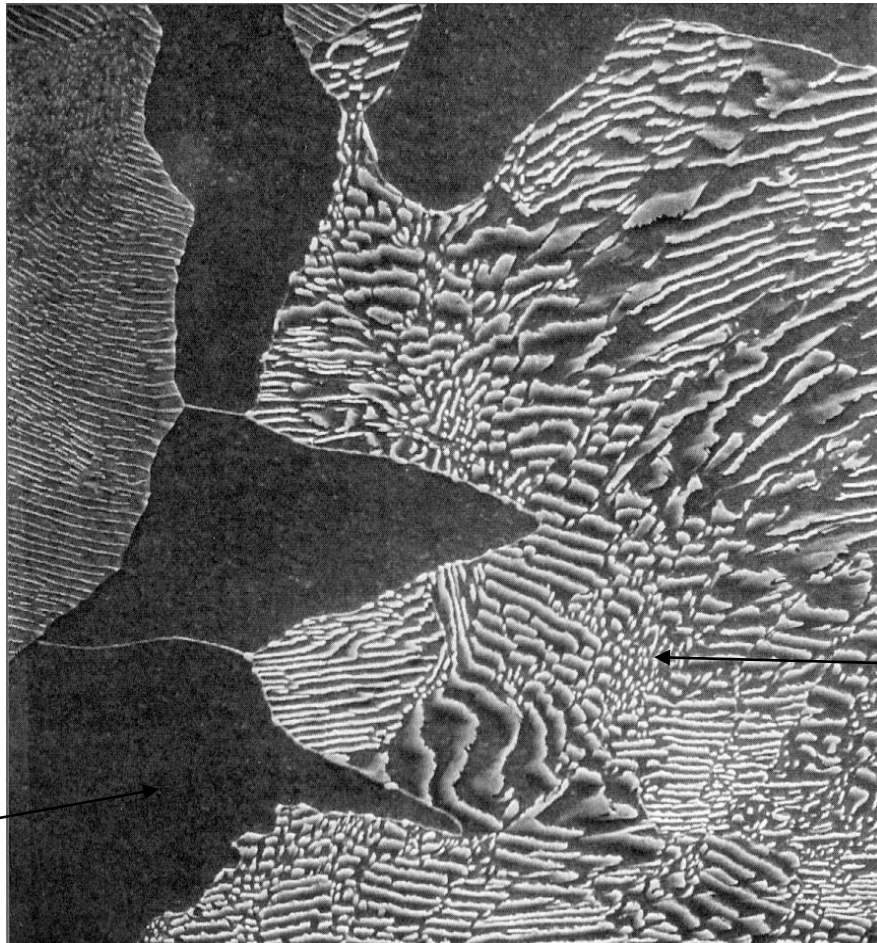


Διαγράμματα φάσεων-Phase Diagrams



Φωτογραφία
ηλεκτρονικού
μικροσκοπίου που
δείχνει την
μικροκρυσταλλική
δομή ανθρακούχου
χάλυβα με
περιεκτικότητα
0,44%C

Φερρίτης

Περλίτης
(φερρίτης+σεμεντίτης)

Φάσεις -Συστατικά συστήματος Ορολογία

- Συστατικό:** Καθαρά μέταλλα ή και ουσίες από τις οποίες αποτελείται ένα κράμα
- Φάση:** Το ομογενές μέρος ενός συστήματος το οποίο έχει ίδια χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά
- Σύστημα:** π.χ Σειρά κραμάτων αποτελούμενα από ίδια συστατικά αλλά διαφορετικής σύστασης

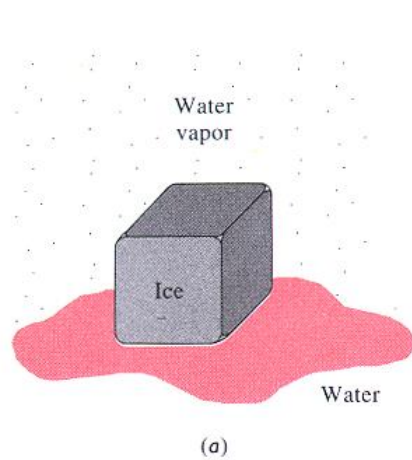
Κανόνας των φάσεων (Phase Rule)

$$F=C+n-P$$

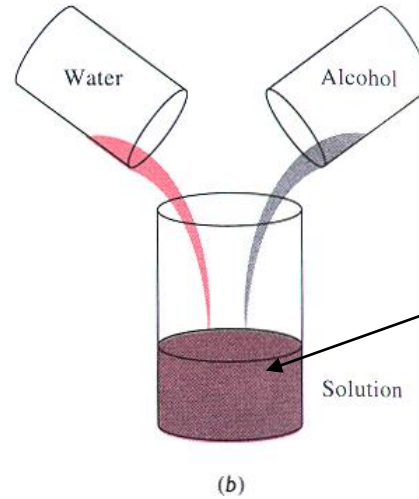
- Φάση (Phase)** P
- Συστατικό (Component)** C
- Εξωτερικοί παράγοντες** n « Πίεση ,θερμοκρασία »
- Βαθμοί ελευθερίας** F « Πίεση ,θερμοκρασία ,σύσταση»

Συστατικά και φάσεις

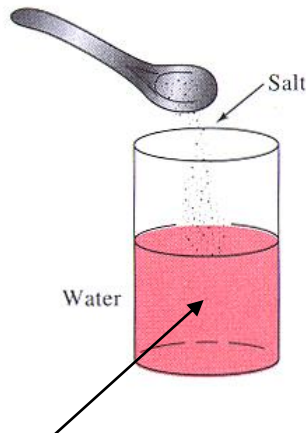
1 συστατικό
3 φάσεις



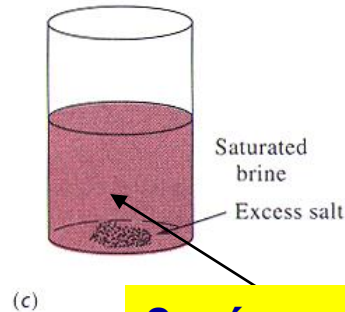
2 συστατικά
1 φάση



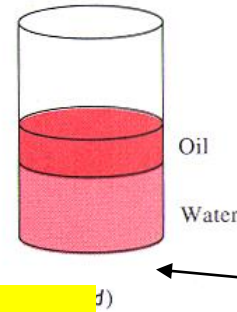
2 συστατικά
1 φάση



2 φάσεις
2 συστατικά

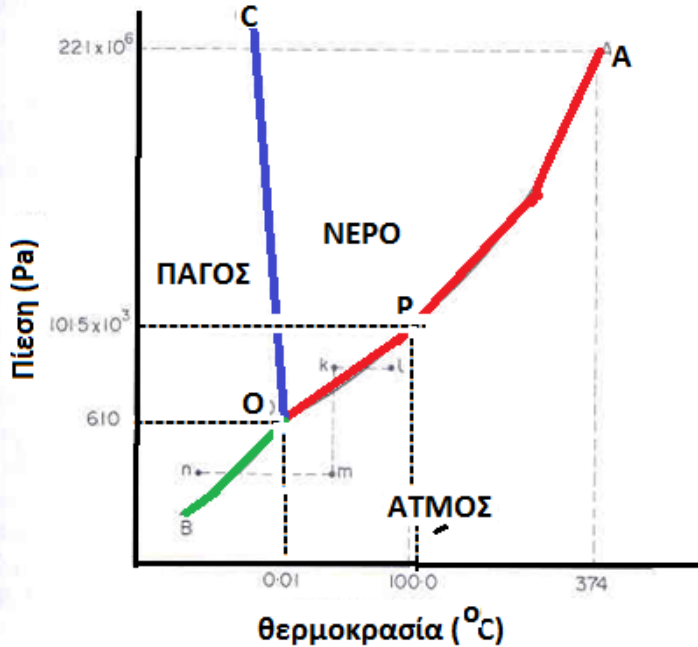


2 φάσεις
2 συστατικά



Παραδείγματα εφαρμογής του κανόνα των φάσεων

Νερό H_2O : $C=1$, $n=2$, $F=3-P$



- ($P=1$ → $F=2$
- ($P=2$ → $F=1$
- ($P=3$ → $F=0$

Παραδείγματα εφαρμογής του κανόνα των φάσεων

Σύστημα δύο μετάλλων

$$C=2, n=1 \longrightarrow F=3-P$$

$$\text{Για } P=1 \text{ (Τήγμα ή στερεό διάλυμα)} \longrightarrow F=2$$

$$\text{Για } P=2 \text{ (Τήγμα } \rightleftharpoons \text{ Στερεό)} \longrightarrow F=1$$

$$\text{Για } P=3 \text{ (Τήγμα και δύο στερεά)} \longrightarrow F=0$$

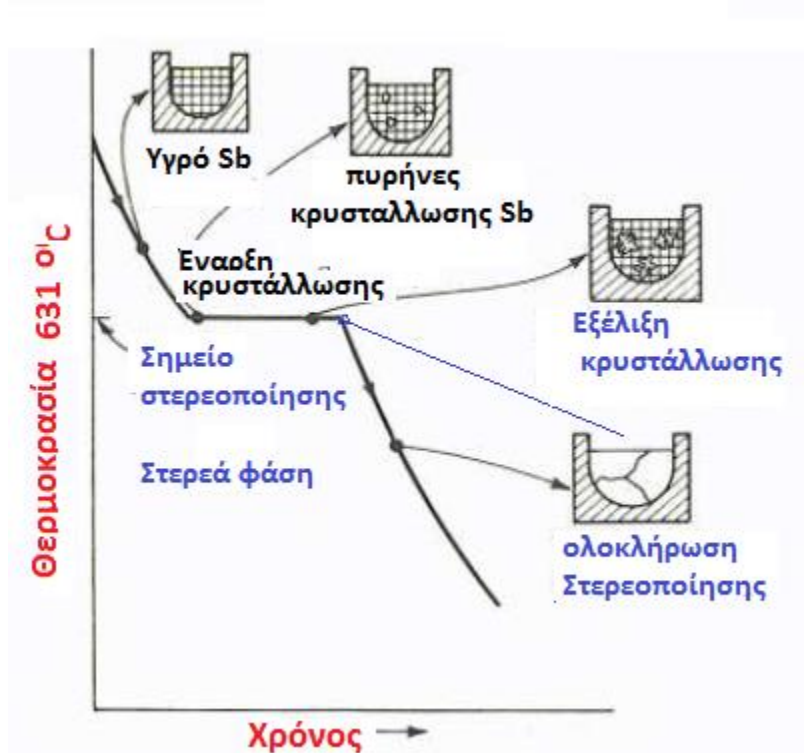
Θερμική ανάλυση κράματος (Thermal analysis)

Καμπύλες ψύξης (Cooling curves)

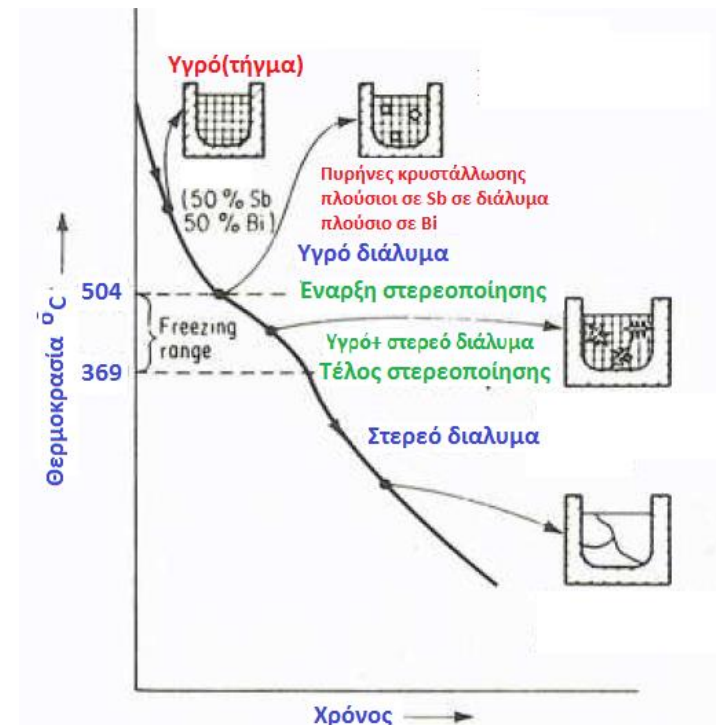


Θερμική ανάλυση κράματος (Thermal analysis)

Καμπύλες ψύξης (Cooling curves)



Καθαρό Μέταλλο Sb



Πλήρως αναμίξιμα μέταλλα

Διαγράμματα Ισορροπίας φάσεων-Phase Diagrams

Βασικές έννοιες

Ελεύθερη ενέργεια (Free Energy):

Είναι συνάρτηση της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος και της αταξίας της δομής

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

όπου: H: Ενθαλπία ; S: Εντροπία

Ισορροπία (Equilibrium): Ένα σύστημα είναι σε ισορροπία όταν η ελεύθερη ενέργεια είναι ελάχιστη κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης ,θερμοκρασίας ,σύστασης και οι τα χαρακτηριστικά του δεν μεταβάλλονται με το χρόνο. Το σύστημα είναι σταθερό.

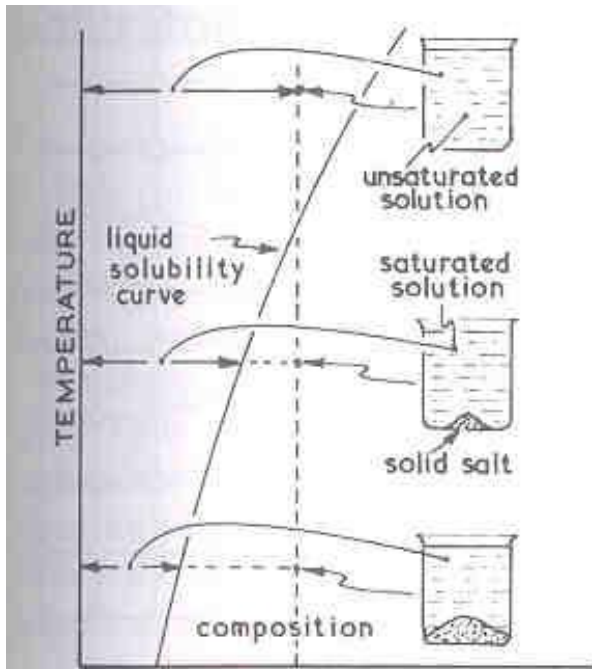
Ισορροπία φάσεων (Phase Equilibrium): Αναφέρεται σε ένα σταθερό σύστημα που αποτελείται από δύο ή περισσότερες φάσεις και οι οποίες δεν μεταβάλλονται με το χρόνο

Ασταθής κατάσταση (Non-equilibrium or metastable): Ο απαιτούμενος χρόνος για την αποκατάσταση της ισορροπίας είναι πολύ μεγάλος . Το σύστημα βρίσκεται σε μετασταθής κατάσταση.

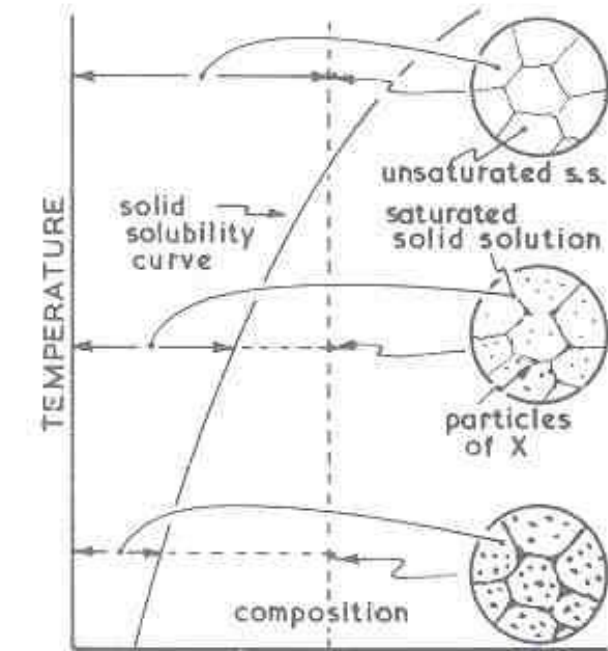
**Τι πληροφορίες μπορούμε να
διαβάσουμε από ένα
Διάγραμμα Φάσεων;**

**Βασική προϋπόθεση
για το σχηματισμό κράτους
με πρακτικό ενδιαφέρον(;)**

Διαλυτότητα στη στερεά κατάσταση



Υγρό διάλυμα



Στερεό διάλυμα

Συστήματα μεταλλικών κραμάτων

- Δυαδικά ισόμορφα συστήματα (Στερεά διαλύματα)
- Δυαδικά ευτηκτικά συστήματα
 - (1) Τα συστατικά είναι πλήρως αδιάλυτα στη στερεά κατάσταση
 - (2) Τα συστήματα είναι μερικώς διαλυτά στη στερεά κατάσταση
- Συστήματα με περιτηκτική αντίδραση
- Συστήματα με ενδιάμεσες φάσεις
- Διαμεταλλικές ενώσεις (Intermetallic compounds)

Διαδικά ισόμορφα συστήματα (Στερεά διαλύματα)

Τα συστατικά τους είναι πλήρως διαλυτά (αναμίξιμα)

στη στερεά κατάσταση(δηλαδή σχηματίζουν μία φάση) και διακρίνονται σε

Στερεά διαλύματα υποκατάστασης

Cu-Ni, Ni-Pd, Fe-Cr, Fe-Ni, Au-Pt, Cr-W, Bi-Sb, Ag-Au

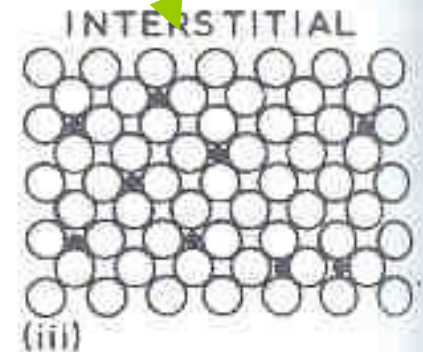
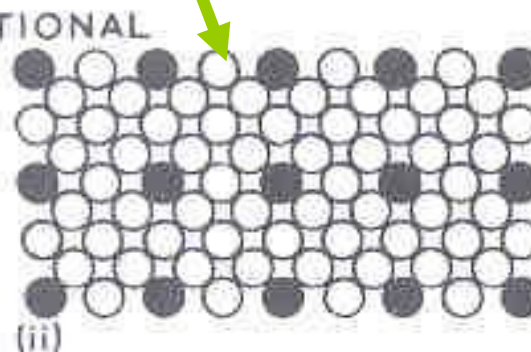
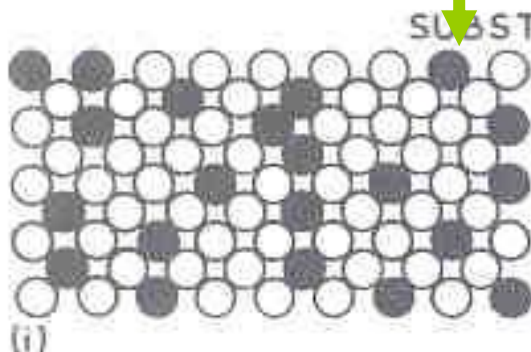
Ανάλογα με τον τρόπο διασποράς των ατομικών του διαλυμένου μετάλλου στο κρυσταλλικό πλέγμα διακρίνονται σε

(1) Στερεά διαλύματα καθορισμένης τάξης

(2) Μη καθορισμένης τάξης

Στερεά διαλύματα παρεμβολής

Δημιουργούνται με παρεμβολή C,N,Si



Στερεά διαλύματα

Προϋποθέσεις σχηματισμού:

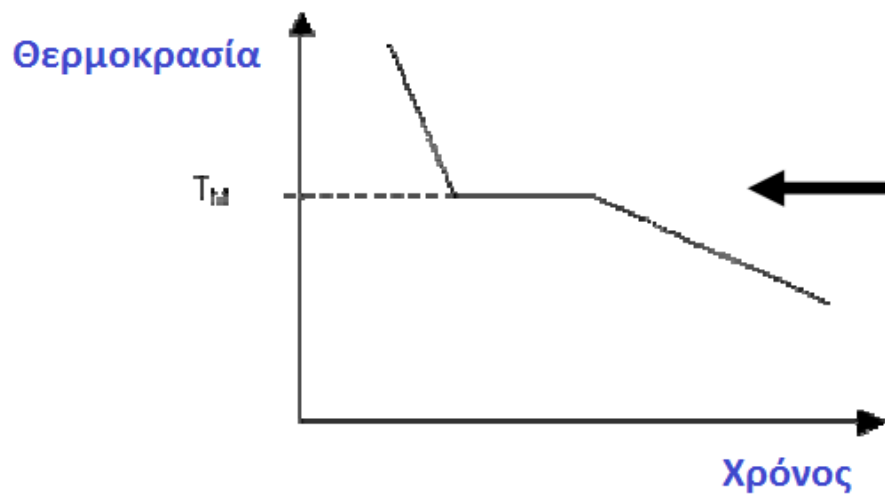
• **Ατομική ακτίνα** : Για στερεά διαλύματα υποκατάστασης οι ατομικές ακτίνες των δύο μετάλλων δεν διαφέρουν πάνω από 15%. Από 7-14% έχουμε περιορισμένη διαλυτότητα. Για διαφορά <7% έχουμε απεριόριστη διαλυτότητα.

Για στερεά διαλύματα παρεμβολής τα άτομα της πρόσμειξης πρέπει να είναι πολύ μικρά σε σχέση με τα άτομα του διαλύτη.

• **Χημική συγγένεια** : Η παρόμοια ηλεκτροθετικότητα ευνοεί το σχηματισμό στερεού διαλύματος

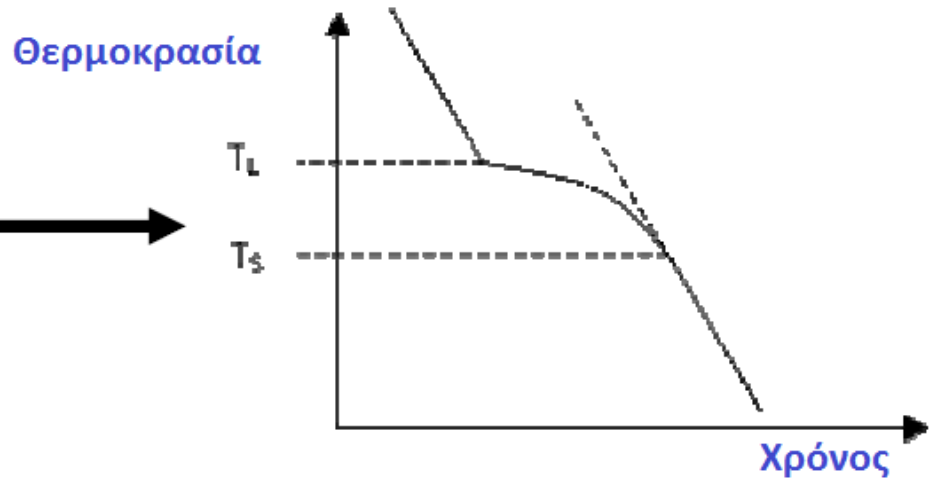
• **Σθένος** : Τα άτομα με μικρό σθένος διαλύουν μεγάλες ποσότητες ατόμων με μεγάλο σθένος

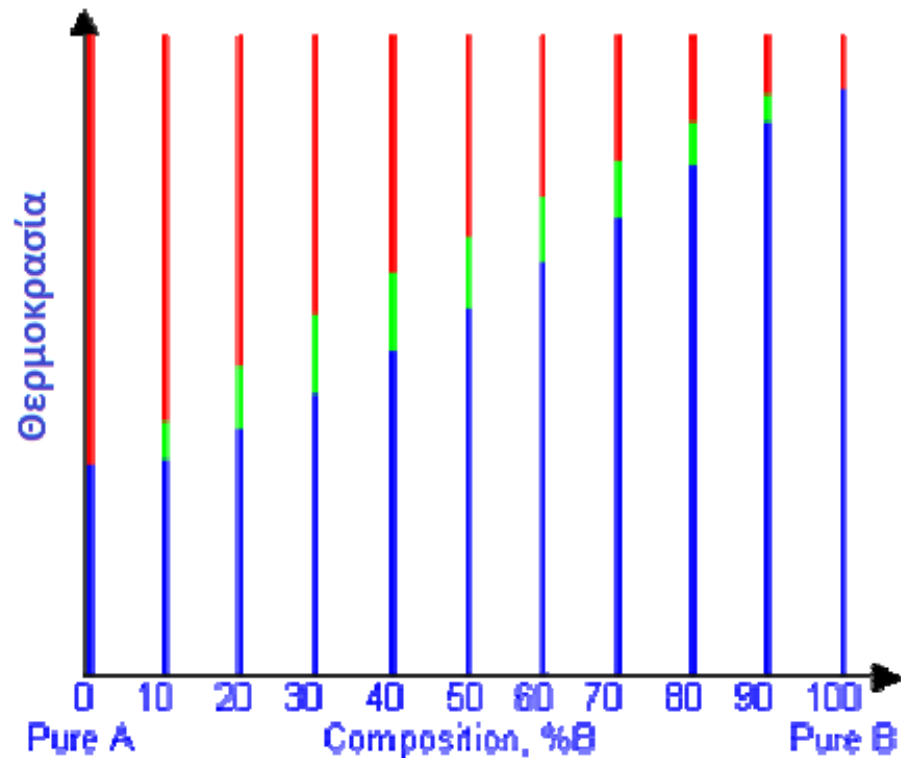
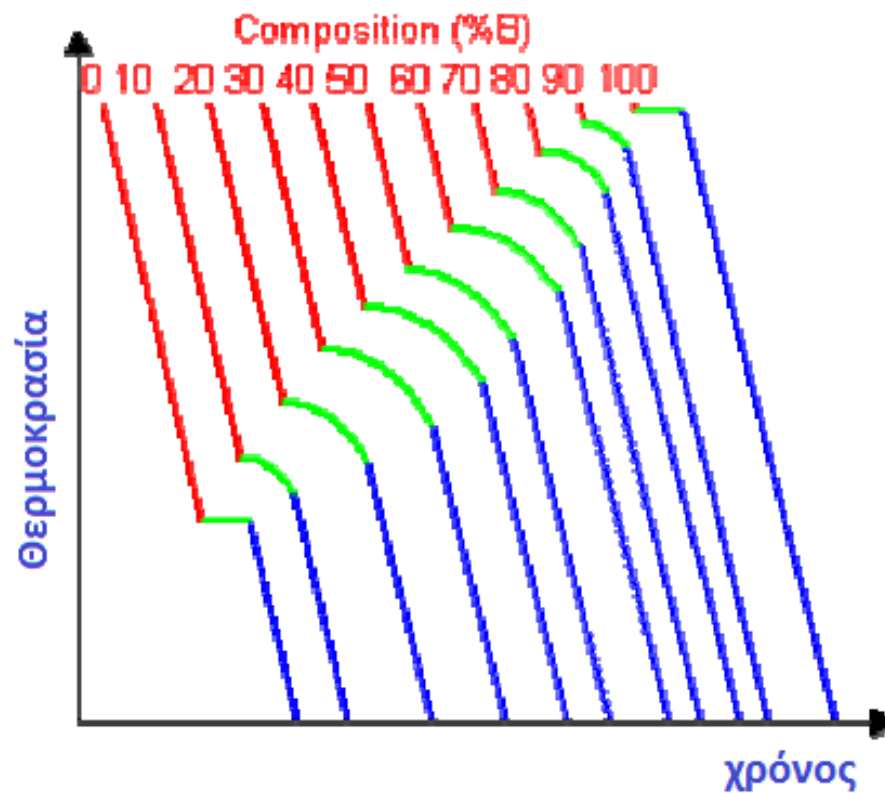
• **Κρυσταλλική δομή** : Η ίδια κρυσταλλική δομή ευνοεί το σχηματισμό στερεού διαλύματος

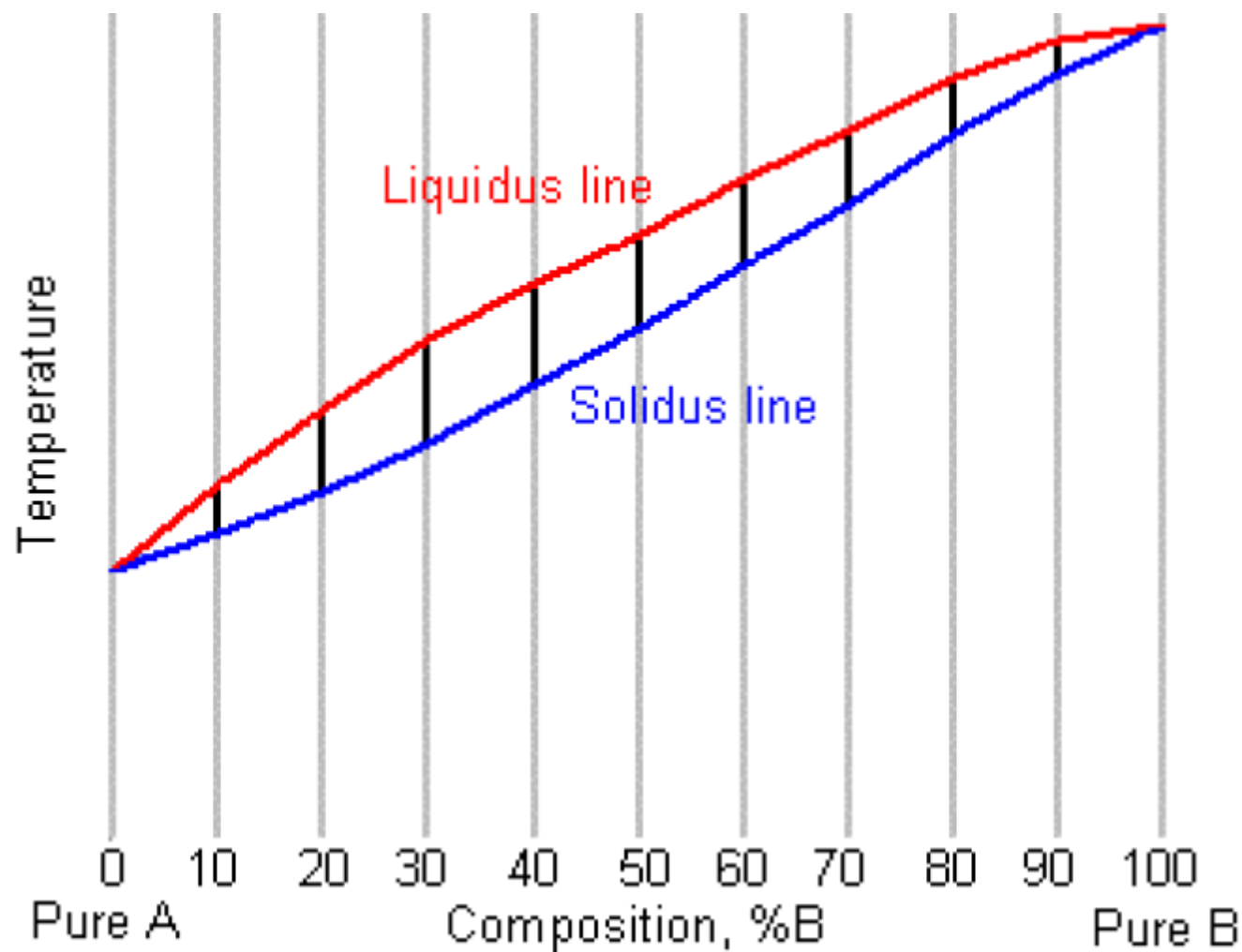


Καμπύλη ψύξης καθαρού Μετάλλου

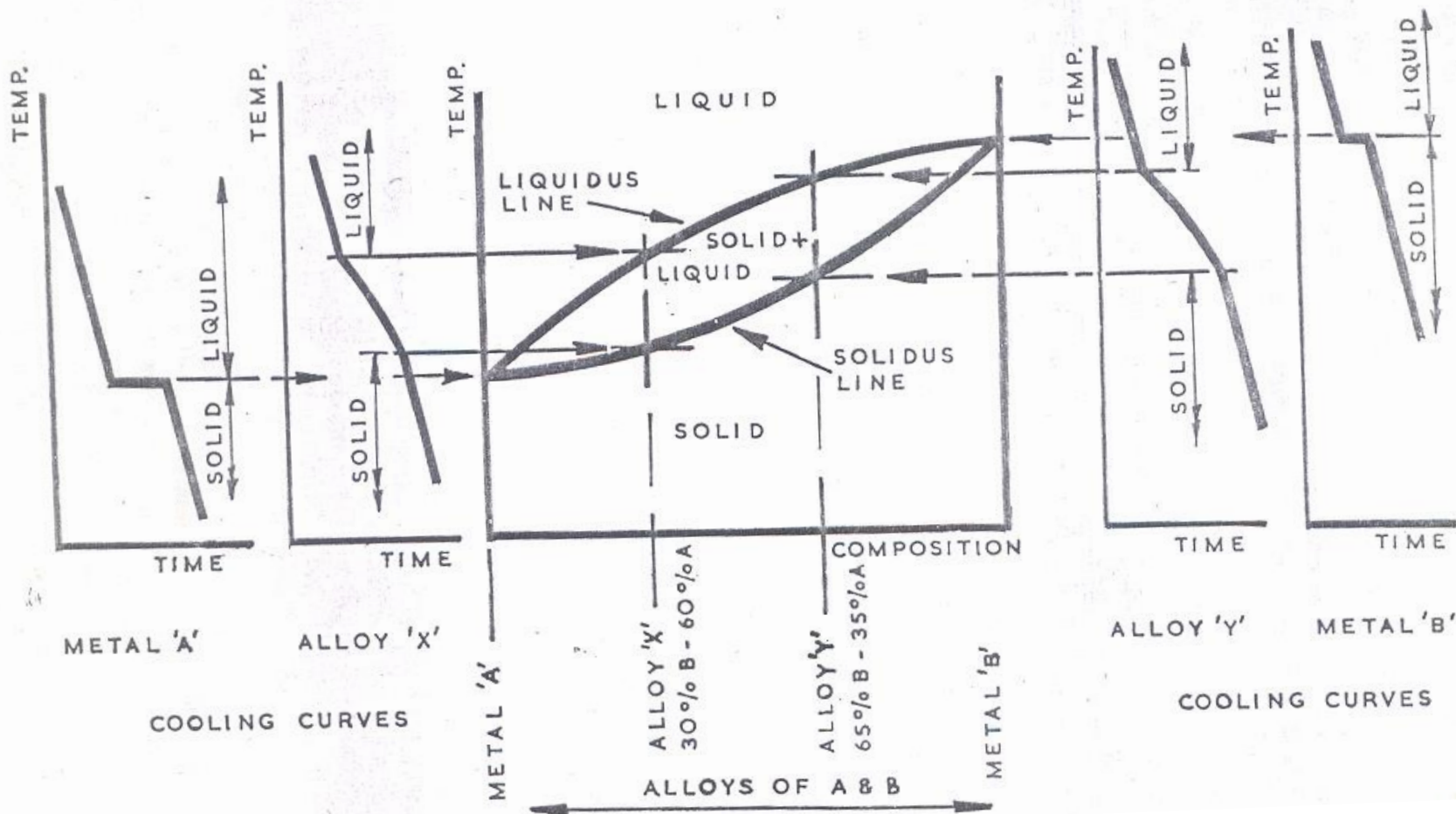
Καμπύλη ψύξης κράματος







Τυπικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων στερεού διαλύματος (ισόμορφου δυαδικού συστήματος)



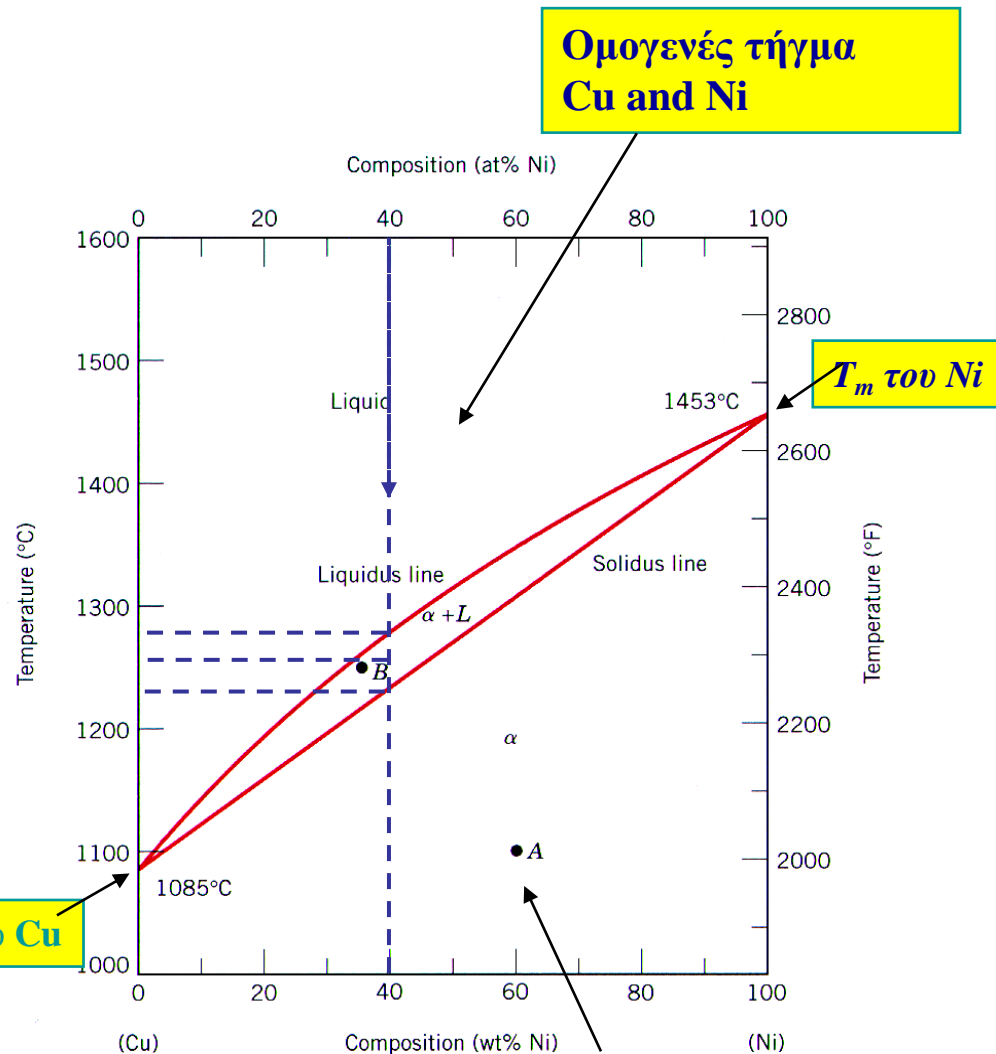
Διαδικό Ισόμορφο σύστημα

Διαδικό: 2Συστατικά

Ισόμορφο: Ίδια δομή για όλες τις περιεκτικότητες. Όλοι οι κρυσταλλικοί κόκκοι του υλικού έχουν ίδια σύσταση και δομή

Τρεις περιοχές φάσεων:

1. (α) α -Στερεά φάση
2. (L) Περιοχή υγρής φάσης
3. ($\alpha + L$) Περιοχή υγρής και στερεής φάσης

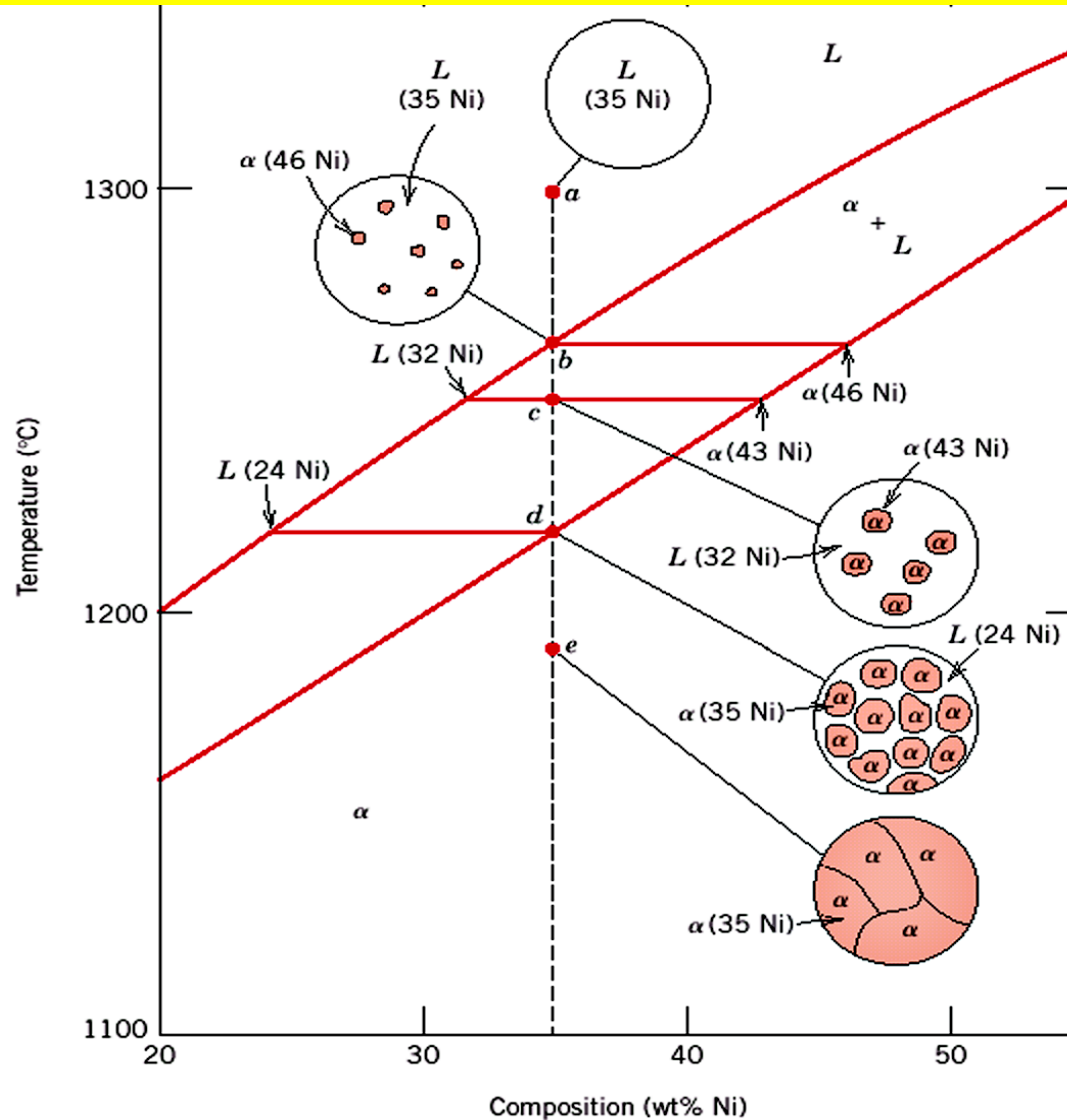


Διάγραμμα
φάσεων Cu-Ni

Στερεό διάλυμα
υποκατάστασης ο Cu -
Ni (FCC)

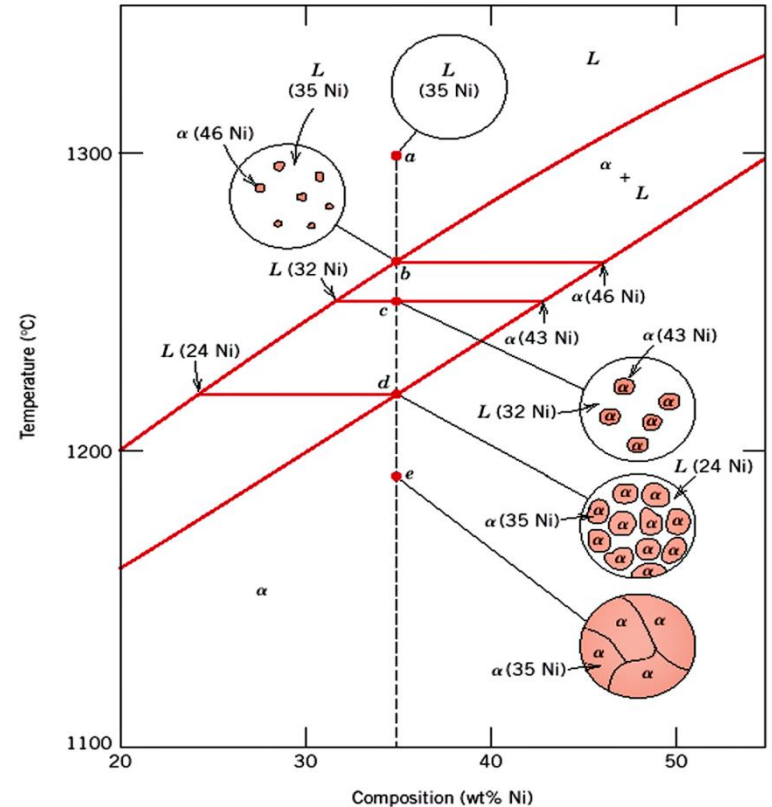
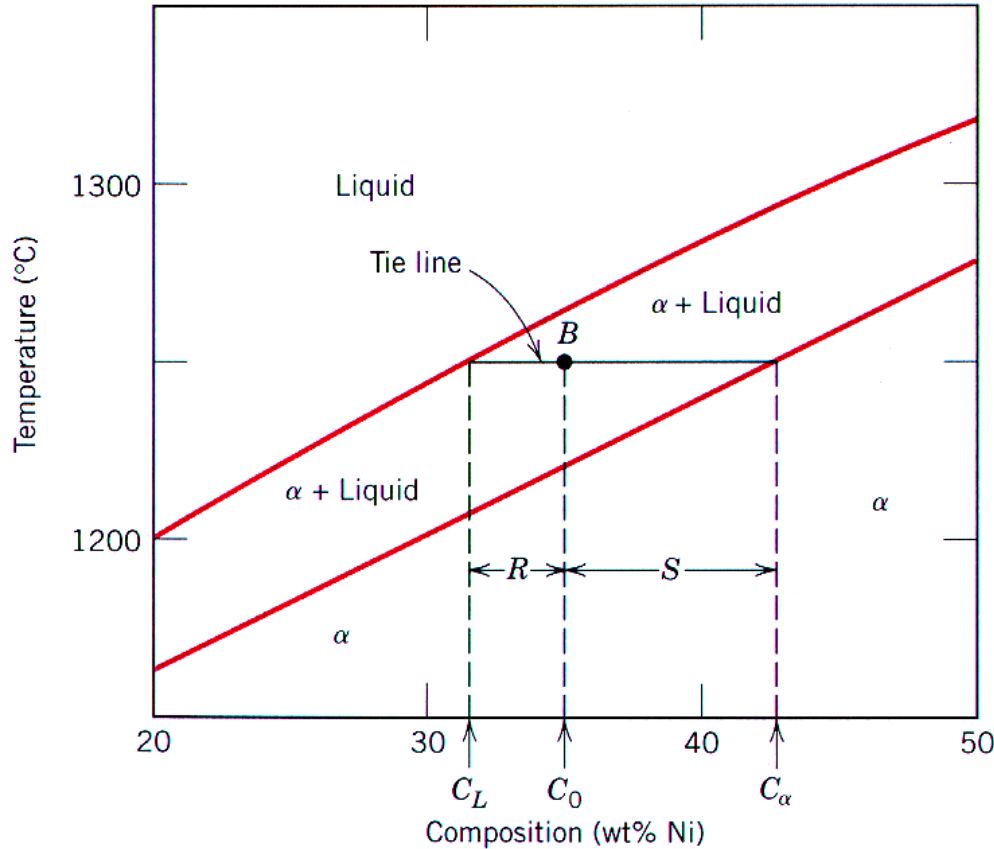
Ανάπτυξη της μικροκρυσταλλικής δομής κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης σε συνθήκες ισορροπίας φάσεων

Διαδικό
ισόμορφο
σύστημα Cu-Ni



Προσδιορισμός της σύστασης του συστήματος σε κάθε θερμοκρασία

Γραμμή Σύνδεσης (Tie line)- Κανόνας του μοχλού(Lever Rule)



$$W_L(\text{Κλάσμα τήγματος}) = S / (R + S)$$

$$= (C_\alpha - C_0) / (C_\alpha - C_L)$$

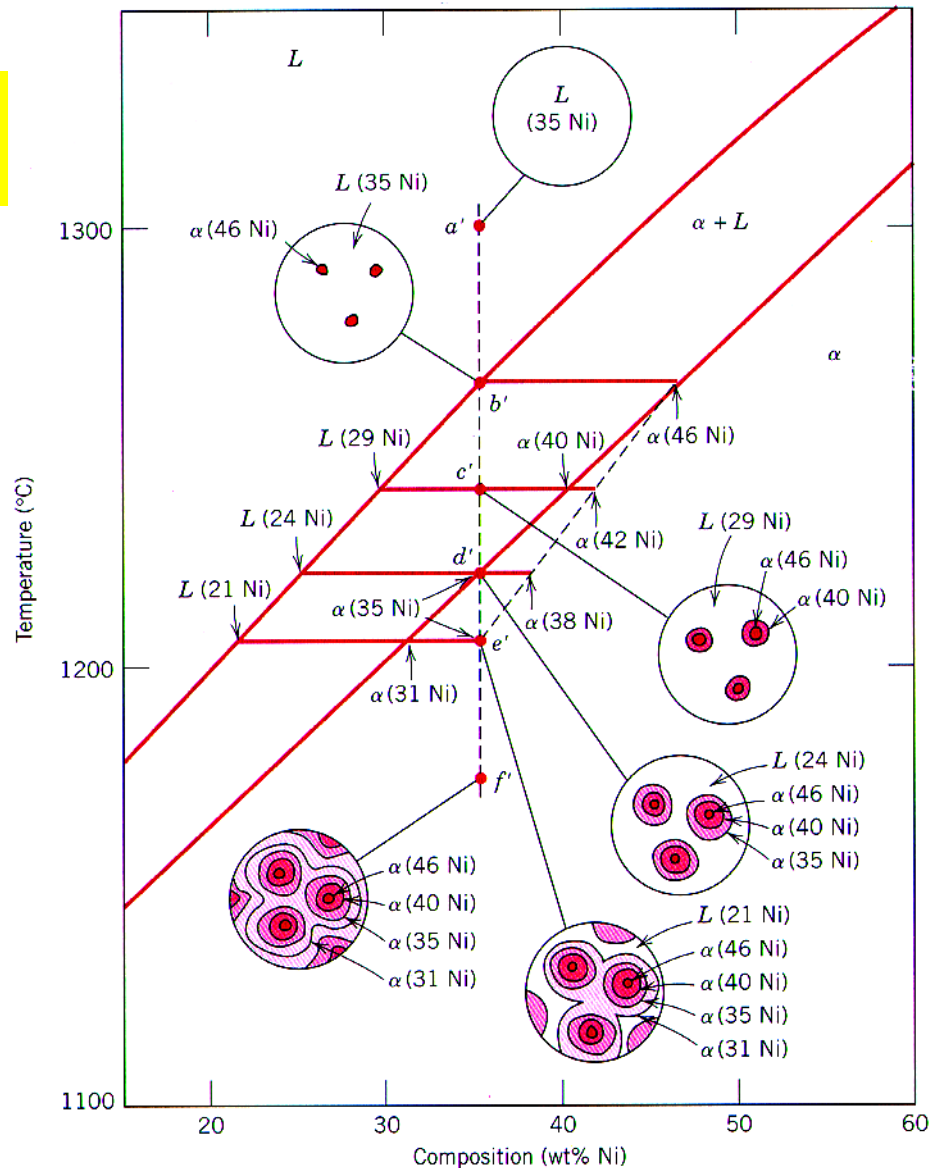
$$W_L(\text{Κλάσμα Στερεού}) = R / (R + S)$$

$$= (C_L - C_0) / (C_L - C_\alpha)$$

$$R = C_0 - C_L, S = C_\alpha - C_0$$

Ανάπτυξη μικροκρυσταλλικής δομής σε συνθήκες μη ισορροπίας

Φαινόμενο πυρήνωσης της δομής(Cored Structure)

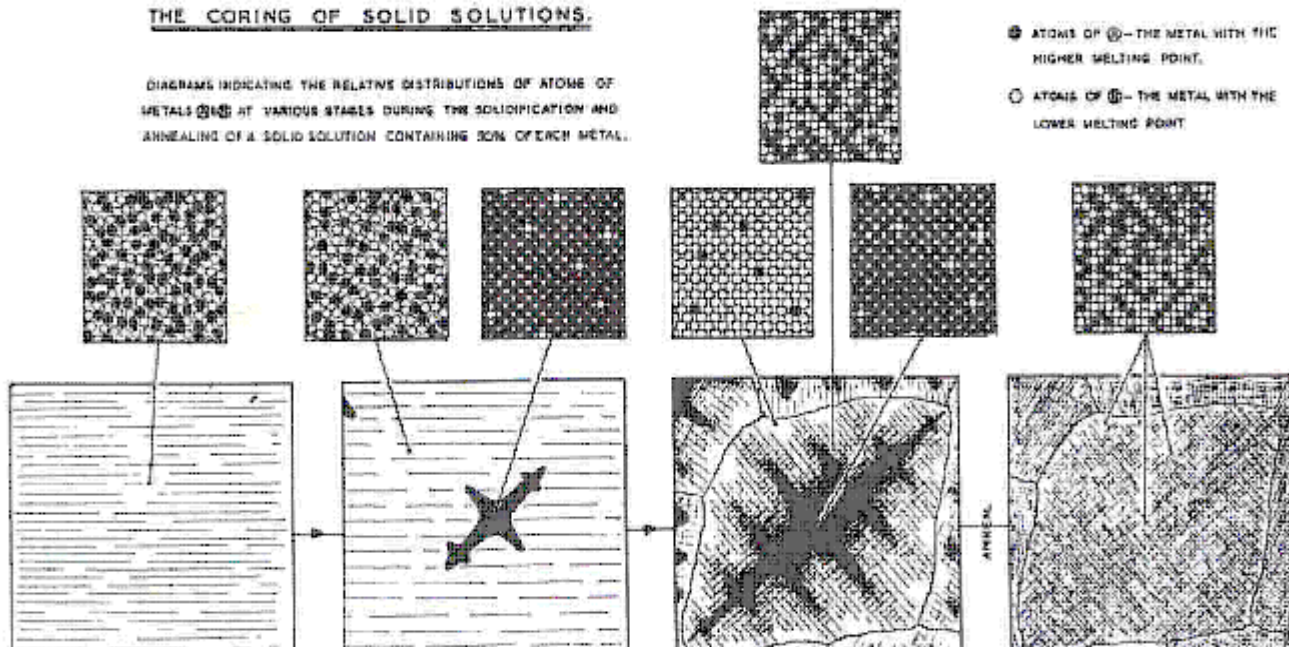


Μηχανισμός ανάπτυξης της δομής κατά τη στερεοποίηση τήγματος διαδικού ισόμορφου συστήματος

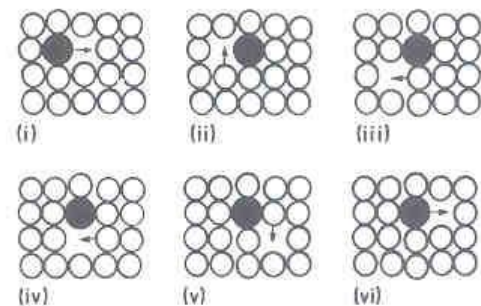
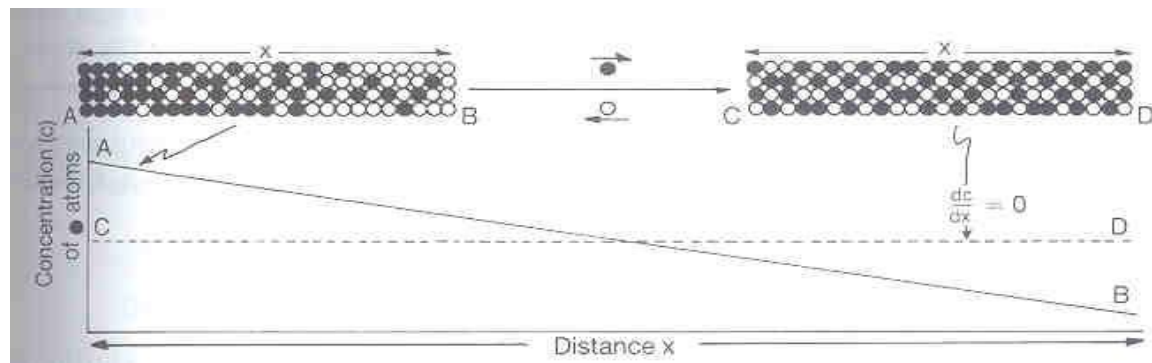
THE CORING OF SOLID SOLUTIONS.

DIAGRAMS INDICATING THE RELATIVE DISTRIBUTIONS OF ATOMS OF METALS A AND B AT VARIOUS STAGES DURING THE SOLIDIFICATION AND ANNEALING OF A SOLID SOLUTION CONTAINING 50% OF EACH METAL.

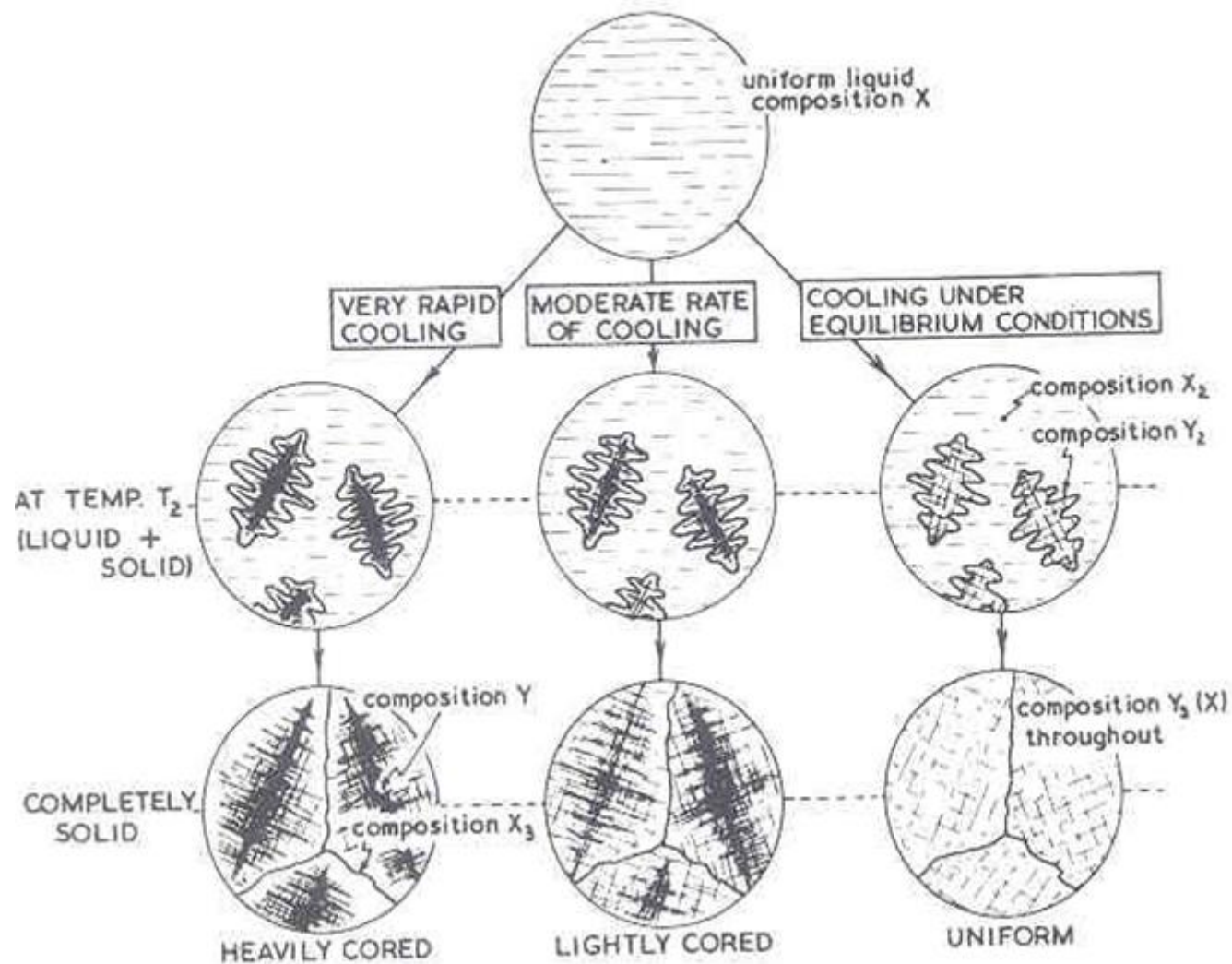
⊙ ATOMS OF A — THE METAL WITH THE HIGHER MELTING POINT.
○ ATOMS OF B — THE METAL WITH THE LOWER MELTING POINT.



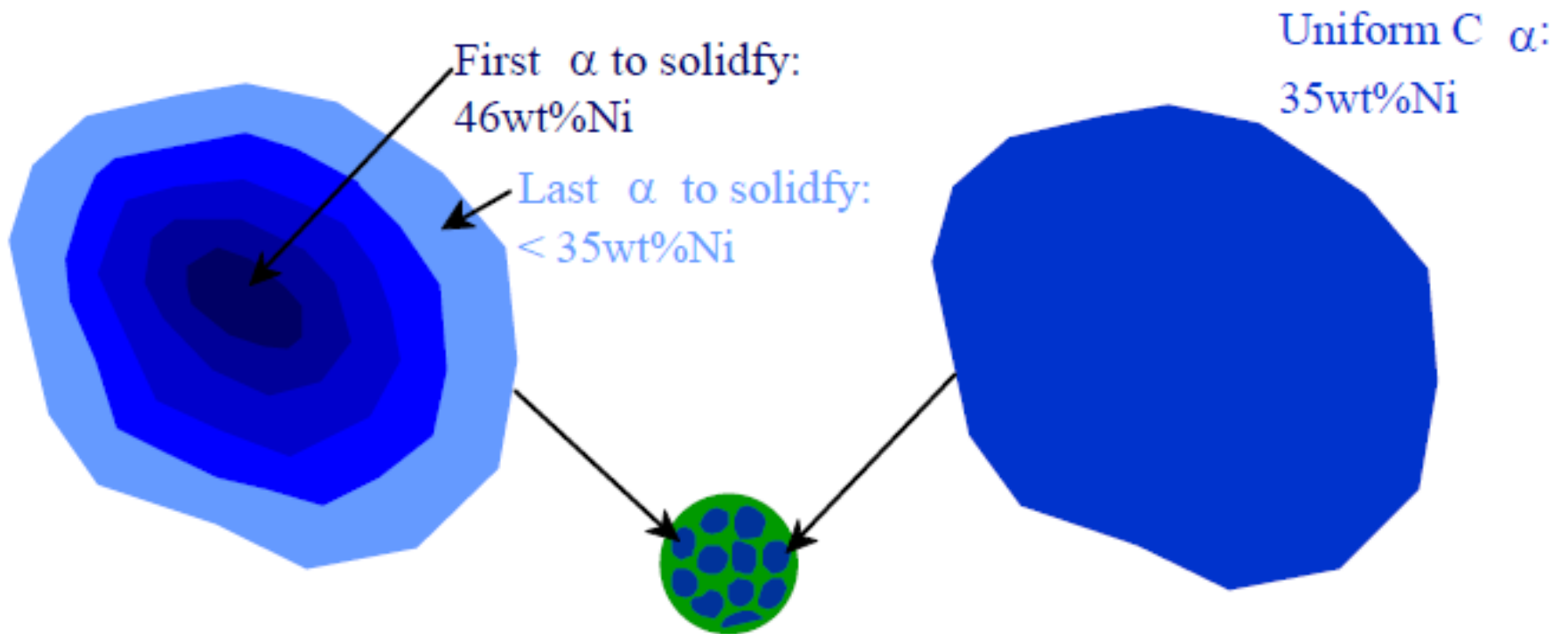
Διεργασία διάχυσης



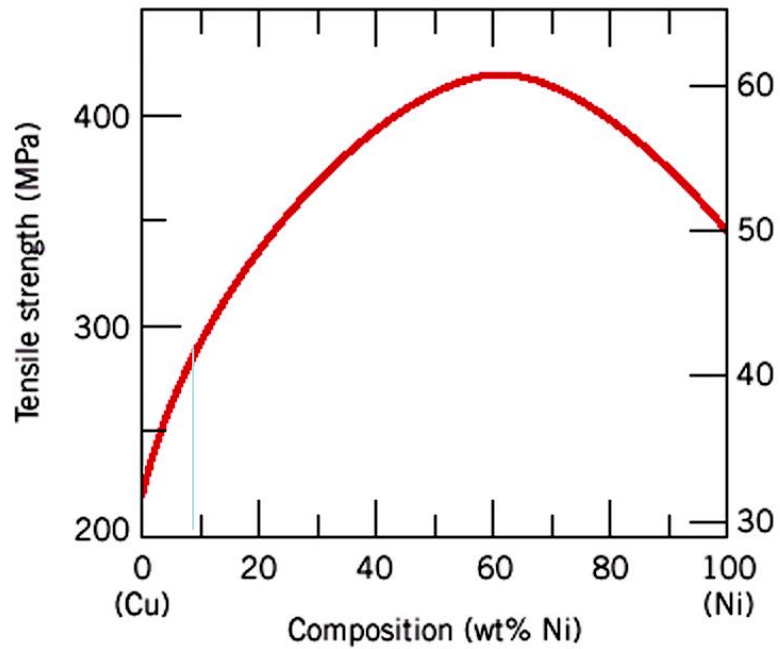
Επίδραση της ταχύτητας ψύξης του τήγματος στην κρυσταλλική δομή του κράματος



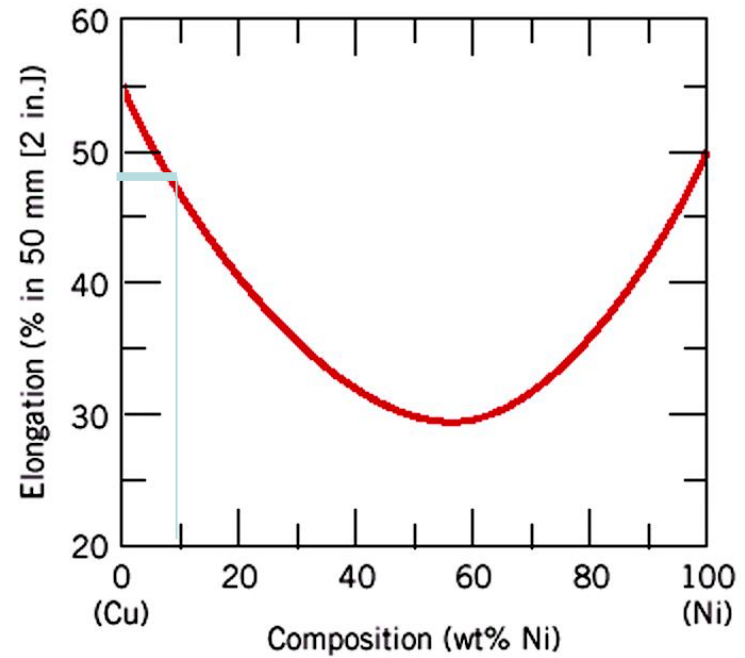
Διαγραμματική παράσταση κρυστάλλωσης τήγματος σε συνθήκες μη ισορροπίας



Μηχανικές ιδιότητες ισόμορφων δυαδικών κραμάτων



Αντοχή εφελκυσμού-Σύσταση



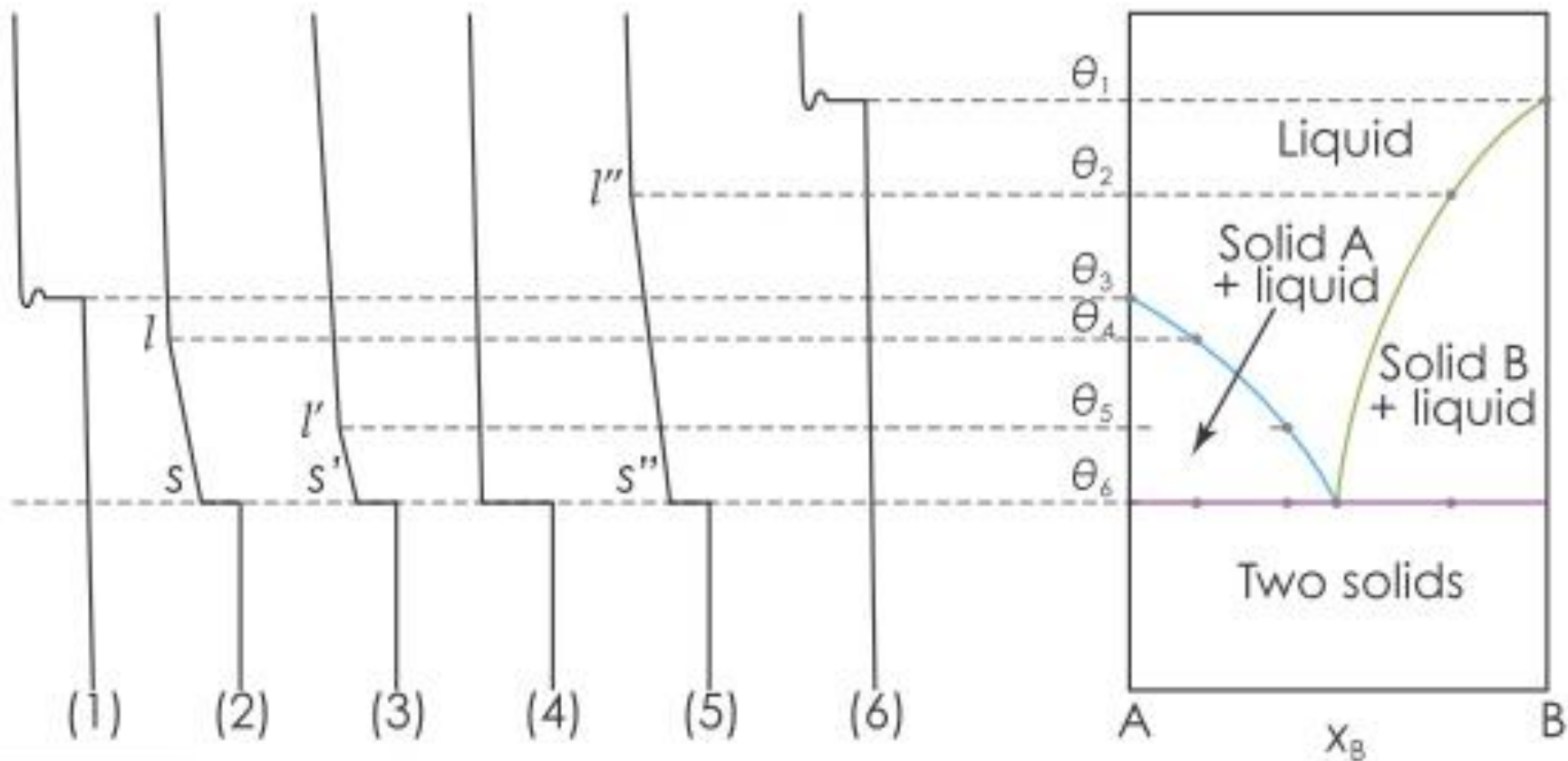
%Επιμήκυνση-Σύσταση

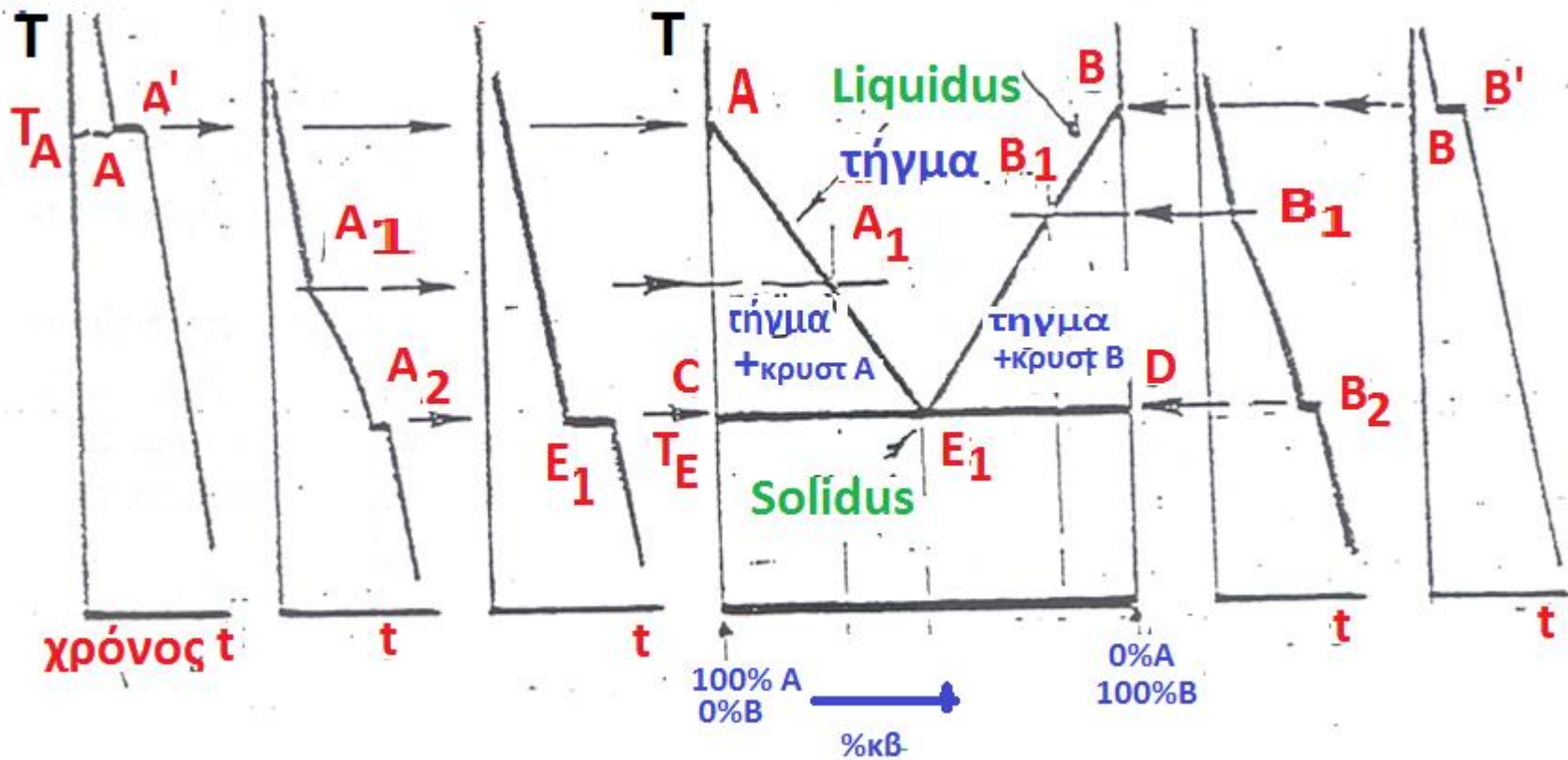
Άσκηση:

Θέλουμε να παράγουμε κράμα Cu-Ni που να έχει ελάχιστη αντοχή σε εφελκυσμό της τάξης των 350MPa χωρίς ψυχρηλασία και ολκιμότητα τουλάχιστον 48% EL. Είναι δυνατόν να υπάρξει τέτοιο κράμα; Αν ναι ποια θα είναι η σύσταση του. Αν όχι εξηγήστε γιατί;

Διαδικά συστήματα ευτηκτικού τύπου

(1) Τα συστατικά τους είναι πλήρως μη αναμίξιμα στη στερεά φάση

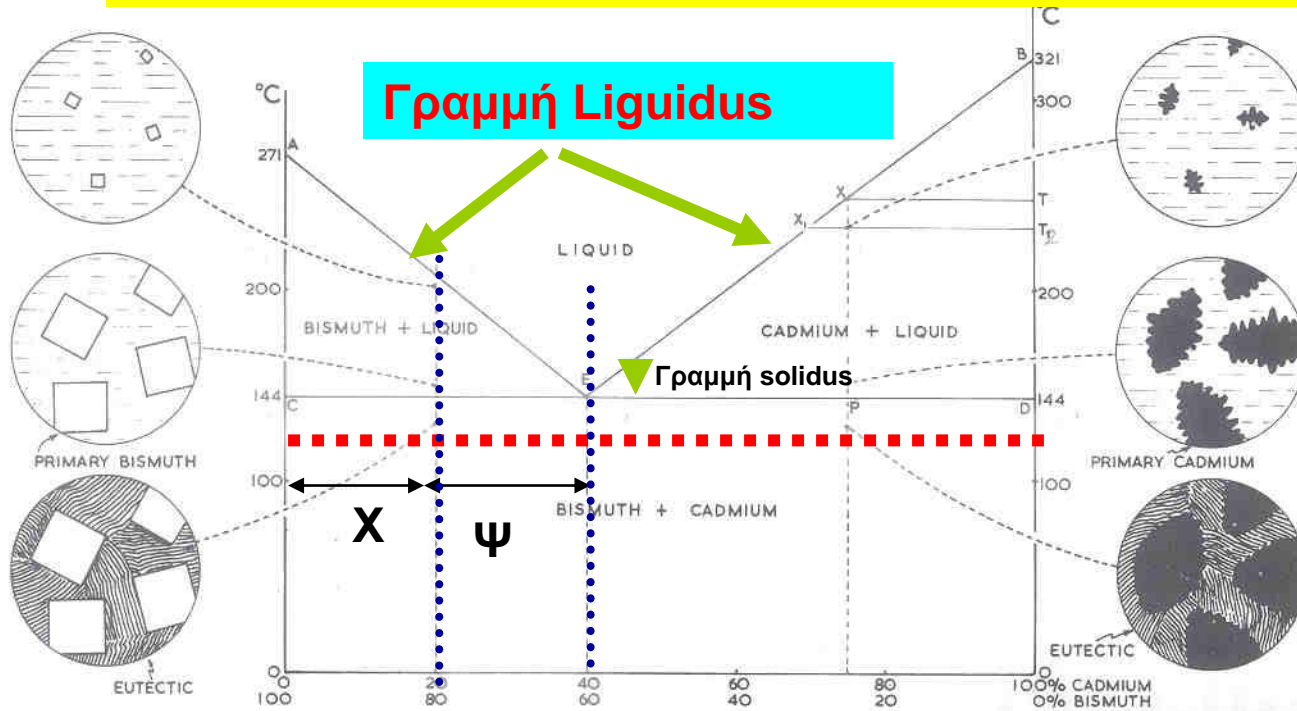




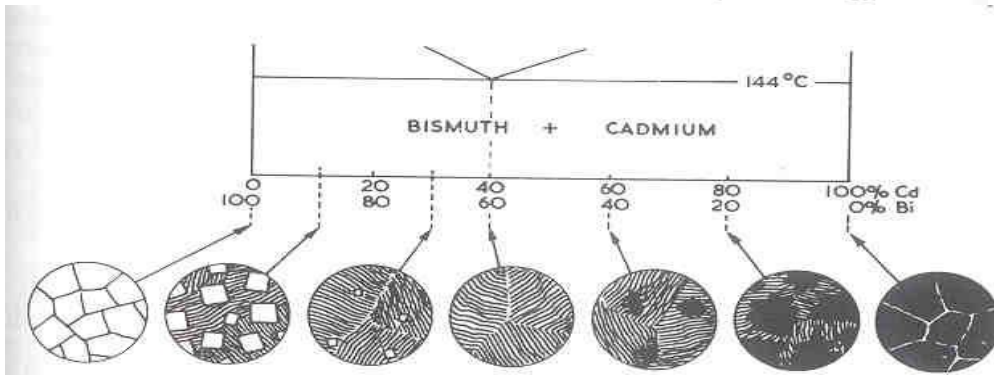
Διαδικό σύστημα ευτηκτικού τύπου

(1) Πλήρως μη αναμείξιμα συστατικά στη στερεά κατάσταση

Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Bi-Cd



Υπολογισμός του ποσοστού των φάσεων στη δομή μετά τη στερεοποίηση του τήγματος με σύσταση 20%Bi-80%Cd.



Με εφαρμογή του κανόνα του μοχλού έχουμε:

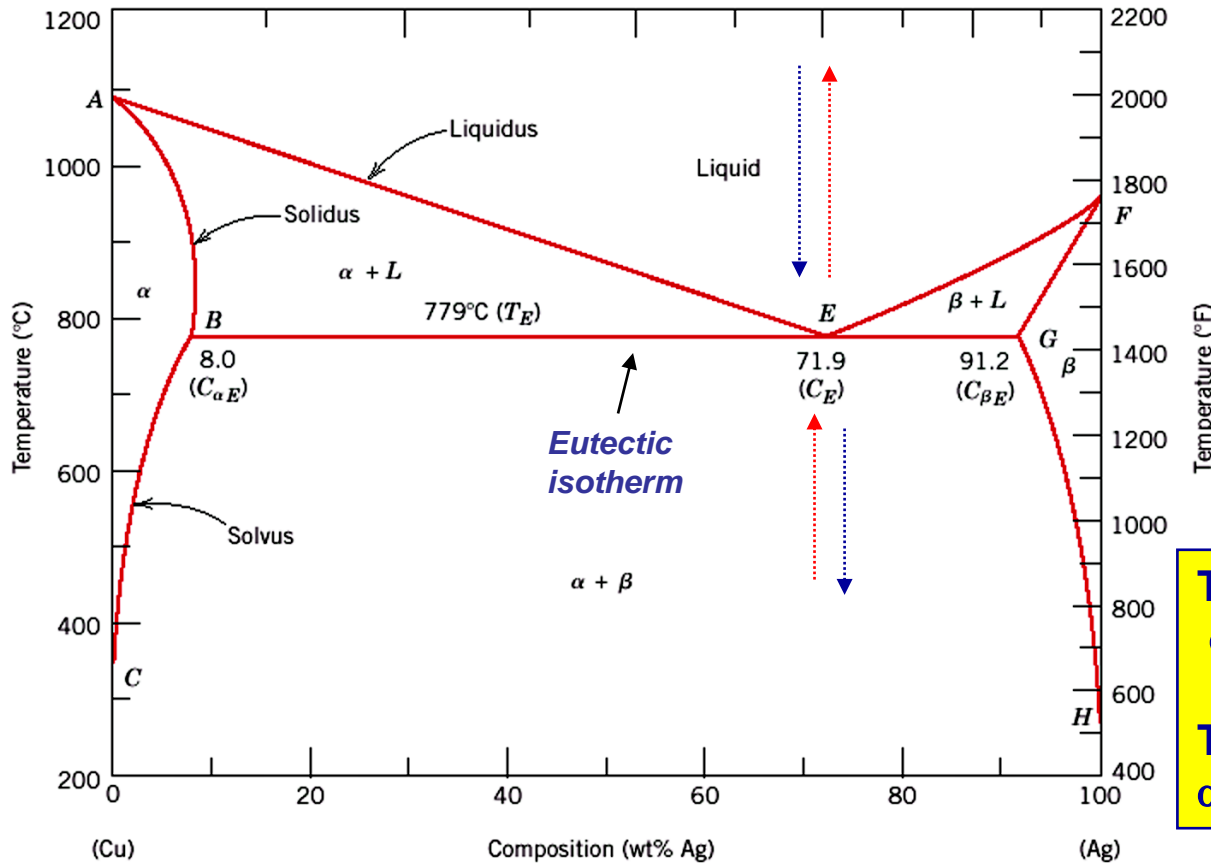
$$\%Bi = \left(\frac{\Psi}{X + \Psi} \right) 100$$
$$= \left(\frac{20}{40} \right) 100 = 50\%$$

$$\%Ευτηκτικό = \left(\frac{\chi}{X + \Psi} \right) 100 = 50\%$$

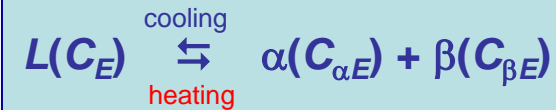
Διαδικό σύστημα ευτηκτικού τύπου.

Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων

2) Μερικώς διαλυτά (αναμίξιμα) συστατικά στη στερεά κατάσταση



Eutectic Reaction



Τρεις περιοχές μιας φάσης:
 α ; β ; L.

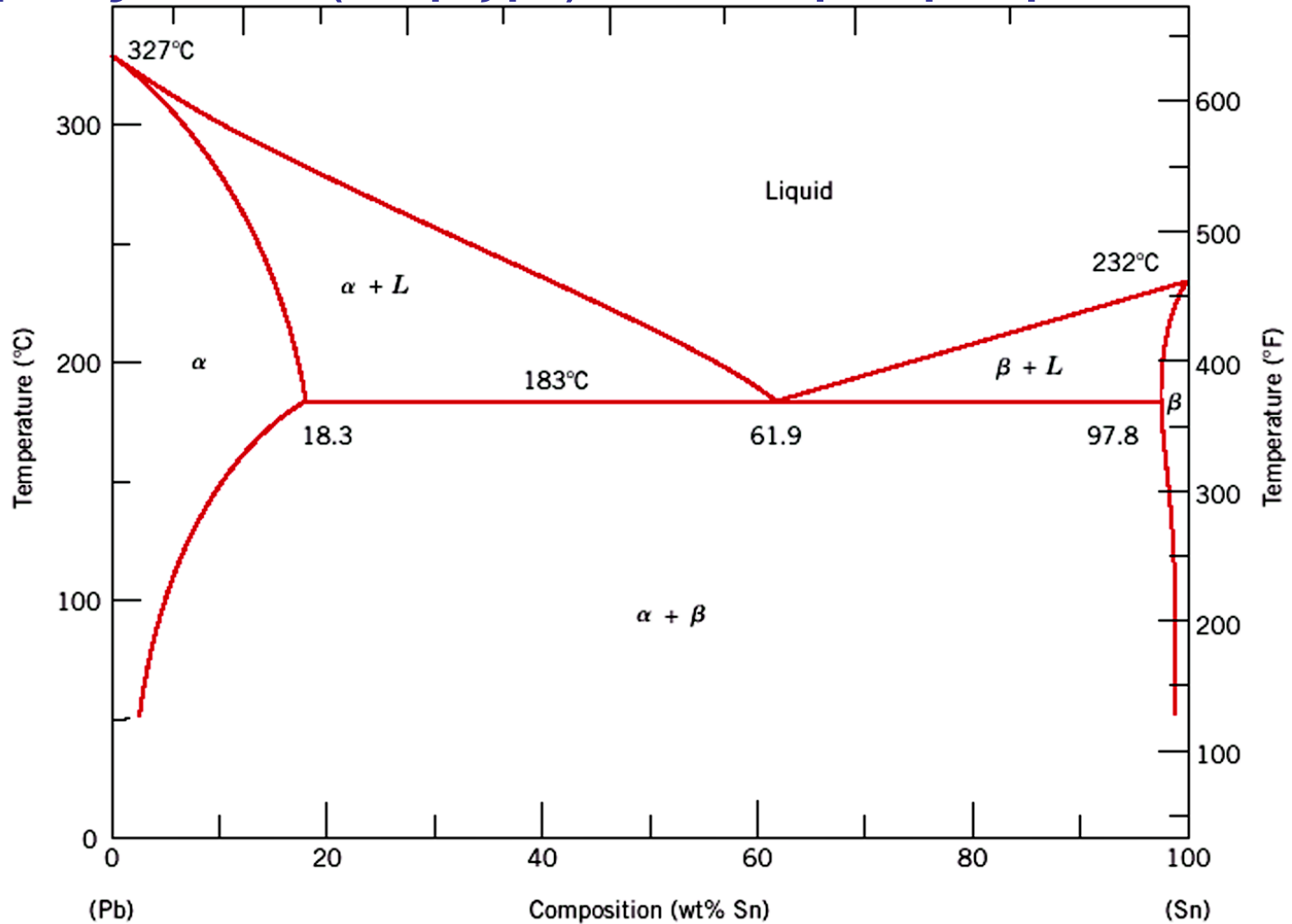
Τρεις περιοχές δύο φάσεων:
 $\alpha + \beta$; $\alpha + L$; $\beta + L$.

Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Cu-Ag

Διαδικό σύστημα ευτηκτικού τύπου.

Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων

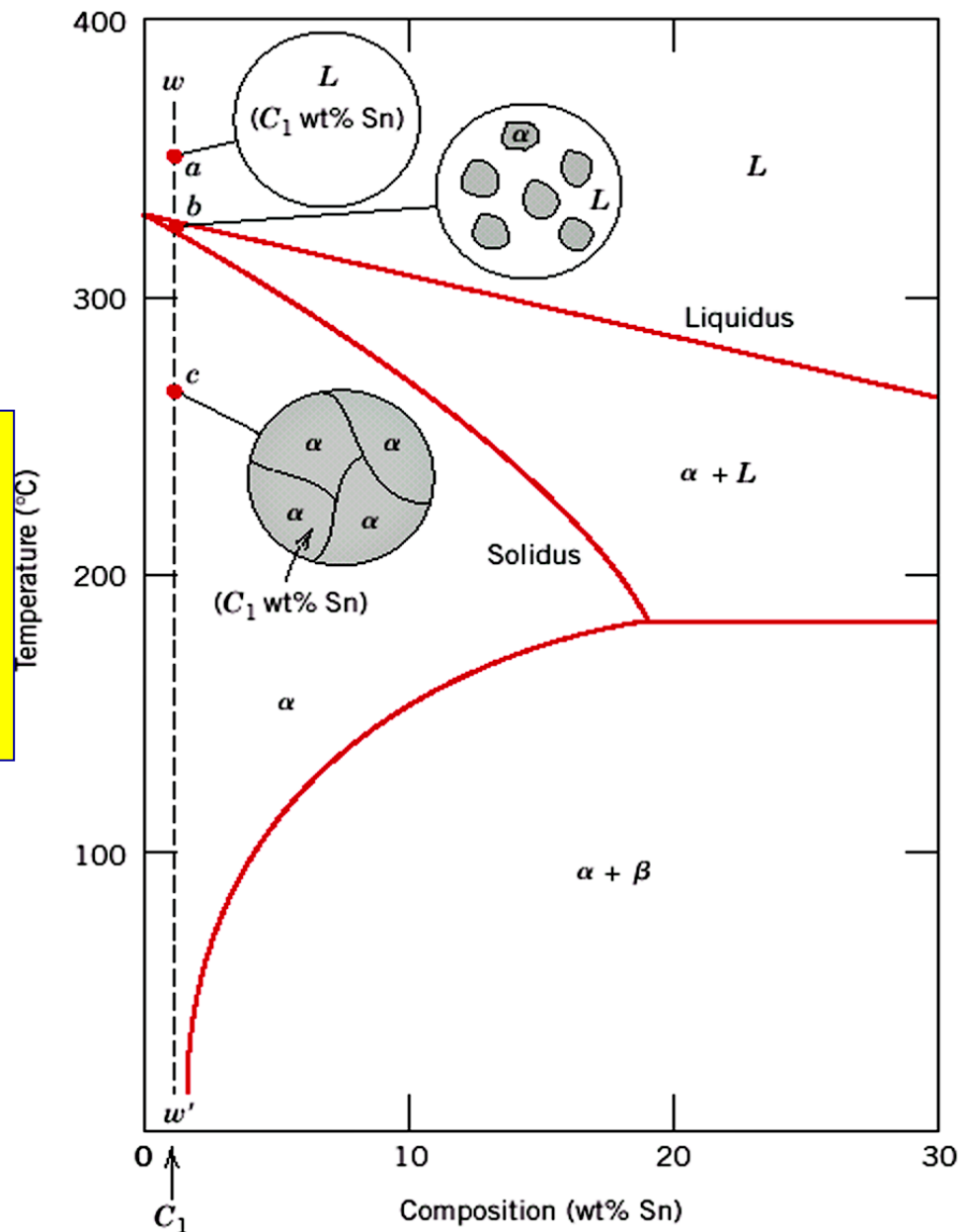
2) Μερικώς διαλυτά (αναμίξιμα) συστατική στη στερεά κατάσταση



Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Pb-Sn

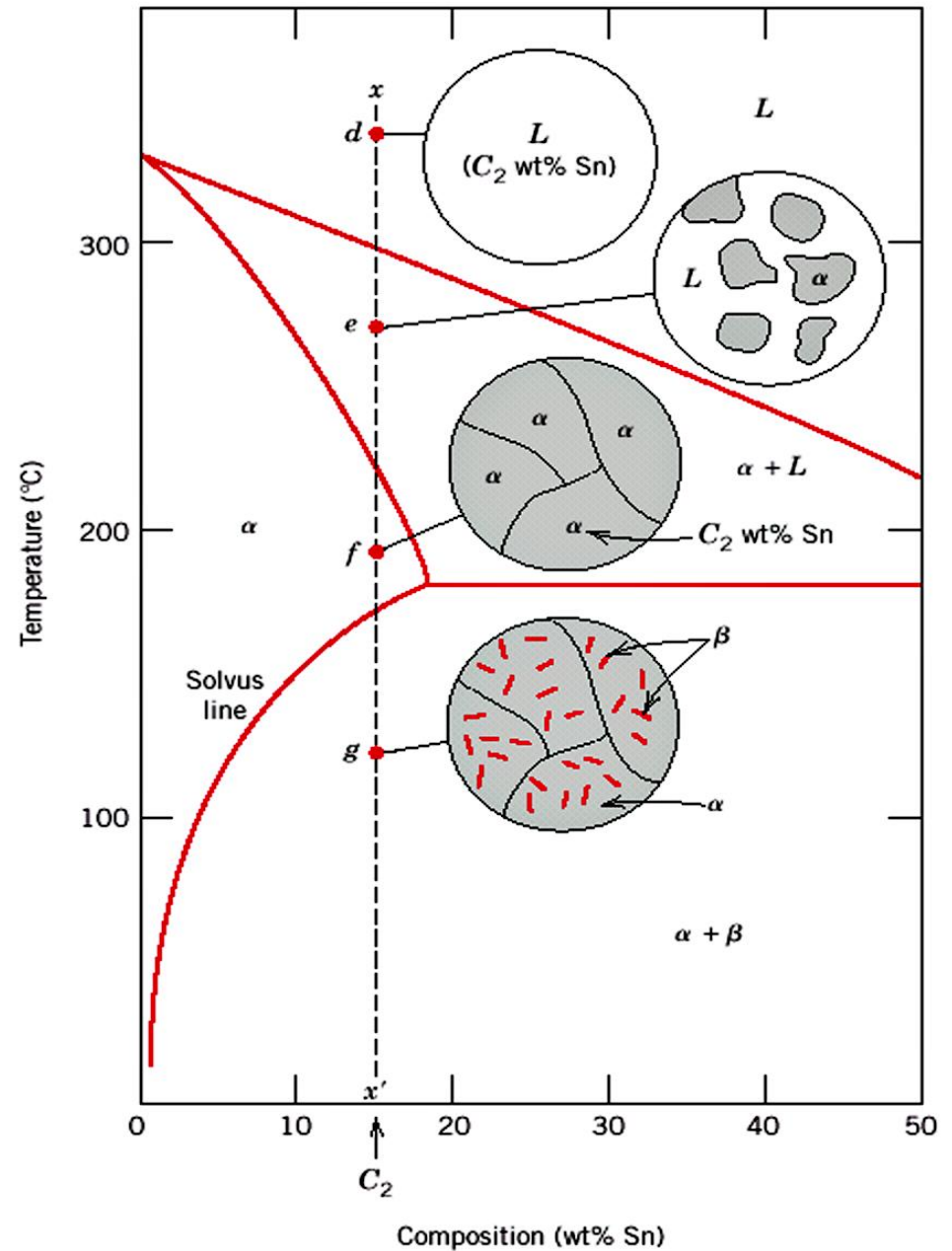
Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Pb-Sn

Σχηματική παράσταση των μικροσκοπικών δομών κράματος Pb-Sn που λαμβάνονται κατά την ψύξη τήγματος με σύσταση C_1



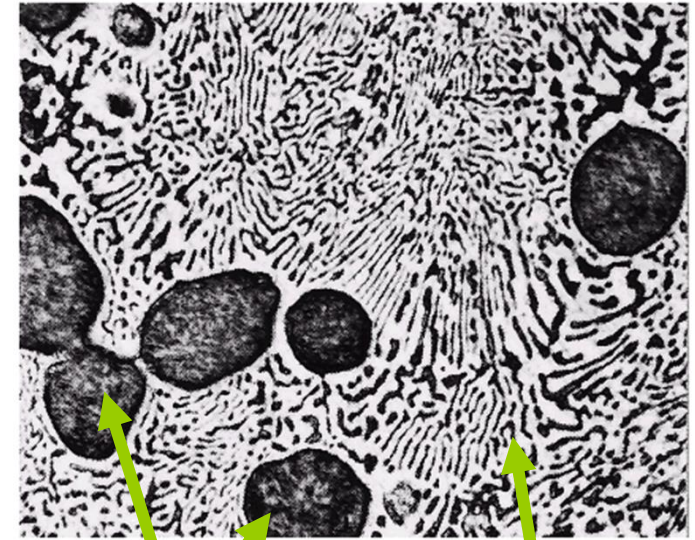
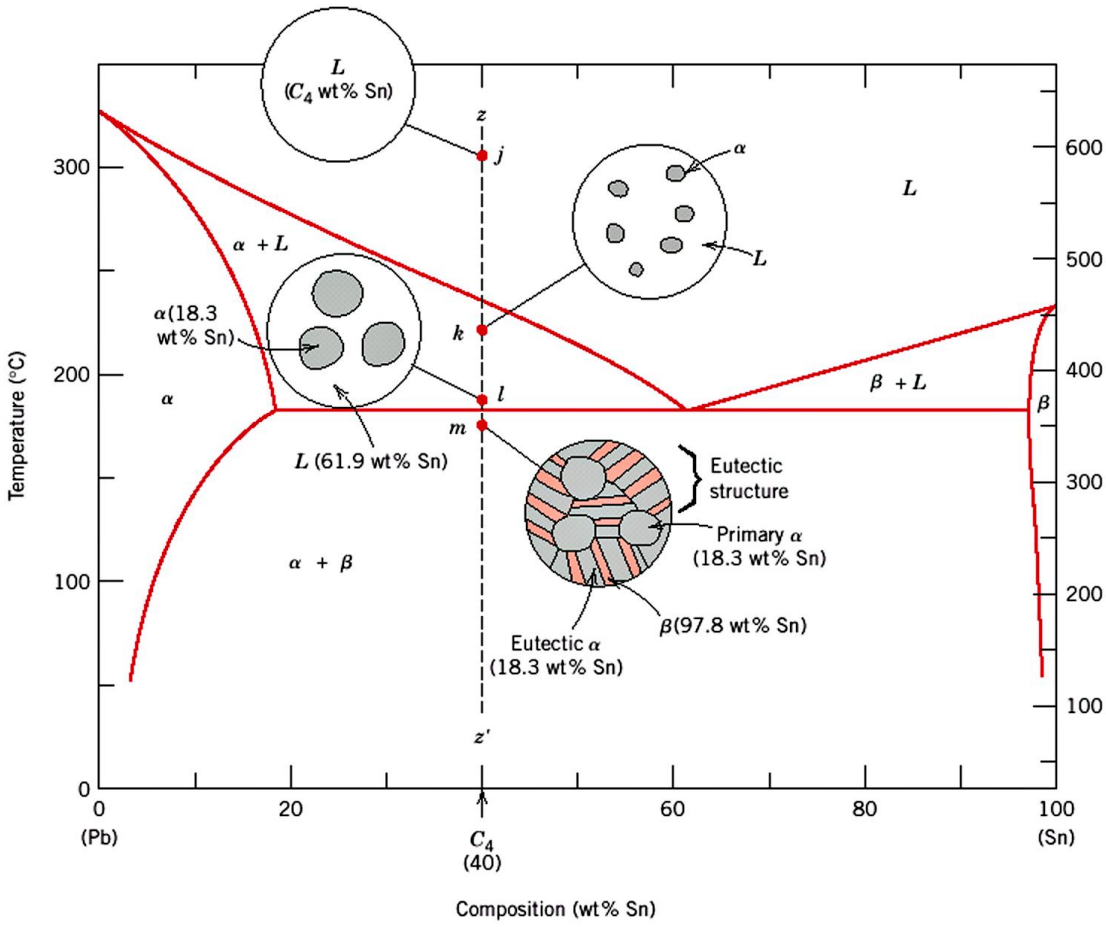
Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Pb-Sn

Σχηματική παράσταση
των μικροσκοπικών
δομών κράματος Pb-Sn
που λαμβάνονται κατά την
ψύξη τήγματος με
σύσταση C_2



Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Pb-Sn

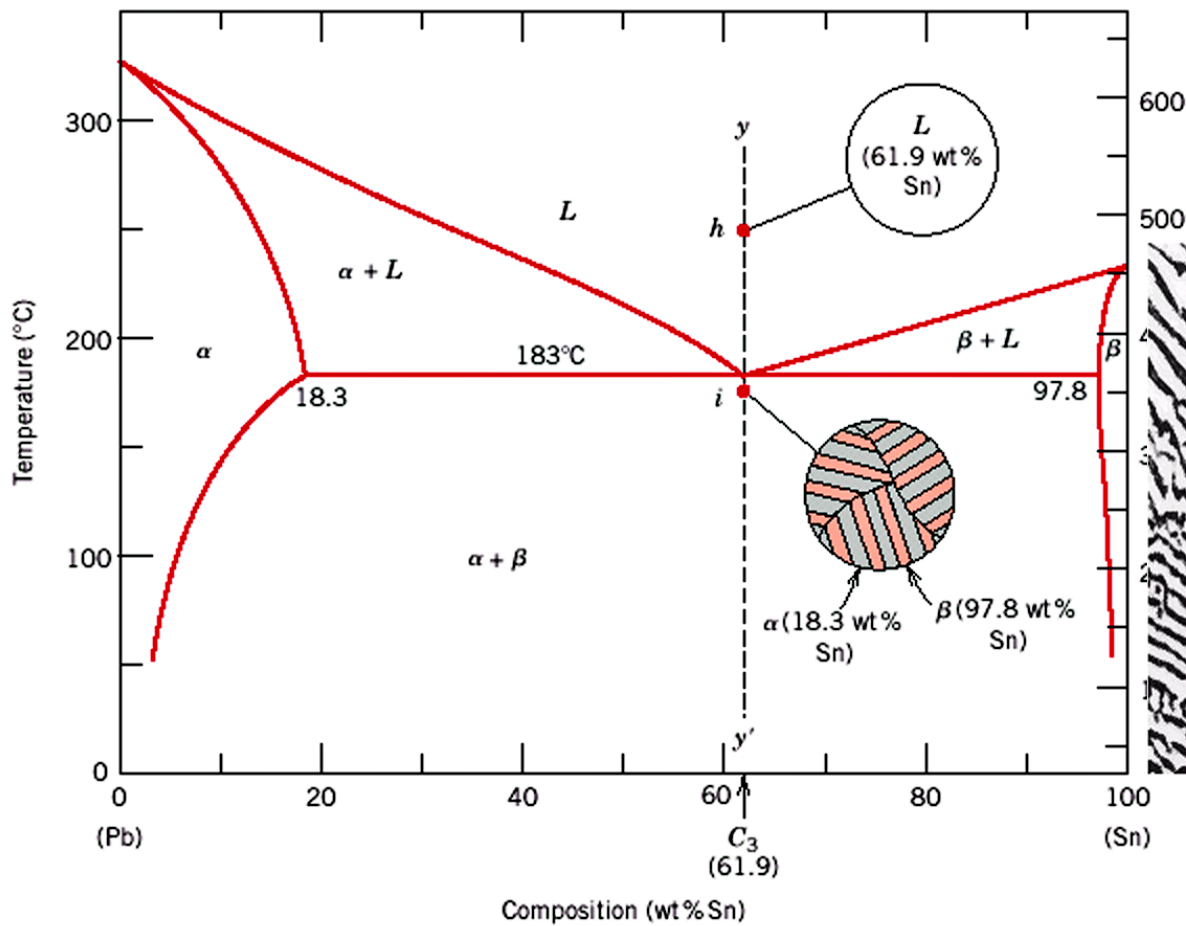
Φωτομικρογραφία της μικροσκοπικής δομής κράματος «50%Pb-50%Sn» X400



Προευτηκτική φάση α

Ευτηκτική φάση α - β

Σχηματική παράσταση των μικροσκοπικών δομών κράματος Pb-Sn που λαμβάνονται κατά την ψύξη τήγματος με σύσταση C_4



Μικροφωτογραφία η οποία δείχνει τη δομή του κράματος Pb-Sn στην ευτηκτική αναλογία

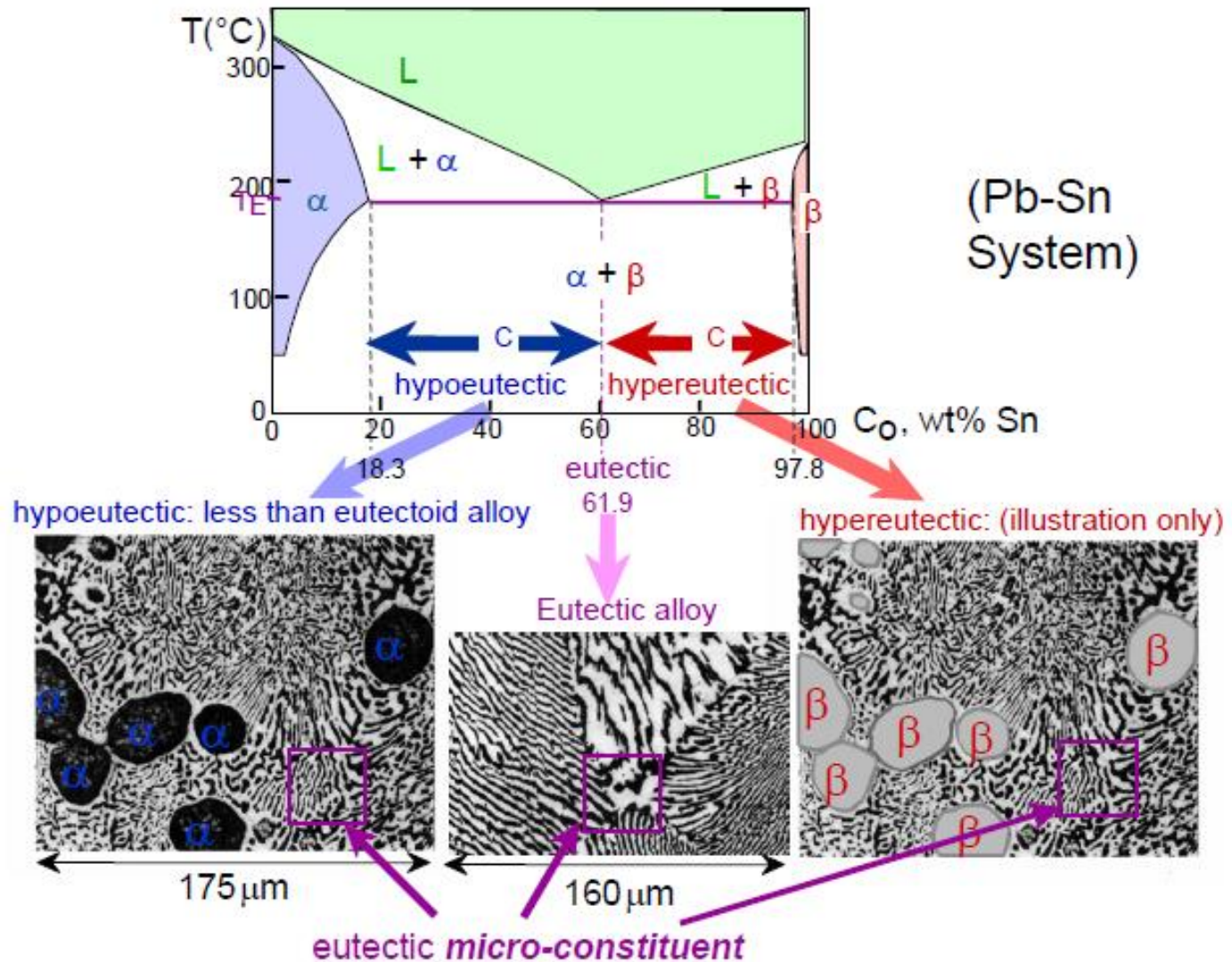


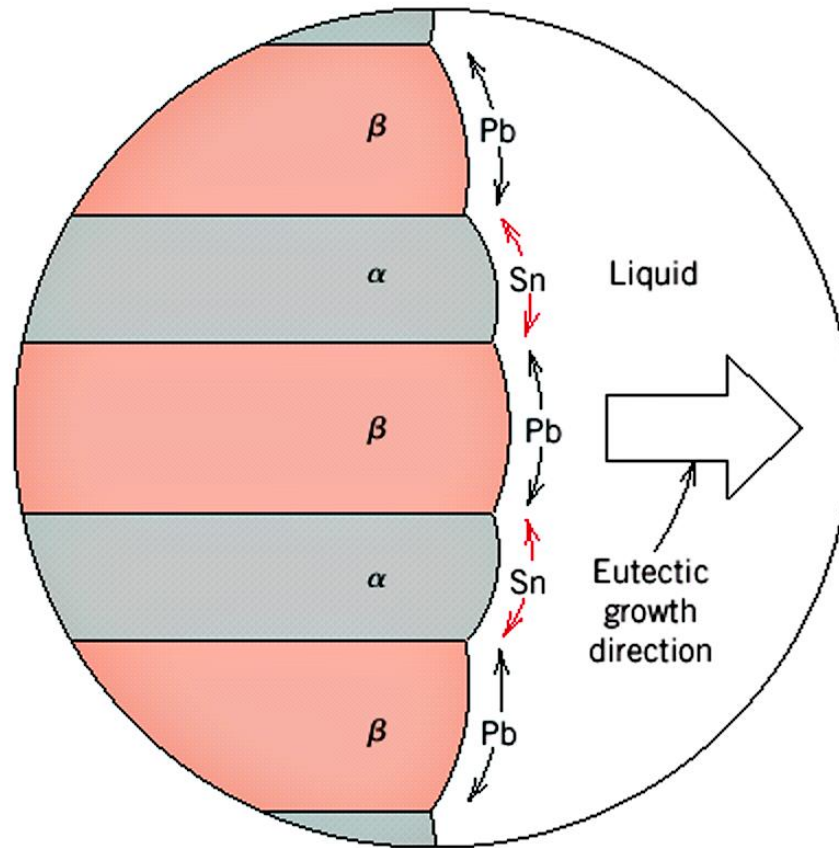
Φάση α

Φάση β

Σχηματική παράσταση των μικροσκοπικών δομών κράματος Pb-Sn που λαμβάνονται κατά την ψύξη τήγματος με σύσταση C_3 , πάνω και κάτω από την ευτηκτική θερμοκρασία

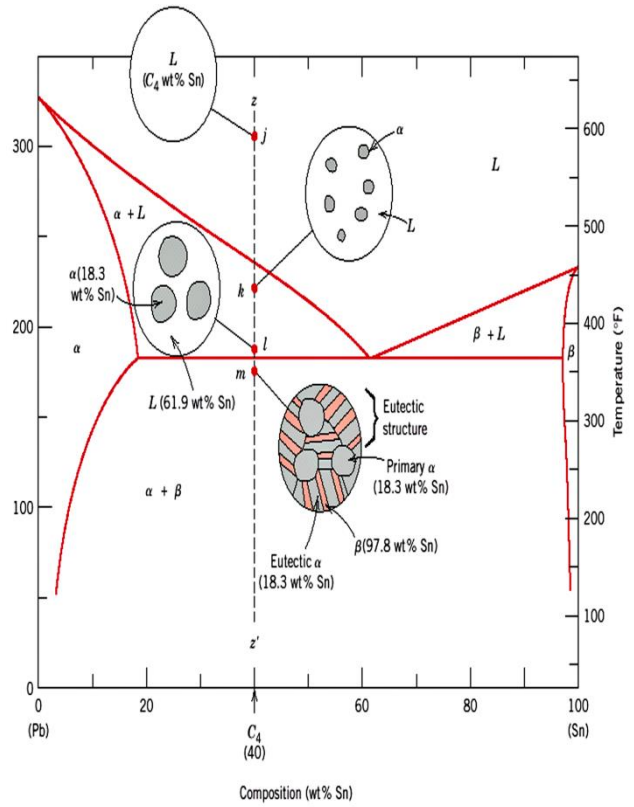
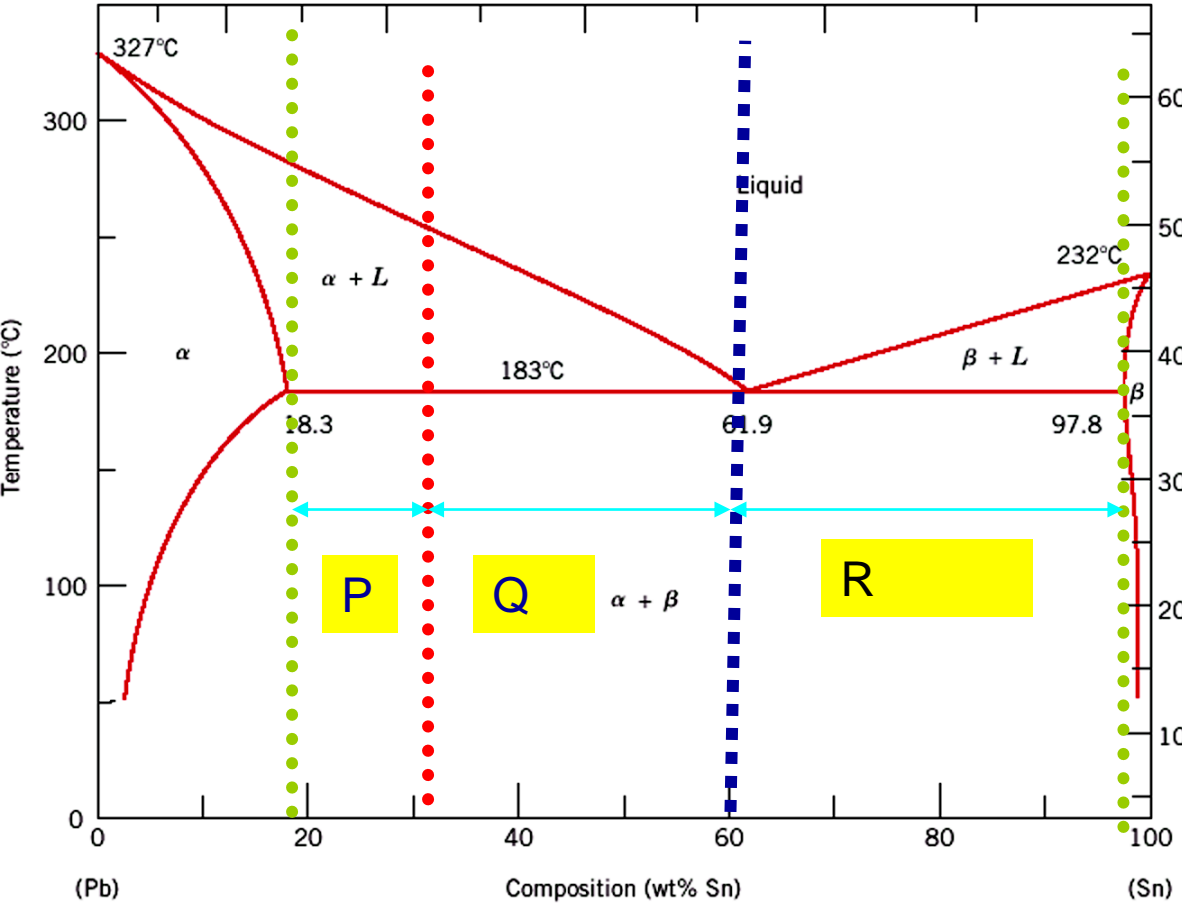
HYPOEUTECTIC & HYPEREUTECTIC





Σχηματική παράσταση σχηματισμού ευτηκτικής δομής σε σύστημα Pb-Sn. Η διεύθυνση διάχυσης των ατόμων Sn και Pb δείχνεται με τα κόκκινα και μαύρα τόξα

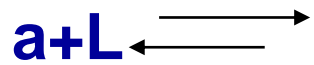
Υπολογισμός του ποσοστού των φάσεων με εφαρμογή του κανόνα του μοχλού



%Προευθηκτική φάση α = $(Q / (P + Q)) \cdot 100 = (61,9 - 30) / (61,9 - 19,2) \cdot 100 = \dots\dots$

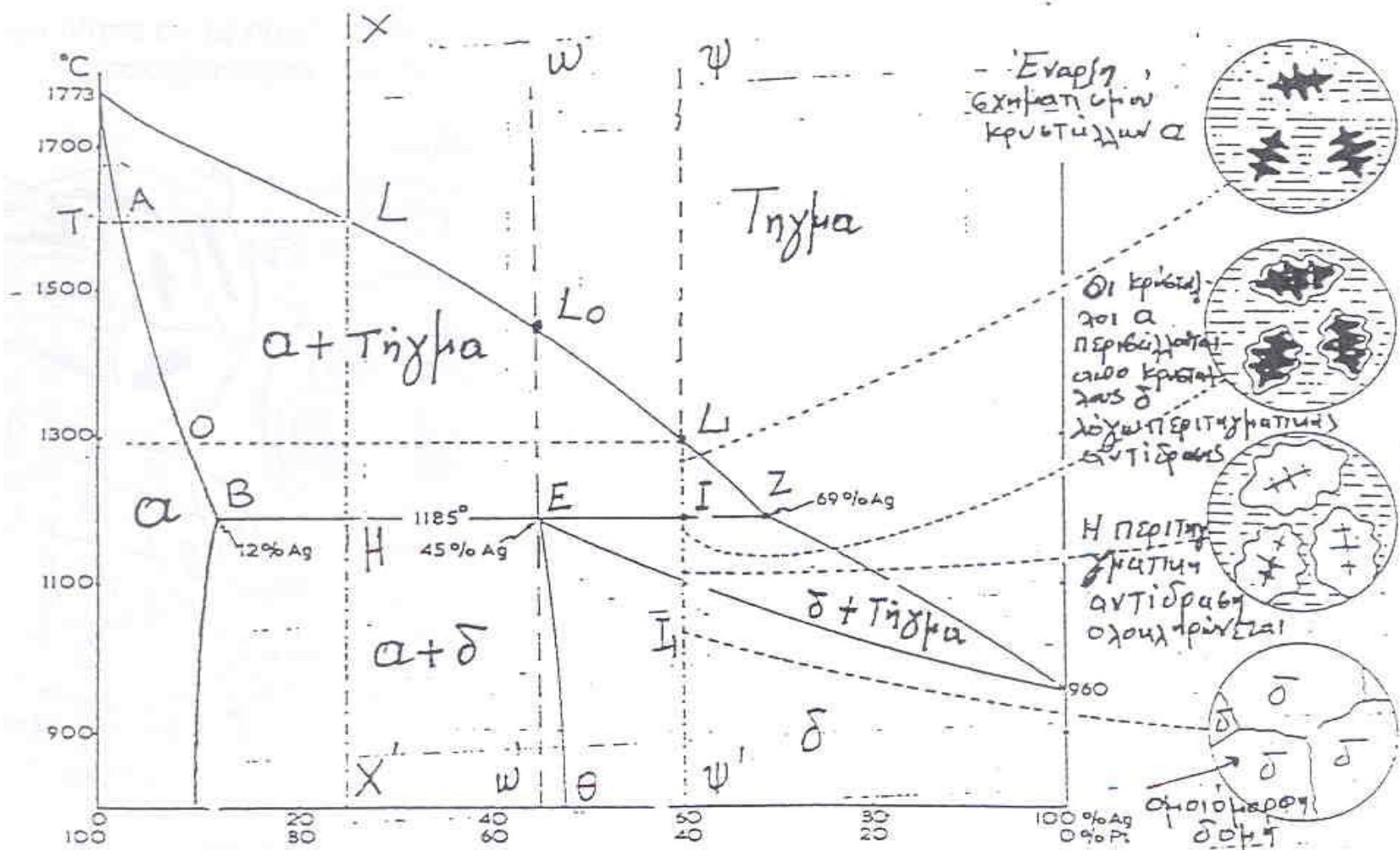
%Ολική φάση α = $(Q + R) / (P + Q + R) \cdot 100 = (97,5 - 61,9 + 61,9 - 19,2) \cdot 100 = \dots\dots$

Συστήματα με περιτηγματική (περιτηκτική) αντίδραση



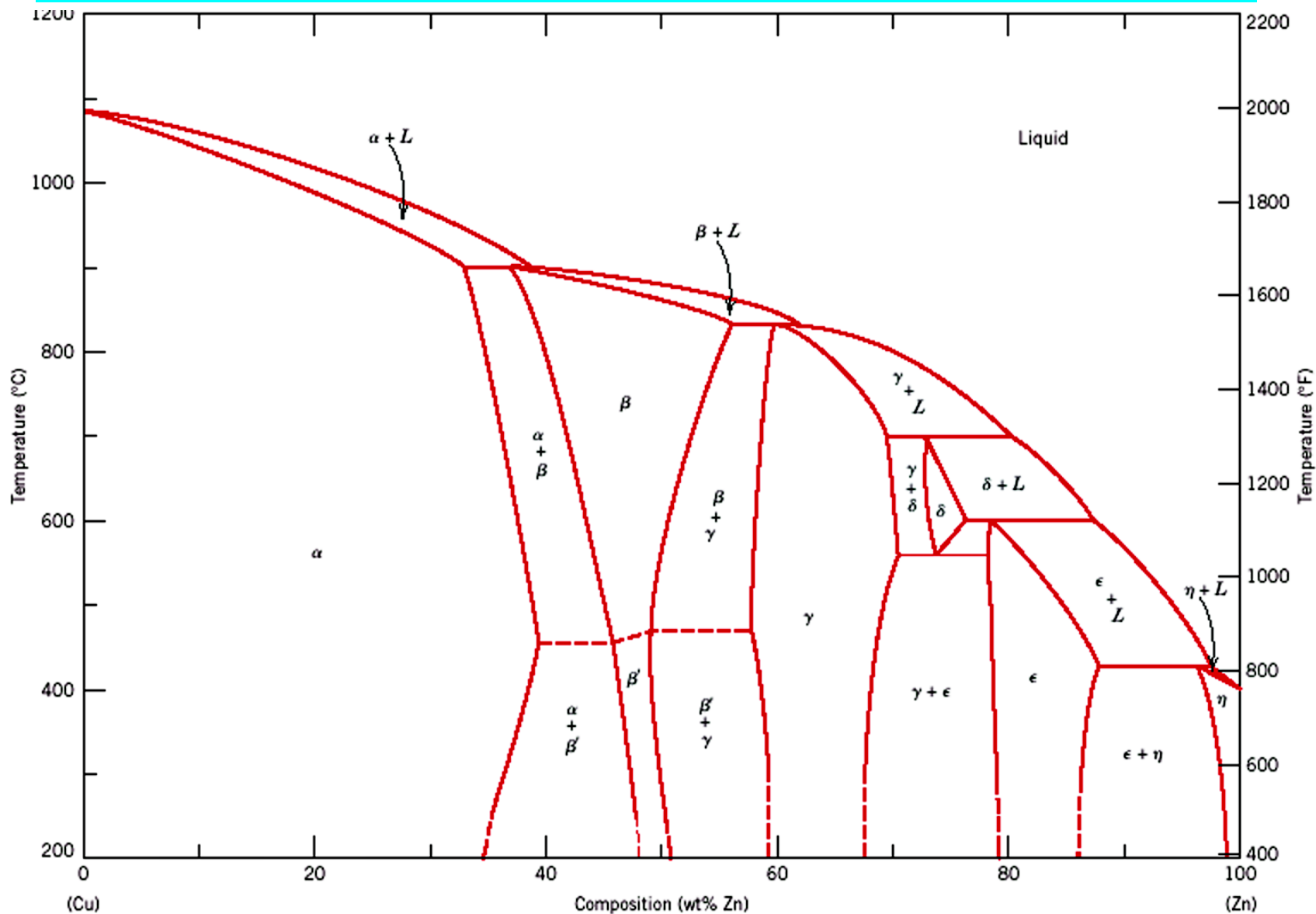
δ

«Περιτηγματική αντίδραση»



Διάγραμμα φάσεων με ενδιάμεσες φάσεις

Διάγραμμα φάσεων Cu-Zn



Διαμεταλλικές ενώσεις

Χαρακτηριστικά : -Μεγάλη σκληρότητα

- Εύθραυστες

-Χαμηλή αγωγιμότητα

Ενώσεις σθένους : $Mg_2Sn, CuSe, Mg_2Pb, AlSb, MgSi$

Ενώσεις ηλεκτρονικές: $\Lambda = (\text{Ηλεκτρόνια σθένους}) / (\text{Αριθμός ατόμων})$

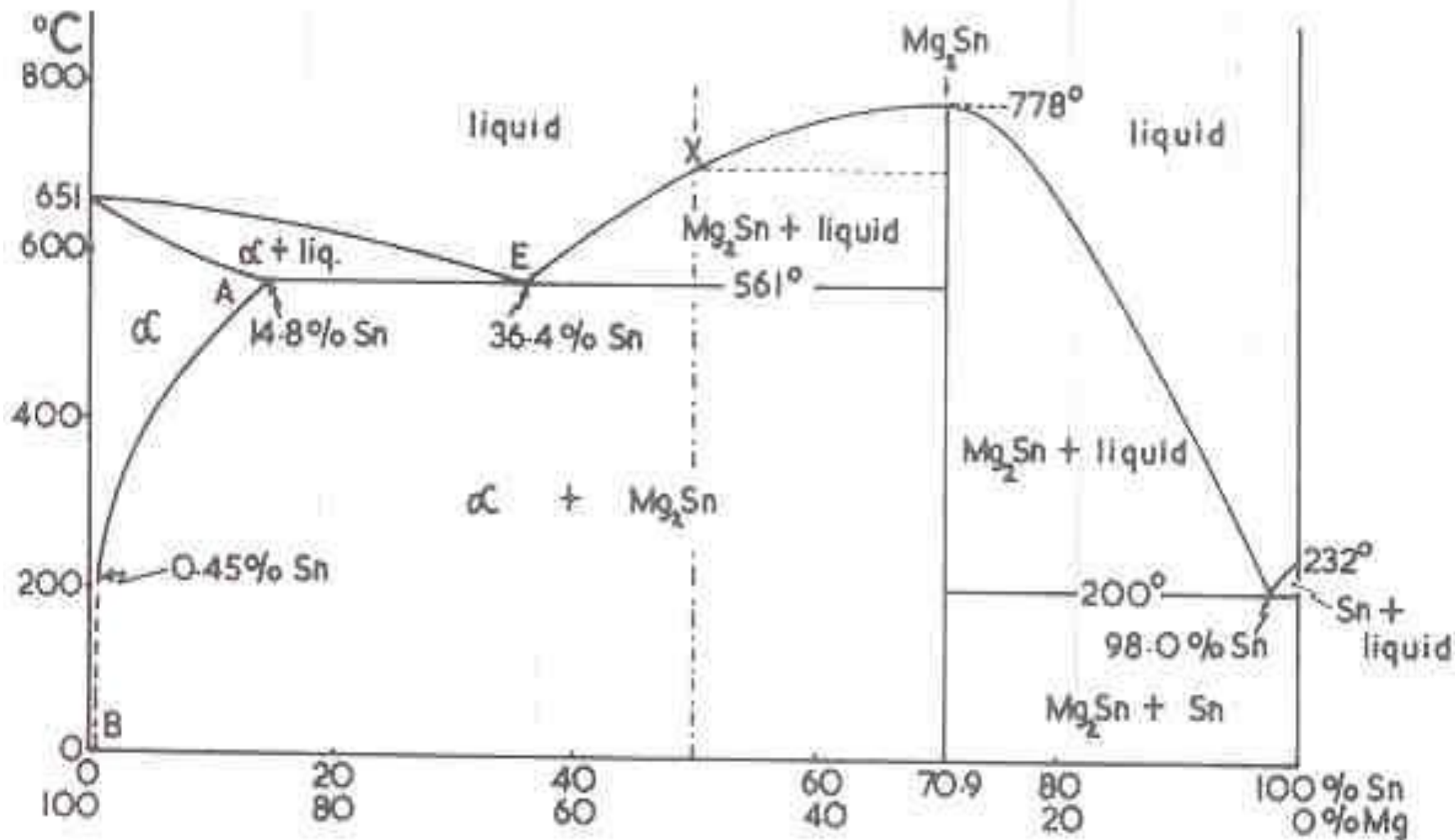
• (3/2) $CuZn, Cu_3Al, Cu_5Sn, FeAl$

•(21/13) Cu_5Zn, Cu_9Al_4

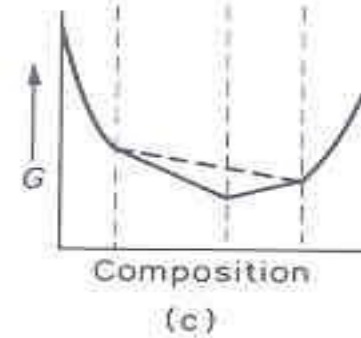
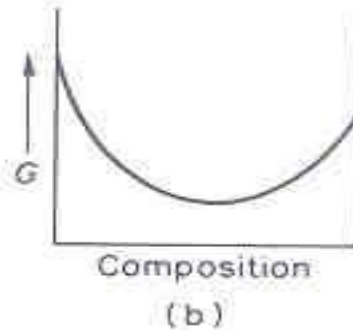
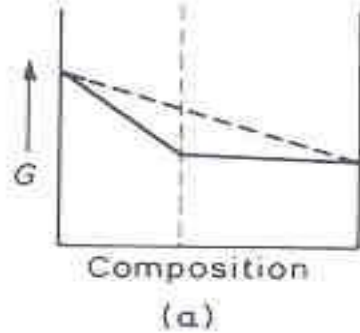
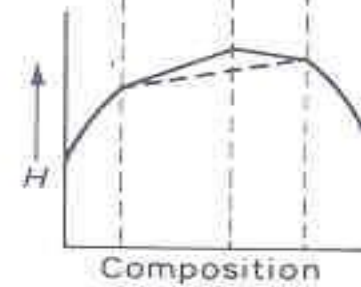
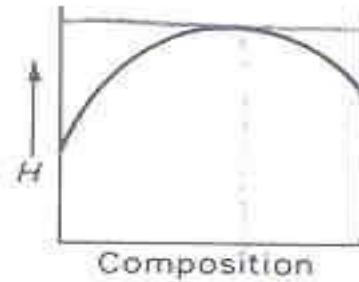
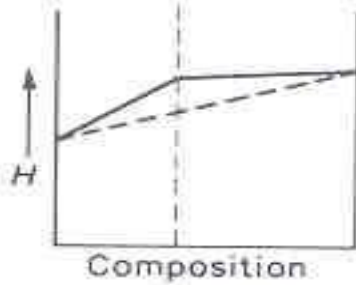
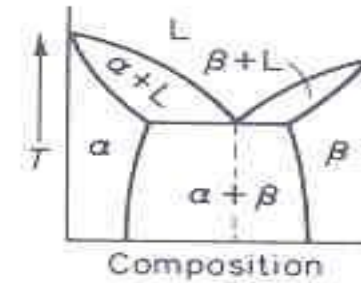
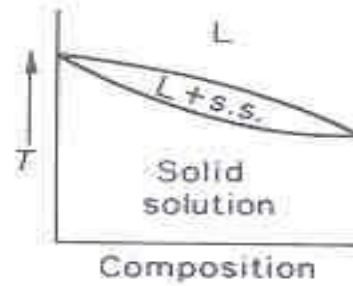
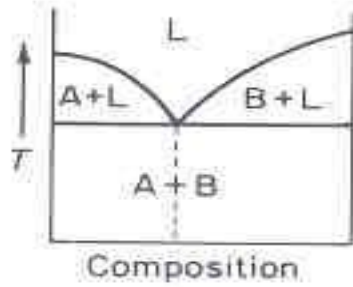
•(7/4) $CuZn_3, Cu_3Sn, Cu_3Si$

Ενώσεις παρεμβολής: $Fe_3C, Fe_2N, TaC, TiC, CrN, TiN, TiH_2$

Διάγραμμα φάσεων με ενδιάμεσες φάσεις και διαμεταλλικές ενώσεις



Ιδιότητες των δυαδικών συστημάτων



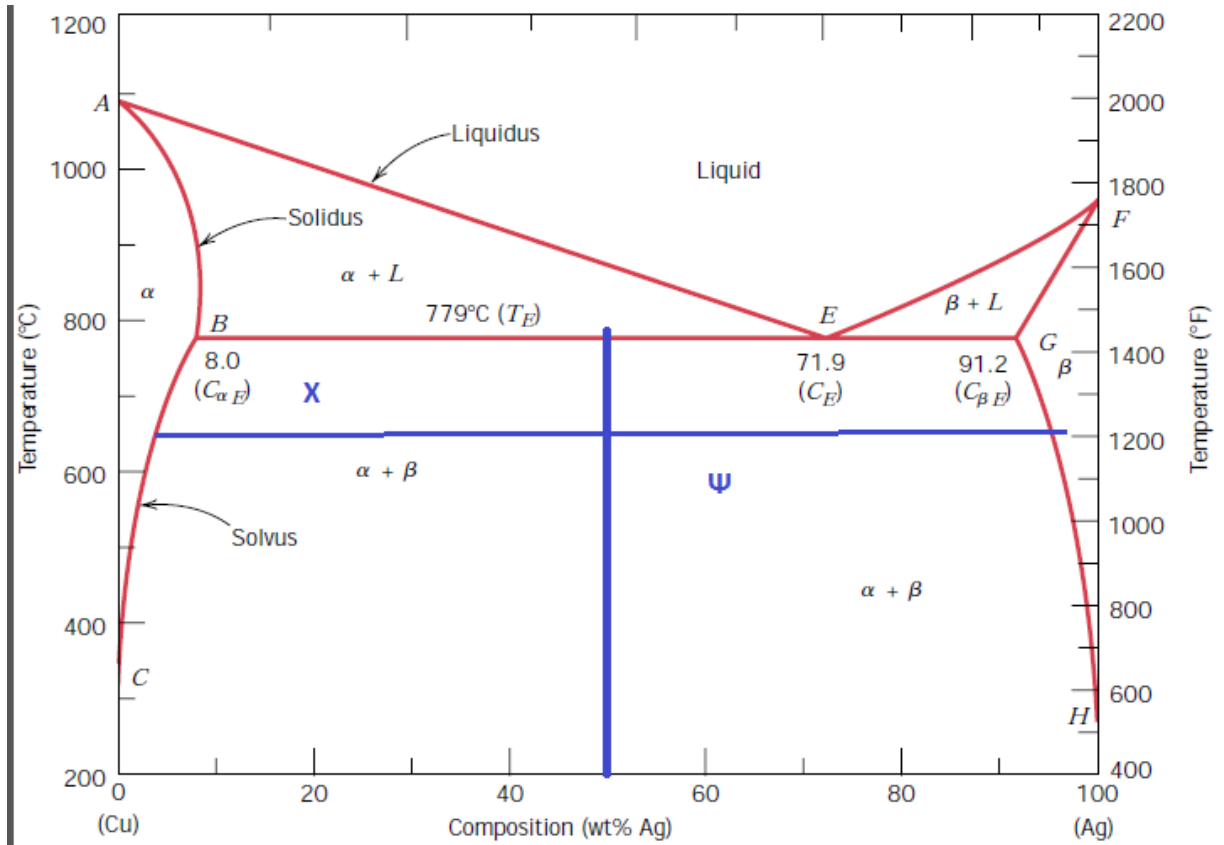
(a)

(b)

(c)

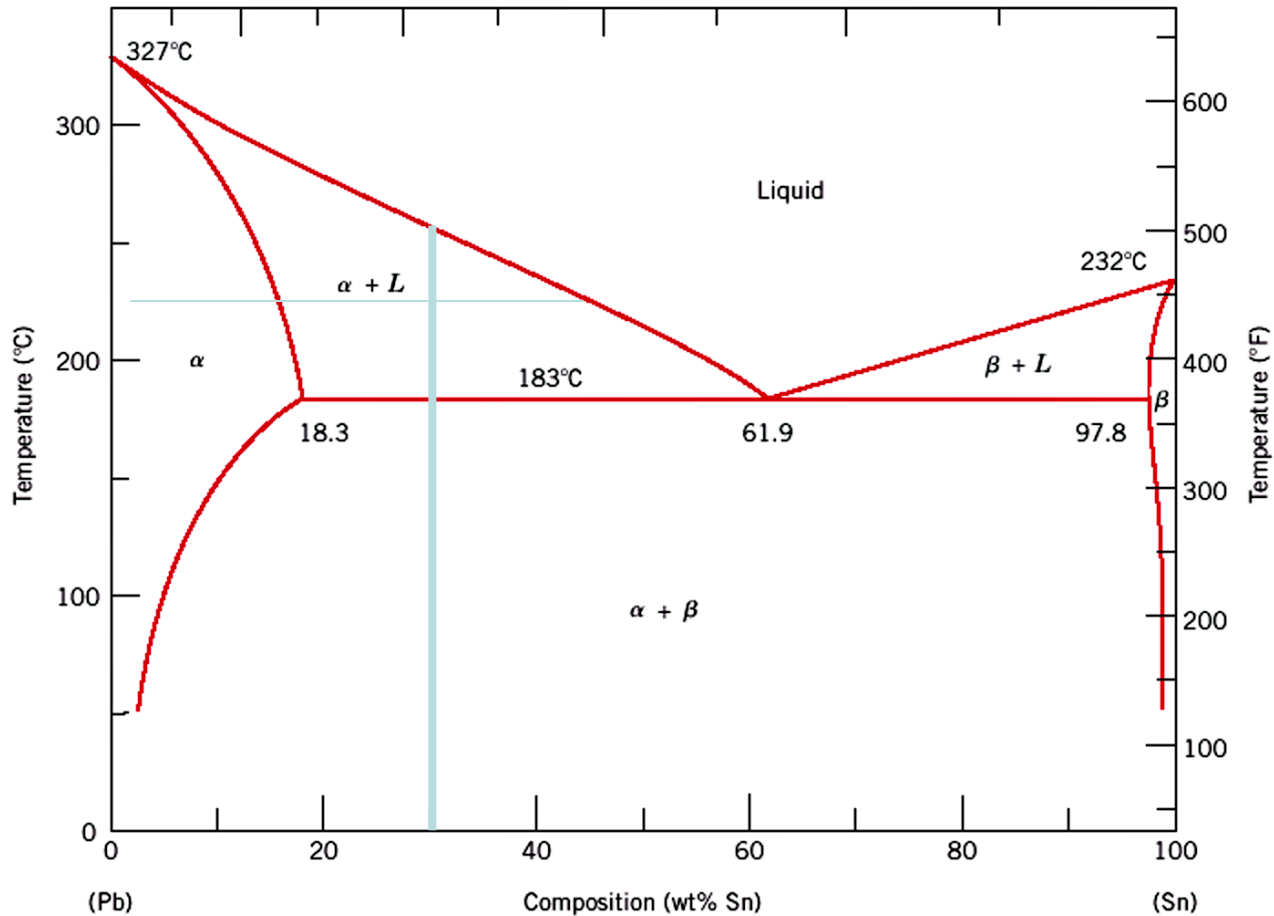
Ασκήσεις

Είναι δυνατόν να έχουμε κράμα χαλκού- αργύρου σύστασης 50% Wt% Ag-50% Wt% Cu το οποίο σε ισορροπία να αποτελείται από α , β φάσεις με κλάσμα μάζας $W_{\alpha}=0,60$, $W_{\beta}=40$; Αν ναι ποια είναι η θερμοκρασία του κράματος κατά προσέγγιση; Αν όχι γιατί?



Άσκηση

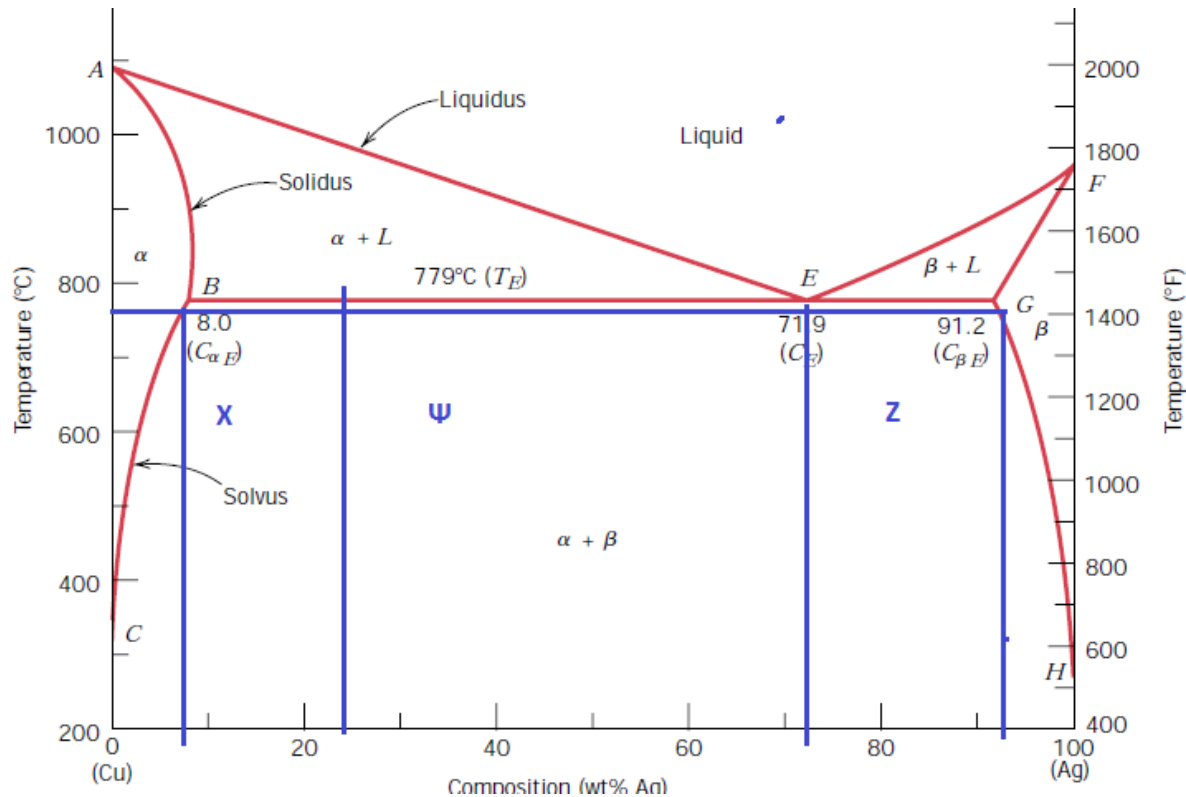
Ένα κράμα 30%κβ Sn-70%κβ Pb θερμαίνεται σε θερμοκρασία μέσα στη περιοχή $\alpha +$ υγρή φάση . Αν το κλάσμα μάζας κάθε φάσης είναι 0,5 να υπολογίσετε (α) τη θερμοκρασία του κράματος και (β) τις συστάσεις των φάσεων



Άσκηση

Για ένα κράμα χαλκού αργύρου σύστασης 25% κβ Ag και 75%κβ Cu στους 775 οC να υπολογίσετε τα παρακάτω:

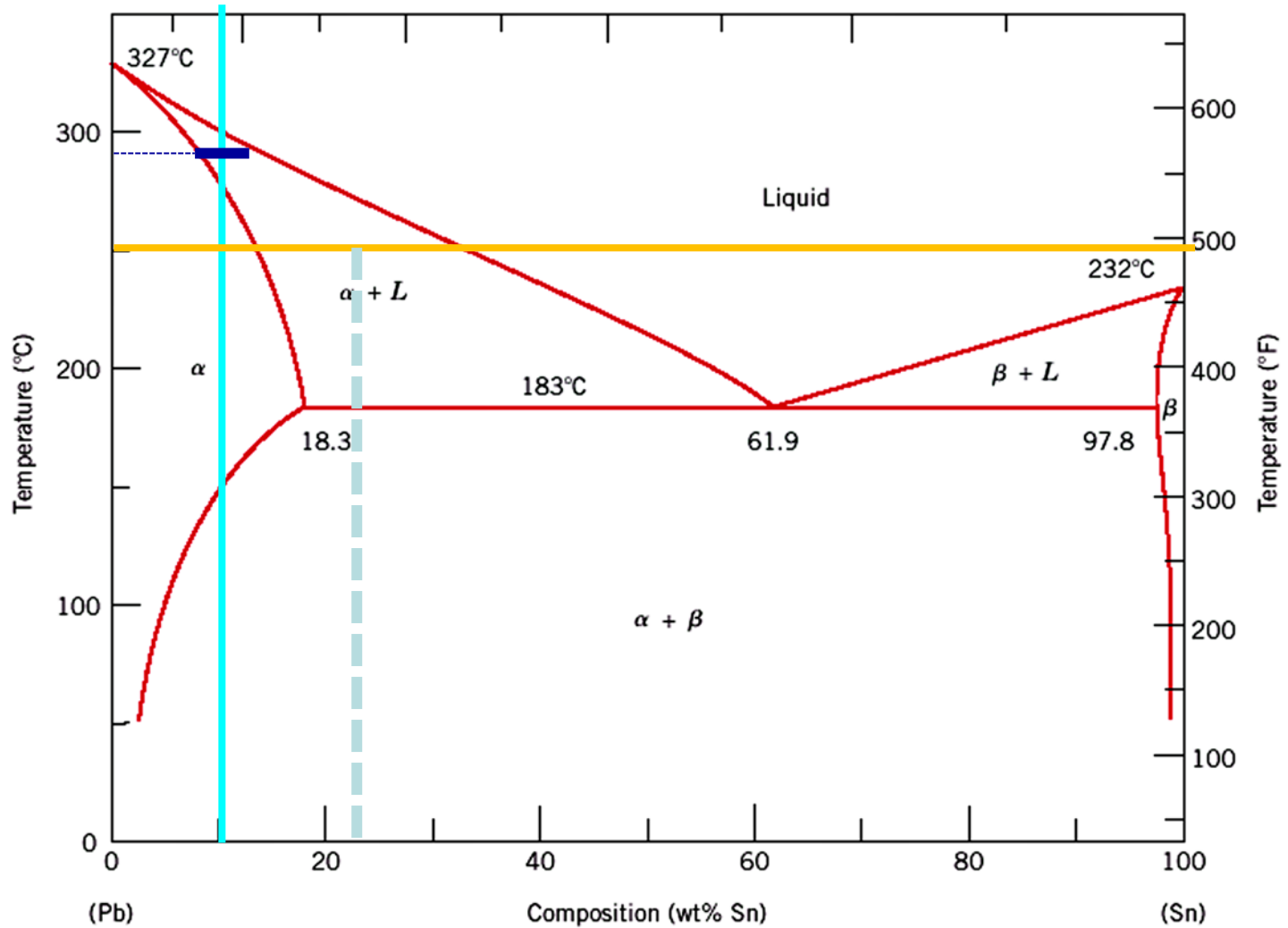
1. Το κλάσμα μάζας των φάσεων α,β
2. Το κλάσμα του προευτηκτικού α και των ευτηκτικών μικροσυστατικών.
3. Το κλάσμα μάζας της ευτηκτικής α



Ένα δείγμα 1,5 Kg από κράμα 90%wt Pb -10%wt Sn θερμαίνεται στους 250 C και είναι όλο στερεό διάλυμα φάσης α. Το κράμα πρόκειται να τηχθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε το 50% του δείγματος να είναι στερεό α και το υπόλοιπο υγρό. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε με θέρμανση του κράματος είτε αλλάζοντας τη σύσταση κρατώντας σταθερή τη θερμοκρασία.

A) Μέχρι ποια θερμοκρασία πρέπει να θερμανθεί το δείγμα

B) Πόσος κασσίτερος πρέπει να προστεθεί στο 1,5 Kg δείγματος στους 250 C για να επιτευχθεί αυτή η κατάσταση.



Προτεινόμενες ασκήσεις για λύση από το βιβλίο του CALLISTER

11.16,11.19,11.22,11.3211.34