

N

I

11

A

Állapotábra felvétele Lehülési görbék vizsgálata

Mérésnél használt eszközök:

- Kis kemencék, amikben felmelegítettük a mintákat kb. 370°C-ra,
- Különböző minták amelyekkel a lehülési görbéket szemléltettük,
 1. Acélminta mely jól szemlélteti a Newtoni lehülési folyamatot,
 2. Egy 30% Sn -70% Pb ötvözet, melyet vizsgálunk,
 3. Eutektikum 61,9% Sn – 38,1% Pb,
- Érzékelők, és egy számítógép, mely digitalizálja az adatokat, elvégzi a mérési számítások egy részét, grafikusán ábrázol,
- A mérés eredményét szemléltető grafikon (mellékelve).

A mérés leírása:

A mérés kezdetekor megszemléltük a mintákat, melyeken a méréseket elvégeztük. Az acélminta, mivel nem olvad meg a mérési hőmérsékleten, egy egyszerűbbnek nevezhető tömbben volt előkészítve, míg az ötvözet egy speciális téglában, mivel a mérés során megolvad. Ezeket a kis mintákat ráhelyeztük az érzékelőkre, majd az egészre, úgymond ráhúztuk a kemencét.

Ekkor a kemencével felhevítettük a mintákat körül-belül 370°C-ra, majd hagytuk hadd hűljön egy órán keresztül. Ennyi idő alatt nagyjából 160-180°C-ra hűlnek. A felvett hőmérsékleti adatokat a számítógép feljegyzi, és rendszerezi, majd grafikonokon ábrázolja. A kapott adatok megfelelő szemléltetéséhez használtunk acélmintákat is, mivel azok jól szemléltetik a Newtoni lehülési görbét, amely az ötvözetünknél nem egyenes (nem a Newtoni görbét adja vissza).

A kapott adatokat összevetettük az ötvözet ötvözőinek arányával, majd párhuzamba állítottuk a lehülési görbét és az ötvöző elem-hőmérséklet grafikont. Végül megvizsgáltuk a különböző hőmérsékleteken, különböző ötvözeti arányok mellett vett ötvözeti képet (azt hogy folyadék szilárd, szilárd-szilárd összetételeknél hogy néz ki az ötvözetünk).

A mérés dátuma:
2009.11.24.

Elmélet:

Ötvözetek felépítése:

Az ötvözetek több atomfajtából felépülő anyagok. Az alapanyag valamilyen fém, amelynek a kristályrácsába más fajta, idegen atomok is beépülnek. Ez kétféleképpen jöhet létre, szubsztitúciós és intersztíciós módon. Az előbbinél az idegen atomok az ötvözendő anyag kristályrácsába, a rácspontokba épülnek be. Ekkor az ötvöző atomjainak átmérője közel azonos az alapatomok átmérőjével. Ha az ötvöző atomok ennél lényegesen kisebbek, akkor jön létre az intersztíciós ötvözet, ahol az idegen atomok a rácshézagokban helyezkednek el, így az előzővel ellentétben ez nem jár jelentős térfogat-növekedéssel.

Az ötvözet alapvető célja, hogy előnyösebb tulajdonságú anyagot hozzunk létre valamely elemből. Például acélt vanádiummal ötvözve megnő annak hőállósága.

A többkomponensű anyagok különböző állapotú részekből, ún. fázisokból épülnek fel. A fázisok egymástól jól elkülöníthetők, belsejükben a felépítés mindenütt ugyanolyan, ezért fizikai, kémiai stb. tulajdonságai is annak minden pontjában ugyanolyan. A fázisok közötti termodinamikai egyensúly fogja meghatározni az anyag termodinamikai jellemzőit, tehát az állapotábráját is. Az egyensúly leírására több módszert dolgoztak ki. Az egyik módszert Gibbs dolgozta ki:

$$G = U - TS + pV,$$

ahol G a szabad energia, T a hőmérséklet, S az entrópia, p a nyomás, V pedig a térfogat. (A pV szorzatot csak extrém esetekben vesszük figyelembe.) A rendszer arra törekszik, hogy a szabad energia minél kisebb legyen.

Gibbs kidolgozott egy formulát kifejezetten a többfázisú rendszerekhez. Ő vette észre, hogy a fázisok száma és a szabadsági fokok száma között összefüggés van. Szabadsági fokoknak az olyan paramétereket nevezte, amelyek megváltoztathatók a fázisviszonyok megváltozása nélkül. A képlet tehát a következő:

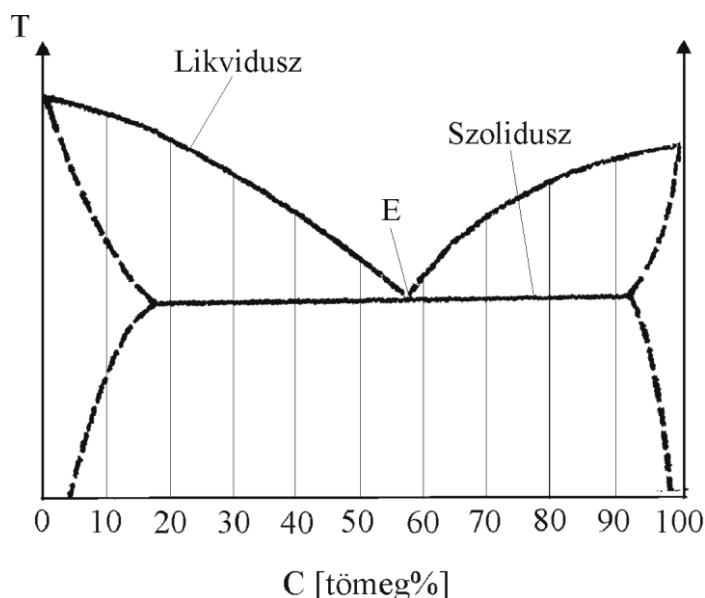
$$F + S_z = K + 1,$$

ahol F a fázisok száma, S_z a szabadsági fokok száma, K pedig a komponensek száma. Pl. ha a komponensek száma kettő, akkor $K+1=3=F+S_z$. Normális esetben a rendszer kétfázisú, így $S_z=1$, tehát szabadon változtathatjuk az egyetlen szabadsági fokot, a hőmérsékletet. Amikor a hőmérséklet eléri az ötvözet egyik komponensének olvadáspontját, az adott fázisokban megindul az olvadás, az anyag átmenetileg háromfázisúvá válik. Ekkor $S_z=0$, vagyis a hőmérséklet növelésével mindenképpen fázisváltozás áll be. Mikor az adott komponens teljesen megolvadt, akkor $F=2$ lesz, tehát ismét $S_z=1$. Ezért egy ötvözetnek általában nincs olvadáspontja, hanem egy hőmérséklet tartomány felett olvadékká, alatta pedig szilárd anyag. (Ha a rendszer gázhalmazállapottal is rendelkezik, akkor a szabadsági fokokat a következőképpen lehet kiszámolni: $S_z=K-F+2$, mivel ekkor a rendszer már függ a nyomástól is.)

A fémek állapotábrája:

Az állapotábra megmutatja két anyag különböző koncentrációihoz tartozó termikus viselkedését. Ezt derékszögű Descartes koordináta-rendszerben ábrázoljuk. Az x tengelyen a koncentrációt (c), az y tengelyen pedig a hőmérsékletet (T) tüntetjük fel.

Az 1. ábrán egy jellegzetes állapotábrát láthatunk. Az ún. szolidusz vonal alatt az ötvözet minden komponense szilárd, míg a likvidusz vonal felett teljesen folyékony. A kettő között az egyik komponens szilárd, a másik folyékony. A vonalakon értelemszerűen nulla a szabadsági fokok száma, hiszen ott kezdődik meg az egyik fázisban az olvadás (vagy a megszilárdulás), tehát azon az adott hőmérsékleten három fázis van jelen, ezért a hőmérséklet bármely irányú megváltoztatása biztosan fázisváltással jár (megszilárdul a még folyékony vagy megolvad a még szilárd fázis.)



Az állapotábra használata a következőképpen történik: a vízszintes (x) tengelyen megkeressük a kívánt koncentrációjú ötvözetet, húzunk ebbe a pontba egy, az y (T) tengellyel párhuzamos egyenest. Ahol metszi a görbét, ott lesz a keresett olvadáspont (tartomány). Ugyanez fordítva is igaz, tehát ha ismerjük a lehűlési görbe inflexiós pontjait, következtetni tudunk a vizsgált anyag összetételére.

Létezik egy speciális pont (az ábrán E-vel jelölve), ahol a likvidusz és a szolidusz értéke egybe esik. Ebben a pontban az ötvözetnek valódi olvadáspontja van, nem pedig tartománya. Az ilyen összetételű ötvözetet eutektikumnak nevezzük.

Az állapotábra felvétele:

Az állapotábra megszerkesztéséhez először fel kell vennünk az ötvözet különböző koncentrációihoz tartozó lehűlési görbéit. Ehhez többféle összetételű preparátumokat készítünk, majd felmelegítjük, és nyomon követjük a minták hőmérsékletét lehűlés közben. Színfémeknél ez exponenciálisan csökkenve megy végbe. Ötvözeteknél azonban töréspontok alakulnak ki a görbén. Minden töréspontnál lényeges átalakulások mennek végbe az ötvözet szövetszerkezetében, így ezek fogják meghatározni az állapotábrát. Általában kettő (eutektikumnál csak egy) ilyen pont alakul ki. (ld. a 2. Ábrát.)

A melegítést számítógép által vezérelt kemencében végezzük. A maximális hőmérséklet (Sn-Pb ötvözetnél) kb. 370°C, ezen a hőmérsékleten a számítógép kikapcsolja a fűtést, és időszakos mintavételezéssel regisztrálja a hőmérséklet értékeket, és ezzel felveszi a lehűlési görbét. A hőmérséklet mérése termoelemek segítségével történik.

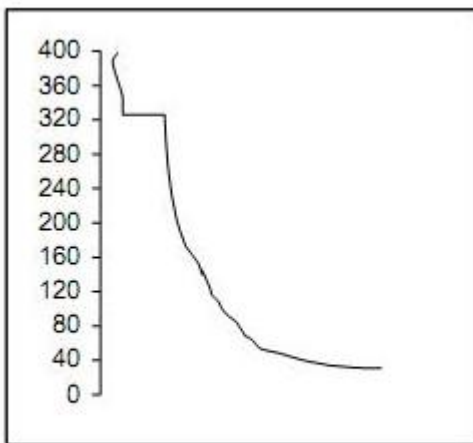
Amikor az összes preparátumhoz tartozó görbét sikerült felvenni, már könnyen megszerkeszthetjük az állapotábrát. Ez úgy történik, hogy felrajzoljuk a diagram koordináta-rendszerét, mellé a lehülési görbét, és átvetítjük annak inflexiós pontjait az egyensúlyi diagramba a megfelelő koncentrációhoz tartozó függőleges tengelyre. Miután ezt az összes vizsgált koncentrációval elvégeztük, a diagram pontjait összekötve megkapjuk az állapotábrát.

A laboratóriumban Sn-Pb ötvözet különféle összetételeinek viselkedését vizsgáltuk meg. Önálló feladatként a 30% Sn – 70 Pb lehülési diagramjának vizsgálatát kaptam. A görbének kettő inflexiós pontja van, az egyik 288°C-nál, a másik 183°C-nál. Ezeket átvetítve megkapjuk a 30-70% tömegarányú Sn-Pb likvidusz és szolidusz pontját. A valódi értéktől való eltérés a mérés szórásából adódik.

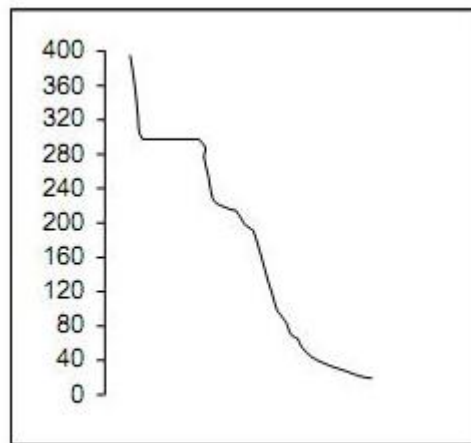
A mérés menete:

A méréshez először a megfelelő hőmérsékletre hevítettük a mintákat. Majd mérőeszközök segítségével és egy grafikus ábrázolóval grafikonokat csináltattunk. A megfelelő hőmérsékletre hevítés után vártunk amíg a test lehűl, és közben figyeltük a t-T lehülési grafikon változását a különböző mintáknál.

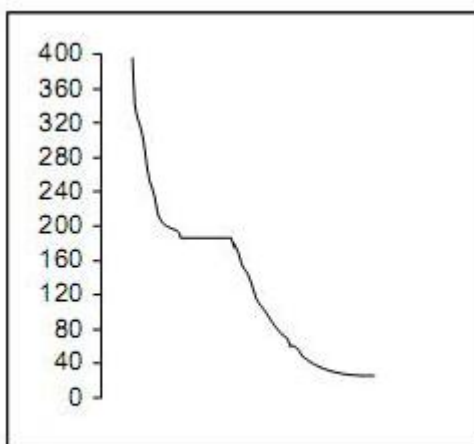
A vizsgálat során a következőkhöz hasonló grafikonokat kaptunk.



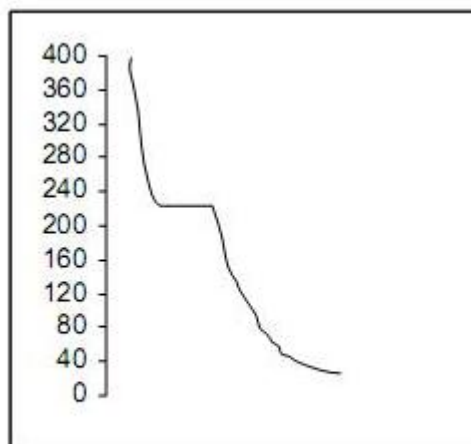
Tiszta ólom



10% ón – 90% ólom



80% ón – 20% ólom

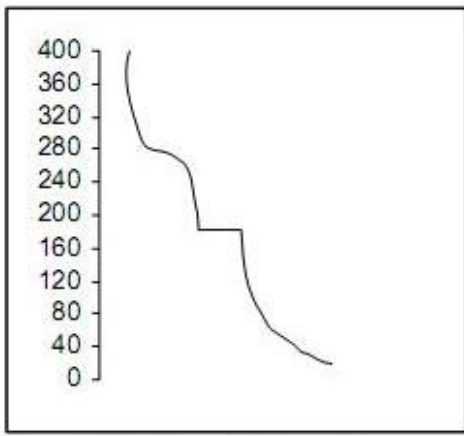


Tiszta ón

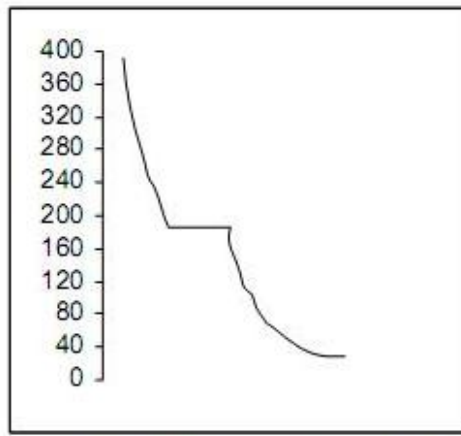
A képeken jól láthatóak a különbségek a különböző ötvözetek t-T diagramja között.

Az ábrákon lévő vízszintes, vagy ahhoz közelítő szakaszok merőben eltérnek a newtoni egyenletes lehülési görbétől.

Ennek oka abban kereshető, hogy az anyag ötvözői miatt nem egyenletesen hűl le, nem egyszerre váltanak állapotot az anyagok.



30% ón – 70% ólom

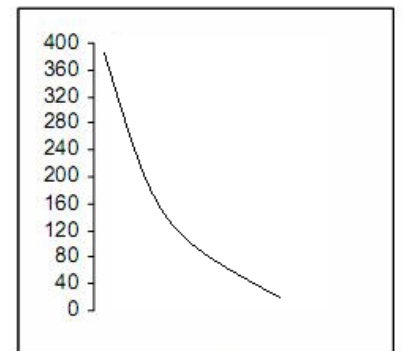


Eutektikum (61,9% ón)

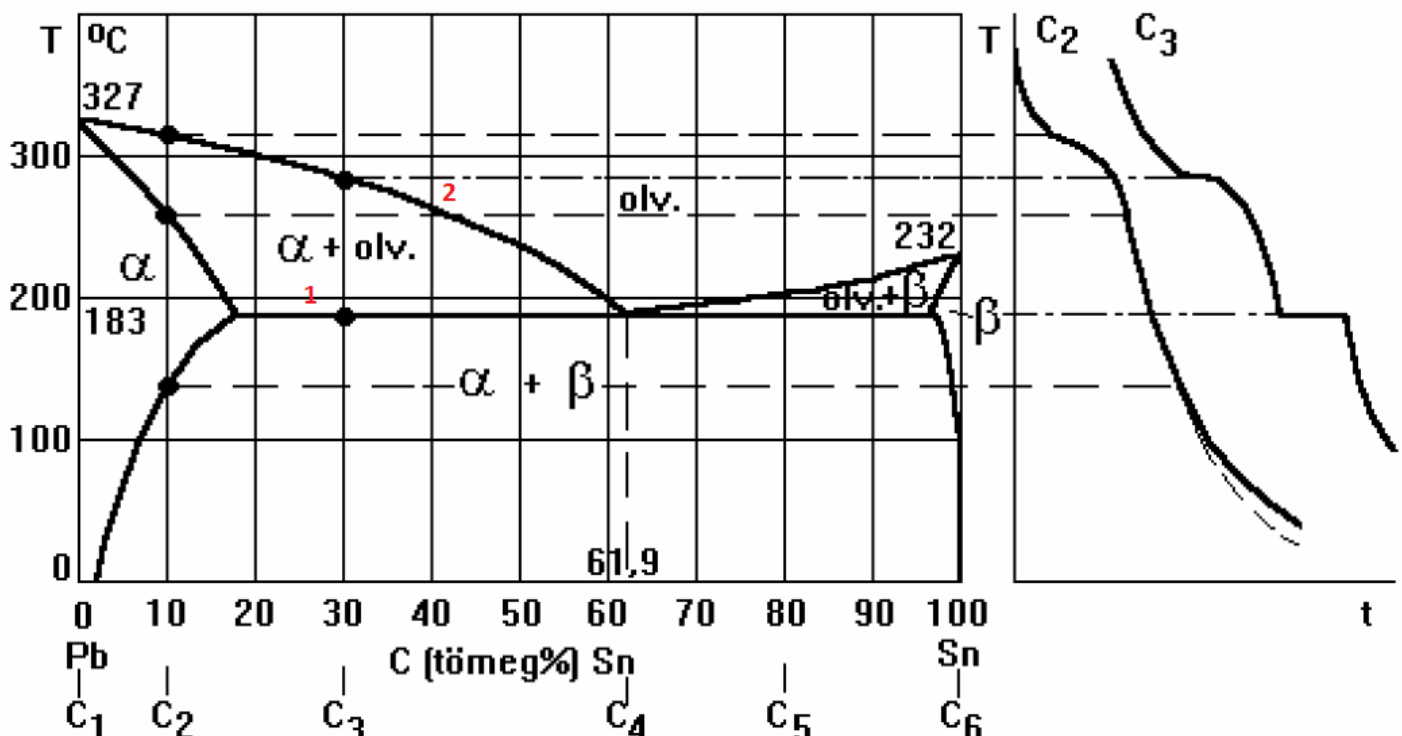
Az állapotváltáshoz egyébként is plusz idő szükséges (lásd tiszta ólom megszilárdulása), de ráadásul ha az ötvözet különböző ötvöző elemei más hőmérsékleten szilárdulnak meg, akkor más időpontokban törik meg a lehűlés egyenletességét.

A jobb oldalon a newtonihoz hasonló egyenletes lehűlési görbe látható. Az acélnak ezen a hőmérsékleten nincs egyetlen állapotváltási pontja sem, és mivel nem ötvözet, nem okoz gondot az összetevők különböző lehűlési tulajdonsága sem.

Ahhoz hogy a fenti ábrákat, illetve az azokon tapasztalható kiugrásokat értelmezhesük szükségünk van az ötvözet c-T állapotábrájára.



Acél minta



Az ábrán jól látható, hogy ott tapasztalható a t-T grafikonunkon kiugrás(vízszintes szakasz), ahol az ötvözet valamelyik eleme állapotot vált. Az ilyen pontokon a hőmérséklet egy ideig nem csökken, hanem stagnál, mivel eléri az ötvözet, vagy annak egyik ötvöző eleme a kristályosodási hőmérsékletet, és megindul a megszilárdulás (kristályosodás). A kikristályosodás közben az anyagból energia szabadul fel amely a hőmérséklet tartására fordítódik.

Az állapotábra értelmezés:

2-es jelölés likviduszgörbének nevezzük. Ennél nagyobb hőmérsékleten az ötvözet homogén folyadék. Hasonló megfontolások alapján az alsó vonal neve

1-es jelölés szoliduszgörbe. Ennél kisebb hőmérsékleten a rendszerben csak a szilárd fázis lehet egyensúlyban.

α –jelölés ezen a hőmérsékleten és összetételen csak szilárd α van,

$\alpha+\beta$ – jelölés itt α és β is előfordul szilárd halmazállapotban,

β – jelölés ezen a hőmérsékleten és összetételen csak szilárd β van,

α +olv. –jelölés α szilárd és β folyékony, olvadt halmazállapotban,

β +olv. –jelölés β szilárd és α folyékony, olvadt halmazállapotban,

α +olv. , β +olv. , $\alpha+\beta$ találkozásánál 61,9%-nál van az eutektikum. Ezen az összetételen egyszerre alakulnak át, kristályosodnak ki ezért ezen az összetételen kicsit más tulajdonságai vannak az ötvözetünknek.

A C3 vagyis a 30% Sn-t tartalmazó ötvözetet kell vizsgálni, mely az ábra jobb oldalán felvett lehülési görbéből jól szemmel követhető a két ötvöző kristályosodással járó energiafelszabadulása.

A következő képletekből kialakítható:

$$G^*c = G_\alpha * c_\alpha + G_o * c_o$$

$$G = G_\alpha + G_o$$

A mérlegszabály:

$$G_\alpha (c - c_\alpha) = G_o (c_o - c)$$

És a fordított karok szabálya:

$$G_\alpha = G^* \left(\frac{c_o - c}{c_o - c_\alpha} \right)$$

Ahol G, G_α, G_o a tömegeket illetve azok egymáshoz viszonyított arányát jelenti egy adott hőmérsékleten egy adott c ötvöző összetételen; c, c_α, c_o pedig az ötvöző elemek arányát a teljes ötvözetben. c_α -t úgy kapjuk meg, hogy a kapott pontot eltoljuk az x tengellyel párhuzamosan balra és a legközelebbi görbével való találkozásának vetületén mért Pb-Sn százalékot vesszük. c_o pedig ugyanígy kapható meg csak a kapott pontot jobbra toljuk el az x tengellyel párhuzamosan.

A fenti képletek (leginkább a fordított karok szabályával) kiszámoltuk a bizonyos hőmérsékleteken vett állapotokat, szilárd-folyékony arányokat bizonyos (itt C3 = 30% Sn - 70% Pb) ötvöző összetétel mellett.

Az eddig tanultakkal kiegészítve elkészítettük a feltételezett mikroszkópikus képeket is a minták bizonyos állapotairól, ezzel is szemléletesebbé téve az állapotváltozást. Az alábbi hőmérsékleteken vett, rajzok és számítások mutatják a 30-70-es Pb-Sn ötvözet lehülési adatait.

T1 hőmérséklet: 300°C.

Ezen a hőmérsékleten a c-T ábrán is jól láthatóan az ötvözetünk még teljese olvadt állapotban van. Az ötvözők tökéletesen oldódnak egymásban, így nagyon nem érdemes számolni vele, ám valahogy az alábbi módon lehet elképzelni.



Kristályosodásról még szó sincs,
csak simán egy folyadékot látunk.

T2 hőmérséklet: 288°C.

Ezen a hőmérsékleten metszi az általunk választott 30-70-es függőleges vonal a likviduszgörbét, vagyis itt kezd az egyik ötvöző(alfa) kikristályosodni, megszilárdulni. A c-T grafikonon is látható módon ez egy inflexiós pont (itt változik meg a halmazállapot). Ezen a hőmérsékleten, illetve ennek a közvetlen közelében kicsit megtörik az egyenletes hűlés a már fentebb említett kristályosodással járó energiefelszabadulás miatt. A minta valahogy így nézhet ki: már jól láthatóan megjelennek kristálycsírák, ám a kristályosodás kezdetén még túlnyomó többségű a folyékony halmazállapotú ötvöző. A képletet alkalmazva:($G=100$; $c=30\%$)



$C_{\alpha}=5\%$
 $C_o=30,1\%$
 $G_{\alpha}=0,398406\%$
 $G_o=99,60159\%$

T3 hőmérséklet: 250°C.

Ezen a hőmérsékleten már fokozottabb a szilárd alfa kristalit koncentráció, ám még mindig jelen van igen nagy mennyiségű olvadék is. Valahogy az alábbi módon nézhet ki, és az alábbi értékeket kapjuk a számítások elvégzése után:



$C_{\alpha}= 12\%$
 $C_o= 45\%$
 $G_{\alpha}= 45,45454545\%$
 $G_o= 54,54545455\%$

T4 hőmérséklet: 230°C.

Tovább halad a kikristályosodás, és már nagyobb, több egybefüggő kristalit jelenik meg a mintánkban. Tovább nő az alfa mennyisége az olvadékhoz képest, és ahogy egyre jobban összeérnek a kristalitek egyre stabilabbá válik a minta. Az alábbi módon nézhet ki, és az alábbi értékeket kaptuk a számítások során:



$C_{\alpha}=13\%$
 $C_o=50\%$
 $G_{\alpha}=54,05405405\%$
 $G_o=45,94594595\%$

T5, T6 hőmérséklet: 215°C, 200°C..

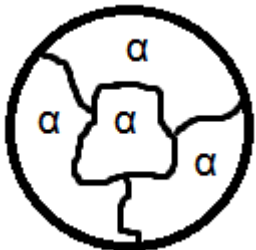
Tovább folytatódik a krisztalizáció, egyre jobban megközelítve a telje szilárd állapotot. A folyamatosság szemléltetésére elvégeztünk ezeken a hőmérsékleten is egy számítást, mely az alábbi értékeket adta:

215 °C	200 °C
$C_{\alpha}=15\%$	$C_{\alpha}= 16\%$
$C_o=56\%$	$C_o= 60\%$
$G_{\alpha}=63,41463415\%$	$G_{\alpha}= 68,18181818\%$
$G_o=36,58536585\%$	$G_o= 31,81818182\%$

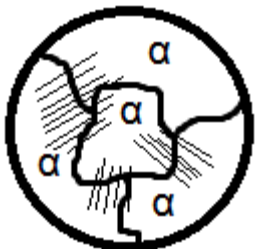
Jól szemmel követhető a folyamatosság, ahogy az olvadék egyre jobban kikristályosodik, ám megfigyelhető az a jelenség is, hogy kicsit lassul a lehűlés. Ennek oka ugyanaz ami fentebb is volt: a krisztalizáció energiát szabadít fel.

T7 hőmérséklet: 183 °C.

Elérkeztünk egy újabb inflexiós ponthoz, ahol a másik ötvöző elem is elkezdett megszilárdulni. Ezen a hőmérsékleten több érdekes esemény is végbemegy. Az egyik természetesen a második ötvöző elem (nálunk Sn) krisztalizációja, de itt van például az eutektikus (tűszerű) kristályok kialakulása is. Az alábbi ábrákon szemléltettük, hogy hogy nézhetnek ezek ki:



Itt jól láthatóan „elfogyott”, átalakult az összes folyékony, olvadt alkotó, és csak szilárd formában található meg a mintában. Ilyenkor a kisebb krisztalitokat képző alkotó beépül a nagyobb krisztalithézagokba, ha erre van lehetősége (több dologtól függ pl.: méret, elhelyezkedés...). Itt még tovább folytatódik az energialeadás, és kialakulnak az eutektikus kristályok:



Az ábrán érzékeltetett módon feltűnhetnek a tényleg tűkre emlékeztető kristályformák, melyek a nagy mennyiségű, relatíve hirtelen felszabaduló energiák miatt jöttek létre.

T8,T9 hőmérséklet: 160 °C, 120 °C.

Ezen a hőmérsékleten már teljesen szilárdnak nevezhető az ötvözetünk. Ami mégis érdekessé teszi az az, hogy a béta részecskék, illetve krisztalitok az alfa krisztalitokhoz képest szinte pontszerűen helyezkednek el a felületen, kitöltve a felület(és a térrács, ami ugye kívülről nem látszik) hézagjait. Ennek oka, hogy a már kialakult szilárd alfa kristályok közé befolyik a

még képlékeny béta, majd ott szilárdul meg, kitöltve ezzel a réseket. Ez alaphelyzetben nem egységes, egyenletes, és helyenként komoly diszlokációkat és rácshibákat eredményezhet. Talán csak az eutektikum képezhet (az sem feltétlenül), mert úgy aránylanak az ötvözők egymáshoz, hogy a lehető legstabilabb, legrendezettebb rendszert alkossák. 183 °C alatt kb. Így nézhet ki a nem eutektikus ötvözet:



A vékony egyenesek jelképezik az eutektikus kristályokat, a pontok pedig a megszilárdult olvadék térfoglalásait.

Alább további számításokat végeztünk a már teljesen szilárd minta mérési adataival:

160 °C

$C_{\alpha}=12\%$

$C_o=97\%$

$G_{\alpha}=78,82352941\%$

$G_o=21,17647059\%$

120 °C

$C_{\alpha}= 8\%$

$C_o= 99\%$

$G_{\alpha}= 75,82417582\%$

$G_o= 24,17582418\%$

Az elvégzett számításokat táblázatba foglaltuk a könnyebb áttekinthetőség érdekében:

T(celsius)	c(%)	G(%)	$C_{\alpha}(\%)$	$C_o(\%)$	$G_{\alpha}(\%)$	$G_o(\%)$
288	30	100	5	30,1	0,398	99,6
250	30	100	12	45	45,45	54,55
230	30	100	13	50	54,05	45,95
215	30	100	15	56	63,41	36,59
200	30	100	16	60	68,18	31,82
160	30	100	12	97	78,82	21,18
120	30	100	8	99	75,82	24,18

A differenciálgörbe:

A lehülési görbe felvétele után, mivel az elvállik az egyenletesnek mondható newtoni görbétől, érdemes felrajzolni a differenciálgörbét, amely hatékonyan kiemeli az eltéréseket.

Minimum/maximum: a diffgörbének a minimuma és a maximuma többnyire helyileg értelmezendő, leginkább ott, ahol az inflexiós ponok vannak, azon a környéken ahol állapotváltozás megy végbe. A diffgörbéről egyértelműen leolvasható minimum és maximum értékek jelentik a kristályosodás kezdetét (minimum), és a kristályosodás végét(maximum).

Az ezek által közrefogott szakaszokon (időperiódusokon) megy végbe a kristályosodás.

Konklúzió:

A mérés során speciálisan erre a célra legyártott kemencékben 370°C-ra felhevítettünk különböző arányú Pb-Sn ötvözeteket (nekünk a 30% Sn-70% Pb volt a feladatunk), majd a lehűlésüket a megfelelő hardware+software kombinációval digitálisan is rögzítettünk. A program grafikonnal ábrázolta az eredményeket, a lehűlési görbét mind a mintáknál, mind a kontrollmintánál (acél). Megvizsgáltuk a fázisok, és szabadsági fokok összefüggését ($F + Sz = K + 1$).

A c-T állapotábra megvizsgálása után átnézzük a mérlegszabályt, és az ahhoz kapcsolódó számítási módszereket, majd alkalmaztuk a fordított karok szabályát ($G_{\alpha} = G^* \cdot ((c_0 - c) / (c_0 - c_{\alpha}))$) a különböző hőmérsékleteken, kiszámolva az ötvözők koncentrációját.

A kapott értékeket rendszereztük, következtetéseket vontunk le, megpróbáltuk megrajzolni az adott állapotú minta mikroszkópos képét (sokat segít az elképzelésben a rajz).

Megvizsgáltuk a differenciálgörbét, és értelmeztük a szélsőértékeinek szerepét, jelentését.

Az acél differenciálgörbéje szinte teljesen egyenes, mivel ezen a hőmérséklete még nem olvad meg. Az eutektikum diffgörbéjén egy kiugrás van mivel ott a két ötvöző egyszerre kristályosodik ki, és a többi ötvözetnél (ötvözők arányánál) legalább kettő kiugrás tapasztalható a diffgörbén.

A lehűlési görbe, illetve görbék vizsgálata során egyértelművé vált, hogy az ötvöző elemek aránya nagymértékben befolyásolja az ötvözet lehűlési tulajdonságait. Mivel az ötvöző elemek eleve különböző tulajdonságokkal rendelkeznek, még ha korlátlanul oldják egymást is a különböző olvadási, illetve kristályosodási hőmérséklet eltér, kivéve az eutektikumnál, amely egy olyan (61,9% Sn – 38,1% Pb) ötvözesük, hogy megegyezik az olvadási pontja a két ötvözőnek, így nincs olyan állapot, ahol az egyik már szilárdul, a másik még olvadék.