

1. Příprava binární Pb/Sn slitin a konstrukce fázového diagramu



Nejstabilnějším stavem uzavřené soustavy nereagujících složek za konstantní teploty a tlaku je takový fázový stav, pro který je celková Gibbsova energie soustavy nejnižší. Rovnovážný 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 Gibbovým 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, 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.

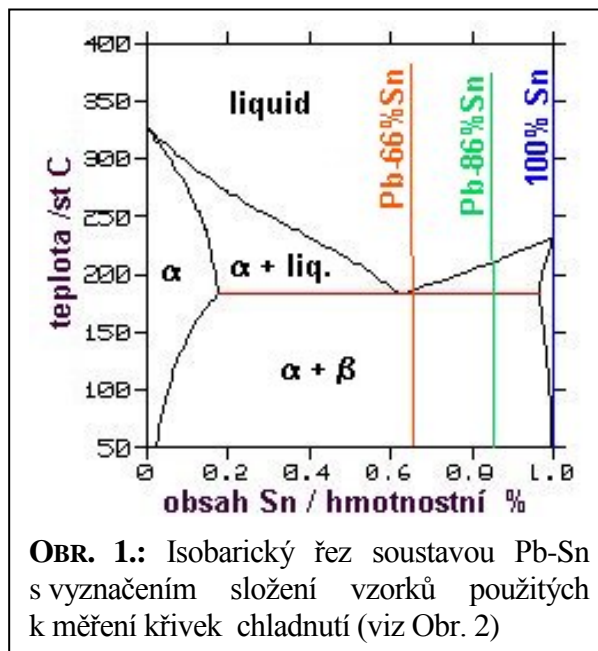
1.a. Ověření fázového diagramu binární soustavy Pb -Sn



Izobarický binární fázový diagram Pb-Sn představuje důležitý zdroj informací o chování slitin olova s cínem. Slitiny Pb- 60wt%Sn a Pb- 50wt%Sn jsou velmi častými nízkotavnými pájkami v elektrotechnice, i když jsou vzhledem k toxicitě olova stále častěji nahrazovány pájkami jiných kovů.

Isobarický řez fázovým diagramem soustavy Pb-Sn při tlaku 1Atm je uveden na **OBR. 1**. Čisté složky mají odlišný bod tání (Pb: 327,462°C, Sn: 231,928°C) a různou vzájemnou rozpustnost v tuhé fázi. Řez fázovým diagramem vykazuje typické vlastnosti soustavy s eutektikem (Pb-61,9 wt%Sn, $T_E=183^\circ\text{C}$).

K sestavení fázových diagramů slitin je možné použít například experimentálně stanovené křivky chladnutí doplněné o metalografické pozorování. Křivky chladnutí získáváme sledováním teploty roztavených slitin při jejich chladnutí, kdy dochází ke krystalizaci a dalším fázovým transformacím, které jsou provázeny změnami v rychlosti ochlazování. Prodlevy a zlomy na křivkách chladnutí (viz **OBR. 2**) poskytují teploty, které odpovídají průsečíkům souřadnice složení slitiny s hranicemi fázových oblastí ve fázovém diagramu.



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

Vzorky použité pro měření křivek chladnutí můžeme dále po ochlazení na laboratorní teplotu použít k metalografické analýze a vzniklé fáze identifikovat například pomocí optického mikroskopu.

Fázové diagramy různých binárních kovových soustav se od sebe velice liší. Řada z nich vytváří například intermetalické fáze a tuhé roztoky s 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 například eutektoidní, peritektická a peritektoidní.



Na povrchu slitin či čistých kovů se tvoří zejména za vyšších teplot stykem s atmosférou oxidické vrstvy, které zamezují spojení zrnků navážky kovů a vytváří povlak na tavenině. Vzniku oxidické vrstvy zamezujeme přidávkem tavidla (například kalafuny). Tavidla redukují oxidy zpět na kovy. Pokud se současně odpařuje je vhodné jej před novým ohřevem doplnit.



ÚKOL: Cílem práce je sestavit izobarický řez fázovým diagramem soustavy Pb-Sn z křivek chladnutí čistého Sn, Pb a jejich několika vybraných slitin Pb-Sn. Součástí práce je metalografická analýza slitin a seznámení se s teplotní kalibrací termočlánků na čisté kovy.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE : Trubková horizontální pec s řízeným ohřevem (LAC1200), kelímky ($2-3\text{ cm}^3$) na vzorky kovů a slitin, manipulační držák pro 5 kelímků, měřič teploty s 5-ti termočlánky (Pt100DIG5), ochranné skleněné kapiláry na termočlánky, měřicí software (TEP2203), metalografická bruska, brusné papíry, leštadlo OPS, metalografický mikroskop s digitálním fotoaparátem, svítilna, ethanol na oplach, laboratorní stojan, azbestová síťka, kahan,

kalafuna, lékařské rukavice, leptadlo (kys. octová 96% (1 díl obj.) + HNO₃ konc. (1 díl), glycerín (8 dílů).

POSTUP: Seznámíme se s obsluhou žhací horizontální pece, zapneme ji a naprogramujeme na lineární vzestup teploty rychlostí 350°C/1hod a následnou prodlevu na této teplotě po dobu 3 hod. Dobu potřebnou pro náběh pece na pracovní teplotu využijeme k zapnutí PC a měřiče teploty s termočlánky. Seznámíme se s obsluhou měřiče teploty a obslužným SW pro záznam křivek chladnutí.

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

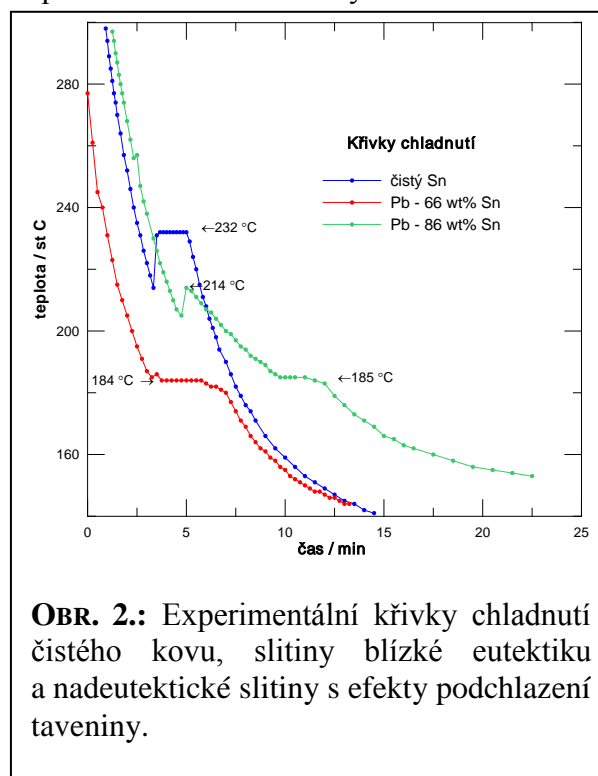
- Přesně odvážíme do dvou váženek čisté olovo a cín tak, aby vznikla slitina požadovaného celkového složení a celková hmotnost byla asi 10gramů.
- Do kelímku vložíme kov s nižším bodem tání (Sn) a kousek kalafuny velikosti obilného zrna. Zahříváme na síťce nad laboratorním kahanem a podle potřeby doplňujeme do kelímku pinzetou zbytek navážky (Pb) do jejího úplného roztavení.
- Vypneme kahan a do keramického kelímku s taveninou umístíme do středu ochrannou skleněnou kapiláru pro uložení termočlánku tak, aby se dotýkala dna. V této poloze necháme zatuhnout.

Připravené kelímky s kapilárami zasuneme do manipulačního držáku. Do skleněných kapilár opatrně zasuneme termočlánky, ke každému vzorku přidáme zrno kalafuny a držák vložíme do pece do pozice, ve které bude probíhat chladnutí. Otvor pece zajistíme izolační zátkou.

OHŘEV. Po dosažení teploty 350°C v peci začneme zaznamenávat data do PC (vhodná frekvence záznamu je po 2sec, budeme zaznamenávat ohřev i chladnutí bez přerušení snímání teploty). Na dobu nezbytnou pro následnou manipulaci odstraníme zátku a držák s 5-ti vzorky zasuneme do středu pece s homogenním teplotním polem. Při manipulaci dbáme na svislou polohu kelímků, kterou kontrolujeme značkou na držáku. Při ohřevu vzorků se snažíme přibližně identifikovat teploty tání. Po úplném roztavení ještě posečkáme asi 3-5 minut.

MĚŘENÍ KŘIVEK CHLADNUTÍ: Nejprve se ujistíme o stálé funkčnosti záznamu teplot. Odstraníme izolační zátku a držák se vzorky vysuneme z pece do pozice na kraji pece pro chladnutí. Pec zátkou uzavřeme. Vzorky necháme bez vnějšího zásahu chladnout a přitom stále pokračujeme v záznamu teplot. Získáváme tak křivky chladnutí (viz **OBR. 2**).

Měření ukončíme po ochlazení na cca 100°C. Vzorky ponecháme v peci dochlazit, případně je můžeme vizuálně zkontrolovat.

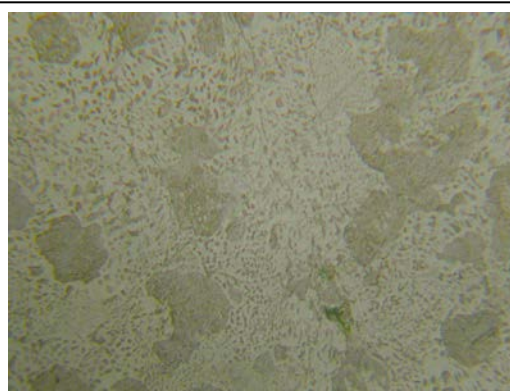


OBR. 2.: Experimentální křivky chladnutí čistého kovu, slitiny blízké eutektiku a nadeutektické slitiny s efekty podchlazení taveniny.

METALOGRAFIE VZORKŮ: K pozorování použijeme již připravené vzorky. Pokud nejsou k dispozici, je nutné použít vzorky použité pro měření křivek chladnutí (tyto vzorky roztavíme, vyjmeje kapiláry a odlejeme do připravených formiček).

Metalografii provádíme takto:

- Na metalografické brusce brousíme vzorek pod vodou brusnými papíry (zrnitost 200, 500, 750). Provedené závěrečné leštění emulzí OSP, opláchneme 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. Při každém zvětšení vyfotíme i kalibrační měřítko. Načrtneme si a popíšeme struktury pozorované u slitin a u čistých kovů. Získané snímky porovnáme s metalografickým atlasem.



OBR. 3.: Mikrostruktura nadeutektické slitiny Pb-86wt%Sn po ochlazení na laboratorní teplotu. Tmavé větší oblasti jsou zrna fáze bohaté na Sn, zbytek je dvoufázové eutektikum.

KALIBRACE TERMOČLÁNKU NA ZNÁMÉ FÁZOVÉ TRANSFORMACE: Použijeme tabelované teploty vhodných fázových transformací (např. tání Pb, Sn, PbSn-eutektika, tání jiných čistých kovů, bod varu vody, tání ledu) a vhodným experimentem změříme napětí vykazované používaným termočlánekem nejméně pro dvě teplotně odlišné fázové transformace. Z tohoto důvodu je vhodné například využít opakovaného výše uvedeného experimentu s tím, že při měření křivek chladnutí vhodně přehodíme články v kapilárách. Se způsobem kalibrace u použitého měřiče teploty se seznámíme v jeho návodu.



ZPŮSOB VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ: Záznam dat o čase a teplotě při měření křivek chladnutí převedeme například pomocí programu MS EXCEL do zpracovatelného formátu. Z těchto dat vyhodnotíme experimentální teploty fázových přeměn *liquid/solid*, *liquid/(liquid+solid)* a *(liquid+solid)/eutecticum*. Získané hodnoty transformačních teplot zadeseme pro jednotlivé chemické složení slitin do **OBR. 1**. Porovnáme získané experimentální teploty s fázovými hranicemi na fázovém diagramu Sn-Pb. Přiložíme snímky struktur.



PROTOKOL: Vyhodnocené křivky chladnutí čistých kovů a slitin. Tabulka s experimentálními a tabelovanými teplotami fázových transformací vyhodnocenými z křivek chladnutí. Fázový diagram s experimentálními teplotami. Snímky struktur s popisem fází a měřítkem.