

Κράματα

Διαγράμματα Φάσεων

Επικ. Καθ. Α. Τσουκνίδας (tsouknidas@teiwm.gr)

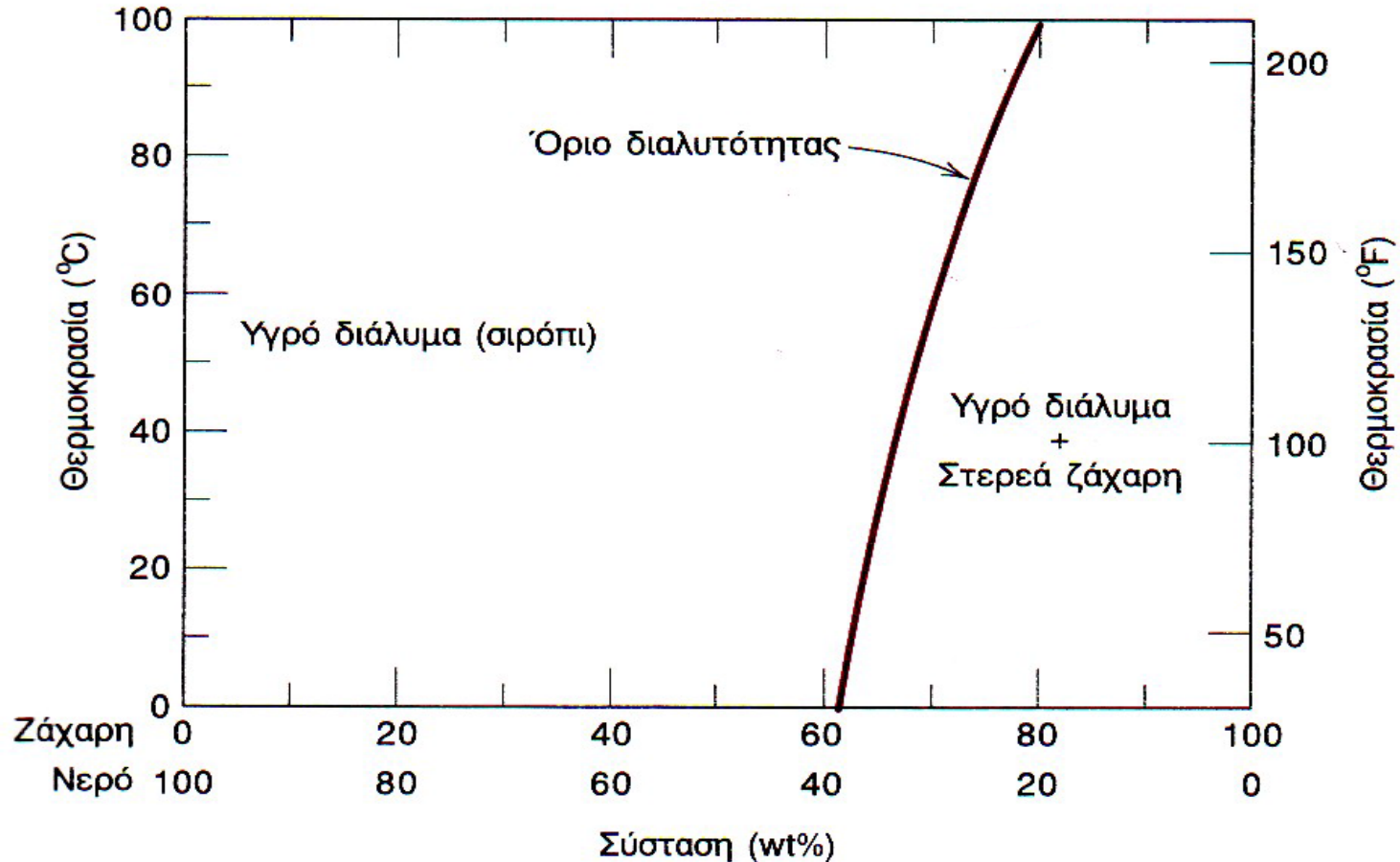


web. <https://biomed.teiwm.gr>

Στο σύστημα ζάχαρης-νερού:

Ποιες είναι οι «φάσεις» του συστήματος?

Τι θα συμβεί στο σύστημα αυτό αν ξεπεράσουμε το όριο διαλυτότητας?



Το όριο διαλυτότητας αποτελεί την μέγιστη συγκέντρωση ατόμων διαλυμένης ουσίας στον διαλύτη.

ΟΡΙΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

- 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 φυσικές ή/και χημικές ιδιότητες. **Γιατί είναι αυτό σημαντικό?**
- Τα μίγματα προέρχονται από ανάμιξη δύο τουλάχιστον καθαρών ουσιών και διακρίνονται σε **ομογενή** και **ετερογενή (ποια η διαφορά)**.
- Κράμα ονομάζεται κάθε μεταλλικό μίγμα με κυρίαρχο συστατικό ένα μεταλλικό στοιχείο, ενώ το/τα άλλο/α μπορεί να είναι επίσης μέταλλο/α ή και αμέταλλο/α.
- Τα κράματα είναι τεχνικά υλικά και αποτέλεσμα εξέλιξης της επιστήμης των υλικών!

- Τα κράματα δύο συστατικών ονομάζονται διμερή κράματα.
- Πολλές φυσικές ιδιότητες (π.χ. μηχανικές) εξαρτώνται, όχι μόνον από την φάση αλλά και από την μικροδομή αυτής, τον αριθμό και τρόπο διάταξης δηλαδή των διαφόρων φάσεων.
- Η ισορροπία των φάσεων συνεπάγεται την ελαχιστοποίηση ελεύθερης ενέργειας (εσωτερική ενέργεια μείον εντροπία), οδεύει λοιπόν σε σύστημα που δεν παρουσιάζει καμία αλλαγή με την πάροδο του χρόνου, **Τι είναι η εντροπία?**).
- Κατά την αλλαγή μιας παραμέτρου, το σύστημα πάει σε νέα θέση ισορροπίας, π.χ. στο σύστημα σιρόπι-ζάχαρη, με αύξηση της θερμοκρασίας, κάποια από την στερεή ζάχαρη θα περάσει στο σιρόπι.
- ΠΡΟΣΟΧΗ, Τα μεταλλικά κράματα είναι **μετασταθή**, δεν επέρχεται δηλαδή εύκολα ισορροπία.

Η μετάπτωση σε νέα κατάσταση είναι αναπόφευκτη με αλλαγή των συνθηκών.

Στα **κρυσταλλικά** στερεά, οι **δομικές μονάδες** (μόρια, άτομα ή ιόντα) που το αποτελούν, κατέχουν στο χώρο συγκεκριμένες θέσεις και σχηματίζουν κανονικά γεωμετρικά σχήματα (στοιχειώδης κρύσταλλος), που **επαναλαμβανόμενα αποτελούν ένα κρύσταλλο του στερεού**. Ανάλογα με το γεωμετρικό σχήμα του στοιχειώδους κρυστάλλου που σχηματίζουν, τα κρυσταλλικά στερεά κατατάσσονται και στο ανάλογο κρυσταλλικό σύστημα.

Τι στερεό δημιουργείται από την εκτόνωση ενός κεραυνού σε θαλασσινή άμμο (κρυσταλλικό ή άμορφο)?

Τα **άμορφα** στερεά είναι αποτέλεσμα απότομης ψύξης και έτσι οι δομικές μονάδες δεν έχουν προλάβει να τοποθετηθούν σε γεωμετρικά κανονικές θέσεις στον χώρο. Συνήθως τα άμορφα στερεά αποτελούνται από μεγαλομόρια (πχ. γυαλί, πολυμερή πλαστικά κλπ).

Στόχος των κραμάτων είναι η βελτίωση της σκληρότητας, αντοχής, βάρους, αντίστασης στη διάβρωση κλπ. των καθαρών (πρωτογενών) μετάλλων.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα κραμάτων:

- ✓ **Χαλκός (Cu), Ορείχαλκος (Cu-Zn), Μπρούντζος (Cu-Sn), Χαλκο-αλουμίνιο (Cu-Al):** ηλεκτρικά σύρματα, σωληνώσεις, βαλβίδες, αντλίες
- ✓ **Αλουμίνιο (Al):** βιομηχανία τροφίμων, αυτοκινητοβιομηχανία, βιομηχανία αθλητικών ειδών, επενδύσεις κτιρίων, αεροναυπηγική
- ✓ **Μαγνήσιο (Mg):** αεροναυπηγική, F1
- ✓ **Τιτάνιο (Ti):** μηχανές αεροσκαφών, τμήματα πλοίων, βιο-ιατρική
- ✓ **Κασσίτερος (Sn):** συγκολλητικό κράμα, καλάι
- ✓ **Χρυσός (Au):** κοσμήματα «14 καρατίων», κράμα που περιέχει 14/24 (58,3%κ.β.) χρυσό και 10/24 (41,7% κ.β.) άργυρο, χαλκός, νικέλιο, κλπ.

Τι σημαίνει κόσμημα 24 καρατίων? Το θέλουμε?

- ✓ **Άργυρος (Ag) sterling** περιέχει 92,5% κ.β. άργυρο και 7,5% κ.β. χαλκό

Κράματα σιδήρου:

- Χάλυβας 0,01 – 2% **(σε Fe ή C ?)**
- Χυτοσίδηρος 2,5 – 4%

Η προσθήκη άλλων στοιχείων (π.χ. Ni, Mn, Cr, Si, Mo) επιφέρει:

- βελτίωση αντοχής σε διάβρωση
- βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων
- αύξηση σκληρότητας
- βελτίωση κατεργασιμότητας.

Υπάρχουν πολλές εφαρμογές αντοχής στη διάβρωση, μεταξύ αυτών: για λόγους οικονομικούς (π.χ. χημική βιομηχανία, ναυπηγική), για λόγους αισθητικούς (π.χ. αρχιτεκτονική) ή για εφαρμογές υγείας (π.χ. βιοσυμβατότητα, χειρουργικά εργαλεία).

Οι ετήσιες δαπάνες διάβρωσής μετάλλων ξεπερνούν τα 300 δισ.\$ ετησίως (μόνον στην Αμερική!)



Ποιόν από τους στύλους της προβλήτας θεωρείτε ποιο αξιόπιστο?

ΑΘΕΜΙΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ

Γιατί οξειδώνεται ο «ανοξείδωτος» χάλυβας στην θάλασσα?

Ο ανοξείδωτος χάλυβας είναι κράμα σιδήρου–άνθρακα–χρωμίου με ελάχιστη περιεκτικότητα σε χρώμιο 10,5% κ.β. Το χρώμιο δημιουργεί ένα μικροσκοπικό στρώμα (10–100 nm) τριοξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3), το οποίο προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα από την οξείδωση και την διάβρωση.

Παραμένει ωστόσο μεταλλικό κράμα και άρα είναι... **μετασταθές!**

Το Cr_2O_3 αντιδρά με το NaCl της θάλασσάς και καθιστά «ανύπαρκτη» την παρουσία της προστασίας».

Ποια είναι η λύση για εφαρμογές σε θαλάσσιο περιβάλλον?

Τα κράματα Αλουμινίου!

Κράμα αλουμινίου

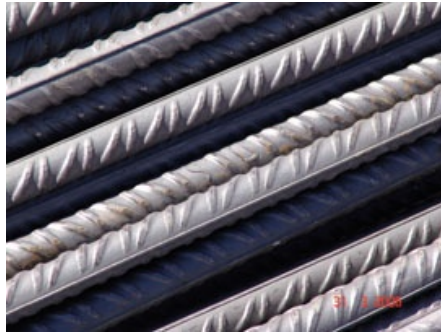


Κράματα χαλκού: κέρματα ευρώ



Κέρμα 2 ευρώ: Χαλκονικέλιο (δακτύλιος)
και Νικελιούχος ορείχαλκος (πυρήνας)

Κράμα σιδήρου



χάλυβας οπλισμού
σκυροδέματος

Κράμα τιτανίου

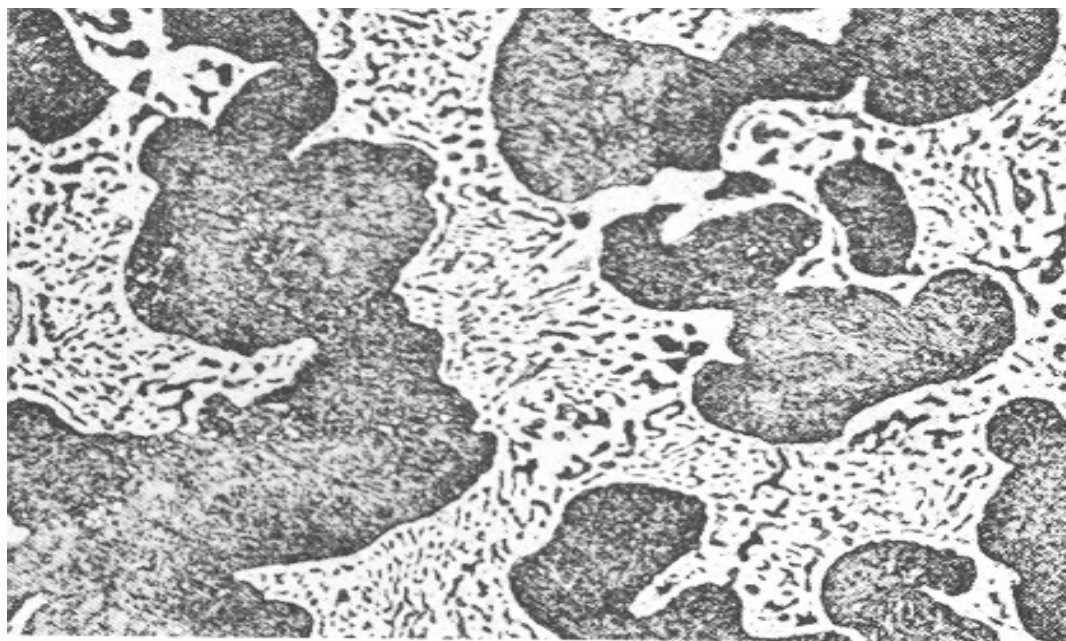


τεχνητό ισχίο

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

Φάση: Ένα **ομογενές** κρυσταλλικό στερεό διάλυμα ή ένα ομογενές τήγμα (υγρό).

- Αποτελεί τμήμα ενός συστήματος και διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα τμήματα του συστήματος από μια επιφάνεια.
- Σε μία δεδομένη θερμοκρασία τα διάφορα κράματα αποτελούνται από μία ή περισσότερες φάσεις που ο αριθμός τους εξαρτάται κυρίως από τη σύσταση του κάθε κράματος.



Υπάρχουν 3 ειδών κράματα:

- Χημικές ενώσεις
- Στερεά διαλύματα
- Μηχανικά μίγματα

A) Χημικές ενώσεις καθορισμένης σύστασης (διαμεταλλικές ενώσεις)

- Μεταξύ των μετάλλων που αποτελούν το κράμα, σχηματίζεται καθορισμένης αναλογίας χημική ένωση.
- Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων στις διαμεταλλικές ενώσεις είναι μεταλλικοί δεσμοί.
- Η αναλογία ατόμων δεν ανταποκρίνεται αναγκαστικά στο σθένος τους.

B) Στερεά διάλυματα

- Ομογενής κρυσταλλική φάση δύο ή περισσότερων στοιχείων.
- Το μέταλλο που βρίσκεται στη μεγαλύτερη αναλογία θεωρείται το διαλυτικό μέσο, ενώ το άλλο στοιχείο το διαλυμένο σώμα.
- Τα άτομα του διαλυμένου σώματος αντικαθιστούν τυχαία άτομα του διαλυτικού μέσου.
- Υπάρχουν δύο τύποι στερεού διαλύματος **στερεά διάλυματα αντικατάστασης ή παρεμβολής.**

Ποια η διαφορά τους?

Γ) Μηχανικά μίγματα

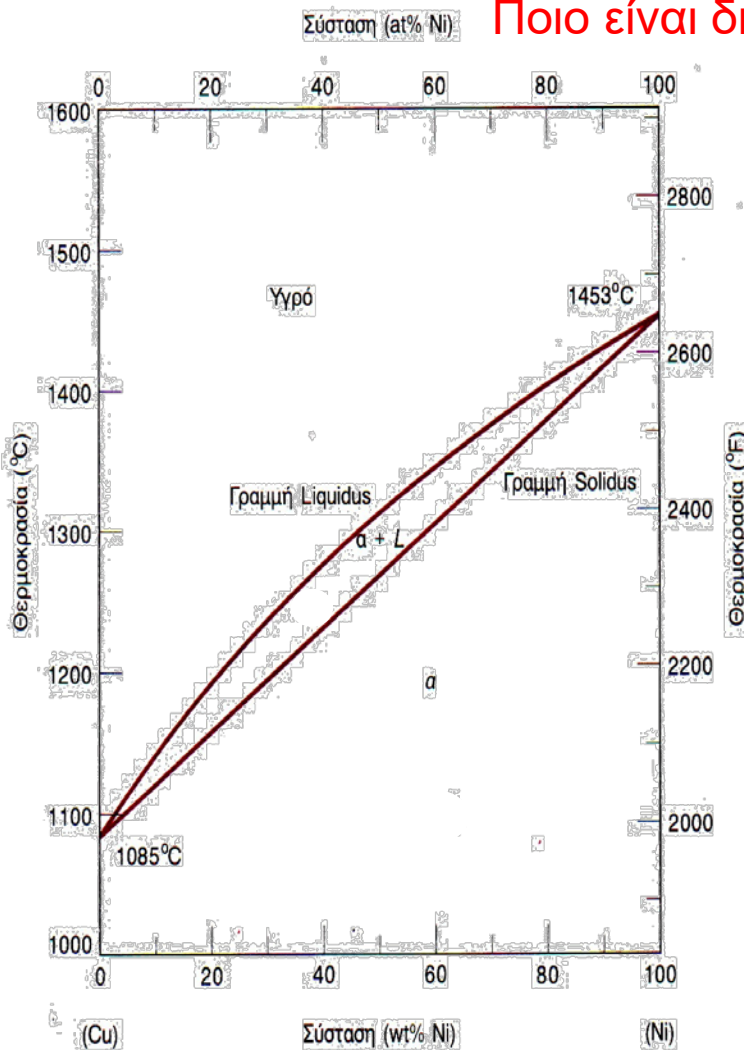
- Οι φάσεις των κραμάτων αυτών μπορούν να είναι: καθαρό μέταλλο, στερεό διάλυμα ή διαμεταλλική ένωση, π.χ. κράμα χαλκού – μολύβδου, όπου ο καθαρός μόλυβδος είναι διασκορπισμένος σε μορφή μικρών σφαιριδίων μέσα σε χαλκό.
- Σε αυτά τα κράματα υπάρχει μια αναλογία αναμίξεως των συστατικών τους, στην οποία το κράμα παρουσιάζει το ταπεινότερο σημείο τήξεως, το οποίο ονομάζεται **ευτηκτικό σημείο**.
- Το κράμα που αντιστοιχεί στην αναλογία αυτή ονομάζεται **ευτηκτικό**.

Ποια η διαφορά με τα στερεά διαλύματα?

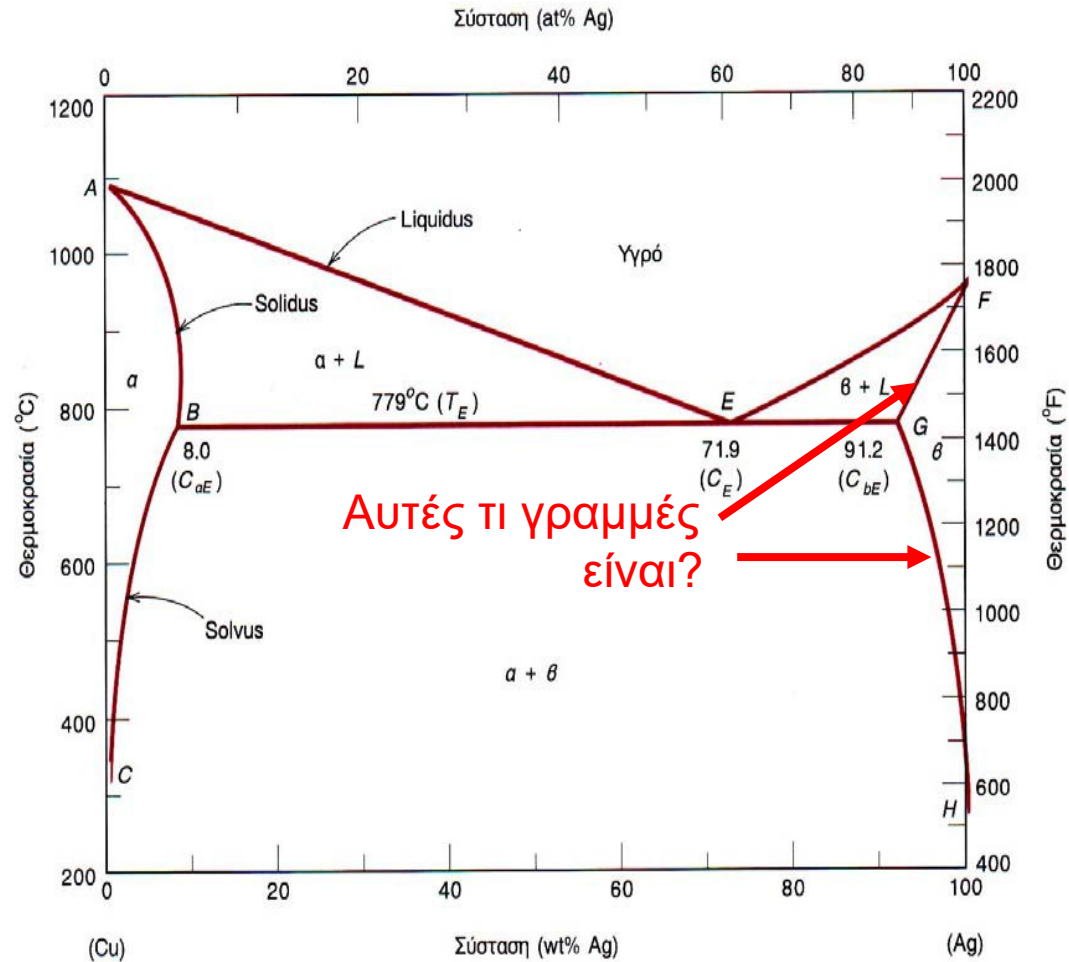
Τα αναμειγνυόμενα στοιχεία δεν είναι πλήρως διαλυτά.

Πλήρως διαλυτά

Ποιο είναι διάλυμα και ποιο μείγμα?

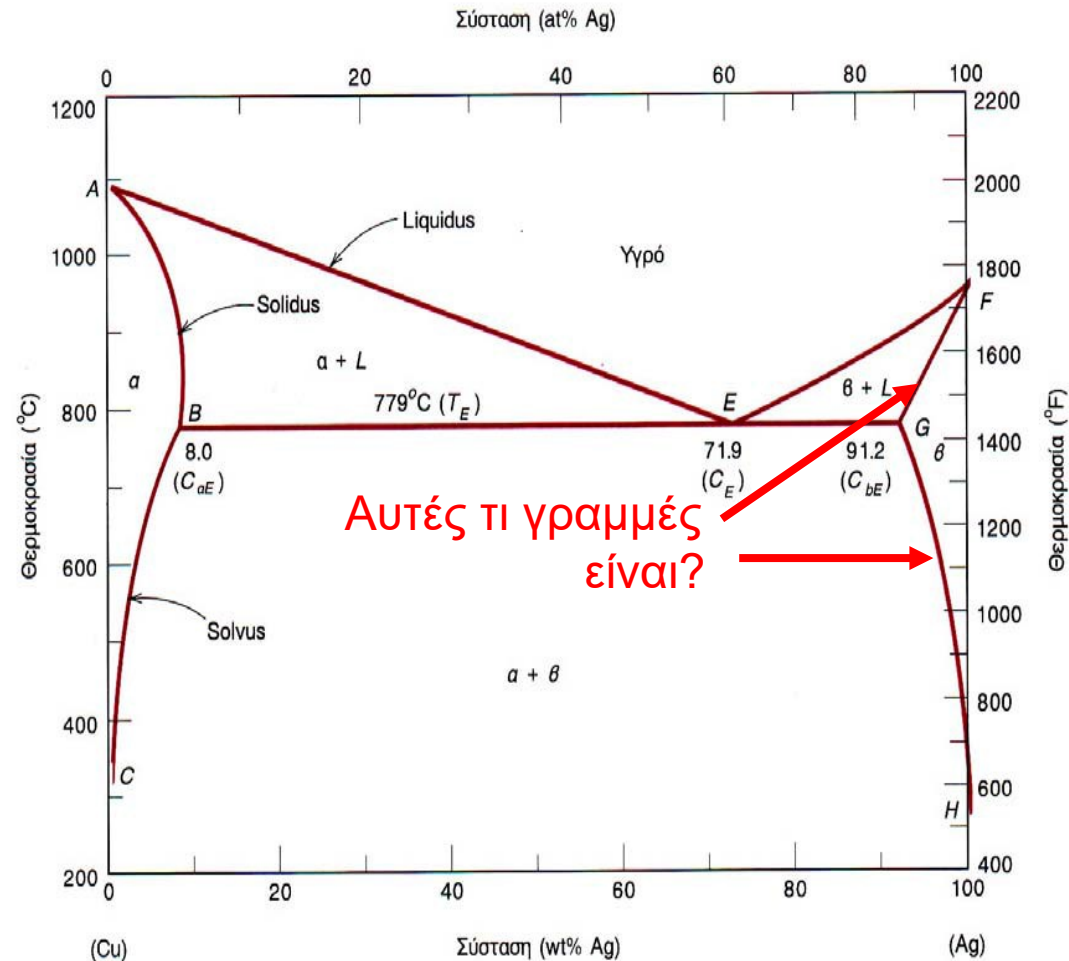


Μερικώς διαλυτά (ευτηκτικό)



Μερικώς διαλυτά (ευτηκτικό)

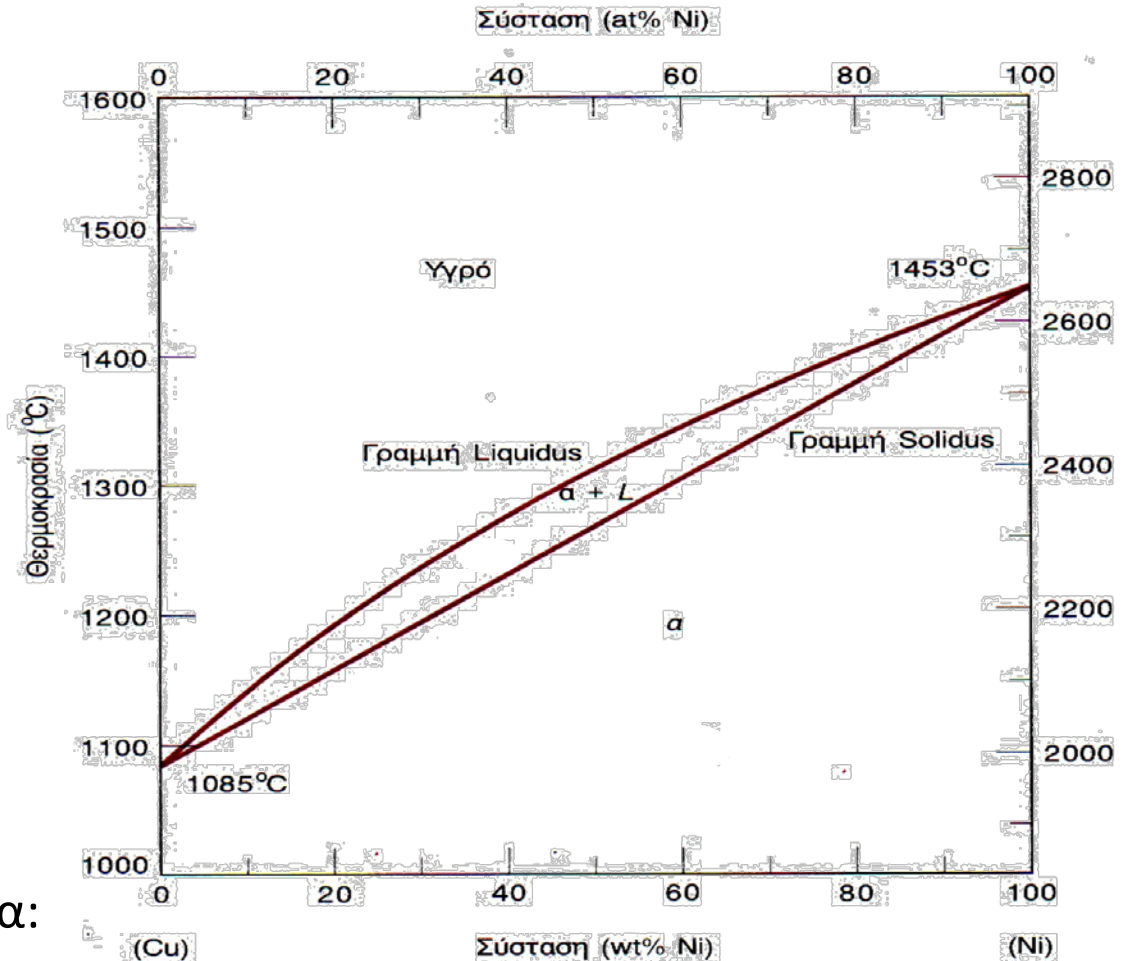
- Σε κάθε περιοχή υπάρχουν το πολύ 2 φάσεις, μόνο σε σημεία επιτρέπονται πάνω από 2 φάσεις
- Μονοφασικές περιοχές διαχωρίζονται πάντα απο διφασική περιοχή



Το δυαδικό κράμα Cu-Ni

Πλήρως ή μερικώς διαλυτά?

- Πλήρως διαλυτά
 - δομή FCC
 - διάλυμα υποκατάστασης
- (Hume-Rothery ή HAGG?)
- φάσεις:
 - στερεό (α)
 - υγρό (L)
 - διφασικό μείγμα ($\alpha+L$)
- 2 διαχωριστικές:
 - *liquidus*
 - *Solidus*
- σημεία τομής με κάθετο άξονα:
 - Σημείο τήξης Cu
 - Σημείο τήξης Ni



Μπορούμε να υπολογίσουμε:

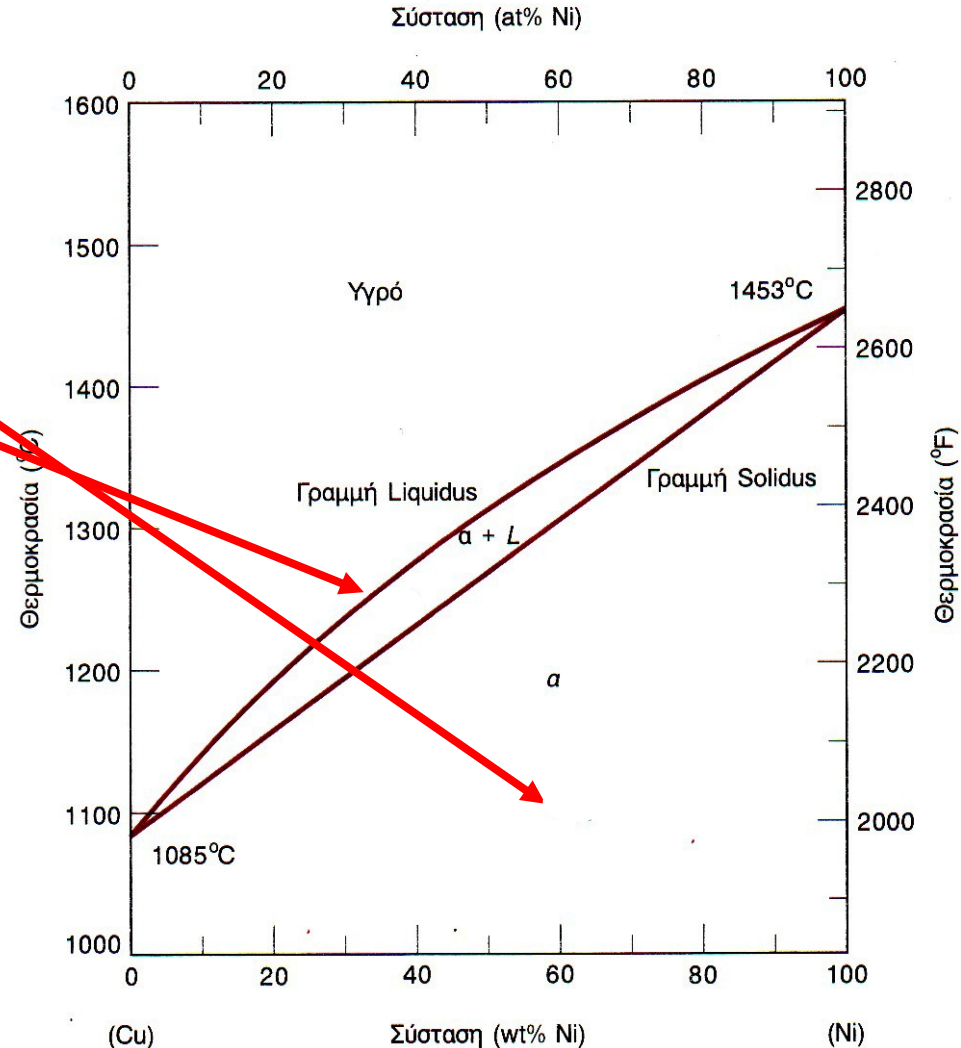
(α) Παρούσες φάσεις

- 60%-40% Ni-Cu στους 1110°C
- 35%-65% Ni-Cu στους 1250°C

(β) συστάσεις και % των φάσεων

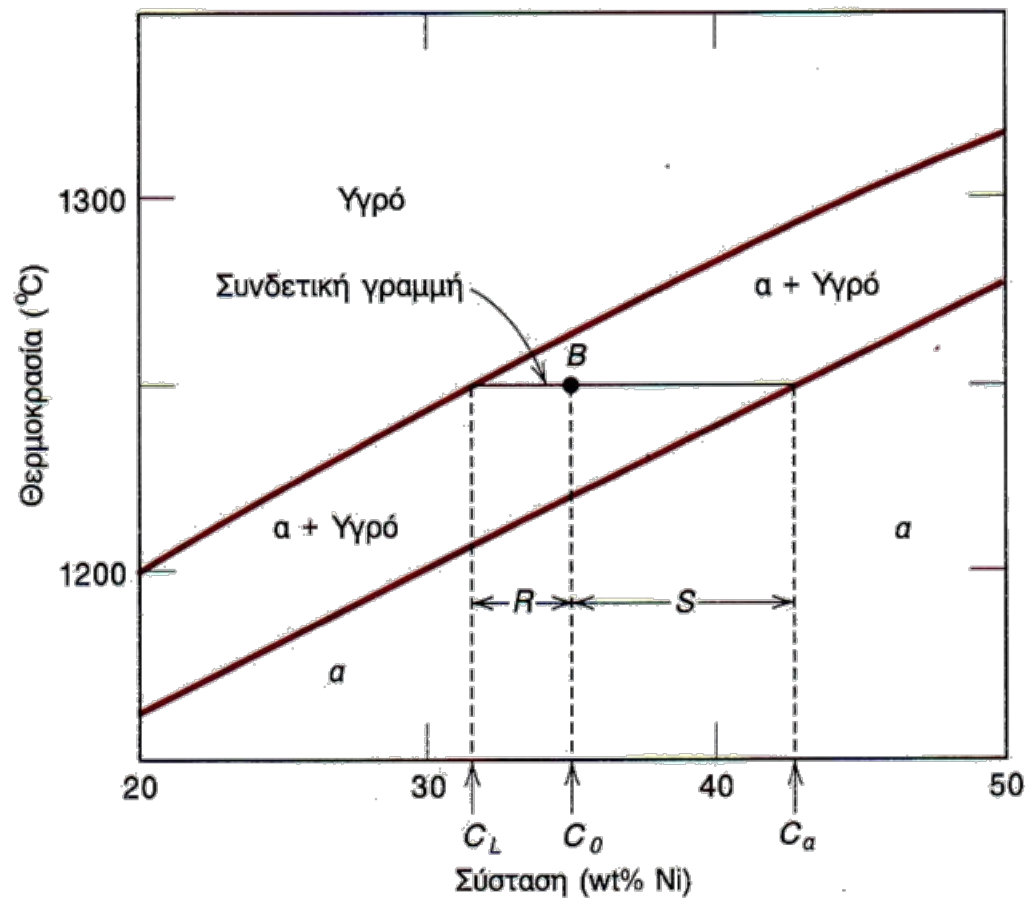
- 60%-40% Ni-Cu στους 1110°C **Στερεό!**
- 35%-65% Ni-Cu στους 1250°C

υγρό (?) και στερεό (?), δεν ισχύει
“υγρό (35%-65%) και στερεό (35%-
65%)”



- Αυτό που δεν αλλάζει σε μία διφασική περιοχή ενός διαλύματος 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_α

C_0 : 35.0%-65.0% Ni-Cu
 C_L : 31.5%-68.5% Ni-Cu
 C_α : 42.5%-57.5% Ni-Cu



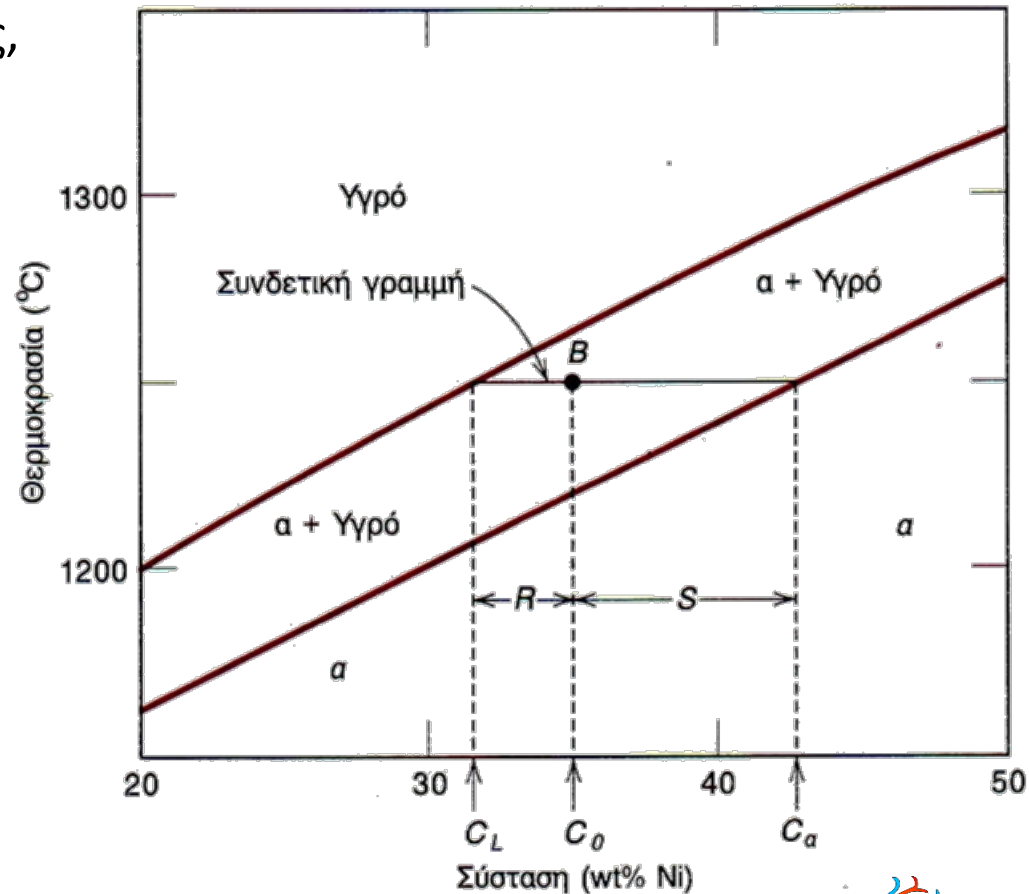
ΣΥΣΤΑΣΗ ΦΑΣΕΩΝ

- Για το σημείο B ισχύει ότι το άθροισμα του στερεού Ni (W_α) και του υγρού Ni (W_L) ποσοστού ισούται με το 100% της σύστασης του ($W_L + W_\alpha = 1$)
- Το Ni (στην δεδομένη θερμοκρασία) συμμετέχει κατα C_L στο υγρό, και C_α στο στερεό
- Από την αρχή διατήρησης της μάζας, Προκύπτει για το Ni: $W_L C_L + W_\alpha C_\alpha = C_0$
- Λύνοντας ως προς W_L και W_α , έχουμε:

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

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

Κανόνας του μοχλού



Στο προηγούμενο παράδειγμα του σημείου *B*, χρησιμοποιούμε την σύσταση του Ni

C_0 : 35.0%-65.0% Ni-Cu

C_L : 31.5%-68.5% Ni-Cu

C_α : 42.5%-57.5% Ni-Cu

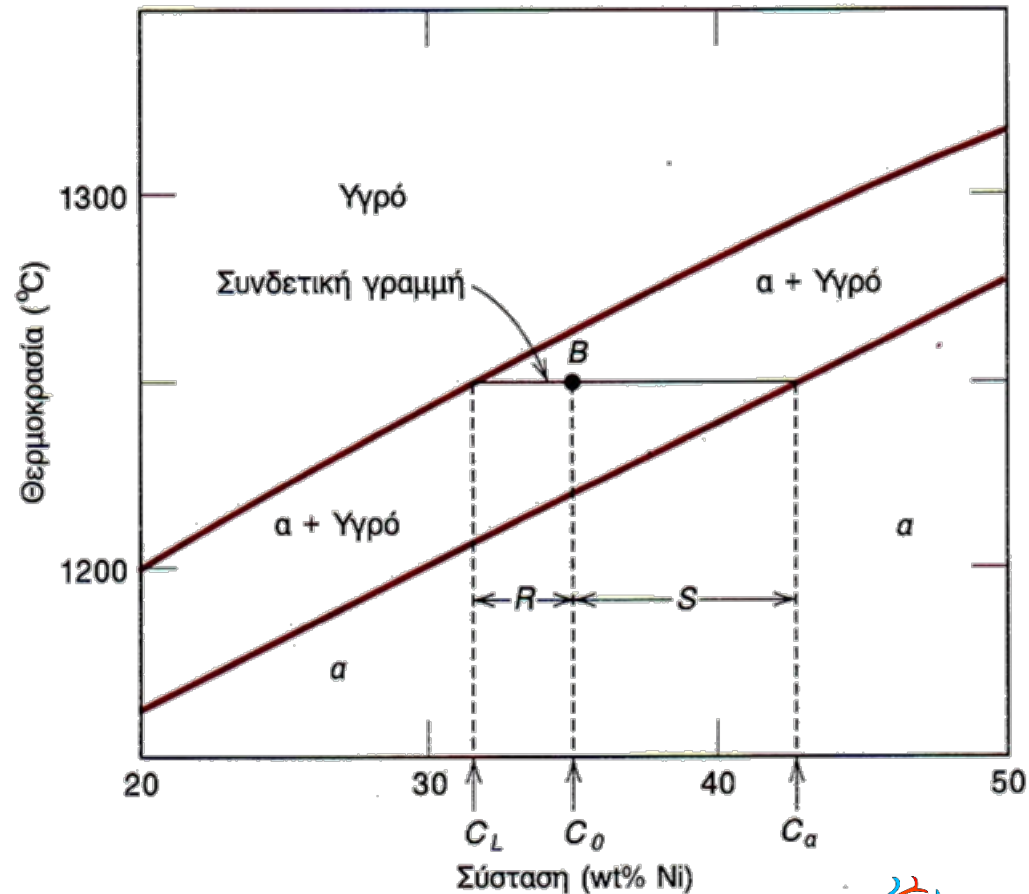
$$W_\alpha = \frac{35.0 - 31.5}{42.5 - 31.5} = 0.32 =$$

$$= 32\% (42.5\% - 57.5\% \text{Ni} - \text{Cu})$$

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

$$= 68\% (31.5\% - 68.5\% \text{Ni} - \text{Cu})$$

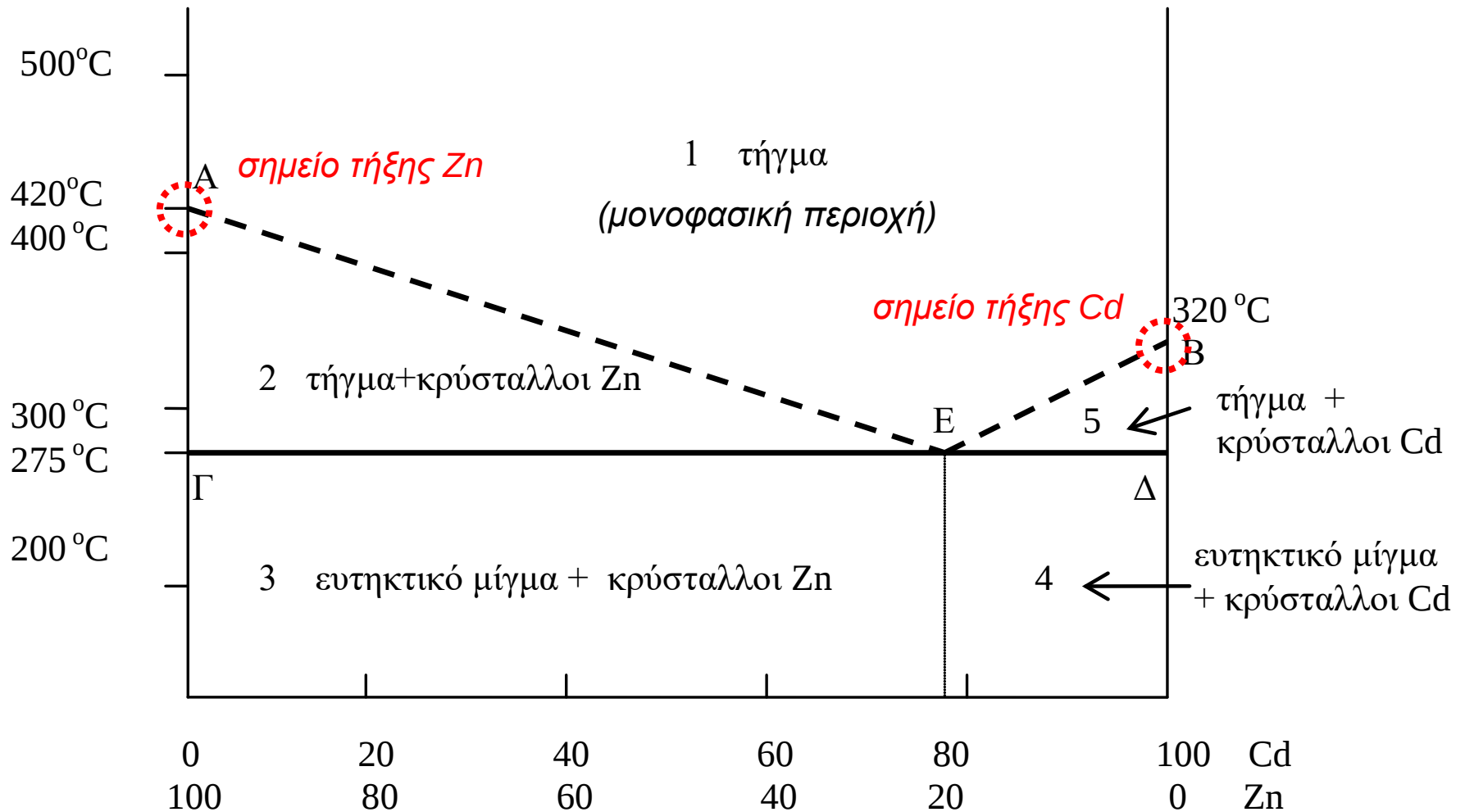
Ποιο το συνολικό % του Ni?

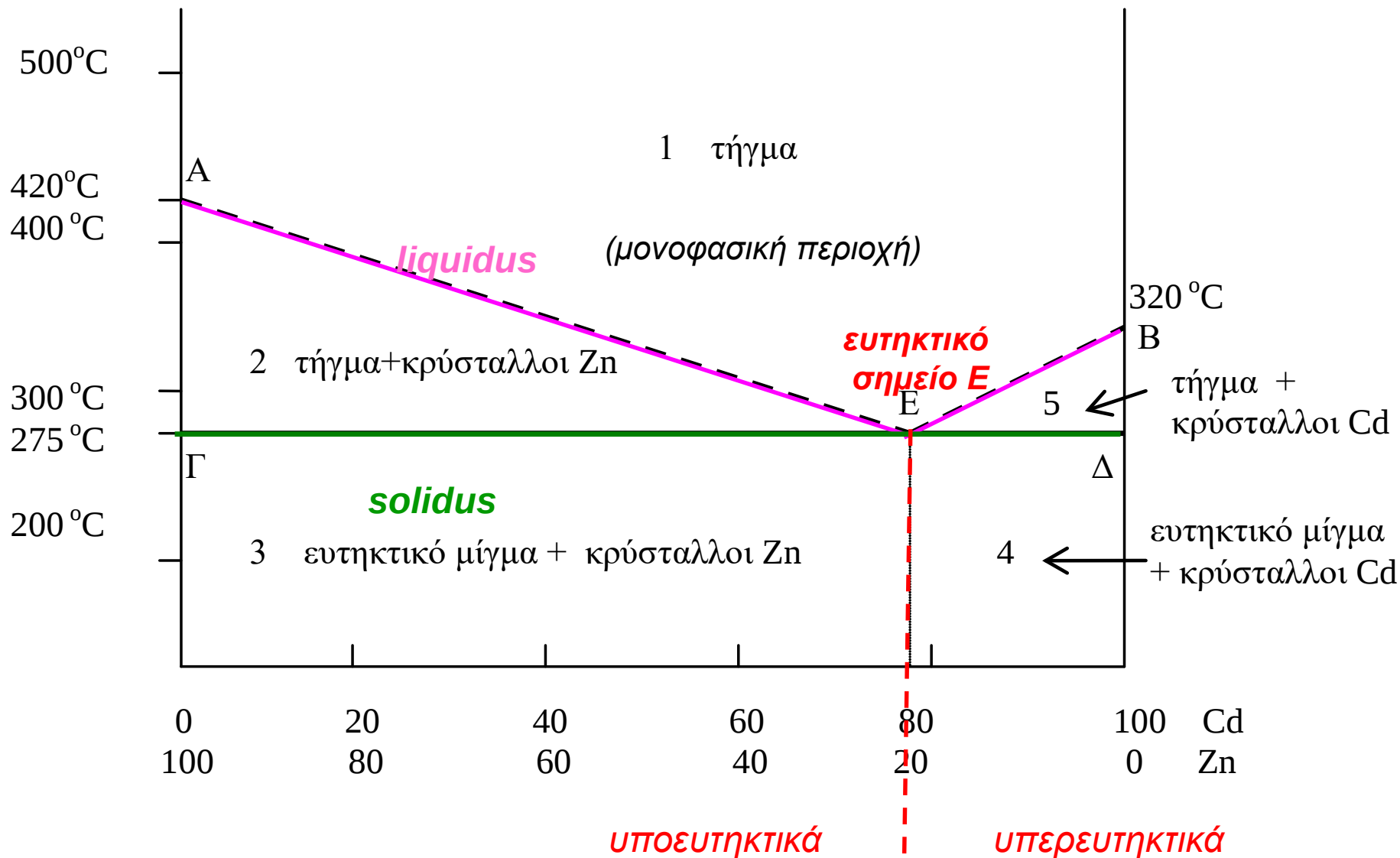


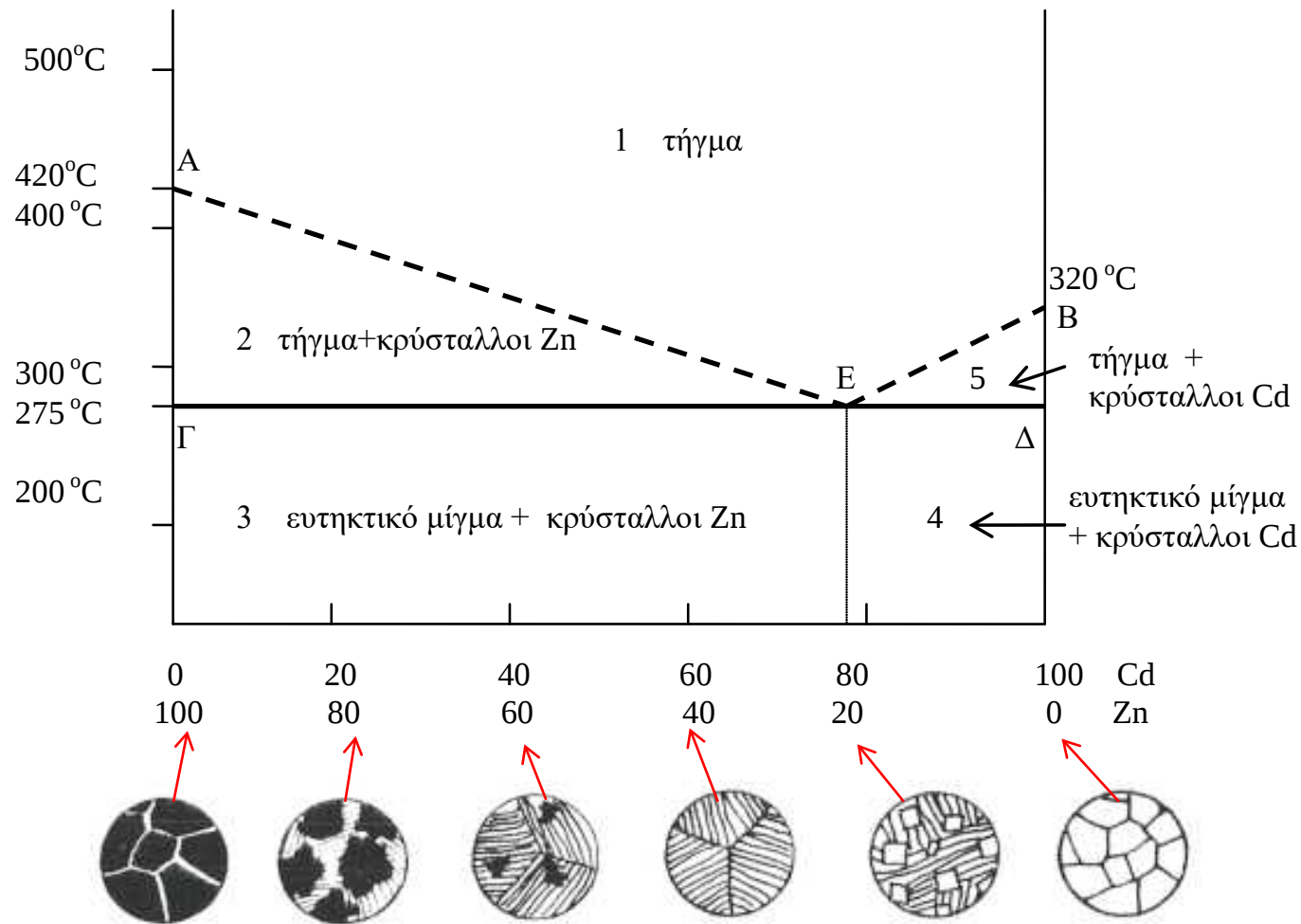
Τα διαγράμματα ψευδαργύρου – καδμίου αφορούν στην περίπτωση κατά την οποία δύο μέταλλα, όπως ο ψευδάργυρος και το κάδμιο, σχηματίζουν μίγμα στερεών φάσεων, οι οποίες αποτελούνται από καθαρό μέταλλο.

Τα μέταλλα αυτά είναι γενικά μη αναμίξιμα σε στερεά κατάσταση, δηλαδή παρουσιάζουν μηδενική αμοιβαία διαλυτότητα σε στερεά κατάσταση.

Τα διαγράμματα αυτά είναι χαρακτηριστικά για όλα τα κράματα της κατηγορίας αυτής.







Το λευκό χρώμα αντιστοιχεί σε καθαρό

Οι γραμμωτοί κόκκοι αντιστοιχούν σε ευτηκτικό μίγμα και διακρίνονται οι επάλληλες στρώσεις Cd (λευκό) και Zn (μαύρο).

ΚΟΚΚΟΙ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Zn - Cd

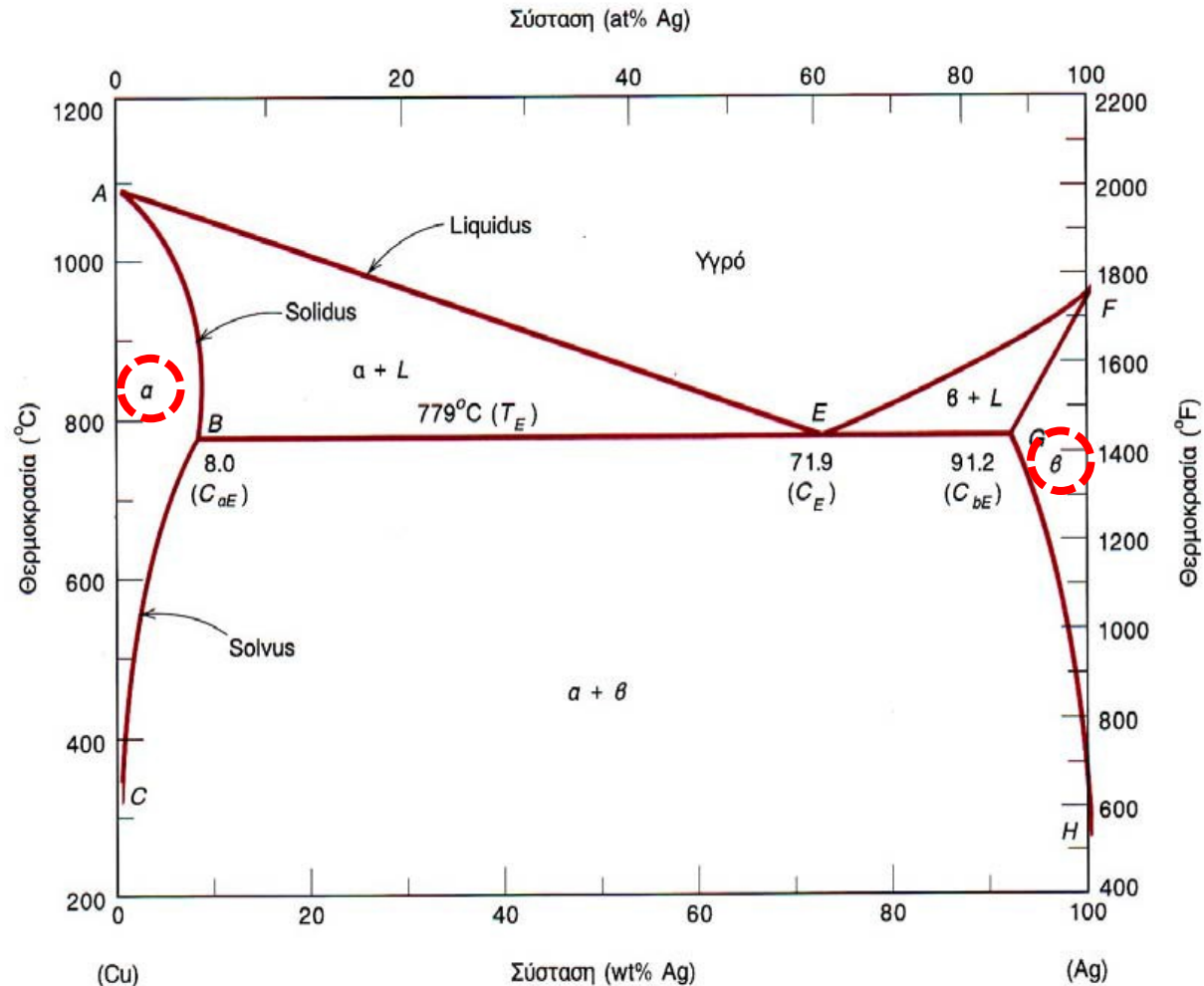
Σύστημα χαλκού-αργύρου

Παρόλο που και τα δύο έχουν FCC δομή, έχουν μεγάλη διαφορά στην ατομική ακτίνα

- Cu: 0.1278nm
- Ag: 0.1444nm

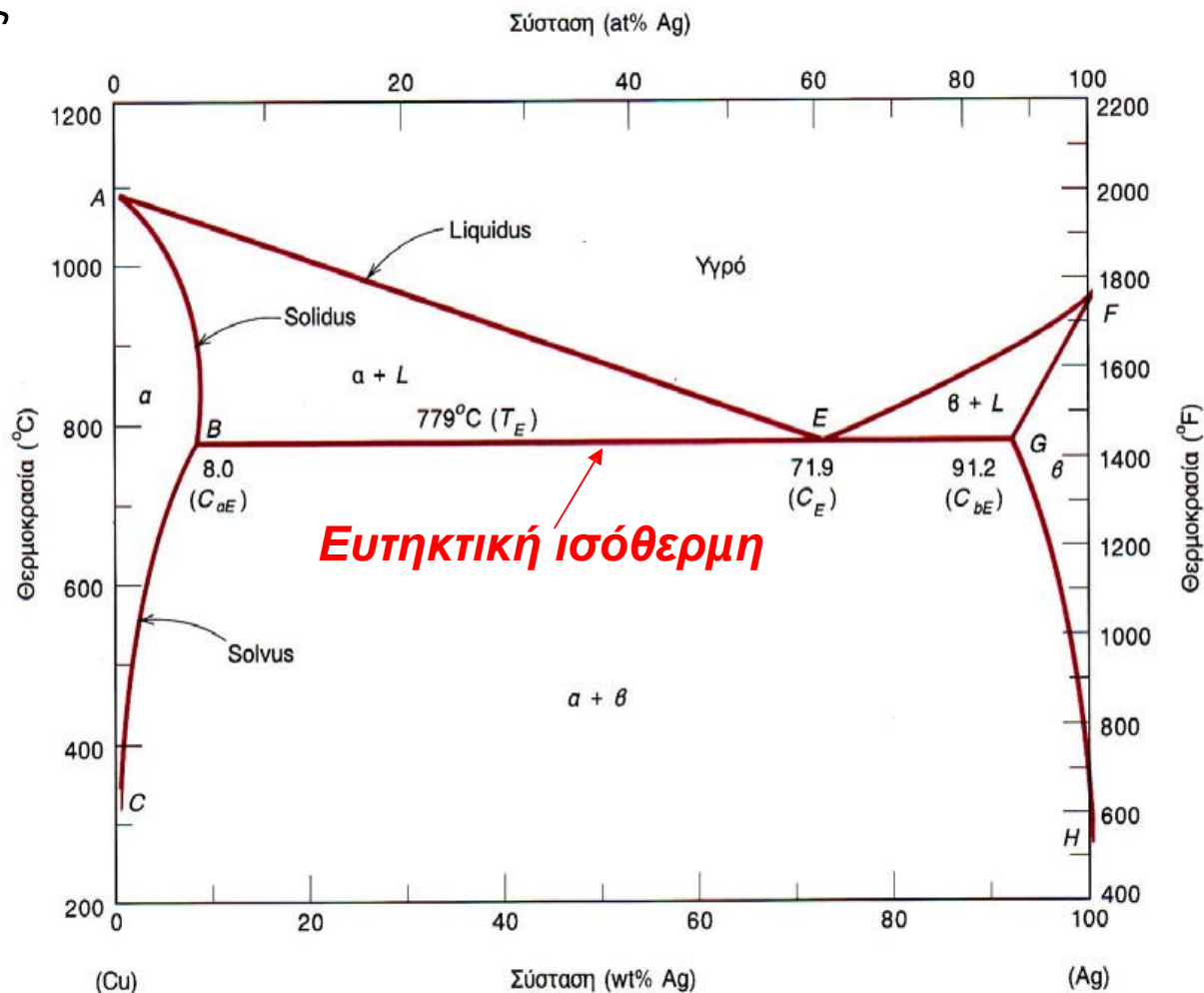
Ως αποτέλεσμα αυτού, παρουσιάζουν μικρή μεταξύ τους διαλυτότητα

Πώς αποτυπώνεται αυτό στο διάγραμμα φάσεων?



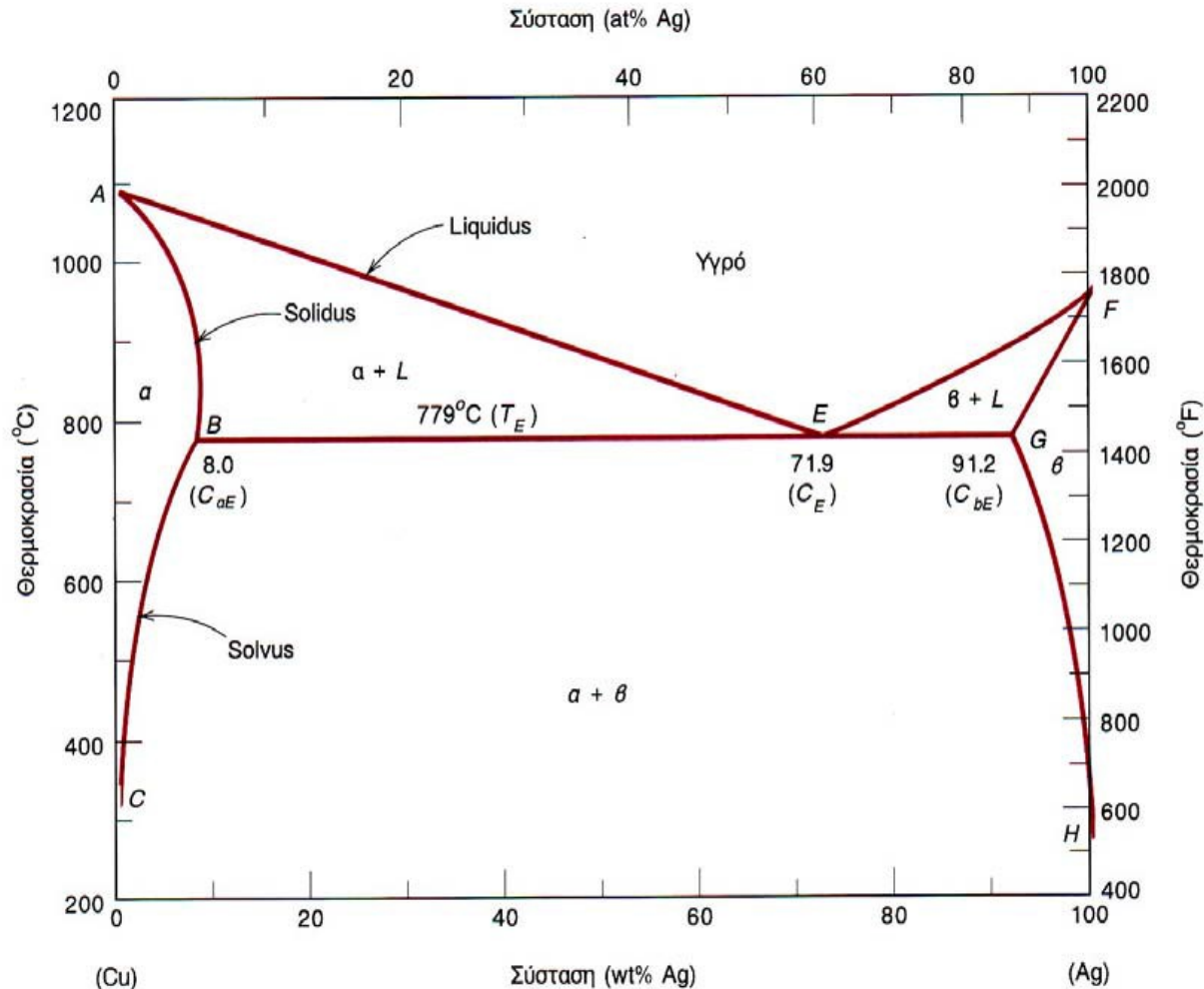
Σύστημα χαλκού-αργύρου

- Τρεις μονοφασικές περιοχές
 - Υγρό
 - Στερεό α (πλούσιο σε Cu)
 - Στερεό β (πλούσιο σε Ag)
- Όρια διαλυτότητας
 - μικρή έως μηδενική σε χαμηλή θερμ.
 - Solvus κάτω της ευτηκτικής
 - Solidus πάνω της ευτηκτικής
- Τρεις διφασικές περιοχές
 - α+L
 - β+L
 - α+β



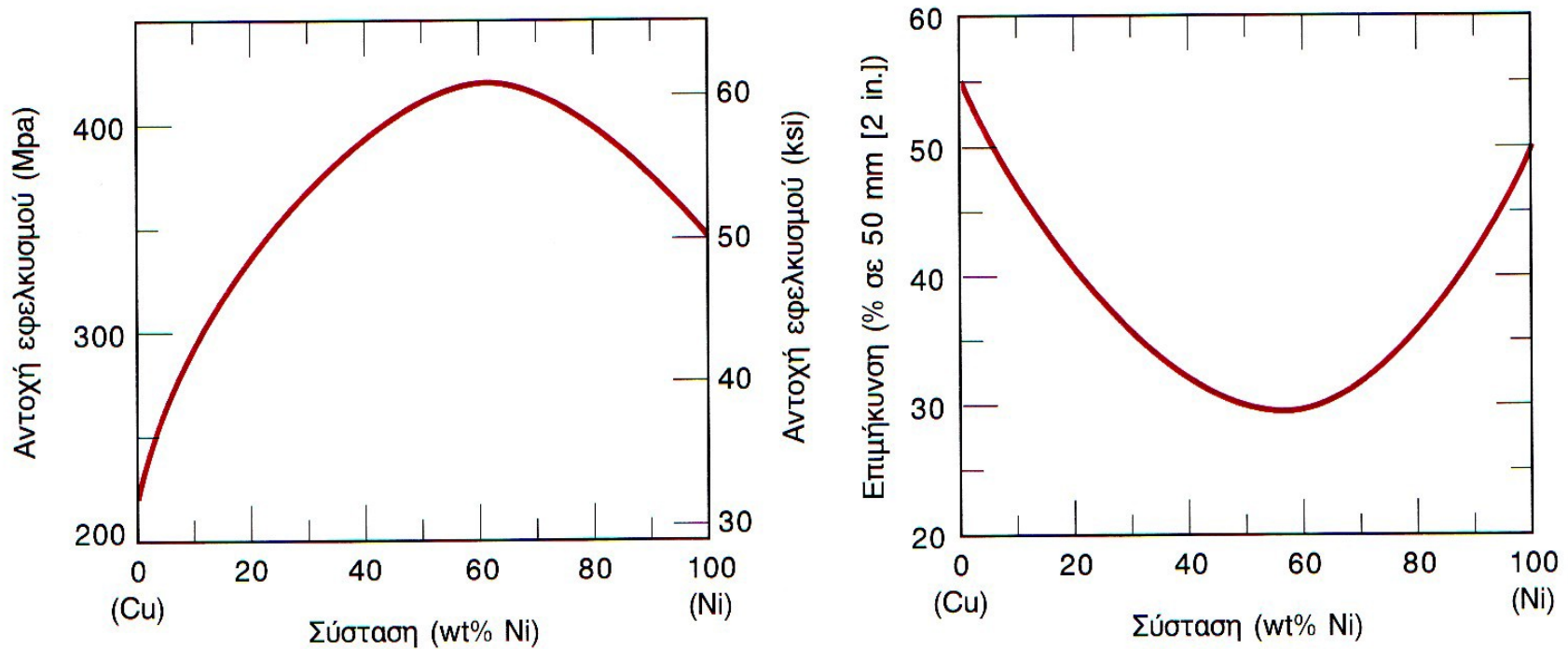
Σύστημα χαλκού-αργύρου

- Η πρόσμιξη ελατώνει την θερμοκρασία τήξης (**γιατί?**)
 - Ισχύει και για τους δύο διαλύτες
 - Γραμμές AE, FE
- Το σημείο E είναι το *ευτηκτικό σημείο*, για το οποίο ισχύει:
 - $T_E = 779^\circ\text{C}$
 - $C_E = 71.9\% \text{ Ag}$
- Κατά την ψύξη στο E δημιουργούνται 2 φάσεις.



Γιατί το κράμα Cu-Ni έχει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και από τα δύο μεμονωμένα του συστατικά?

Η πλαστική παραμόρφωση είναι αποτέλεσμα της κίνησης διαταραχών. Άτομα πρόσμιξης (π.χ. Ni) αλληλοεπιδρούν με διαταραχές του υλικού μήτρας (π.χ. Cu) και παρεμποδίζουν την κίνησή τους, βελτιώνοντας τις μηχανικές τους ιδιότητες.



➤ Γ.Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής, **Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών**, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.

➤ W.D. Callister JR, **Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών** (5^η έκδοση), Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2008.
➤ Τίτλος πρωτότυπου: William D. Callister, JR. **Materials Science and Engineering, an introduction.**

➤ Ε. Φουντουκίδης, **ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**. Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών Τμήμα Φυσικής Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών, ΤΕΙ Πειραιά.

➤ H.G. Van Bueren, **Imperfections in Crystals**, North Holland Publishing Co., Amsterdam (Wiley – Interscience, New York), 1960

➤ W.G. Moffatt, G.W. Pearsall, and J. Wulff, **The Structure and Properties of Materials, Vol. 1, Structure**, John Wiley & Sons, New York, 1964

➤ ASM Handbook, **Vol. 9, Metallography and Microstructures**, ASM International, Materials Park, OH, 1985

➤ G.F. Van der Voort, **Metallography, Principles and Practice**, McGraw – Hill Co., New York, 1984

~~~~~  Biomed  
**ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**