

1. Fázové rovnováhy vícesložkových soustav



Nejstabilnějším stavem uzavřené soustavy nereagujících složek za konstantní teploty a tlaku je takový fázový stav, pro který je celková Gibbsova energie soustavy nejnižší. Rovnovážený stav soustavy je podmíněn termodynamickými vlastnostmi složek a fází soustavy. Dokud není stavu termodynamické rovnováhy dosaženo existují v soustavě hnací síly vedoucí k přerozdělování složek mezi fázemi a často i ke vzniku či zániku fází.

Nejvyšší možný počet koexistujících fází nacházejících se v termodynamické rovnováze s složkové soustavy je omezen Gibbsovým fázovým zákonem

$$f + v = s + 2 \quad (1.1.)$$

kde f je počet fází a v počet stupňů volnosti. Je-li $v = 0$, nabývá počet fází své limitní hodnoty.

Grafickou informací fázového stavu soustavy je fázový diagram (FD). Jako nezávisle proměnné používáme tlak, teplotu a $s-1$ souřadnic složení (celkem $s+1$ souřadnic). Vzhledem k počtu nezávislých proměnných jsou všechny FD s výjimkou diagramů čistých složek více jak 2-rozměrné objekty. Proto znázorňujeme fázové diagramy vícesložkových soustav jako řezy fázovým diagramem za určitých omezujících podmínek, kterými mohou být například tlak (isobarický řez FD), teplota (isotermický řez FD), složení (isokoncentrační řez FD). Často je podmínka ze souvislostí v textu zřejmá (1Atm či laboratorní teplota). Z rovnovážného FD lze zjistit, jaké fáze se v uzavřené soustavě za daných podmínek (tlaku, teploty a celkového složení) v termodynamické rovnováze vyskytují, jaké je jejich fázové složení, ale i řadu dalších informací.

Uzavřená soustava nemůže vyměňovat hmotu s okolím a proto pro každou složku platí zákon zachování hmoty. V případě koexistence j fází tedy platí:

$$x_i^C = \sum_{j=1}^f p_j x_i^j \quad (1.2.)$$

kde x_i^C je celkové složení soustavy vyjádřené molárním zlomkem pro složku i , p_j je molární podíl fáze j a x_i^j je molární zlomek složky i ve fázi j .

Vícesložkové soustavy vytváří fázové rovnováhy rozmanitých typů řada z nich je z praktického hlediska velmi důležitých.

1.a. Příprava binárních slitin a konstrukce fázového diagramu Sn-Pb

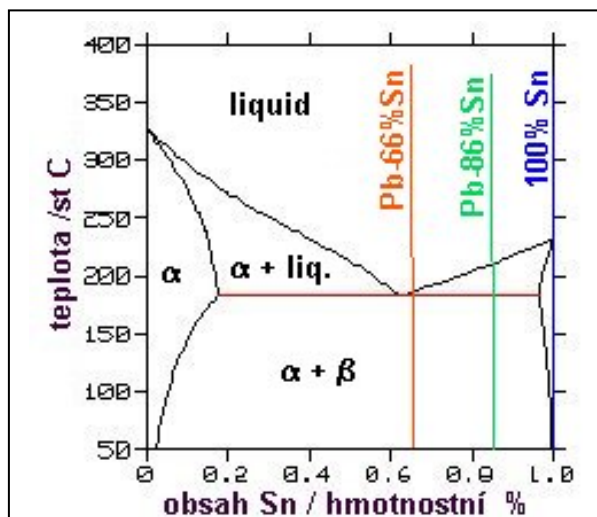


Izobarický binární fázový diagram Pb-Sn představuje důležitý zdroj informací. Slitina Pb-wt%Sn je nejčastěji používanou nízkotavou pájkou v elektrotechnice. Isobarický řez fázovým diagramem při tlaku 1Atm je uveden na **OBR. 1**. Čisté složky mají odlišný bod tání (Pb: 327,462°C, Sn: 231,928°C) a vzájemnou omezenou rozpustnost v tuhé fázi. Řez fázovým diagramem vykazuje typické vlastnosti soustavy s eutektikem (Pb- 62 wt%Sn, $T_E=185^\circ\text{C}$).

K sestavení fázových diagramů se často vychází z experimentálně stanovených křivek chladnutí doplněných o metalografické pozorování. Při chladnutí čistých kovů či roztavených slitiny jsou fázové transformace při chladnutí provázeny změnami v rychlosti ochlazování, viz prodlevy a zlomy na křivkách chladnutí na **OBR. 2**. Z jejich pozice získáváme teploty, které odpovídají průsečíkům souřadnice složení slitiny s hranicemi fázových oblastí ve fázovém diagramu.

Po ochlazení vzorků slitin podrobených měření křivek chladnutí na laboratorní teplotu lze vzniklé fáze obvykle rozlišit v optickém mikroskopu.

Fázové diagramy různých binárních kovových soustav se od sebe velice liší. Řada z nich vytváří například intermetalické fáze a tuhé roztoky se krystalografickou strukturou zcela odlišnou od struktury čistých složek. Vzájemná rozpustnost složek v tuhém stavu je také velmi variabilní, v kapalném však bývají obvykle kovy vzájemně dobře rozpustné. Mimo eutektické přeměny jsou časté i jiné typy fázových přeměn.



OBR. 1.: Isobarický řez soustavou Pb-Sn s vyznačením složení vzorků použitých k měření křivek chladnutí (viz Obr. 2)



ÚKOL: Cílem práce je sestavit izobarický fázový diagram soustavy Pb-Sn z křivek chladnutí čistého Pb, Sn a jejich několika vybraných slitin. Součástí práce je metalografická analýza slitin a kalibrace termočlánku na čisté kovy.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE : Trubková horizontální pec LTH 1200, kelímky se vzorky slitin, termočlánky, metalografická bruska KOMPACT1031, brusné papíry, leštadlo OPS, metalografický mikroskop s digitálním fotoaparátem (NICON COOPLIX 4500), měřící jednotka teploty s termočlánkem, stopky, svítilna, ethanol na oplach.



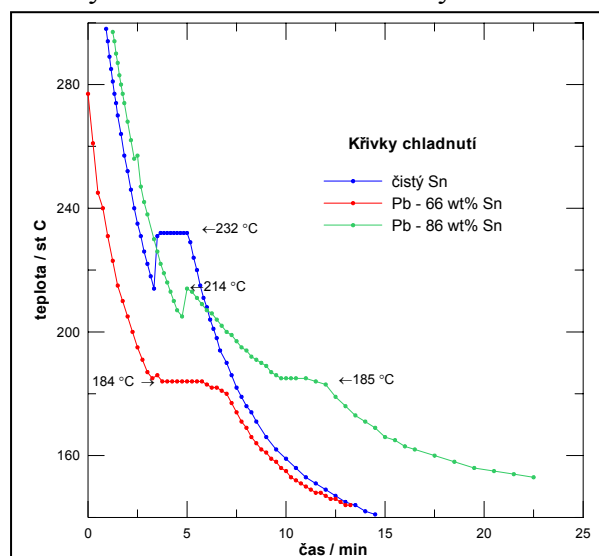
POSTUP: Seznámíme se s obsluhou žíhací horizontální pece, zapneme ji a naprogramujeme na lineární vzestup teploty rychlostí 350°C/1hod a následnou prodlevu na této teplotě po dobu 5hod. Pokud bude prováděn záznam změn teploty při sledování křivek chladnutí napojením měřící jednotky termočlánku na PC, využijeme dobu potřebnou pro náběh pece na pracovní teplotu k seznámení se příslušným softwarovým vybavením.

PŘÍPRAVA VZORKŮ: Připravíme si slitiny Pb-Sn se složením eutektickým, podeutektickým a nadeutektickým. Stejně připravujeme i vzorky čistého cínu a olova. Postupujeme vždy takto:

- Přesně odvážíme do dvou váženek čisté olovo a cín tak, aby vznikla slitina požadovaného celkového složení a celková hmotnost byla asi 10 gramů.
- Do keramického kelímku pro měření křivek chladnutí umístíme do osy kelímku skleněnou kapiláru pro uložení termočlánku tak, aby se dotýkala dna a zasypeme ji kovem s větší specifickou hmotností (olovem), přidáme tavidlo (kalafumu velikosti obilného zrnka) a dosypeme kousky cínu.
- Kelímek upevníme do manipulačního držáku, do skleněné kapiláry opatrně zasuneme termočlánek a vložíme do horizontální pece vyhřáté na 350°C. Při zasouvání kontrolujeme svislou pozici přiloženou baterkou.
- Při ohřevu můžeme sledovat na displeji měřící jednotky teploty vzrůst teploty i s dvěma prodlevami odpovídající tavení navážky čistých kovů. Po jejich roztavení ještě posečkáme asi 5 minut, z důvodu homogenizace taveniny a poté vysuneme kelímek na okraj pece a necháme obsah ztuhnout. Pokud se nám do kelímku nevešla napoprvé celá navážka, přidáme zbytek nyní a ohřev s roztavením a homogenizační prodlevou provedeme ještě jednou.

MĚŘENÍ KŘIVEK CHLADNUTÍ: Jednotlivé připravené vzorky slitin Pb-Sn či čisté kovy v žilacích kelímcích s kapilárami pro termočlánek proměříme takto:

- Kelímek upevníme do manipulačního držáku. Je-li třeba přidáme zrno tavidla, do kapiláry vsuneme termočlánek. Otevřeme pec vyhřátou na teplotu 350°C a vsuneme vzorek do středu pece.
- Vzorek se začne ohřívat. Sledujeme ukazatel na měřící jednotce teploty. Při ohřevu lze orientačně zapsat prodlevu na teplotě, při které dochází k tání vzorku.
- Dle fázového diagramu Pb-Sn na **OBR.1** zjistíme pro měřený vzorek teplotu liquidu. Při dosažení teploty asi o 50°C vyšší vzorek vytáhneme ze středu pece do místa s teplotou (120-140)°C (tj. asi 10cm od okraje pece).
- Počáteční rychlost ochlazování vzorku je vysoká a je nutno zapisovat teplotu po 5-ti sekundách. Později lze interval prodloužit na 10, 15, 30 a 60sekund. Zápis teploty provádíme asi do teploty 160°C. Výhodné je propojení měřící jednotky teploty s PC, při kterém manuální zápis odpadá.



OBR. 2.: Experimentální křivky chladnutí čistého kovu, slitiny blízke eutektiku a nadeutektické slitiny s efekty podchlazení taveniny.



Na povrchu slitin či čistých kovů se tvoří zejména za vyšších teplot oxidická vrstva, které zamezují spojení zrnků navážky, a vytváří povlak na tavenině. Vzniku oxidické vrstvy

zamezujeme přidavkem tavidla (například kalafuny). Tavidlo redukuje oxidy zpět na kovy a současně se odpařuje. Zejména před novým ohřevem je vhodné jej doplnit.

METALOGRAFIE VZORKŮ: K pozorování použijeme již připravené vzorky. Pokud nejsou k dispozici je nutné z kapalných vzorků pro měření křivek chladnutí vyjmout měřicí kapiláry a odlít tyto slitiny do připravené formy. Metalografii provádíme takto:

- Na metalografické brusce brousíme vzorek pod vodou brusnými papíry (zrnitost 200, 500, 750). Provedené závěrečné leštění emulzí OSP, oplachneme etanolem a vysušíme fénem.
- Seznámíme se s návodem k metalografickému mikroskopu a s postupem focení snímků. Vyfotíme pozorované mikrostruktury při přehledném, reprezentativním a detailním zvětšení. Popíšeme struktury pozorované u slitin a u čistých kovů. Získané snímky porovnáme s metalografickým atlasem.

KALIBRACE TERMOČLÁNKU: Použijeme teploty tání čistých kovů (Pb, Sn) z tabulek a jejich křivky chladnutí ve vlastním experimentu. Vyhodnotíme experimentální teploty tání. Do grafu vyneseme body pro oba čisté kovy se souřadnicemi: experimentální teplota (x), tabulková teplota (y) tání. Přepokládáme lineární závislost vedenou těmito body a podle ní korigujeme získané údaje o experimentálních teplotách.



ZPŮSOB VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ: Z křivek chladnutí slitin odečteme teploty fázových transformací. Z kalibračního grafu termočládku vyhodnotíme získané hodnoty význačných teplot a zaznamenáme je do fázového diagramu. Načrtne hranice fázových oblastí. Přiložíme snímky struktur.



PROTOKOL: Křivky chladnutí čistých kovů a slitin 1-5. Kalibrační křivka termočládku. Tabulka s experimentálními a kalibrovanými teplotami fázových transformací. Fázový diagram s experimentálně zjištěnými teplotami fázových transformací, snímky struktur s popisem fází.