

# Bevezetés az anyagtudományba

## V. előadás

2010. március 4.

### Az optikai vagy fénymikroszkóp



1915: Bausch & Lomb

Olyan összetett nagyítórendszer, amely két gyűjtőlencse-rendszer segítségével kis méretű tárgyak jelentősen nagyított, fordított állású, látszólagos képét állítja elő.



2006: Olympus

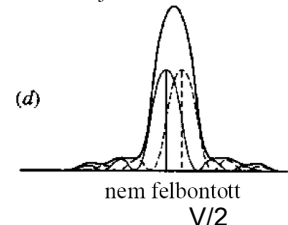
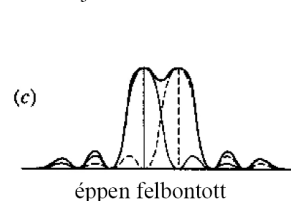
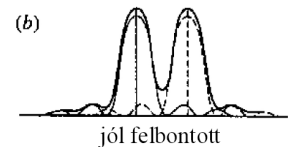
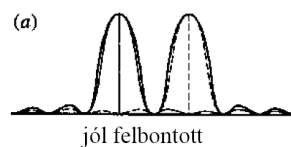
Nagyítás: {a tárgylencse (objektív) nagyítása} x {a szemlencse (okulár) nagyítása}=1000-2000x.

Felbontóképesség: az a szög, amely alatt két különálló (tárgy)pontot még külön (kép)pontként érzékelünk.

$$d = 0,61 \lambda / n \sin \alpha,$$

ahol  $n \sin \alpha$  a numerikus apertúra.

$$d_{\min} \sim 200 \text{ nm}$$



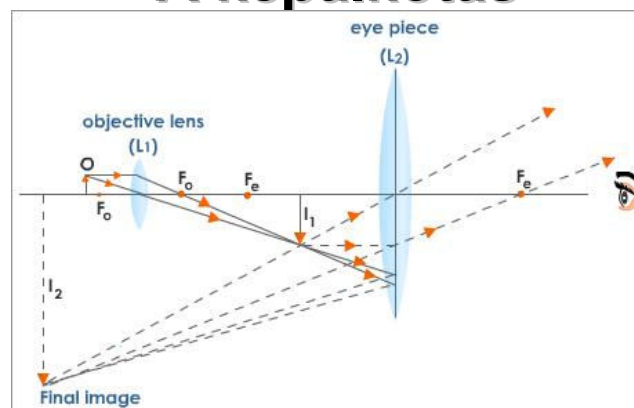
Az objektívek a lencsehibákra (gömbi eltérés (szférikus aberráció), kómahiba, asztigmatizmus, színi eltérés (kromatikus aberráció)) korrigált lencserendszerek. Két szín (a zöld és a sárga) korrekciója esetén: *akromát*, három szín korrekciója esetén *apokromát*.

Az objektíven fel szokás tüntetni a lineáris nagyítás és a numerikus apertúra értékét.

Az objektív frontlencséje és a tárgy közötti távolság – az ún. szabad tárgytávolság - a legnagyobb nagyítású tárgylencsék esetében a milliméter törtrésze, ezért a lencse és a minta védelmét úgy oldják meg, hogy az objektív egy rugó ellenében felfelé teleszkópszerűen elmozdulhasson.

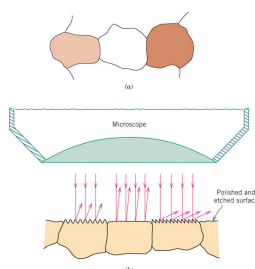
V/3

## A képképzés

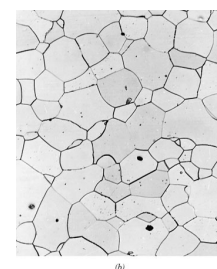
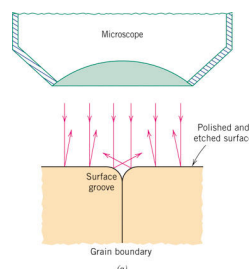


Kontraszt: a reflexióképességben (esetleg transzmisszióban) való különbségből származik

textura (orientációfüggő maratás)

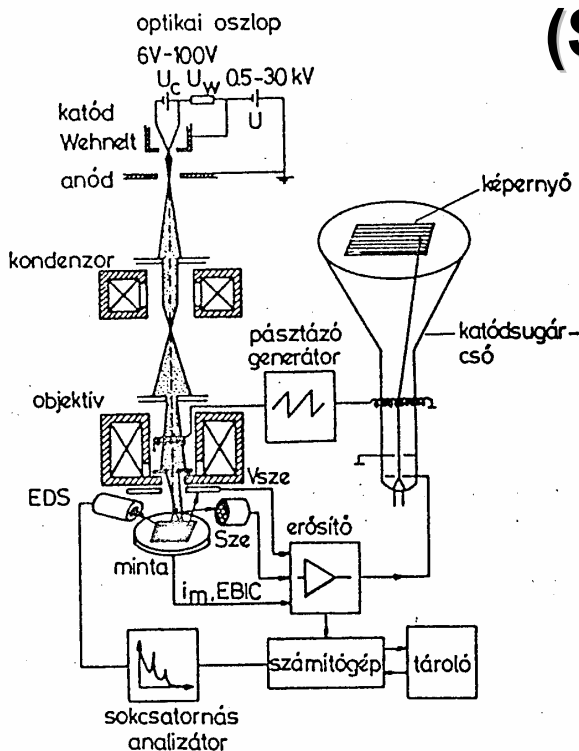


szemcsehatár (gyorsabb maratás)



V/4

# A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)



Egy fókuszált elektronnyaláb végigpásztázza a vizsgálandó test felületét.

A pásztázással szinkronban egy másik elektronnyaláb egy monitor képernyőjét pásztázza, a mintából kilépő elektronok számával arányos intenzitással.

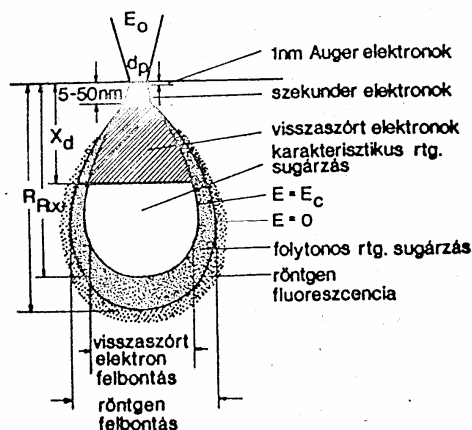
Így a monitoron megjelenik a próbatest felszínének képe.

Rendkívül plasztikus, közel térhatású képek.

Nagyítás: max. 200.000x

V/5

## Fontosabb SEM válaszjelek



**1. Szekunder elektronok:** Az 50 eV-nál kisebb energiájú, túlnyomórészt a minta atomjainak legkülső héjáról származó, viszonylag lazán kötött elektronok. Kis energiájuk miatt csak a minta legfelső rétegeiből képesek kijutni. Emiatt rendkívül érzékenyek a felszín egyenetlenségeire  $\Rightarrow$  nagy felbontású képek. (Szekunder elektronokat az anyag mélyebb rétegeiben keletkező visszaszórt elektronok is képesek létrehozni.)

**2. Visszaszórt elektronok:** A minta atomjainak Coulomb-terében rugalmasan szóródott (50 eV-nál nagyobb energiájú) elektronok. Kontraszt: a visszaszórt elektronok száma - egyebek mellett - a minta atomjainak rendszámától is függ (a magasabb rendszámú területek világosabbnak látszanak). A visszaszórt elektronok nagy felbontású képek készítésére kevésbé alkalmasak, mivel nagyobb energiájuk révén a minta nagyobb térfogatából képesek a felszínre jutni.

**3. Karakterisztikus röntgensugárzás:** A beeső elektronnyaláb ionizál. A felszabaduló energia (azaz a külső és a belső elektronpálya energiáinak különbsége) Röntgen-foton formájában kisugárzódik. A Röntgen-foton energiája (hullámhossza) az adott atomfajtára jellemző  $\Rightarrow$  elem-analízisre alkalmas (EDS, WDS).

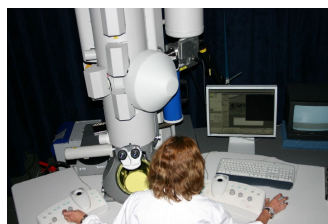
V/6

# A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)

Ernst Ruska (1933).  
1986: Nobel díj



1933, 12.000x



tegnap



ma

<http://www.lv-em.com>

**Jóval nagyobb feloldás**, mert a  $>50$  keV energiájú elektron hullámok hullámhossza  $10^{-3}$  nm nagyságrendű. Ma: 200 keV rutin.  $\Rightarrow$  Nagyítás: 1.000.000x, feloldás: 0,1-0,2 nm.

Technikailag: az elektronhullámok alkalmasan megválasztott inhomogén (mágneses ill. elektromos) térrel jól fókuszálhatók.

Limit: a nagy energiájú elektronokkal csak nagyon vékony ( $\leq 0,1 \mu\text{m}$ ) minták világíthatók át  $\Rightarrow$  speciális mintaelőkészítés szükséges

A transzmissziós elektronmikroszkópban az elektronoptikai kép az elektronoknak a szilárd test atommagjain való rugalmas szóródását, ill. elhajlását követően jön létre. V/7

A minta összetételétől és vastagságától függően egyes elektronok abszorbeálódnak, ezek okozzák az *amplitúdó* kontrasztot.

Más elektronok a minta összetételétől függően viszonylag kis szögben szóródnak és *fáziskontrasztot* idéznek elő.

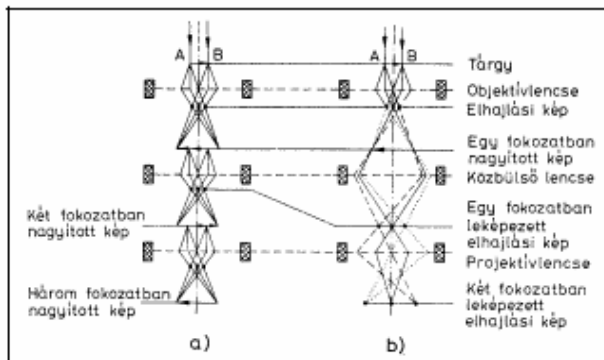
Kristályos anyagokban az elektronok meghatározott, a kristályos szerkezettől függő irányokba szóródnak. Ezt nevezzük *diffrakciónak*, vagy *elhajlási* kontrasztnak.

A megfelelő sugármenet megválasztásával transzmissziós vagy diffrakciós képet készíthetünk (ED).

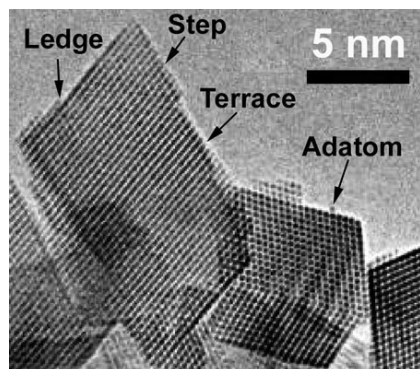
Az anyagon áthaladó, az anyag-elektron ütközések

következtében energiát veszítő elektronok *energiaveszteségi spektrumát* detektálva (EELS) elemzés végezhető.

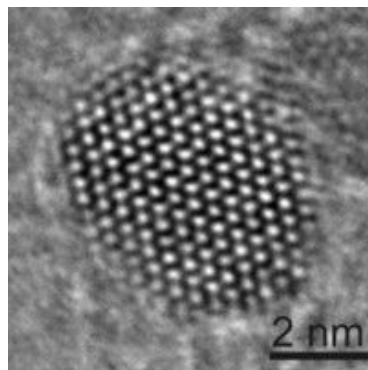
Az átvilágítható mintákban kiváltott *karaktisztikus röntgen-sugárzás hullámhosszának (WDS)*, ill. *energiájának (EDS)* mérése szintén alkalmas a minták elemzésére. V/8



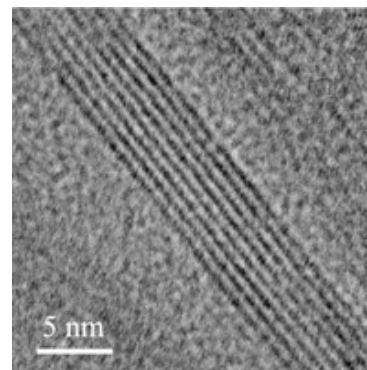
# Nagy felbontású TEM (HRTEM)



Lépcsők és egy adatom



HfO<sub>2</sub> nanokristály



V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoszál

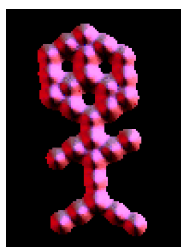
V/9

# Pásztázó tűszondás mikroszkópia (SPM)

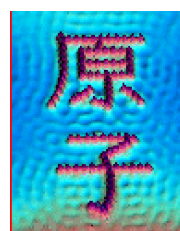
Domborzati képet alkot a minta felszínéről. Nagyítás: 10<sup>9</sup>x

Leggyakoribb két altípusa a *pásztázó alagút mikroszkópia*, STM és az *atomierő mikroszkópia*, AFM. Az előbbi a minta felszínéről az alagútáram, míg az utóbbi a szonda hegye és a minta atomjai közötti erőhatások mérésével alkot képet.

**Atomi** mintázatok STM-mel



CO molekulák platina (111) felületen.



Vas atomok réz (111) felületen.

V/10

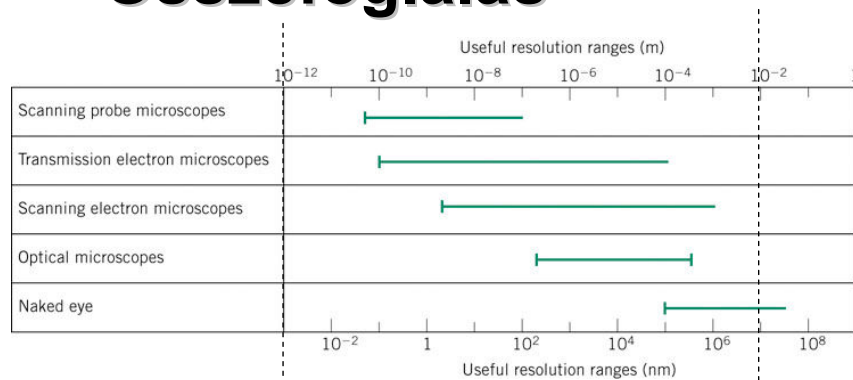
# Rövidítések

- TEM** transzmissziós elektronmikroszkópia, *Transmission Electron Microscopy*
- ED** elektron diffrakció, *Electron Diffraction*
- EELS** elektron energia veszteségi spektroszkópia, *Electron Energy Loss Spectroscopy*
- SEM** pásztázó elektronmikroszkópia, *Scanning Electron Microscopy*
- WDS** hullámhosszdiszperzív spektroszkópia, *Wavelength Dispersive Spectroscopy*
- EDS** energiadiszperzív spektroszkópia, *Energy Dispersive Spectroscopy*
- SPM** pásztázó tűszondás mikroszkópia, *Scanning Probe Microscopy*
- STM** pásztázó alagút mikroszkópia, *Scanning Tunneling Microscopy*
- AFM** atomerő mikroszkópia, *Atomic Force Microscopy*

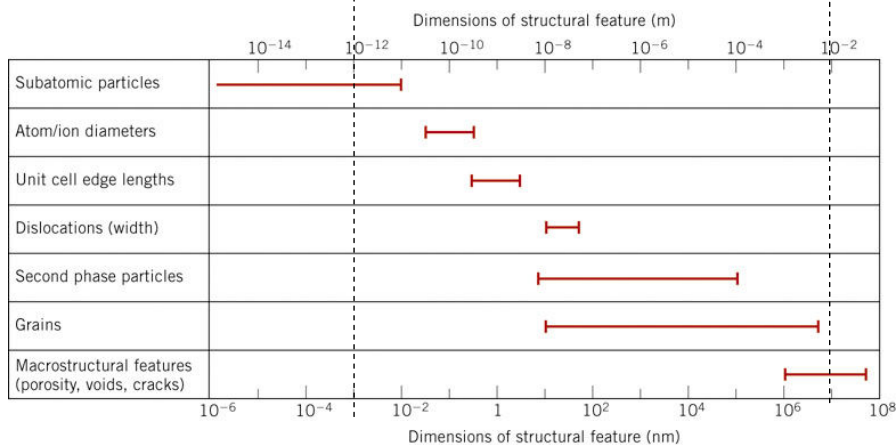
V/11

# Összefoglalás

Technikák



Szerkezeti elemek



V/12

# Egy anyagi rendszer fázisviszonyai

- mikrostruktúra  $\leftrightarrow$  tulajdonságok (elsősorban mechanikai, de más is)
- fázisdiagram + hőkezelés körülményei  $\rightarrow$  mikrostruktúra
- különösen fontos a metallurgiában (pl. acél és öntöttvas gyártás).

V/13

## Alapfogalmak

- **fázis**: egy rendszer azon része, mely homogén fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkezik ("egy rendszer azon része, mely a kémiai összetétel mellett fizikai állapotát tekintve is egységes" GIBBS). Elegendő ha a fizikai és kémiai jellemzők egyike eltér.
- **komponens**: egy keverék egyik kémiai összetevője (elem vagy vegyület)
- **intenzív sajátság**: olyan tulajdonság, amely független a rendszer méretétől/mennyiségétől (pl.  $T$ ,  $p$ ,  $\rho$ )
- **extenzív sajátság**: olyan tulajdonság, amely függ a rendszer méretétől/mennyiségétől (pl.  $V$ ,  $U$ )
- **szilárd oldat**
- **oldhatóság(i határ)**: az oldott anyag azon maximális koncentrációja, melyet az adott hőmérsékletű oldószer új fázis megjelenése nélkül képes feloldani

Atkins: Fizikai kémia 187-189 o.

V/14

# Fázisdiagram, vagy állapotábra

- Olyan grafikon, mely egy anyagi rendszer fázisait mutatja, mint az állapotjelzők (hőmérséklet, összetétel és nyomás) függvényét.
- A fázisdiagram a rendszer **egyensúlyi** állapotára vonatkozik!  
Ugyanakkor támpontként szolgál a nemegyensúlyi struktúrák és azok tulajdonságainak megismerése során is.
- Szokásos csoportosítani a komponensek száma szerint; 1-komponensű; 2-komponensű (a független állapotjelzők általában a T és c (p=1 atm)).
- Gibbs-féle fázisszabály:

$$F + Sz = K + 2$$

**F** fázisok száma; **Sz** szabadsági fokok száma; **K** komponensek száma

$$Sz = K - F + 2$$

**komponensek száma:** a független anyagi minőségek azon minimális száma, mely a rendszerben jelenlevő VALAMENNYI fázis összetételének megadásához szükséges

**szabadsági fok:** azon intenzív változók száma, mely függetlenül változhat anélkül, hogy megváltozna a rendszerben levő fázisok száma

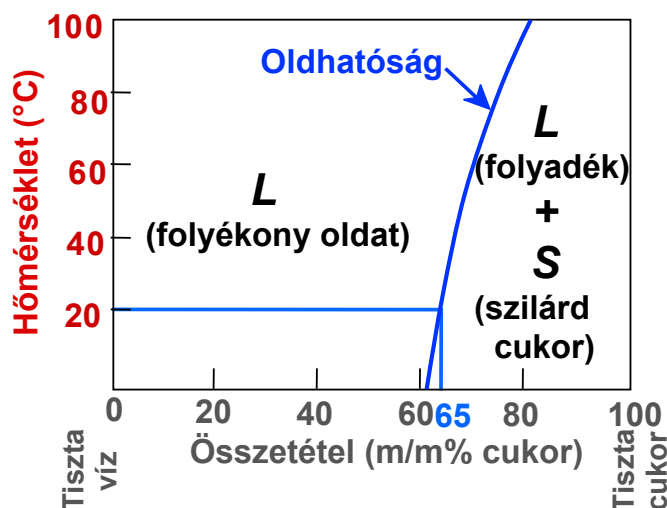
Atkins 190 <sup>V/15</sup>

## Fázis egyensúly: dinamikus egyensúly

**Oldat** – folyékony, illetve szilárd oldatok (mindig 1 fázis!)

**Keverék** – mindig egynél több fázist jelent

Cukor-víz rendszer



Mekkora a cukor oldhatósága 20°C-on?

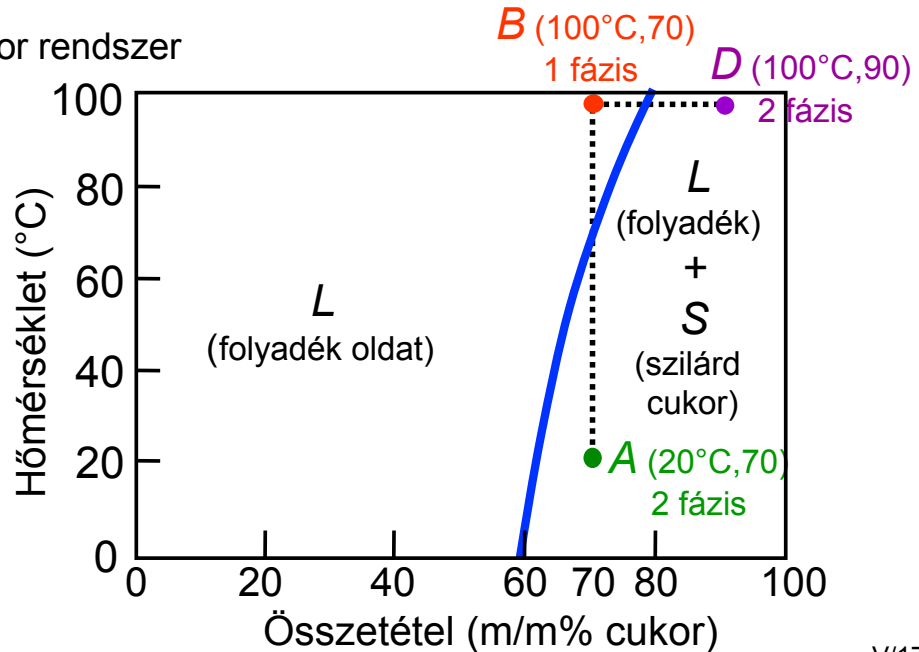
V/16



# A hőmérséklet és az összetétel

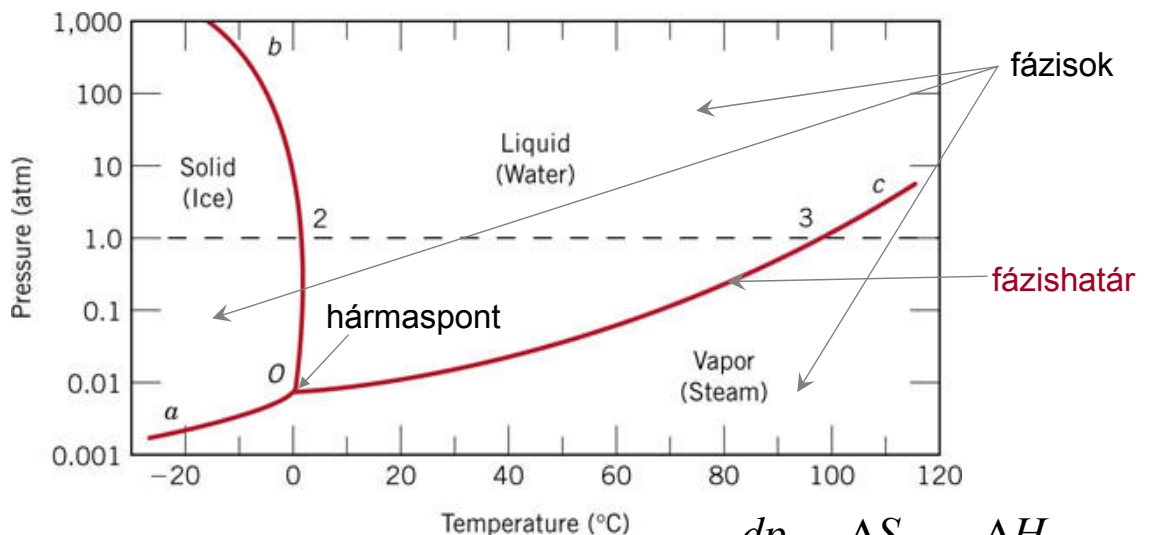
- A hőmérséklettel változtatható a fázisok száma: pl.  $A \Rightarrow B$
- Az összetétellel is változtatható a fázisok száma: pl.  $B \Rightarrow D$

A víz-cukor rendszer



V/17

# 1-komponensű rendszer fázisdiagramja



A fázishatárok meredekségei (Clapeyron egyenlet):  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$

Szilárd-folyadék fázishatár (b)  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{olvadás}}}{T \cdot \Delta V_{\text{olvadás}}}$

Folyadék-gőz fázishatár (c)  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{párolgás}}}{RT^2}$  Clausius-Clapeyron egyenlet

Szilárd-gőz fázishatár (a)  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{szublimáció}}}{RT^2}$  Atkins 132-144 V/18

# A legegyszerűbb 2-komponensű rendszer

Az „oldat-rendszer”-ek (pl. Ni-Cu rendszer)

	Kristály rács	elektronegativitás	$r$ (nm)
Ni	FCC	1.9	0.1246
Cu	FCC	1.8	0.1278

- Az azonos kristályrács, valamint a közel azonos elektronegativitás és atomsugár kölcsönös oldékonyságot sejtet (← Hume – Rothery szabály).
- S valóban, a Ni és a Cu egymásban korlátlanul oldódik.

V/19

## 1) A fázisok száma és típusa

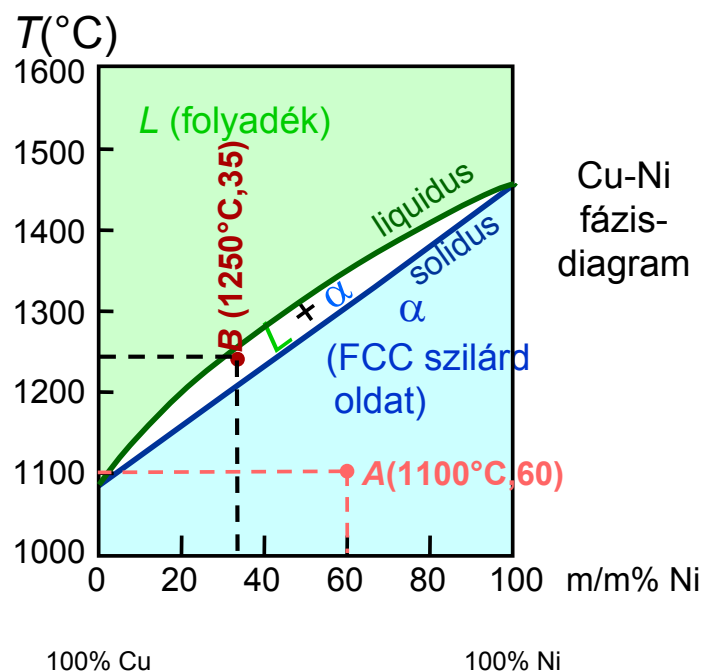
- Példák:

$A(1100^{\circ}\text{C}, 60)$ :

1 fázis:  $\alpha$

$B(1250^{\circ}\text{C}, 35)$ :

2 fázis:  $L + \alpha$



V/20

## 2) A fázisok összetétele

- Példák:

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

$$T_A = 1320^\circ\text{C:}$$

Csak folyadék (L)

$$C_L = C_0 (= 35 \text{ m/m\% Ni})$$

$$T_D = 1190^\circ\text{C:}$$

Csak szilárd ( $\alpha$ )

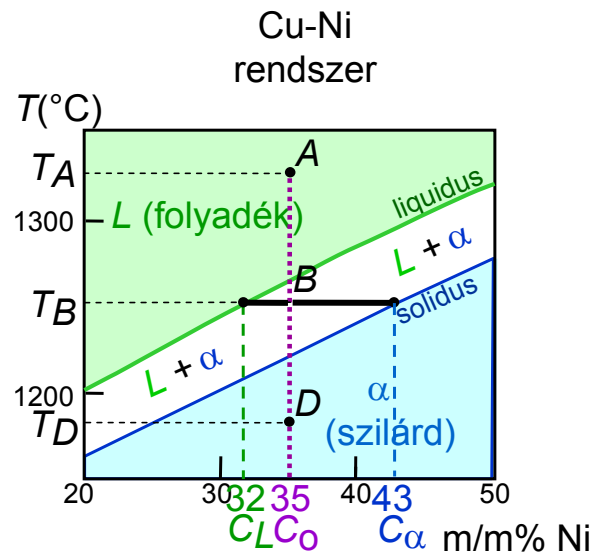
$$C_\alpha = C_0 (= 35 \text{ m/m\% Ni})$$

$$T_B = 1250^\circ\text{C:}$$

Együtt van jelent az  $\alpha$  és az L fázis

$$C_L = C_{\text{liquidus}} (= 32 \text{ m/m\% Ni})$$

$$C_\alpha = C_{\text{solidus}} (= 43 \text{ m/m\% Ni})$$



V/21

## 3) A fázisok mennyisége

- Példák:

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

$T_A$ : Csak folyadék (L)

$$W_L = 100 \text{ m/m\%}, W_\alpha = 0$$

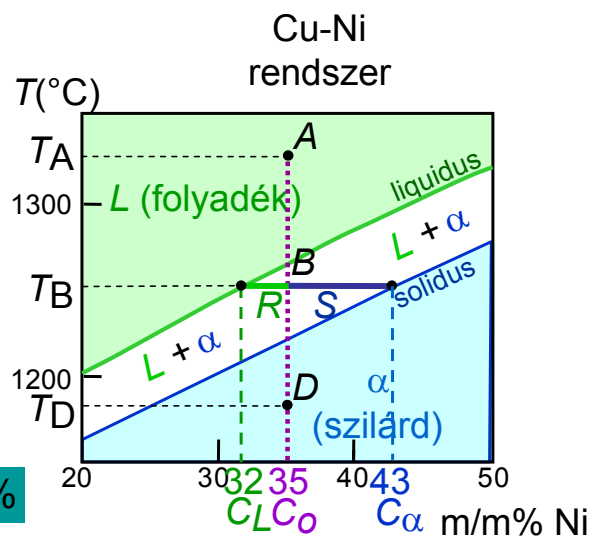
$T_D$ : Csak szilárd ( $\alpha$ )

$$W_L = 0, W_\alpha = 100 \text{ m/m\%}$$

$T_B$ : Mind  $\alpha$ , mind L

$$W_L = \frac{S}{R+S} = \frac{43-35}{43-32} = 73 \text{ m/m\%}$$

$$W_\alpha = \frac{R}{R+S} = 27 \text{ m/m\%}$$



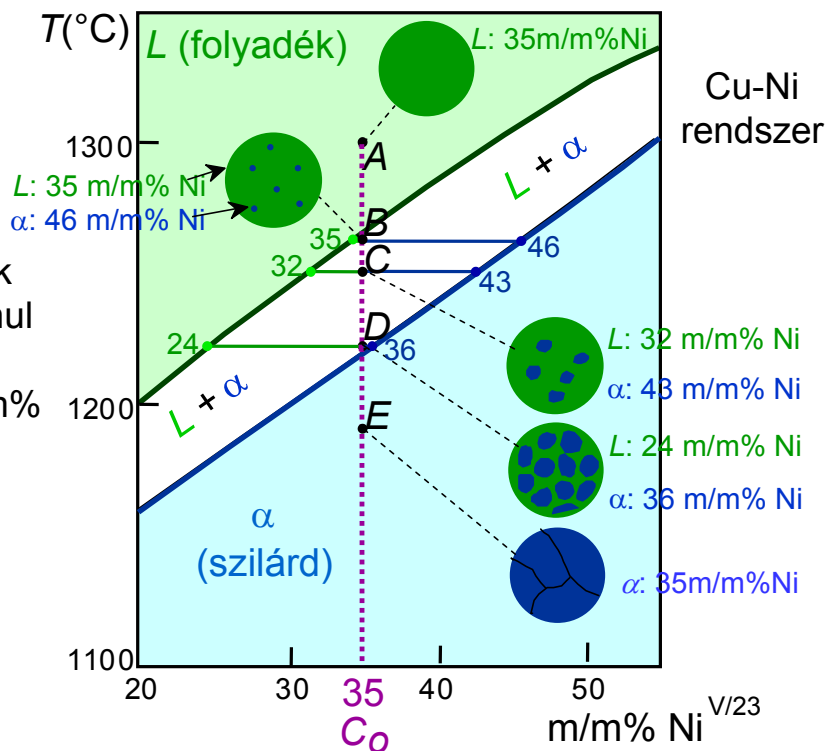
→ Emelőszabály!

Atkins 174-175

# A Cu-Ni bináris rendszer egyensúlyi hűtése

- A rendszer:
  - két komponensű  
Cu és Ni
  - izomorf  
azaz a komponensek egymásban korlátlanul oldódnak; avagy az  $\alpha$  fázis 0-tól 100 m/m% Ni-ig terjed.

- Tekintsük most a  $C_0 = 35 \text{ m/m\%Ni}$  esetet!



## Egyensúlyi *kontra* nemegyensúlyi hűtés

termodinamika vs. kinetika

egyensúly  $\equiv$  a fázisegyensúlyt minden időpillanatban fenntartjuk; ehhez diffúzió szükséges (folyadékokban még OK, de szilárd fázisban - különösen alacsonyabb hőmérsékleteken - igen lassú!)  $\rightarrow$  igen lassú hűtést feltételez

egyensúlyi állapot  $\equiv$  stabil;

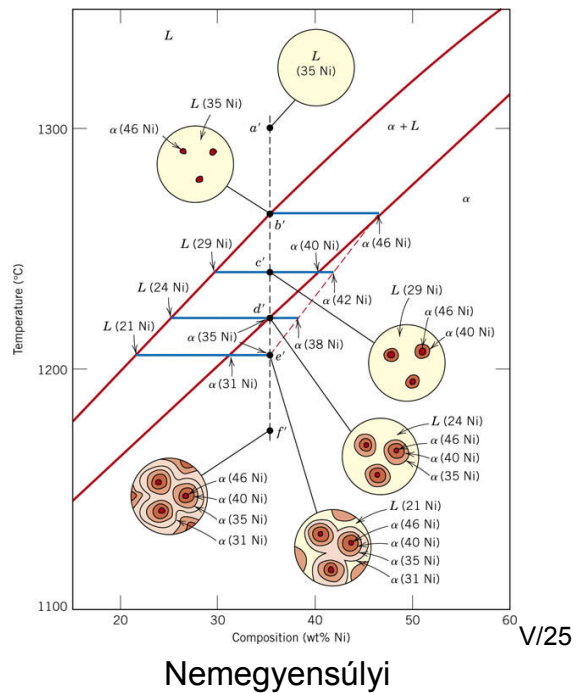
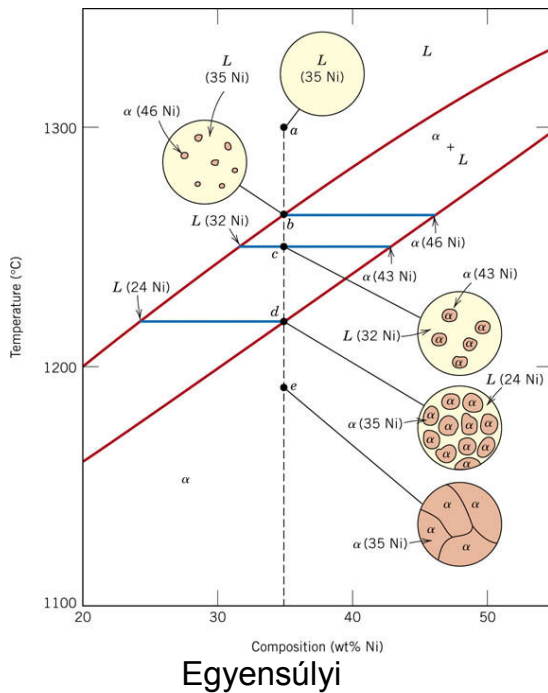
nemegyensúlyi állapot  $\equiv$  metastabil

A metastabil fázisokat tartalmazó rendszerek sokszor sokkal fontosabbak és érdekesebbek, mint a stabil, egyensúlyi rendszerek.

Az eltérés mértéke a hűtési sebességtől és a szilárd fázisra jellemző diffúziós sebességtől függ.

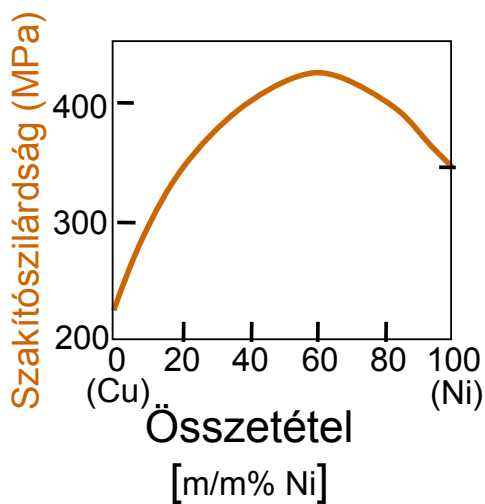
# Szegregáció

- $C_\alpha$  változik a megszilárdulás közben. A szemcsékben az elemek eloszlása nem homogén; a mag a magasabb op.-ú fémekben gazdagabb.

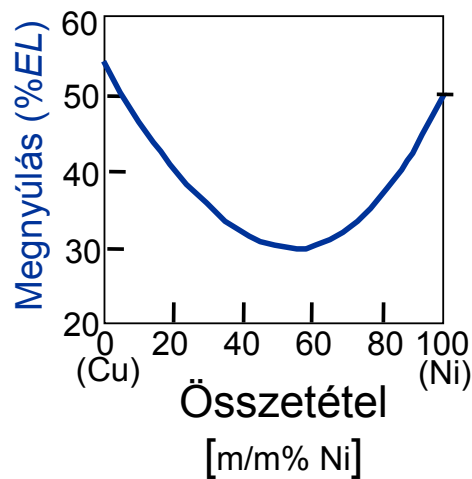


## Hatás a mechanikai tulajdonságokra

--Szakítószilárdság



--Képlékeny alakváltozás (%EL, %AR)



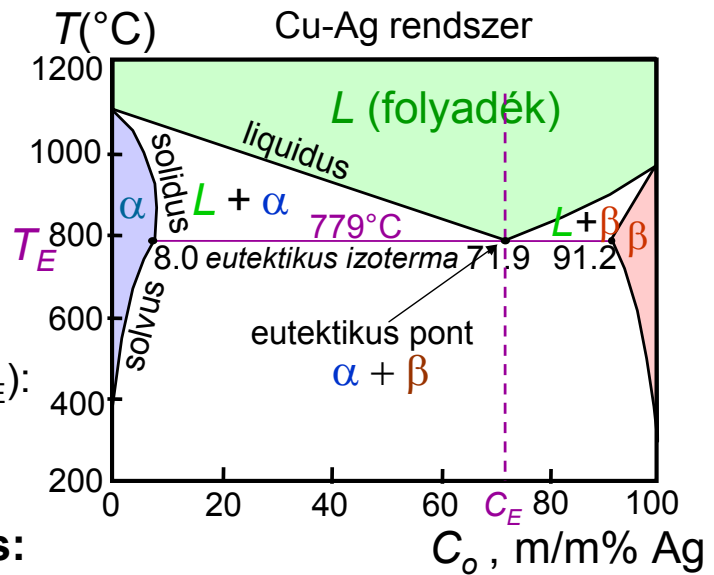
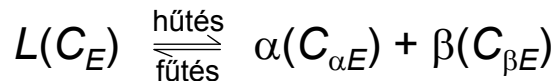
# Két komponensű eutektikus rendszerek

Eutektikum  $\equiv$  (*eutektos*(g)=könnyen olvadó) az a két komponensű keverék, mely jól meghatározott minimális olvadásponttal rendelkezik.

Példa:

- 3 db 1-fázisú régió ( $L, \alpha, \beta$ )
- 3 db 2-fázisú régió ( $L+\alpha, L+\beta, \alpha+\beta$ )
- $T_E$ : legalacsonyabb  $T$ , ahol folyadék lehet
- Korlátolt oldhatóság ( $T < T_E$ ):  
 $\alpha$ : kevés Ag a Cu-ben  
 $\beta$ : kevés Cu az Ag-ben

• **Eutektikus átalakulás:**



Atkins 197

V/27

## Az Pb-Sn eutektikus rendszer I.

- 150°C-on a 40 m/m% Sn-t tartalmazó ötvözetünk
- mely fázisokból áll?  $\alpha + \beta$
- mi a fázisok összetétele?

$$C_0 = 40 \text{ m/m\% Sn}$$

$$C_\alpha = 11 \text{ m/m\% Sn}$$

$$C_\beta = 99 \text{ m/m\% Sn}$$

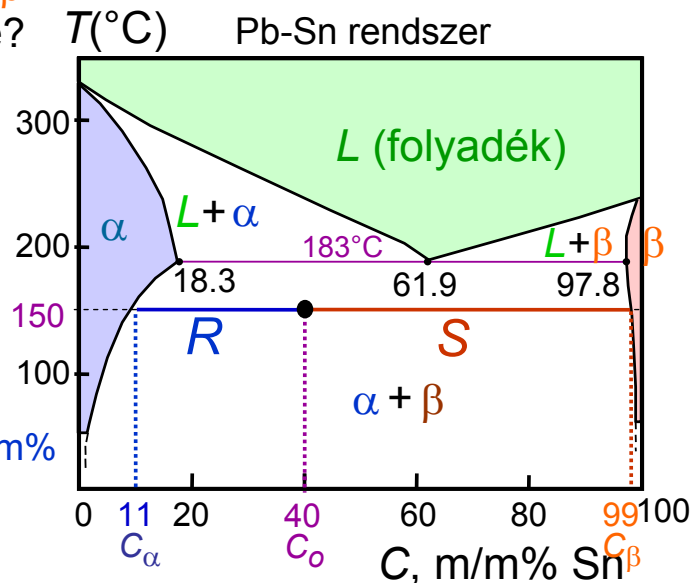
-- mi a fázisok relatív mennyisége?

$$W_\alpha = \frac{S}{R+S} = \frac{C_\beta - C_0}{C_\beta - C_\alpha}$$

$$= \frac{99 - 40}{99 - 11} = \frac{59}{88} = 67 \text{ m/m\%}$$

$$W_\beta = \frac{R}{R+S} = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}$$

$$= \frac{40 - 11}{99 - 11} = \frac{29}{88} = 33 \text{ m/m\%}$$



V/28

# Az Pb-Sn eutektikus rendszer II.

- 220°C-on a 40 m/m% Sn-t tartalmazó ötvözetünk
  - mely fázisokból áll?  $\alpha + L$
  - mi a fázisok összetétele?  $T(^{\circ}\text{C})$  Pb-Sn rendszer

$$C_o = 40 \text{ m/m\% Sn}$$

$$C_{\alpha} = 17 \text{ m/m\% Sn}$$

$$C_L = 46 \text{ m/m\% Sn}$$

- mi a fázisok relatív mennyisége?

$$W_{\alpha} = \frac{C_L - C_o}{C_L - C_{\alpha}} = \frac{46 - 40}{46 - 17}$$

$$= \frac{6}{29} = 21 \text{ m/m\%}$$

$$W_L = \frac{C_o - C_{\alpha}}{C_L - C_{\alpha}} = \frac{23}{29} = 79 \text{ m/m\%}$$

