

7. Slitiny.



Cíl:

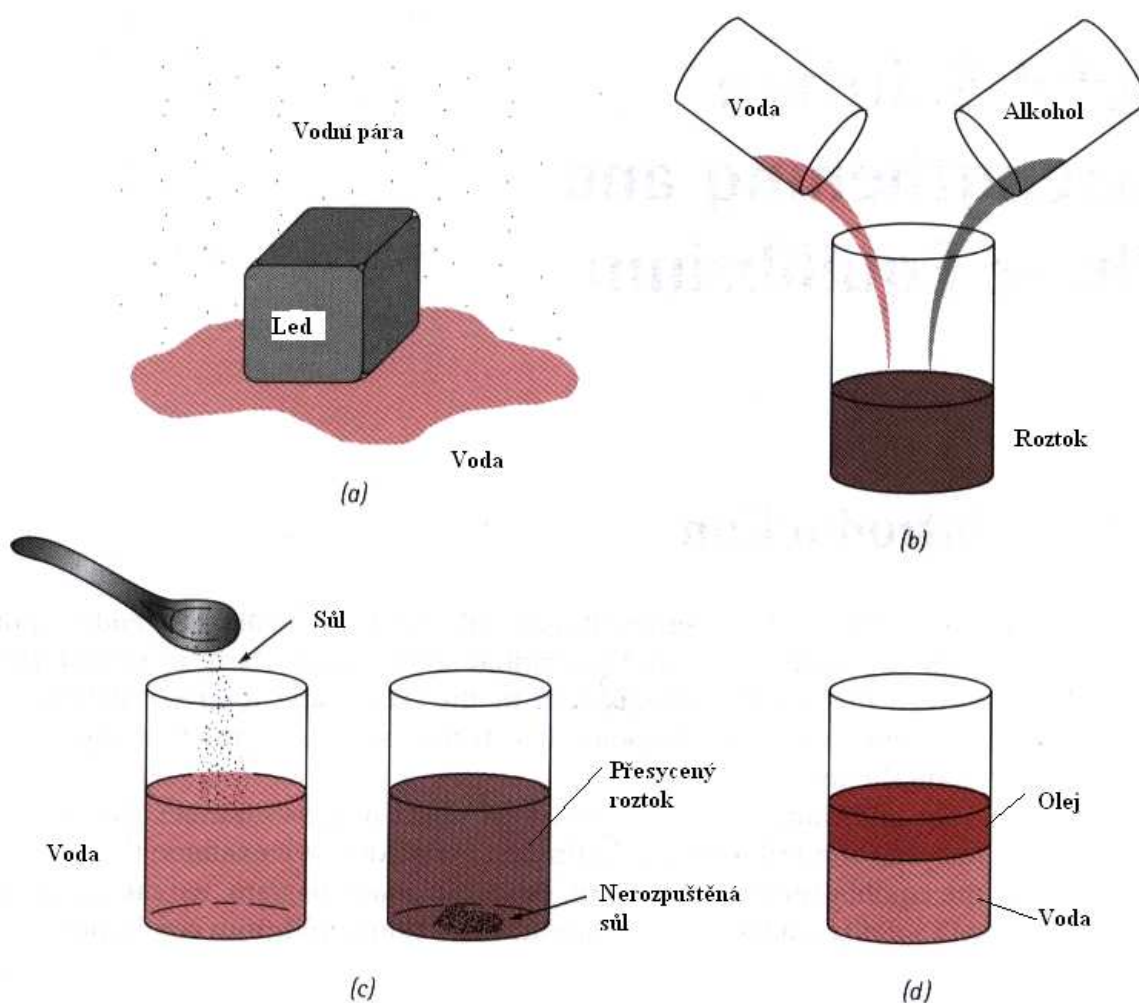
Fyzikální vlastnosti pevných látek (ale i kapalin a plynů) často značně závisí na přítomnosti cizích atomů, příměsí a nečistot. V případě pevných látek pak mluvíme o slitinách. Protože slitiny mívají v mnoha případech lepší vlastnosti než čisté látky, má jejich studium velký praktický význam. V této kapitole si podrobněji všimneme vlivu koncentrace příměsí na vlastnosti látek (slutin).



7.1. Fáze a fázové přeměny.

Podle J.W.Gibbse zní definice fáze následovně: *Jestliže soustava je v celém svém objemu jednotná a to nejen po stránce chemického složení, ale i po stránce fyzikálního stavu, říkáme o ní, že je homogenní, nebo že se skládá z jediné fáze.*

Pojem fáze může být názorně objasněn pomocí Obr.7.1.

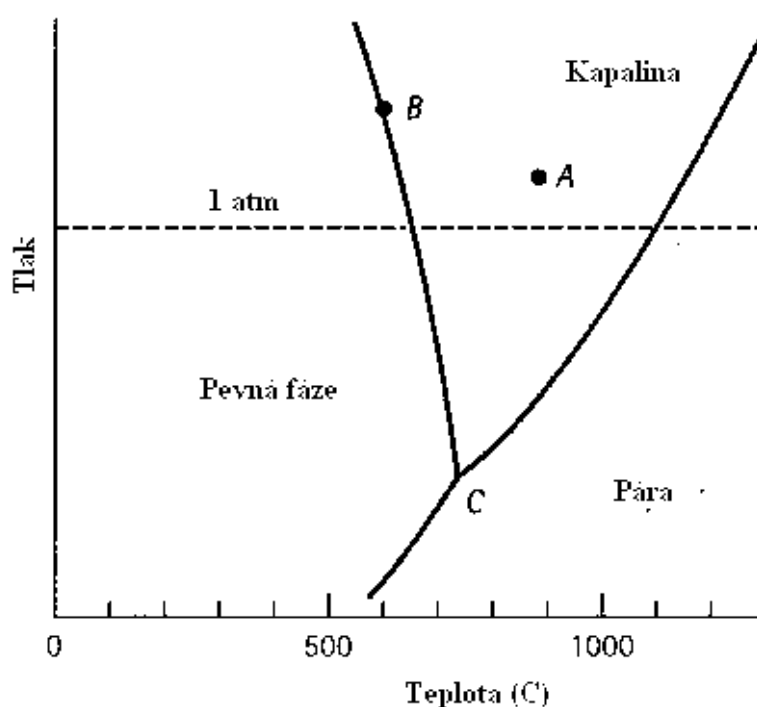


Obr. 7.1. K objasnění pojmu *fáze*.

Matematicky lze situaci na tomto obrázku charakterizovat tzv. *Gibbsovým pravidlem fází*:

$$F = C - P + 2 \quad (7.1)$$

kde C je počet složek v soustavě, P je počet fází a F je počet stupňů volnosti (teplota, tlak, složení), které lze nezávisle měnit, aniž dojde ke změně rovnováhy fází. Jako příklad, na němž toto pravidlo objasníme, uvádíme fázový diagram čistého Mg (jednosložkový fázový diagram) – Obr.7.2.

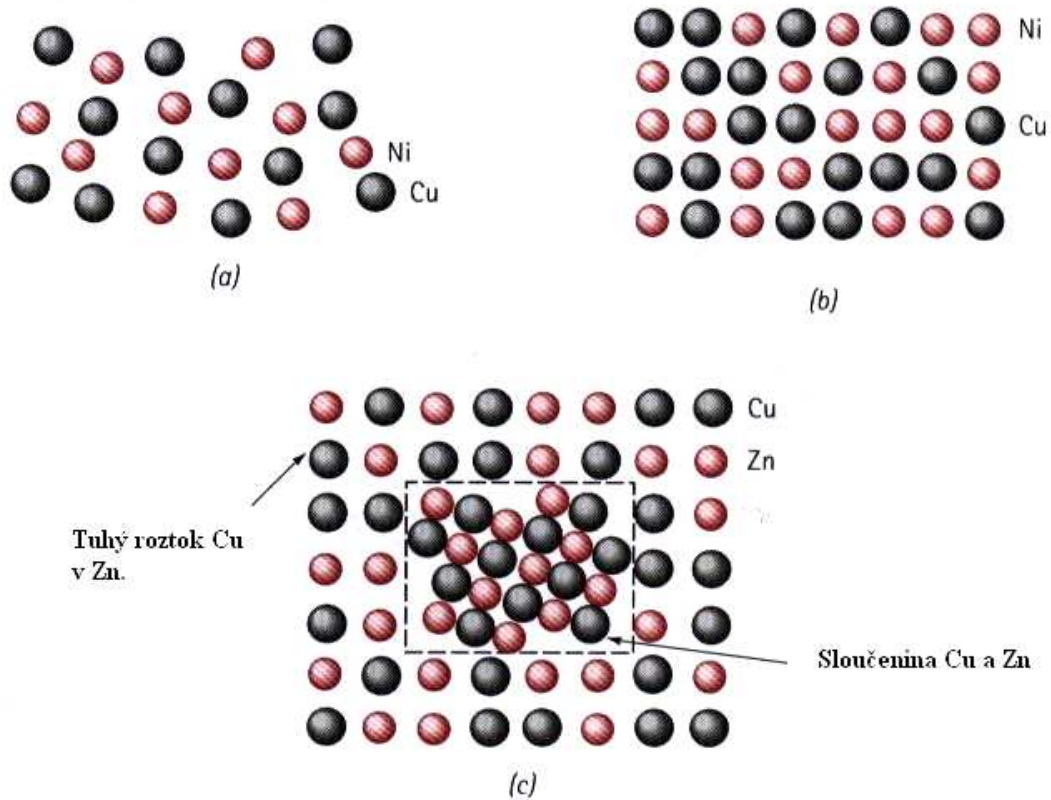


Obr.7.2. Fázový diagram hořčíku.

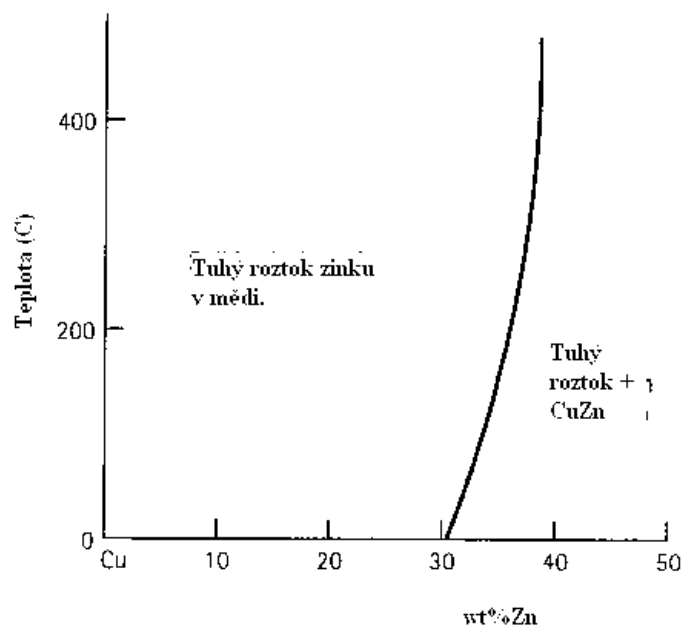
Předpokládejme nejdříve, že se soustava nachází při tlaku a teplotě, které odpovídají bodu A. Potom $C = 1$ (čistý Mg), $P = 1$ (kapalina), takže $F = 1 - 1 + 2 = 2$. Vychází nám tedy dva stupně volnosti a můžeme měnit buď teplotu, nebo tlak, nebo obojí a stále se budeme nacházet v „kapalné“ oblasti diagramu. Podobně máme pro bod B: $C = 1$, $P = 2$ (pevná a kapalná fáze) a tedy $F = 1$ (měníme-li např. tlak, bude se měnit zároveň i teplota – nacházíme se na křivce CB). Nakonec pro bod C máme $C = 1$, $P = 3$ a tedy $F = 0$ (trojný bod, daný pevnými hodnotami tlaku a teploty).

Podobně jako je tomu u kapalin (Obr.7.1), existují i u pevných látek tři případy rozpustnosti jedné látky ve druhé: úplná rozpustnost, částečná rozpustnost a nerozpustnost. Na Obr.7.3a,b. je znázorněn případ úplné a částečné rozpustnosti (Ni v Cu a Zn v Cu). Z tohoto obrázku vidíme, že v případě částečné rozpustnosti Zn v Cu vzniká jak tuhý roztok, tak i sloučenina CuZn (Obr.7.3c). Fázový diagram pro tuto slitinu je na Obr.7.4. Podmínky pro rozpustnost atomů A v atomech B jsme si uvedli v odstavci 4.1.2.

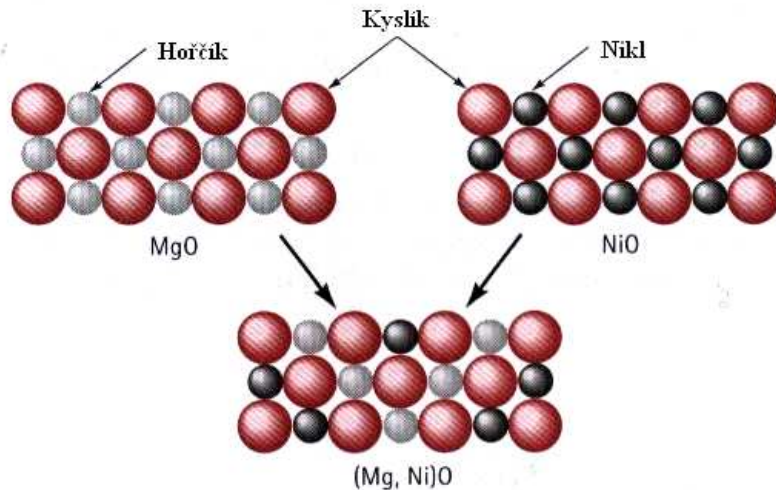
Rozpustnost v pevném stavu není omezena jenom na kovy. Na Obr. 7.5. je ukázán příklad úplné rozpustnosti v případě keramických materiálů MgO a NiO. Jedná se o úplnou rozpustnost proto, že obě sloučeniny mají stejnou krystalovou strukturu a blízké poloměry iontů i stejné mocenství.



Obr.7.3. Úplná rozpustnost atomů Ni v Cu a částečná rozpustnost atomů Zn v Cu.



Obr.7.4. Fázový diagram slitiny CuZn

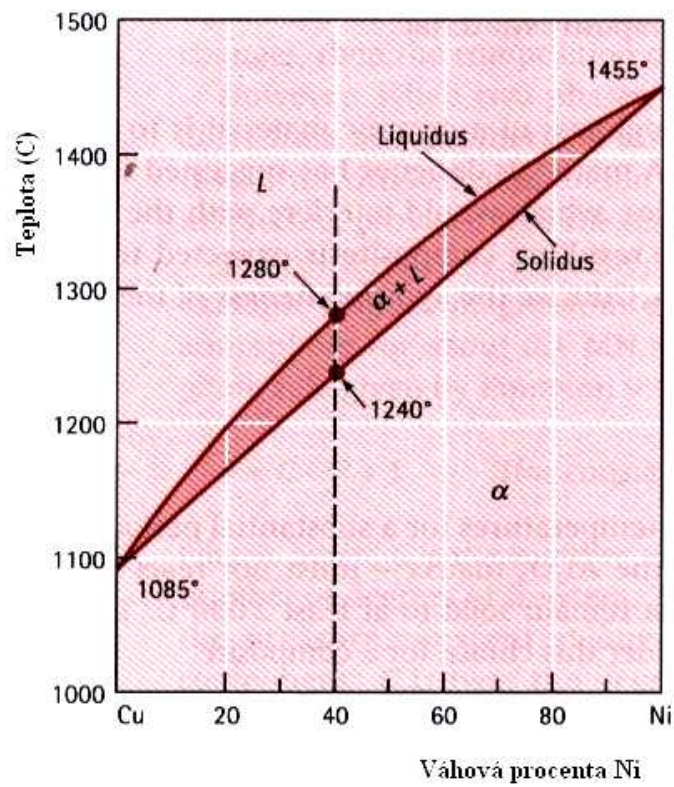


Obr.7.5. Příklad úplné rozpustnosti v případě keramických materiálů.

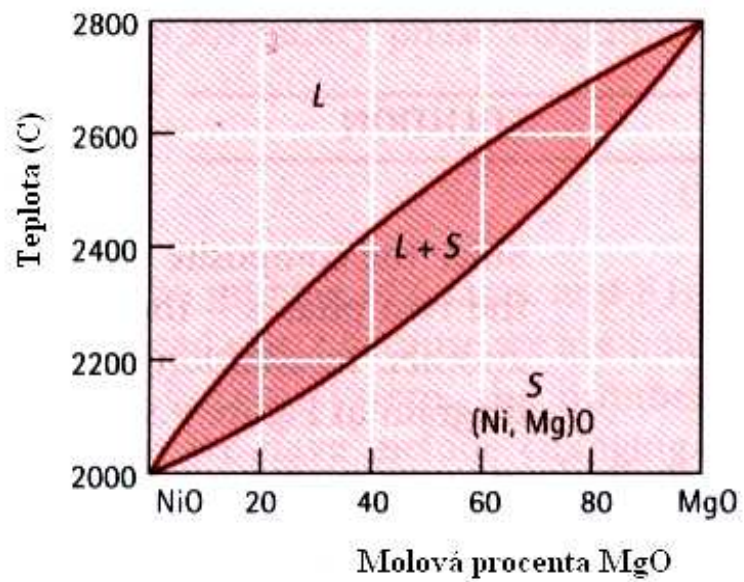
7.2. Binární slitiny v případě úplné rozpustnosti.

V případě úplné rozpustnosti jedné látky v druhé má fázový diagram v proměnných *teplota – složení* tvar, uvedený pro slitiny CuNi (Obr.7.6.). Jako *liquidus* je zde označena čára, rozdělující oblast kapalně fáze a oblast, v níž dochází ke krystalizaci pevné fáze (stále ve fázi kapalně). *Solidus* je název pro křivku, oddělující tuto posledně jmenovanou oblast od pevné fáze slitiny. Z Obr.7.6 plyne, že slitina Cu+40wt%Ni tuhne v oblasti teplot 1280 °C – 1240 °C. Písmenem α je označen tuhý roztok CuNi. Podobný fázový diagram má i slitina (Ni,Mg)O (Obr.7.7.).

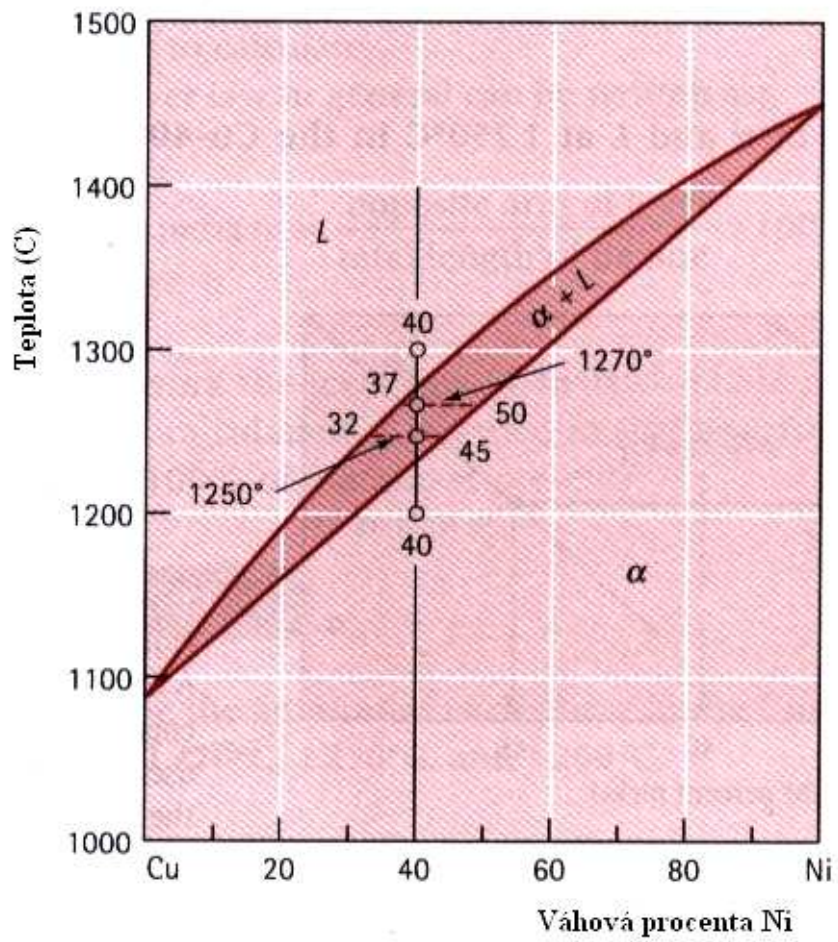
Jako příklad pro lepší pochopení použití fázového diagramu popíšeme složení slitiny Cu+40wt%Ni (známou z Obr.7.6) při teplotách 1300 °C, 1270 °C, 1250 °C a 1200 °C. Z Obr. 7.8 a 7.9. plyne, že při teplotě 1300 °C je slitina v tekutém stavu (tvoří jednu fázi – taveninu). Při teplotě 1270 °C, nacházející se v oblasti mezi liquidem a solidem dostáváme dvě fáze, tuhý roztok α -CuNi a kapalnou fázi této slitiny. Abychom popsali poměry v této oblasti, vedeme rovnoběžku s osou x (složení slitiny). Ta protne liquidus v bodě, odpovídajícím 37%Ni a solidus v bodě pro 50%Ni. Lze tedy říci, že pro teplotu 1270 °C se v roztoku slitiny CuNi začínají tvořit zmíněné krystalky α CuNi, přičemž kapalná fáze se ochudí o Ni (bude ho obsahovat jenom 37%) a naopak pevná fáze ho bude obsahovat více (50%). Při teplotě 1250 °C budou existovat opět dvě fáze, kapalná bude ještě chudší na Ni (pouze 32%) a pevná ho bude obsahovat 45%. Při teplotě 1200 °C dojde k úplnému ztuhnutí slitiny, která bude nyní obsahovat 40%Ni a 60%Cu.



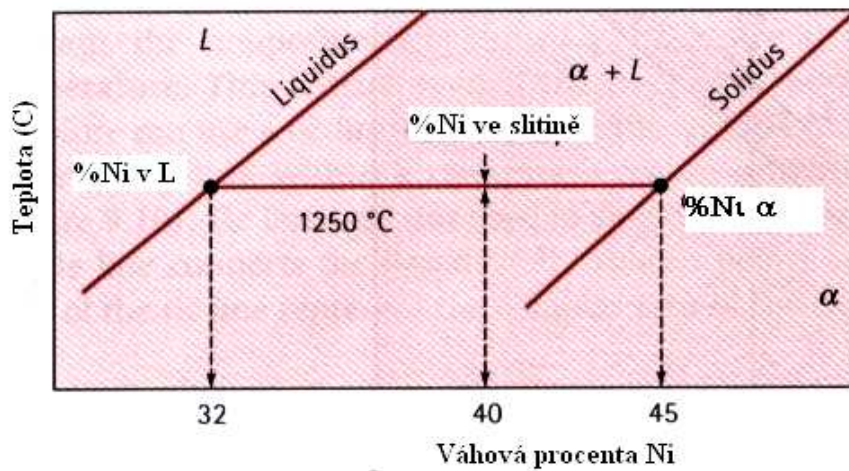
Obr.7.6. Binární slitina CuNi.



Obr.7.7. Fázový diagram slitiny (Ni,Mg)O – viz Obr.7.5.

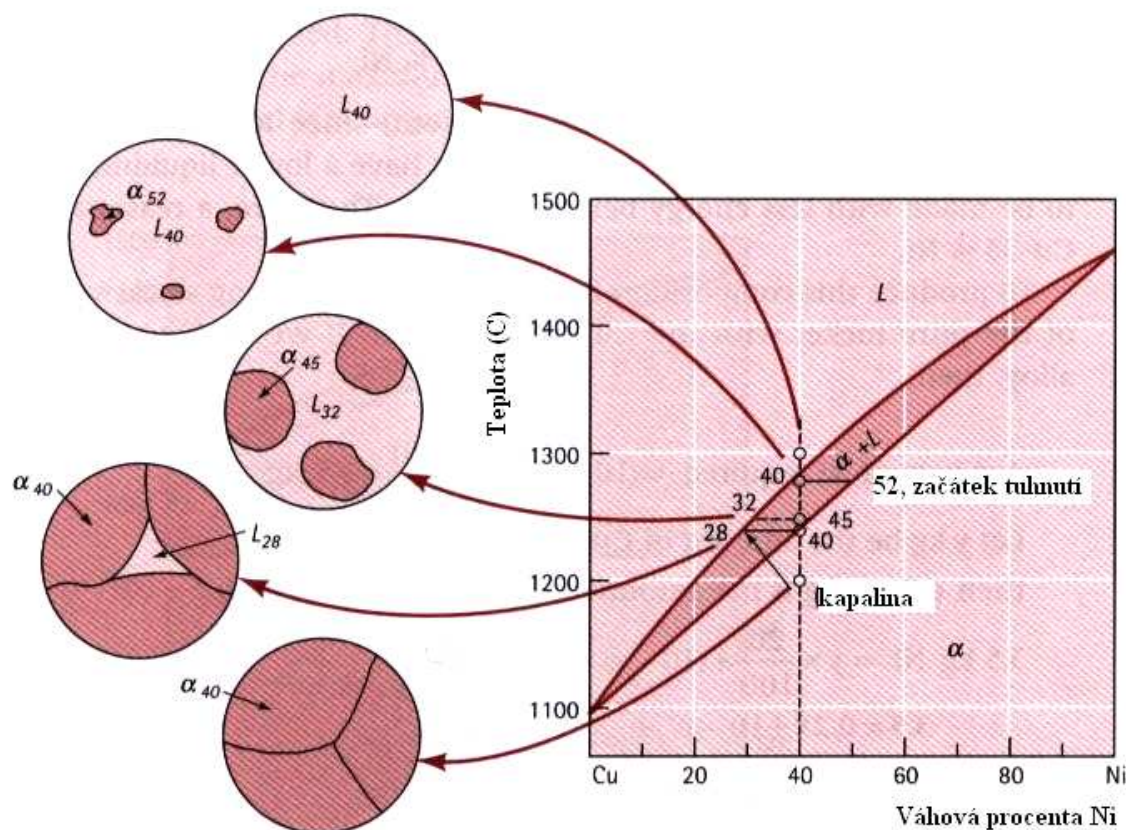


Obr.7.8. K objasnění možností fázového diagramu.



Obr.7.9. Detail z Obr.7.8.

Názorně je struktura, vznikající při tuhnutí slitiny CuNi, zobrazena na Obr.7.10. pro případ rovnovážného (pomalého) tuhnutí, kdy je umožněna dostatečná difúze atomů Cu a Ni, takže vznikne homogenní rovnovážná struktura slitiny. Pokud je tuhnutí nerovnovážné, je situace složitější a její výklad vychází za rámeček této kapitoly.

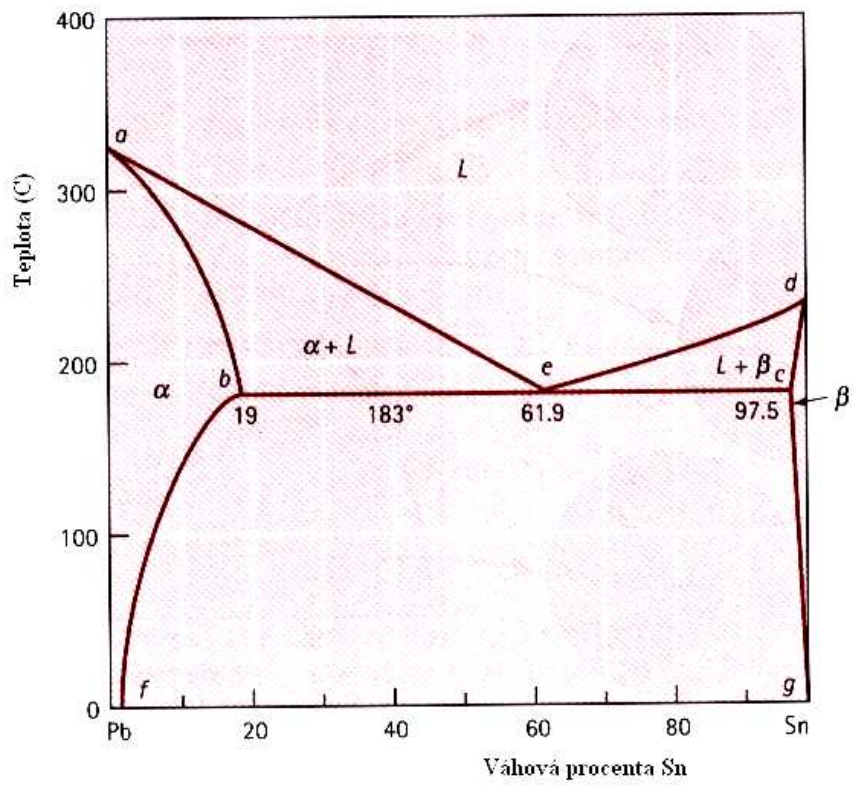


Obr.7.10. Struktury, vznikající při tuhnutí slitiny CuNi.

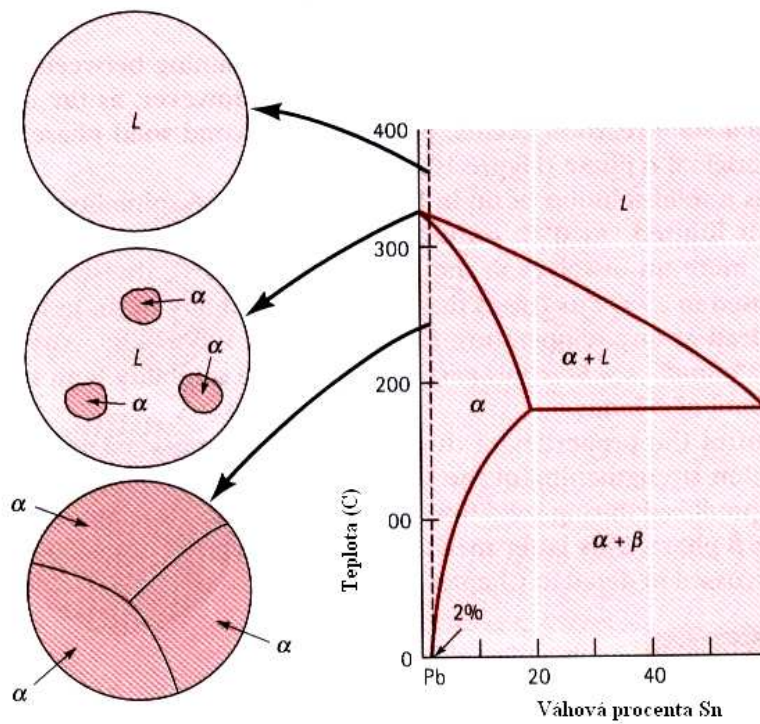
7.3. Binární slitiny v případě částečné rozpustnosti.

V případě částečné rozpustnosti má fázový diagram mnohem složitější tvar, který si názorně ukážeme na Obr.7.11. pro případ slitiny PbSn. Na Obr. 7.12. je podrobněji ukázán vznik struktury slitiny pro případ malých koncentrací Sn v Pb. Na dalším obrázku (Obr.7.13) je situace poněkud složitější (slitina Pb+10wt%Sn) – vznikají precipitáty (tzv. β - fáze), rozptýlené ve fázi α (tuhý roztok).

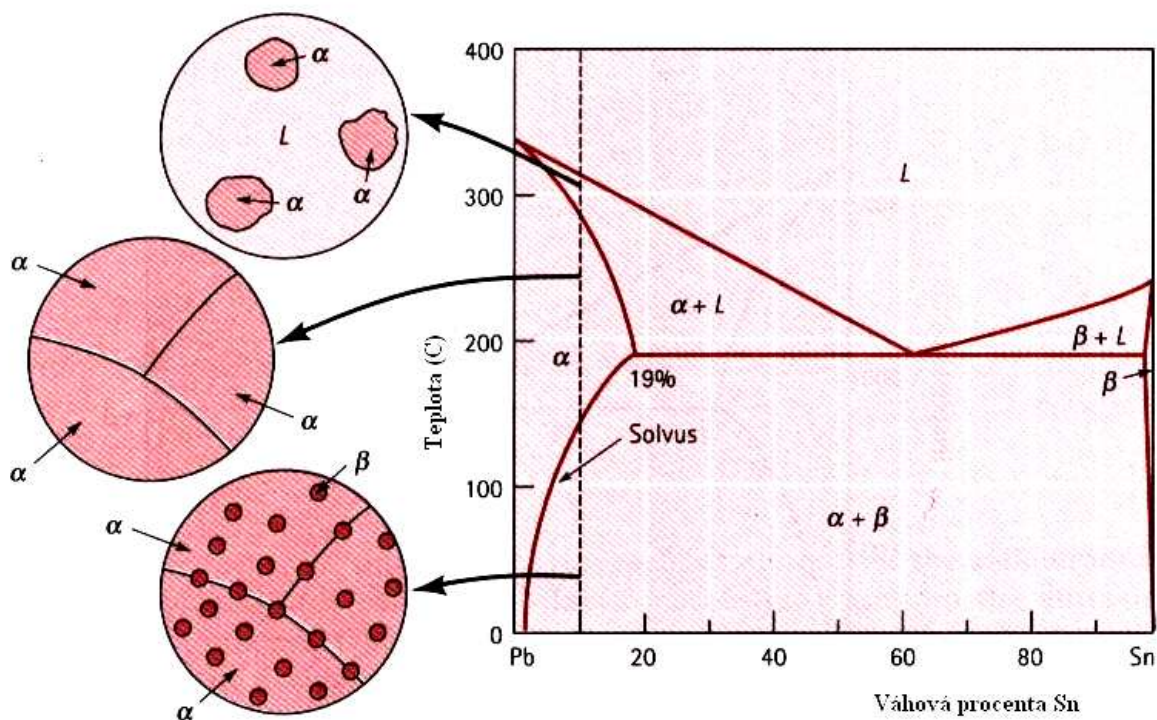
Zvláštním případem je tzv. *eutektická slitina* takového složení, že z kapalné fáze tuhne přímo pevná fáze, aniž tuhnutí prochází oblastmi, v nichž je tuhnoucí fáze obklopena fází kapalnou. (Obr.7.14). Složení eutektické slitiny (v tomto případě Pb+61,9wt%Sn) má výraznou *lamelární* strukturu.



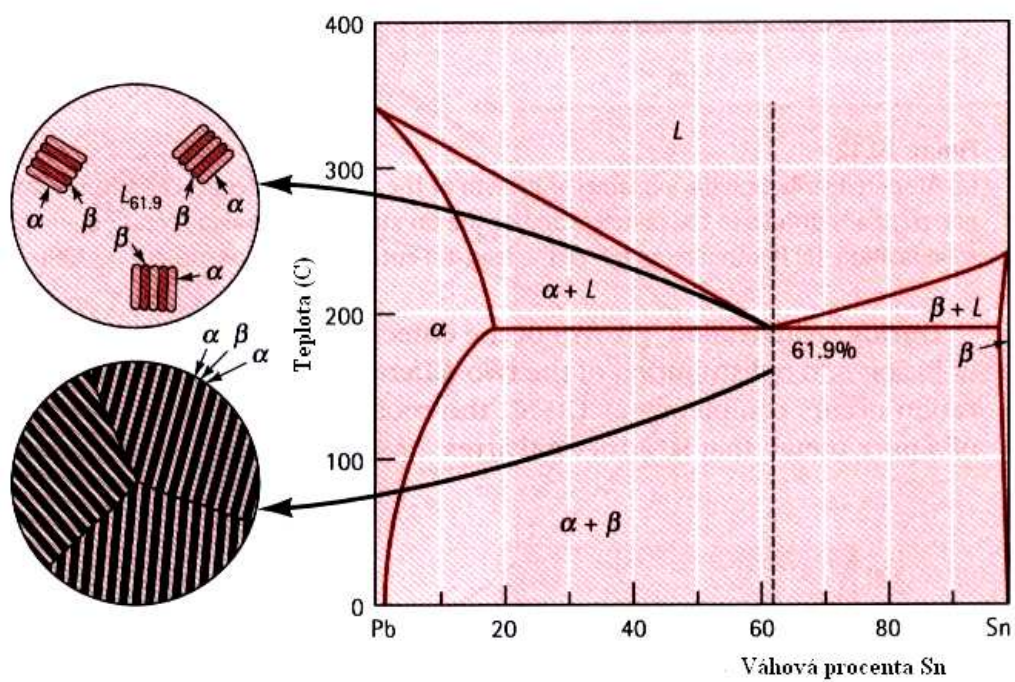
Obr.7.11. Fázový diagram slitiny PbSn (částečná rozpustnost).



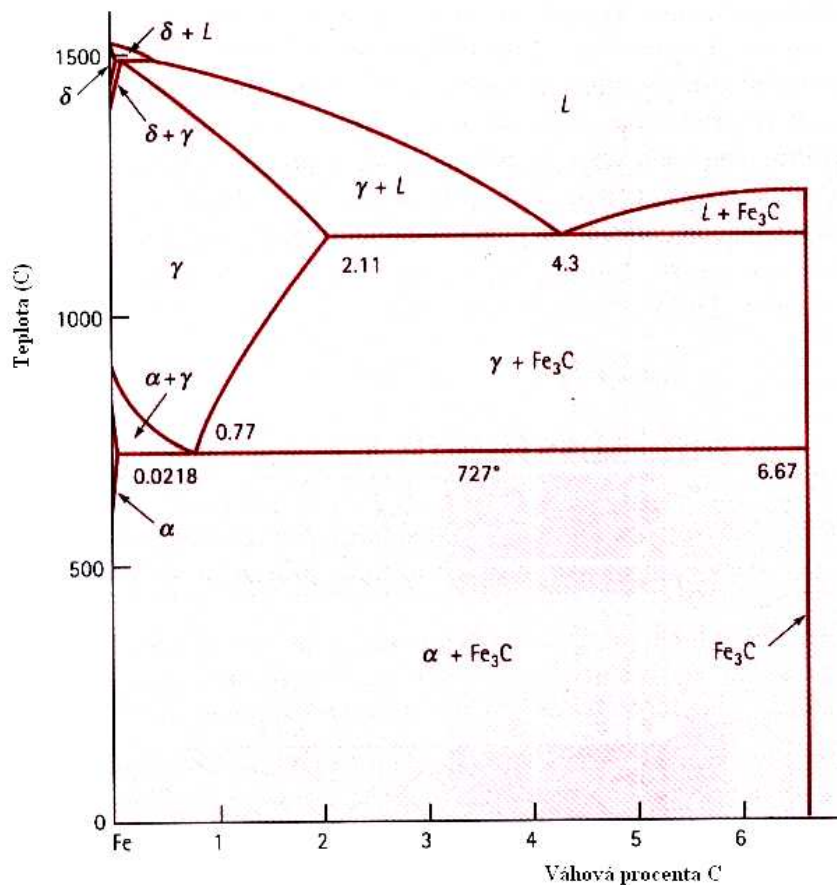
Obr.7.12. Struktura slitiny PbSn pro malé koncentrace Sn v Pb.



Obr.7.13. Struktura slitiny PbSn pro vyšší koncentrace Sn v Pb (kolem 10 wt% Sn)



Obr.7.14. Struktura eutektické slitiny PbSn.



Obr.7.15. Fázový diagram technicky významných ocelí.

Ještě složitější situace nastává v případě, kdy je rozpustnost jednoho prvku velmi malá, jako je tomu v případě oceli (Fe + C). Fázový diagram pro technicky významné oceli je uveden na Obr.7.15. (pro vyšší koncentrace uhlíku dostáváme technicky nevyužívané slitiny, připomínající keramiku či strusku). Z tohoto obrázku vidíme, že v případě ocelí je situace ještě mnohem složitější, než pro dosud probírané binární slitiny a proto ocelím budeme věnovat zvláštní kapitolu.

? 7.4. Kontrolní otázky

- 7.4.1. Definujte pojem *fáze* (uved'te příklady)
- 7.4.2. Charakterizujte úplnou a částečnou rozpustnost v pevné fázi
- 7.4.3. Objasněte pojem *liquidus* a *solidus*.
- 7.4.4. Vysvětlete proces tuhnutí binární slitiny

7.4.5. Definujte pojem *eutektický bod*.

7.4.6. Vysvětlete proces tuhnutí slitiny s částečně rozpustnými složkami (pro případ různých koncentrací složek, včetně eutektického bodu).