

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

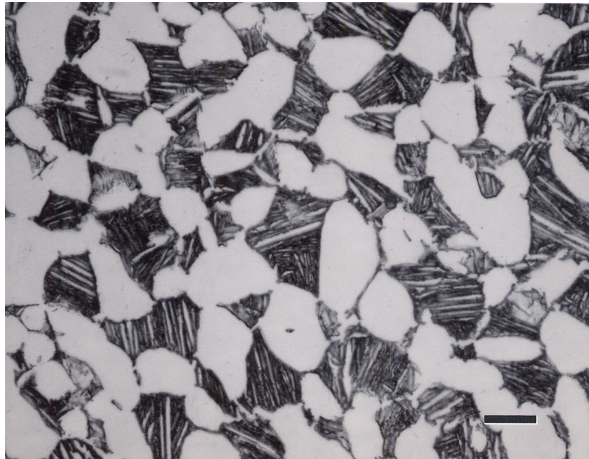
3

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.



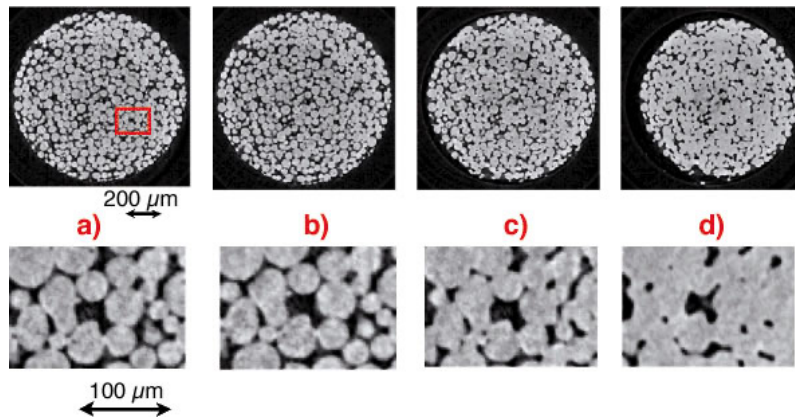
7

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 interstíciós szilárd oldat.

Korlátlan szubsztitúciós szilárd oldás 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:
$$a_{\delta} = a_A(1 - C_B) + a_B C_B = a_A + C_B(a_B - a_A)$$

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

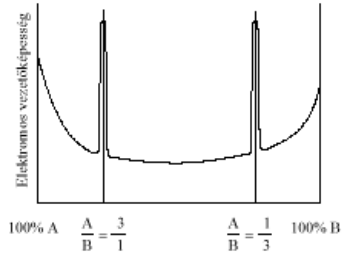
Tulajdonság

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)

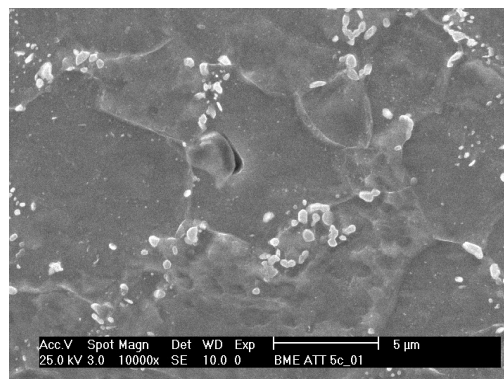
FeAl (tkk)

Ni₃Fe "permalloy"

17

Korlátozott oldódás

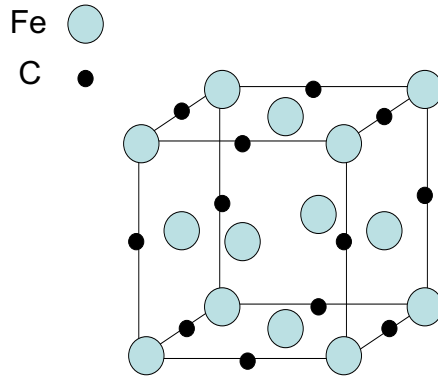
- Csak bizonyos mértékben oldják egymást
- Pl. Cu-Zn: max. 35 at% Zn



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

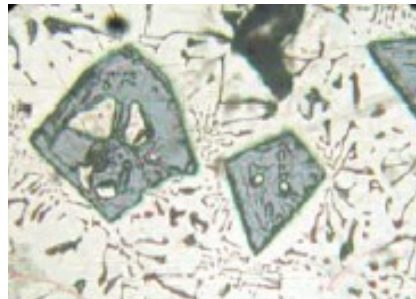
19

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

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

21

Kétkomponensű fémteni 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

22

Eutektikum, eutektoid

Apró kristályok elegye

Heterogén (kétfázisú) szerkezet

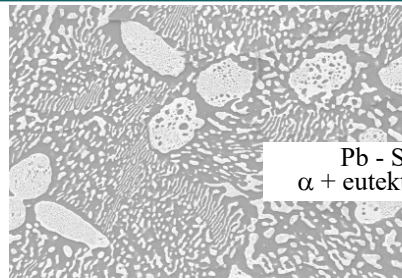
Alkotó fázisai lehetnek: színfém, szilárd oldat, vegyület

van olvadáspont (legalacsonyabb) "jól olvadó"

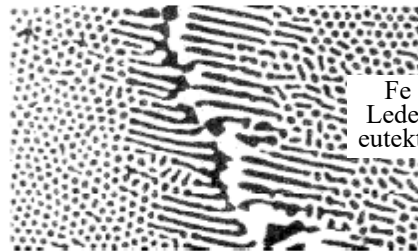
szemcsés, lemezes szerkezetű

olvadék → eutektikum (ledeburit)

szilárd → eutektoid (perlit)



Pb - Sn
 α + eutektikum

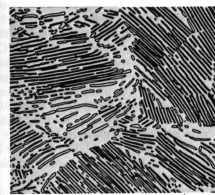


Fe - C
Ledeburit
eutektikum

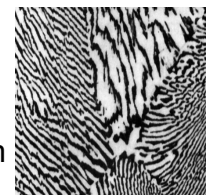
23

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

24

24

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 (lágú)

Vegyület (rideg, kemény)

Cu - 30%Pb $\alpha + \text{Pb} \Rightarrow$ lágú (önkenő)

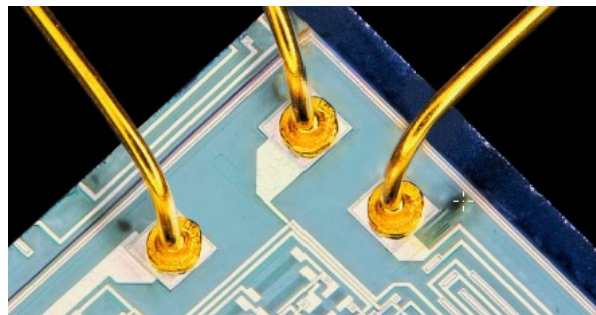
Cu - Sn (ón-bronz) $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8 \Rightarrow$ kemény (nagy szilárdságú)

Cu - Zn (sárgaréz) Cu_5Zn_8

Al - Mg - Si Mg_2Si

Bíborpestis (AuAl_2)

25



Bíborpestis

AuAl_2 intermetallikus vegyület létrejötte

26

Ötvözetek egyensúlyi diagramjai

Állapotábrák

27

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

28

Állapothatározók

Összetétel (koncentráció, C)

Hőmérséklet (T)

Nyomás (P)

29

Állapotábrák

Egyensúlyi diagramok (termodinamikai egyensúly)

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

Két- ill. többalkotós rendszerek.

30

Kétalkotós (bináris) ötvözetek egyensúlyi diagramjai

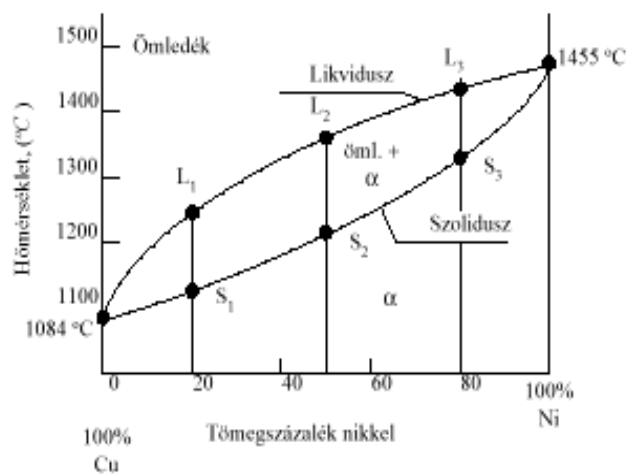
Olyan síkbeli diagram amely az ötvözetsor **tetszőleges összetételű ötvözetére, bármely kiválasztott hőmérsékleten** megadja az egyensúlyban lévő fázisok minőségét és mennyiségét.

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

Gustav Tamman \rightarrow 8 alaptípus (ideális egyensúlyi diagramok)

31

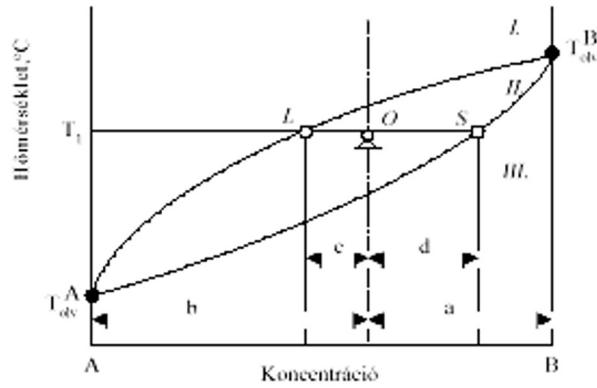
Korlátlan oldódás folyékony és szilárd fázisban



Cu - Ni

Au - Pt

32



Minőségi szabály

Mennyiségi szabály (mérlegszabály)

⇒ fázis-, szövetelem ábrák

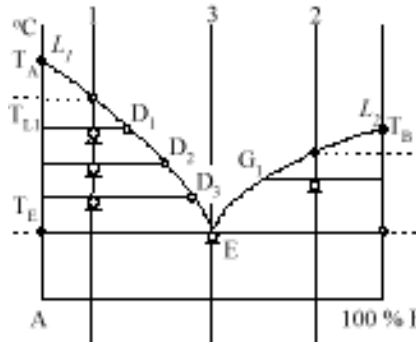
33

Kristályosodás során kialakult fázis inhomogenitása (coring)



34

Korlátlan oldódás folyékony fázisban, szilárd fázisban nincs oldódás eutektikus rendszer



Pb - Sb, Bi - Cd

eutektikum kristályosodása

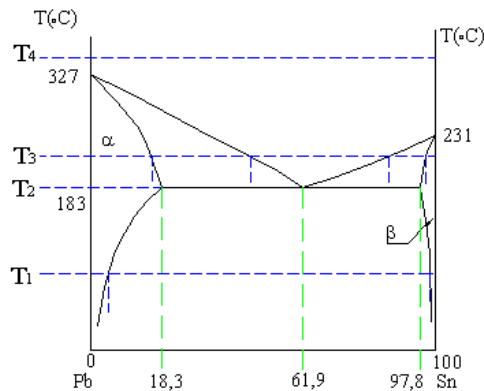
Az E összetételű olvadék mindkét alkotóra nézve telített oldat.

$S_z = 0$

Primer, szekunder szemcsék.

35

Korlátlan oldódás folyékony fázisban, szilárd fázisban korlátozott oldódás eutektikus rendszer



Pb -Sn, Pb - Zn, Al - Si

Olvadáspontok közötti különbség kicsi

Szolvusz vonal

Szegregáció,
precipitáció

36

AISI 904L
σ-fázis

Precipitáció

Szegregáció

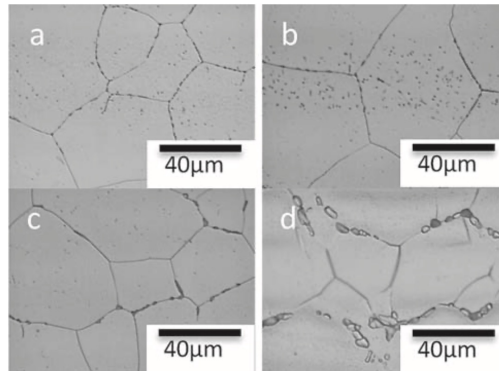
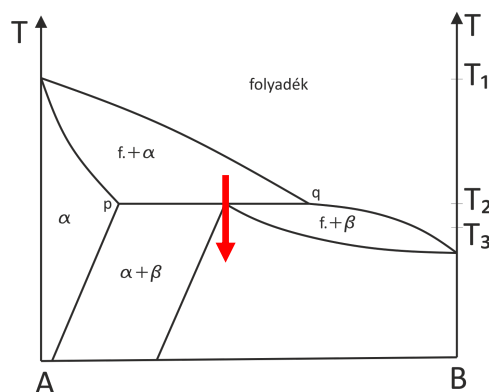


Figure 2 Morphology and distribution of σ phase in micro-structure of specimens after isothermal annealing (a - 850 °C, b - 900 °C, c - 950 °C, d - 1 000 °C) for 8h

37

37

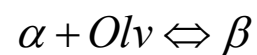
Korlátlan oldódás folyékony fázisban, szilárd fázisban korlátozott oldódás peritektikus rendszer



Olvadáspontok közötti
különbség nagy.

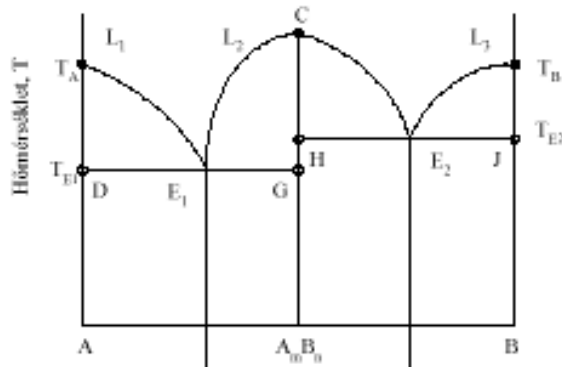
Pt-Ag

Peritektikus reakció(k)



38

Vegyületképződés (stabil fémes vegyület)

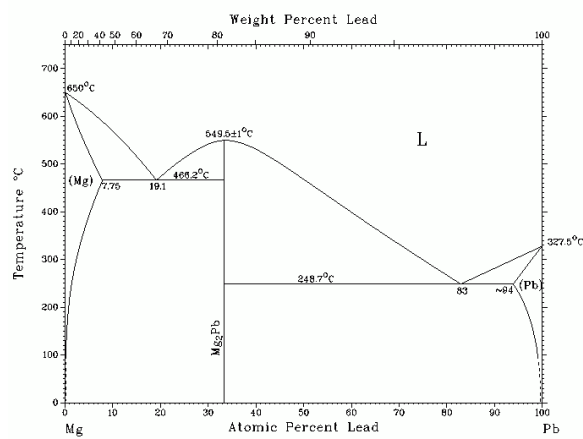


Vegyület: függőleges vonal

Ha van oldódás kiszélesedik.

Elemi állapotábrákra való bontás lehetősége.

39



40

40

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.

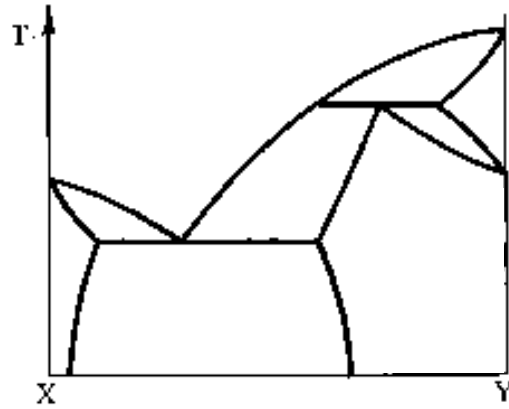
Szilárd állapotban

- 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**

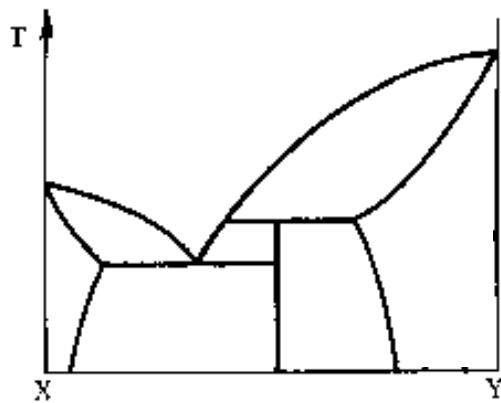
Az egyensúlyi diagramban bármely irányban vonalat metszve, a fázisok száma eggyel változik. ⇒ **Fázisátalakulások**

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.



43



44

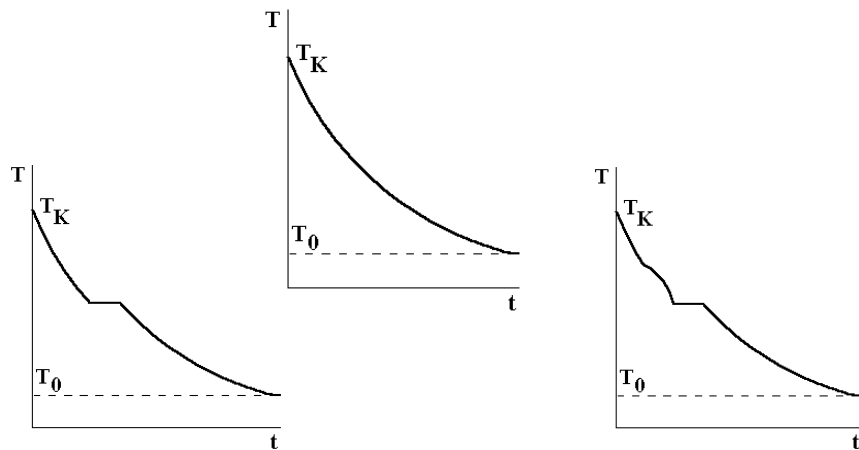
Állapotábrák kísérleti vizsgálata Newton-féle lehűlési törvény

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

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

45



Gyakran megfigyelhető: túlhűlés jelensége

46

Gibbs-féle fázisszabály

Általánosan: $Sz = K - F + 2$

Fémekben: $Sz = K - F + 1$

47

Az állapotábrákból leolvasható információ:

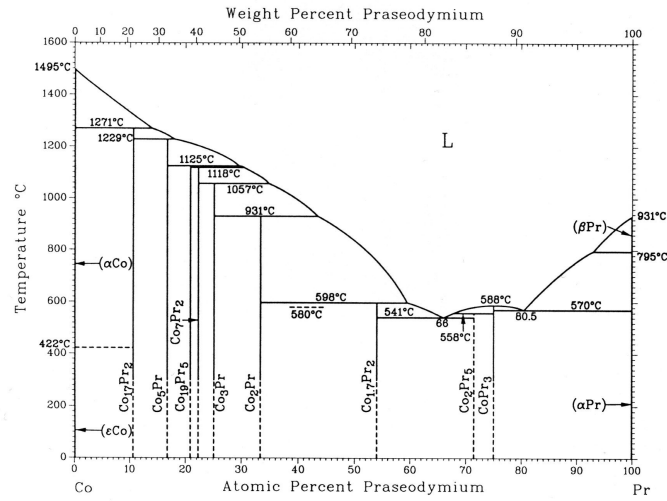
- Egyensúlyt tartó fázisok és kémiai összetételük.
- Egyensúlyi fázisok koncentrációja.
- Fázisátalakulások kezdő és befejező hőmérséklete.
- Egyensúlyi fázisok aránya.

Az állapotábrákból nem kapunk információt:

- Szövetszerkezetre.
- Hibaszerkezetre.
- Nem egyensúlyi állapotokra.

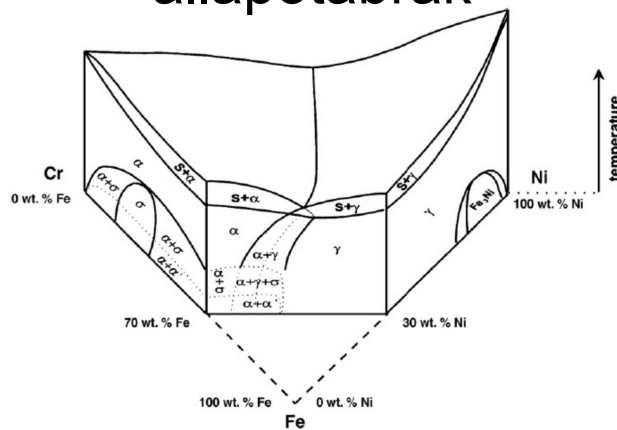
48

Co-Pr Phase Diagram



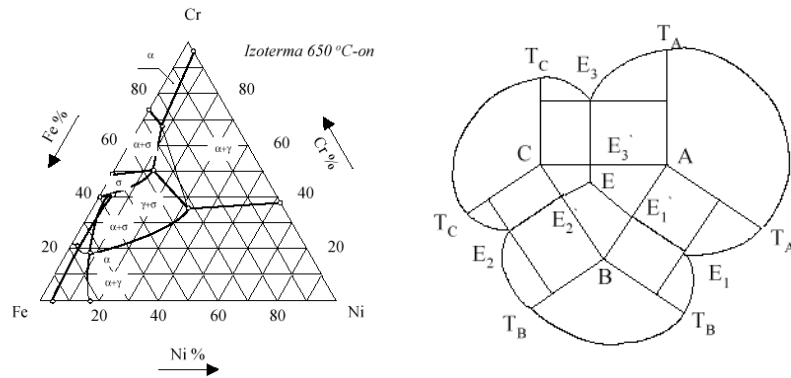
49

Háromkomponensű állapotábrák



50

50



51

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

52

52