

Φυσική

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Ενότητα 3: Στερεά διαλύματα και ενδομεταλλικές ενώσεις

Γρηγόρης Ν. Χαϊδεμενόπουλος
Πολυτεχνική Σχολή



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Στερεά διαλύματα και ενδομεταλλικές

ενώσεις

Σκοποί ενότητας

1. Να κατανοήσουμε τι είναι στερεό διάλυμα και τι ενδομεταλλική ένωση
2. Να διακρίνουμε τα στερεά διαλύματα σε αντικατάστασης και παρεμβολής
3. Να δούμε τους από τι εξαρτάται η διαλυτότητα στα στερεά διαλύματα αντικατάστασης
4. Να δούμε από τι εξαρτάται η διαλυτότητα στα στερεά διαλύματα παρεμβολής
5. Να δούμε πότε σχηματίζονται ενδομεταλλικές ενώσεις

Περιεχόμενα ενότητας

1. Στερεά διαλύματα
2. Σερικά διαλύματα παρεμβολής
3. Στερεά διαλύματα αντικατάστασης και κανόνες Hume – Rothery
4. Ενδομεταλλικές ενώσεις και ενδιάμεσες φάσεις
5. Μια πρώτη ματιά στη μικροδομή των κραμάτων

Ενότητα 3: Στερεά διαλύματα και ενδομεταλλικές ενώσεις

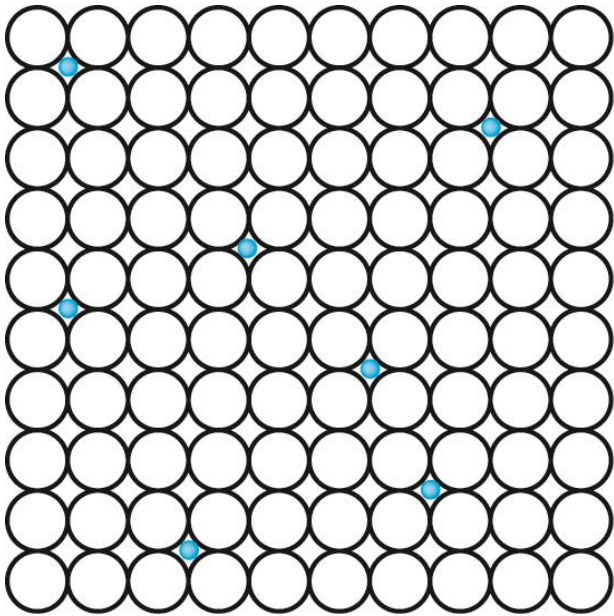
Στερεά διαλύματα 1 (1)

Οι ιδιότητες των καθαρών μετάλλων δεν επαρκούν για τις περισσότερες μηχανολογικές εφαρμογές.

Γι αυτό το λόγο χρησιμοποιούμε κυρίως τα κράματα των μετάλλων παρά τα καθαρά κράματα.

Ακόμα και στις πιο πυκνές δομές FCC και HCP ο συντελεστής ατομικής πλήρωσης είναι αρκετά μικρότερος της μονάδας, γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει ελεύθερος διαθέσιμος χώρος για να φιλοξενηθούν ξένα μικρότερα άτομα

Στερεά διαλύματα 1 (2)

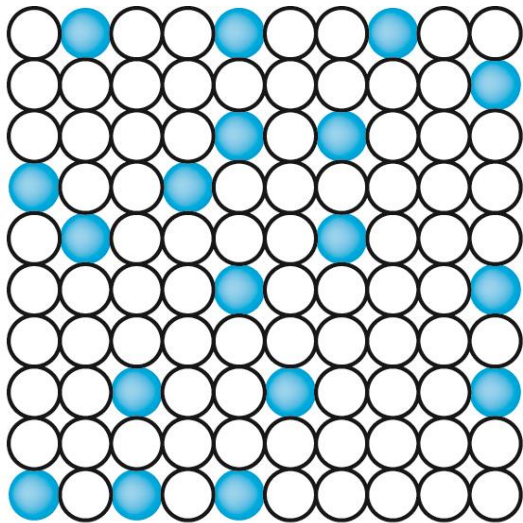


Σχήμα 1: Στερεά διαλύματα παρεμβολής

Ο πρώτος τύπος στερεού διαλύματος προκύπτει αν τα άτομα B φιλοξενηθούν στον ελεύθερο διαθέσιμο χώρο της κρυσταλλικής δομής του A, σε θέσεις παρεμβολής μεταξύ των ατόμων A. Το στερεό διάλυμα, που προκύπτει, ονομάζεται *στερεό διάλυμα παρεμβολής* (interstitial solid solution). Παραδείγματα τέτοιων διαλυμάτων είναι ο φερρίτης και ο στενίτης, που είναι στερεά διαλύματα Fe-C στους χάλυβες. Στα διαλύματα αυτά ο άνθρακας καταλαμβάνει θέσεις παρεμβολής στο κρυσταλλικό πλέγμα του σιδήρου

Στερεά διαλύματα 1 (3)

Ο δεύτερος τρόπος δημιουργίας στερεού διαλύματος αφορά στη διάθεση πλεγματικών θέσεων του A στο B, οπότε τα άτομα B αντικαθιστούν άτομα A στην κρυσταλλική δομή του A. Τότε το στερεό διάλυμα, που προκύπτει, ονομάζεται *στερεό διάλυμα αντικαταστάσεως* (substitutional solid solution).



Σχήμα 2: Στερεά διαλύματα αντικατάστασης

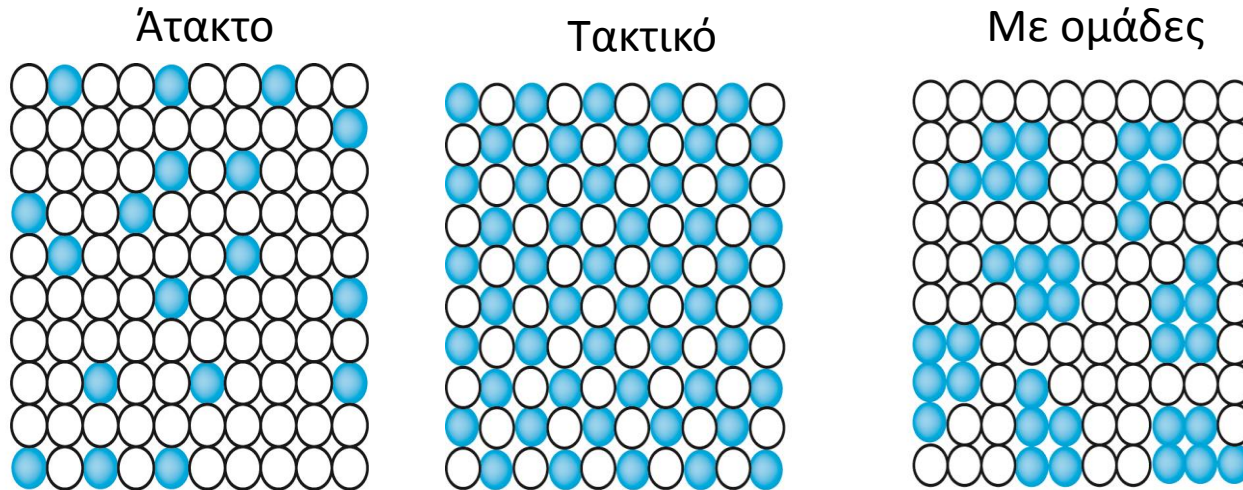
Ένα παράδειγμα τέτοιου διαλύματος είναι το κράμα Cu-Ni, όπου τα άτομα νικελίου αντικαθιστούν άτομα του χαλκού. Μάλιστα στο συγκεκριμένο κράμα, η αντικατάσταση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε όλες τις δυνατές αναλογίες, οπότε αναφερόμαστε σε *πλήρη στερεά διαλυτότητα*. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως υπάρχει *περιορισμένη στερεά διαλυτότητα*, που προκύπτει από τις διαφορές μεταξύ των δύο ατόμων και που θα μελετήσουμε παρακάτω.

Στερεά διαλύματα 1 (4)

Είδη στερεών διαλυμάτων αντικατάστασης

Τα στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως μπορεί να είναι *άτακτα* (random) και *τακτικά* (ordered). Στα άτακτα διαλύματα οι θέσεις των ατόμων B είναι τυχαία κατανεμημένες στο κρυσταλλικό πλέγμα των ατόμων A. Αντίθετα στα τακτικά στερεά διαλύματα οι θέσεις B είναι συγκεκριμένες και εμφανίζουν περιοδικότητα με συγκεκριμένο αριθμό συνδιατάξεως.

Στερεά διαλύματα 1 (5)



Στην πραγματικότητα τα άτομα B σχηματίζουν το δικό τους κρυσταλλικό πλέγμα μέσα στο πλέγμα του A. Έτσι τα πλήρως τακτικά στερεά διαλύματα ονομάζονται συνήθως *υπερπλέγματα* (superlattices). Σε ορισμένες περιπτώσεις τα άτομα του ίδιου μετάλλου συγκεντρώνονται σε ομάδες (clusters). Αυτές οι ομάδες ευρίσκονται σε άτακτη ή τακτική διασπορά στο στερεό διάλυμα.

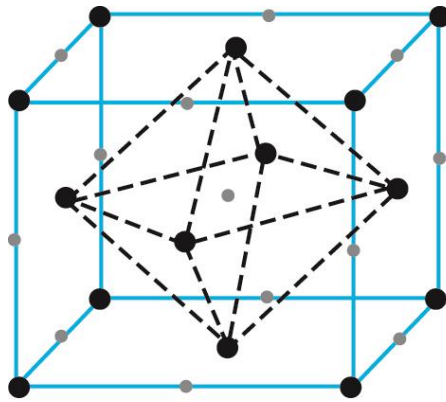
Στερεά διαλύματα παρεμβολής 2 (1)

Θέσεις παρεμβολής στα στερεά διαλύματα παρεμβολής

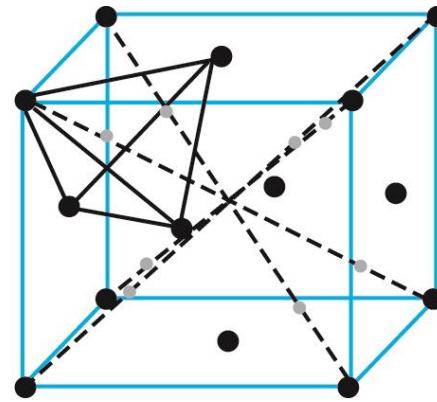
Τα άτομα που φιλοξενούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα σε θέσεις παρεμβολής έχουν μικρό μέγεθος με ατομικές ακτίνες μικρότερες του 1 Angstrom όπως τα H(0.46), B(0.97), C(0.77), N(0.71) και O(0.60). Σημαντικό όμως ρόλο στη δημιουργία στερεών διαλυμάτων παρεμβολής παίζει το μέγεθος των θέσεων παρεμβολής, δηλαδή του κενού χώρου μεταξύ των ατόμων Α. Ας δούμε λοιπόν τις θέσεις παρεμβολής στις τρεις βασικές κρυσταλλικές δομές FCC, BCC και HCP.

Σερρά διαλύματα παρεμβολής 2 (2)

Θέσεις παρεμβολής στη δομή FCC



οκταεδρικές^(α) θέσεις

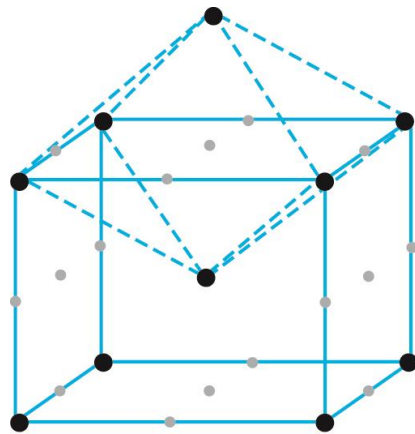


τετραεδρικές^(β) θέσεις

Στη δομή FCC υπάρχουν δύο τύποι θέσεων παρεμβολής, οι οκταεδρικές (α) και οι τετραεδρικές (β). Οι οκταεδρικές θέσεις (κενά) είναι μεγαλύτερες και περιβάλλονται από 6 άτομα, που ευρίσκονται στις κορυφές ενός οκταέδρου. Οι τετραεδρικές θέσεις περιβάλλονται από 4 άτομα, που σχηματίζουν τετράεδρο.

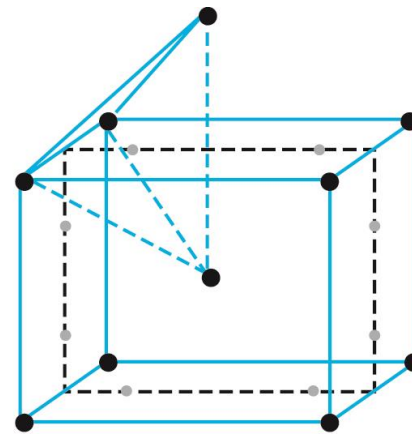
Σερικά διαλύματα παρεμβολής 2 (3)

Θέσεις παρεμβολής στη δομή BCC



(α)

οκταεδρικές θέσεις



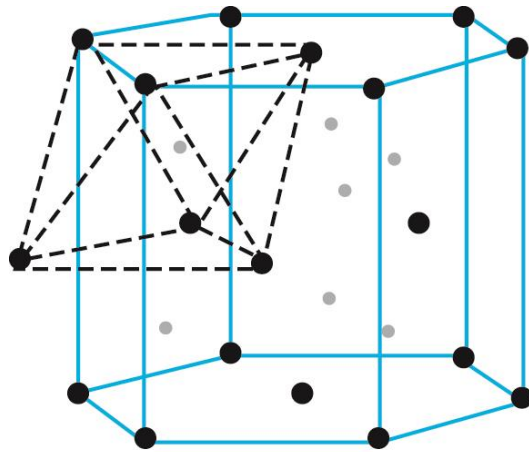
(β)

τετραεδρικές θέσεις

Στη δομή BCC υπάρχουν επίσης δύο τύποι θέσεων παρεμβολής οι οκταεδρικές (α) και οι τετραεδρικές (β), που περιβάλλονται από 6 και 4 άτομα αντίστοιχα. Εδώ οι τετραεδρικές θέσεις είναι μεγαλύτερες από τις οκταεδρικές

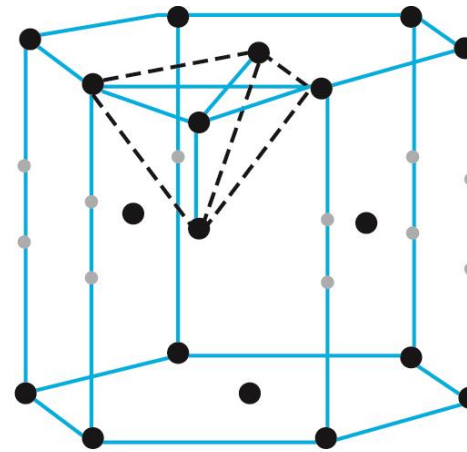
Σερεά διαλύματα παρεμβολής 2 (4)

Θέσεις παρεμβολής στη δομή HCP



(α)

οκταεδρικές θέσεις



(β)

τετραεδρικές θέσεις

Στη δομή HCP υπάρχουν δύο τύποι θέσεων παρεμβολής, οι οκταεδρικές (α) και οι τετραεδρικές (β) με τις οκταεδρικές να είναι μεγαλύτερες

Σερεά διαλύματα παρεμβολής 2 (5)

Μέγεθος και αριθμός συνδιατάξεως θέσεων παρεμβολής στις δομές FCC, HCP και BCC

Όπως είναι φυσικό, το μέγεθος των θέσεων παρεμβολής εξαρτάται από το μέγεθος των ατόμων της κρυσταλλικής δομής. Αν επιστρέψουμε στο μοντέλο των σκληρών σφαιρών και υποθέσουμε ότι τα άτομα είναι σκληρές σφαίρες με ακτίνα R , τότε το ερώτημα είναι ποια είναι η μέγιστη ακτίνα r μιας μικρότερης σφαίρας, που μπορεί να τοποθετηθεί σε θέση παρεμβολής. Η απάντηση δίδεται στον πιο κάτω Πίνακα, όπου φαίνεται η μέγιστη ακτίνα r καθώς και ο αριθμός συνδιατάξεως των θέσεων παρεμβολής.

| <i>Δομή</i> | <i>Θέση παρεμβολής</i> | <i>Μέγιστη ακτίνα r ατόμων παρεμβολής</i> | <i>Αριθμός συνδιατάξεως</i> |
|-----------------|------------------------|--|---------------------------------|
| FCC /HCP | Οκταεδρική | 0.414 R | 6 |
| | Τετραεδρική | 0.225 R | 4 |
| BCC | Οκταεδρική | 0.154 R | 6 |
| | Τετραεδρική | 0.291 R | 4 |

Στερεά διαλύματα παρεμβολής 2 (6)

Το μέγεθος των θέσεων παρεμβολής στον Fe

Άτομα παρεμβολής

H (0.46Å), B (0.97Å), C (0.77Å), N (0.71Å), O (0.60Å)

| | Οκταεδρική | Τετραεδρική |
|---------------|------------|-------------|
| γ - Fe | 0.52 | 0.28 |
| α - Fe | 0.19 | 0.36 |

Η στερεά διαλυτότητα στα στερεά διαλύματα παρεμβολής εξαρτάται από το μέγεθος των θέσεων παρεμβολής

Ο άνθρακας καταλαμβάνει τις οκταεδρικές θέσεις τόσο στον α -Fe όσο και στον γ -Fe. Επειδή οι θέσεις παρεμβολής στον γ -Fe (FCC) είναι μεγαλύτερες από αυτές του α -Fe (BCC), η στερεά διαλυτότητα του άνθρακα στον γ -Fe (ωστενίτη) είναι μεγαλύτερη από τον α -Fe (φερρίτη) παρά το γεγονός ότι ο ωστενίτης ως FCC έχει πιο πυκνή δομή.

Στερεά διαλύματα αντικατάστασης και κανόνες Hume – Rothery 3 (1)

Στερεά διαλυτότητα στα στερεά διαλύματα αντικατάστασης

Η στερεά διαλυτότητα στα διαλύματα αντικαταστάσεως επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η διαφορά μεγέθους των ατόμων και η χημική συγγένεια. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων σε ένα στερεό διάλυμα είναι συνάρτηση των ηλεκτρονιακών δυνάμεων, που είναι αντικείμενο της κβαντομηχανικής. Όμως ακόμη και σήμερα δεν έχουν αναπτυχθεί θεωρίες, που να περιγράφουν ικανοποιητικά τη δομή των στερών διαλυμάτων και τα όρια της στερεάς διαλυτότητας. Για το λόγο αυτό βασιζόμαστε στις εργασίες του Hume - Rothery, που προσδιόρισε γενικούς κανόνες, που αφορούν τα όρια της στερεάς διαλυτότητας.

Στερεά διαλύματα αντικατάστασης και κανόνες Hume – Rothery 3 (2)

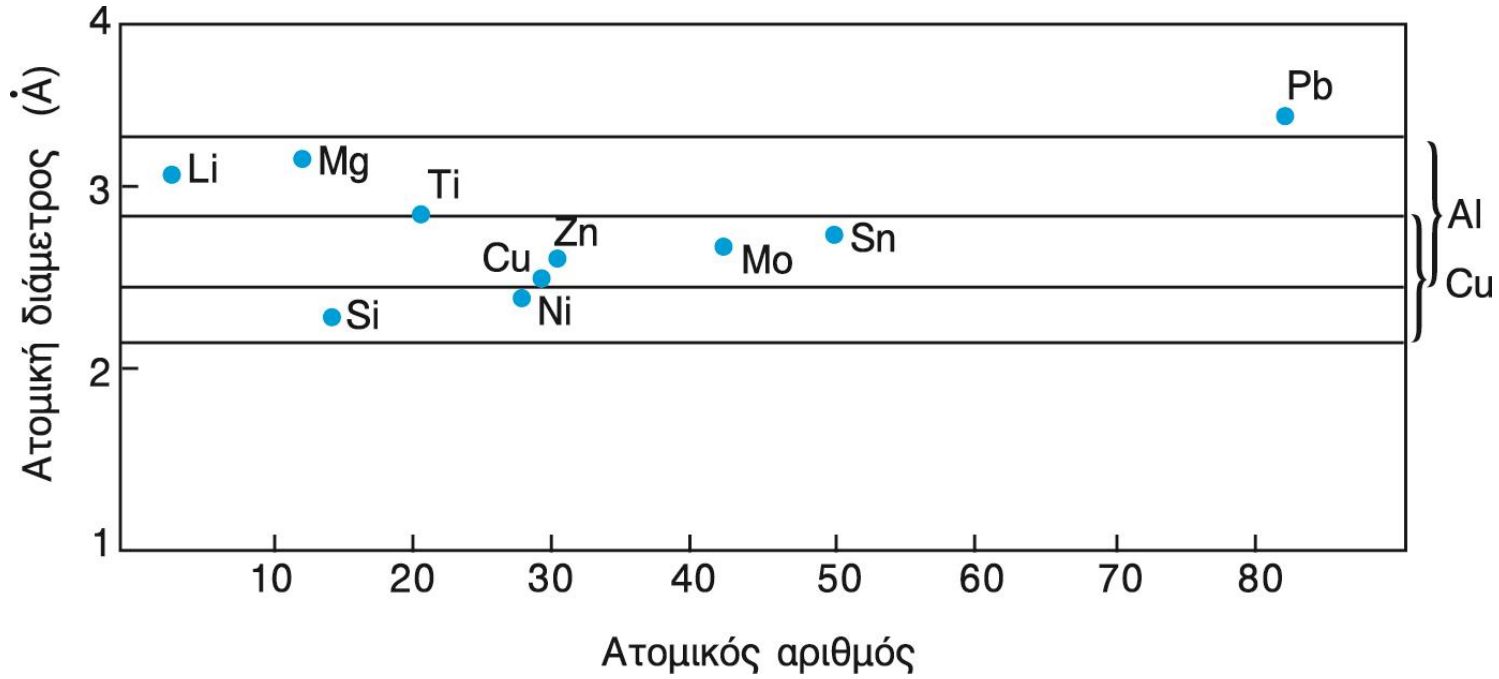
Κανόνες Hume-Rothery για πλήρη στερεά διαλυτότητα

1. η διαφορά μεταξύ των μεγεθών των ατόμων να είναι μικρότερη του 15%
2. να έχουν μικρή διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας
3. να έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή
4. να έχουν το ίδιο σθένος

Στερεά διαλύματα αντικατάστασης και κανόνες Hume – Rothery 3 (3)

1^{ος} κανόνας Hume-Rothery: Διαφορά μεγέθους

Ζώνες ευνοϊκών διαμέτρων (15%) για σχηματισμό στερεών διαλυμάτων αντικαταστάσεως σε χαλκό και αλουμίνιο σύμφωνα με τον πρώτο κανόνα Hume-Rothery



Ενδομεταλλικές ενώσεις και ενδιάμεσες φάσεις 4 (1)

Ενδομεταλλικές ενώσεις

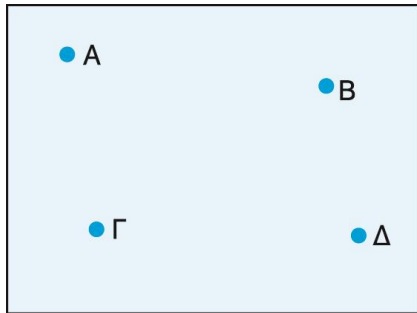
Όταν η διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ δύο μετάλλων A και B είναι μεγάλη, τότε αντί για στερεό διάλυμα σχηματίζονται ενδομεταλλικές ενώσεις (intermetallic compounds) σε συγκεκριμένες αναλογίες μεταξύ των A και B (στοιχειομετρικές ενώσεις). Διαμεταλλικές ενώσεις επίσης σχηματίζονται όταν η περιεκτικότητα του μετάλλου B υπερβεί το όριο στερεάς διαλυτότητας. Όσο αυξάνεται η σταθερότητα αυτών των ενώσεων, τόσο περιορίζεται αντίστοιχα η στερεά διαλυτότητα

Ενδομεταλλικές ενώσεις και ενδιάμεσες φάσεις 4 (2)

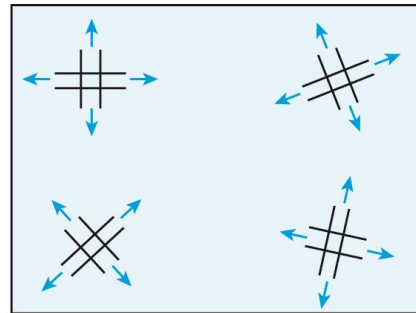
Η κρυσταλλική δομή των ενδομεταλλικών ενώσεων είναι τις περισσότερες φορές διαφορετική από την κρυσταλλική δομή των Α και Β. Για παράδειγμα, στο σύστημα Fe-C, σχηματίζεται η ένωση Fe_3C , το καρβίδιο του σιδήρου, που ονομάζεται *σεμεντίτης*. Ο σεμεντίτης έχει ορθορομβική δομή. Στο σύστημα Al-Cu σχηματίζεται ή ένωση Al_2Cu και στο σύστημα Al-Mg-Si σχηματίζεται η ένωση Mg_2Si . Στις ενώσεις αυτές οφείλεται η υψηλή αντοχή των θερμικά κατεργάσιμων κραμάτων αλουμινίου. Επίσης στα κράματα νικελίου (κράματα Ni-Cr-Fe-Al) σχηματίζεται η ένωση Ni_3Al , η οποία προσδίδει στο κράμα υψηλή αντοχή σε ερπυσμό (αντίσταση στην παραμόρφωση σε υψηλές θερμοκρασίες). Η ένωση αυτή έχει δομή FCC και ευρίσκεται σε λεπτή διασπορά μέσα στην μήτρα του στερεού διαλύματος Ni-Cr-Fe, το οποίο έχει και αυτό δομή FCC

Μια πρώτη ματιά στη μικροδομή των κραμάτων 5 (1)

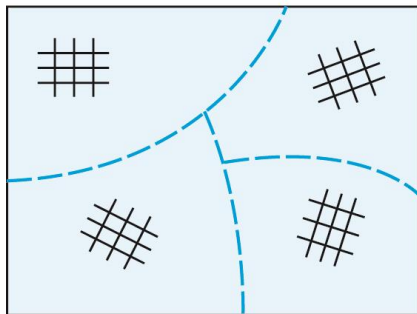
Μικροδομή των μετάλλων: Σχηματισμός των κόκκων κατά την στερεοποίηση



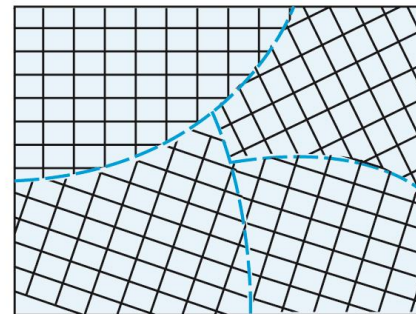
Υγρό Μέταλλο



Πυρήνωση στερεού



Ανάπτυξη στερεού



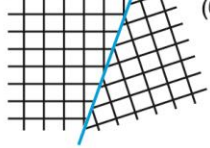
Ολοκλήρωση στερεοποίησης
Πολυκρυσταλλικό μέταλλο

Στερεά διαλύματα και ενδομεταλλικές ενώσεις

Πυρήνωση και ανάπτυξη κρυστάλλων διαφορετικού προσανατολισμού για τον σχηματισμό κόκκων κατά την στερεοποίηση ενός μετάλλου

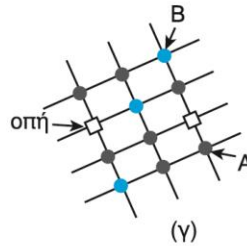
Μια πρώτη ματιά στη μικροδομή των κραμάτων 5 (2)

σύνορο κόκκων (β)

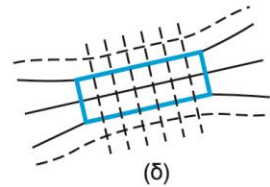


Βασικά στοιχεία της μικροδομής

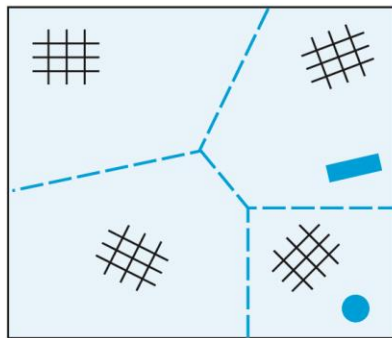
στερεό διάλυμα και οπές



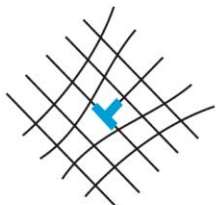
ενδομεταλλική ένωση με μορφή πλακιδίου σε συνοχή με την μήτρα



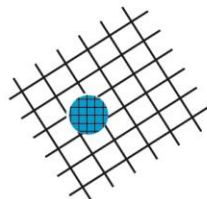
ενδομεταλλική ένωση με μορφή σφαιρικού σωματιδίου χωρίς συνοχή με την μήτρα



(α)



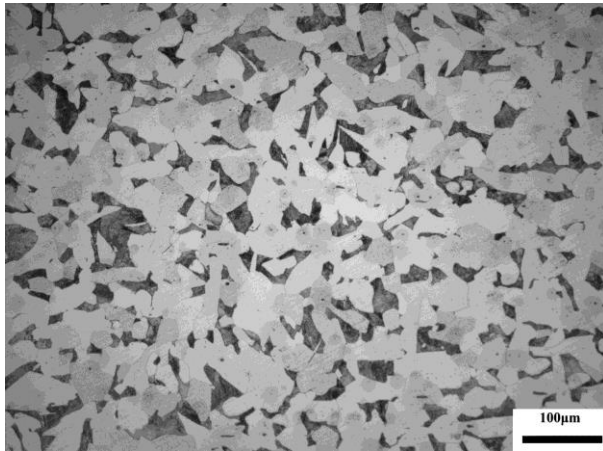
γραμμοαταξία (ζ)



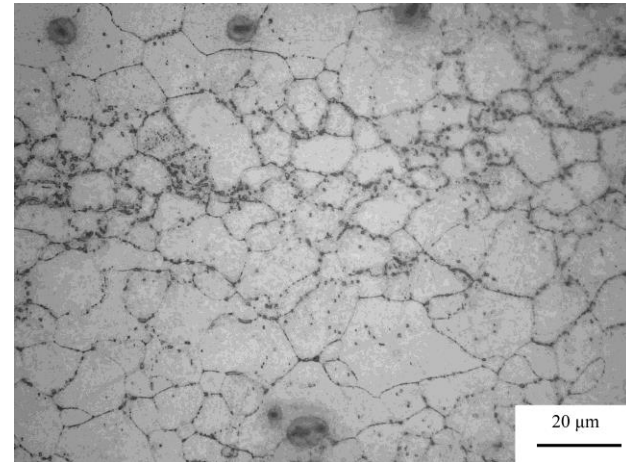
(ε)

Μια πρώτη ματιά στη μικροδομή των κραμάτων 5 (3)

Παραδείγματα μικροδομών



Μικροδομή φερρίτη/περλίτη σε ανθρακοχάλυβα



Κράμα Μαγνησίου Mg-6Al-1Zn (AZ61)
Ενδομεταλλική ένωση $Mg_{17}Al_{12}$

Μια πρώτη ματιά στη μικροδομή των κραμάτων 5 (4)

Ο σημαντικός ρόλος της μικροδομής

Όπως αναφέραμε στην εισαγωγή, οι ιδιότητες ενός κράματος εξαρτώνται από την δομή του. Αυτό σημαίνει πως μπορούμε να προσδώσουμε επιθυμητές ιδιότητες στο κράμα διαμορφώνοντας την δομή του.

Μπορούμε να επέμβουμε στην μικροδομή ενός κράματος και να την διαμορφώσουμε έτσι ώστε να έχει επιθυμητές ιδιότητες, π.χ υψηλή αντοχή. Μπορούμε, για παράδειγμα, να μετασχηματίσουμε την μικροδομή ενός μετάλλου και από χονδρόκοκκη να την κάνουμε λεπτόκοκκη, γεγονός που αυξάνει την αντοχή του κράματος

Μια πρώτη ματιά στη μικροδομή των κραμάτων 5 (5)

Μπορούμε γενικά να επέμβουμε με μηχανικές και θερμικές κατεργασίες και να μετασχηματίσουμε την δομή, να την διαμορφώσουμε. Στην πορεία μας προς την κατανόηση των μηχανισμών με τους οποίους διαμορφώνεται η μικροδομή χρειαζόμαστε τις θεμελιώδεις αρχές της Θερμοδυναμικής και της Κινητικής, στις οποίες βασίζεται η αλλαγή της δομής.