

BINÁRNE DIAGRAMY

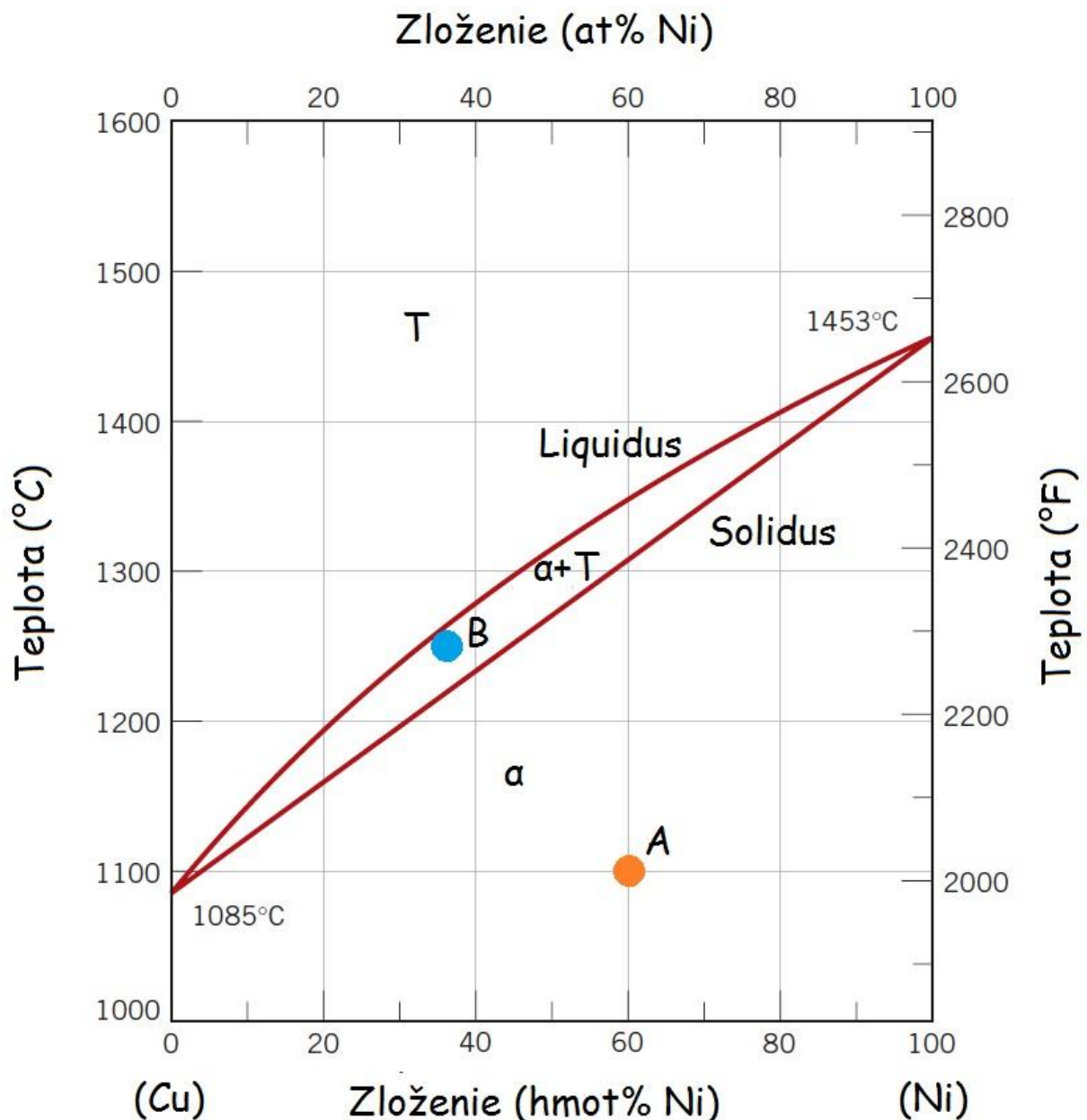
Pochopenie fázových diagramov pre zliatinové systémy je mimoriadne dôležité, pretože existuje silná korelácia medzi mikroštruktúrou a mechanickými vlastnosťami a vývoj mikroštruktúry zliatiny súvisí s charakteristikami jej fázového diagramu. Fázové diagramy navyše poskytujú cenné informácie o tavení, odlievaní, kryštalizácii a ďalších javoch.

Jeden z typov fázových diagramov je binárny diagram, v ktorom sú variabilné parametre *teplota* a *zloženie*, pri ktorom sa udržiava tlak na konštantnej hodnote (obvykle 0,101 MPa). Binárne diagramy sa zaoberajú binárnymi zliatinami, čiže tými zliatinami, ktoré obsahujú dve zložky. Ak sú prítomné viac ako dve zložky, fázové diagramy sa stávajú mimoriadne komplikovanými. Vysvetlenie princípov riadenia a interpretácie fázových diagramov je možné demonštrovať pomocou binárnych zliatin, aj keď väčšina zliatin obsahuje viac ako dve zložky.

Binárne fázové diagramy sú mapy, ktoré znázorňujú vzťahy medzi *teplotou* a *zložením* a množstvom fáz v rovnovážnom stave, ktoré ovplyvňujú mikroštruktúru zliatiny. Mnoho mikroštruktúr sa vyvíja z fázových transformácií, čiže zmien, ku ktorým dochádza pri zmene teploty (zvyčajne po ochladení). Môže to zahŕňať prechod z jednej fázy do druhej alebo vznik respektíve zánik fázy. Binárne fázové diagramy sú užitočné pri predpovedaní fázových transformácií a výsledných mikroštruktúr, ktoré môžu mať rovnovážny alebo nerovnovážny charakter.

BINÁRNE SYSTÉMY

Pravdepodobne najjednoduchším typom binárneho fázového diagramu na pochopenie a interpretáciu je typ, ktorý je charakterizovaný systémom meď (Cu) – nikel (Ni) (OBR.1). Teplota je vynesena na pozdĺžnej súradnici a jedna úsečka (spodná úsečka) predstavuje zloženie zliatiny v hmotnostných percentách niklu a druhá úsečka (horná úsečka) predstavuje zloženie zliatiny v atómových percentách niklu. Zloženie je v rozmedzí od 0 hmotn.% Ni (100 hmotn.% Cu) na ľavej strane do 100 hmotn.% Ni (0 hmotn.% Cu) na pravej strane. Na diagrame sa objavujú tri rôzne fázové oblasti alebo polia, a to oblasť alfa (α), oblasť taveniny (T) a dvojfázová oblasť $\alpha+T$. Každá oblasť je definovaná fázou alebo fázami, ktoré existujú v rozmedzí teplôt a zložením vymedzeným fázovými hraničnými čiarami.



OBR.1 Fázový diagram meď - nikel.

Tavenina T je homogénny kvapalný roztok zložený z medi aj niklu. Fáza α je substitučný tuhý roztok pozostávajúci z atómov Cu aj Ni a majúci kryštálovú štruktúru FCC (kubickú plošne centrovanú). Pri teplotách pod asi 1080°C sú meď a nikel navzájom rozpustné v tuhom stave pre všetky kompozície. Túto úplnú rozpustnosť možno vysvetliť skutočnosťou, že ako Cu, tak aj Ni majú rovnakú kryštalickú štruktúru (FCC), takmer identické atómové polomery, elektronegativity a aj podobné valenčné vrstvy. Systém meď – nikel sa nazýva izomorfný kvôli úplnej tekutej a tuhej rozpustnosti týchto dvoch komponentov.

V súvislosti s označovaním je potrebné uviesť niekoľko pripomienok. Po prvé, pre kovové zliatiny sa tuhé roztoky bežne označujú malými gréckymi písmenami (α , β , γ atď.). Ďalej, pokiaľ ide o fázové hranice, čiara oddeľujúca oblasť fázy T a $\alpha+T$ sa nazýva čiara *likvidu*. Kvapalná fáza je prítomná pri

všetkých teplotách a zloženiach nad touto čiarou. Čiara *solidu* sa nachádza medzi oblasťami α a $\alpha+T$, pod ktorými existuje iba pevná fáza α .

Na OBR.1 sa čiary likvidus a solidus pretínajú na dvoch krajných koncoch, čo zodpovedá teplotám topenia čistých zložiek. Napríklad teplota topenia čistej medi je 1085°C a čistého niklu je 1453°C. Ohrev čistej medi zodpovedá pohybu vertikálne hore po ľavej teplotnej osi. Med' zostáva tuhá až do dosiahnutia svojej teploty topenia. Transformácia tuhej látky na kvapalinu sa uskutočňuje pri teplote topenia a až do ukončenia tejto transformácie nie je možné ďalšie zahrievanie.

Pri akomkoľvek inom zložení ako je čistá zložka, nastane jav topenia v rozmedzí teplôt medzi líniami likvidus a solidus. Pevná aj kvapalná fáza budú v tomto teplotnom rozmedzí v rovnovážnom stave. Napríklad po zahriatí zliatiny so zložením 50 hmotn.% Ni – 50 hmotn.% Cu (OBR.1) začína tavenie pri približne 1280°C. Množstvo kvapalnej fázy kontinuálne rastie s teplotou až do asi 1320°C, pri ktorom je zliatina úplne roztavená.

INTERPRETÁCIA FÁZOVÝCH DIAGRAMOV

Pre binárny systém so známym zložením a teplotou, ktoré sú v rovnovážnom stave, sú k dispozícii najmenej tri druhy informácií: (1) prítomné fázy, (2) zloženie týchto fáz a (3) percentá alebo podiely fáz.

Prítomné fázy

Stanovenie prítomných fáz je pomerne jednoduché. Lokalizuje sa bod *zloženie - teplota* na diagrame a ten bod zaznamená fázu (fázy), na ktorom je príslušné fázové pole označené. Napríklad na OBR.1 by zliatina so zložením 60 hmotn.% Ni – 40 hmotn.% Cu pri 1100°C bola umiestnená v bode A. Pretože sa to nachádza v oblasti α , bude prítomná iba jedna fáza (α). Na druhej strane, 35 hmotn.% Ni – 65 hmotn.% Cu zliatiny pri 1250°C (bod B) bude pozostávať z fázy α aj z taveniny T v rovnovážnom stave.

Určenie zloženia fáz

Prvým krokom pri určovaní fázových zložení (z hľadiska koncentrácií zložiek) je umiestnenie bodu *zloženie - teplota* na fázovom diagrame. Pre jednofázové a dvojfázové oblasti sa používajú rôzne metódy. Ak je prítomná iba jedna fáza, postup je triviálny, to znamená zloženie tejto fázy je jednoducho rovnaké ako celkové zloženie zliatiny. Napríklad zliatina s 60 hmotn.% Ni – 40 hmotn.% Cu pri 1100°C (bod A, OBR.1). Pri tomto zložení a teplote je prítomná iba fáza α , ktorá má zloženie 60 hmotn.% Ni – 40 hmotn.% Cu.

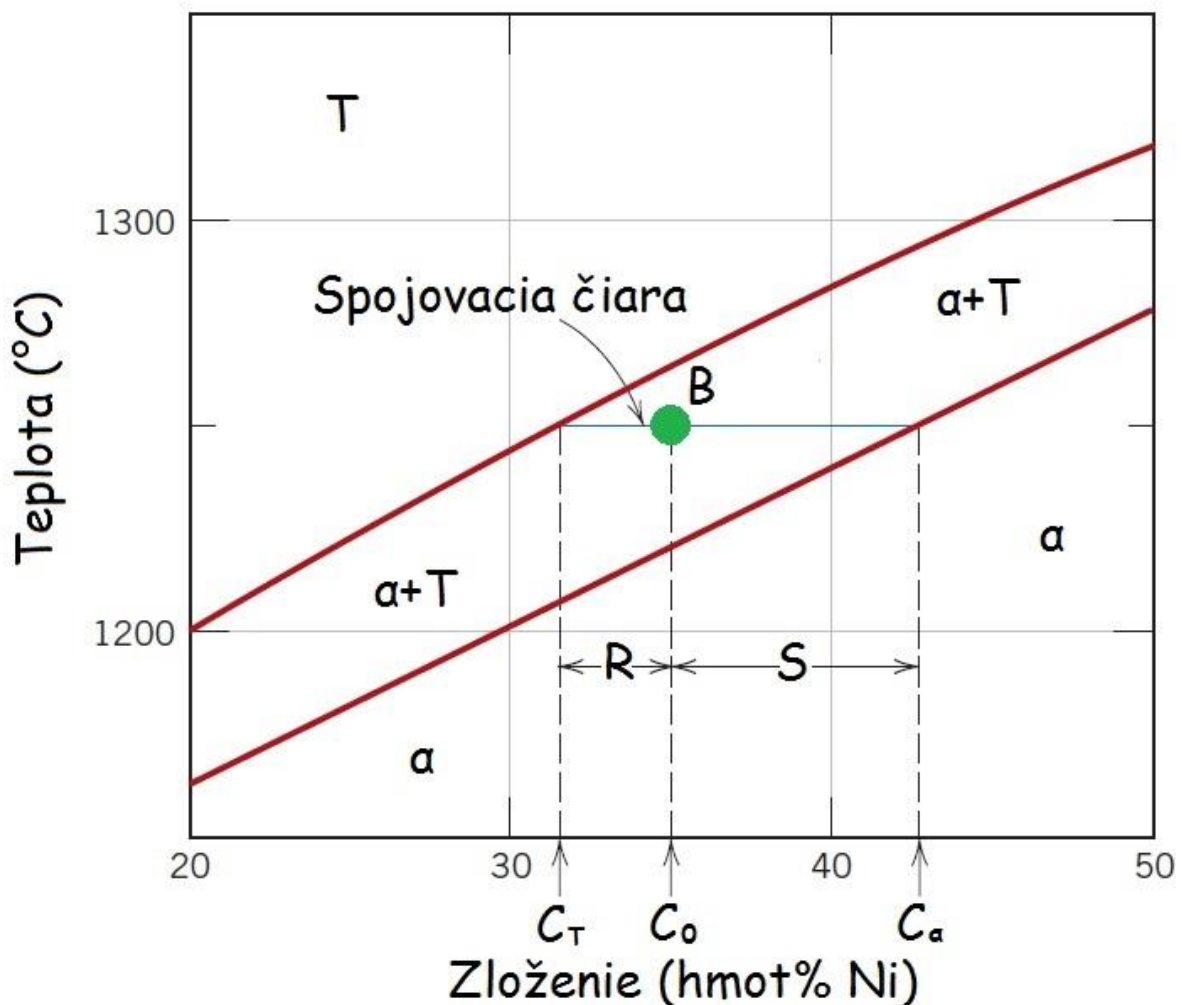
Pre zliatinu so zložením a teplotou nachádzajúcou sa v dvojfázovej oblasti je situácia komplikovanejšia. Vo všetkých dvojfázových oblastiach (a iba v dvojfázových oblastiach) si možno predstaviť sériu vodorovných čiar (jednu pri každej teplote), každá z nich je známa ako spojovacia čiara alebo niekedy ako *izoterma*. Tieto spojovacie čiary prechádzajú cez dvojfázovú oblasť a končia fázovými hraničnými čiarami na oboch stranách. Na výpočet rovnovážnych koncentrácií týchto dvoch fáz sa použije nasledujúci postup:

1. Spojovacia čiara je konštruovaná cez dvojfázovú oblasť pri teplote zliatiny.

2. Zaznamenajú sa priesečníky spojovacej čiary a hraníc fáz na oboch stranách.

3. Z týchto priesečníkov sa spúšťajú kolmé osi na vodorovnú os (os zloženia), z ktorej sa odčítava zloženie každej z príslušných fáz.

Napríklad opäť sa uvažuje zliatina s 35 hmotn.% Ni – 65 hmotn.% Cu pri 1250°C, ktorá sa nachádza v bode B na OBR.2 a leží v oblasti $\alpha+T$. Je problémom určiť zloženie (hmotn.% Ni a Cu) pre fázu α a aj taveninu T . Spojovacia čiara bola skonštruovaná cez oblasť fázy $\alpha+T$, ako je znázornené na OBR.2. Kolmica na priesečníku spojovacej čiary s hranicou likvidu sa stretáva s osou zloženia pri 31,5 hmotn.% Ni – 68,5 hmotn.% Cu, čo je zloženie kvapalnej fázy (taveniny), C_T . Rovnako pre priesečník spojovacej čiary s hranicou solidu nájdeme zloženie pre fázu tuhého roztoku α , C_α , 42,5 hmotn.% Ni – 57,5 hmotn.% Cu.



OBR.2 Časť fázového diagramu med' - nikel, pre ktorú sú v bode B určené zloženia a fázové množstvá.

Určenie fázových množstiev

Relatívne množstvá (ako podiel alebo percento) fáz prítomných v rovnovážnom stave sa môžu tiež vypočítať pomocou fázových diagramov. Opäť platí, že jednofázové a dvojfázové situácie sa musia spracovať samostatne. Riešenie v jednofázovej oblasti je jednoduché, pretože je prítomná len jedna

fáza a zliatina sa úplne skladá z tejto fázy. To znamená, že fázový podiel je 1,0 alebo alternatívne, percento je 100%. Z predchádzajúceho príkladu pre zliatinu s 60 hmotn.% Ni-40 hmotn.% Cu pri 1100°C (bod A na OBR.1), je prítomná len fáza α , z tohto dôvodu je zliatina úplne alebo 100% α .

Ak sa poloha *zloženie - teplota* nachádza v dvojfázovej oblasti, veci sú zložitejšie. Spojovacia čiara musí byť použitá v spojení s postupom, ktorý sa často nazýva *pákové pravidlo* (alebo pravidlo inverznej páky), ktoré sa uplatňuje takto:

1. Spojovacia čiara je konštruovaná cez dvojfázovú oblasť pri teplote zliatiny.
2. Celkové zloženie zliatiny sa nachádza na spojovacej čiare.
3. Podiel jednej fázy sa vypočíta tak, že dĺžka jednej časti spojovacej čiary od bodu *zloženie - teplota* po fázovú hranicu pre druhú fázu sa vydolí celkovou dĺžkou spojovacej čiary.
4. Podiel druhej fázy sa určuje rovnakým spôsobom.
5. Ak sú požadované fázové percentá, každý fázový podiel sa vynásobí 100. Keď je os zloženia zobrazená v hmotnostných percentách, fázové podiely vypočítané pomocou pákového pravidla sú hmotnostné podiely - hmotnosť špecifickej fázy sa vydolí celkovou hmotnosťou zliatiny. Hmotnosť každej fázy sa vypočíta z produktu každého fázového podielu a celkovej hmotnosti zliatiny.

Pri použití pákového pravidla je možné dĺžky segmentov spojovacej čiary určiť buď priamym meraním z fázového diagramu pomocou lineárnej stupnice, prednostne odstupňovanej v milimetroch, alebo odpočítaním kompozícií od osi zloženia.

Znova sa použije príklad zobrazený na OBR.2, na ktorom sú pri 1250°C prítomné fáza α a tavenina T pre zliatinu s 35 hmotn.% Ni – 65 hmotn.% Cu. Problém je spočítať podiel každej z fáz α a taveniny T . Bola skonštruovaná spojovacia čiara, ktorá sa použila na stanovenie zloženia α a T fázy. Nech je celkové zloženie zliatiny umiestnené pozdĺž spojovacej čiary a označené ako C_0 , a hmotnostné podiely sú reprezentované ako W_T a W_α pre príslušné fázy.

$$W_\alpha + W_T = 1$$

Pretože sú prítomné iba dve fázy, musí sa súčet ich hmotnostných zlomkov rovnať 1.

Z pákového pravidla možno vypočítať W_T podľa

$$W_T = \frac{S}{R + S}$$

alebo

$$W_T = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_T}$$

Zloženie je potrebné špecifikovať iba v prípade jednej zo zložiek binárnej zliatiny. Pre predchádzajúci výpočet sa použije hmotnostné percento niklu (t. j. $C_0 = 35$ hmotn.% Ni, $C_\alpha = 42,5$ hmotn.% Ni a $C_T = 31,5$ hmotn.% Ni) a tak

$$W_T = \frac{42,5 - 35}{42,5 - 31,5} = 0,68$$

Podobne pre fázu α

$$W_\alpha = \frac{R}{R + S}$$

$$W_\alpha = \frac{C_0 - C_T}{C_\alpha - C_T}$$

$$W_\alpha = \frac{35 - 31,5}{42,5 - 31,5} = 0,32$$

Samozrejme, rovnaké výsledky sa dajú získať, ak sú zloženia vyjadrené v hmotnostných percentách medzi namiesto niklu.

Pákové pravidlo sa teda môže použiť na stanovenie relatívnych množstiev alebo podielov fáz v ľubovoľnej dvojfázovej oblasti pre binárnu zliatinu, ak je známa teplota a zloženie a ak bol nastolený rovnovážny stav.

Viacfázové zliatiny

Pre viacfázové zliatiny je často pohodlnejšie určiť relatívne množstvo fázy z hľadiska objemového podielu ako hmotnostného podielu. Fázové objemové podiely sú výhodné, pretože je možné ich určiť skúmaním mikroštruktúry (skôr ako u hmotnostných podielov). Ďalej možno vlastnosti viacfázovej zliatiny odhadnúť na základe objemových podielov.

Pre zliatinu pozostávajúcu z fáz α a β , objemový podiel fázy α , V_α , je definovaný ako

$$V_\alpha = \frac{v_\alpha}{v_\alpha + v_\beta}$$

objemový podiel fázy β , V_β , je definovaný ako

$$V_\beta = \frac{v_\beta}{v_\alpha + v_\beta}$$

kde v_α a v_β označujú objemy príslušných fáz v zliatine.

Pre zliatinu pozostávajúcu z dvoch fáz platí

$$V_\alpha + V_\beta = 1$$

Príležitostne je požadovaná premena z hmotnostného podielu na objemový podiel (alebo naopak). Rovnice, ktoré uľahčujú tieto konverzie, sú nasledujúce:

$$V_\alpha = \frac{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_\beta}{\rho_\beta}}$$

$$V_{\beta} = \frac{\frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}$$

$$W_{\alpha} = \frac{V_{\alpha} \times \rho_{\alpha}}{V_{\alpha} \times \rho_{\alpha} + V_{\beta} \times \rho_{\beta}}$$

$$W_{\beta} = \frac{V_{\beta} \times \rho_{\beta}}{V_{\alpha} \times \rho_{\alpha} + V_{\beta} \times \rho_{\beta}}$$

kde ρ_{α} a ρ_{β} označujú hustoty príslušných fáz v zliatine.

Pre fázu α platí

$$\rho_{\alpha} = \frac{100}{\frac{C_{1\alpha}}{\rho_1} + \frac{C_{2\alpha}}{\rho_2}}$$

Podobne pre fázu β platí

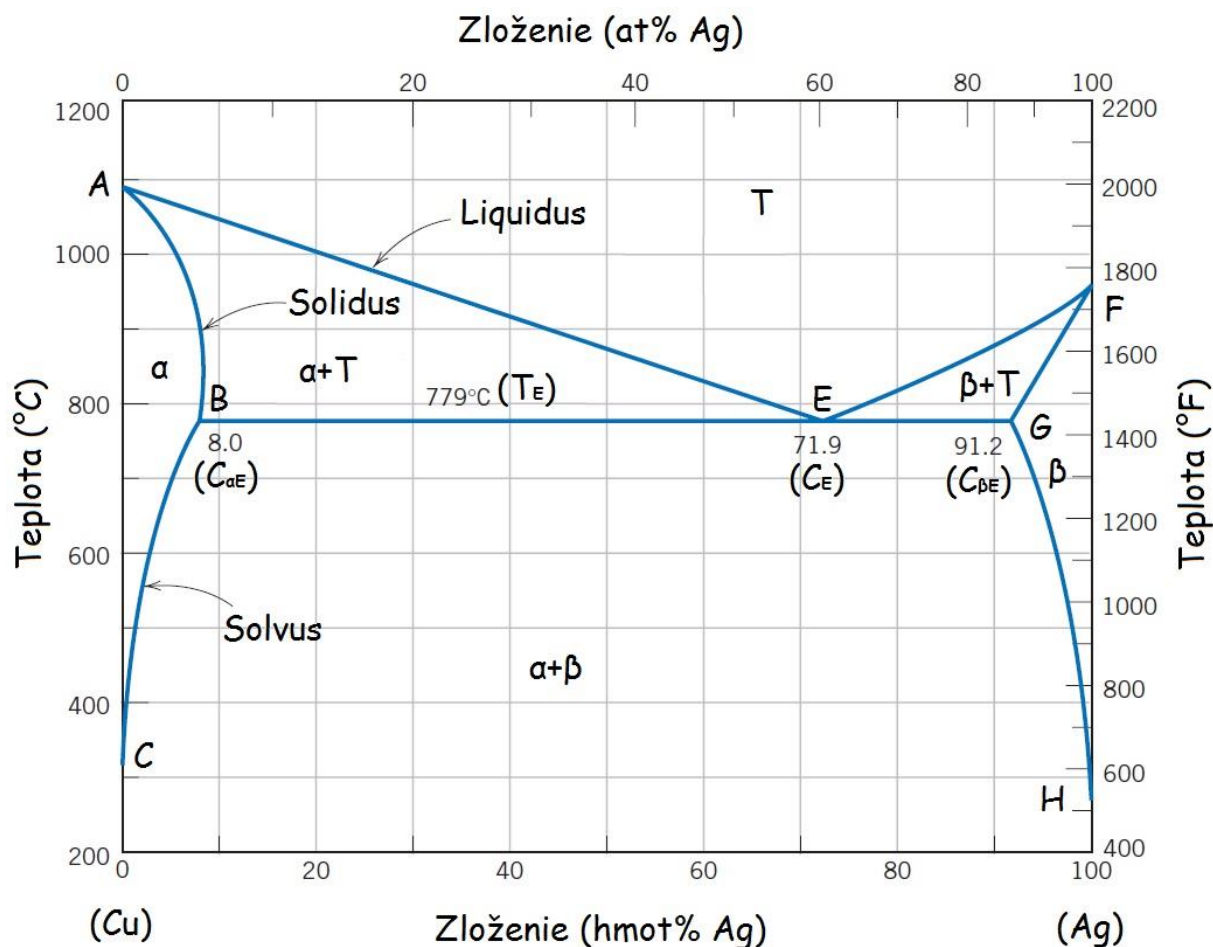
$$\rho_{\beta} = \frac{100}{\frac{C_{1\beta}}{\rho_1} + \frac{C_{2\beta}}{\rho_2}}$$

kde C_1 a C_2 označujú koncentrácie hmotnostných percent jednotlivých zložiek zliatiny. ρ_1 a ρ_2 označujú hustoty príslušných zložiek zliatiny.

Keď sa hustoty fáz v dvojfázovej zliatine významne líšia, bude tu dosť veľký rozdiel medzi hmotnostnými a objemovými podielmi. Naopak, ak sú hustoty fáz rovnaké, hmotnostné a objemové podiely budú identické.

BINÁRNE EUTEKTICKÉ SYSTÉMY

Iný typ bežného a relatívne jednoduchého fázového diagramu nájdeného pre binárne zliatiny je uvedený na OBR.3 pre systém meď (Cu) – striebro (Ag). Tento typ je známy ako binárny eutektický fázový diagram. Mnoho funkcií tohto fázového diagramu je dôležitých a stojí za zmienku. Najskôr sa na diagrame nachádzajú tri jednofázové oblasti: α , β a tavenina T . Fáza α je tuhý roztok bohatý na meď, má ako rozpustenú zložku striebro a kryštálovú štruktúru FCC. Fáza β je tuhý roztok a má tiež štruktúru FCC, ale rozpustenou látkou je meď. Čistá meď a čisté striebro sa tiež považujú za fázy α , respektíve β .



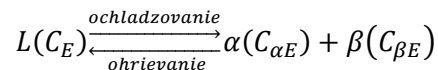
OBR.3 Fázový diagram meď - striebro.

Rozpustnosť v každej z týchto tuhých fáz je obmedzená tým, že pri akejkoľvek teplote pod čiarou BEG sa rozpustí iba obmedzená koncentrácia striebra v medi (pre α fázu) a podobne pre meď v striebre (pre β fázu). Limit rozpustnosti pre α fázu zodpovedá hraničnej čiare označenej CBA medzi oblasťami fázy $\alpha/(\alpha+\beta)$ a $\alpha/(\alpha+T)$, kde stúpa s teplotou na maximum (8,0 hmotn.% Ag pri 779°C) v bode B a klesá späť na nulu pri teplote topenia čistej medi, bod A (1085°C). Pri teplotách pod 779°C sa hraničná čiara tuhej rozpustnosti oddeľujúca oblasti fázy α a $\alpha+\beta$ označuje ako čiara *solvus*. Hranica AB medzi poľami α a $\alpha+T$ je čiara *solidus*, ako je to znázornené na OBR.3. Pre β fázu existujú obe línie, *solvus* a *solidus*, HG a GF. Maximálna rozpustnosť medi vo fáze β , bod G (8,8 hmotn.% Cu), sa tiež vyskytuje pri 779°C. Vodorovná čiara BEG, ktorá je rovnobežná s osou zloženia a rozkladá sa medzi týmito polohami maximálnej rozpustnosti, sa môže tiež považovať za čiara *solidus*. Predstavuje najnižšiu teplotu, pri ktorej môže existovať kvapalná fáza pre každú zliatinu medi a striebra, ktorá je v rovnovážnom stave.

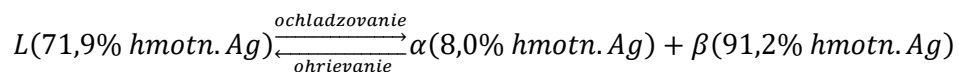
V diagrame meď – striebro sú aj tri dvojfázové oblasti, $\alpha+T$, $\beta+T$ a $\alpha+\beta$. Tuhé roztoky α -fáza a β -fáza koexistujú pre všetky zloženia a teploty v rámci fázového poľa $\alpha+\beta$. Fázy $\alpha+T$ a $\beta+T$ tiež koexistujú v ich príslušných fázových oblastiach. Zloženia a relatívne množstvá pre fázy sa môžu určiť pomocou spojovacích čiar a pákového pravidla, ako je uvedené vyššie.

Keď sa do medi pridáva striebro, teplota, pri ktorej sa zliatiny stanú úplne tekutými, klesá pozdĺž línie likvidu, línie AE. Teplota topenia medi sa teda znižuje pridaním striebra. To isté možno povedať o striebre, čiže zavedenie medi znižuje teplotu úplného topenia pozdĺž druhej línie likvidu, FE. Tieto čiary likvidu sa stretávajú v bode E fázového diagramu, cez ktorý prechádza aj vodorovná izotermická čiara BEG. Bod E sa nazýva *invariantný bod*, ktorý je určený zložením C_E a teplotou T_E ; pre systém meď – striebro sú hodnoty C_E a T_E 71,9 hmotn.% Ag a 779°C.

Pre zliatinu zloženia C_E nastáva dôležitá reakcia, keď mení teplotu pri prechode cez T_E a táto reakcia môže byť napísaná nasledovne:



Alebo po ochladení sa kvapalná fáza transformuje na dve pevné fázy α a β pri teplote T_E . Opačná reakcia nastáva pri zahrievaní. Toto sa nazýva *eutektická reakcia* (eutektický znamená „ľahko taviteľný“) a C_E predstavuje *eutektické zloženie* a T_E predstavuje *eutektickú teplotu*. $C_{\alpha E}$ a $C_{\beta E}$ sú príslušné zloženia fáz α a β v T_E . Pre systém meď – striebro teda možno eutektickú reakciu napísať nasledovne:



Horizontálna čiara solidu v T_E sa často nazýva *eutektická izoterma*.

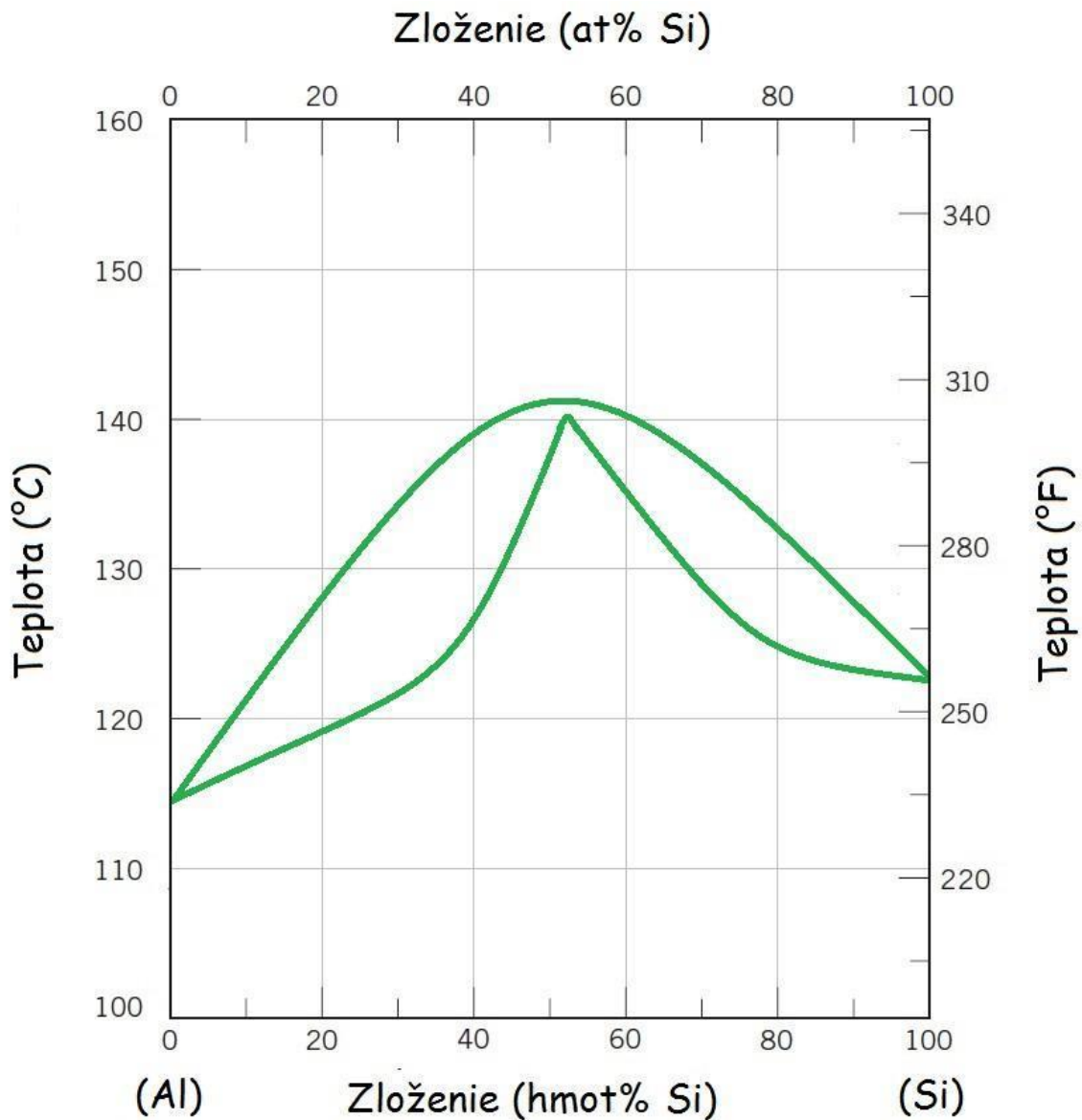
Eutektická reakcia je po ochladení podobná tuhnutiu čistých zložiek tým, že reakcia končí pri konštantnej teplote alebo izotermicky pri T_E . Avšak, tuhý produkt eutektického tuhnutia sú vždy dve tuhé fázy, zatiaľ čo pre čistú zložku sa tvorí iba jedna fáza. Kvôli tejto eutektickej reakcii, fázové diagramy podobné diagramu na OBR.3 sa nazývajú *eutektické fázové diagramy*. Komponenty vykazujúce toto správanie zahŕňajú eutektický systém.

Pri konštrukcii binárnych fázových diagramov je dôležité pochopiť, že jedna alebo najviac dve fázy môžu byť vo fázovom poli v rovnovážnom stave. To platí pre fázové diagramy na OBR.1 a OBR.3. Pre eutektický systém môžu byť tri fázy (α , β a T) v rovnovážnom stave, ale iba v bodoch pozdĺž eutektickej izotermy. Ďalším všeobecným pravidlom je, že jednofázové oblasti sú vždy navzájom oddelené dvojfázovou oblasťou, ktorá sa skladá z dvoch jednofázových oblastí, ktoré oddeľuje. Napríklad pole $\alpha+\beta$ sa nachádza medzi jednofázovými oblasťami α a β na OBR.3.

ZADANIE: Pre zliatinu 28 hmotn.% Si – 72 hmotn.% Al pri 128°C určte:

- Popíšte diagram.
- Aké fázy sú prítomné v diagrame?
- Aké je zloženie fáz?
- Vypočítajte relatívne množstvo každej prítomnej fázy z hľadiska hmotnostného podielu a aj z hľadiska objemového podielu.

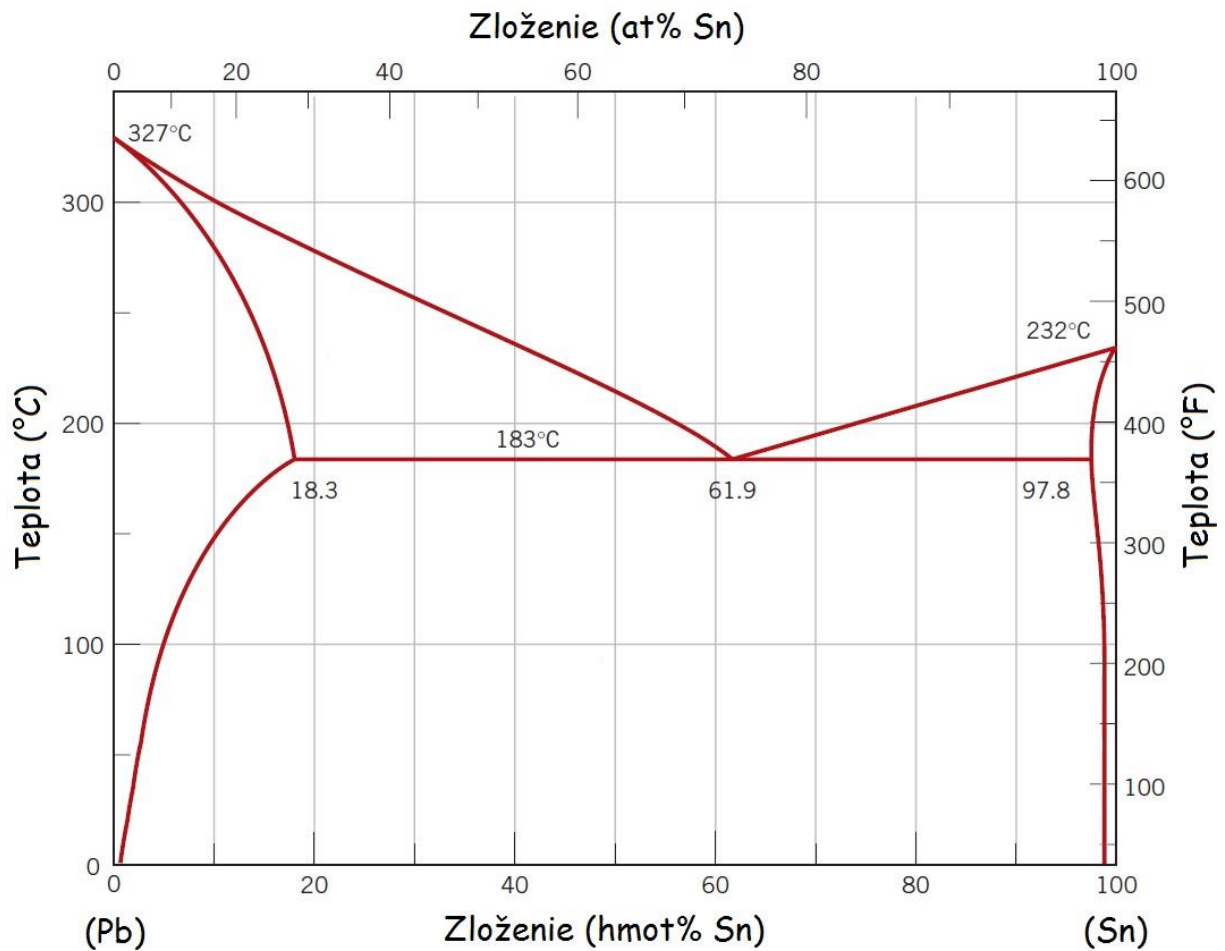
Pri teplote 128°C má Al hustotu 2,52 g/cm³ a Si má hustotu 2,24 g/cm³.



ZADANIE: Pre zliatinu 40 hmotn.% Sn – 60 hmotn.% Pb pri 150°C určte:

- Popíšte diagram.
- Aké fázy sú prítomné v diagrame?
- Aké je zloženie fáz?
- Vypočítajte relatívne množstvo každej prítomnej fázy z hľadiska hmotnostného podielu a aj z hľadiska objemového podielu.

Pri teplote 150°C má Pb hustotu 11,23 g/cm³ a Sn má hustotu 7,24 g/cm³.



ZADANIE: Pre zliatinu 45 hmotn.% Si – 55 hmotn.% Mg pri 180°C určte:

- Popíšte diagram.
- Aké fázy sú prítomné v diagrame?
- Aké je zloženie fáz?
- Vypočítajte relatívne množstvo každej prítomnej fázy z hľadiska hmotnostného podielu a aj z hľadiska objemového podielu.

Pri teplote 180°C má Mg hustotu 1,35 g/cm³ a Si má hustotu 2,13 g/cm³.

