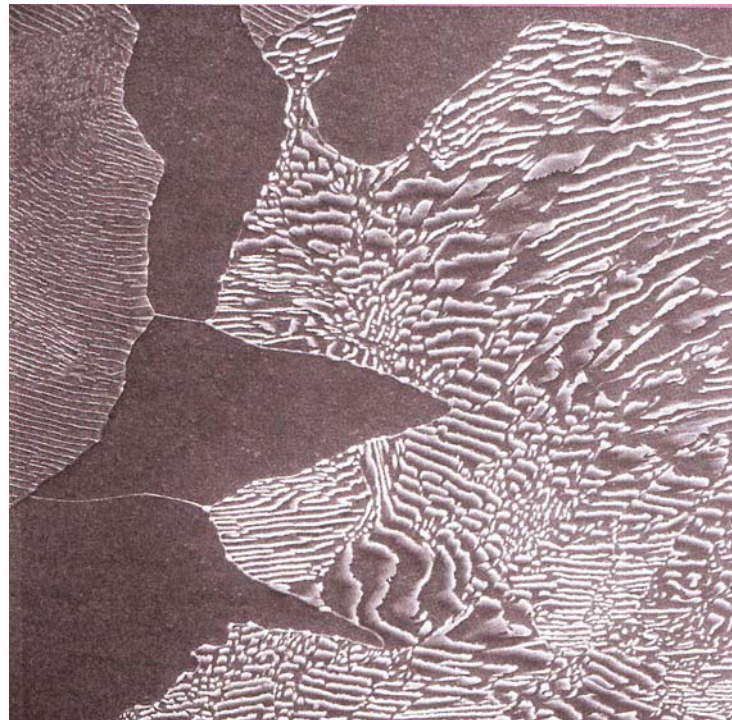


# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

## ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ

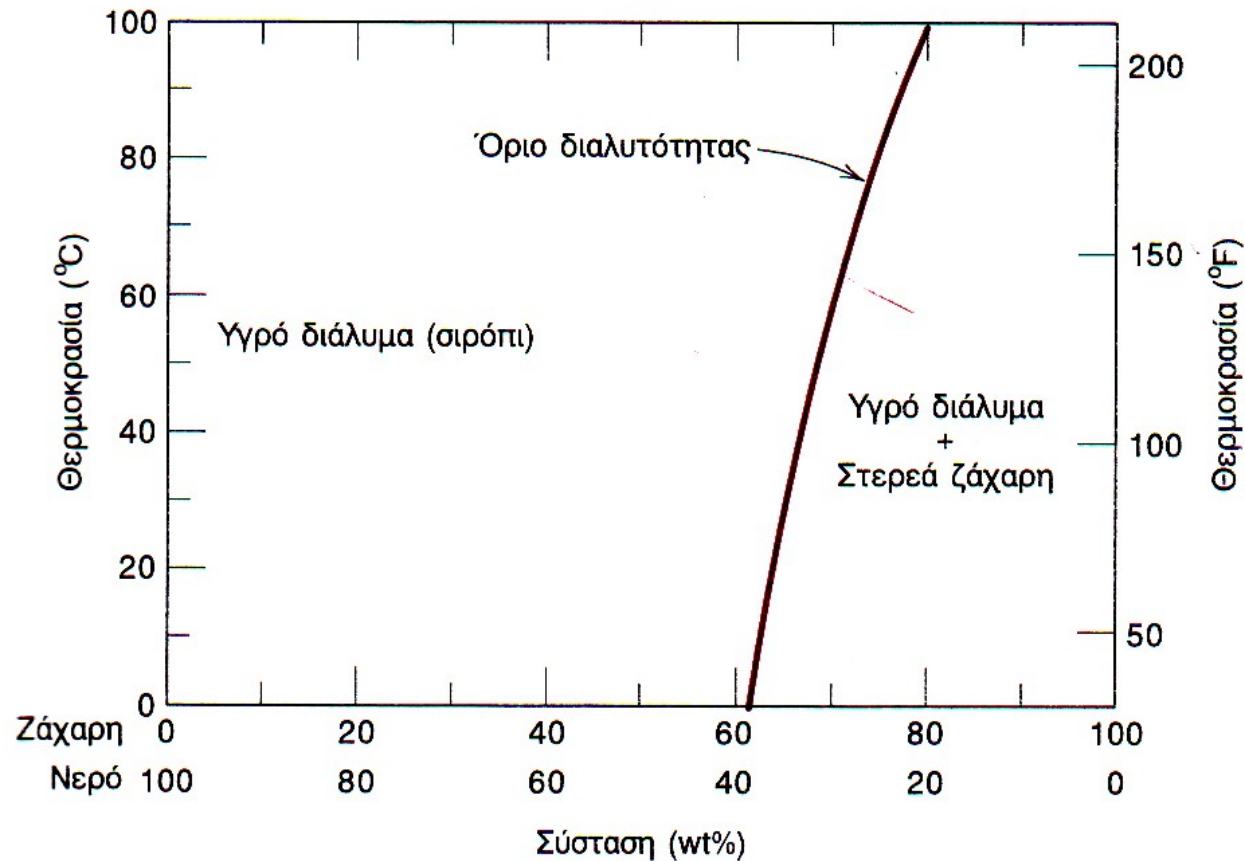
# Διαγράμματα φάσεων σε συστήματα κραμάτων

- Στερεά διαλύματα
  - Διαπλεγματικά ή υποκατάστασης
- Κατανόηση της μικροδομής (και άρα των ιδιοτήτων) ως συνάρτηση της περιεκτικότητας και θερμοκρασίας



# Όριο διαλυτότητας

- Η μέγιστη συγκέντρωση ατόμων διαλυμένης ουσίας στον διαλύτη
- Επιπλέον άτομα δημιουργούν νέα φάση
- Παράδειγμα: σύστημα ζάχαρης-νερού



# Φάσεις

- Κάθε καθαρό συστατικό ενός υλικού είναι μία φάση
  - π.χ. το σιρόπι είναι μια φάση, καθαρή ζάχαρη είναι μια άλλη
- Διαφορετικές φάσεις έχουν εν γένει διαφορετικές ιδιότητες
  - φυσικές ή/και χημικές
  - π.χ. πάγος και νερό, διαφορετικές φυσικές, ίδια χημικά
- Μονοφασικά συστήματα καλούνται και ομοιογενή
- Πολυφασικά συστήματα καλούνται και ετερογενή

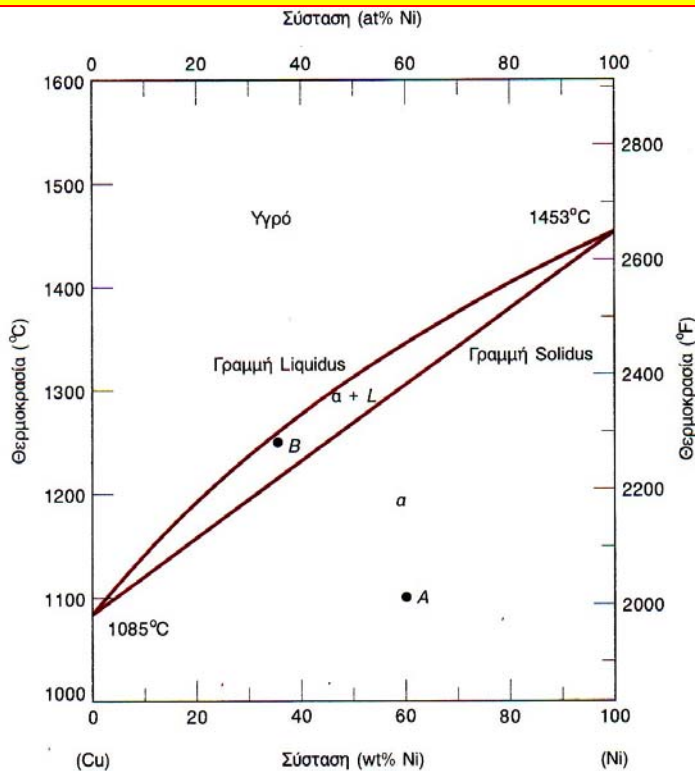
# Φάσεις και μικροδομή

- Πολλές φυσικές ιδιότητες εξαρτούνται από την μικροδομή
  - π.χ. μηχανική συμπεριφορά
- Μικροδομή: Αριθμός και τρόπος διάταξης των διαφόρων φάσεων
  - Είδος παρόντων στοιχείων
  - Συγκεντρώσεις
  - Θερμική επεξεργασία
- Ισορροπία φάσεων – ελαχιστοποίηση ελεύθερης ενέργειας
  - Εσωτερική ενέργεια μείον εντροπία
  - Καμία αλλαγή με την πάροδο του χρόνου
- Κατά την αλλαγή μιας παραμέτρου το σύστημα πάει στην νέα θέση ισορροπίας
  - π.χ. στο σύστημα σιρόπι-ζάχαρη, με αύξηση της θερμοκρασίας, κάποια από την στερεή ζάχαρη θα περάσει στο σιρόπι
  - Πρέπει να περιμένουμε ικανό χρόνο για να ισορροπήσει το σύστημα
  - Στα μεταλλικά κράματα αυτό είναι σχεδόν αδύνατο - **μετασταθή**

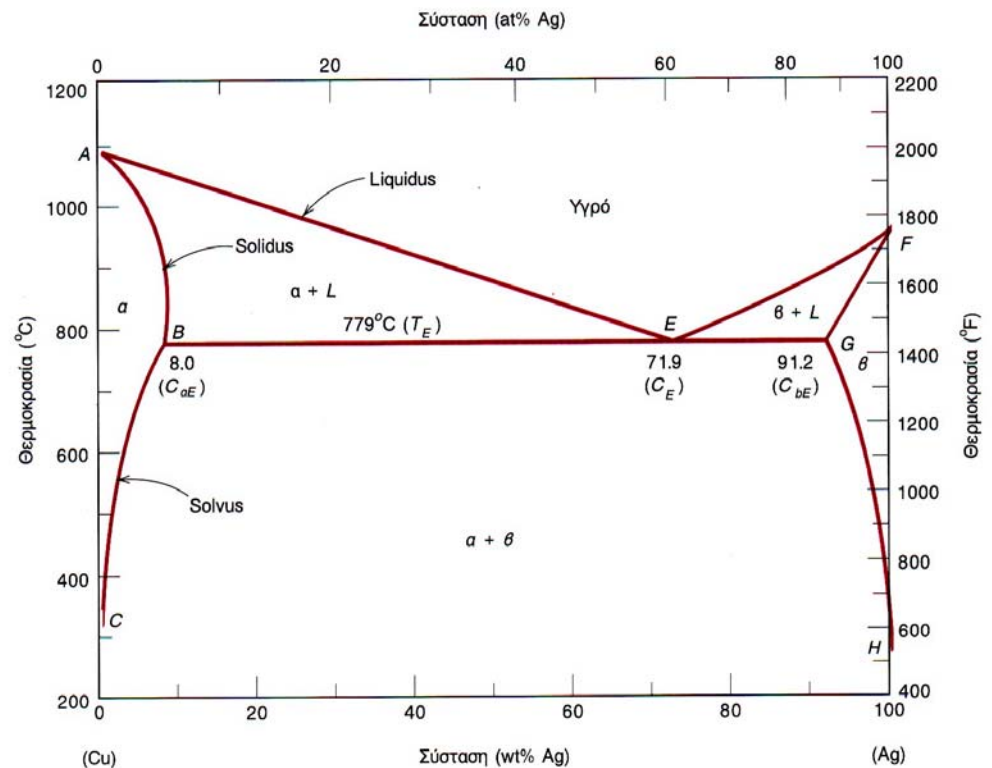
# Διαγράμματα ισορροπίας φάσεων

- ή διάγραμμα ισορροπίας, ή καταστατικό διάγραμμα
- Σχέση μεταξύ θερμοκρασίας και σύστασης σε ισορροπία
- Πρόβλεψη μετασχηματισμών φάσεων και μικροδομών
- Διαδικά διαγράμματα φάσης είναι τα απλούστερα

Διαδικό διάγραμμα φάσης Cu-Ni

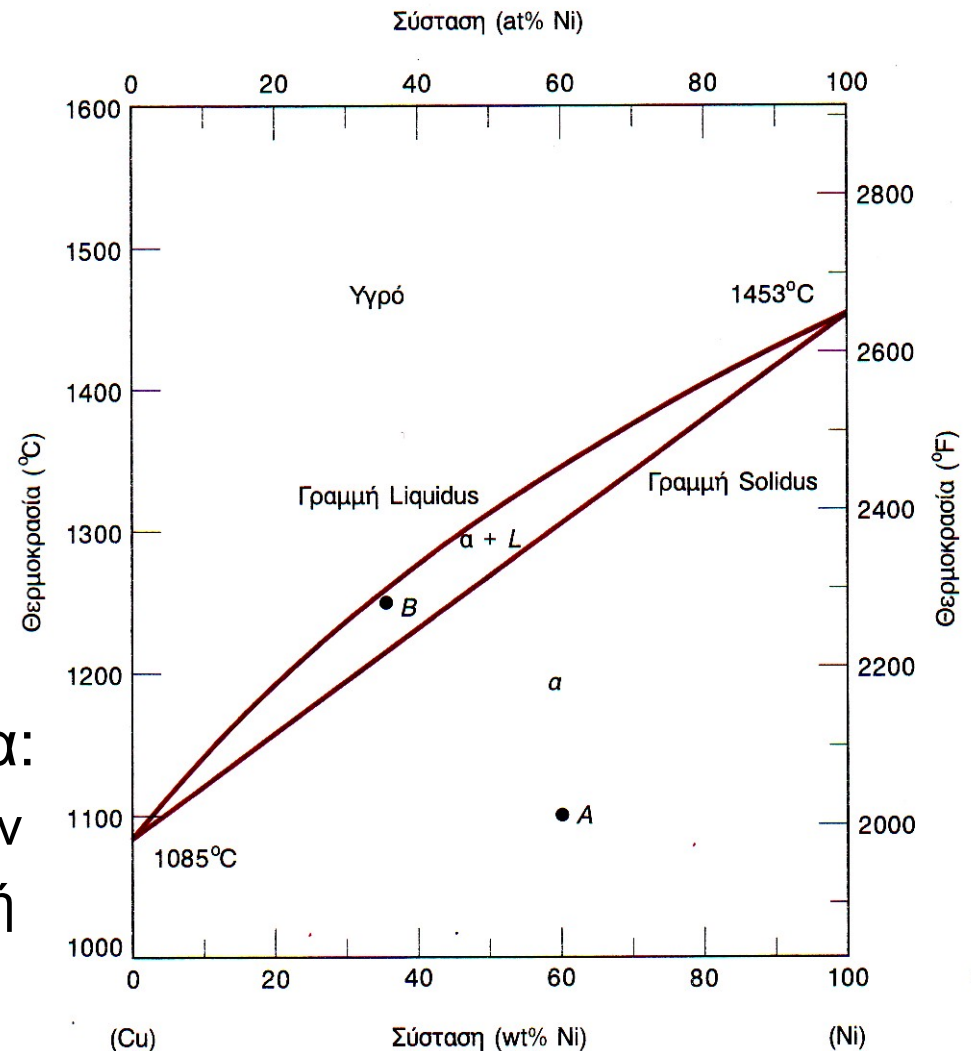


Διαδικό διάγραμμα φάσης Sn-Pb



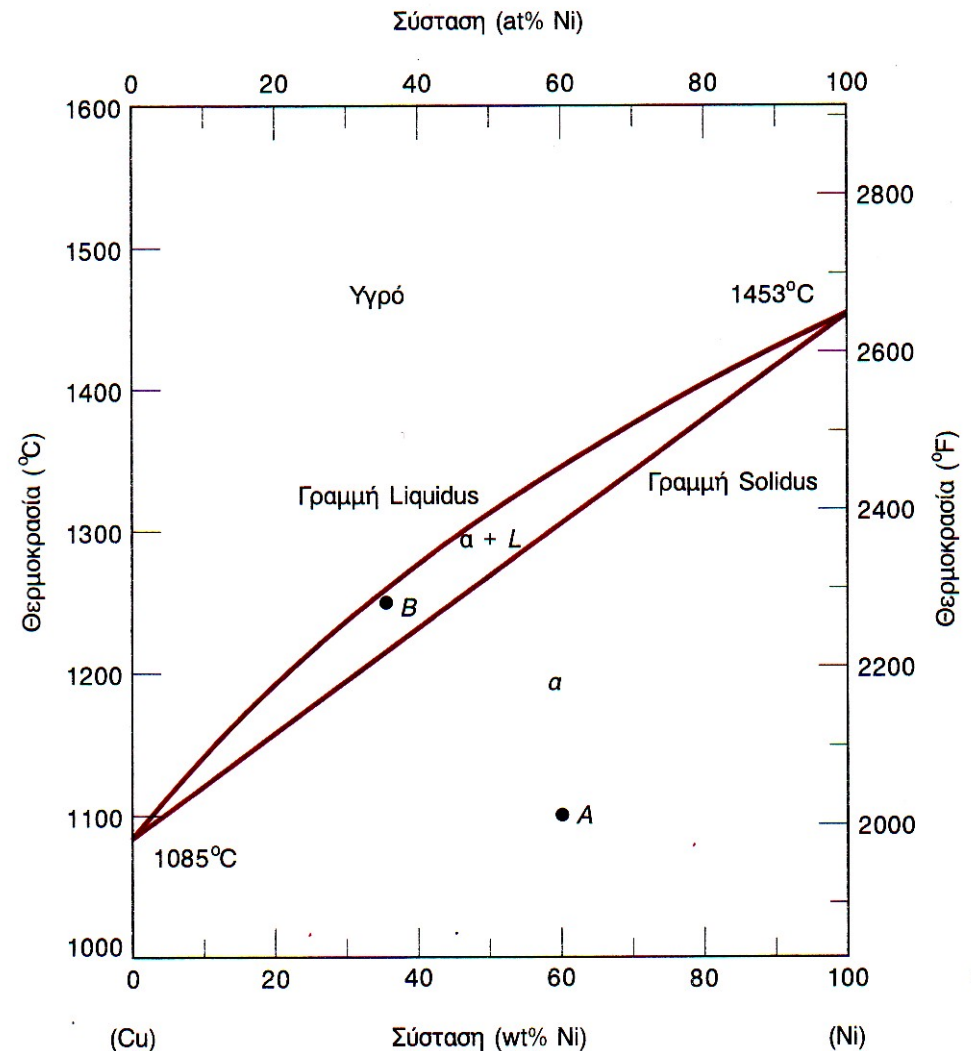
# Δυαδικό Cu-Ni

- Πλήρως διαλυτά (ισόμορφο)
  - FCC διάλυμα υποκατάστασης
  - Σύσταση 0%Ni μέχρι 100% Ni
- 3 φάσεις:
  - στερεό ( $\alpha$ )
  - υγρό ( $L$ )
  - μείγμα ( $\alpha+L$ )
- 2 διαχωριστικές:
  - *liquidus*
  - *Solidus*
- Σημεία τομής με κάθετο άξονα:
  - Σημεία τήξης καθαρών στοιχείων
  - Πλήρης μετατροπή για μεταβολή θερμοκρασίας



# Πληροφορίες διαγραμμάτων φάσεων

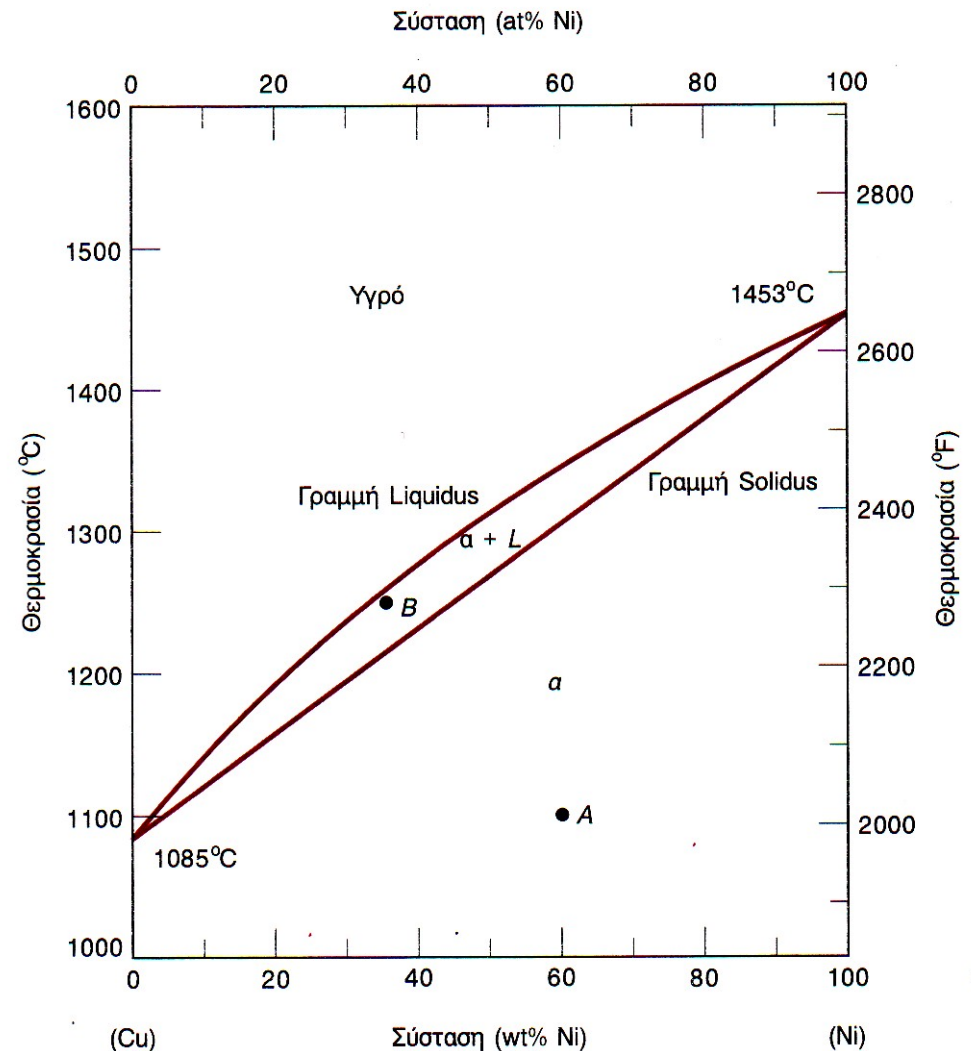
- Μπορούμε να υπολογίσουμε
  - (α) παρούσες φάσεις
  - (β) συστάσεις των φάσεων
  - (γ) τα % ποσοστά των φάσεων





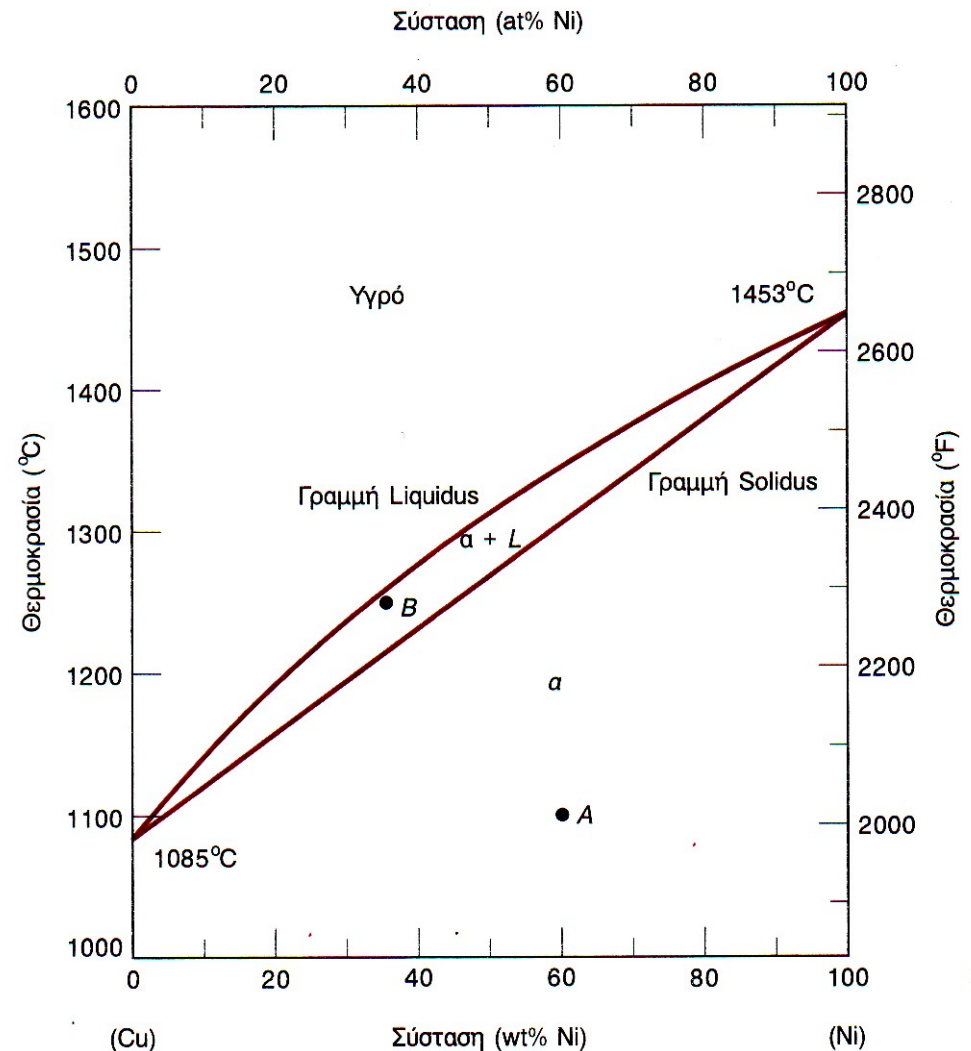
# Παρούσες φάσεις

- Βρίσκουμε το αντίστοιχο σημείο στο διάγραμμα
  - Π.χ. 60%-40% Ni-Cu στους 1110° C
  - (A): μόνο στερεό
  - Π.χ. 35%-65% Ni-Cu στους 1250° C
  - (B) υγρό και στερεό



# Σύσταση φάσεων

- Βρίσκουμε το αντίστοιχο σημείο στο διάγραμμα
  - **Εάν μονοφασική περιοχή, τότε είναι εύκολο**
  - Π.χ. 60%-40% Ni-Cu στους 1110° C
  - (A): στερεό 60%-40% Ni-Cu
  - **Εάν είναι διφασική, θέλει προσοχή**
  - Π.χ. 35%-65% Ni-Cu στους 1250° C
  - (B) υγρό (?) και στερεό (?)
  - Δεν είναι το προφανές “υγρό (35%-65%) και στερεό (35%-65%)”



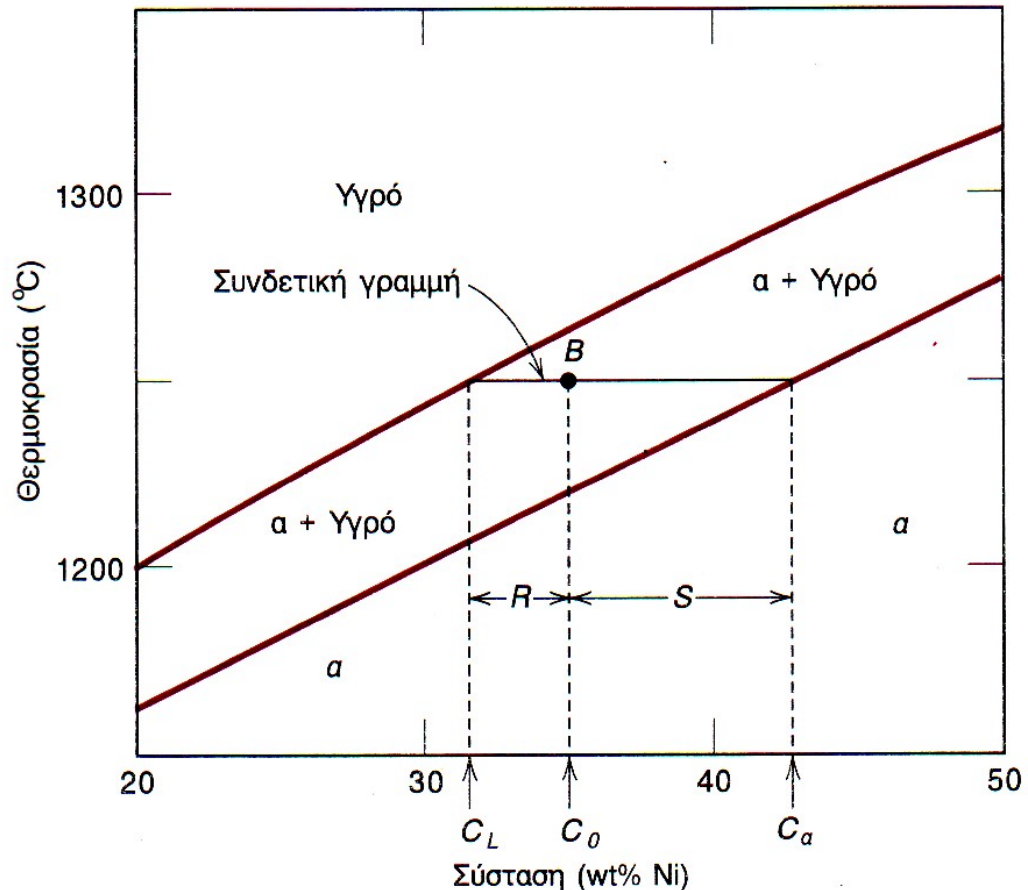
# Σύσταση φάσεων διφασικών περιοχών

- Αυτό που δεν αλλάζει μέσα στο διάλυμα είναι η θερμοκρασία
  - Συνδετικές γραμμές ή ισόθερμες: παράλληλες γραμμές απο το σημείο **B**
  - Βρίσκουμε τομές με τις γραμμές solidus και liquidus
  - Φέρνουμε κάθετες και βρίσκουμε συστάσεις  $C_L$  και  $C_\alpha$

$C_0$ : 35.0%-65.0% Ni-Cu

$C_L$ : 31.5%-68.5% Ni-Cu

$C_\alpha$ : 42.5%-57.5% Ni-Cu



# Ποσοστά φάσεων

- Έστω ποσοστό  $W_L$  υγρού και  $W_\alpha$  στερεού ( $W_L + W_\alpha = 1$ )
- Το Ni συμμετέχει κατά  $C_L$  στο υγρό, και  $C_\alpha$  στο στερεό
- Διατήρηση μάζας για το Ni

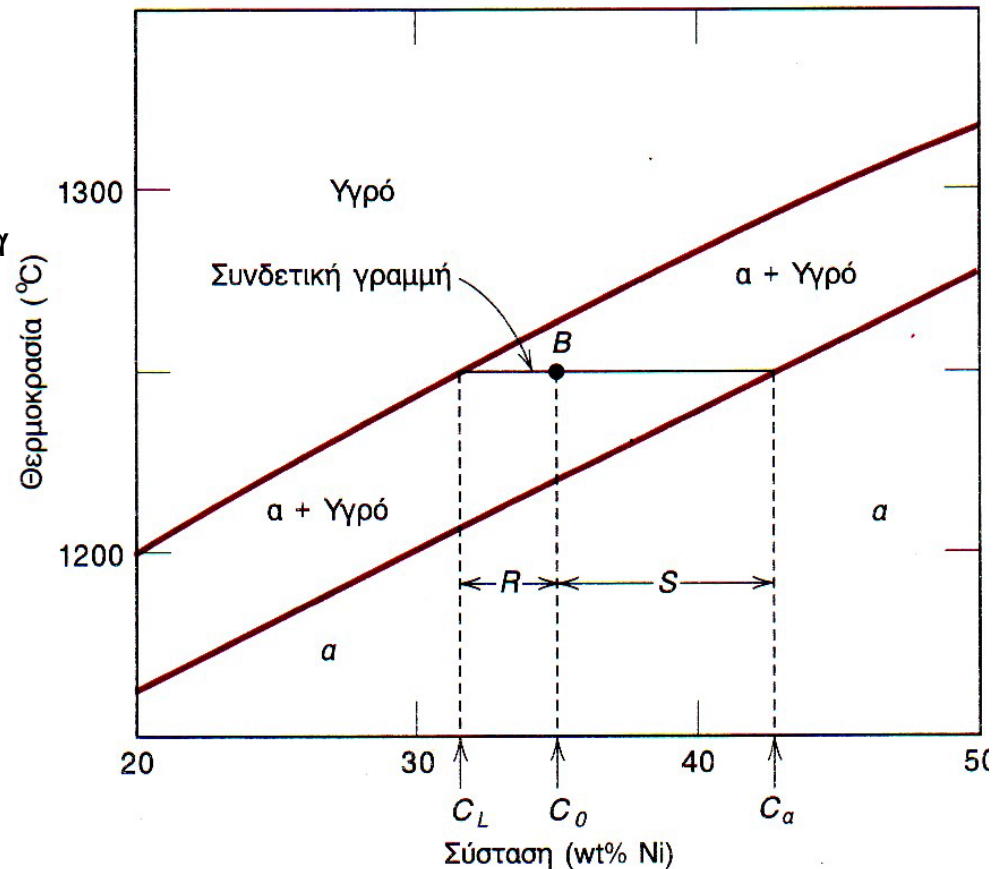
$$W_L C_L + W_\alpha C_\alpha = C_0$$

- Λύνοντας ως προς  $W_L$  και  $W_\alpha$

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

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} = \frac{S}{S + R}$$

**Κανόνας του μοχλού**



# Ποσοστά φάσεων

- Στο προηγούμενο παράδειγμα του σημείου *B*

– Χρησιμοποιούμε σύσταση Ni

$C_0$ : 35.0%-65.0% Ni-Cu

$C_L$ : 31.5%-68.5% Ni-Cu

$C_\alpha$ : 42.5%-57.5% Ni-Cu

$$W_\alpha = \frac{35.0 - 31.5}{42.5 - 31.5} = 0.32 =$$

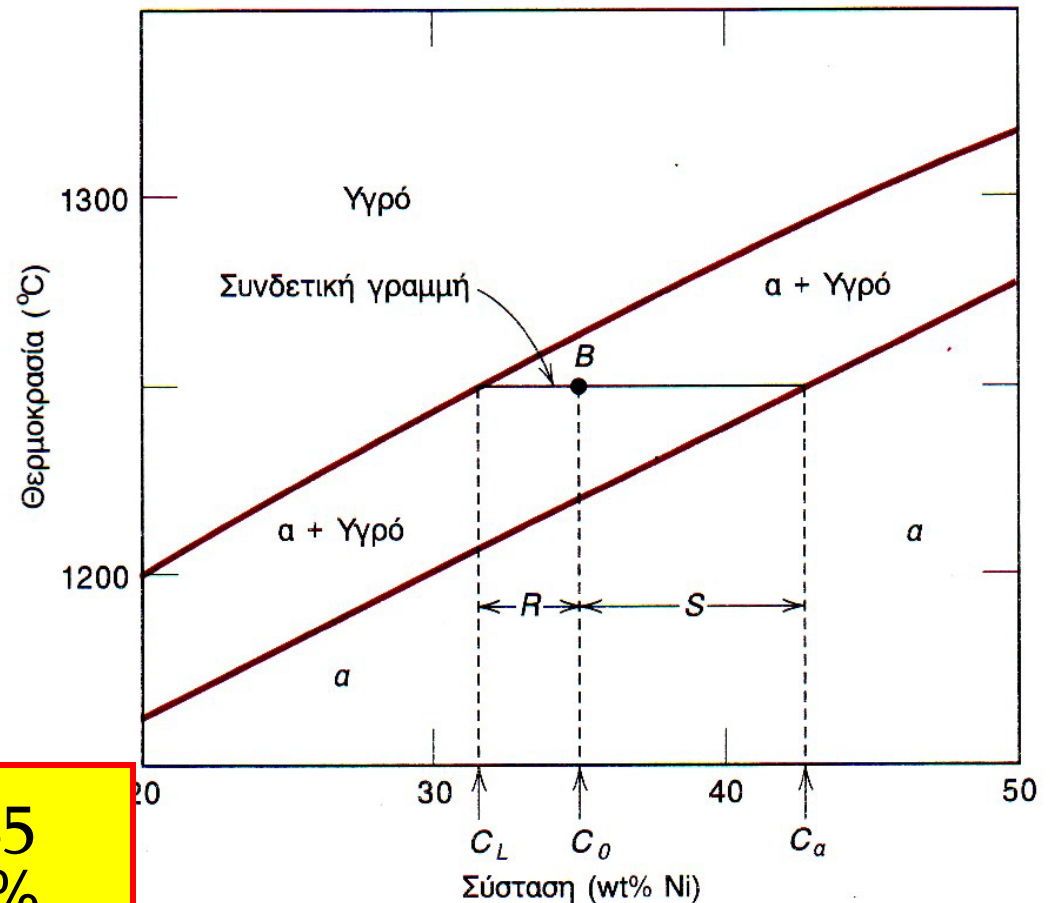
= 32% (42.5% – 57.5% Ni – Cu)

$$W_L = \frac{42.5 - 35.0}{42.5 - 31.5} = 0.68 =$$

= 68% (31.5% – 68.5% Ni – Cu)

$$0.32 \times 42.5 + 0.68 \times 31.5 = 35$$

Συνολικό Ni παραμένει 35%



# Σύνοψη

Ποιές φάσεις υπάρχουν

Σύσταση κάθε φάσης

Ποσοστό κάθε φάσης

Στο προηγούμενο βρήκαμε δύο φάσεις

Υγρή φάση με σύσταση  
31.5%-68.5% Ni-Cu

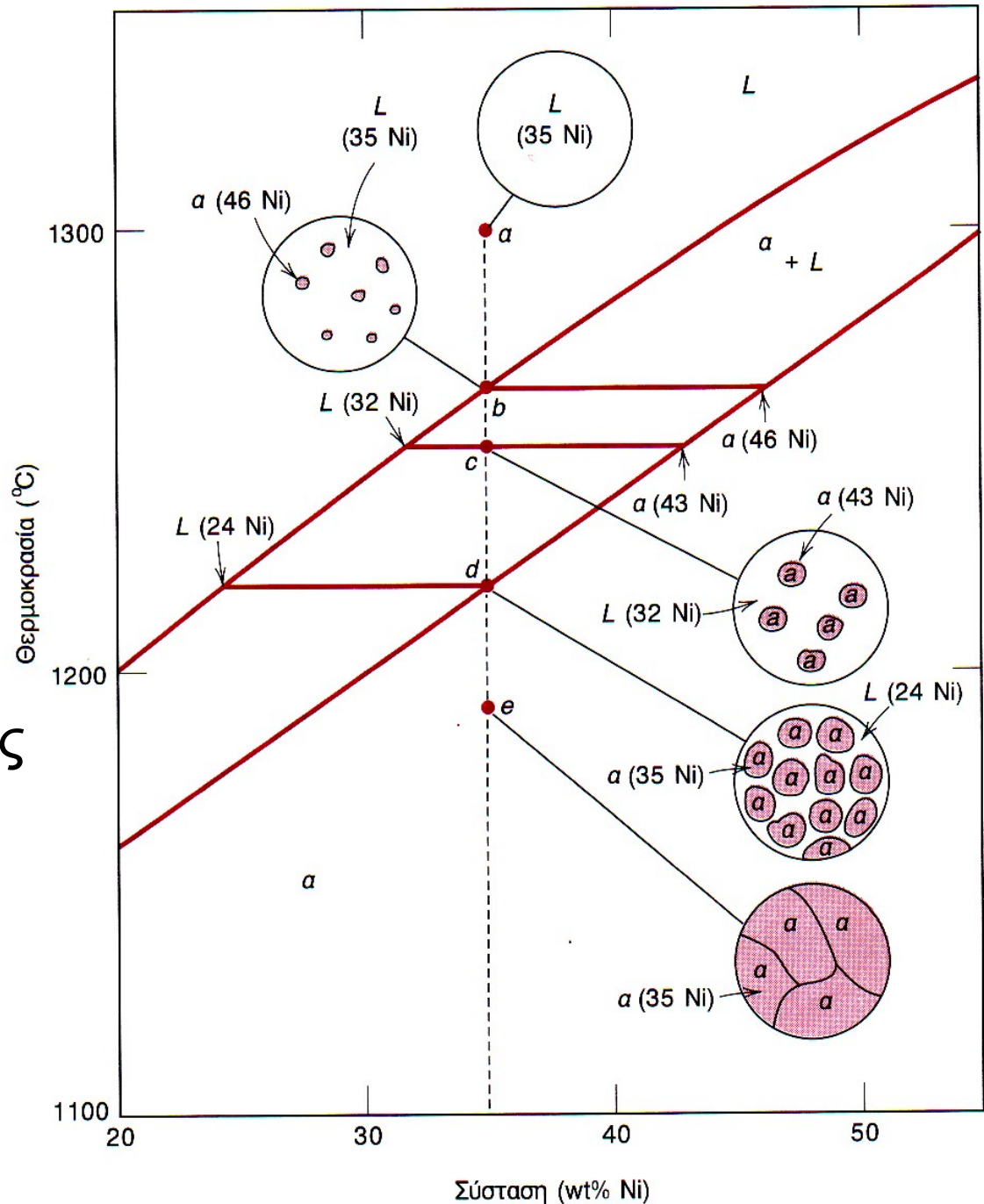
Στερεή φάση με σύσταση  
42.5%-57.5% Ni-Cu

Υγρή φάση σε ποσοστό  
32%

Στερεή φάση σε ποσοστό  
68%

# Ανάπτυξη μικροδομής Ψύξη ισορροπίας

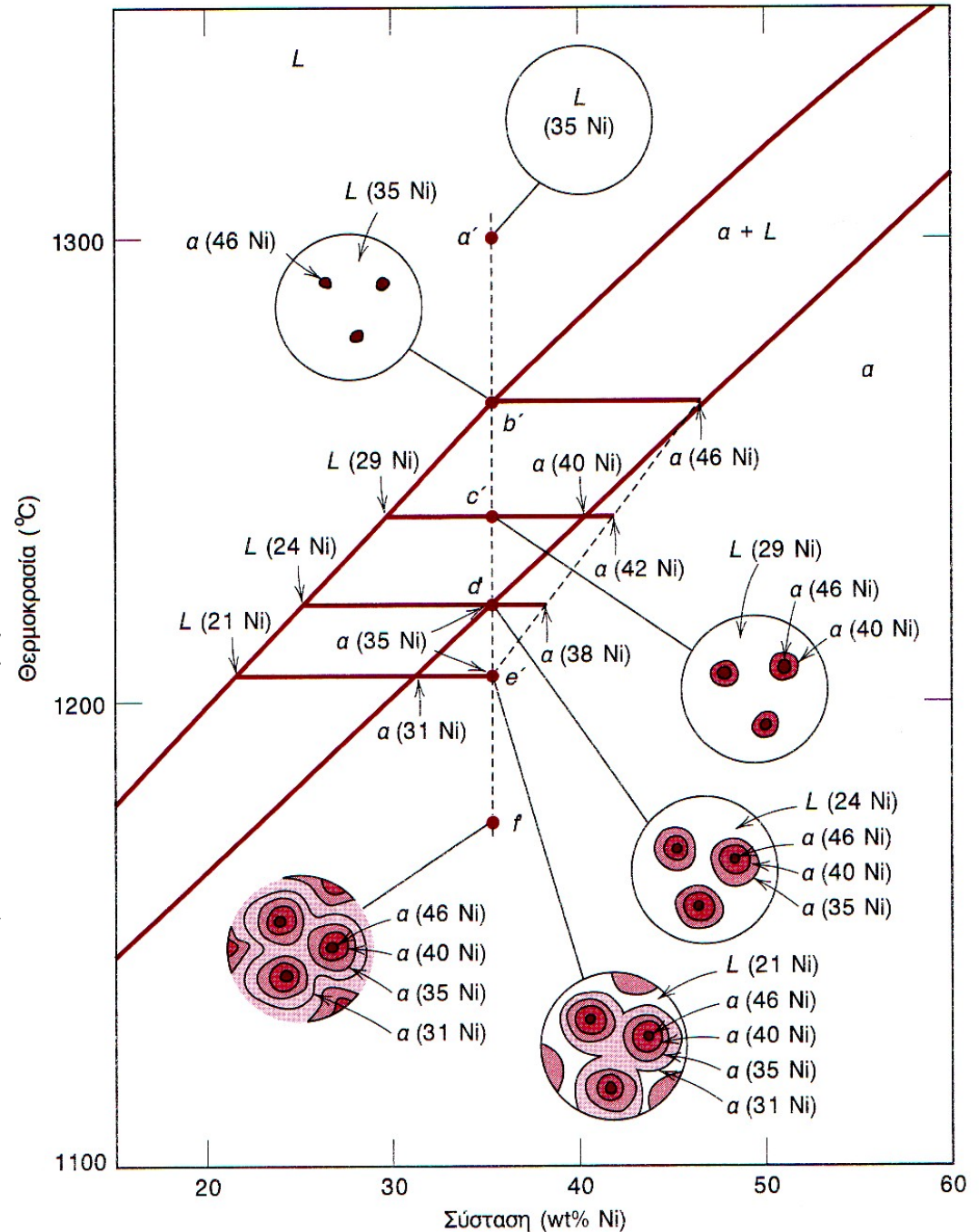
- Ενδιάμεσες μικροδομές φτιάχνονται και καταστρέφονται κατά την ψύξη
  - άπειρα αργή ψύξη





# Ανάπτυξη μικροδομής Ψύξη μή ισορροπίας

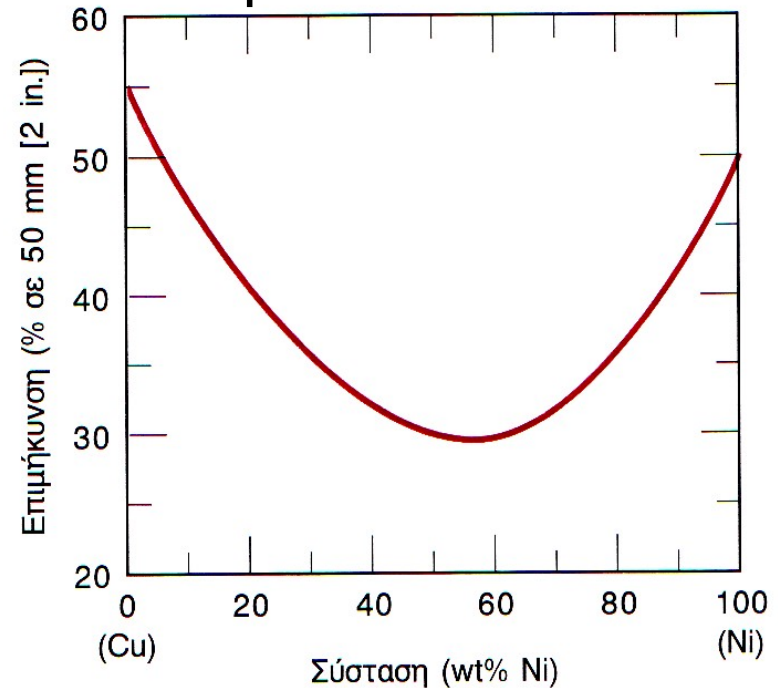
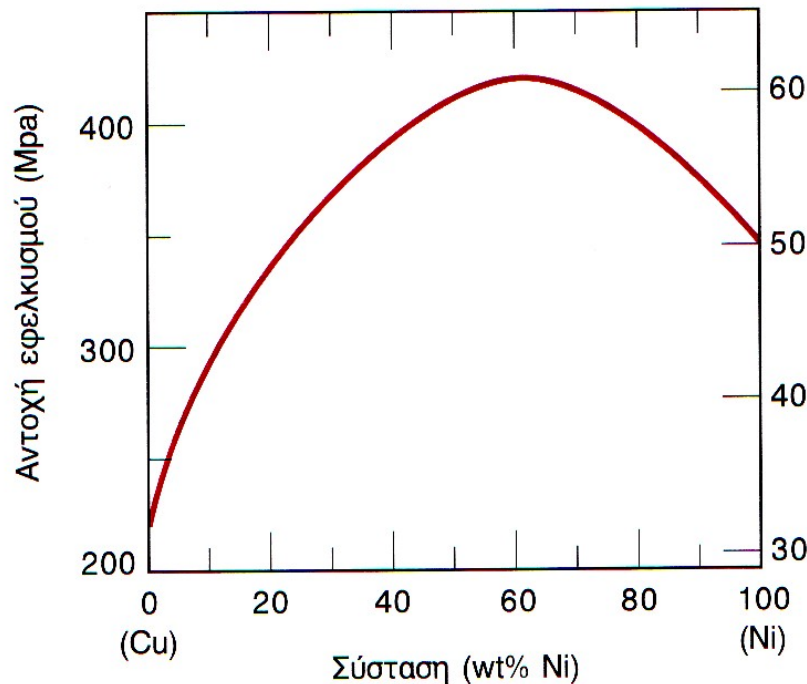
- Ενδιάμεσες μικροδομές δεν καταστρέφονται κατά την ψύξη
  - ρεαλιστική ταχύτητα ψύξης
  - Πυρηνοειδής δομή
  - Οχι ιδανική δομή, η μήτρα Ni γύρω από τους πυρήνες λειώνει γρηγορότερα
  - θερμική επεξεργασία για ομοιογενοποίηση, σε θερμοκρασία κάτω της γραμμής solidus





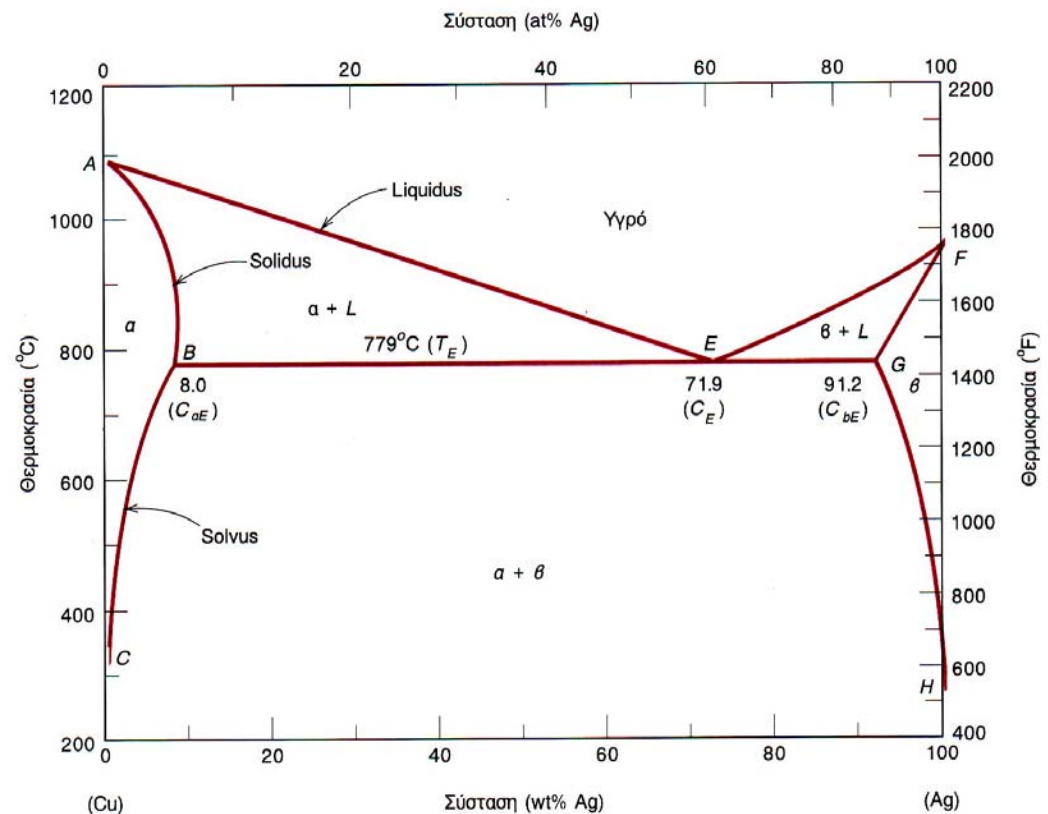
# Μηχανικές ιδιότητες ισόμορφων κραμάτων

- Ενίσχυση στερεού διαλύματος
  - Κίνηση διαταραχών είναι μηχανισμός πλαστικής παραμόρφωσης
  - Άτομα πρόσμιξης αλληλεπιδρούν με διαταραχές και μπλοκάρουν την κίνησή τους
- Αναγκαστικά τα κράματα εμφανίζονται σκληρότερα και ανθεκτικότερα απο το κάθε συστατικό μόνο του



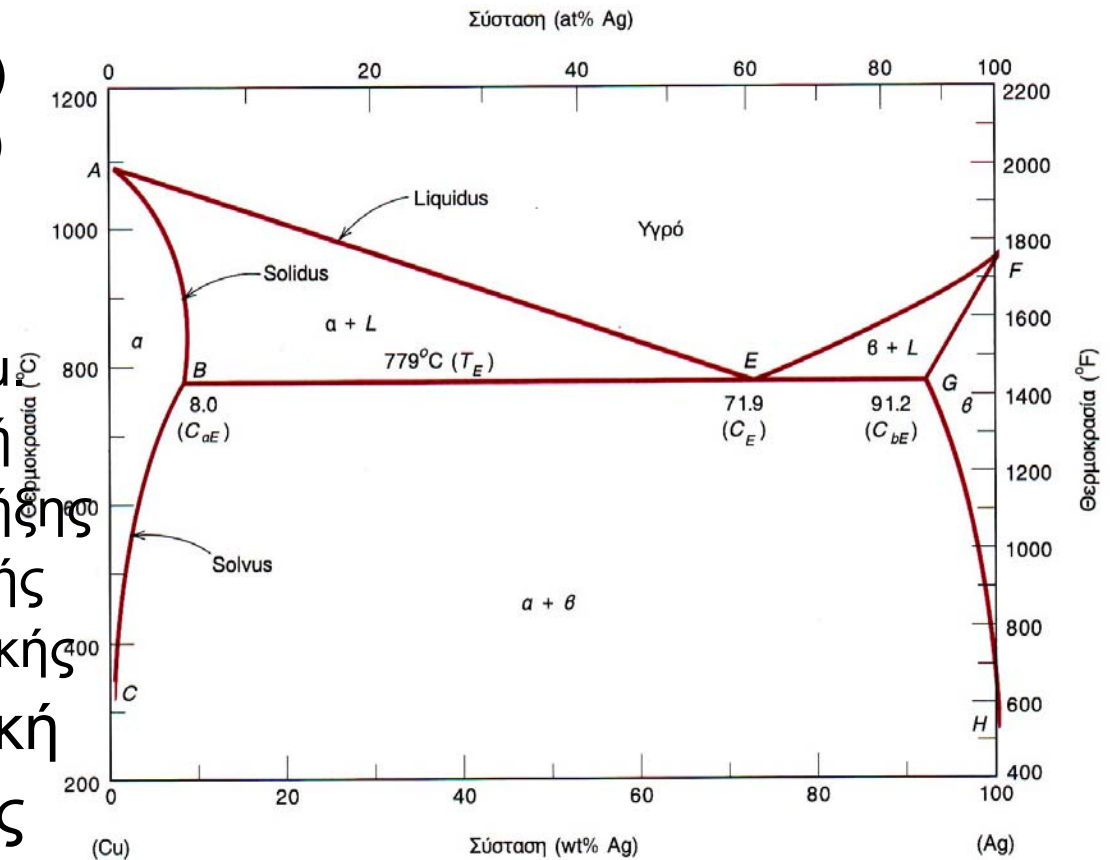
# Διαδικά ευτηκτικά συστήματα

- Σύστημα χαλκού-αργύρου
  - Μεγάλη διαφορά στην ατομική ακτίνα
    - Cu: 0.1278nm
    - Ag: 0.1444nm
  - FCC και τα δύο
- Μικρή διαλυτότητα του ενός στο άλλο
  - Είτε διάλυμα πλούσιο σε Cu
  - Είτε διάλυμα πλούσιο σε Ag



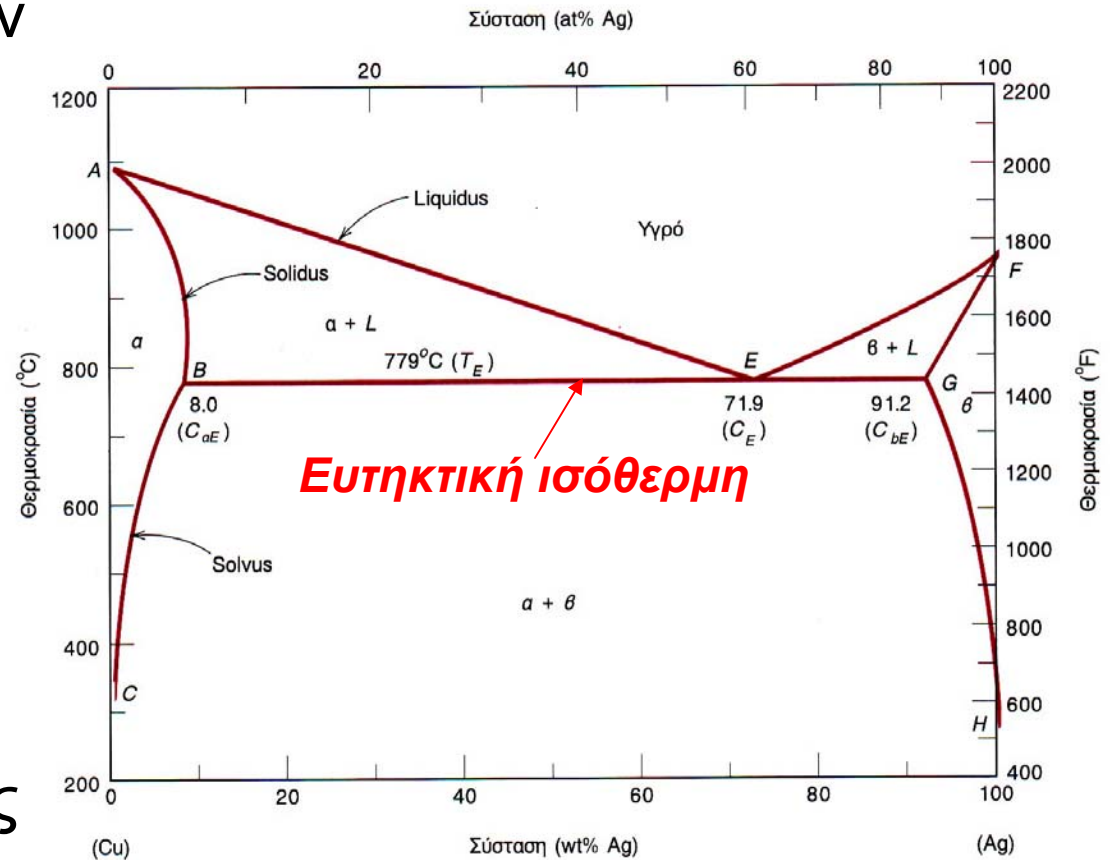
# Σύστημα χαλκού-αργύρου

- Τρεις μονοφασικές περιοχές
  - Υγρό
  - Στερεό α (πλούσιο σε Cu)
  - Στερεό β (πλούσιο σε Ag)
- Όρια διαλυτότητας
  - μικρή διαλυτότητα
  - Μηδενική σε χαμηλή θερμότητα
  - Αυξάνει εως την ευτηκτική
  - Μηδενίζεται στο σημείο τήξης
  - Solvus κάτω της ευτηκτικής
  - Solidus πάνω της ευτηκτικής
- Γραμμή Solidus-Ευτηκτική
- Τρεις διφασικές περιοχές
  - α+L
  - β+L
  - α+β



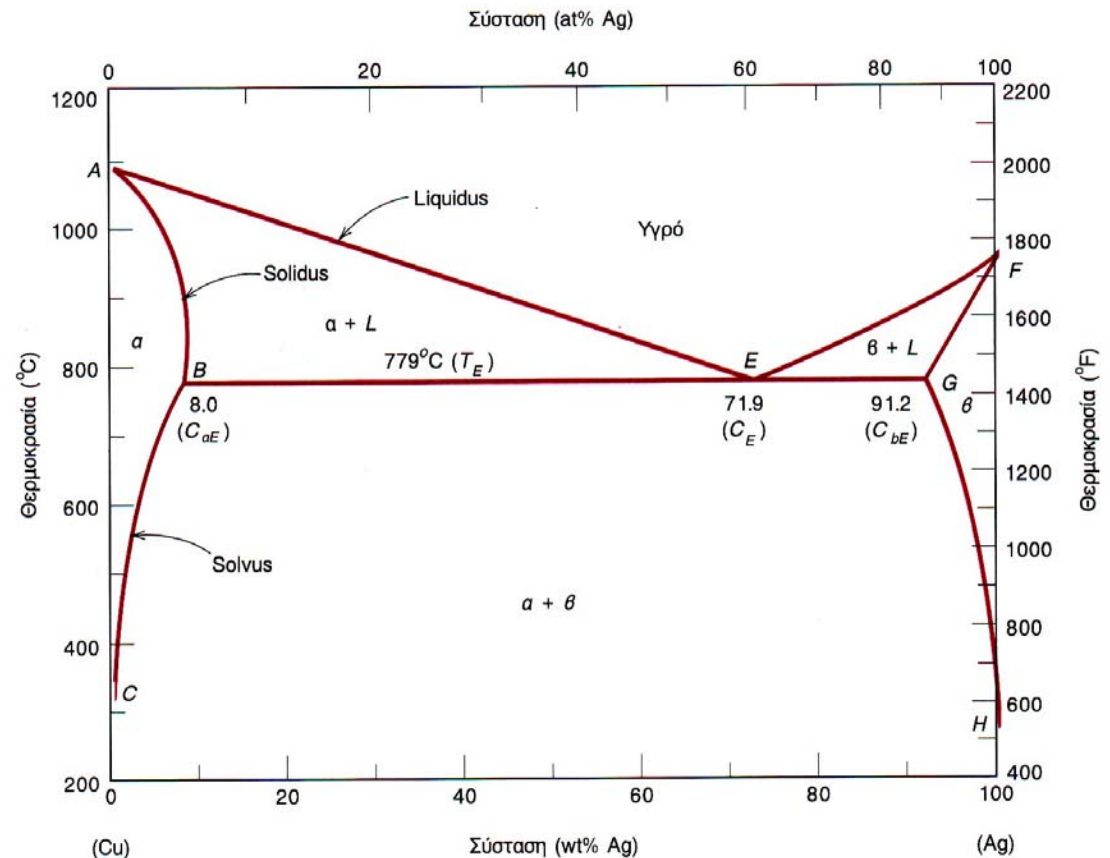
# Σύστημα χαλκού-αργύρου

- Η πρόσμιξη ελατώνει την θερμοκρασία τήξης
  - Ισχύει και για τους δύο διαλύτες
  - Γραμμές AE, FE
- Το σημείο E είναι το *ευτηκτικό σημείο*, ή *αλλοιώς αναλοίωτο*
  - $T_E = 779\text{ }^\circ\text{C}$
  - $C_E = 71.9\% \text{ Ag}$
- Κατά την ψύξη στο E δημιουργούνται 2 φάσεις
  - Κανόνας μοχλού



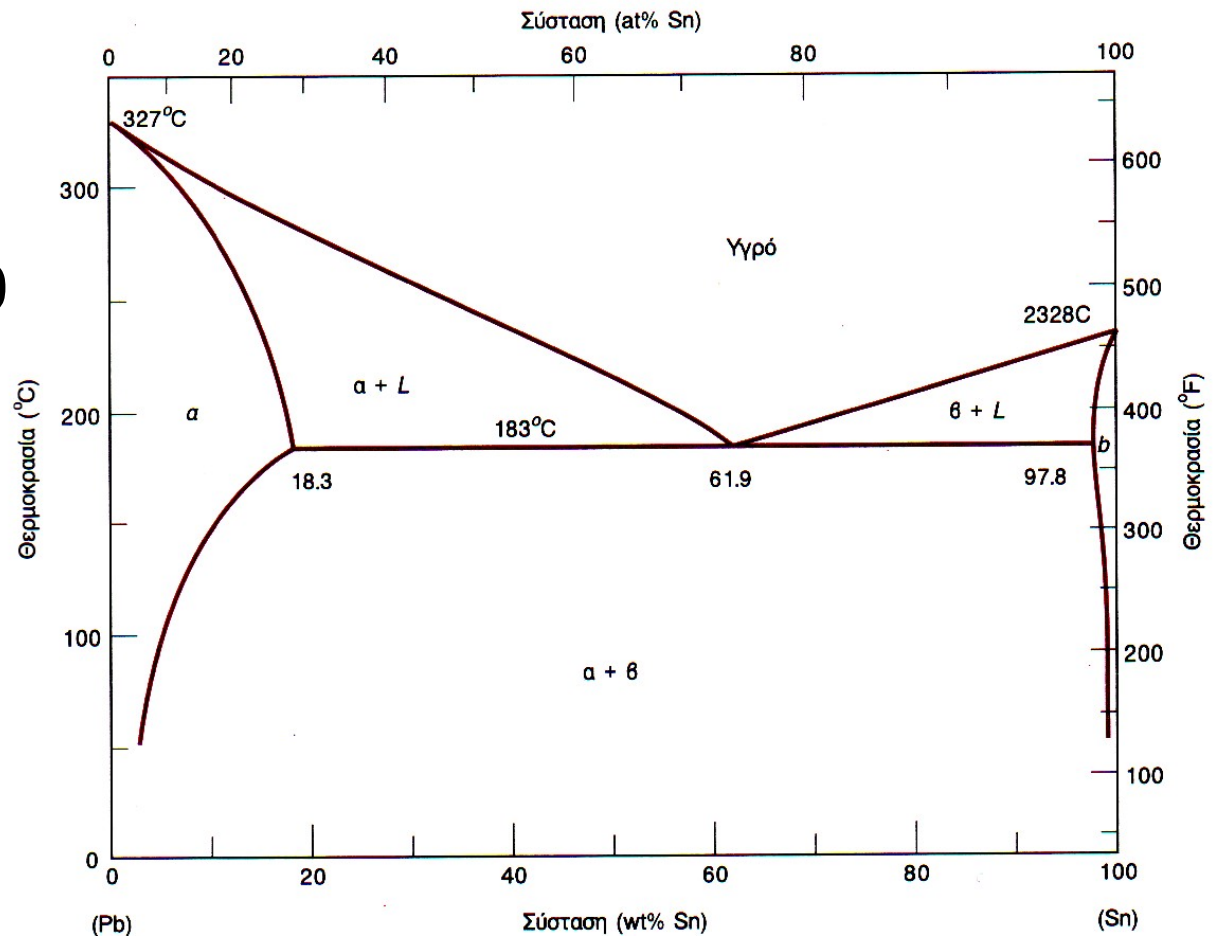
# Γενικά για δυαδικά διαγράμματα

- Η αντίδραση στο E μένει σε σταθερή θερμοκρασία μέχρι να ολοκληρωθεί
- Σε κάθε περιοχή το πολύ 2 φάσεις
  - Μόνο σε σημεία επιτρέπονται πάνω από 2 φάσεις
- Μονοφασικές περιοχές διαχωρίζονται πάντα από διφασική περιοχή



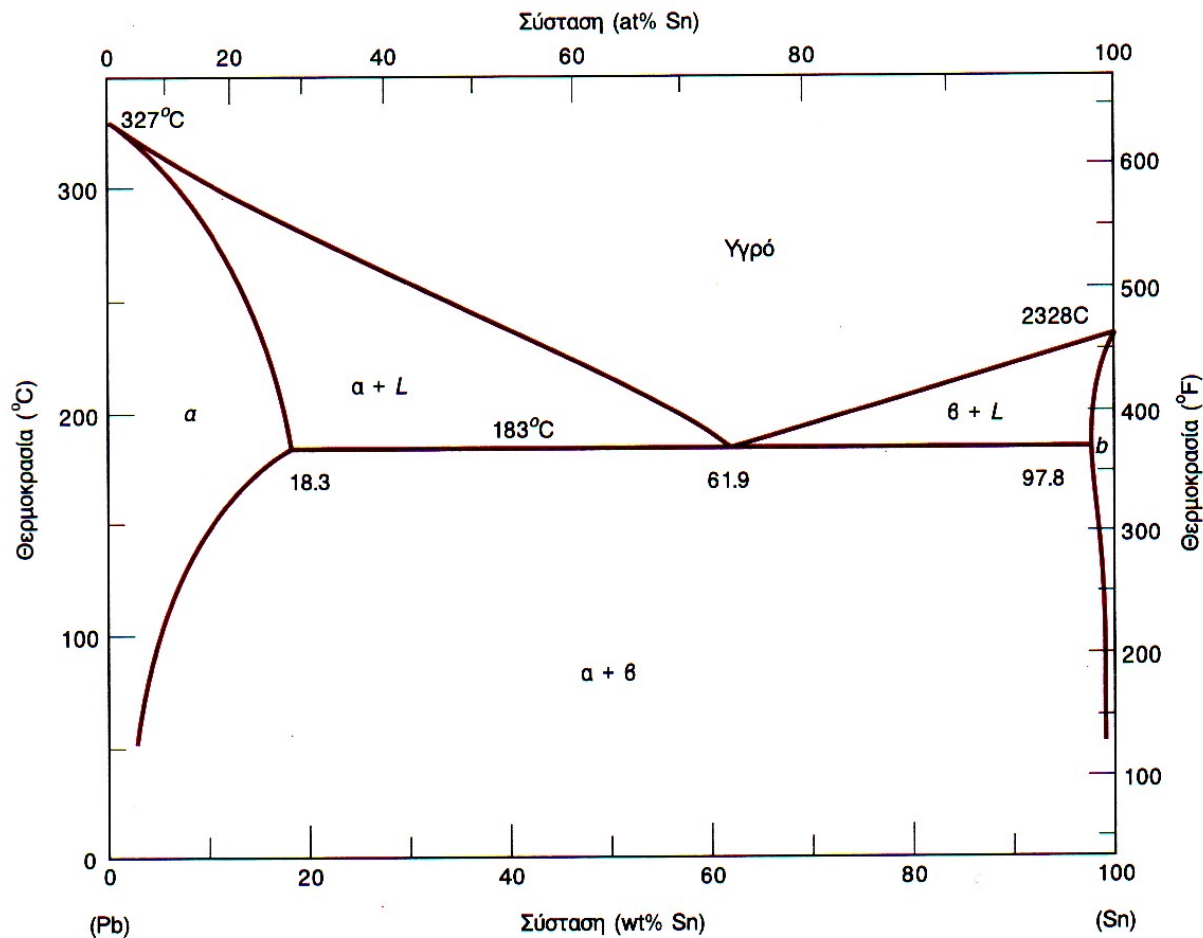
# Σύστημα μολύβδου-κασσίτερου

- Χαμηλό ευτηκτικό σημείο
  - 61.9 wt% Sn
  - 183°C
- Παράδειγμα: Το γνωστό καλάι 60-40
  - 60 wt% Sn
  - Τήξη στους 185°C



# Παράδειγμα 9.2

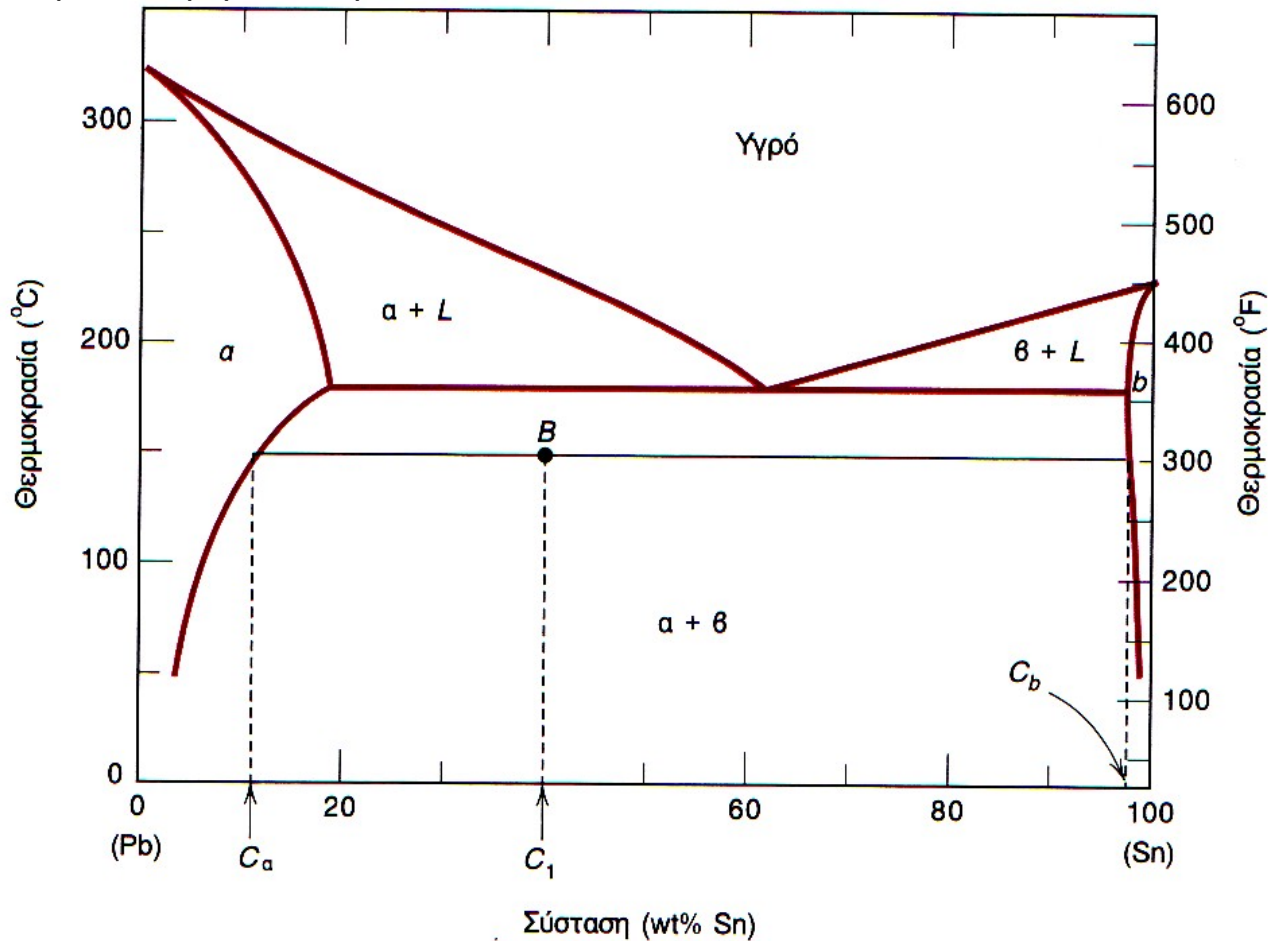
- Για ένα κράμα 40-60 wt% Sn-Pb στους 150°C βρείτε
- α) ποιές φάσεις
- β) σε τι ποσοστό





# Παράδειγμα 9.2

- Βρίσκουμε δύο φάσεις: (α) 10-90wt% Sn-Pb, (b) 98-2wt% Sn-Pb
- Με τον κανόνα του μοχλού:
  - $W_{\alpha} = (98 - 40) / (98 - 10) = 0.66$
  - $W_{\beta} = (40 - 10) / (98 - 10) = 0.34$

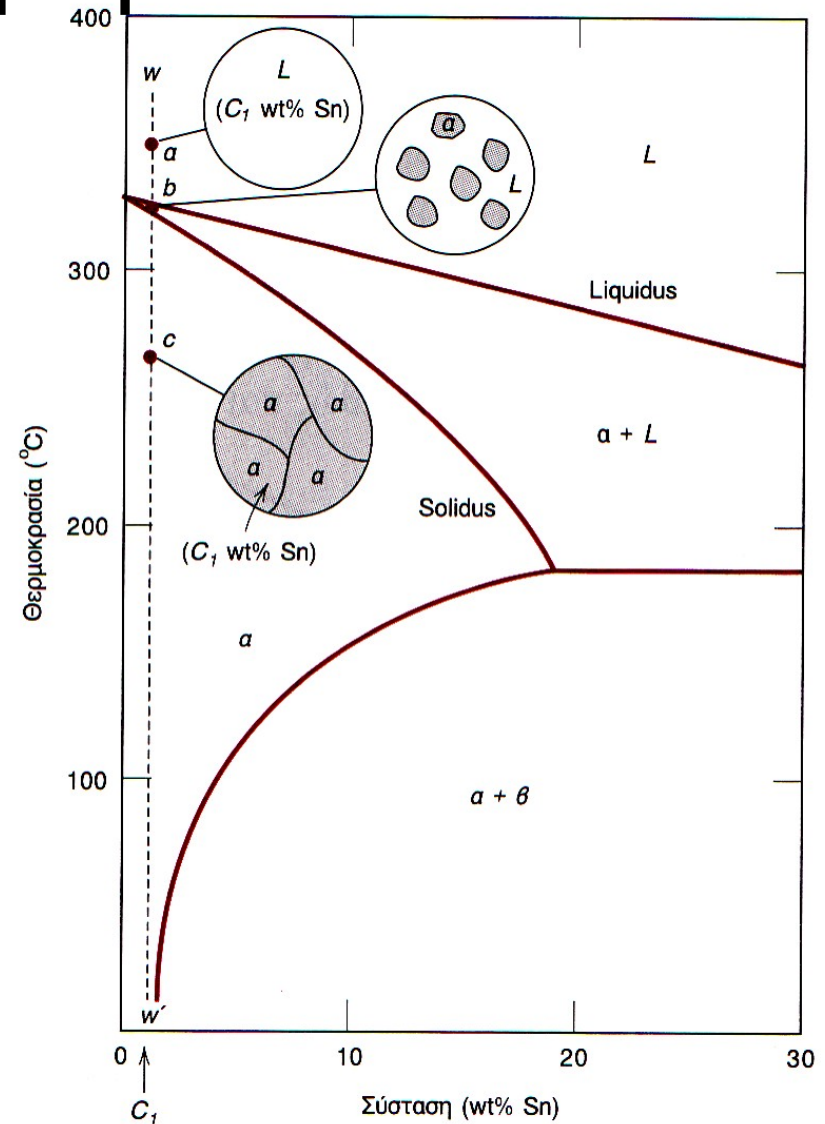




# Ανάπτυξη μικροδομών σε ευτηκτικά κράματα

## Περίπτωση 1

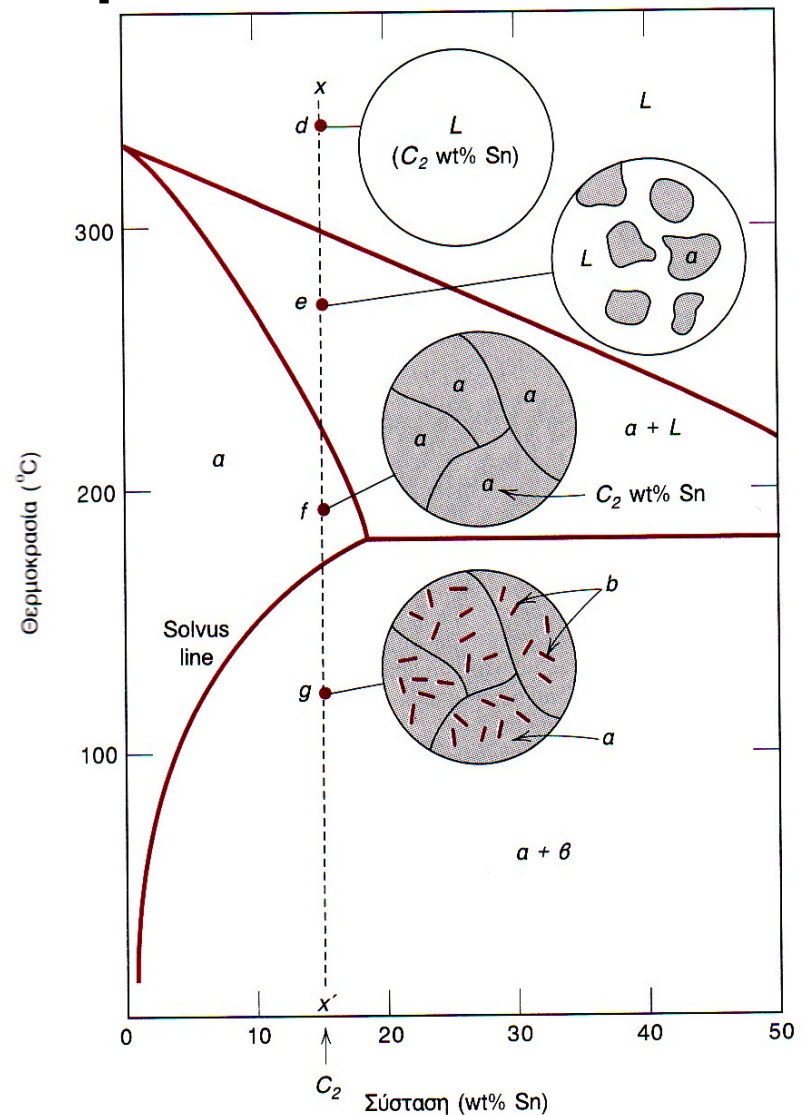
- Σύσταση μεταξύ:
  - καθαρού συστατικού και
  - μέγιστης στερεάς διαλυτότητας αυτού του υλικού σε θερμοκρασία δωματίου



# Ανάπτυξη μικροδομών σε ευτηκτικά κράματα

## Περίπτωση 2

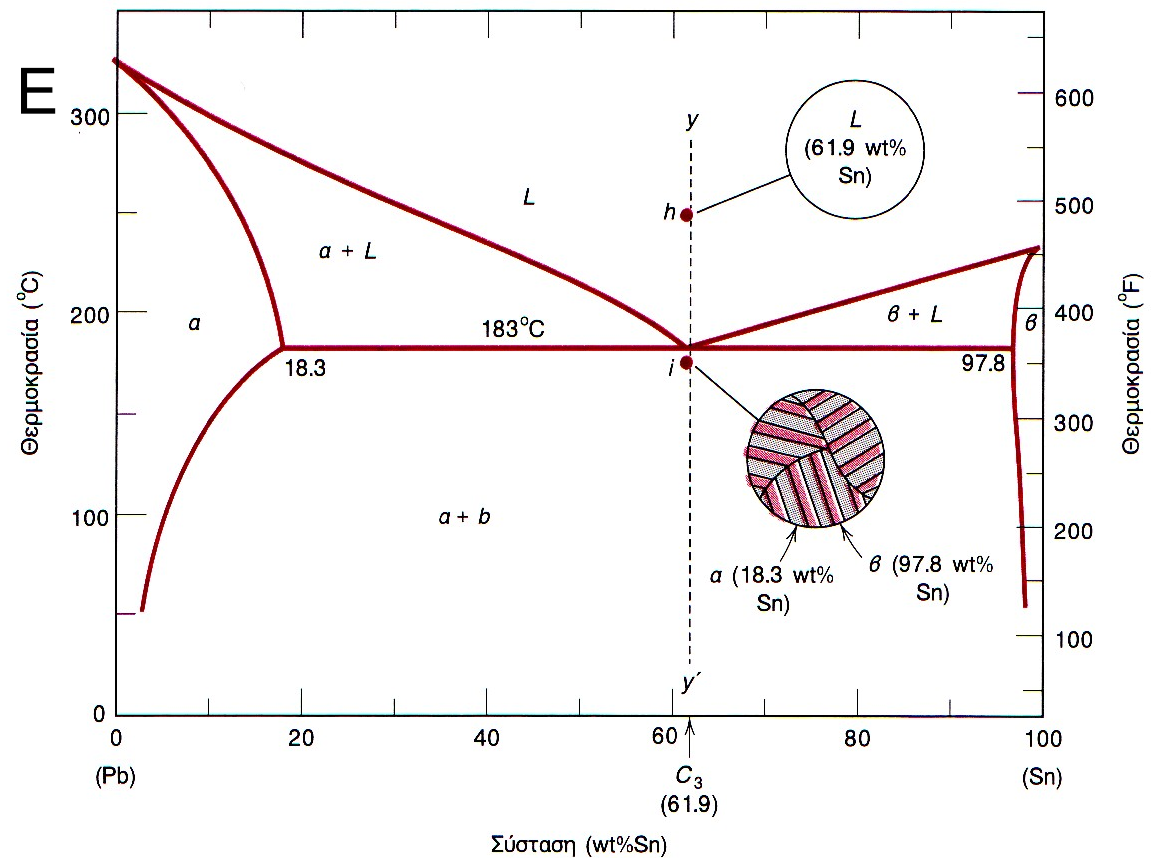
- Σύσταση μεταξύ:
  - μέγιστης στερεάς διαλυτότητας αυτού του υλικού σε θερμοκρασία δωματίου
  - μέγιστης στερεάς διαλυτότητας αυτού του υλικού στην ευτηκτική θερμοκρασία
- Στο  $\alpha+\beta$ , μείωση της θερμοκρασίας αλλάζει τα μεγέθη των κόκκων, καθώς αλλάζει το ποσοστό της κάθε φάσης



# Ανάπτυξη μικροδομών σε ευτηκτικά κράματα

## Περίπτωση 3

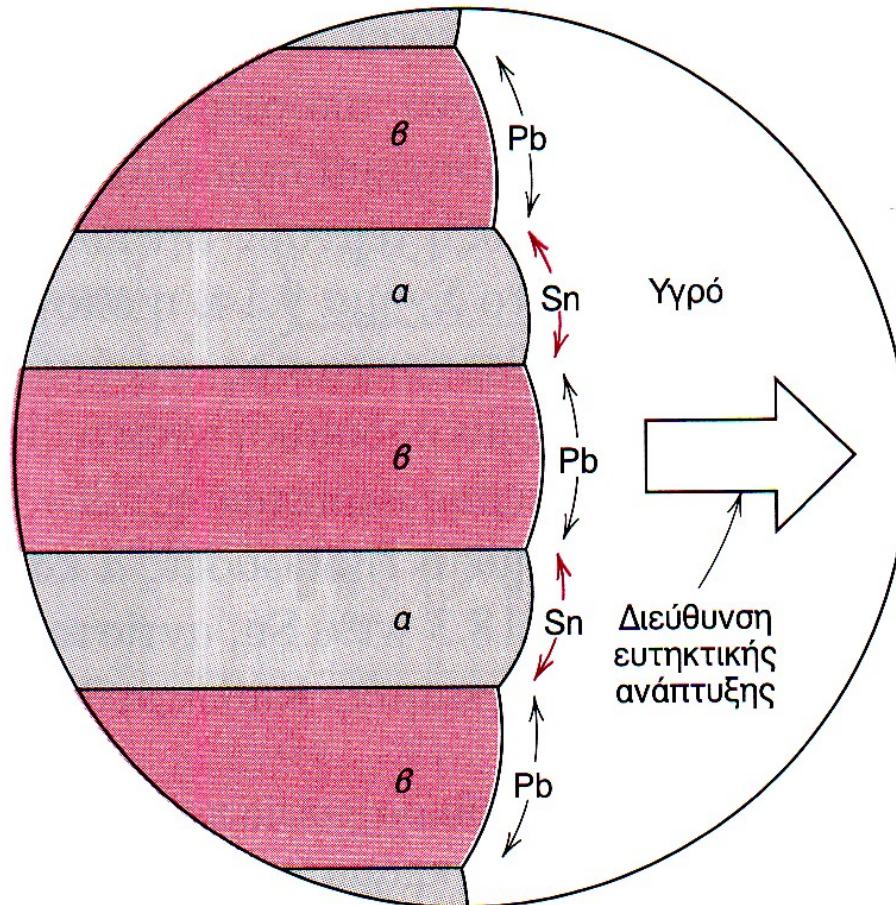
- Σύσταση στο ευτηκτικό E





# Ανάπτυξη μικροδομής

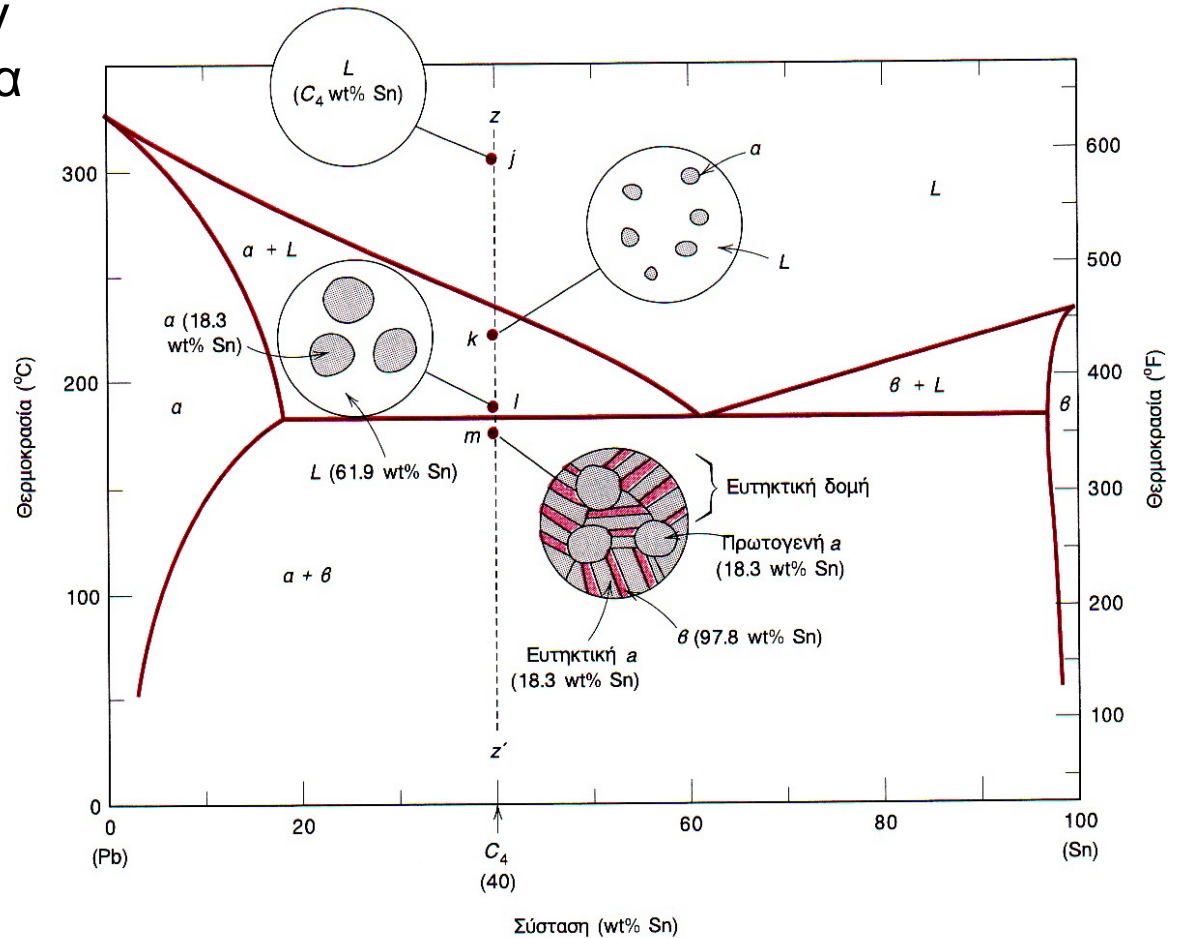
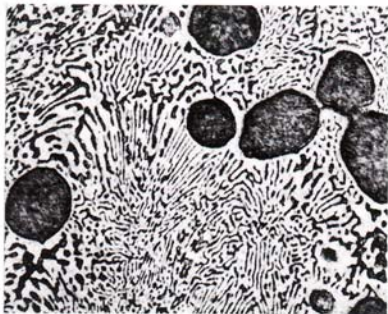
- Ατομική διάχυση στην διεπιφάνεια μικροδομής-υγρού



# Ανάπτυξη μικροδομών σε ευτηκτικά κράματα

## Περίπτωση 4

- Γενική
  - Το υγρό, λίγο πριν την ευτηκτική θερμοκρασία έχει αποκτήσει την ευτηκτική σύσταση
  - Εμφανίζονται δύο μικροδομές
    - Πρωτογενής
    - Ευτηκτική
  - Η φάση α εμφανίζεται και στις δύο



# Ανάπτυξη μικροδομών σε ευτηκτικά κράματα

Περίπτωση 4

- Κλάσμα ευτηκτικής μικροδομής

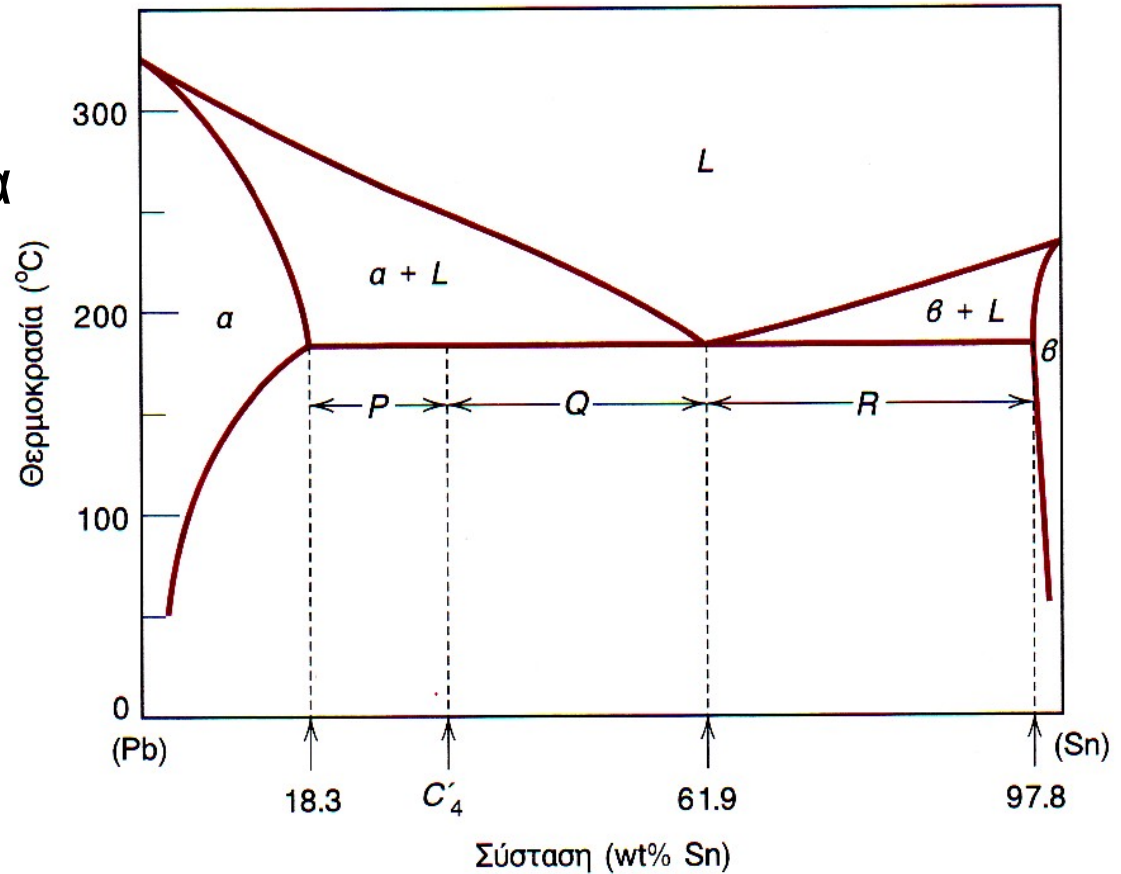
$$W_e = W_L = \frac{P}{P+Q}$$

- Κλάσμα πρωτογενούς α

$$W_e = \frac{Q}{P+Q}$$

- Ολικό κλάσμα φάσης α

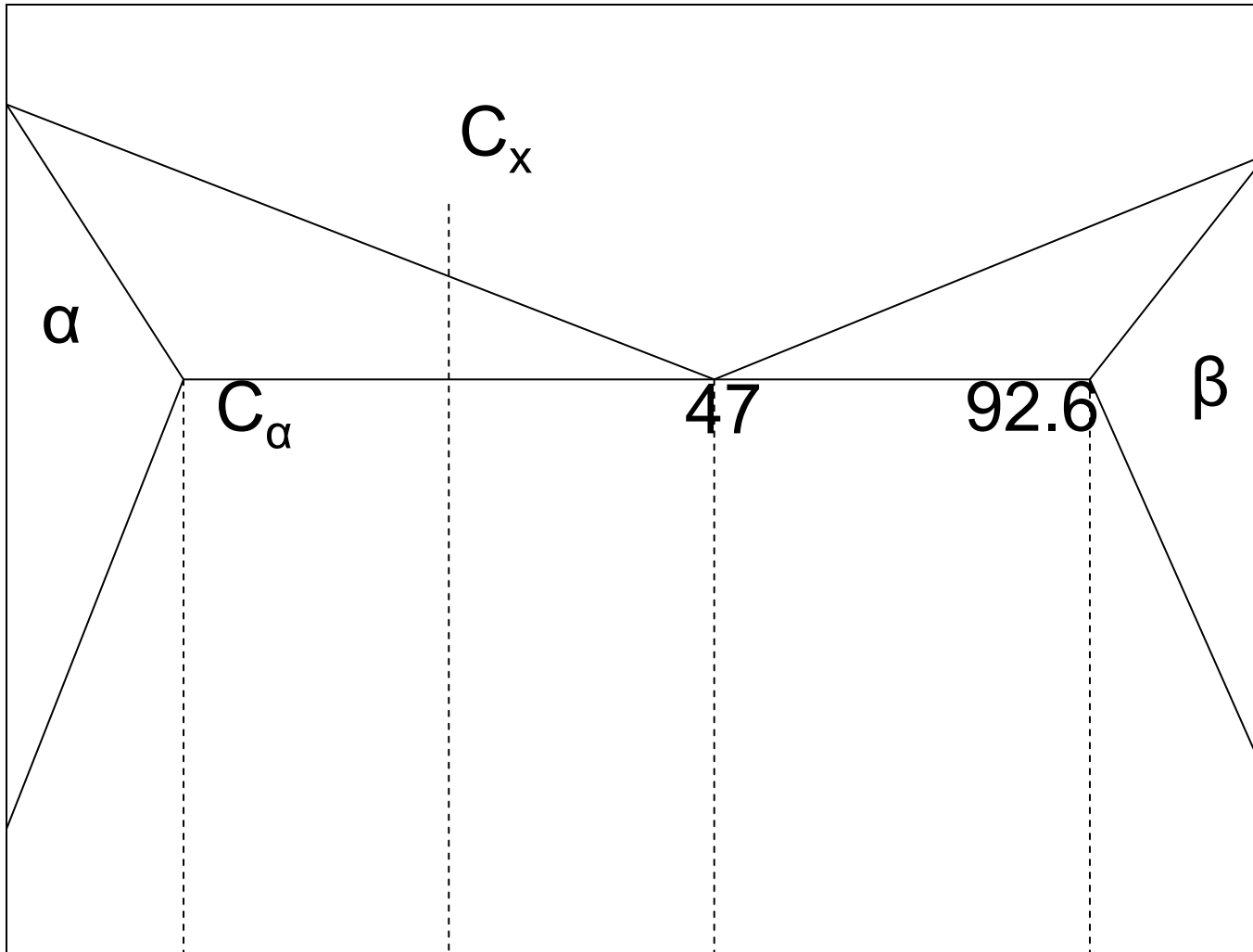
$$W_{\alpha}^{\pi} = \frac{Q+R}{P+Q+R}$$



# Πρόβλημα 9.35

- Θεωρήστε υποθετικό ευτηκτικό διάγραμμα για μέταλλα A και B, παρόμοιο με του Sn-Pb. Υποθέστε πως
  - Οι φάσεις  $\alpha$  και  $\beta$  βρίσκονται στα άκρα
  - Ευτηκτική σύσταση είναι 47 wt% B
  - Η σύσταση  $\beta$  στην ευτηκτική θερμοκρασία 92.6 wt% B
- Προσδιορίστε την σύσταση κράματος που αποδίδει
  - 0.356% πρωτογενή  $\alpha$
  - 0.693% ολική  $\alpha$

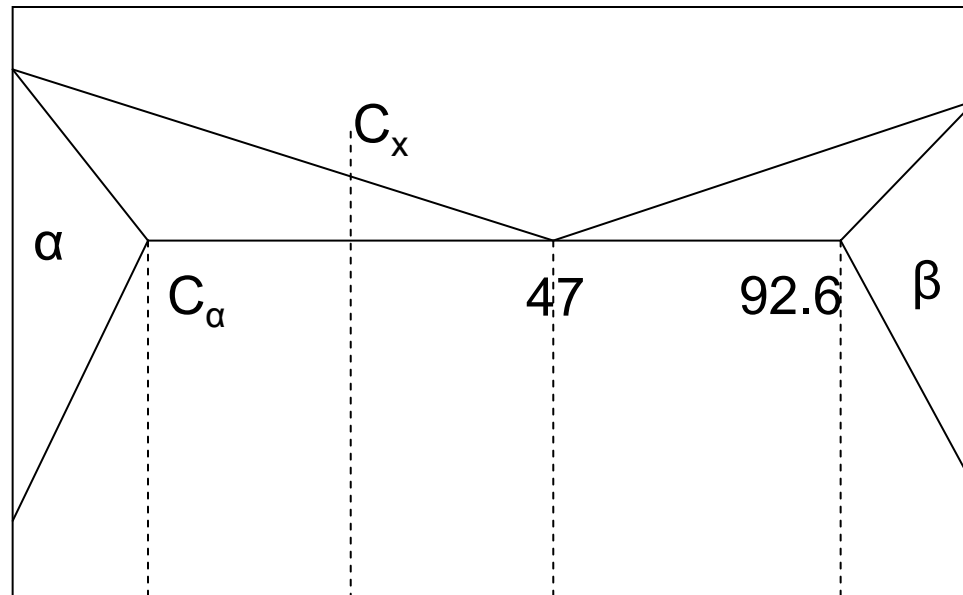
# Πρόβλημα 9.35





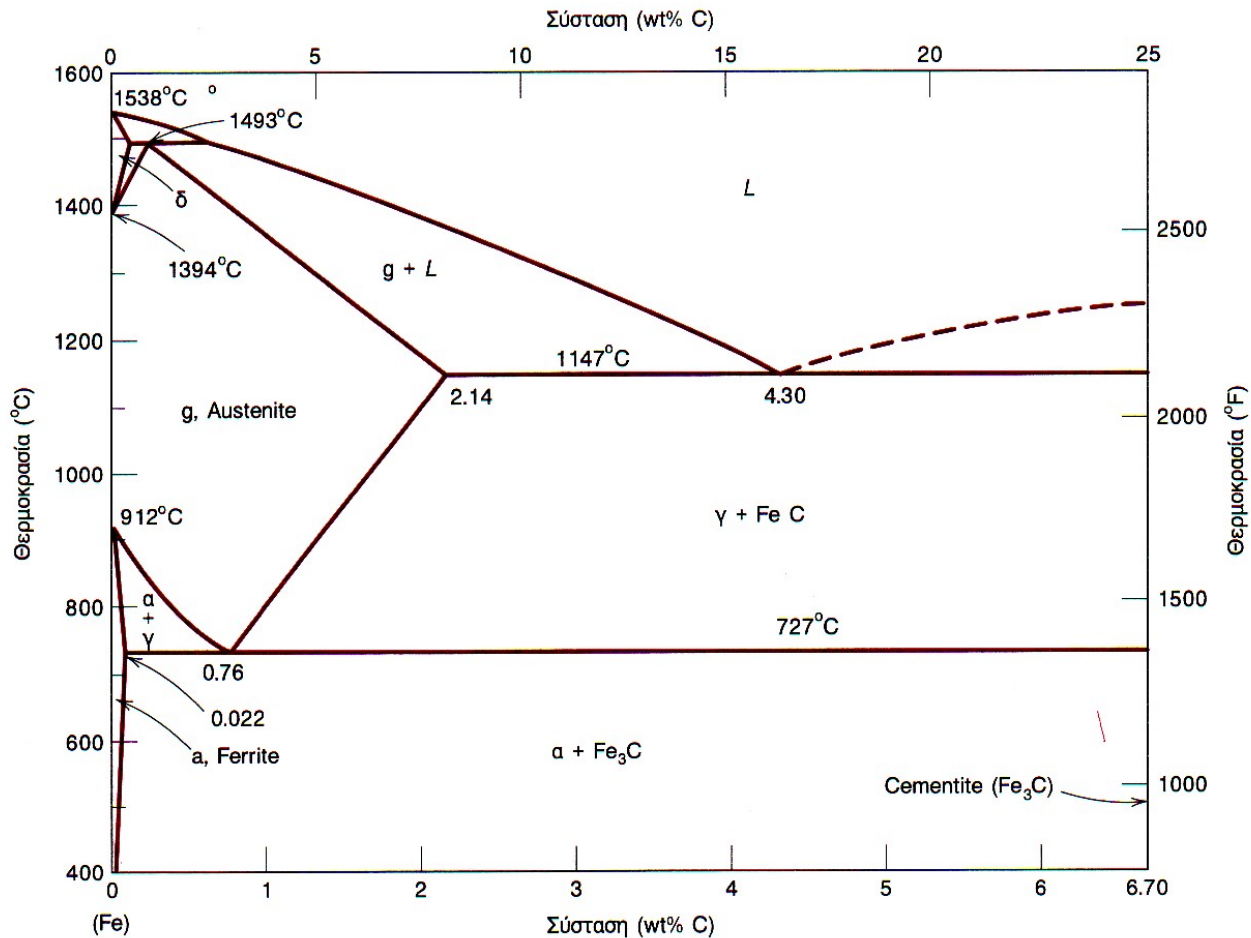
# Πρόβλημα 9.35

- Η φάση α βρίσκεται ως:
  - Κλάσμα πρωτογενούς α:  $(47-C_x)/(47-C_\alpha)=0.365$
  - Κλάσμα ολικού α:  $(92.6-C_x)/(92.6-C_\alpha)=0.693$
- Με ανασχηματισμό γράφονται και ως
  - $C_x=47(1-0.365)+0.365C_\alpha$
  - $C_x=92.6(1-0.693)+0.693C_\alpha$
- Πρόβλημα δύο εξισώσεων με δύο αγνώστους



# Σύστημα σιδήρου-άνθρακα

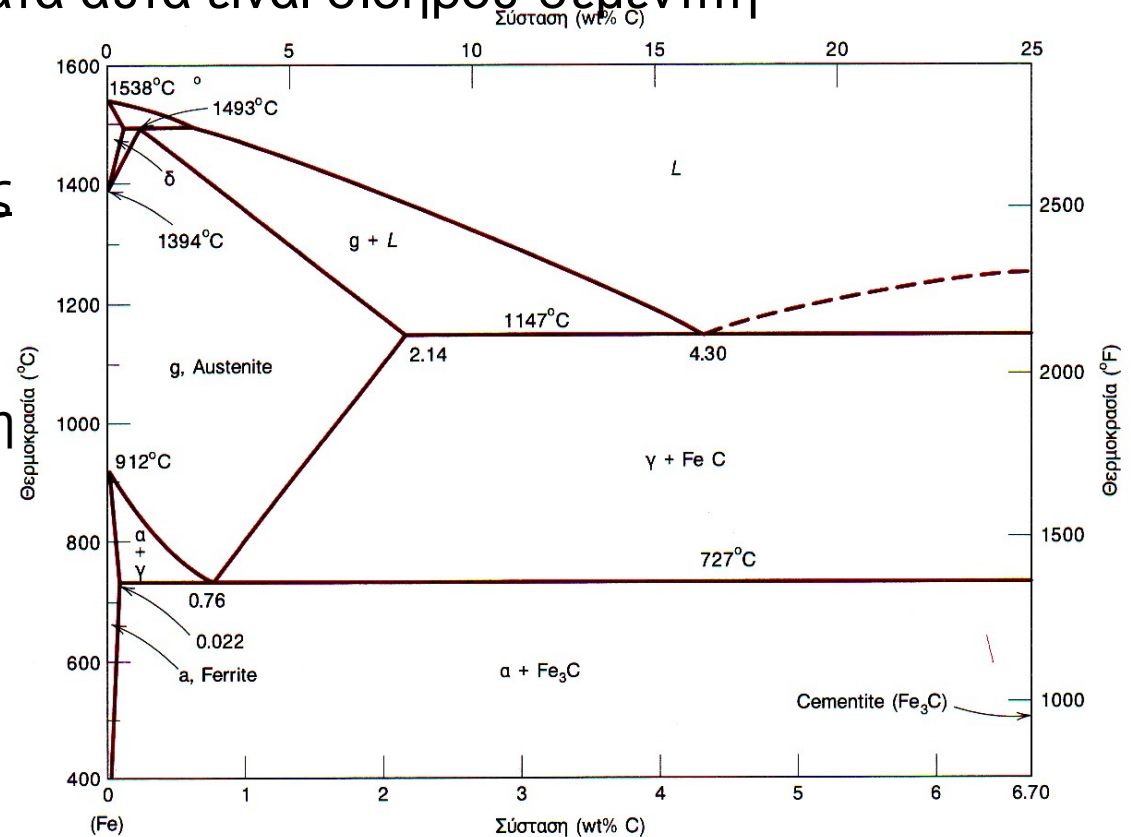
- Το σημαντικότερο δομικό υλικό: χάλυβες και χυτοσίδηροι
- Μας ενδιαφέρουν μόνο πολύ μικρές ποσότητες C
  - Θα εξετάσουμε μέχρι και 6.7%



# Σύστημα σιδήρου-άνθρακα

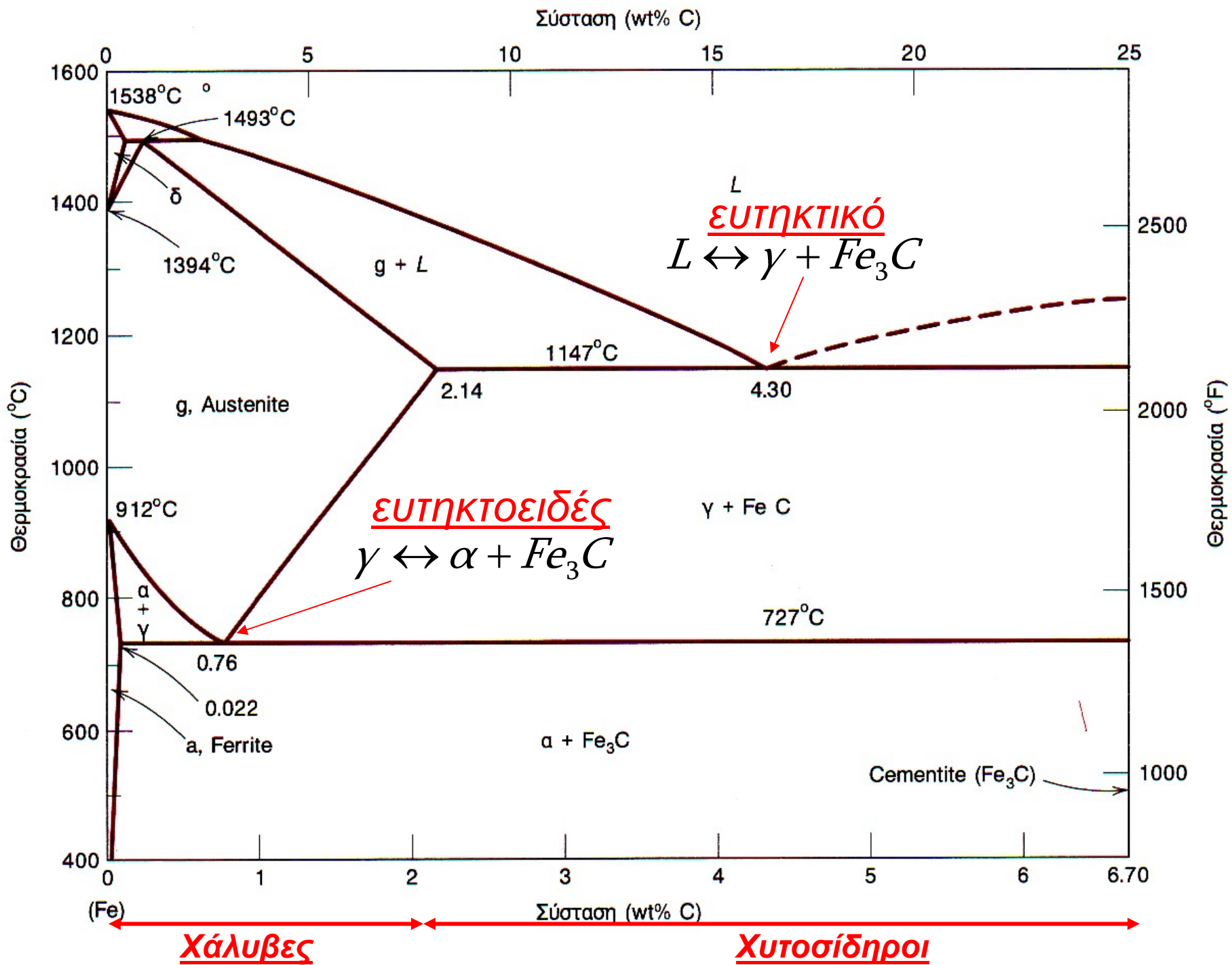
- Ο καθαρός σίδηρος πρίν λειώσει στους 1538°C, αλλάζει 2 φορές
  - Φερρίτης ή α σίδηρος: δομή BCC, μέχρι 912°C.
  - Ωστενίτης ή γ σίδηρος: δομή FCC, μέχρι 1394°C
  - δ φερρίτης: δομή BCC μέχρι τους 1538°C
- Σε περιεκτικότητα 6.7 wt% C, έχουμε τον **Σεμεντίτη** (Fe<sub>3</sub>C)
- Στην πράξη, τα διαγράμματα αυτά είναι σιδήρου-σεμεντίτη

- Ο C είναι πρόσμιξη παρεμβολής
  - Ατομική ακτίνα 0.071nm
  - Ο Fe έχει BCC 0.1241nm
- Άρα: πολύ μικρή διαλυτότητα στους α και δ φερρίτες, μεγαλύτερη στον γ φερρίτη (ωστενίτη)



# Οι φάσεις

- α φερρίτης
  - Μέγιστη διαλυτότητα 0.022 wt% C στους 727°C
  - Σχετικά μαλακός
  - Μπορεί να γίνει μαγνητικός κάτω από 768°C
  - Πυκνότητα 7.88g/cm<sup>3</sup>
- γ φερρίτης (ωστενίτης)
  - Μέγιστη διαλυτότητα 2.14 wt% C στους 1147°C
  - Δεν είναι μαγνητικός
- δ φερρίτης
  - Ίδιος με τον α, αλλά απαντάται σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες
- Σεμεντίτης (Fe<sub>3</sub>C)
  - Όποτε υπερβαίνουμε το όριο διαλυτότητας (είτε στην α ή στην γ)
  - Πολύ σκληρός και ψαθυρός
  - Στην πραγματικότητα μετασταθής
    - σε χαμηλές θερμοκρασίες κρατάει απεριόριστα
    - Θερμονόμενος στους 650-700°C για πολλά χρόνια, σπάει σε α και C.

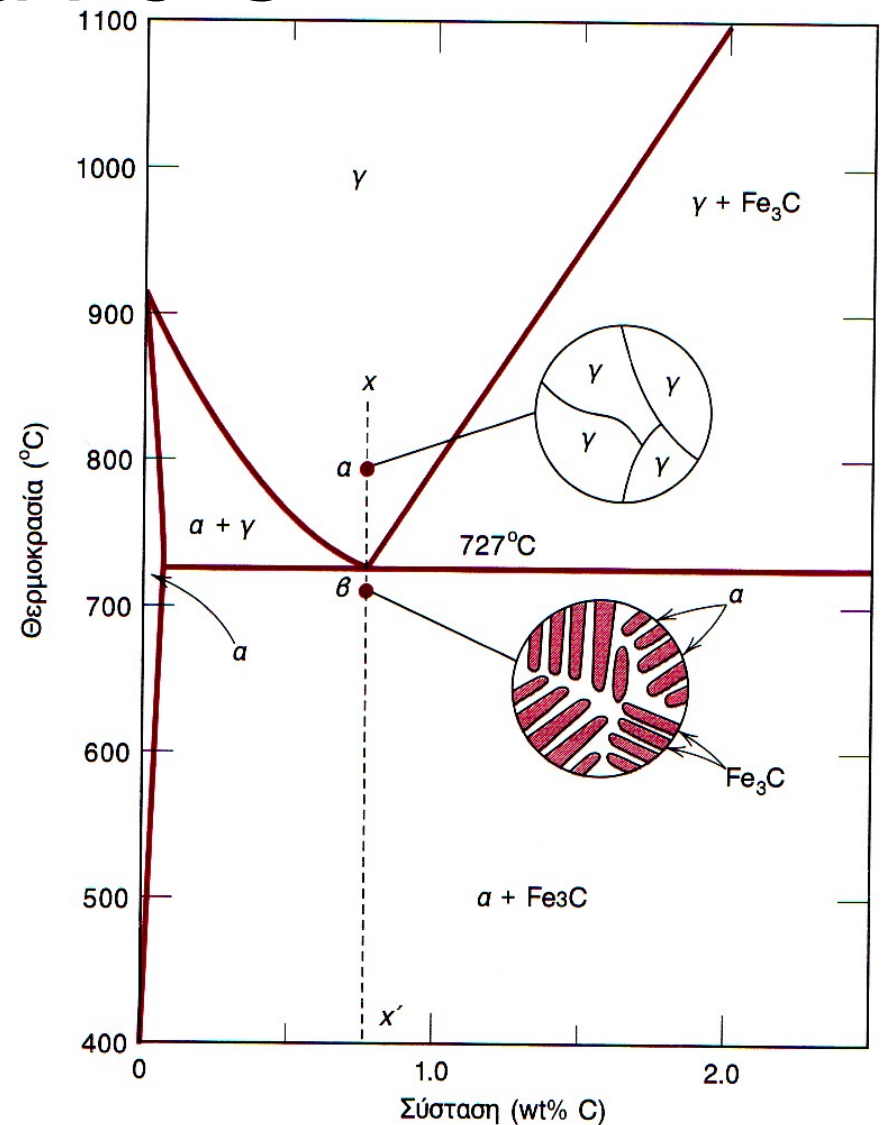


# Τρεις τύποι στο εμπόριο

- Σίδηρος
  - Λιγότερο από 0.008 wt% C
  - α φερρίτης
- Χάλυβες
  - Μεταξύ 0.008 wt% C και 2.14 wt% C (συνήθως ~1.0%)
  - α φερίτης και σεμεντίτης
  - Οι σκληρότεροι μεταξύ 0.6-1.4 wt% C
- Χυτοσίδηροι
  - Μεταξύ 2.14 wt% C και 6.7 wt% C (συνήθως ~4.0%)
  - Τήκονται εύκολα και είναι δεκτικοί στην χύτευση

# Ανάπτυξη μικροδομών στα κράματα Fe-C

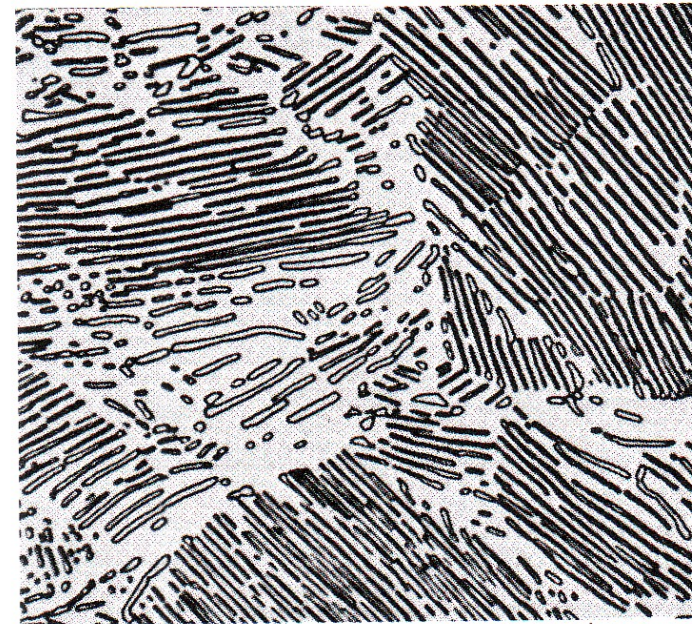
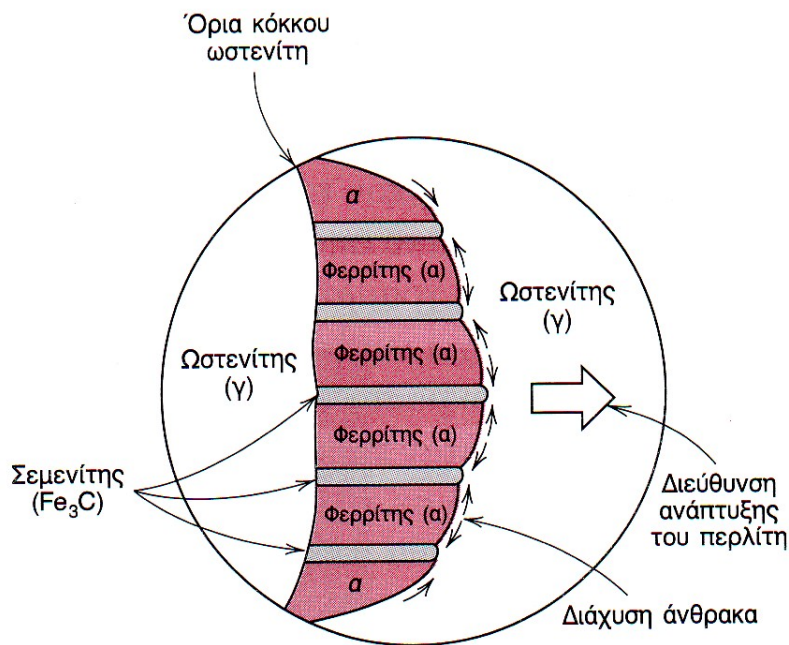
- Ευτηκτοειδής σύσταση
  - 0.76 wt% C
  - Μονοφασικό ( $\gamma$  φερρίτης) πάνω των 727°C
  - Διφασικό ( $\alpha$  + σεμεντίτης) κάτω των 727°C
- Κάτω των 727°C σχηματίζεται μια φυλλοειδής δομή - περλίτης





# Περλίτης

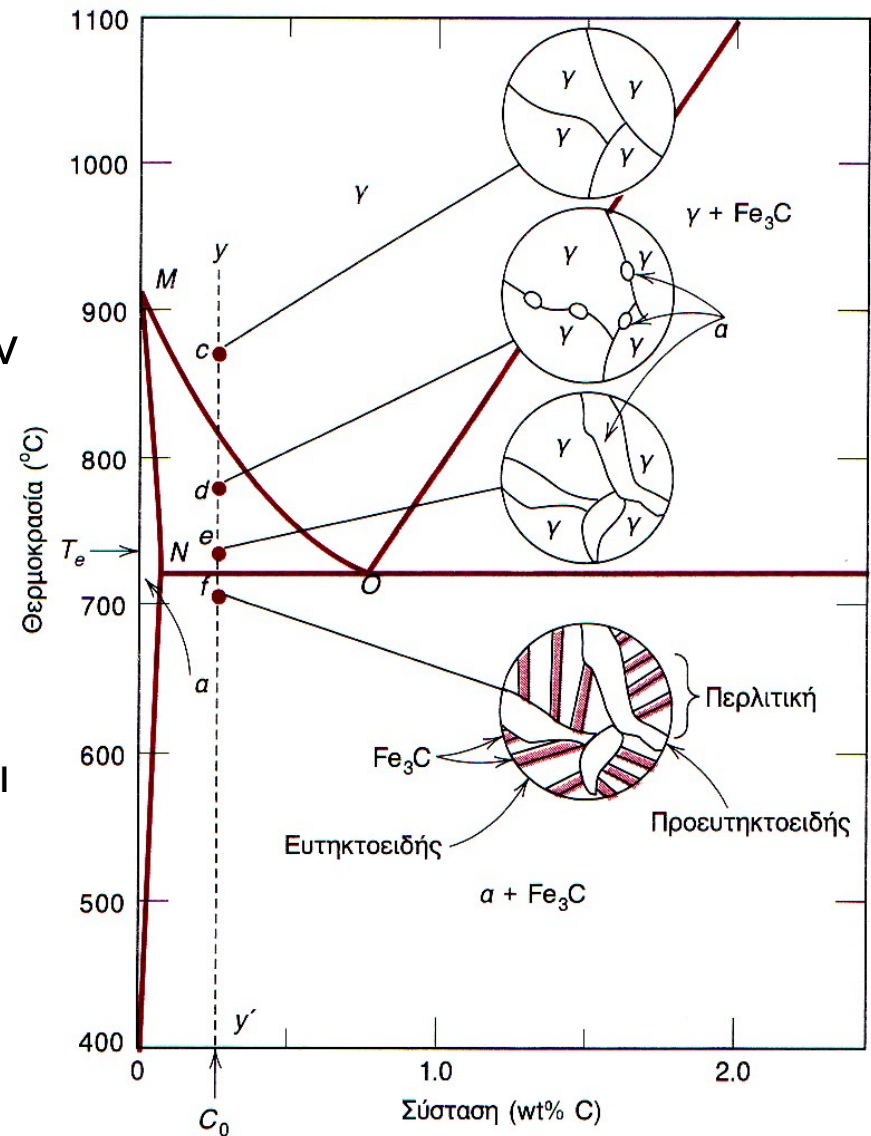
- Χρωματισμός
  - Ανοιχτόχρωμα: α φερρίτης
  - Σκουρόχρωμα: σεμεντίτης
- Μηχανισμός διάχυσης
- Λόγος πάχους περίπου 8:1 (α/σεμεντίτη)
- Ενδιάμεση σκληρότητα μεταξύ α φερρίτη και σεμεντίτη

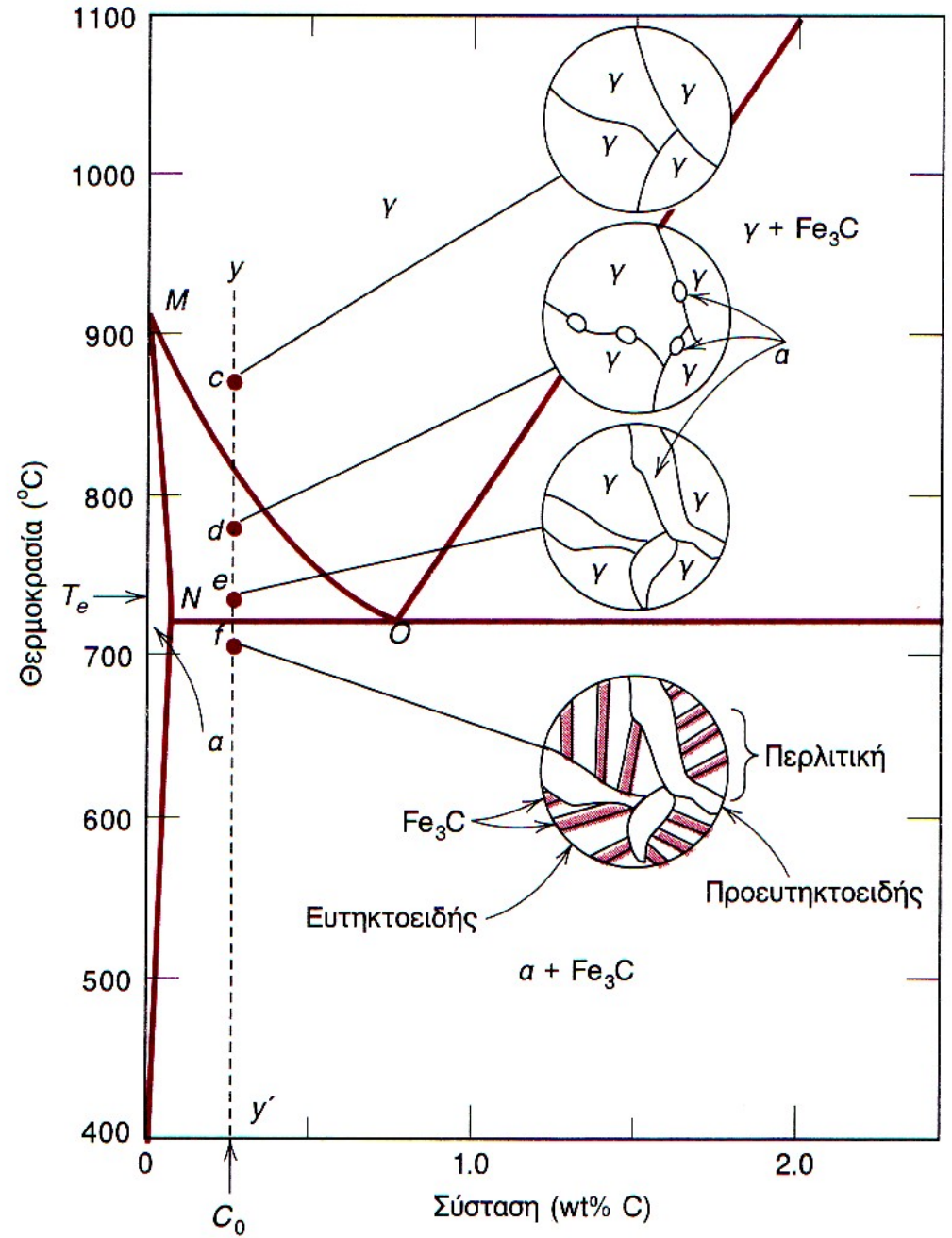
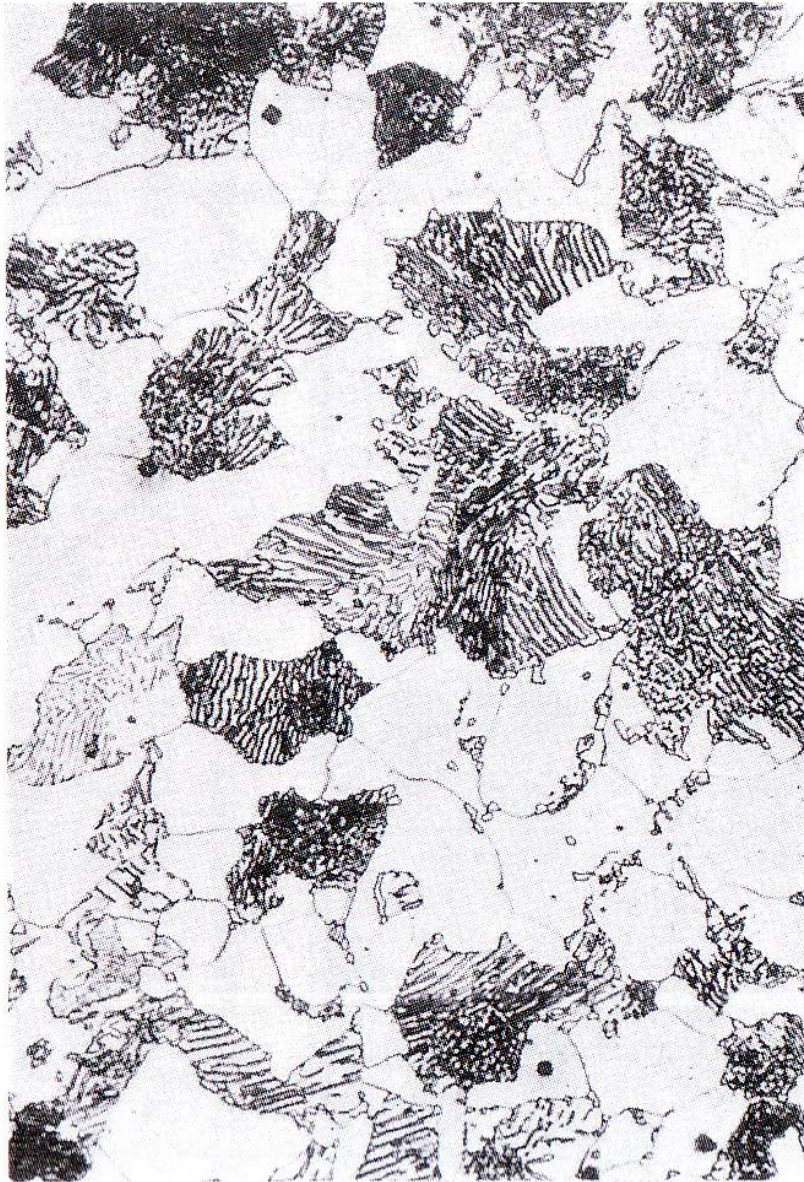




# Υποευκτητοειδηά κράματα

- Σύσταση  $C_0$  μικρότερη του ευτηκτοειδούς
  - Στην αρχή μόνο  $\gamma$
  - Το  $a$  δημιουργείται στα όρια κόκκων
  - Όσο κατεβαίνουμε, αυξάνει το  $a$  (αλλάζει η σύσταση του  $\gamma$ )
  - Κάτω των 727, το  $a$  μένει σταθερό, το  $\gamma$  μετατρέπεται σε περλίτη
    - Ο  $a$  φερρίτης του περλίτη ονομάζεται ευτηκτοειδής
    - Ο άλλος  $a$  φερρίτης ονομάζεται προευτηκτοειδής







# Σύσταση υποευκτητοιδηδών κραμάτων

- Με τον κανόνα του μοχλού, σύσταση  $C'_0$ 
  - κλάσμα προευκτητοιδούς  $\alpha$

$$\frac{U}{T + U}$$

- Κλάσμα περλίτη

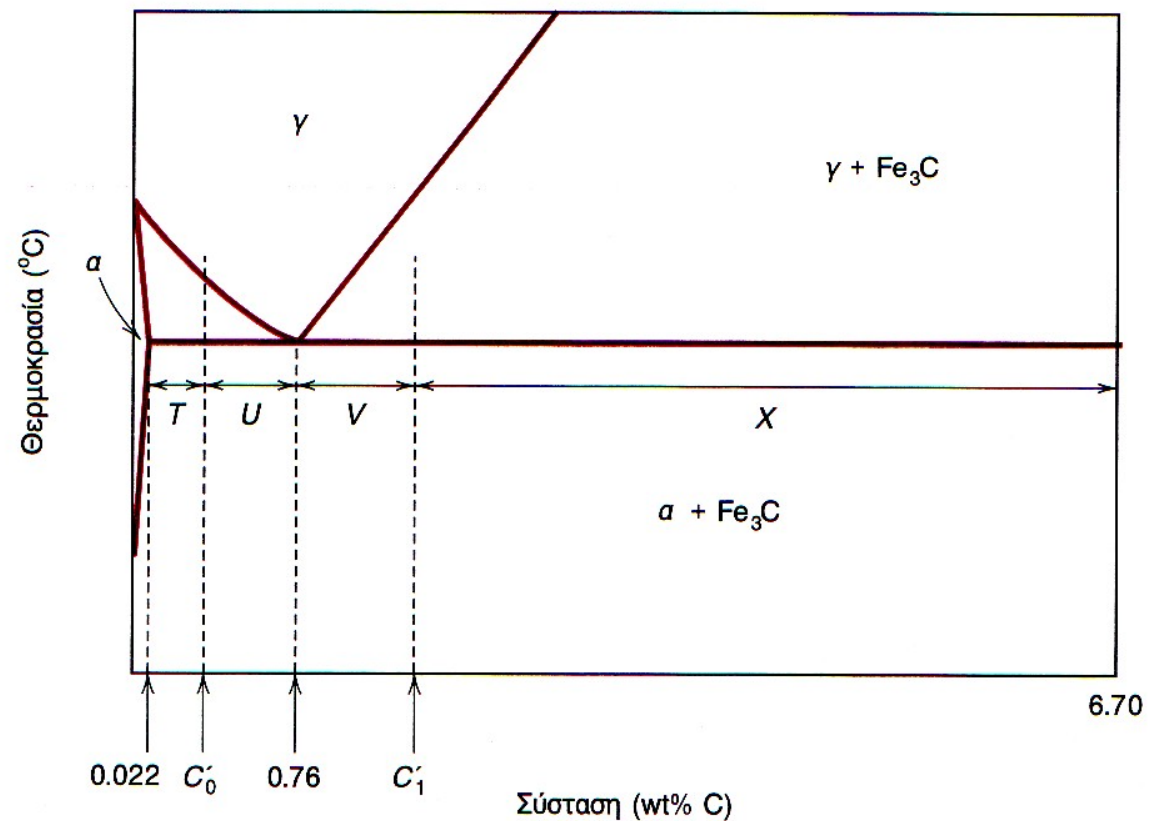
$$\frac{T}{T + U}$$

- Κλάσμα συνολικού  $\alpha$

$$\frac{U + V + X}{T + U + V + X}$$

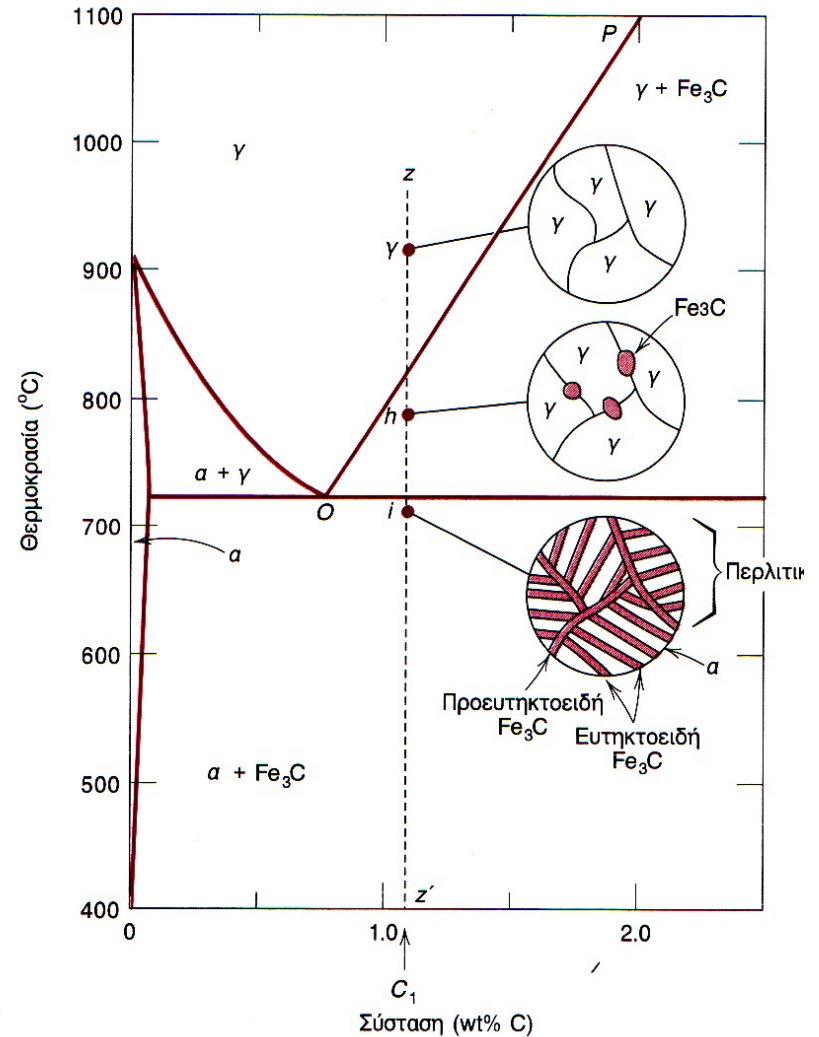
- Κλάσμα σεμεντίτη

$$\frac{T}{T + U + V + X}$$

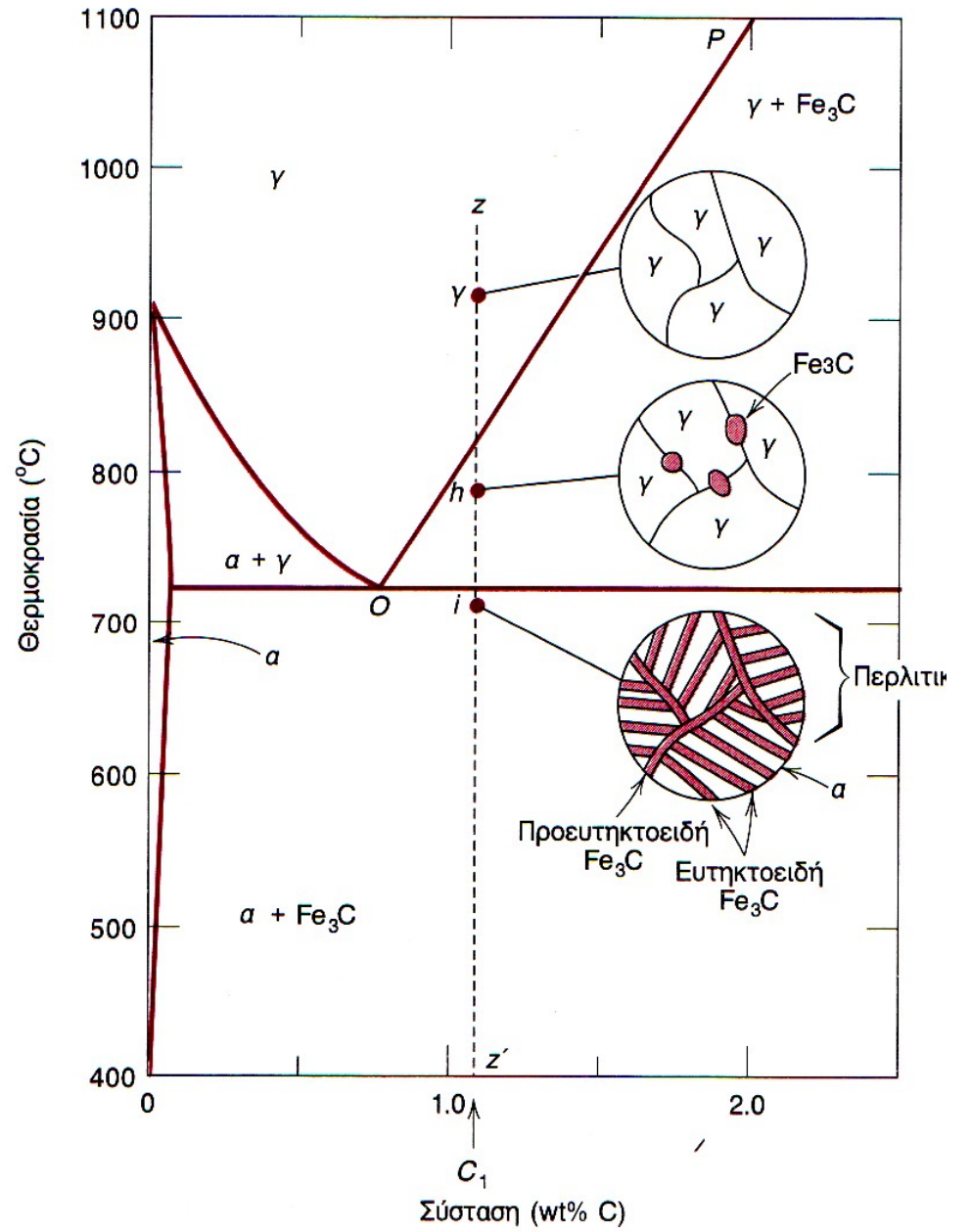
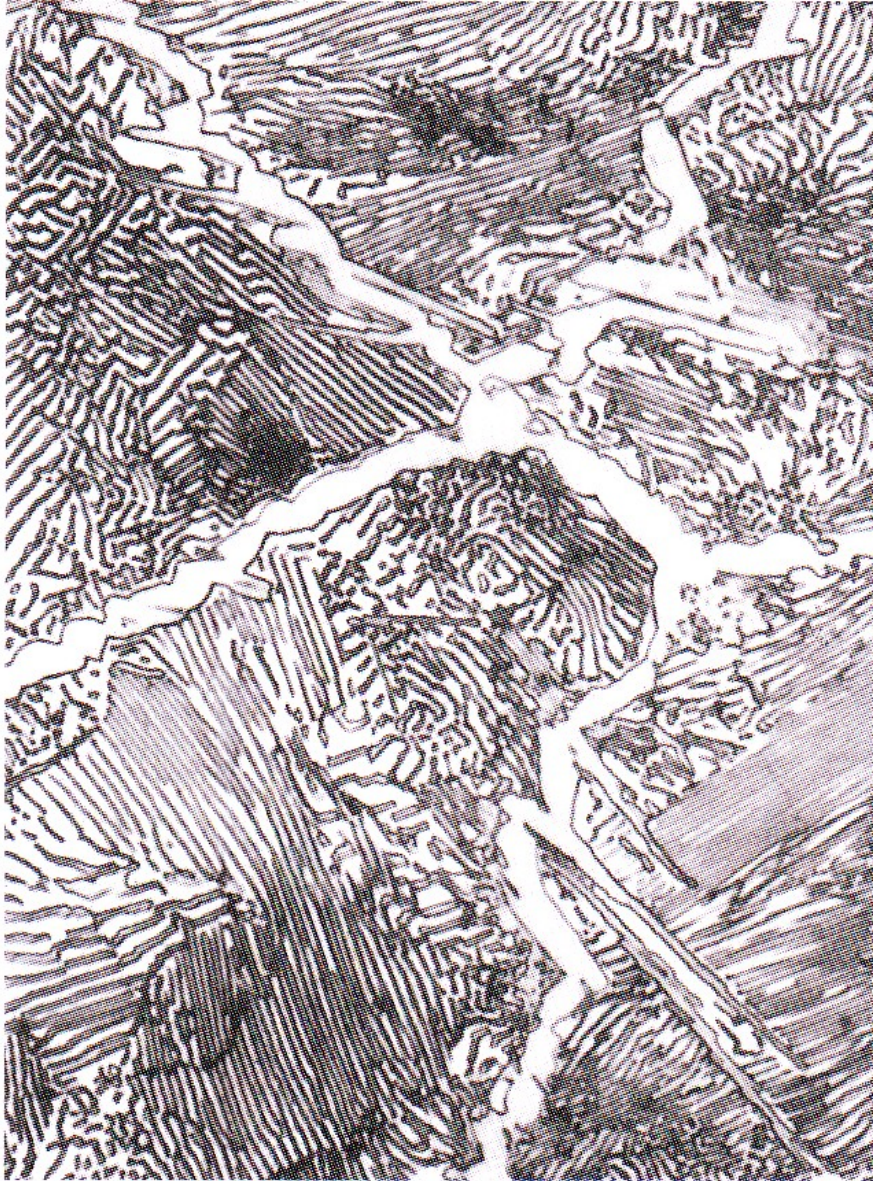


# Υπερευκτητοιδηδή κράματα

- Σύσταση  $C_0$  μεγαλύτερη του ευτηκτοειδούς
  - Στην αρχή μόνο  $\gamma$
  - Σεμεντίτης δημιουργείται στα όρια κόκκων
  - Όσο κατεβαίνουμε, αυξάνει ο σεμεντίτης (αλλάζει η σύσταση του  $\gamma$ )
  - Κάτω των 727, ο σεμεντίτης μένει σταθερός, το  $\gamma$  μετατρέπεται σε περλίτη
  - Σεμεντίτης 6.7 wt% C, περλίτης 0.76 wt%
    - Ο σεμεντίτης του περλίτη ονομάζεται ευτηκτοειδής
    - Ο άλλος σεμεντίτης ονομάζεται προευτηκτοειδής







# Σύσταση υποευκτητοιδηδών κραμάτων

- Με τον κανόνα του μοχλού, σύσταση  $C'_1$ 
  - κλάσμα προευκτητοιδούς σεμεντίτη

$$\frac{V}{V + X}$$

- Κλάσμα περλίτη

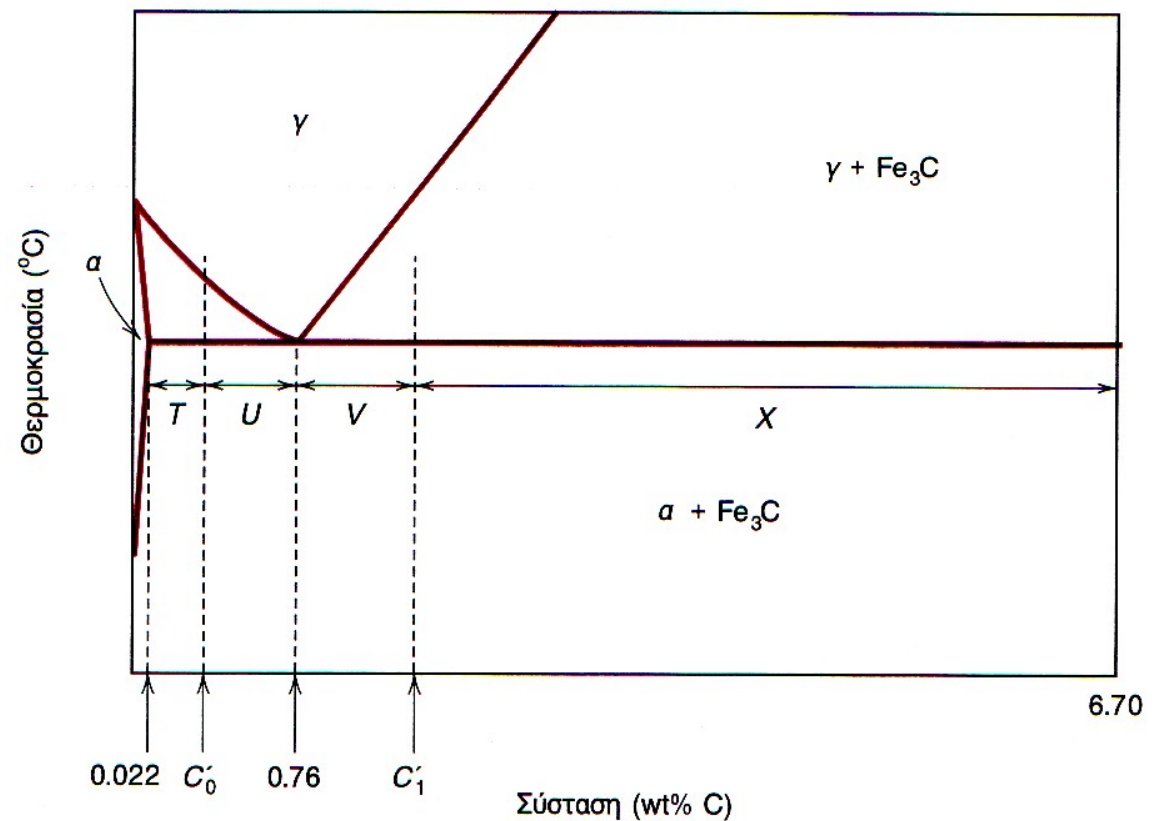
$$\frac{X}{V + X}$$

- Κλάσμα συνολικού  $\alpha$

$$\frac{X}{T + U + V + X}$$

- Κλάσμα σεμεντίτη

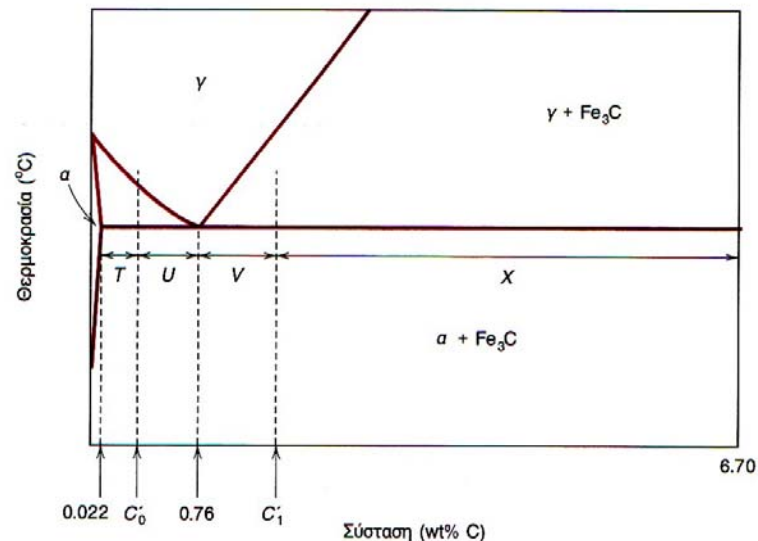
$$\frac{T + U + V}{T + U + V + X}$$





# Αριθμητικό παράδειγμα 1

- Έστω  $C'_0=0.35\%$ , σε θερμοκρασία λίγο κάτω της ευτηκτοειδούς
  - Κλάσμα α φερρίτη  $(0.76-0.35)/(0.76-0.022)=0.56$
  - Κλάσμα περλίτη  $(0.35-0.022)/(0.76-0.022)=0.44$
  
  - Συνολικό α φερρίτη  $(6.7-0.35)/(6.7-0.022)=0.95$
  - Συνολικό σεμεντίτη  $(0.35-0.022)/(6.7-0.022)=0.05$
  
  - Το συνολικό α είναι 0.95, το προευτηκτοειδές α είναι 0.56
  - Άρα το κλάσμα του α στον περλίτη είναι  $0.95-0.56=0.39$





# Αριθμητικό παράδειγμα 2

- Έστω  $C_1=0.95\%$ , σε θερμοκρασία λίγο κάτω της ευτηκτοειδούς
  - Κλάσμα σεμεντίτη  $(0.95-0.76)/(6.7-0.76)=0.032$
  - Κλάσμα περλίτη  $(6.7-0.95)/(6.7-0.76)=0.968$
  
  - Συνολικό α φερρίτη  $(6.7-0.95)/(6.7-0.022)=0.861$
  - Συνολικό σεμεντίτη  $(0.95-0.022)/(6.7-0.022)=0.139$
  
  - Συνολικός σεμεντίτης είναι 0.139, προευτηκτοειδής σεμεντίτης είναι 0.032
  - Άρα το κλάσμα του σεμεντίτη στον περλίτη είναι  $0.139-0.032=0.107$
  - Για επιβεβαίωση, το συνολικό C είναι  $0.139 \times 6.7 + 0.861 \times 0.022 = 0.95$

