételek mellett minimális  **$dF=0$** .

Spontán változások történnek, ha F csökken.



6

6

6

## Fázisátalakulások termodinamikai hajtóereje

### PI: Színfémek kristályosodása

$$F = U - TS$$

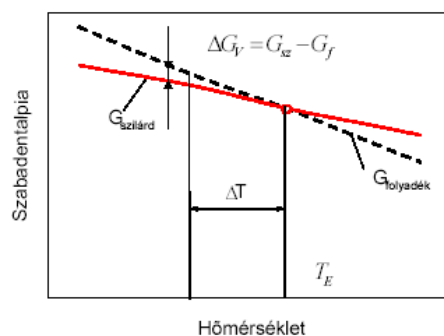
Egykomponensű rendszer  
egyensúlyi feltétele.

Hajtóerő:  $\Delta F$

Olvadás/dermedés pont  $\Delta F=0$

$\Rightarrow \Delta T$  (túlhűtés)

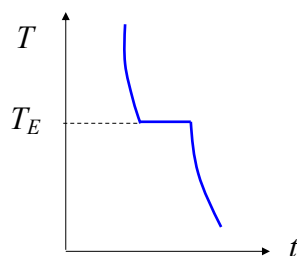
$$Sz=K-F+1=1-2+1=0 \text{ (nonvariáns)}$$



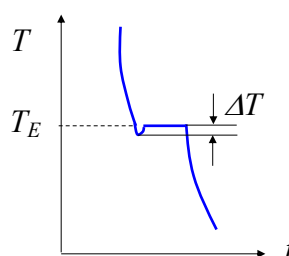
7

7

Elméleti lehülési görbe



Valóságos lehülési görbe



8

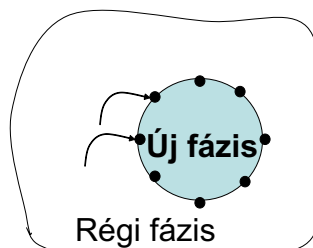
8

8

## Diffúziós fázisátalakulások kinetikája

### Fázisátalakulás (pl. kristályosodás):

1. Csíráképződés, nukleáció (homogén, heterogén)
2. Kristályok növekedése  
Jelentős anyagtranszport (diffúzió)



### Homogén csíráképződés (nukleáció)

Csír: gömb (r)

$\Delta F_V$ : szabadenergia csökkenés (térfogategységenként)

$\gamma$ : határréteg szabadenergiája (felületegységenként)

9

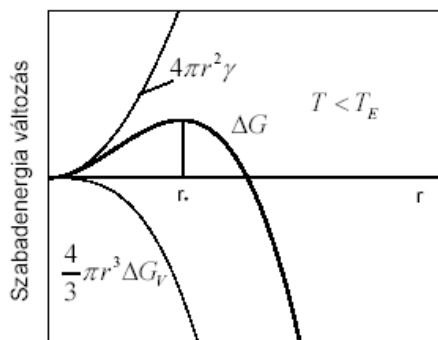
9

$$\delta F = -\frac{4\pi}{3}r^3\Delta F_V + 4\pi r^2\gamma$$

$$\frac{\delta F}{dr} = -4\pi r^2\Delta F_V + 8\pi r\gamma$$

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta F_V} \quad \text{Kritikus csíraméret}$$

Stabil, instabil



**Túlhűtés nélkül nem  
lehetséges fázisátalakulás.**

Lehűlési görbe (10-15%)

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

$$\delta F^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3L^2} \left(\frac{T_E}{\Delta T}\right)^2 \quad \text{Aktiválási energia}$$

10

10

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

$$\delta F^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3L^2} \left(\frac{T_E}{\Delta T}\right)^2$$

$\Delta T \rightarrow 0 \Rightarrow r^* \rightarrow \infty$

$\Delta T \rightarrow 0 \Rightarrow \delta F^* \rightarrow \infty$

**Tűlhűtés nélkül nem lehetséges fázisátalakulás.**

Lehülési görbe (10-15%)

Hőmérséklet  $T_E$

Szabadenergia változás

$\Delta T_1 < \Delta T_2$

$r_2^*$     $r_1^*$     $r$

11

11

### Diffúziós fázisátalakulási (kristályosodási) folyamat időbeli lefolyása

Mag keletkezési gyakoriság (kristályosodási képesség, nukleációs ráta)

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

Magok növekedési sebessége

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

Szemcseméret (N, G)

	<b>N kicsi</b>	<b>N nagy</b>
<b>G kicsi</b>		Finom szemcsék
<b>G nagy</b>	Nagy szemcsék	

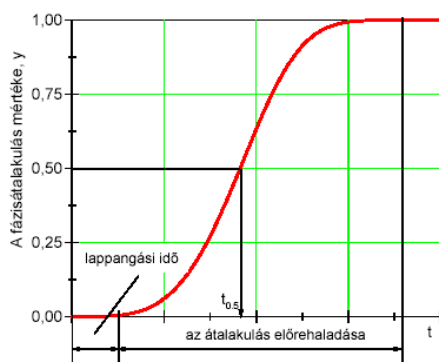
Kristályosodási képesség

$\Delta T$     $\Delta T (^{\circ}\text{C})$

12

12

Átalakult fázis mennyisége: szigmoid görbe



$$y = 1 - \exp(-kt^n)$$

Avrami - egyenlet

Átalakulás sebessége:

$$r = \frac{1}{t_{0,5}}$$

$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

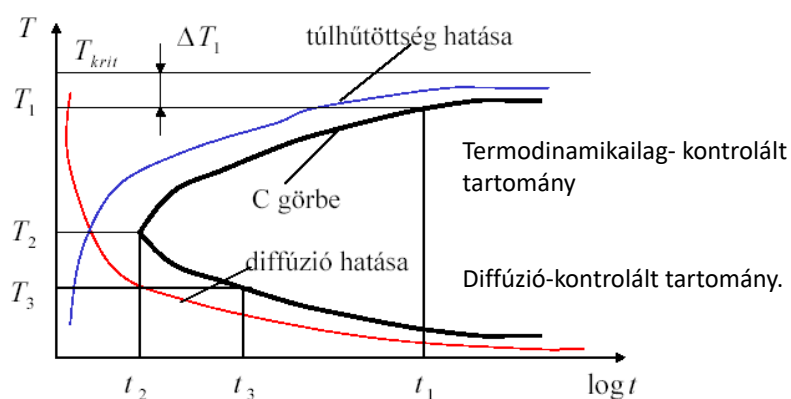
lappangási, inkubációs idő

13

13

Diffúziós fázisátalakulások sebessége

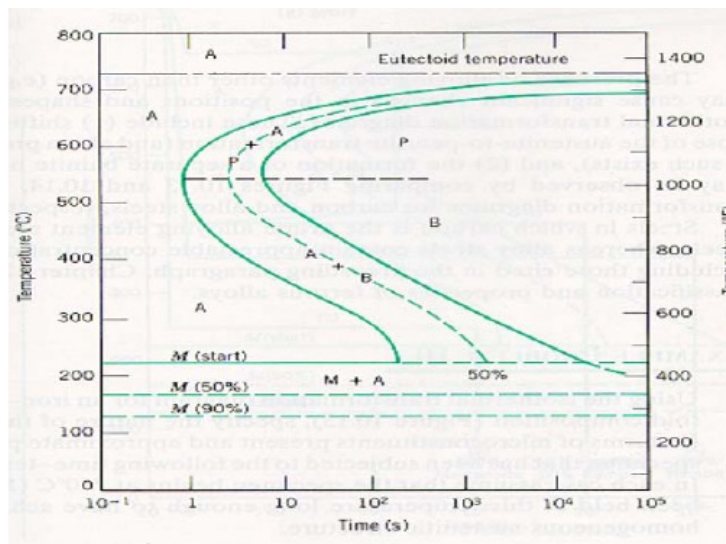
Izotermikus átalakulási diagramok  
Time - Temperature - Transformation (TTT)



Gyors hűtés, hőntartás: átalakulás kezdete, befejeződése.

14

14



Eutektoidos acél TTT diagramja.

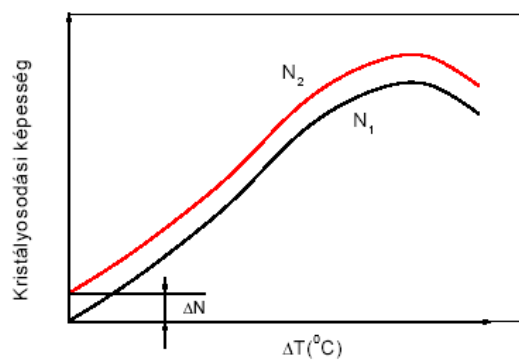
15

## Heterogén magképződés

Csíráképződési valószínűség inhomogén a térfogatban.

Idegen kristálycsírák. Additív hatás. Ötvözet beoltása.

Túlhűtés mértéke kisebb.



16

16



## Szemcseméret hatása a mechanikai tulajdonságokra

### Folyáshatár

Hall-Petch egyenlet

$R_e$ : polikristályos folyáshatár

$$R_e = R_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$$

$R_0$ : egykristályos folyáshatár

$d$ : szemcseméret

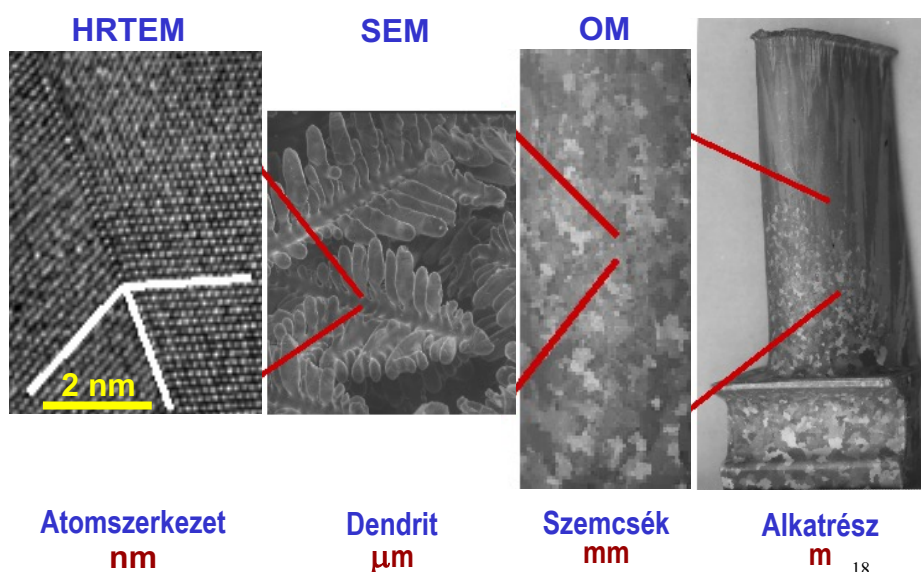
### Kifáradási tulajdonságok

### Alakíthatóság

17

17

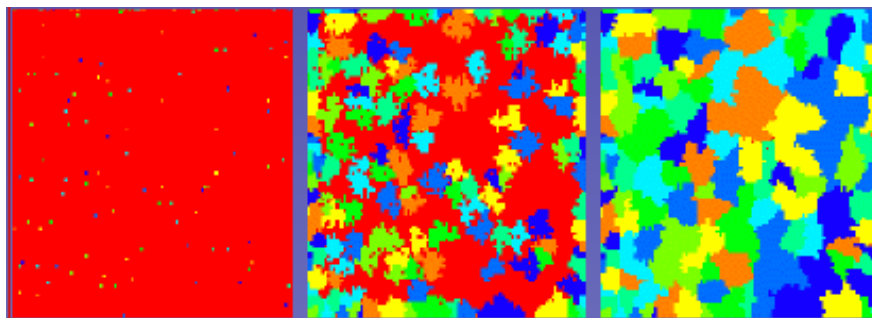
## A kristályosodás nagyságrendjei



18

18

## Poliédres kristályosodás



→ Idő

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

19

19

19

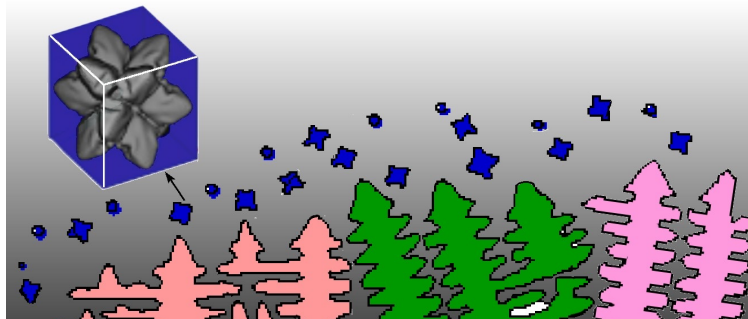


Cirkónium (Zr) polikristály

20

20

## Rendezetlen dendrites kristályosodás



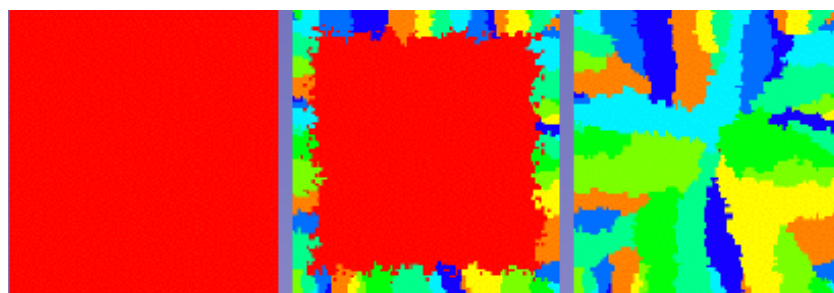
A kristályosodási középpontok rendezetlenül, az ömledék különböző helyein jönnek létre. A kristályosodási sebesség vektorális jellege miatt, a kristálycsírák túszerűen növekednek egy kristálytani tengely irányában. A látenshő helyi felszabadulása miatt az elsődleges irányokra merőlegesen is megindul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

21

21

21

## 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.

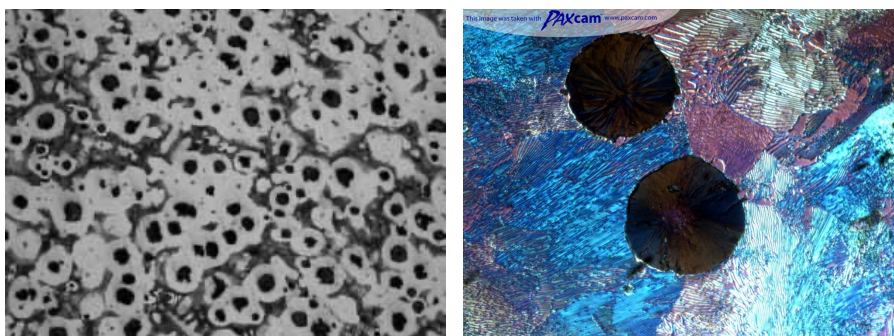
22

22

22

## Szferolitos kristályosodás

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



23

23

23

## Textúra

A szilárdtest részeinek egy külső koordináta-rendszerhez képesti anizotróp elrendeződése.

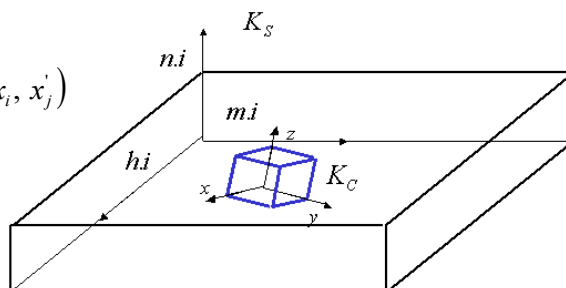
A textúra mechanikai és kristálytani eredetű lehet.

A szemcsék orientációjának meghatározása:

$K_c$  – egyedi szemcse lokális koordináta-rendszere ( $x, y, z$ )

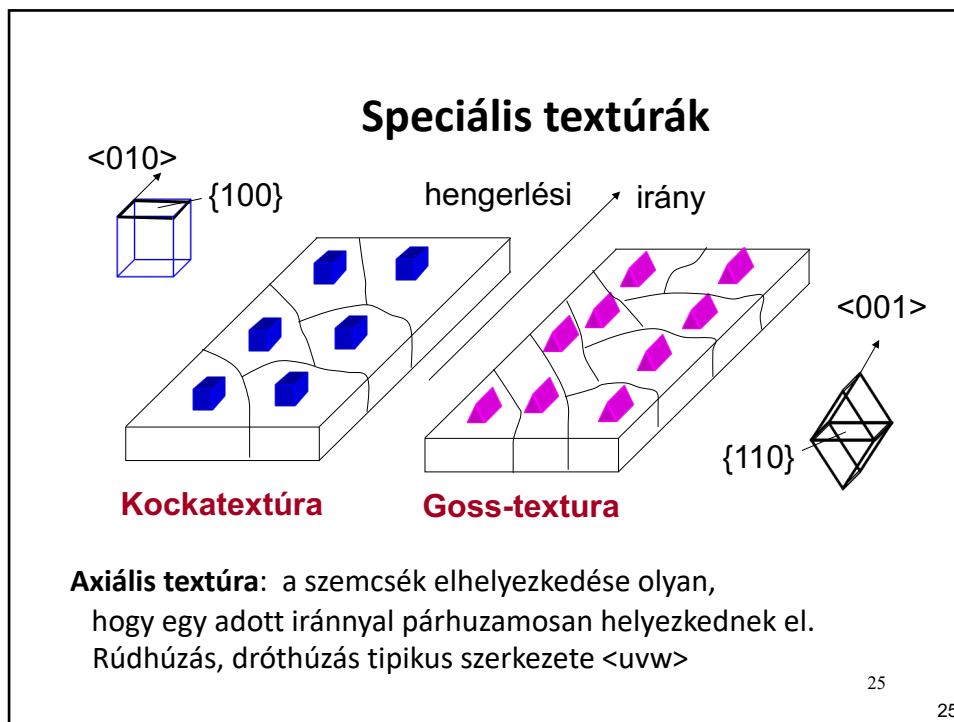
$K_s$  – makroszkopikus lemez koordináta-rendszere ( $h_i, m_i, n_i$ )

$$\mathbf{g} = [g_{ij}], \quad g_{ij} = \cos(x_i, x'_j)$$

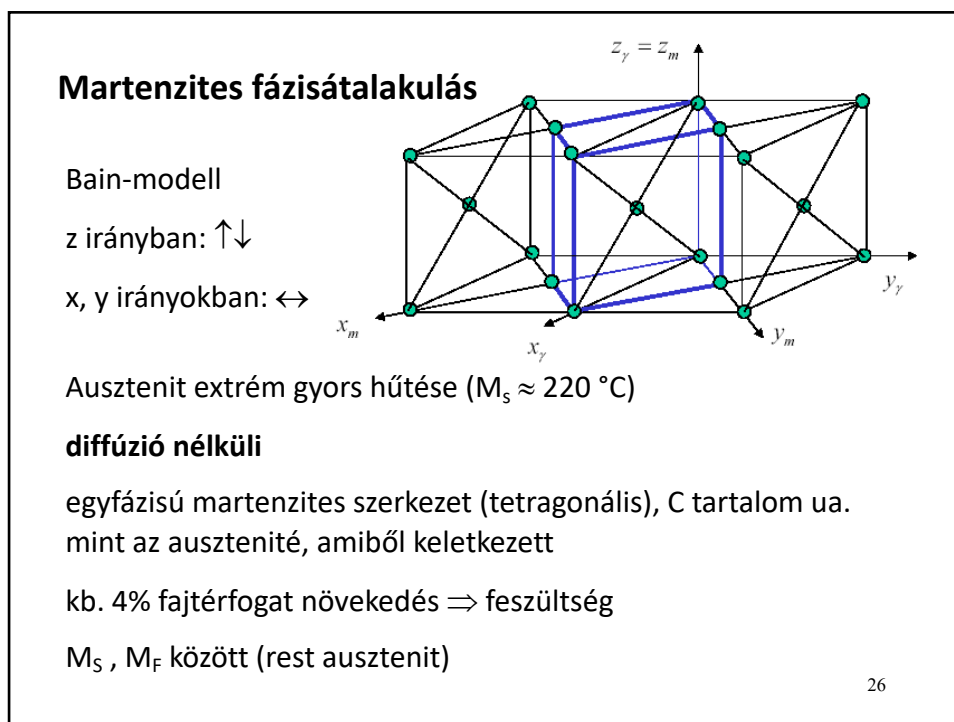


24

24

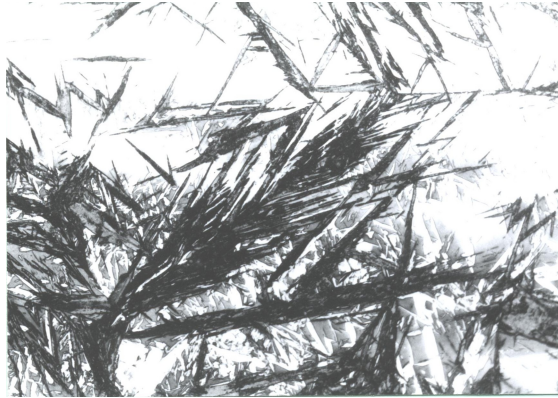


25



26

Alakíthatatlan, extrém kemény szövet  $\Rightarrow$  megeresztés  
(ausztemperálás)



martenzit és  
maradék ausztenit

27

27

## Allotrópia, polimorfizmus

Egyensúlyi rácstípus (T, P)

allotróp átalakulás, allotróp módosulat

szilárd - szilárd fázisátalakulás

**Sn (ónpestis)**

$\beta$  Sn (tk tetragonális, fémes)  $\Leftrightarrow$   $\alpha$  Sn (gyémánt rács, nem fémes)  $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  fölött

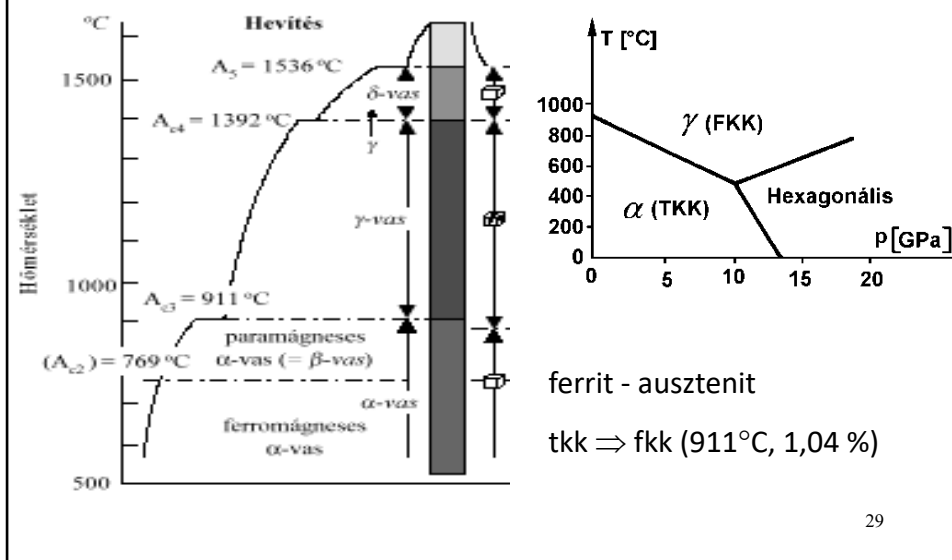
$\text{SiO}_2$  (kvarc üveg)

$\text{Al}_2\text{O}_3$

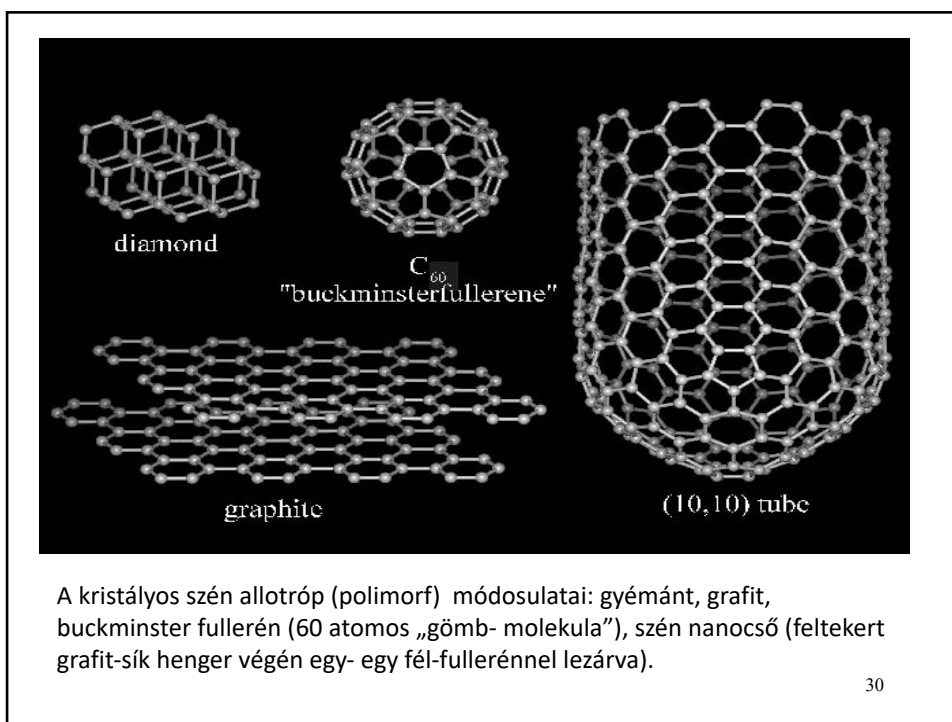
28

28

## Fe allotróp átalakulásai



29



30

## Újrakristályosodás

Képlékeny hideg alakítás + hőkezelés ( $T_{\text{homolog}} > 0,5$ )

Hajtóerő: pont hibák + diszlokációk energiája

1. Megújulás  
Poligonizáció
2. Újrakristályosodás
3. Szemcsedurvulás
4. Másodlagos újrakristályosodás

Csíráképződés, diffúzió,  
szemcsenövekedés

termikusan aktivált

$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

Újrakristályosodási diagram

Van lappangási idő.

Ötvözők lassítják (Cottrell)

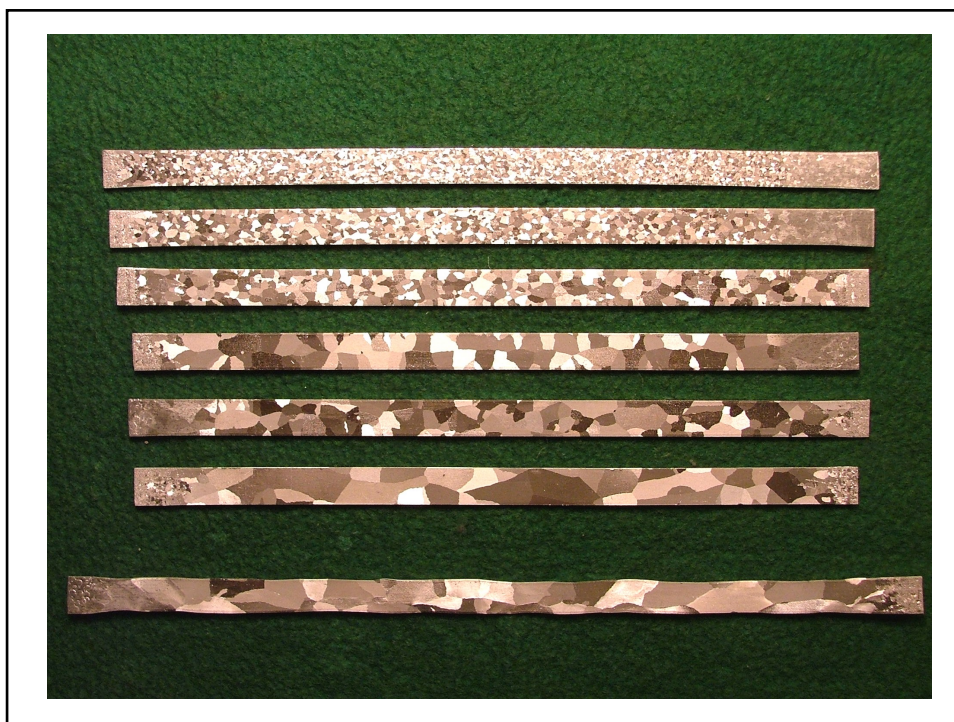
De: túlhűtés nem értelmezhető.

Diszlokációk gyorsítják.

Nincs C-görbe.

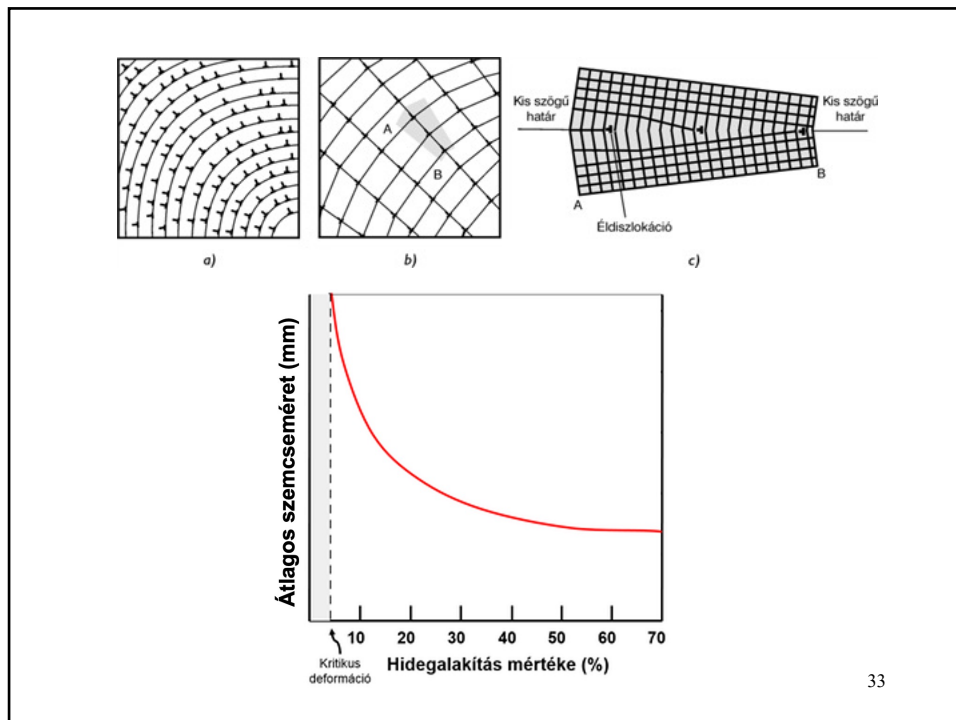
31

31

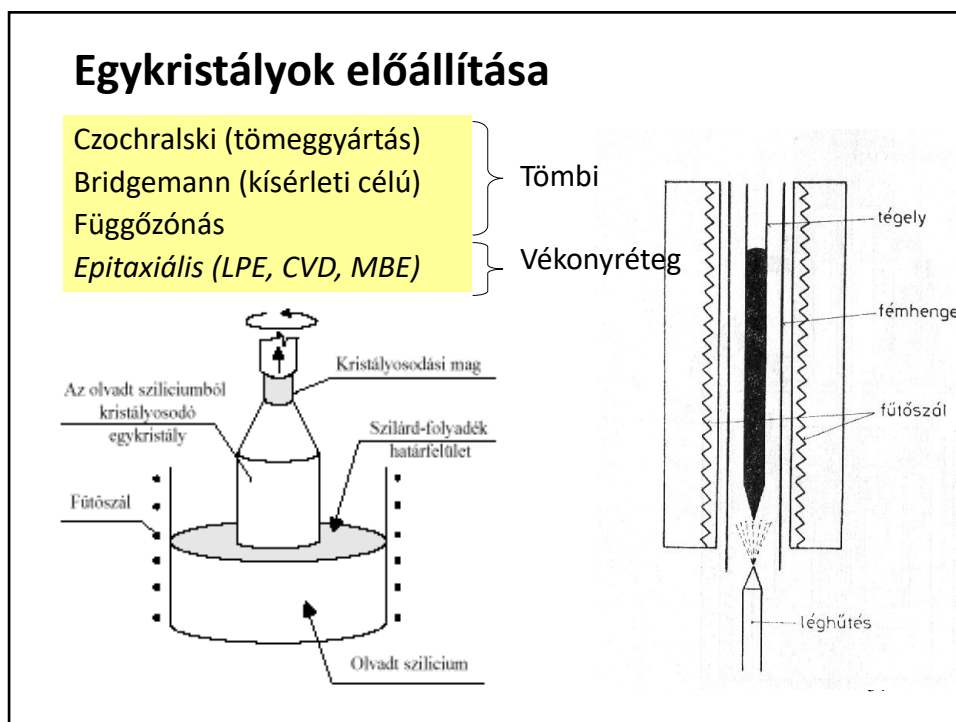


32

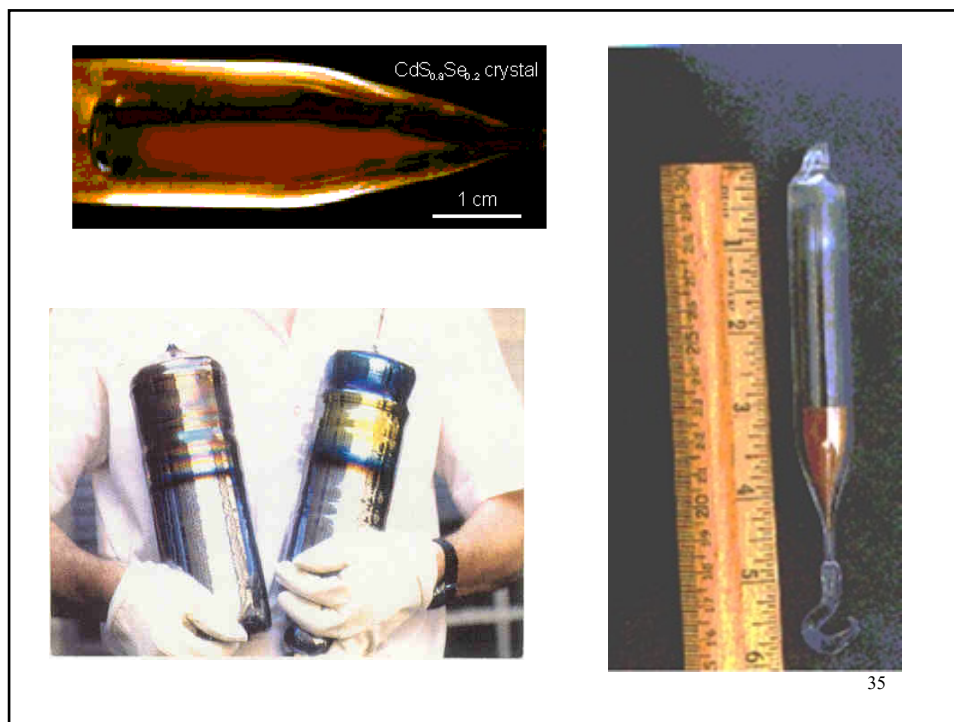




33



34



35

**Problémák:**

Allotróp átalakulás

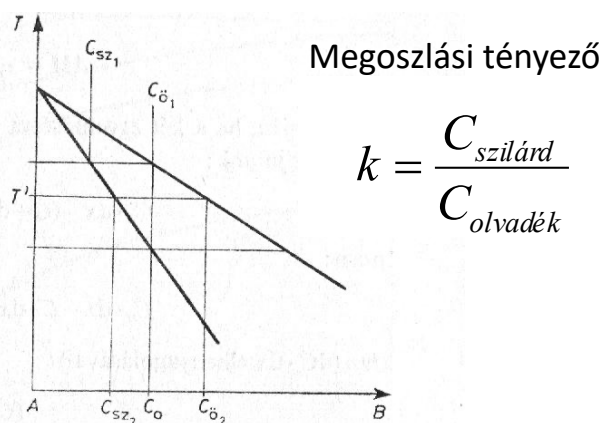
Czochralski: koncentráció változás (olvadék pótlás)  
eltérő parciális gőznyomások (pl: GaAs)  
diszlokáció sűrűség csökkentése

Bridgmann: koncentráció változás (hosszirányú)  
hőmérséklet gradiens biztosítása  
kis átmérő

36

36

## A zónás tisztítás elve



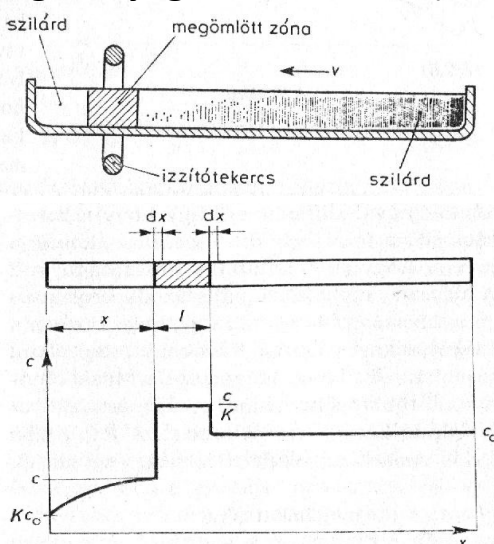
8.9. ábra

A zónás tisztítás közbeni koncentrációváltozás

37

37

## Nagy tisztaságú anyagok előállítása (zónás tisztítás)



8.10. ábra

A koncentrációeloszlás a zónás átoltasztás közben

38

38

