

Anyagismeret

Ötvözetek szerkezete Állapotábrák (Egyensúlyi diagramok)

Dr. Mészáros István Attila
meszaros.istvan.attila@gpk.bme.hu

1

Ötvözetek

Ötvözet

Több komponensű, **látszatra egynemű**, fémes tulajdonságú rendszer.

Komponensek (alkotók)

fémes (Fe, Cu, Al), metalloid (C, Si, Sb), nem fémes (S, P, N)
Az **alapkompone**ns fémes tulajdonságú.

Ötvözés célja

Olyan meghatározott fizikai, kémiai, mechanikai vagy egyéb tulajdonságok biztosítása, amely egykomponensű anyagokkal nem érhető el.

2

Ötvözetek

- Vas (acél: vas-karbon)
- Réz (sárgaréz, bronz ...)
- Alumínium
- Titán
- Magnézium
- ...
- Alumínium: jó vezető, de lágy
- Aranygyűrű: ezüsttel (rézzel) ötvözik
- Negatív-pozitív TK (Cu-Ni)
- Szilícium: elektromos tulajdonságai tág határok között változnak már minimális ötvözés hatására is

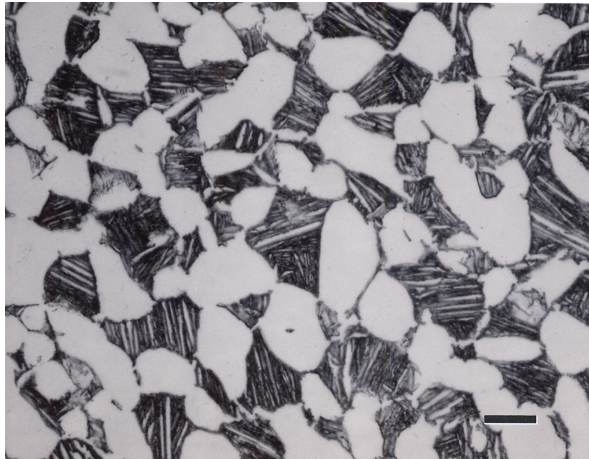
3

Ötvözetek szerkezete

Homogén?



4



Ti-8Al-1Mo-1V

Uniaxiális alfa Ti
szemcsék és lemezes
szerkezetű alfa+béta.
(1µm lemezvastagság)

5

Ötvözetek előállítása

- összeolvasztás (de: Al-Pb, előötvözetek FeV, FeCr, FeMo, FeW)
- porkohászat (pszeudo-ötvözet) WC, TiC, NbC
- felület ötvözés (cementálás, nitridálás, ionimplantáció, diffúzió)

6

Ötvözetek előállítása olvadék- állapotban

- Olvadék-állapotban a legtöbb fém korlátlanul oldja egymást
- Kivétel: pl. Al-Pb
- Akadály:
 - ha az alkotók olvadáspontja jelentősen eltér, pl. Fe (1536°C) és W (3410°C),
 - jelentős sűrűség eltérés.



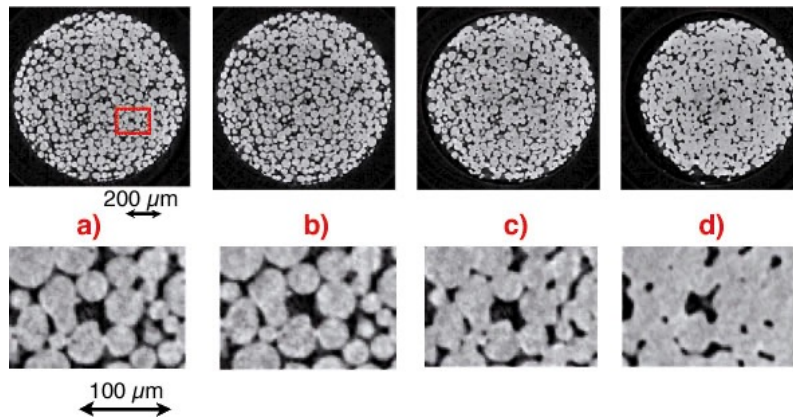
7

Ötvözetek előállítása porkohászati úton

- Magas olvadáspontú alkotók esetén (pl. WC, TiC, NbC, stb.)
- Poruk keverékéből sajtolással állítják elő az alkatrészt, majd nagy, de az alkotók olvadáspontjánál alacsonyabb hőmérsékleten izzítják → szinterezés (porszemcsék közötti diffúziós folyamatok)
- HIP → Hot Isostatic Pressure

8

Szinterezés



Problémák: zsugorodás, porozitás

9

Ötvözetek előállítása felületi ötvözéssel

- Reaktív gázközegben történő izzítás
 - Felületi karbontartalom növelése → cementálás
 - Felületi nitrogéntartalom növelése → nitridálás

Cél: kopásállóbb, keményebb felületek létrehozása



10

Ötvözetek előállítása (felületi) ötvözéssel

- Lézeres felületötvözés
 - Lézersugárral lokálisan megolvasztjuk a felszínt
 - Fúvókákkal az ötvözőt por alakban befújjuk a megolvadt foltba
 - Fúvási sebesség, por összetételének szerepe
 - Hővezetés szerepe

11

Az alkotóelemek kapcsolata az ötvözetekben

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

12

Fázis

Fizika:

szilárd - folyékony - gáz - plazma
halmazállapot

Fémtan:

A rendszer határfelülettel elválasztott része, amelyen belül az összetétel és a tulajdonságok **lényegében homogénnek** tekinthetők.

13

Lehetséges fémtani fázisok (A + B)

Olvadék fázis

Tiszta komponens (A, B)

Szilárd oldat (α , β) (szubsztitúciós, interstíciós)

Vegyület (ion, elektron, interstíciós)

14

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

Nincs olvadáspontja.

Típusai: szubsztitúciós és interosztúciós szilárd oldat.

Korlátlan szubsztitúciós szilárd oldat feltételei:
(Hume-Rothery)

1. Azonos kristályrács;
2. Közel azonos atomátmérő (eltérés max. 14 %);
3. Az elektronaffinitási sorban ne álljanak túl messze egymástól, mert akkor ionvegyület jön létre;

Relatív vegyérték hatás (a kisebb vegyértékszámú oldani pl.: Cu (II) - Si (IV) többet tud

Vegard-szabály:
$$a_{\bar{o}} = a_A(1 - C_B) + a_B C_B = a_A + C_B(a_B - a_A)$$

Szubsztitúciós szilárd oldatok

Korlátlan szilárd oldat
Statisztikailag **rendezetlen** szilárd oldat
Rendezett rácsú szilárd oldat
Rendezett rácsú összetétel

köbös 1:1 köbös 3:1
hexagonális 12:7

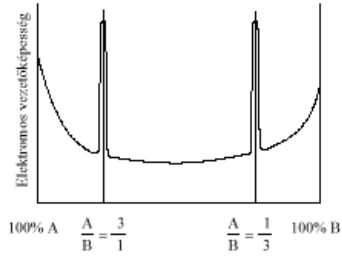
Tulajdonság

Rendezetlen és rendezett rácsú szilárd oldatok

Ugrásszerű tulajdonság változás

Anomális tulajdonságok

- Mechanikai tulajdonságok
- Vezető anyagok: fajlagos ellenállás változás
- Mágneses anyagok: indukált anizotrópia



CuNi₃ vagy Cu₃Ni (fkk)

Ni₃Al (fkk) "szuperötvözet" (max. szilárdság: ≈500 °C)

AuCu (fkk)

Cu₃Au (fkk)

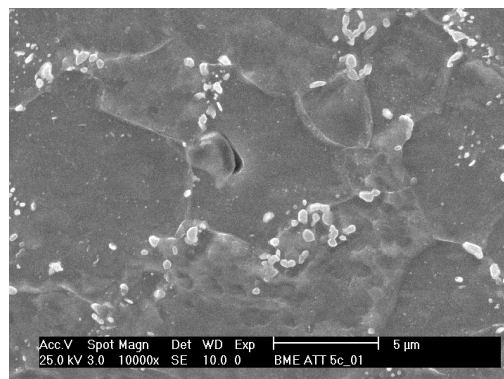
FeAl (tkk)

Ni₃Fe "permalloy"

17

Korlátozott oldódás

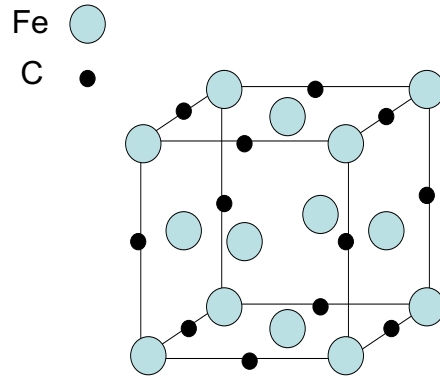
- Csak bizonyos mértékben oldják egymást
- Pl. Cu-Zn: max. 35 at% Zn



18

Interstíciós szilárd oldat

Az oldott elemek kis atomtérjűek (H,O,N,C,B), és a rácsok hézagaiban helyezkednek el. Pl.: Fe-C szilárd oldat



A valóságos rácsban a C-atom előfordulása jóval kevesebb mint a lehetséges helyek száma.

Pd-cellás H₂ tisztító (400 °C)

H - Ni

H - Fe

19

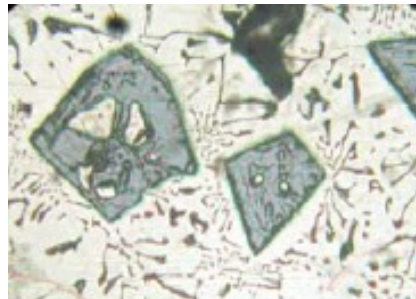
19

Fémes vegyületek

- sztöchiometriai arány kötött A_xB_(1-x)
- közös rács típus (független az alkotók rácsától, eltérhet)
- kémiai kötés
- van olvadáspontjuk

Típusai

- Ion-vegyület
- Elektron-vegyület
- Interstíciós fémes vegyület



Al - Mg₂Si

20

Intermetallikus vegyületek

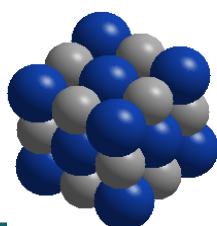
Nem áll fenn a szilárd oldat képződésének lehetősége. Az intermetallikus fázisok összetétele megfelel egy meghatározott A_mB_n atomaránynak, de előfordul, hogy oldják az alkotóikat.

Rácsuk az alkotók rácsától független szerkezetű. Kristályosodásuk állandó hőmérsékleten történik.

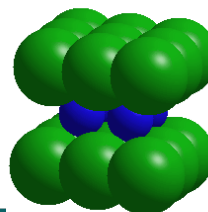
Ionvegyületek

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

NaCl



CsCl



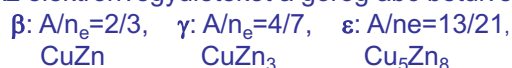
21

21

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:



Intersztíciós fémes vegyületek

Nagy olvadáspontú fémek (Fe, Cr) alkotják kis atomsugarú metalloiddal (N, C). $r_{\text{met}}/r_{\text{fém}}=0,55\dots0,66$

Jellemző a nagy keménység és kopásállóság.

A Fe és C intersztíciós szilárd oldatot és intersztíciós fémes vegyületet alkot (Fe_3C).

22

22

Szövetelem

Metallográfiai képen megkülönböztethető olyan mikroszerkezeti elemek, amelyek kristályosodás vagy átkristályosodás során keletkeztek és önálló határfelülettel rendelkeznek.

Történelmi eredet: mikroszkóp felbontóképessége (pl. perlit)

Tulajdonságaik erősen eltérnek az őket felépítő fázisok tulajdonságaitól.

Fémteni jelentőség: **a makroszkópikus tulajdonságokat a szövetelemek határozzák meg nem a fázisok.** (pl. eutektikum)

Szövetelemek: fázisok, eutektikum, eutektoid

23

Kétkomponensű fémtani rendszerek fázisai és szövetelemei

• *Folyékony vagy olvadék fázis*

- Színfém (A, B)
- Szilárd oldat (α , β) (szubsztitúciós, interstíciós)
- Fémes vegyület (A_xB_{1-x}) (ion, elektron, interstíciós)

• Eutektikum

• Eutektoid

24

Eutektikum, eutektoid

Apró kristályok elegye

Heterogén (kétfázisú) szerkezet

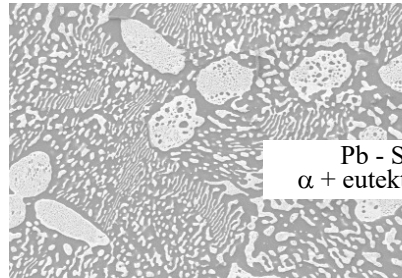
Alkotó fázisai lehetnek: színfém, szilárd oldat, vegyület

van olvadáspont (legalacsonyabb) "jól olvadó"

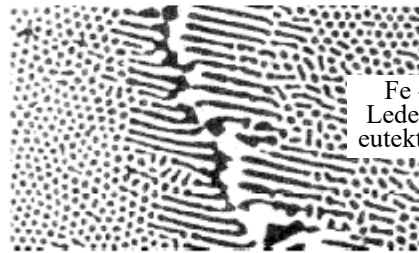
szemcsés, lemezes szerkezetű

olvadék → eutektikum (ledeburit)

szilárd → eutektoid (perlit)



Pb - Sn
 α + eutektikum

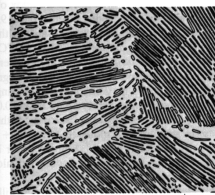


Fe - C
Ledeburit
eutektikum

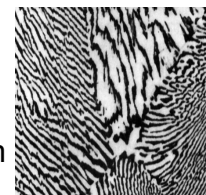
25

Ha az alkotók egymással sem szilárd oldatot, sem fémes vegyületet nem alkotnak, akkor az ilyen ötvözet a két alkotó kristályainak az elegyévé dermed. 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 (van olvadáspontjuk).



Fe-C eutektoid

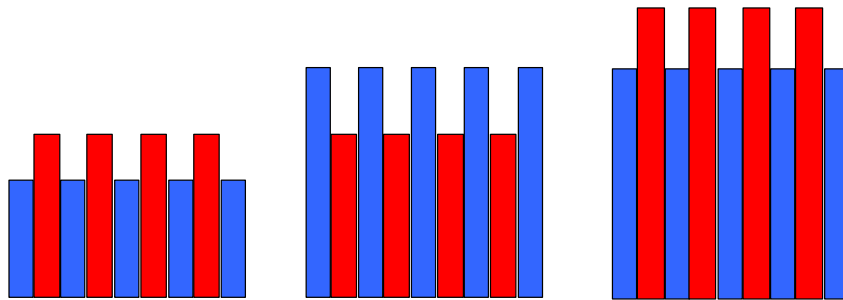


Pb-Sn eutektikum

26

26

Eutektikum kristályosodása



27

Alkalmazások → tiszta fém (elektromos/hő vezető)
→ ötvözet (szerkezeti anyag)

Ötvözés → szilárd oldat
→ új fázis(ok), szövetelemek létrejötte

→ tiszta fém
→ szil. oldat
→ vegyület
→ eutektikum/oid

Jellemző tulajdonságok

Tiszta fém, szilárd oldat (lágy)

Vegyület (rideg, kemény)

Cu - 30%Pb

$\alpha + \text{Pb} \Rightarrow$ lágy (önkenő)

Cu - Sn (ón-bronz)

$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8 \Rightarrow$ kemény (nagy szilárdságú)

Cu - Zn (sárgaréz)

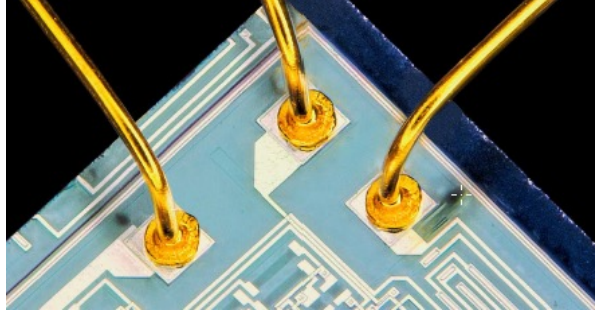
Cu_5Zn_8

Al - Mg - Si

Mg_2Si

Bíborpestis (AuAl_2)

28



Bíborpestis

AuAl_2 intermetallikus vegyület létrejötte

29

Ötvözetek egyensúlyi diagramjai

Állapotábrák

30

Kétkomponensű fémtani rendszerek fázisai és szövetelemei

• *Folyékony, olvadék fázis*

- Színfém (A, B)
- Szilárd oldat (α , β) (szubsztitúciós, interstíciós)
- Fémes vegyület (A_xB_{1-x}) (ion, elektron, interstíciós)
- Eutektikum
- Eutektoid

31

Állapothatározók

Összetétel (koncentráció, C)

Hőmérséklet (T)

Nyomás (P)

32

Állapotábrák

Egyensúlyi diagramok (termodinamikai egyensúly)

Nemegyensúlyi állapotábrák (meghatározott nemegyensúlyi feltételek mellett), technológiai szempontok.

Két- ill. többalkotós rendszerek.

33

Kétalkotós (bináris) ötvözetek egyensúlyi diagramjai

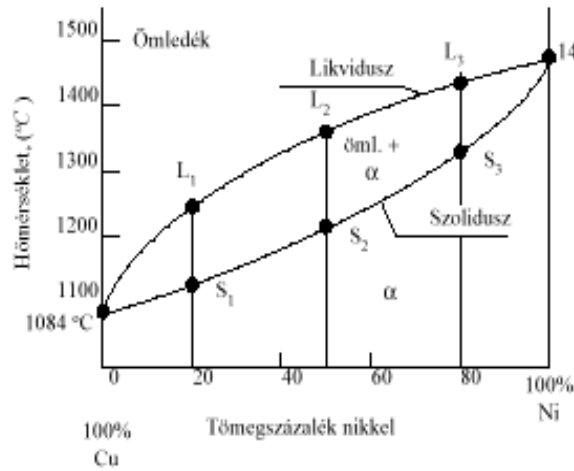
Olyan síkbeli diagram amely az ötvözetsor **tetszőleges összetételű ötvözetére, bármely kiválasztott hőmérsékleten** megadja az egyensúlyban lévő fázisok minőségét és mennyiségét.

A lehetséges kétalkotós rendszerek száma ($n=90$) > 4000

Gustav Tamman \rightarrow 8 alaptípus (ideális egyensúlyi diagramok)

34

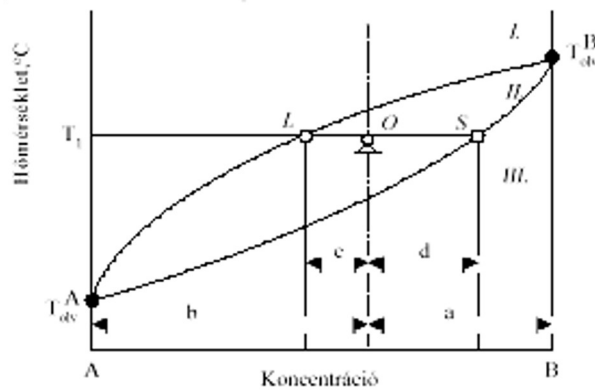
Korlátlan oldódás folyékony és szilárd fázisban



Cu - Ni

Au - Pt

35



Minőségi szabály

Mennyiségi szabály (mérlegszabály)

⇒ fázis-, szövetelem ábrák

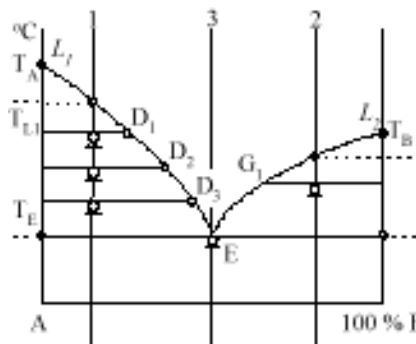
36

Kristályosodás során kialakult fázis inhomogenitása (coring)



37

Korlátlan oldódás folyékony fázisban, szilárd fázisban nincs oldódás **eutektikus rendszer**



Pb - Sb, Bi - Cd

eutektikum kristályosodása

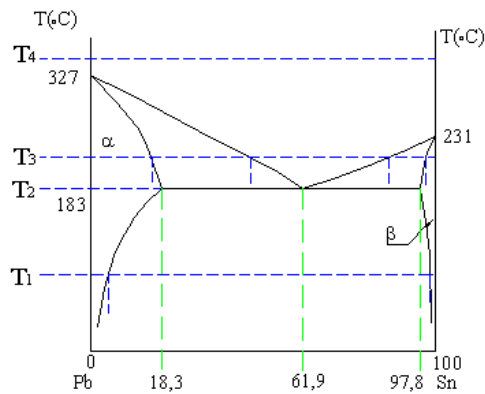
Az E összetételű olvadék mindkét alkotóra nézve telített oldat.

Sz = 0

Primer, szekunder szemcsék.

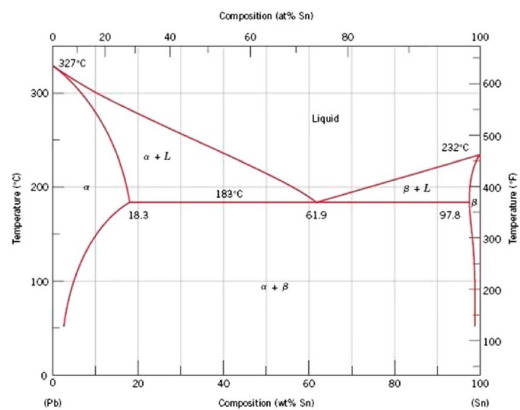
38

Korlátlan oldódás folyékony fázisban, szilárd fázisban korlátozott oldódás **eutektikus rendszer**



Pb -Sn, Pb - Zn, Al - Si
 Olvadáspontok közötti
 különbség kicsi
 Szolvusz vonal
 Szegregáció,
 precipitáció

39



40

40

AISI 904L
 σ -fázis

Precipitáció

Szegregáció

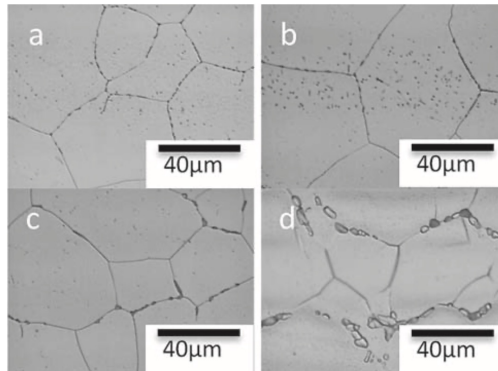
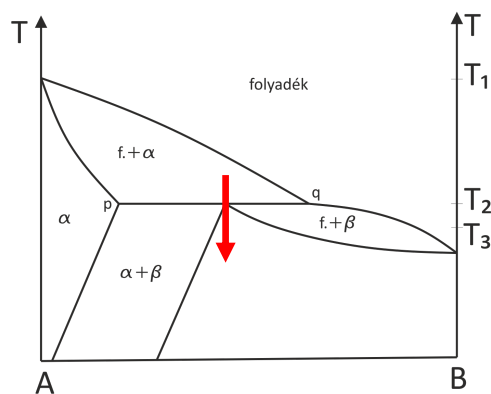


Figure 2 Morphology and distribution of σ phase in micro-structure of specimens after isothermal annealing (a - 850 °C, b - 900 °C, c - 950 °C, d - 1 000 °C) for 8h

41

41

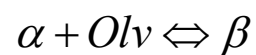
Korlátlan oldódás folyékony fázisban, szilárd fázisban korlátozott oldódás peritektikus rendszer



Olvaspontok közötti
különbség nagy.

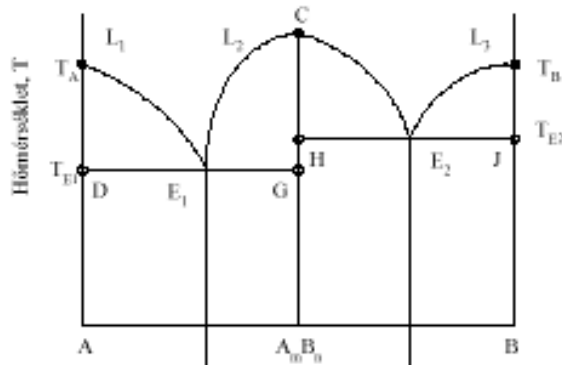
Pt-Ag

Peritektikus reakció(k)



42

Vegyületképződés (stabil fémes vegyület)

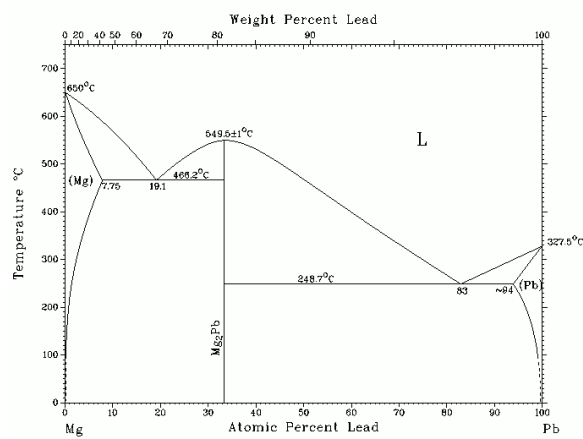


Vegyület: függőleges vonal

Ha van oldódás kiszélesedik.

Elemi állapotábrákra való bontás lehetősége.

43



44

44

Kétalkotós állapotábrák törvényszerűségei

Folyékony állapotban

- Az oldhatóságra a likvidusz alakja a jellemző.
- Korlátlan oldás : teljes tartományban a likvidusz görbe alakú.
- Korlátolt oldás : a likvidusznak egyenes szakaszai is vannak.
- A foyadékfázisból 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.
- Szolidusz görbe vonalú: alatta homogén mező**
- Szolidusz vízszintes egyenes: alatta kétfázisú mező**

45

45

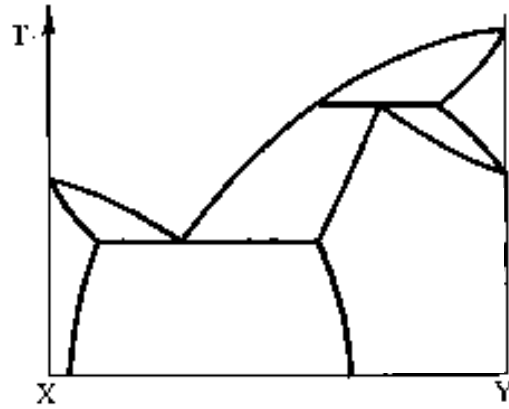
Az egyensúlyi diagramban bármely irányban vonalat metszve, a fázisok száma eggyel változik. ⇒ **Fázisátalakulások**

Fémes vegyület függőleges egyenese végtelen kis koncentrációközű ($\Delta c \rightarrow 0$) egyfázisú homogén mezőt jelent.

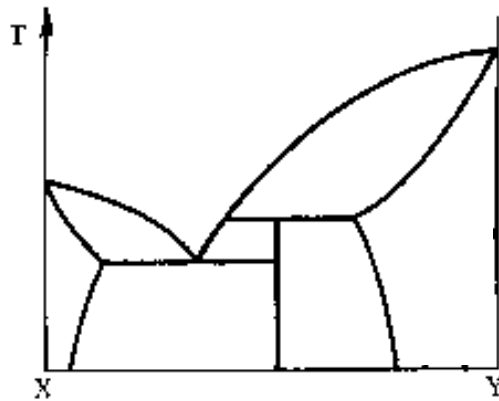
Három fázisú reakciók vízszintes egyenese kis hőfokközű ($\Delta T \rightarrow 0$) heterogén mezőt jelent.

46

46



47



48

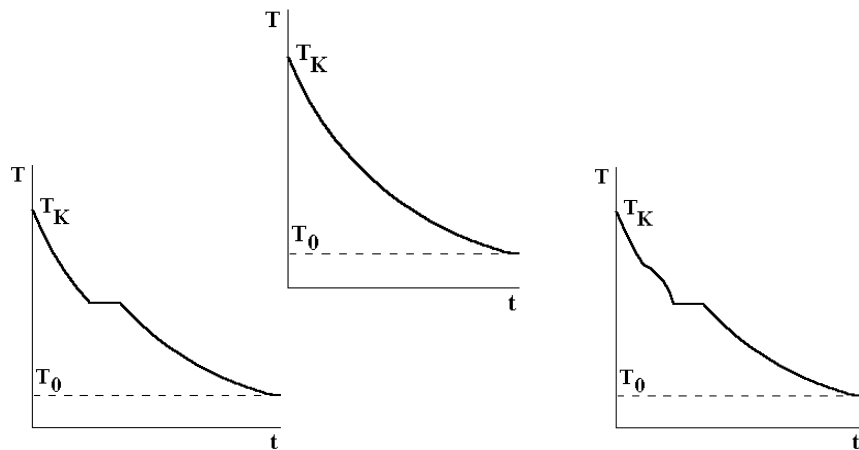
Állapotábrák kísérleti vizsgálata Newton-féle lehűlési törvény

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

Newtoni-lehűlési görbe: $T = T_0 + (T_K - T_0)e^{-\frac{\alpha A}{mc}t}$

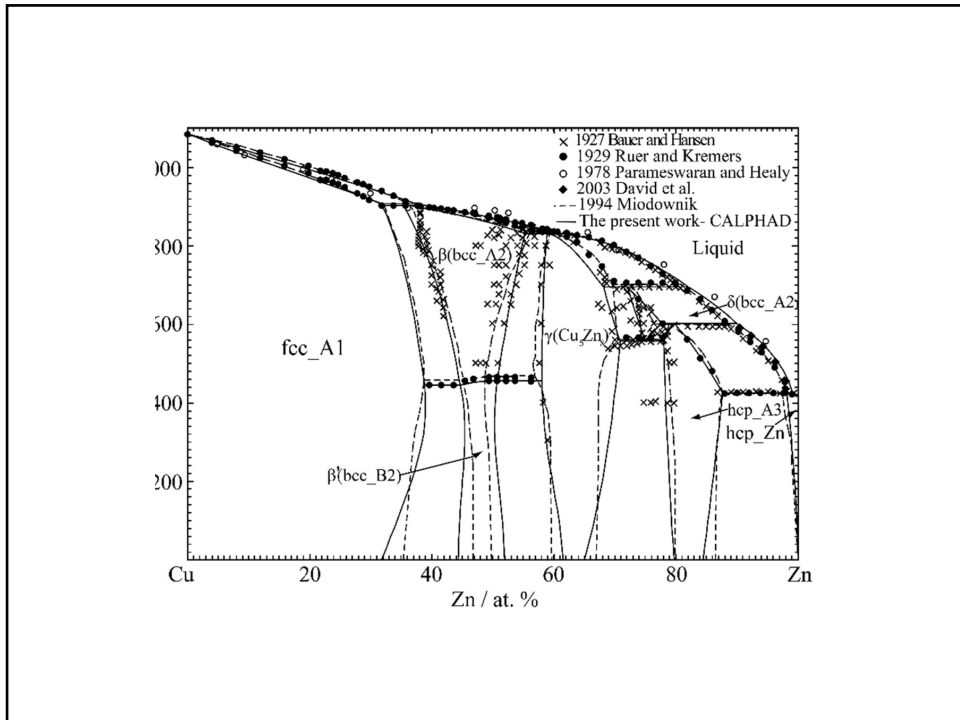
Ahol:	T_0	a környezet hőmérséklete
	T_K	a kezdeti hőmérséklet (lehűlés előtt)
	α	a felületi hőátadási tényező
	A	a minta keresztmetszete
	m	a minta tömege
	c	a minta fajhője

49



Gyakran megfigyelhető: túlhűlés jelensége

50



51

Gibbs-féle fázisszabály

Általánosan: $Sz = K - F + 2$

Fémekben: $Sz = K - F + 1$

52

Az állapotábrákból leolvasható információ:

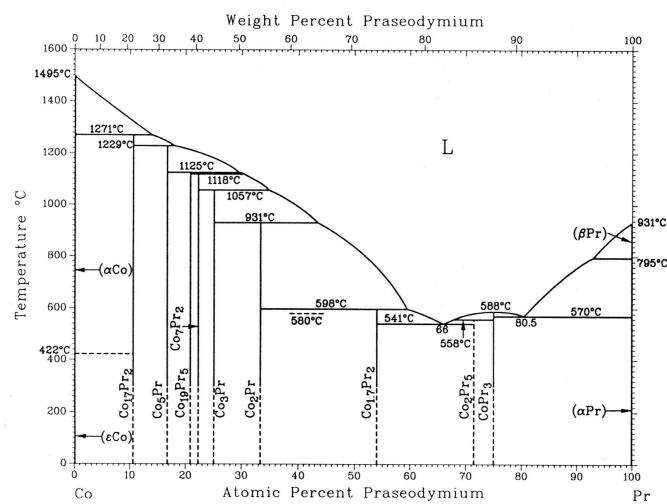
- Egyensúlyt tartó fázisok és kémiai összetételük.
- Egyensúlyi fázisok koncentrációja.
- Fázisátalakulások kezdő és befejező hőmérséklete.
- Egyensúlyi fázisok aránya.

Az állapotábrákból nem kapunk információt:

- Szövetszerkezetre.
- Hibaszerkezetre.
- Nem egyensúlyi állapotokra.

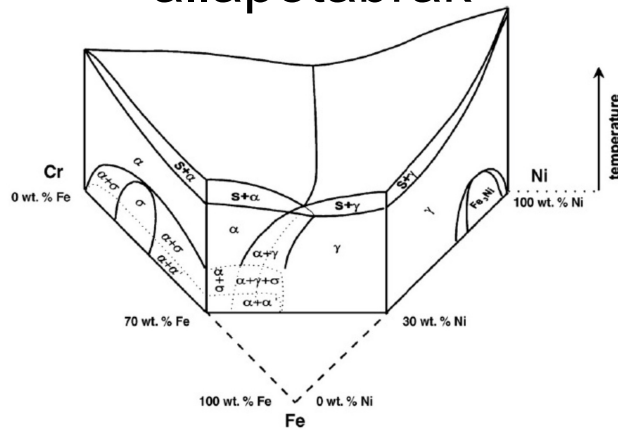
53

Co-Pr Phase Diagram



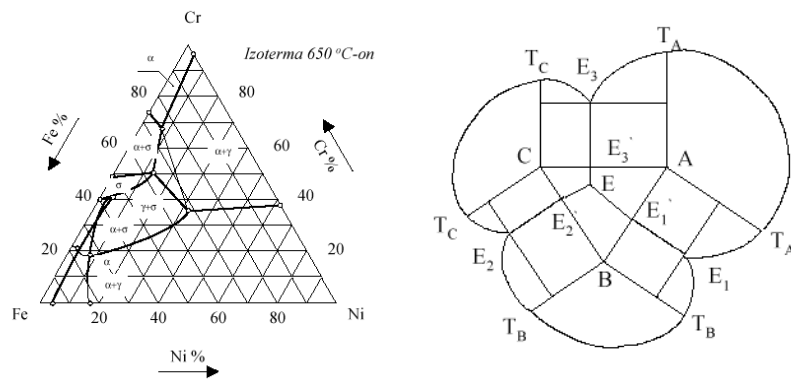
54

Háromkomponensű állapotábrák

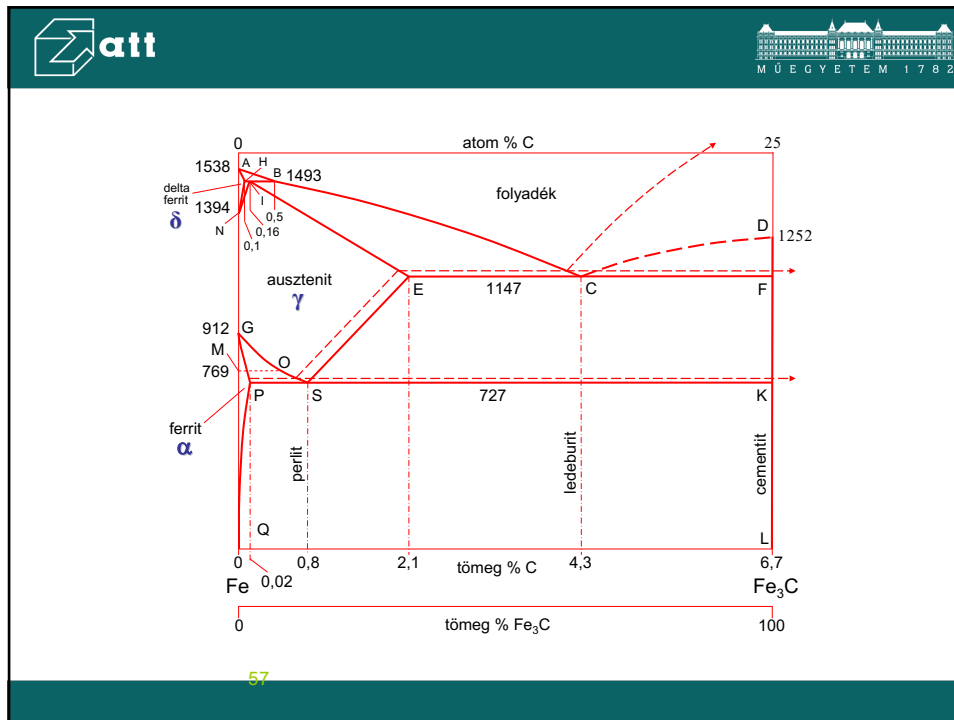


55

55



56



57

Fogalmak

- Szilárd oldat
- Szubsztitúciós szilárd oldat
- Intersztíciós szilárd oldat
- Vegard-szabály
- Rendezett rácsú szilárd oldat
- Intermetallikus vegyület
- Ionvegyület
- Elektronvegyület
- Intersztíciós vegyület
- Eutektikum
- Eutektoid
- Emelőkar szabály
- Korlátlan oldhatóság
- Korlátolt oldhatóság
- Eutektikus reakció
- Eutektoidos reakció
- Peritektikus reakció
- Peritektoidos reakció
- Szolidusz görbe
- Likvidusz görbe

58

58