

# KRYSTALICKÁ STAVBA KOVOVÝCH SLITIN

# Krystalická stavba kovových slitin

## 1. MECHANICKÉ SMĚSI

Mech. směs dvou a více fází (složek) vzniká tehdy, jestliže složky se vzájemně nerozpouští ani nevytvářejí sloučeninu. Struktura mech. směsi je tedy tvořena zrny jedné fáze a zrny druhé fáze, která jsou od sebe odděleny a mají každá svou mřížku.

## 2. TUHÉ ROZTOKY

Homogenní krystalické fáze, skládající se ze dvou nebo více složek. Tvoří jediný druh krystalové mřížky s proměnlivým chemickým složením a představují jednu fázi. Jedna složka si zanechává svou krystalovou stavbu a atomy druhé se v ní rozpouštějí

a) substituční

b) intersticiální

### 3. INTERMEDIÁLNÍ FÁZE

V určité oblasti koncentrací mohou v některých kovových soustavách vznikat kromě tuhých roztoků a heterogenních směsí i samostatné fáze – tzv. Intermediální.

- ⇒ Na rozdíl od tuhých roztoků **nenavazují na čisté složky**
- ⇒ Mají samostatnou krystalovou mřížku
- ⇒ Často se liší vlastnostmi ( $M+F$ ) od čistých složek a tuhých roztoků

**a) elektrochemické (valenční) sloučeniny**

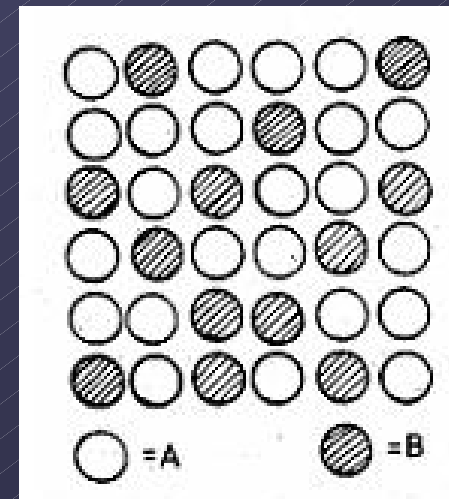
**b) sloučeniny u nichž rozhoduje velikostní faktor**

**c) elektronové sloučeniny**

# Substituční tuhé roztoky

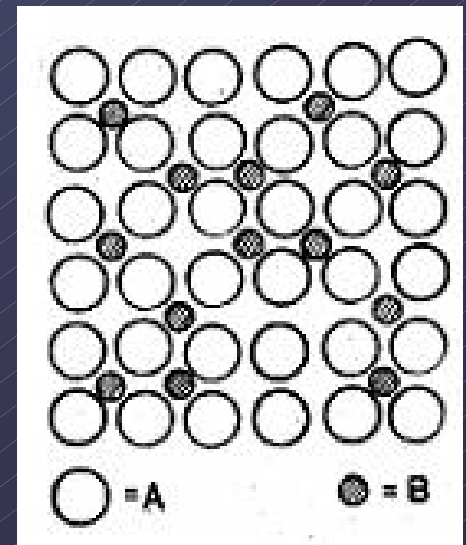
- ⇒ atomy příměsového prvku nahrazují uzlové body v mřížce. Atomy příměsového prvku mohou postupně obsadit všechna místa v mřížce základního kovu (neomezená rozpustnost) nebo jen omezený počet míst.
- ⇒ jejich krystalová struktura je shodná se strukturou základního kovu. Vznik a rozsah S.T.R se řídí Hume-Rotheryho pravidlem:

- 1) **Velikostní faktor** – průměr atomů základního kovu a přísady musí být zhruba stejný, rozdíl max. 15%
- 2) **Elektrochemické chování prvků** – je-li jeden silně elektropozitivní a druhý silně elektronegativní, tím obtížněji se tvoří tuhé roztoky a vznikají intermediální fáze.
- 3) **Elektronová koncentrace** – poměr počtu valenčních elektronů. Kov s menším počtem val. elektronů snadněji rozpouští kov s větším počtem val. elektronů



# Intersticiální tuhé roztoky

- ⇒ atomy příměsového prvku se mohou umístit i v meziuzlových (intersticiálních) polohách do volných prostor se může umístit omezený počet atomů přísady, jejich rozpustnost je vždy omezená
- ⇒ poměr velikosti atomu přísadového a základního prvku musí být menší než **0.59**
- ⇒ prvky s velmi malým poloměrem: H, C, N, B
- ⇒ nejčastěji s kovy s KPC, HTU, méně s KSC



# Intermediální fáze

- ⇒ **Elektrochemické (valenční) sloučeniny** – vznikají mezi prvky, z nichž jeden je silně elektropozitivní a druhý silně elektronegativní
  - s iontovou vazbou (slitiny Mg s prvky IV sk. Pb, Si, Sn, Te)  $\text{Mg}_2\text{Pb}$
  - s kovalentní vazbou ( $\text{ZnS}$ )
- ⇒ **Sloučeniny řízené velikostním faktorem**
  - interstitické – vznikají podobně jako I.T.R. mezi prvky se značně odlišnými at. Poloměry (karbidy, nitridy, boridy, obecný vzorec  $\text{M}_4\text{X}$ ,  $\text{M}_2\text{X}$ ,  $\text{MX}$ ,  $\text{MX}_2$ )
  - substituční – pokud mezi poloměry jejich atomů je rozdíl 20 – 30%. Nejznámější jsou Lavesovy fáze (obecný vzorec  $\text{AB}_2$ , př.  $\text{MgCu}_2$ )
- ⇒ **Elektronové sloučeniny** – jsou charakterizovány elektronovou koncentrací (počtem valenčních elektronů k počtu atomů) 3:2, 21:13 a 7:4. Největší význam v mosazích

# ROVNOVÁŽNÉ BINÁRNÍ DIAGRAMY



# Rovnovážné binární diagramy

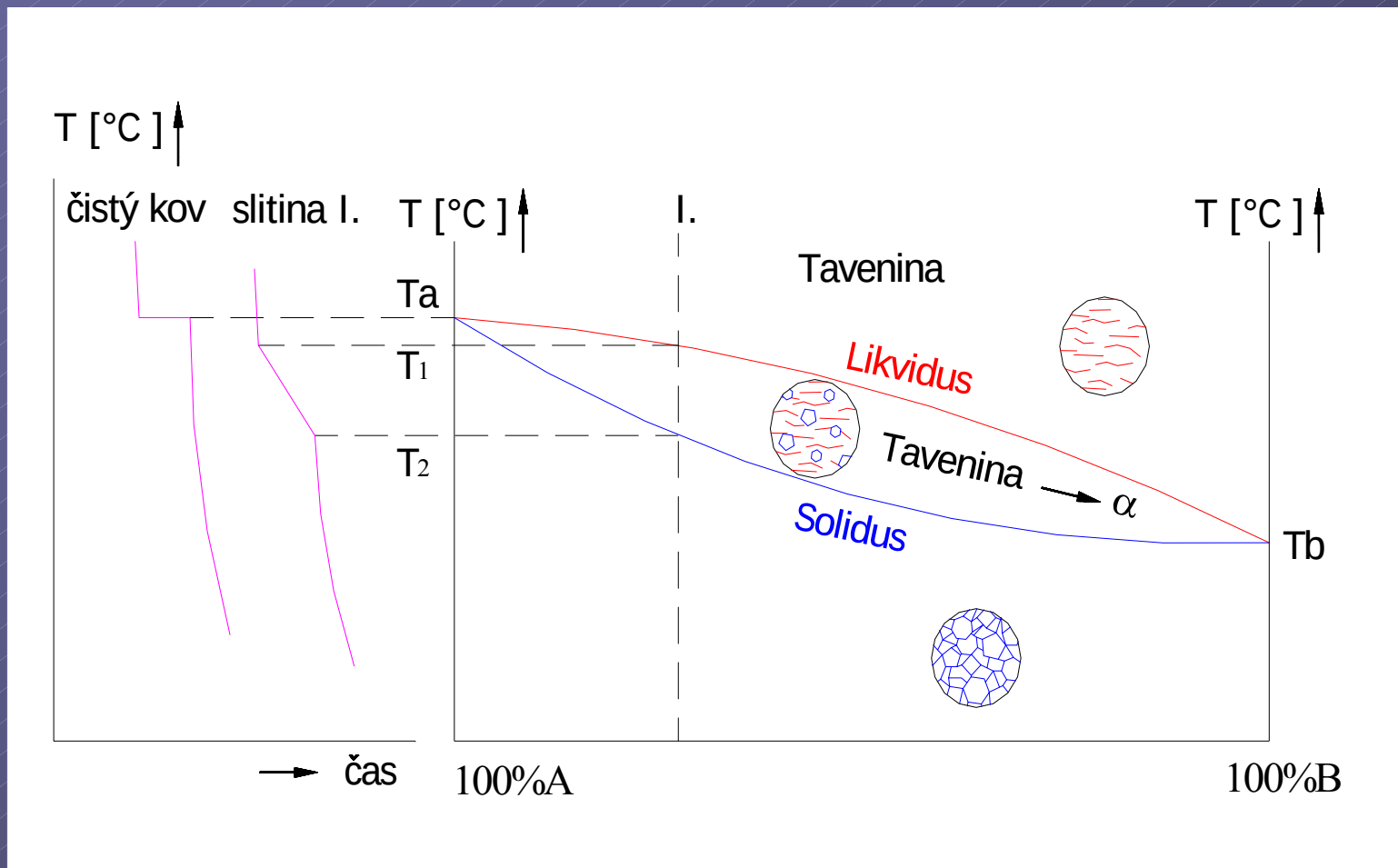
- ⇒ znázorňují kvalitativní a kvantitativní popis fází, které se nachází v binárních i vícesložkových soustavách při různých teplotách v rovnováze
- ⇒ rovnovážné binární diagramy lze rozdělit do několika základních typů, ze kterých je možné odvodit diagramy složitější
- ⇒ při popisu rovnovážných soustav vycházíme z rozpustností v kapalném a tuhém stavu

## Dělení rovnovážných soustav:

- s neomezenou (úplnou) rozpustností složek v kapalném a tuhém stavu
- s neomezenou rozpustností složek v kapalném stavu a s omezenou rozpustností v tuhém stavu s eutektickou nebo peritektickou přeměnou
- s neomezenou rozpustností v kapalném stavu a úplnou nerozpustností v tuhém stavu
- s úplnou nerozpustností nebo omezenou rozpustností složek v kapalném stavu
- s různými intermediálními fázemi



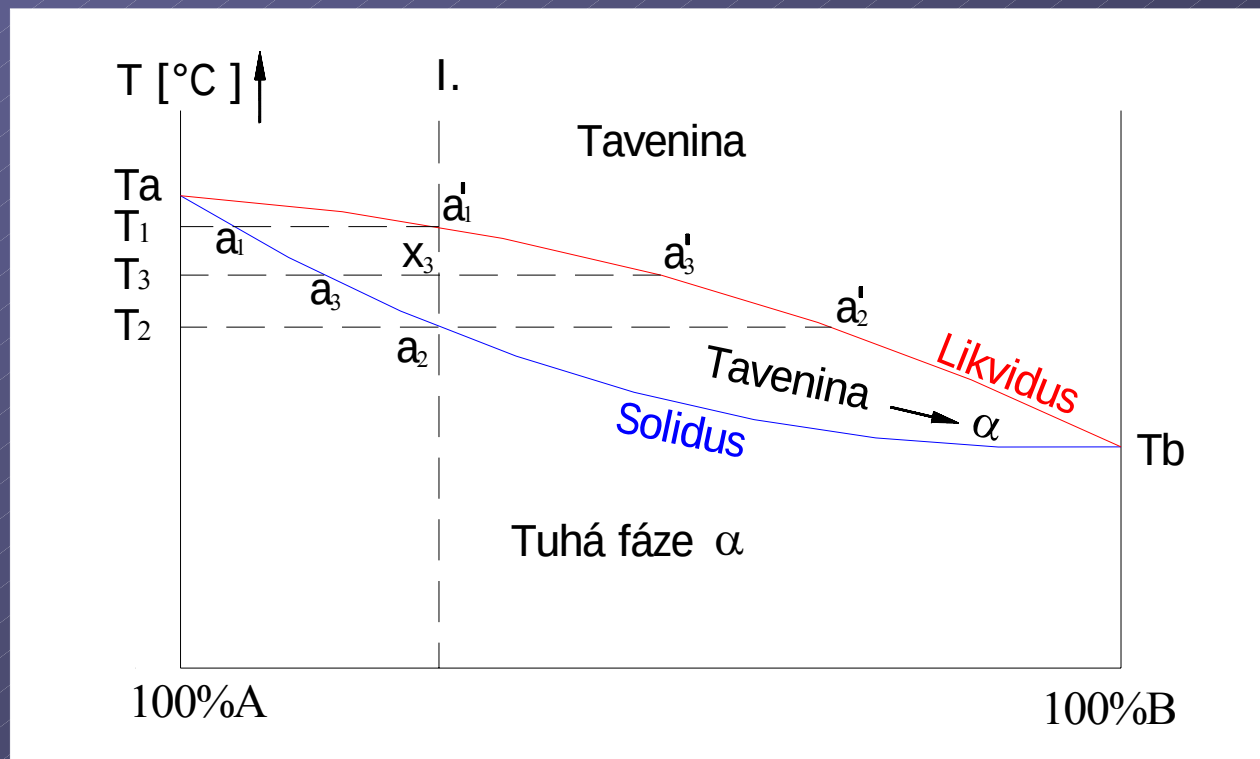
# I. TYP BINÁRNÍHO DIAGRAMU S NEOMEZENOU ROZPUSTNOSTÍ SLOŽEK V KAPALNÉM A TUHÉM STAVU



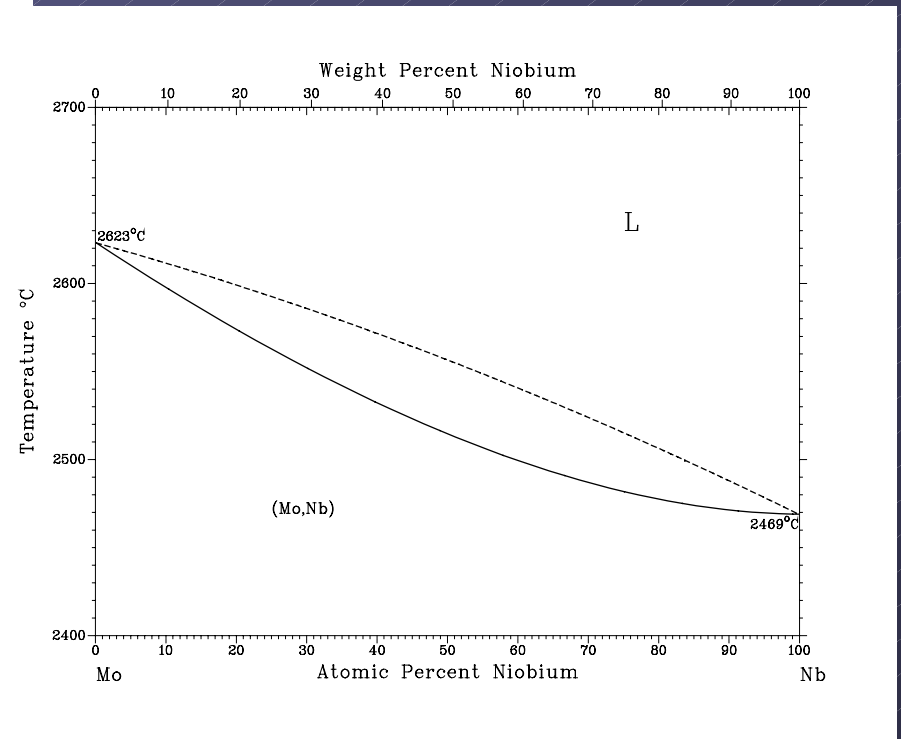
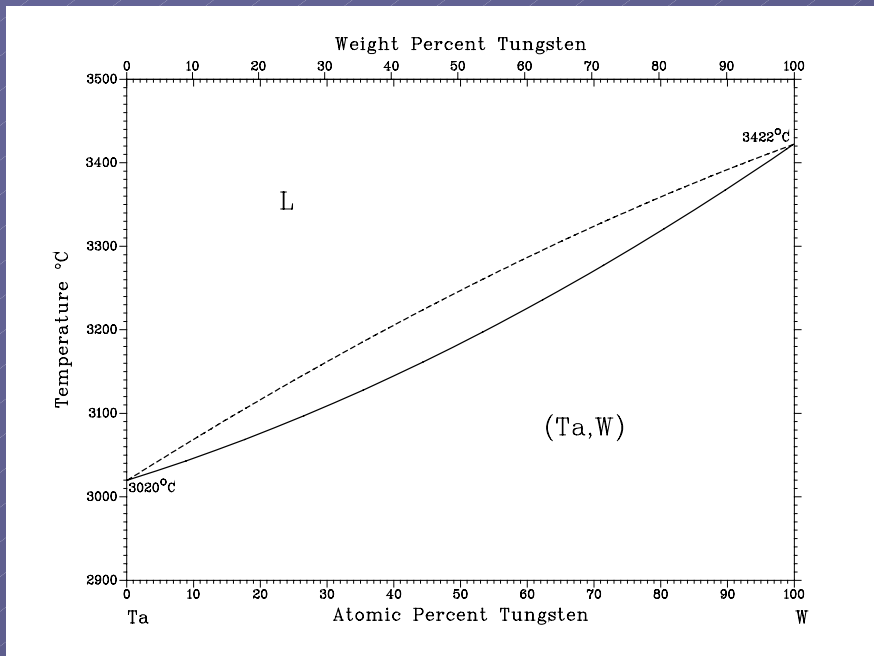
- Pouze čisté složky A a B mají na křivkách tuhnutí prodlevu, v případě tuhnutí slitin probíhá krystalizace v intervalu teplot

# PÁKOVÉ PRAVIDLO

- ⇒ Za každé teploty v oblasti mezi likvidem a solidem lze vyjádřit poměrné množství obou fází pomocí tzv. pákového pravidla.
- ⇒ Např. Za teploty  $T_3$
- ⇒ Poměrné množství tuhé fáze =  $(x_3^* \cdot \dot{a}_3) / (a_3^* \cdot \dot{a}_3)$
- ⇒ Poměrné množství kapalné fáze =  $(a_3^* \cdot x_3) / (a_3^* \cdot \dot{a}_3)$



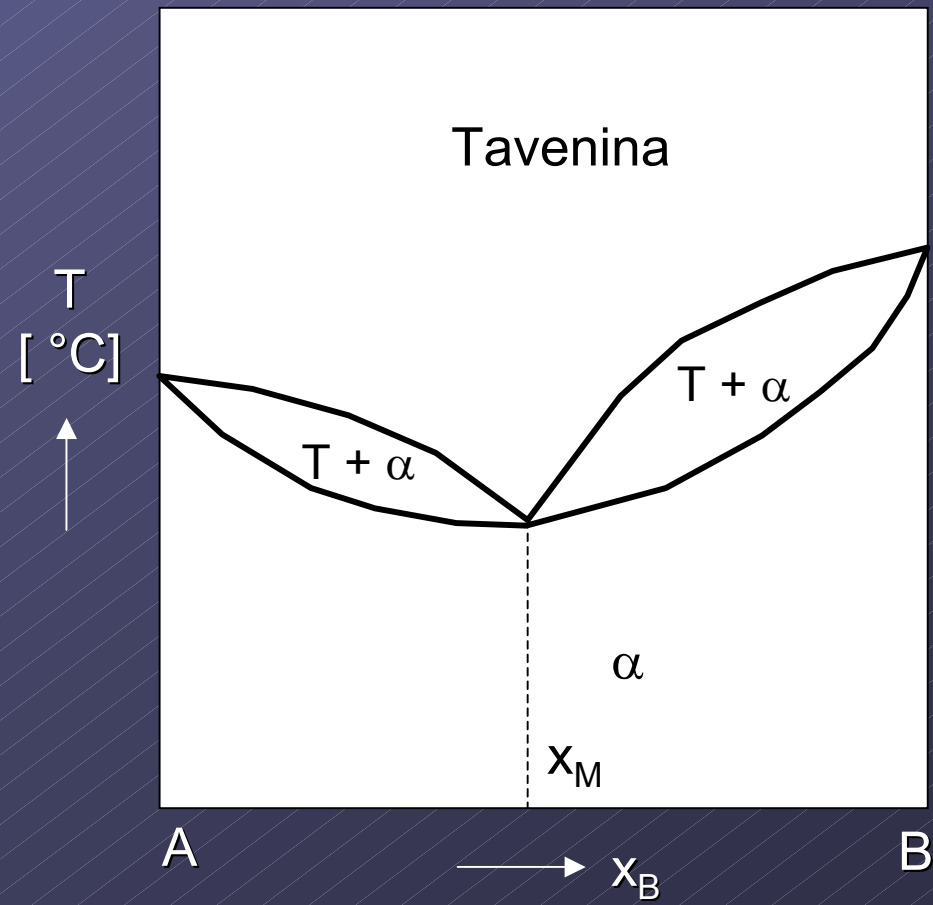
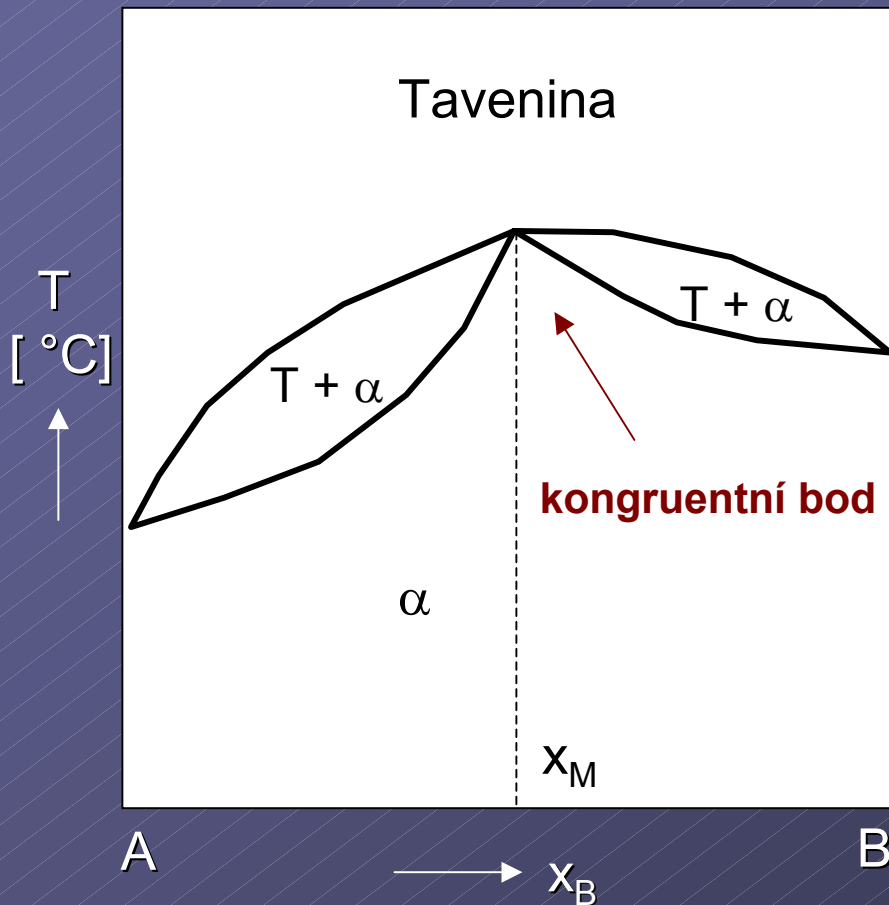
# Příklad reálných binárních diagramů I. typu



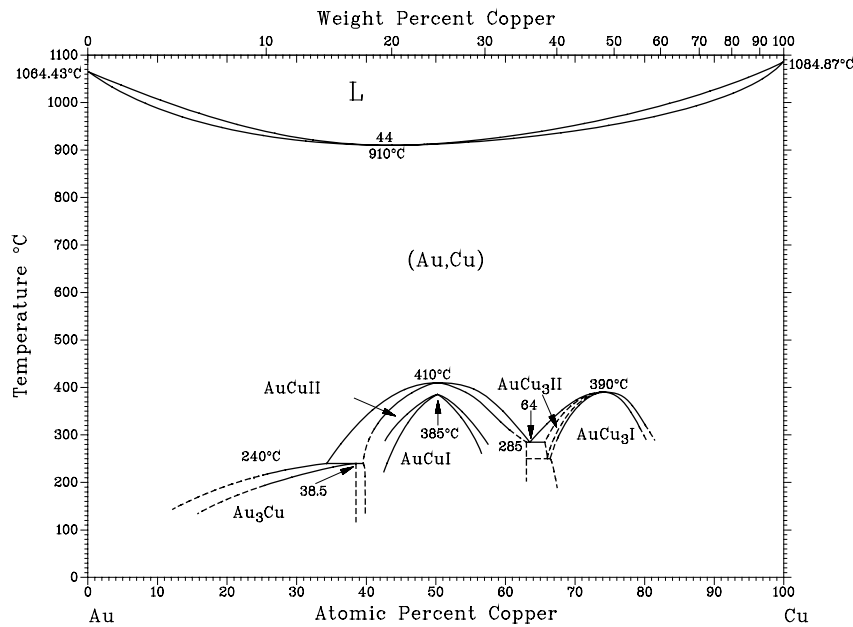
## II. A III. TYP BINÁRNÍHO DIAGRAMU S DOKONALOU ROZPUSTNOSTÍ SLOŽEK V KAPALNÉM A TUHÉM STAVU

S maximem na křivkách likvidu a solidu

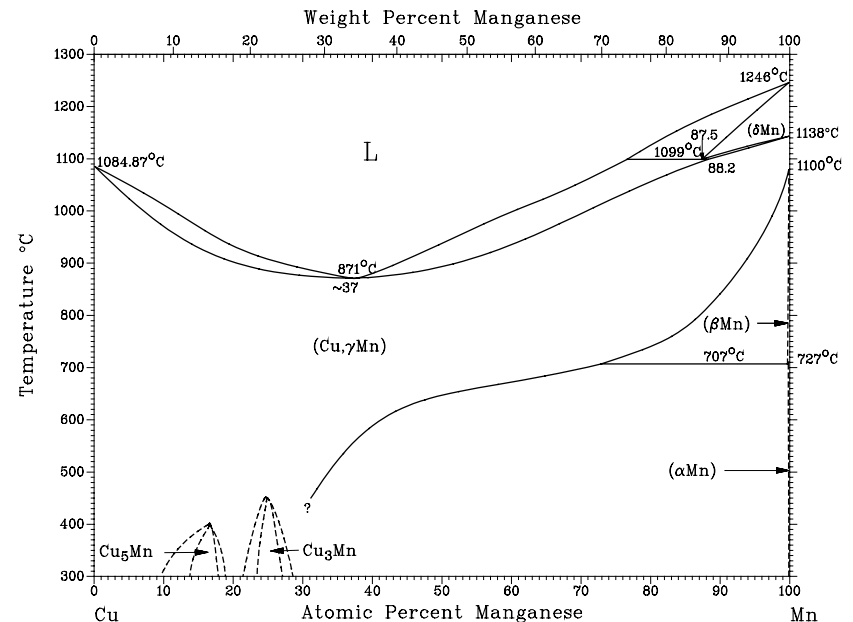
S minimem na křivkách likvidu a solidu



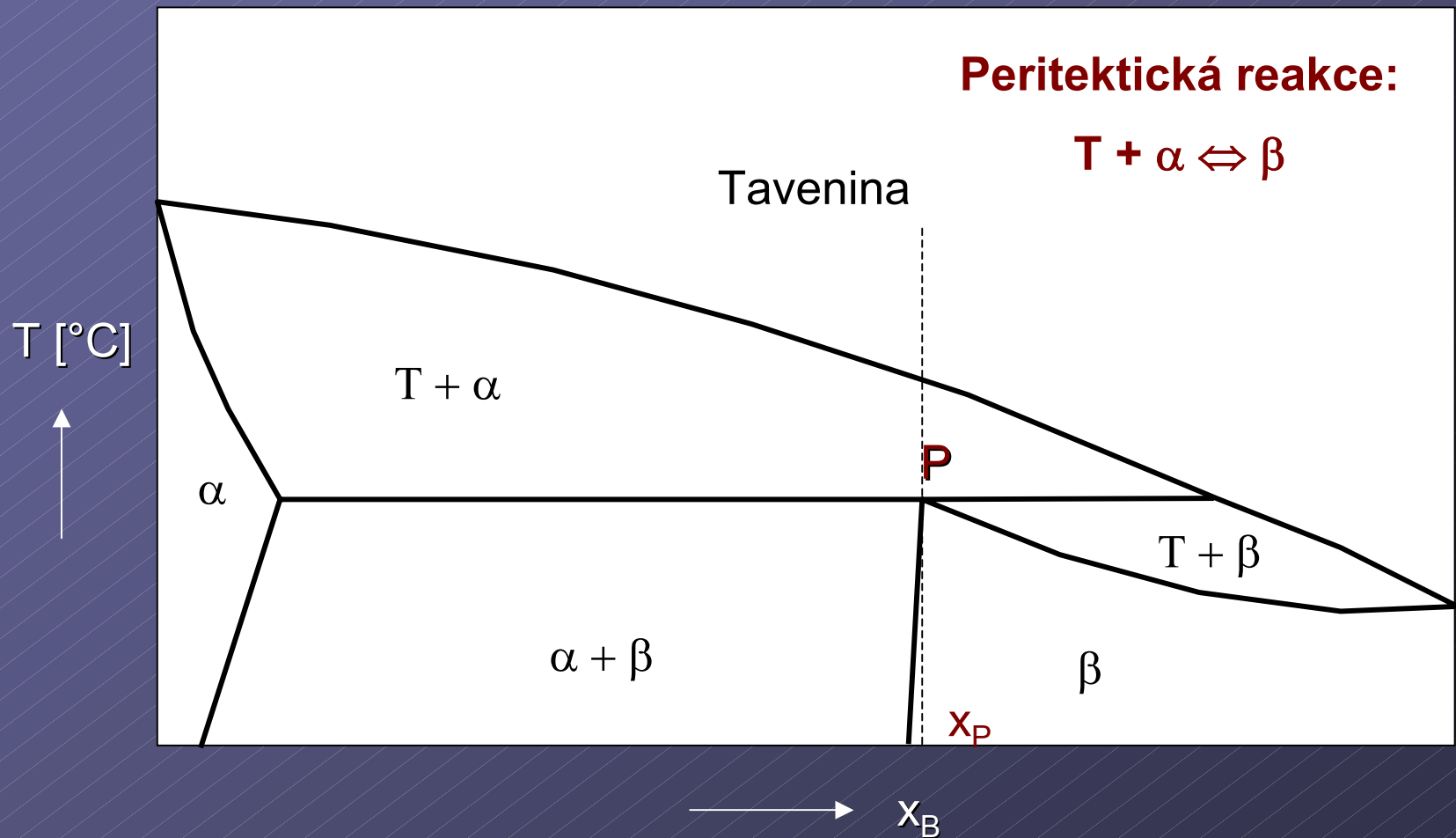
- krystalizace slitin o koncentraci  $x_M$  probíhá, na rozdíl od všech ostatních slitin soustavy, při konstantní teplotě podobně jako u čistých složek. Složení taveniny a krystalů se při krystalizaci nemění  $\Rightarrow$  **kongruentní krystalizace**



## Příklad reálných binárních diagramů III. typu



# IV. TYP BINÁRNÍHO DIAGRAMU S OMEZENOU ROZPUSTNOSTÍ SLOŽEK V TUHÉM STAVU A PERITEKTICKOU PŘEMĚNOU



P – peritektický bod;  $\beta$  - peritektikum

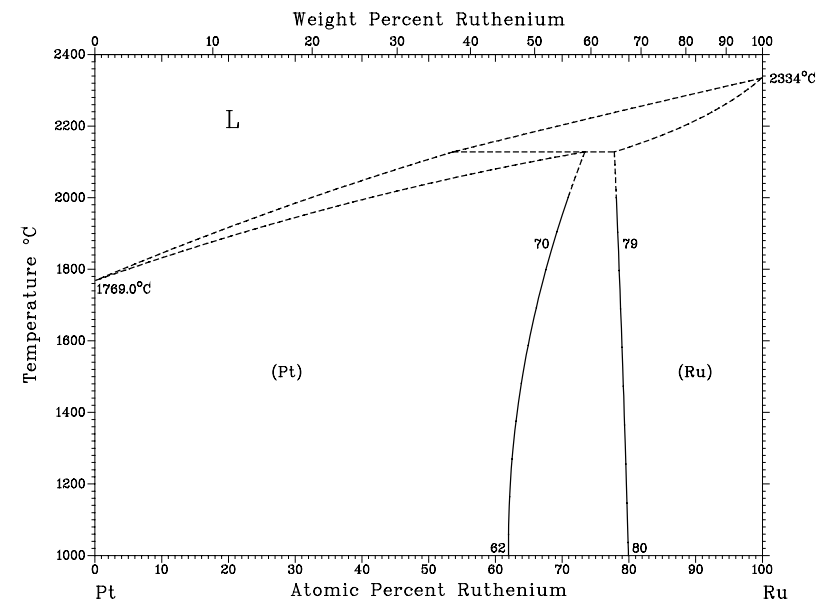
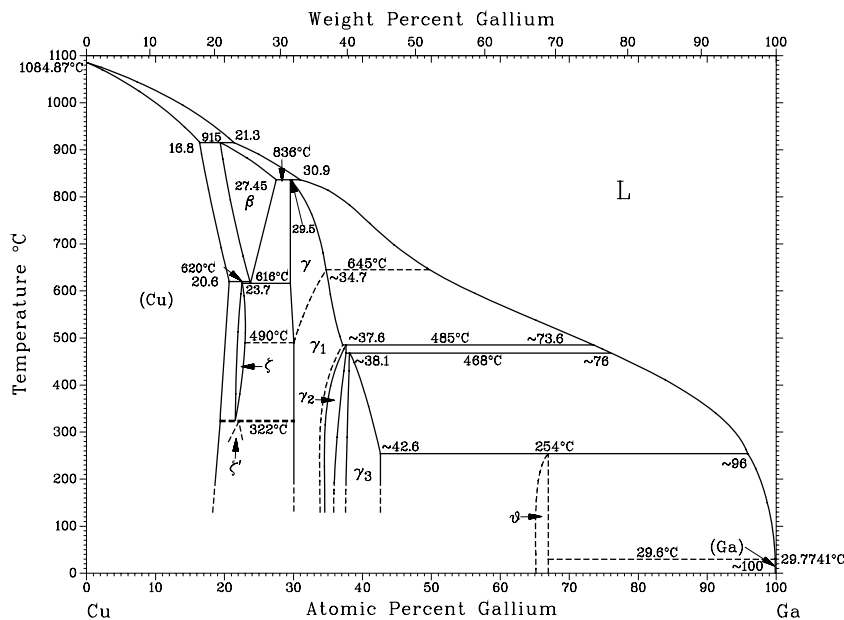


- Obě složky se vzájemně rozpouštějí v tuhém stavu a tvoří dva druhy tuhých roztoků  $\alpha$  a  $\beta$ , které navazují na čisté složky A a B
- Čisté složky mají poměrně velký rozdíl v teplotách tání

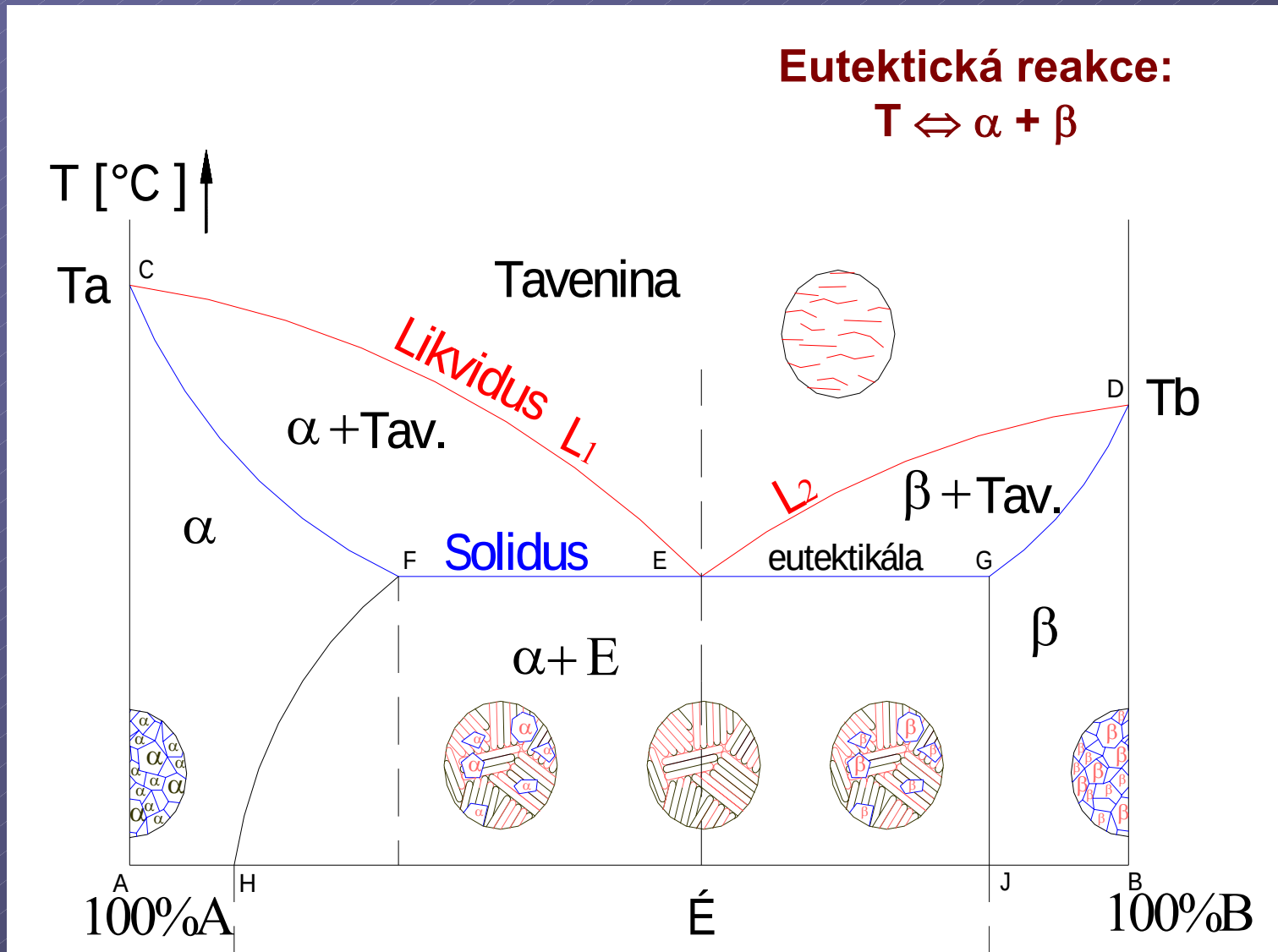
Reakce probíhající v tuhém stavu – **peritektoidní reakce**



## Příklad reálných binárních diagramů IV. typu



# V. TYP BINÁRNÍHO DIAGRAMU S OMEZENOU ROZPUSTNOSTÍ SLOŽEK V TUHÉM STAVU A EUTEKTICKOU PŘEMĚNOU

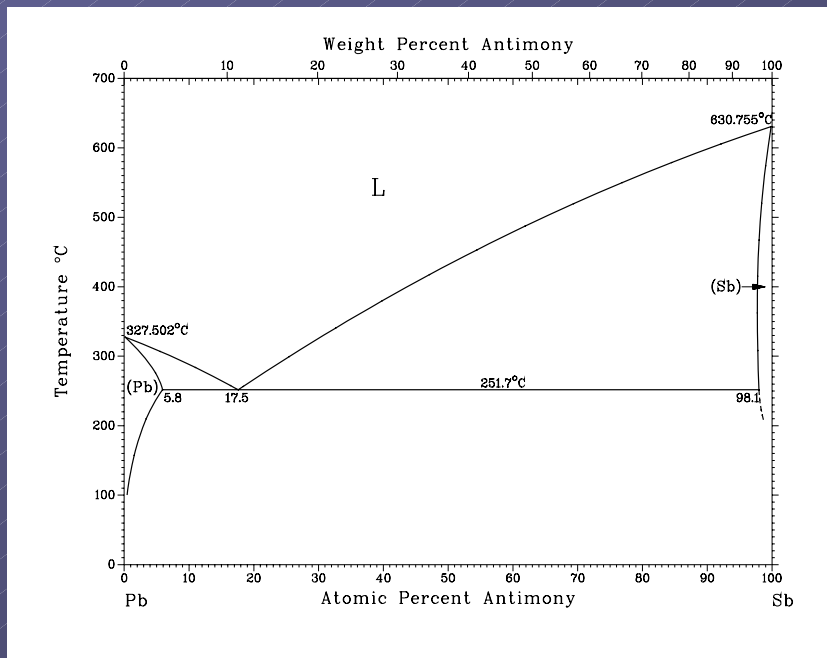


- Obě složky se vzájemně rozpouštějí v tuhém stavu a tvoří dva druhy tuhých roztoků  $\alpha$  a  $\beta$ , které navazují na čisté složky A a B
- Teploty tání čistých složek jsou přísadou druhé složky snižovány. Křivky likvidu proto od teploty tání čistých složek klesají a protnou se v bodě E  $\Rightarrow$  **eutektický bod**
- Eutektická slitina o složení  $x_E$  má nejnižší teplotu tání ze všech slitin daného systému

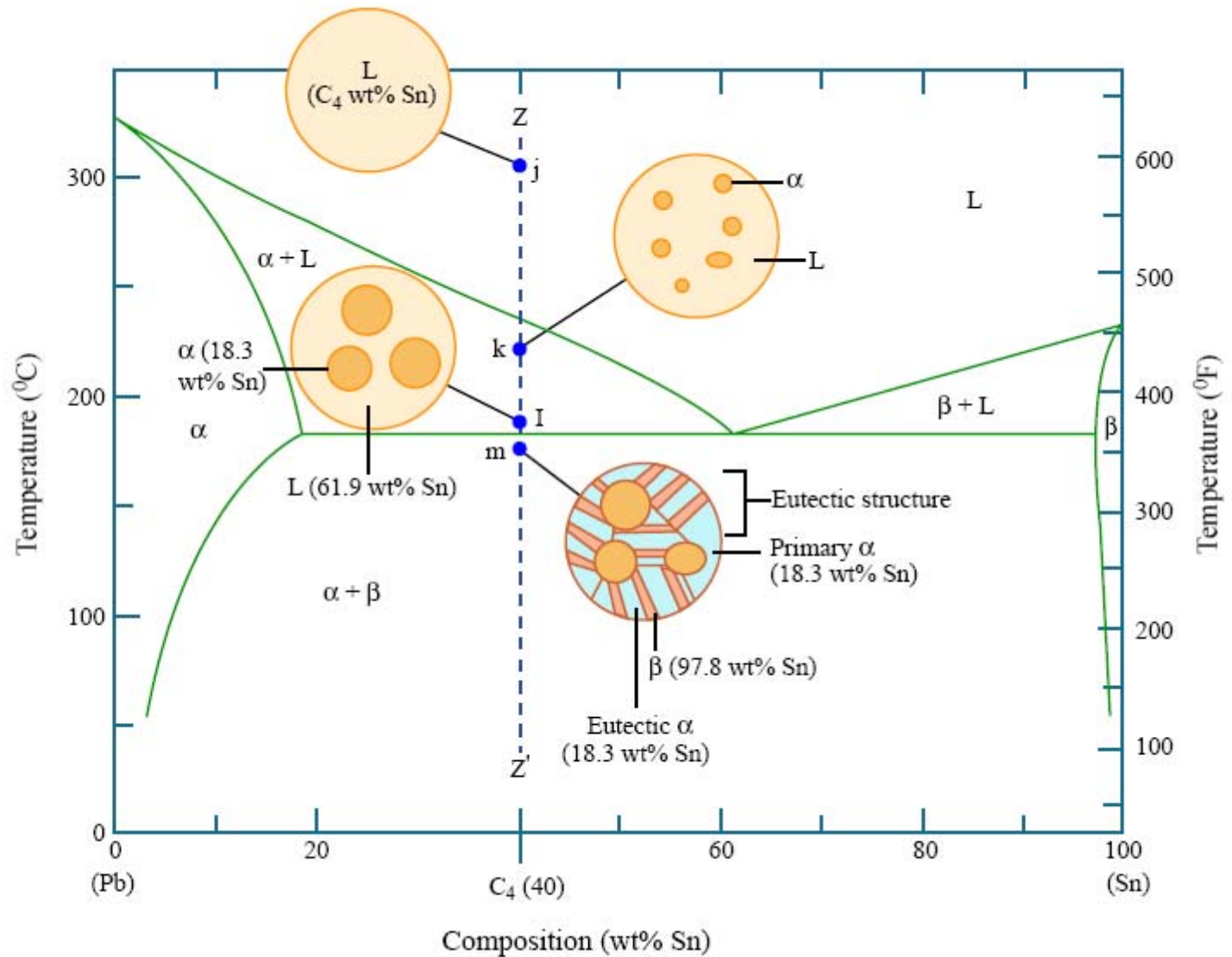
Reakce probíhající v tuhém stavu – **eutektoidní reakce**



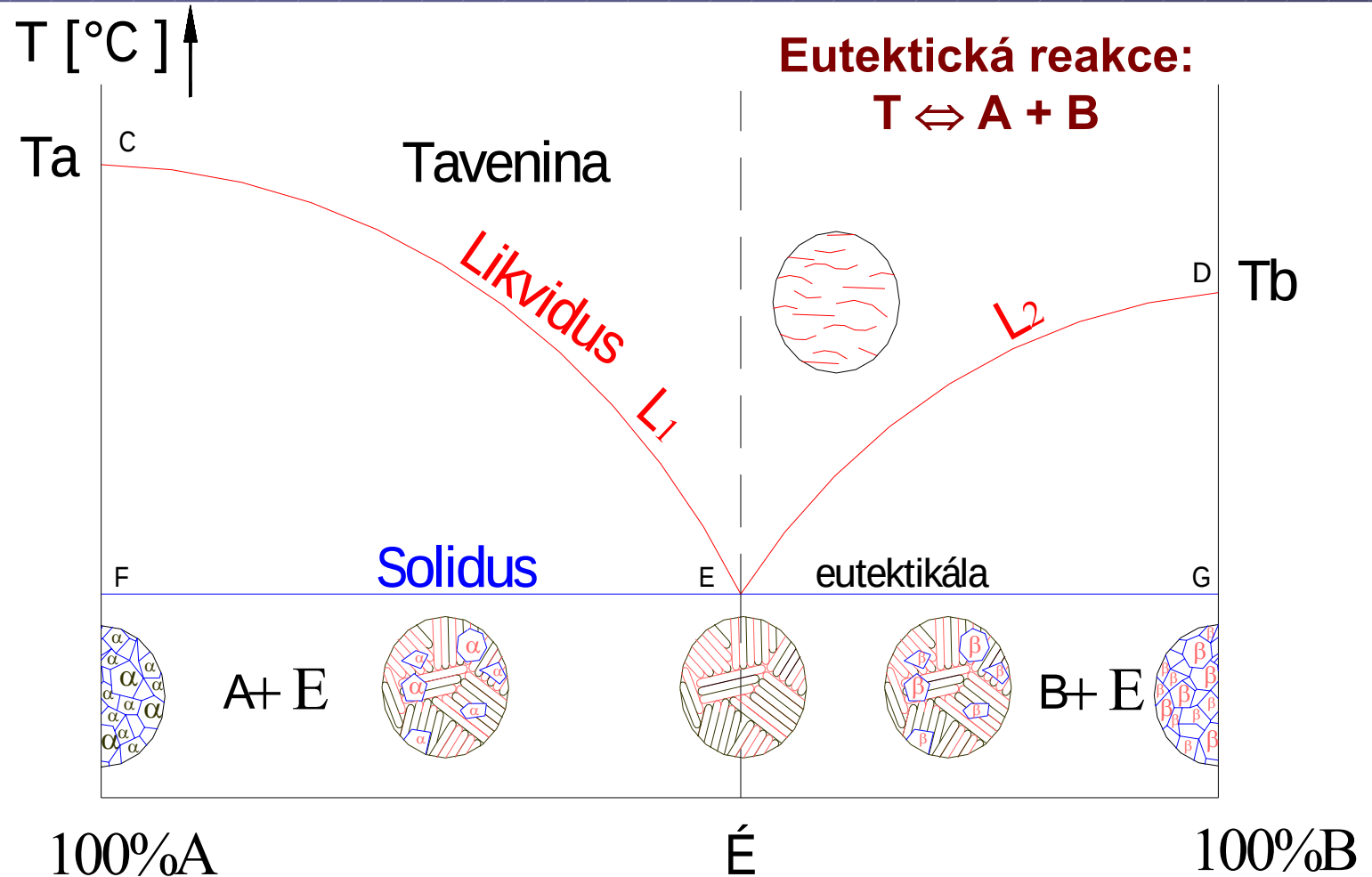
**Příklad reálného binárního diagramu V. typu**



# Schematické znázornění binárního diagramu systému Pb-Sn

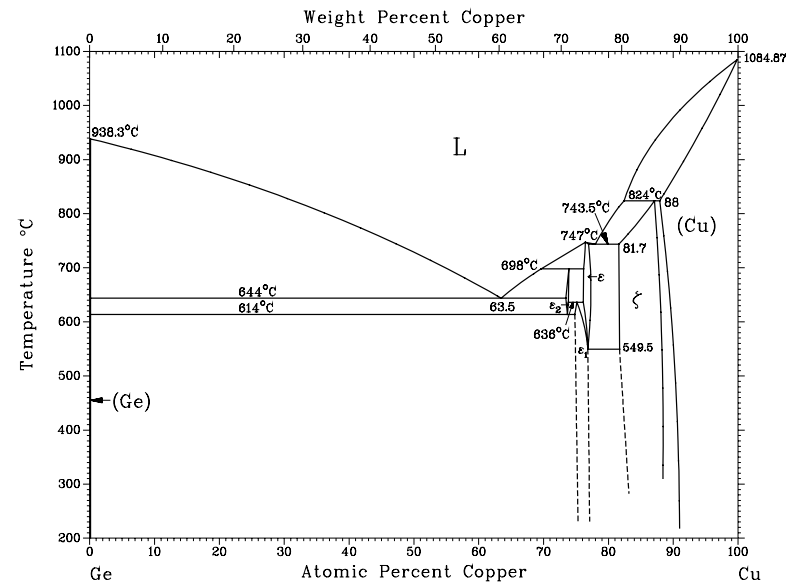
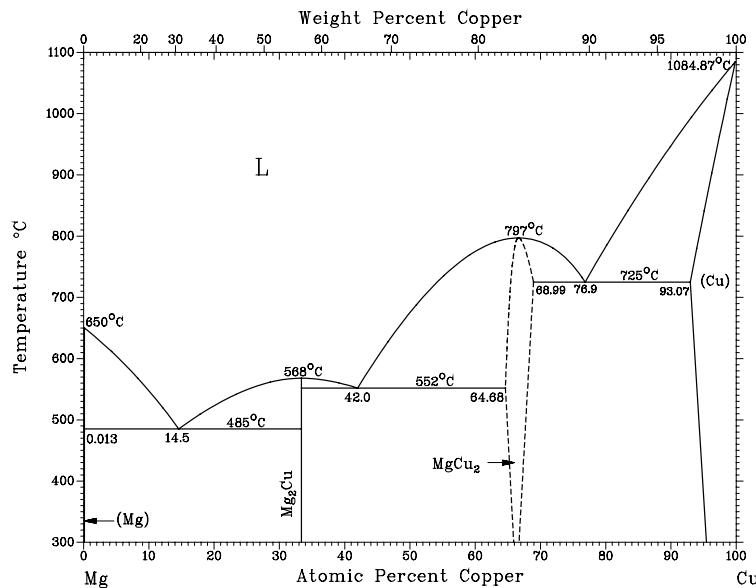


# Va. TYP BINÁRNÍHO DIAGRAMU S ÚPLNOU NEROZPUSTNOSTÍ SLOŽEK V TUHÉM STAVU A EUTEKTICKOU PŘEMĚNOU

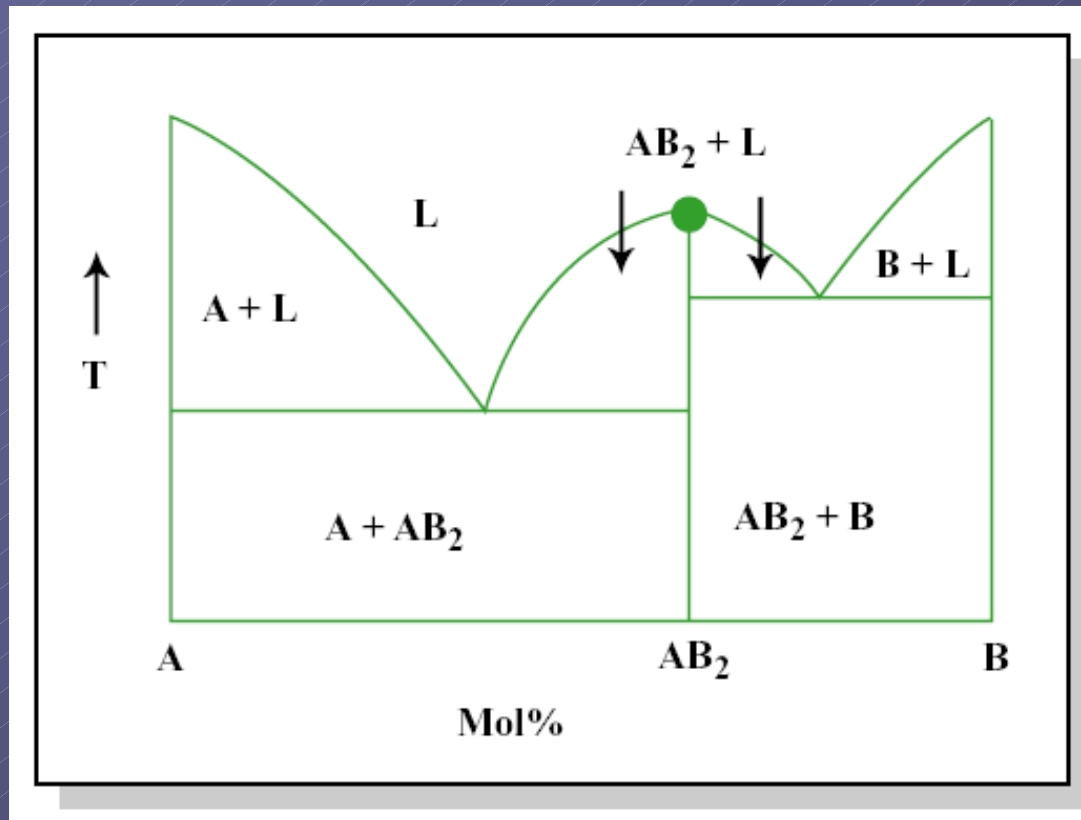


- Úplná nerozpustnost složek binárních slitin v tuhém stavu je velmi vzácná. Jedná se o limitní případ soustav s velmi malou vzájemnou rozpustností
- Je podobný V. typu, ovšem vznikající krystaly nejsou tuhé roztoky, ale čisté složky; eutektikála prochází celou koncentrační oblastí od jedné čisté složky k druhé
- **Eutektikum** je mechanickou směsí obou čistých složek

## Příklad reálného binárního diagramu Va. typu



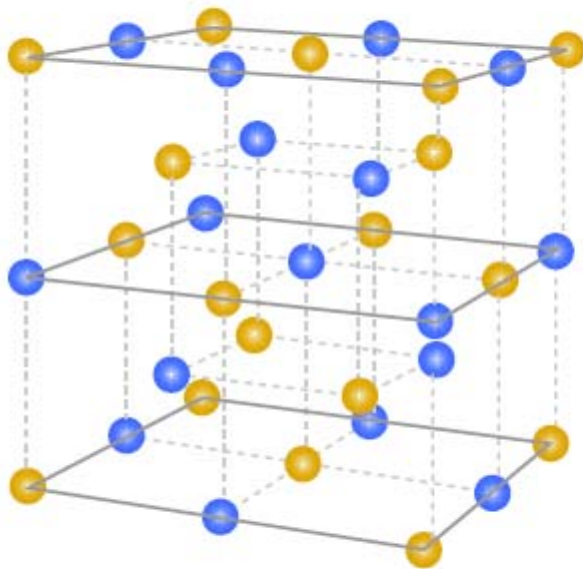
# VZNIK INTERMEDIÁLNÍ FÁZE PŘI KONGRUENTNÍ PŘEMĚNĚ



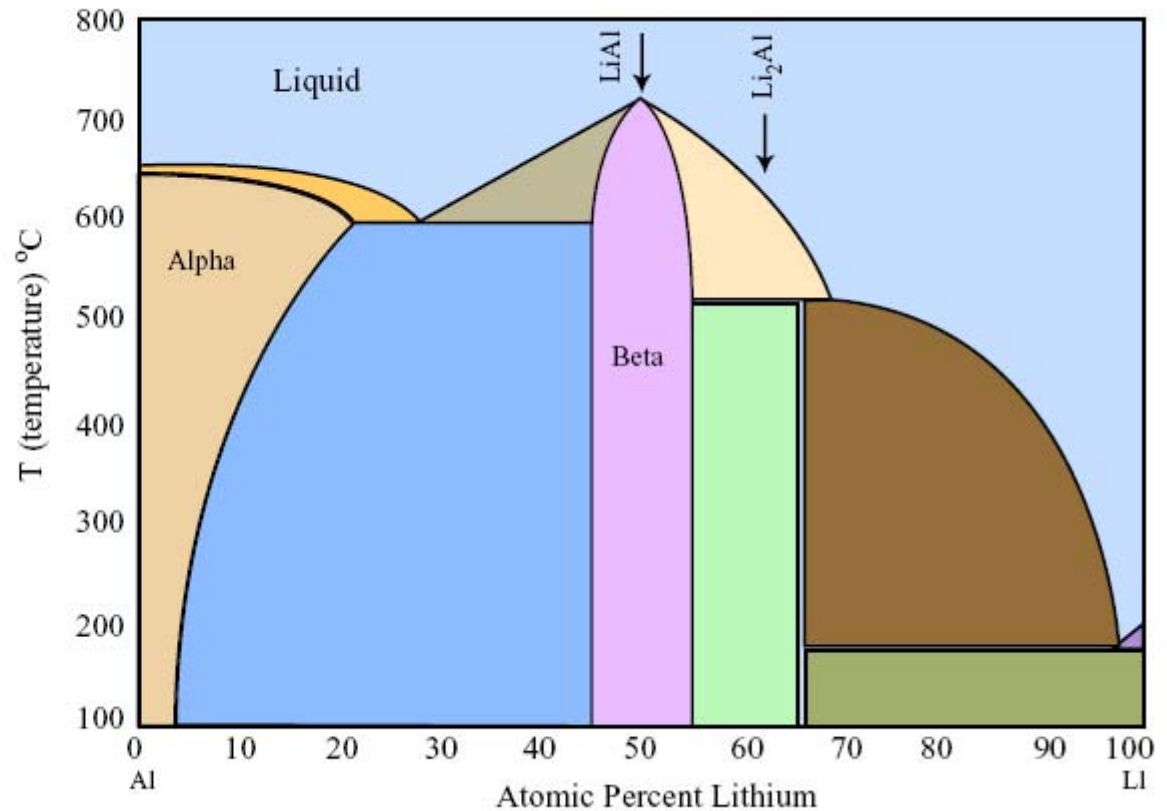
- „Spojení“ dvou diagramů s eutektickou přeměnou – **limitní případ** – intermediální fáze vzniká při jedné koncentraci prvku B
- Intermediální fáze může vznikat i spojením dvou diagramů s peritektickou přeměnou – méně často



# PŘÍKLAD VZNIKU INTERMEDIÁLNÍ FÁZE PŘI KONGRUENTNÍ PŘEMĚNĚ

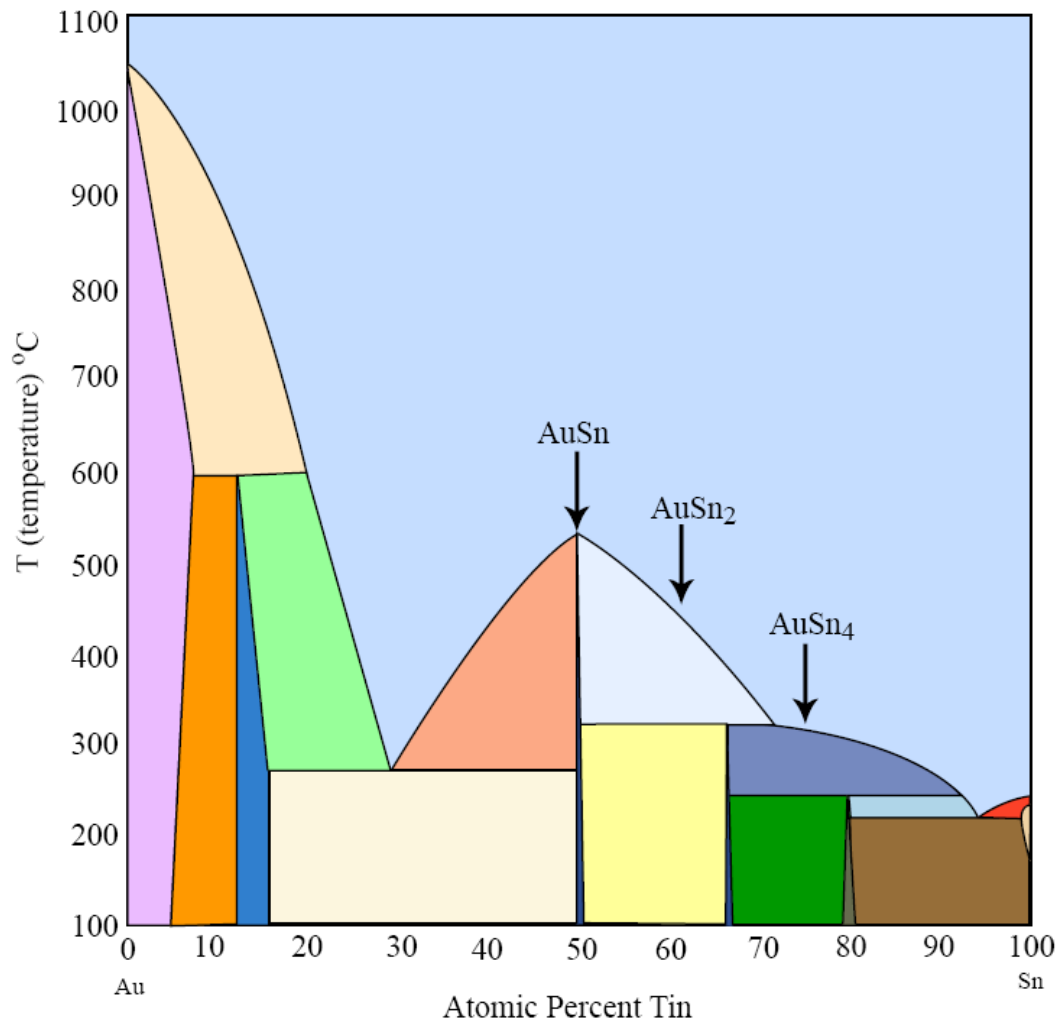


Zintl crystal Structure of LiAl ( $\beta$  phase)<sup>4</sup>





# PŘÍKLAD VZNIKU INTERMEDIÁLNÍ FÁZE PŘI KONGRUENTNÍ PŘEMĚNĚ



Phase diagram of Gold-Tin has seven distinct phases, three peritectics, two eutectics, and one eutectoid reactions.