



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
allotrop 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

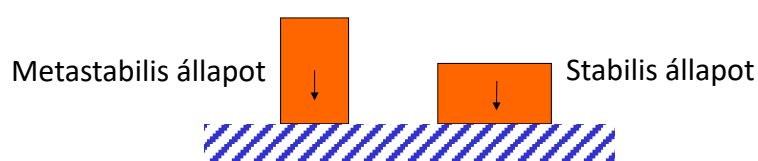
5

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

$$F = U - TS$$

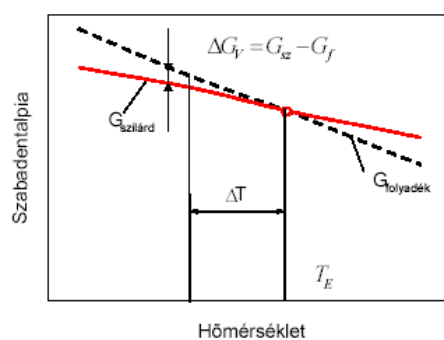
Egykomponensű rendszer
egyensúlyi feltétele.

Hajtóerő: ΔF

Olvadás/dermedés pont $\Delta F=0$

$\Rightarrow \Delta T$ (túlhűtés)

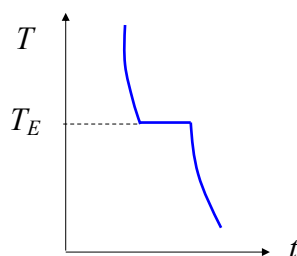
$$Sz = K - F + 1 = 1 - 2 + 1 = 0 \text{ (nonvariáns)}$$



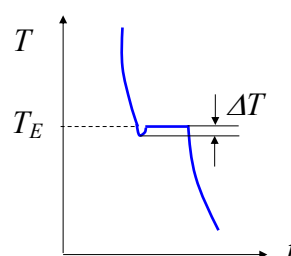
7

7

Elméleti lehülési görbe



Valóságos lehülési görbe



8

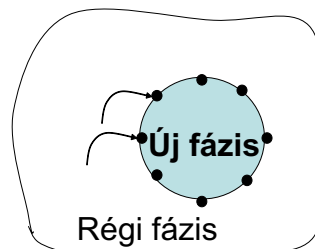
8

8

Diffúziós fázisátalakulások kinetikája

Fázisátalakulás (pl. kristályosodás):

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



Homogén csíráképződés (nukleáció)

Csír: gömb (r)

ΔF_V : szabadenergia csökkenés (térfogategységenként)

γ : határréteg szabadenergiája (felületegységenként)

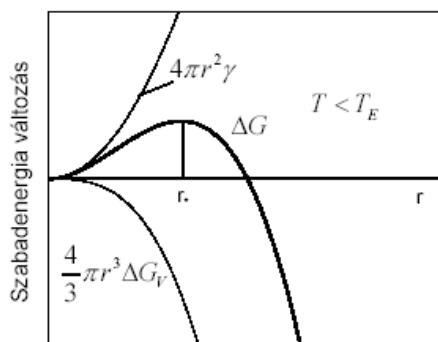
9

9

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

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

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta F_V} \quad \begin{array}{l} \text{Kritikus csíraméret} \\ \text{Stabil, instabil} \end{array}$$



**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

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

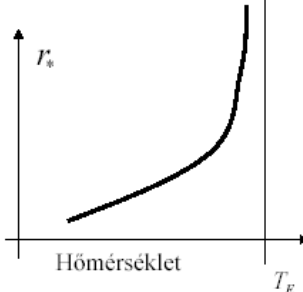
$$\Delta F^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3L^2} \left(\frac{T_E}{\Delta T}\right)^2$$

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

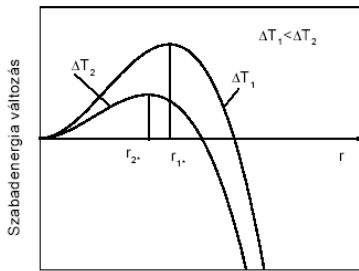
$\Delta T \rightarrow 0 \Rightarrow \Delta F^* \rightarrow \infty$

Tűlhűtés nélkül nem lehetséges fázisátalakulás.

Lehülési görbe (10-15%)



Hőmérséklet T_E



Szabadenergia változás

$\Delta T_1 < \Delta T_2$

$r_2^* < r_1^*$

11

11

Diffúziós fázisátalakulási (kristályosodási) folyamat időbeli lefolyása

Mag keletkezési gyakoriság (kristályosodási képesség, nukleációs ráta)

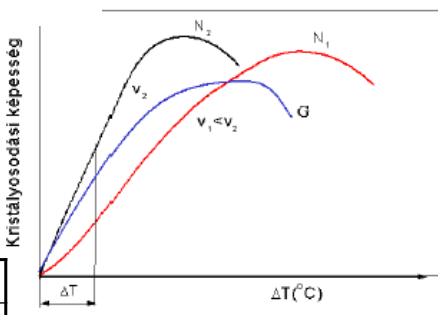
$$N = \frac{\text{keletkezett magok száma}}{\text{térfogat} \cdot \text{idő}} \left[\text{mm}^{-3} \text{s}^{-1} \right]$$

Magok növekedési sebessége

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

Szemcseméret (N, G)

	N kicsi	N nagy
G kicsi		Finom szemcsék
G nagy	Nagy szemcsék	



Kristályosodási képesség

ΔT $\Delta T (^{\circ}\text{C})$

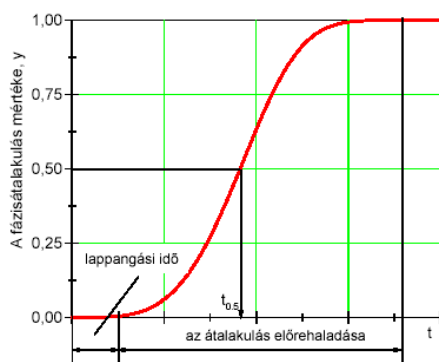
N_2 N_1

v_2 $v_1 < v_2$ G

12

12

Átalakult fázis mennyisége: szigmoid görbe



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

Avrami - egyenlet

Átalakulás sebessége:

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

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

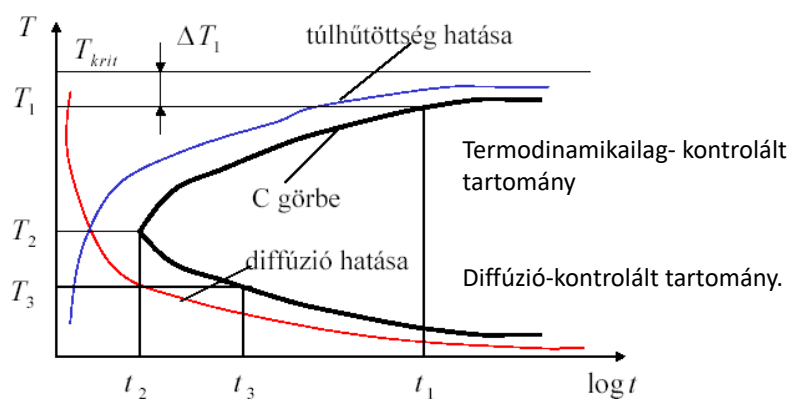
lappangási, inkubációs idő

13

13

Diffúziós fázisátalakulások sebessége

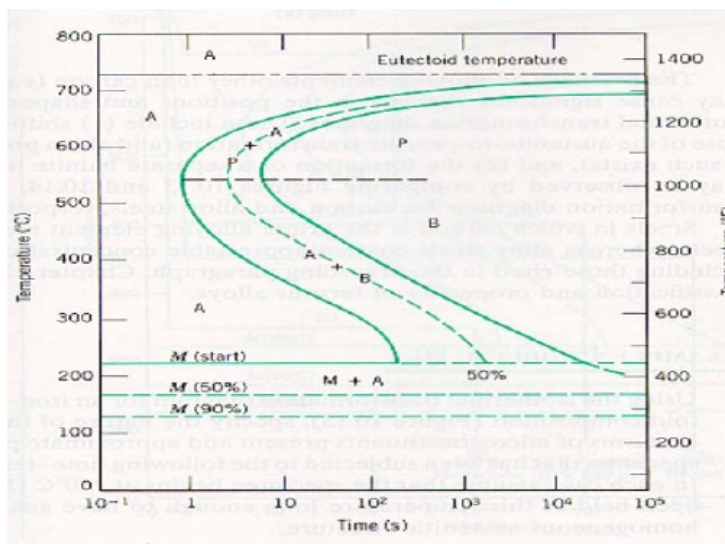
Izotermikus átalakulási diagramok
Time - Temperature - Transformation (TTT)



Gyors hűtés, hőntartás: átalakulás kezdete, befejeződése.

14

14



Eutektoidos acél TTT diagramja.

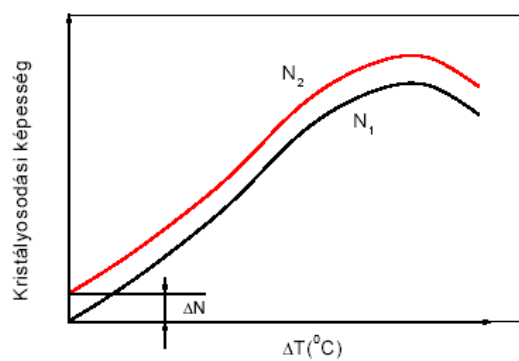
15

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

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

R_e : polikristályos folyáshatár

R_0 : egykristályos folyáshatár

d : szemcseméret

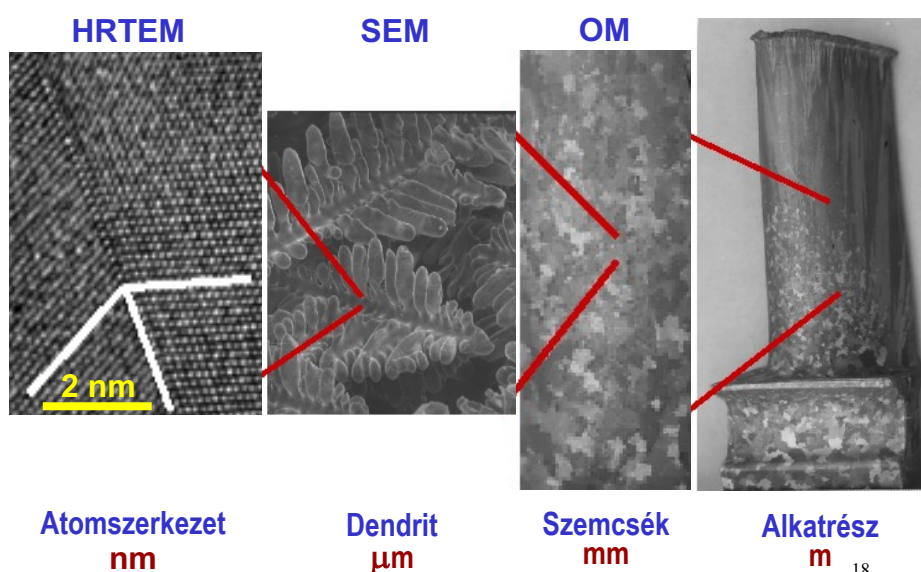
Kifáradási tulajdonságok

Alakíthatóság

17

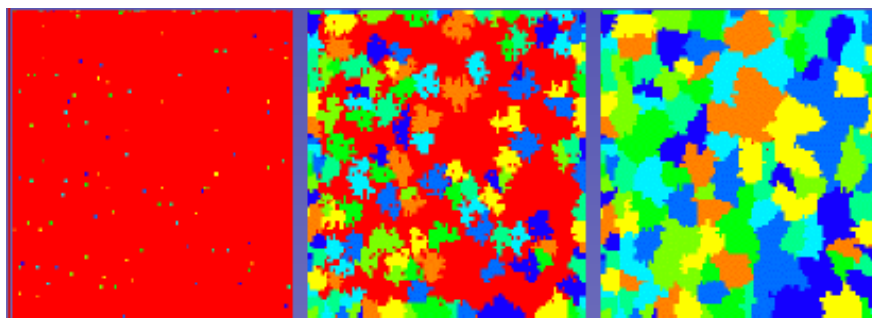
17

A kristályosodás nagyságrendjei



18

Poliédres kristályosodás



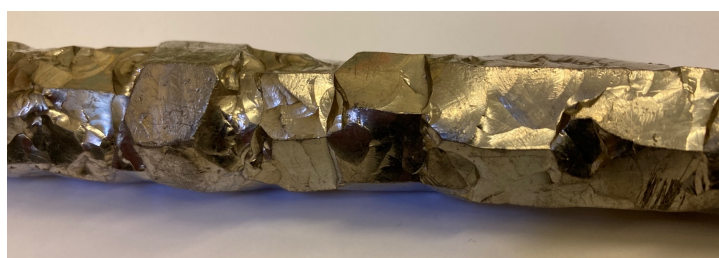
—————→ Idő

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

19

19

19

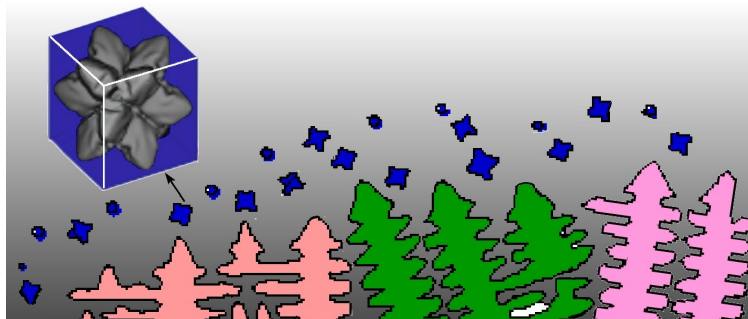


Cirkónium (Zr) polikristály

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

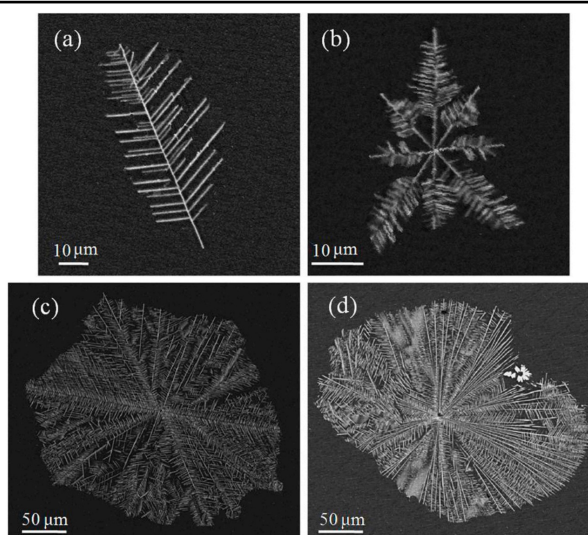


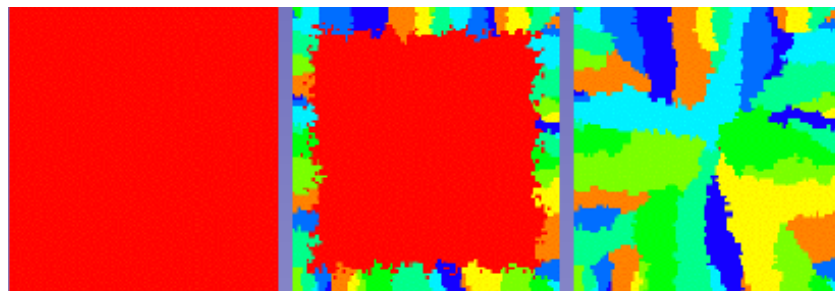
Figure 13. SEM BSE morphology of Al_6Mn dendrites in suction casting Al-Mn alloys: (a) Al-6 wt.% Mn alloy; (b) at the edge of the cross-section of the sample in the Al-8 wt.% Mn alloy; (c) at the center of the cross-section of the sample in the Al-8 wt.% Mn alloy; (d) at the center of the cross-section of the sample in the Al-10 wt.% Mn alloy.

Materials 2020, 13, 2388; doi:10.3390/ma13102388

22

22

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.

23

23

23



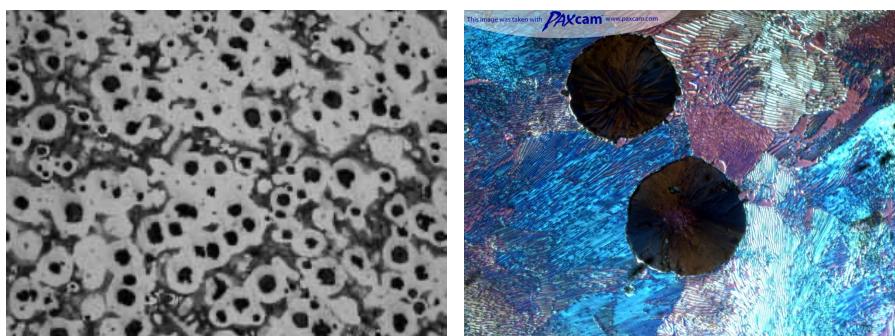
Titán polikristály

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

25

Textúra

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

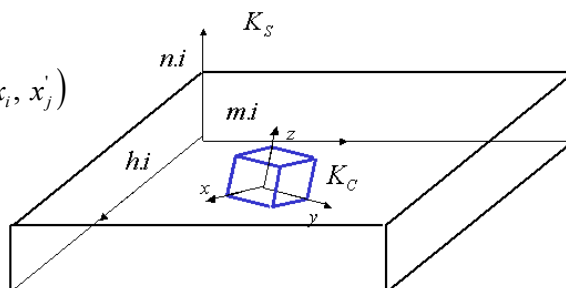
A textúra mechanikai és kristálytani eredetű lehet.

A szemcsék orientációjának meghatározása:

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

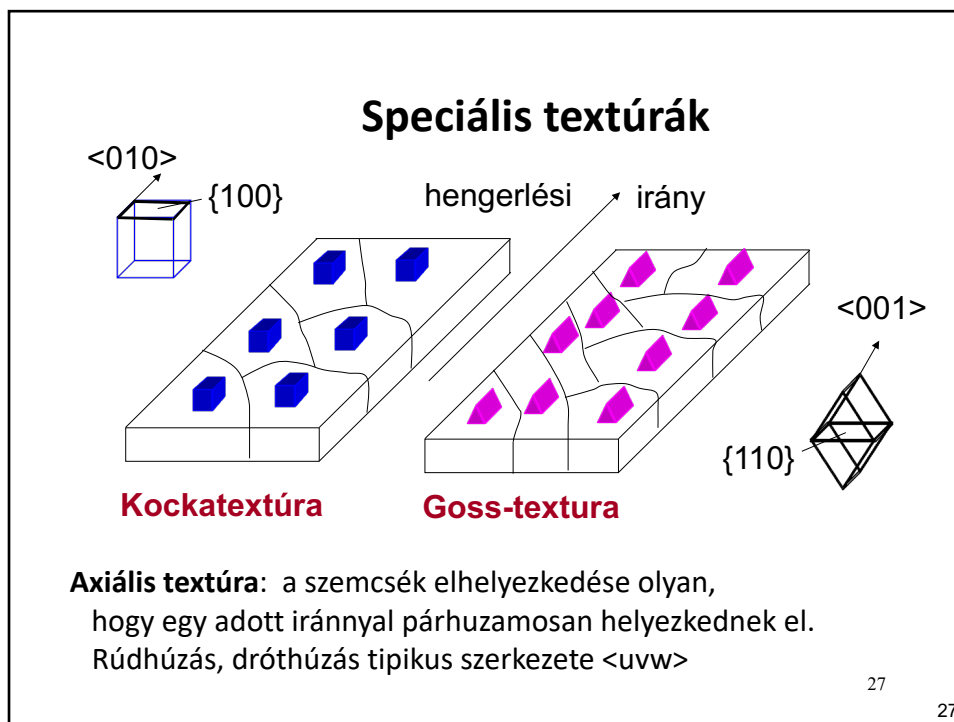
K_s – makroszkopikus lemez koordináta-rendszere (h_i, m_i, n_i)

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

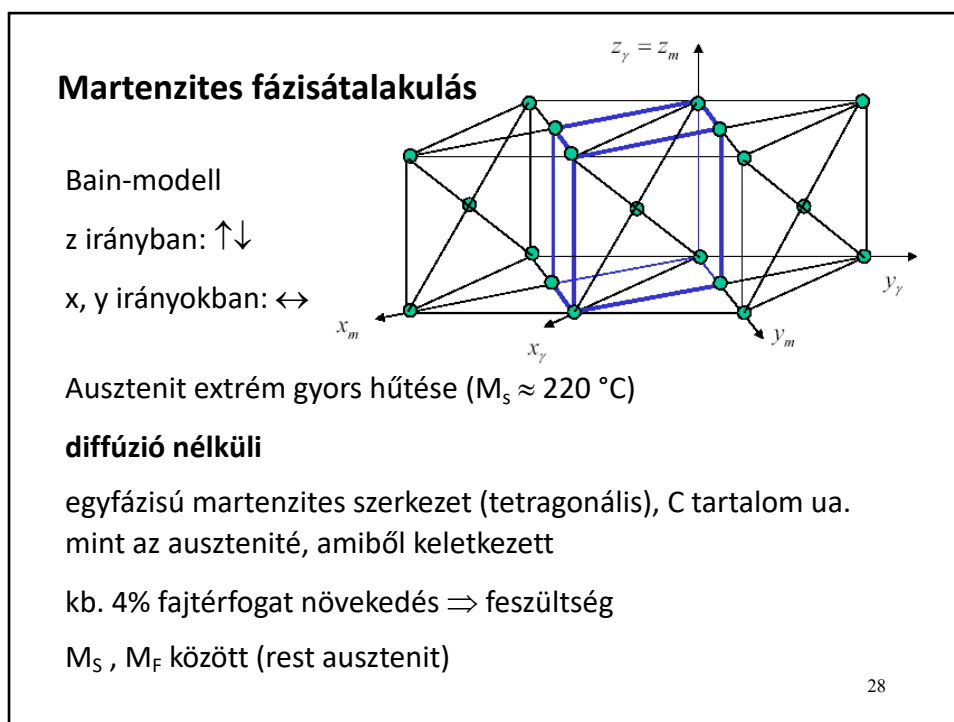


26

26

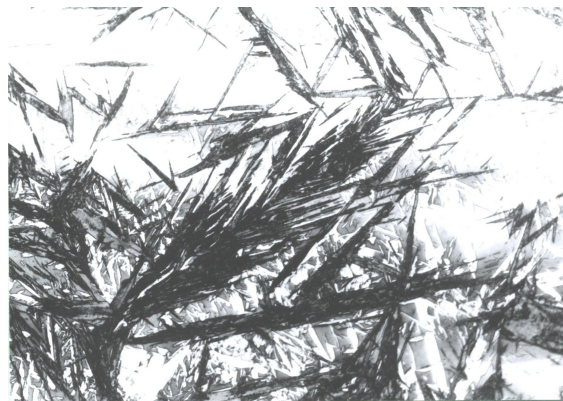


27



28

Alakíthatatlan, extrém kemény szövet \Rightarrow megeresztés
(ausztemperálás)



martenzit és
maradék ausztenit

29

29

Allotrópia, polimorfizmus

Egyensúlyi rácstípus (T, P)

allotróp átalakulás, allotróp módosulat

szilárd - szilárd fázisátalakulás

Sn (ónpestis)

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

SiO_2 (kvarc üveg)

Al_2O_3

30

30



31

Ónpestis ólommentes lágyforrasz ötvözetben

Sn0.5Cu ötvözet
 -18 °C, 2 év

Appearance of Sn-0.5mass%Cu ingot at 255K

As cast
 Aged for 1.5 years
 Aged for 1.8 years

20mm

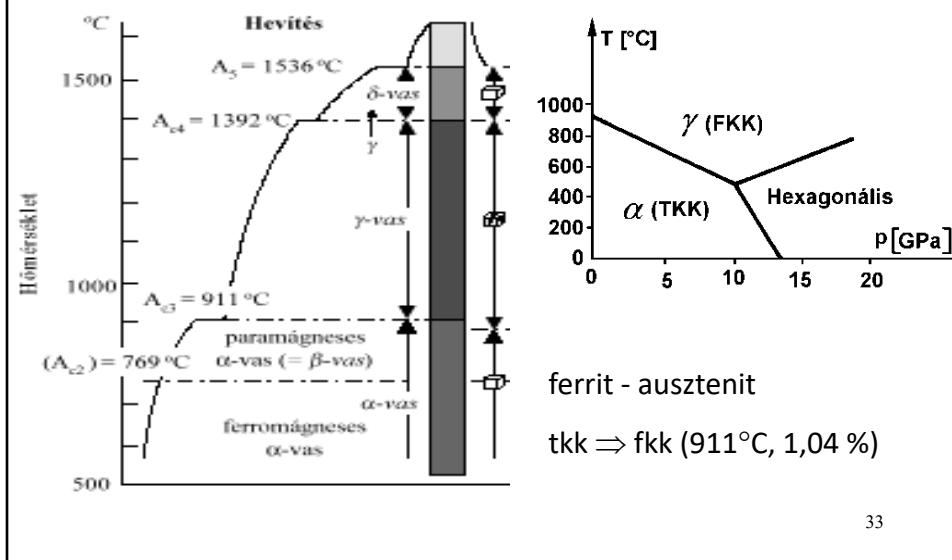
Cross-section of the sample at a grip end (aged for 1.5 years)

α-Sn
 β-Sn
 α-Sn

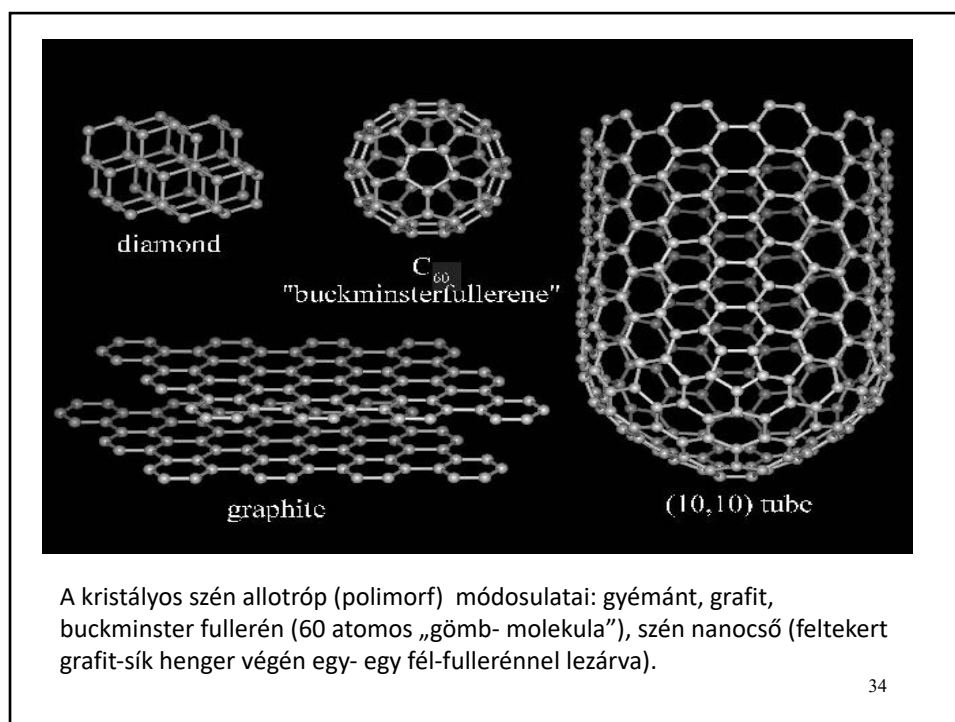
2mm

32

Fe allotróp átalakulásai



33



34

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

Újrakristályosodási diagram

Ötvözők lassítják (Cottrell)

Diszlokációk gyorsítják.

Csíráképződés, diffúzió,
szemcsenövekedés

termikusan aktivált

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

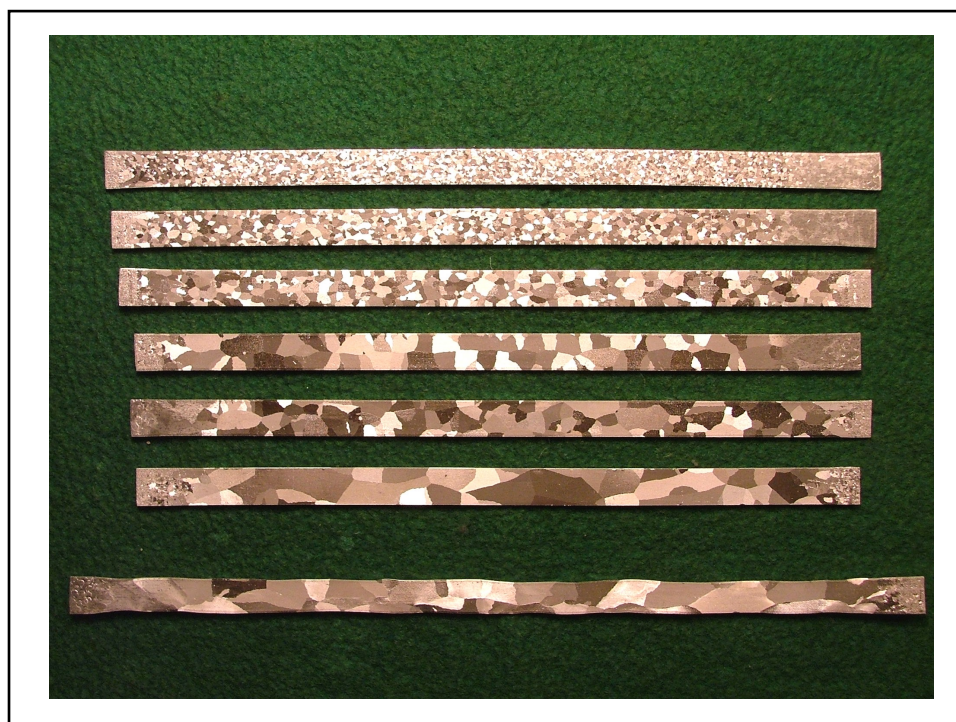
Van lappangási idő.

De: túlhűtés nem értelmezhető.

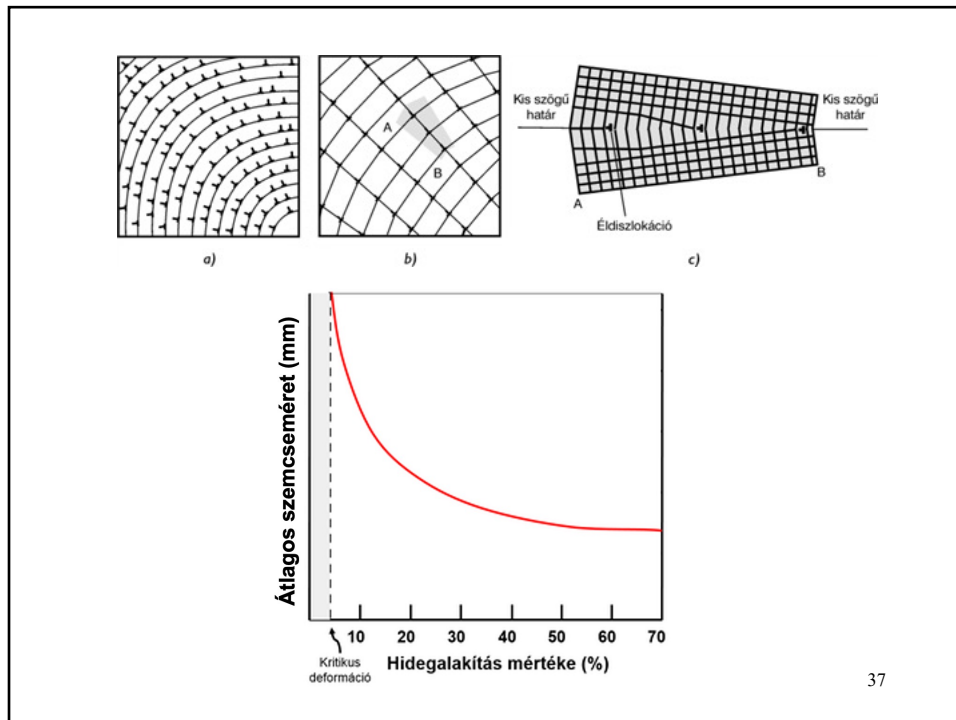
Nincs C-görbe.

35

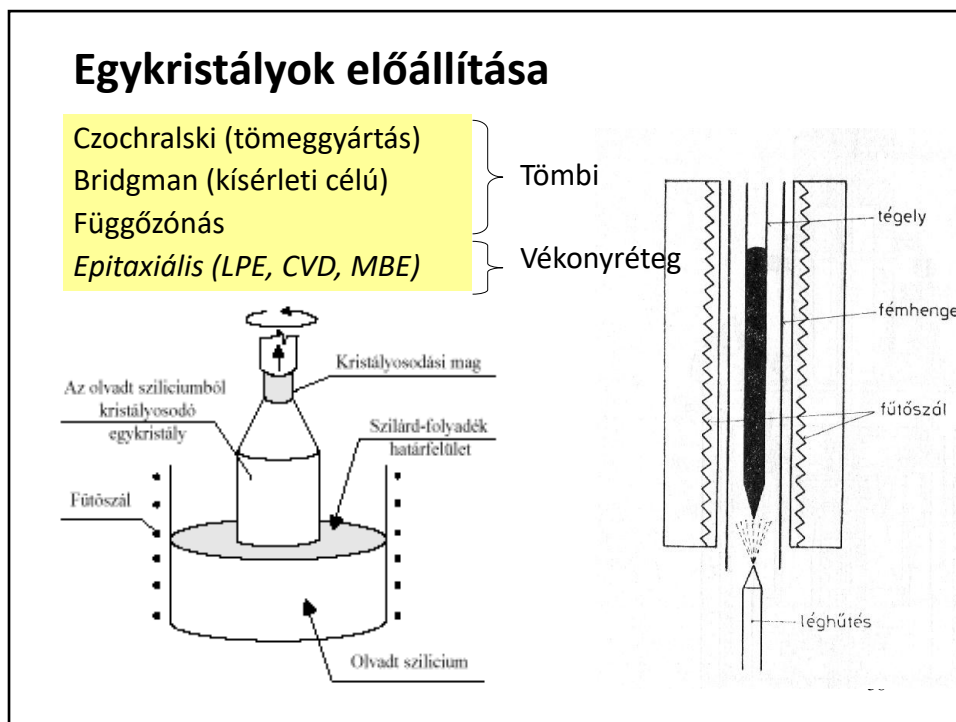
35



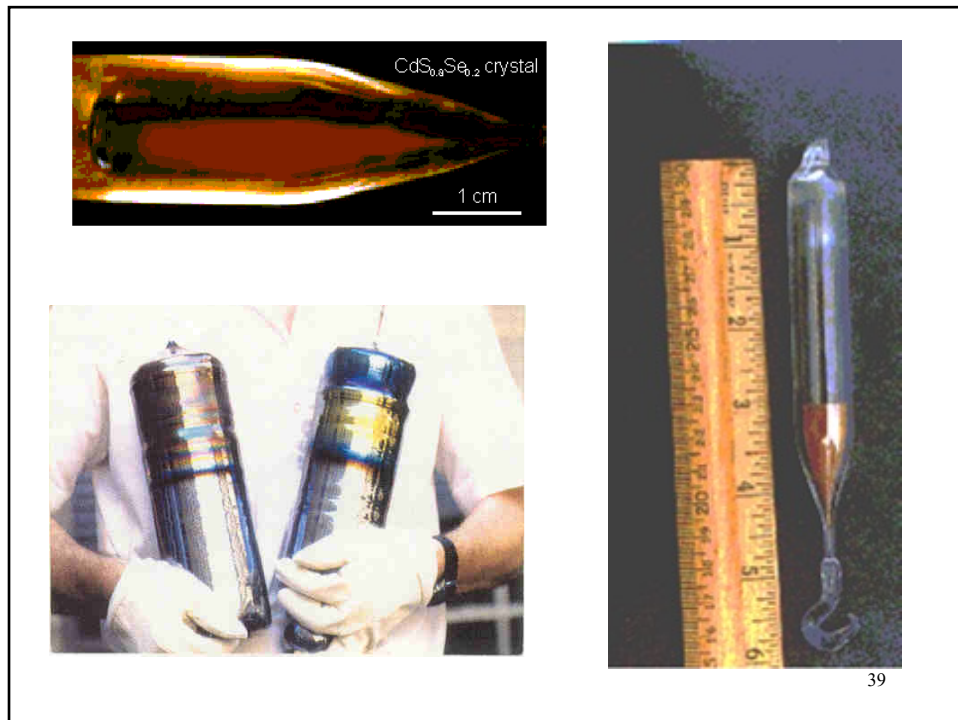
36



37



38



39

Problémák:

Allotróp átalakulás

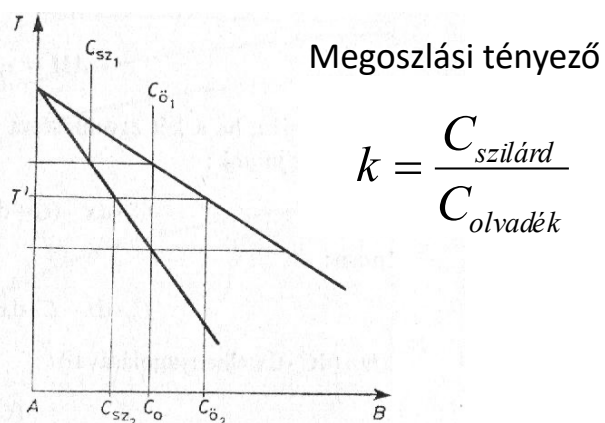
Czochralski: koncentráció változás (olvadék pótlás)
eltérő parciális gőznyomások (pl: GaAs)
diszlokáció sűrűség csökkentése

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

40

40

A zónás tisztítás elve



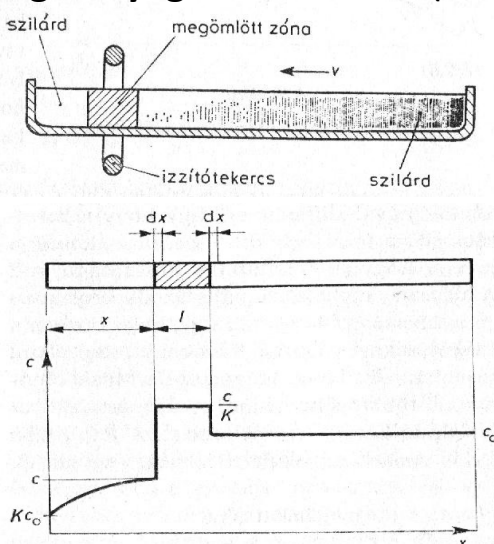
8.9. ábra

A zónás tisztítás közbeni koncentrációváltozás

41

41

Nagy tisztaságú anyagok előállítása (zónás tisztítás)

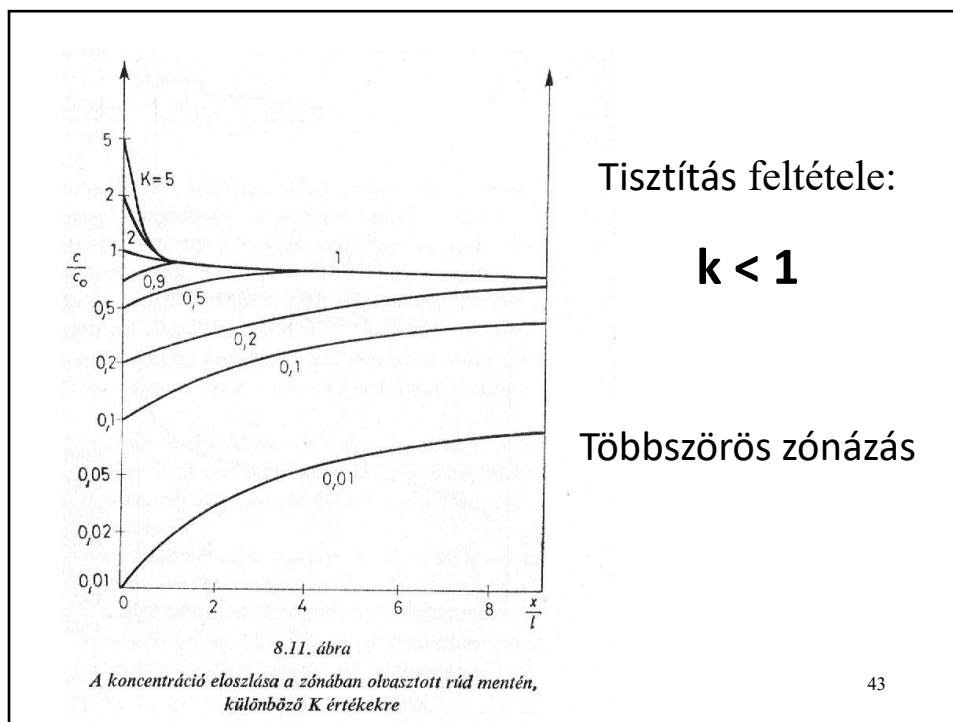


8.10. ábra

A koncentrációeloszlás a zónás átoltasztás közben

42

42



43