

VERŐ BALÁZS – CSIZMAZIA JÁNOS – JANÓ VIKTÓRIA – RÉGER MIHÁLY

## Az eutektikus ötvözetek öntvényeinek dermedése

*A dolgozatban a szerzők az eutektikus ötvözetek öntvényeinek dermedését elemzik. Megállapítják, hogy az öntvény anyagának dermedésében a termikus és az összetételi túlhűlés egyaránt szerepet játszik. Az eutektikus összetételű olvadék  $\Delta T$  túlhűlés mellett lejátszódó dermedési folyamatának hajtóerejét a dermedési front előtt lévő olvadék tényleges ( $T$ ) hőmérséklete és ennek összetétele által meghatározott likvidushőmérséklete ( $T_L$ ) közötti különbségre vezetik vissza. Amennyiben adott tartományban  $T_L > T$ , akkor a folyamat  $\Delta G$  hajtóereje a dermedési fronttól távolodva nő, ami egyben a növekedés termodinamikai feltételét jelenti. Az elemzés a lemezes eutektikum képződésére vonatkozik.*

### 1. Bevezetés

Előző két dolgozatunkban [1, 2] a színelemek és a szilárd oldatos ötvözetek öntvényeiben lejátszódó dermedési folyamatot elemeztük. Megállapítottuk, hogy az olvadék/szilárd fázis határfelülettől az öntvény közép-vonala felé haladva a folyamat hajtóerejének, a  $\Delta G$  szabadentalpia-különbségnek növekednie kell. Ez a feltétel eltérő módon valósul meg a tiszta fémek és a szilárd oldatos öntvények dermedésekor.

A tiszta fémek dermedésekor a kristályosodási frontban az olvadékban a felszabaduló dermedési hő

hatására negatív hőmérsékleti gradiens alakul ki, és így az olvadék egy bizonyos térfogatában a termikus túlhűlés és a vele egyértelmű kapcsolatban lévő szabadentalpia-különbség is növekedni fog. Szilárd oldatos ötvözetekben, elsősorban a növekvő dendritek csúcsa előtt az ötvözőelemek lassú olvadékbeli diffúziója miatt kialakul az ún. összetételi túlhűlés, amelynek eredményeképpen még pozitív olvadékbeli hőmérsékleti gradiens mellett is teljesülhet a növekedés termodinamikai feltétele [3], nevezetesen

$$\Delta G \text{ nő, ha } x \text{ nő} \quad (1)$$

ahol  $\Delta G$  – az olvadék és a kristályos fázis közötti szabadentalpia-különbség,

$x$  – helykoordináta, általában a dermedési fronttól mért távolság. A dermedési front helyzetét az öntvény falához viszonyítva  $x_0$  jelöli a későbbiekben.

Az eutektikus ötvözetek öntvényeiben lejátszódó dermedés tárgyalásakor arra keresünk választ, hogy az (1) szerint megfogalmazott feltétel hogyan teljesedik.

### 2. Eltérések és hasonlóságok

A tiszta fémek és a szilárd oldatos

ötvözetek öntvényeinek dermedési folyamatait az  $x = x(t)$ , a  $T = T(x, t)$  és a  $T = T(x, t_i)$  egymással szorosan összefüggő függvények kapcsolat-szerűen elemeztük.

A tiszta fémek öntvényeinek dermedési folyamatának termikus viszonyait a termodinamikai feltételt egyértelműen és közvetlenül megjelenítő  $T = T(x, t_i)$  kapcsolatból kiindulva és az  $x = x(t)$  kéregnövekedési törvényt segítségül véve tárgyaltuk. A három függvénykapcsolatban  $t$  jelöli a dermedési időt, míg az  $i$  alsó indexszel a kérdéses változó konkrét értékét jelöltük. Megállapítottuk, hogy – a várakozással ellentétben – a  $T = T(x, t)$  lehülési görbén nincs izoterm szakasz, és a  $T = T(x, t_i)$  és a  $T = T(x, t)$  diagramok jellegüket tekintve hasonló lefutásúak. Másképpen megfogalmazva ez azt jelenti, hogy a tiszta fémekben az oszlopos dendritek növekedése lényegében véve határfelületi jelenségként értelmezhető. A dendritek növekedésének ebben a szakaszában ugyanis nem jelölhető ki az a térfogatrész, amelyre nézve a Gibbs-féle fázisszabály 0 szabadsági fokot adna eredményül. (Megjegyzés: a Gibbs-féle fázisszabálynak az adott esetre való alkalmazása egyébként is számos problémát vet fel, hiszen nem végtelen lassú lehűlés mellett vizsgáljuk a jelenségeket.) Az eutektikus ötvözetek dermedési folyamata a színelemek dermedéséhez abban hasonlít, hogy egyensúlyi körülmények között mindkét ötvözet típus dermedése nonvariáns folyamatot jelent. A két ötvözet típus lehülési görbéje alakjukat tekintve megegyezik, de az eutektikus ötvözetek lehülési görbéjén az izoterm szakasz mindig kisebb hőmérsékleten van, mint az eutektikumot alkotó két színelem olvadáspontja közül bármelyiké.

**Verő Balázs** és **Janó Viktória** szakmai életrajzát a 2016/2., **Csizmazia János** szakmai életrajzát 2015/1. számunkban közzeltük.

**Réger Mihály** 1985-ben szerzett kohómérnöki diplomát a Nehézipari Műszaki Egyetem Kohómérnöki Karán. Először iparvállalatoknál dolgozott, majd kutatómérnökként a csepeli AGMI-ban és a VASKUT-ban. Ebben az időszakban kezdett foglalkozni az acélok kristályosodásának és a folyamatos öntés technológiájának komplex témakörével, kutatási eredményeit PhD, majd akadémiai doktori értekezésben összegezte. Az Óbudai Egyetem és jogelőd intézményeiben 1992 óta különböző beosztásokban végző oktatói és tudományos tevékenységet, jelenleg az egyetem rektori feladatait látja el.

A szilárd oldatos ötvözetek öntvényeinek dermedési folyamatát az öntvény adott pontjában érvényesülő  $T = T(x_i, t)$  lehülési görbe feltételezett alakjából kiindulva tárgyaltuk, és megkülönböztettük a dendritcsúcs ( $x_{cs}$ ) és a dendrittörzs ( $x_t$ ) időbeli növekedését leíró függvényt.

Az  $x_{cs} = x_{cs}(t)$ , az  $x_t = x_t(t)$ , valamint a  $T = T(x_i, t)$  görbék segítségével megszerkeszthető  $T = T(x_i, t)$  görbék alakja nagy hasonlóságot mutatott a  $T = T(x_i, t)$  görbékkel. (Megjegyezzük, hogy a színfémek öntvényeinek dermedésekor a  $T = T(x_i, t)$  görbék alakjából indulunk ki.) Ez az eredmény össz-

hangban van a tiszta fémek esetére kapottal.

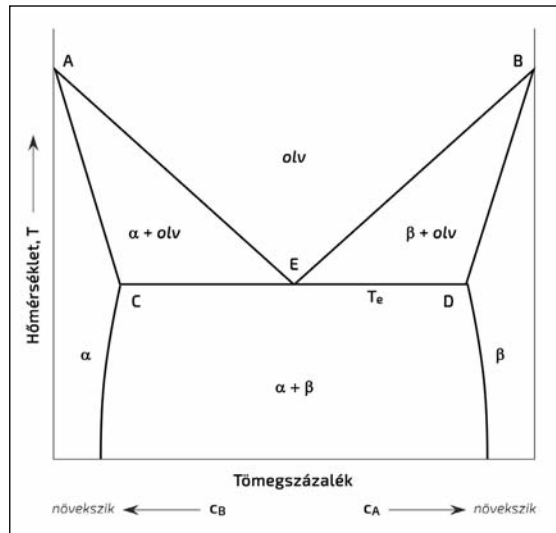
A dendritek növekedésekor a viszonylag csekély hőhatás miatt a dendritcsúcsnál nem alakul ki negatív hőmérsékleti gradiens, és ezért a termikus viszonyok önmagukban nem tudják biztosítani a növekedés feltételeit. Ehhez – amint arra már utaltunk – csak az ötvözőfém lassú olvadékbeli diffúziója által irányított összetételi túlhűlés teremt meg a lehetőséget még pozitív hőmérsékleti gradiens esetén is.

Az eutektikus dermedési folyamatnak mélyebb ismerete nélkül is könnyen belátható, hogy az eutektikumot alkotó két szilárd oldatfázis és az olvadék érintkezési határán szükségszerűen fellép az összetételi túlhűlés lehetősége, legyen az adott helyen a hőmérsékleti gradiens akár pozitív, akár nulla, vagy akár negatív.

A szilárd oldatos és az eutektikus ötvözet dermedése között egyensúlyi körülmények mellett a szabadsági fokok számában van eltérés. Arra a kérdésre, hogy az eutektikus dermedéskor a lehülési görbén annak nonvariáns jellege megmutatkozik-e, csak a dolgozat végén adunk választ.

### 3. Az eutektikus dermedés folyamata

A 2. fejezetben bemutattuk, hogy a tiszta fémek és a szilárd oldatos ötvözetek öntvényeiben lejátszódó dermedés folyamatával kapcsolatos megállapítások részben figyelembe vehetők az eutektikus ötvözetek dermedése-



■ 1. ábra. Egy kétalkotós eutektikus rendszer egyensúlyi fázisdiagramja. Az A és B alkotó egymással szilárd oldatot is képez

kor is. Mint látni fogjuk, az eutektikus ötvözetek dermedésekor egyes tényezők hatása még egyértelműbben kirajzolódik, mint a korábban tárgyalt két esetben.

Hangsúlyozva, hogy az öntvényekben lejátszódó dermedési folyamat nem tekinthető egyensúlyi körülmények között lejátszódónak, az elemzést mégis célszerű az 1. ábrán látható egyensúlyi fázisdiagramból kiindulva elvégezni. (Megjegyzés: az Ag-Cu biner rendszernek pontosan ilyen az egyensúlyi fázisdiagramja.)

Az E pontnak megfelelő összetételű ötvözet egyensúlyi körülmények között a  $T_E$  eutektikus hőmérsékleten egyensúlyban van az eutektikumot alkotó két szilárd oldat fázissal ( $\alpha$ - és  $\beta$ -fázis, a C és D pontnak megfelelő összetétellel). Ahhoz, hogy az olvadék teljes tömegében megszilárduljon, az olvadéknak  $\Delta T$  mértékben túl kell hűlnie. Ahhoz, hogy az eutektikus ötvözetek egyensúlyi fázisdiagramjából adódó megállapításokat az ilyen típusú ötvözetek dermedési folyamatára is alkalmazhassuk, figyelembe kell vennünk azt a körülményt, hogy a túlhűlés mértékével arányosan módosul a két likviduszgörbe helyzete is. Ennek okát és következményeit a későbbiekben részletesen tárgyaljuk.

Az eutektikumot alkotó két fázis, az  $\alpha$ - és a  $\beta$ -fázis nem teljesen egyenrangú résztvevői az eutektikum kialakulásának. Az eutektikum két fázisa közül a túlhűlésre kevésbé hajlamos fog először megjelenni az olvadékban. A szilárd oldat és az olvadék

határfelületén az eutektikum másik fázisának csírái már heterogén folyamat eredményeképpen alakulhatnak ki. Az eutektikum szövetszerkezeti jellegzetességeit így tehát a csíráképződés folyamata, valamint az eutektikumot alkotó két fázis közötti határfelületi energia nagysága szabja meg. E két tényező egymáshoz való viszonya alapján változatos felépítésű eutektikumok alakulhatnak ki. Abban az esetben, ha a csíráképződési hajlam nem jelentős, és a határfelületi energia szerepe elhanyagolható, akkor lemezes szerkezetű eutektikum alakul ki. A lemezes szerkezetű eutektikum lemez-

kéi abban az irányban fejlődnek, amelyben a kristálytani orientációtól is függő  $\gamma_{\alpha-\beta}$  felületi feszültség a legkisebb. (Megjegyzés: a lemezes szerkezetű eutektikum kialakulásának tárgyalása ismert, de a többi változat kialakulásának szabatos leírása még várat magára.)

Ahogy már említettük, termodinamikailag a lemezes eutektikum képződését tudjuk értelmezni leginkább. Így a továbbiakban csak ezzel az esettel foglalkozunk. Mivel a lemezes eutektikum kialakulásakor a csíráképződés szerepe elhanyagolható, a lemezek növekedését lényegében a dermedési front előtti olvadékban lejátszódó diffúziós folyamatok sebessége határozza meg, az öntvény termikus viszonyai mellett.

### 3.1. Az eutektikus ötvözetek öntvényeire jellemző $T = T(x_i, t)$ görbe jellege

Hasonlóan a színfémek dermedési folyamatának jellemzésekor alkalmazott sorrendhez, a jelen esetben is a  $T = T(x_i, t)$  görbe elméleti megfontolások alapján elfogadott alakjából indulunk ki. Ezt a választást az indokolja, hogy egyensúlyi körülmények között mindkét folyamat nonvariáns. Az eutektikum kialakulásának feltételeként az eutektikus olvadéknak a  $T_E^s$  eutektikus hőmérsékletéhez viszonyított  $\Delta T$  mértékű túlhűlését feltételezzük, ahol  $T_E^s$  az  $s$  lemeztávolságú eutektikum eutektikus hőmérséklete. A 2. ábrán a  $T-x$  koordináta-rendszer-

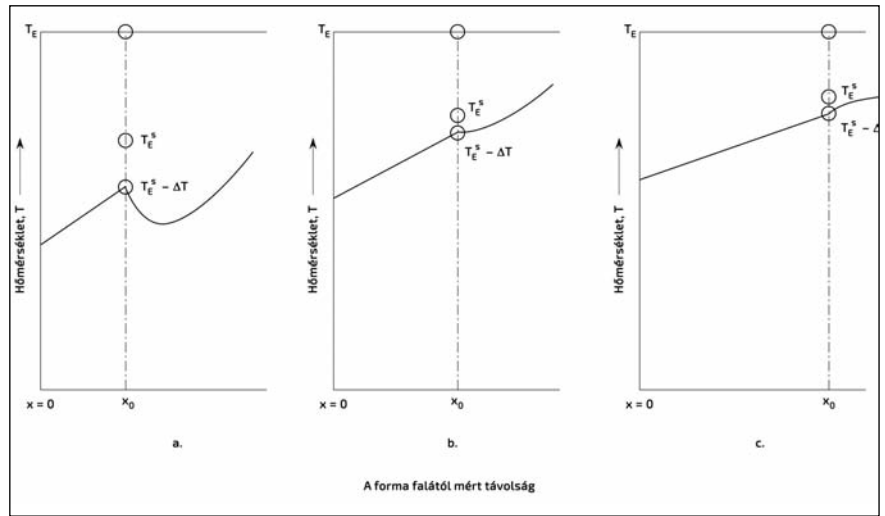
ben ezért a  $T_E$  hőmérséklet mellett bejelöltük a  $T_E^s$  hőmérsékletet és a  $\Delta T$  túlhűlési mértéket is. Ez utóbbi két adat csak adott  $x_0$  távolságnál érvényes. Nyilvánvaló tehát, hogy adott  $t_i$  időpontban az eutektikumra dermedt olvadék  $x_0$  helyen van. Elvileg három esetet különböztethetünk meg:

– A  $\Delta T$  mértékben termikusan túlhűlt eutektikus olvadékban a dermedési front előtt negatív hőmérsékleti gradiens alakul ki. Ez a helyzet hasonló a színfémek oszlopos dendritjeinek növekedésekor tapasztalttal. Ebben az esetben a termikus viszonyok önmagukban biztosíthatják a növekedés feltételeit.

– Elvileg az is lehetséges, hogy a dermedési front előtt – egy rövid szakaszon – a hőmérsékleti gradiens értéke nulla, és hasonlóan a színfémek ötvényeinek harmadik zónájában fellépő helyzethez, a lemezes eutektikum növekedése megállhat, és a csírképződés is újra szerephez juthat.

– A harmadik esetben a dermedési front előtti olvadékban pozitív a hőmérsékleti gradiens, az eutektikum lemezeinek növekedését a front közelében kialakuló összetételi túlhűlés biztosítja.

A  $T_E$ ,  $T_E^s$  eutektikus hőmérsékletnek és a  $\Delta T$  termikus túlhűlés mértékének pontosabb, az eutektikus der-



■ 2. ábra. Az eutektikus dermedési frontnál ( $x_0$ ) kialakuló termikus viszonyok lehetséges esetei.  $T_E$  jelenti az egyensúlyi eutektikus hőmérsékletet,  $T_E^s$  az  $s$  lemeztávolságú eutektikum eutektikus hőmérsékletét, és  $\Delta T$  a  $T_E^s$ -hez viszonyított túlhűlés mértékét. a)  $x_0$ -nál negatív hőmérsékleti gradiens, b)  $x_0$ -nál a hőmérsékleti gradiens értéke nulla, c)  $x_0$ -nál pozitív hőmérsékleti gradiens

medés viszonyaihoz igazodó értelmezését a 3.2. pontban adjuk meg.

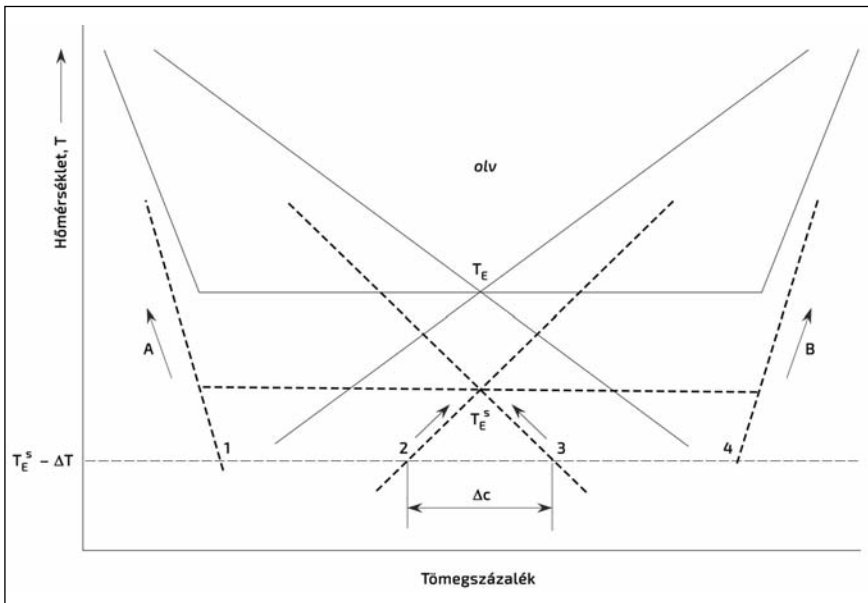
A termikus viszonyokat szimulációs technikával lehet felderíteni, amennyiben ismertek a fizikai és hőtani jellemzők. A szimulációeredmények mérésekkel történő validálása nehézséget okozhat, mert az olvadékba benyúló termoelem – mint heterogén csírképződési hely – a dermedési viszonyokat és így a termikus viszonyokat is megváltoztathatja. Hangsúlyoznunk

kell azt is, hogy a termikus viszonyok ismerete önmagában nem elegendő az eutektikus dermedés hajtóerejének meghatározásához.

### 3.2. Az eutektikum dermedési frontja előtti olvadék likvidusz-hőmérsékletének változása, a $T_L = T_L(x)$ görbe jellege

Amint azt a [2] cikkünkben tárgyaltuk, szilárd oldatos ötvözetekben a dendritek növekedésének lehetőségét és az öntött szövet morfológiai jellemzőit a  $T = T(x, t_i)$  és a  $T_L = T_L(x, t_i)$  görbe kölcsönös helyzete, egymáshoz való viszonya határozza meg. A  $T = T(x, t_i)$  görbe lehetséges lefutásának (lásd 2. ábra) felvázolása után következő lépésként az eutektikus kristályosodásra érvényes  $T_L = T_L(x, t_i)$  görbék alakját kell elemeznünk.

Ahogy azt már a 3. fejezetben említettük, hibát követnénk el, ha közvetlenül az egyensúlyi fázisdiagramból indulnánk ki. Ezt elkerülendő, [4] nyomán a 3. ábrán látható diagramot vesszük alapul. Ebben a diagramrészletet tüntettük fel. Lemezes eutektikum kristályosodásakor az egyensúlyi viszonyokat a végtelen nagy lemeztávolság  $s = \infty$  fejezi ki. A „nem egyensúlyi” és vastag vonallal jelölt diagram pedig az  $s$  lemeztávolság konkrét értékére vonatkozó „egyensúlyi” helyzetet tük-



■ 3. ábra. Vázlat a lemezes eutektikumot alkotó  $\alpha$  és  $\beta$  szilárd oldattal egyensúlyt tartó olvadékok összetételének meghatározásához. A vékony folytonos vonallal ábrázolt egyensúlyi diagram  $s = \infty$  lemeztávolságú eutektikum képződésére vonatkozik, míg a szaggatott vonallal jelzett  $s < \infty$  lemeztávolságú eutektikum képződésére érvényes. A szaggatott vonallal ábrázolt fázisdiagram vonalai a dermedés során változnak, hiszen ha  $x_0$  nő, akkor  $T_E^s \rightarrow T_E$  és  $\Delta T \rightarrow 0$

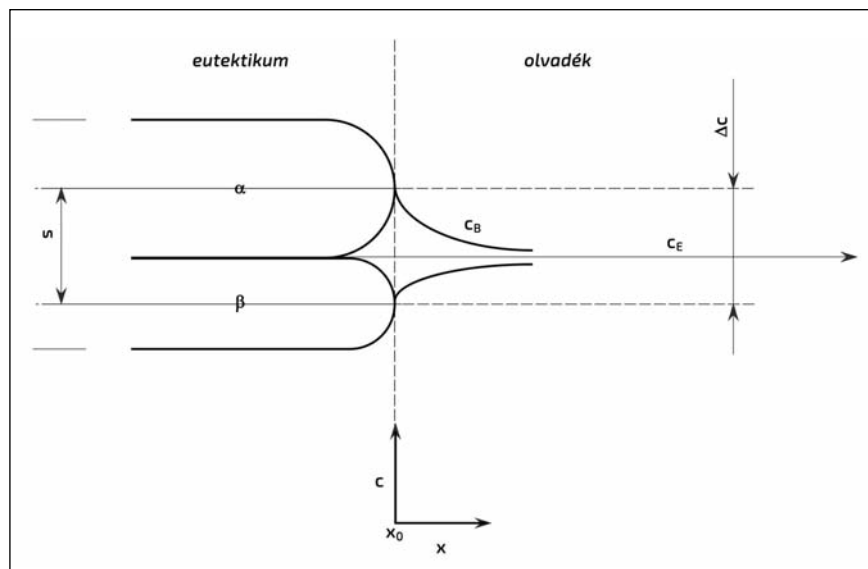
rozi. Jelöljük a szaggatott vonallal jelzett diagramban az eutektikus hőmérsékletet  $T_E^s$ -sel. A  $T_E$  és a  $T_E^s$  hőmérsékletek közötti különbség szolgáltatja azt a szabadenergia-többletet, amelyet a rendszer csíráképződésre és az eutektikumot alkotó két fázis közötti határfelület létrehozására fordíthat.

Nyilvánvaló, hogy az eredeti  $T_E$ -nek  $T_E^s$ -re való csökkenésével az AE és a BE likviduszgörbék helyzete is módosul, mégpedig AE'-re és BE'-re.

Ahhoz, hogy a  $T_L = T_L(x, t)$  görbe alakját meghatározhassuk, először az eutektikumot alkotó két fázissal közvetlenül érintkező olvadék koncentrációját kell tisztáznunk az eutektikum összetételéhez viszonyítva.

Az egymással egyensúlyban levő fázisok koncentrációját a 3. ábra szaggatott vonalakkal jelzett diagramja segítségével lehet meghatározni. Az eutektikumot alkotó  $\alpha$ - és  $\beta$ -fázisok az  $s$  lemeztávolságú eutektikum kristályosodására vonatkozó egyensúlyi diagram AE' és BE' likviduszgörbéi meghatározta koncentrációjú olvadékokkal tartanak egyensúlyt. A 3. ábrán a vastag vonallal rajzolt likviduszgörbéknek a  $T_E^s - \Delta T$  hőmérsékletjelző vonallal adódó metszéspontjai jelölik ki az egyensúlyt tartó olvadékok összetételét. A végtelen lemeztávolságú eutektikum kristályosodásához az egyensúlyi  $T_E$  hőmérsékletre van szükség, ugyanez a feltétele az  $s$  lemeztávolságú eutektikum kristályosodásának, de a viszonyítási alap nyilvánvalóan a  $T_E^s$  hőmérséklet. Az ábrán az 1-gyel jelölt pont mutatja az eutektikumban lévő  $\alpha$  szilárd oldat, 4-gyel a  $\beta$  szilárd oldat koncentrációját, az  $\alpha$  szilárd oldattal, illetve a  $\beta$  szilárd oldattal érintkező olvadék összetételét pedig a 3-mal, illetve 2-vel jelölt pont mutatja. A 3. ábra elemzéséből kitűnik, hogy az  $\alpha$  szilárd oldat az eutektikumhoz képest B komponensben gazdagabb, míg a  $\beta$  szilárd oldat ugyanebben a komponensben, tehát a B komponensben szegényebb olvadékkal tart egyensúlyt.

Következő lépésként a dermedési front előtt lévő olvadék összetételének változását kell meghatározni a dermedési fronttól mért távolság függvényében. A dermedési fronttól bizonyos  $x$



■ 4. ábra. A lemezes eutektikum  $\alpha$  és  $\beta$  szilárd oldattal érintkező olvadék koncentrációjának a dermedési fronttól mért távolság ( $x$ ) függvényében való változását bemutató elvi vázlat. Az  $x_0$  helyzetét az eutektikum dermedési frontjának növekedési törvénye határozza meg

távolságra értelemeszerűen az olvadék koncentrációja megfelel az eutektikuménak. A 3. ábrából következik, hogy az  $\alpha$  és  $\beta$  szilárd oldattal érintkező olvadék ugyanazon a  $T_E^s - \Delta T = T_L$  hőmérsékleten van, tehát a  $T_L = T_L(x, t)$  görbe kiinduló pontja egyértelműen definiált. Szükségszerű, hogy – amint azt később fel is tüntetjük – a  $T = T(x, t)$  görbe is ebből a pontból indul. Az eutektikus dermedési front előtti olvadékban uralkodó koncentrációs viszonyokat a 4. ábra elvi vázlata szemlélteti.

Mielőtt a  $T_L(x, t)$  görbe jellegének meghatározására áttérnénk, utalnunk kell arra az érdekes körülményre, hogy az eutektikus dermedéskor az eutektikum lemezeinek növekedési irányára merőleges irányban egymás mellett eltérő összetételű olvadékok vannak jelen, egészen addig, amíg a két eltérő összetételű olvadék A és B komponensére vonatkozó koncentrációja el nem éri az eutektikus összetételt. Ennek a megállapításnak az eutektikum növekedésére gyakorolt szerepét meghatározó diffúziós folyamatok szempontjából van jelentősége.

A dermedési front előtti koncentrációs viszonyok tisztázása után már módunk van a  $T_L = T_L(x, t)$  görbe jellegének felrajzolására. Ebben ismét csak a 3. ábra egyensúlyi és a nem egyensúlyi, vagyis az  $s$  lemeztávolságú eutektikum dermedésére vonatkozó diagrampárt vesszük alapul. Az AE'

és a BE' pontok által meghatározott likviduszgörbék ellentétes meredeksége miatt az  $\alpha$ -fázis előtti olvadék B komponensre vonatkozó koncentrációjának csökkenése, illetve, a  $\beta$ -fázis előtti olvadék B komponens koncentrációjának növekedése a mindenkor  $T_L$  hőmérséklet növekedéséhez vezet. A  $T_L$  likvidusz-hőmérséklet koncentráció-függésének irányát a görbék mellé rajzolt nyilak jelölik. Lényeges, hogy az olvadékok eltérő összetételének ellenére  $T_L$  egyértelműen definiált. Az elmondottak alapján a  $T_L = T_L(x, t)$  görbe a mindenkor  $\Delta T$  túlhűlésnek megfelelő  $T_E^s - \Delta T$  pontból indul, és aszimptotikusan közelít a  $T_E^s$  hőmérsékletre, amint azt a 5. ábra mutatja. Az eutektikus dermedés befejeződésekor a  $T_E^s$  hőmérséklet folyamatosan közeledik a  $T_E$  hőmérsékletre, ami a lemezek közötti távolság növekedésével jár együtt. Erre a körülményre a dolgozat 3.4. fejezetében térünk vissza.

Visszatérve az egymás mellett lévő, koncentrációjukat tekintve eltérő összetételű olvadékok szerepére, belátható, hogy az eutektikus dermedés folyamatát a növekedés irányára merőleges irányú diffúzió sebessége is befolyásolja. A szilárd oldatos ötvözetek dermedésekor csak a növekedés irányába eső diffúzió sebességét kell figyelembe vennünk. (Megjegyzés: célszerű és egyértelműbb lenne, ha a szilárd oldatos ötvözet dermedésének

tárgyalásakor is módosult helyzetű likviduszgörbét vennék alapul, lásd a [2] 8. ábráját. A [2]-ben elkövetett „hibát” részben úgy is korrigálhatjuk, ha a figyelembe vett likviduszgörbét eleve szaggatott vonalnak tekintjük.)

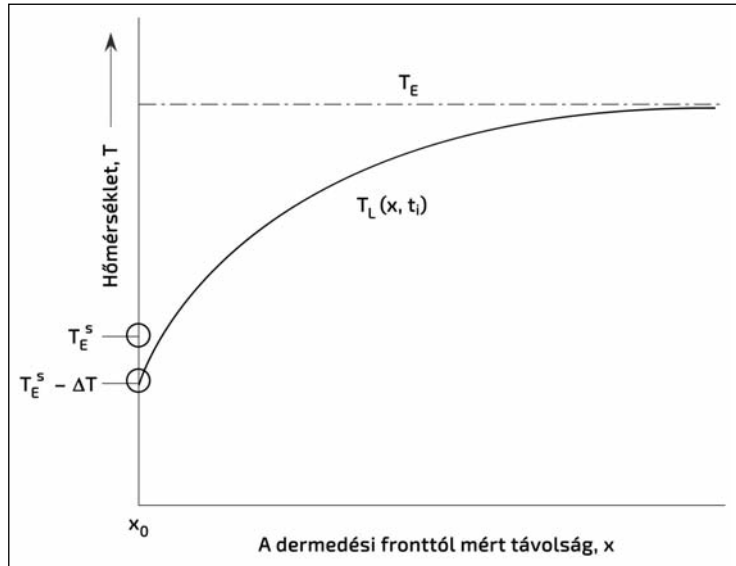
### 3.3. Az eutektikus kristályosodás $\Delta G$ hajtóereje

A  $T_L = T_L(x, t_i)$  és a  $T = T(x, t_i)$  görbék egymáshoz viszonyított helyzeté szabja meg a  $\Delta G = \Delta G(x, t_i)$  görbe jellegét. A 3.1. pontban utaltunk már arra, hogy ha a dermedési front előtti olvadékban negatív a hőmérsékleti gradiens, akkor az olvadék lokális koncentrációja által meghatározott likvidusz-hőmérséklet, pontosabban ennek a fronttól mért távolság függvényében való változásának nincs meghatározó szerepe. Amennyiben azonban a front előtti olvadékban a hőmérsékleti gradiens pozitív, az eutektikumot alkotó lemezkék növekedése csak akkor lehetséges, ha

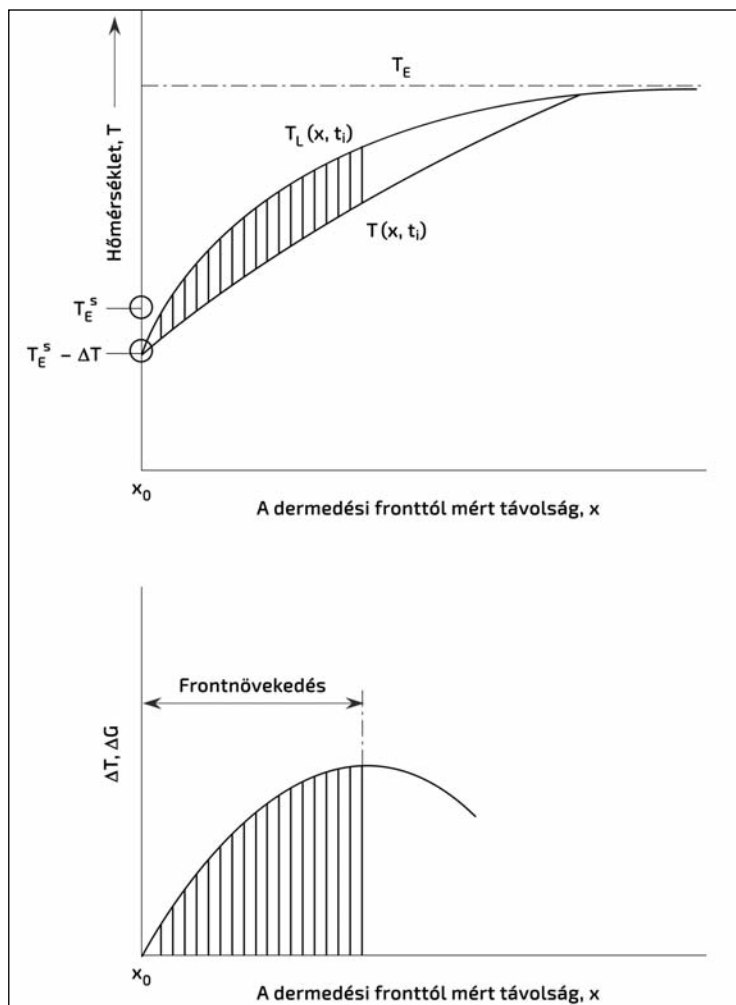
$$\left(\frac{\partial T_L}{\partial x}\right)_{x_0, t_i} > \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x_0, t_i}$$

Ezt a helyzetet tükrözi a 6a ábra elvi vázlata.

Ahhoz, hogy a folyamat hajtóerejét helyesen értelmezzük, feltétlenül utalnunk kell arra a körülményre, hogy a 6. ábra vázlata a dermedés folyamatának adott  $t_i$  időpontjához tartozó helyzetét tükrözi. A dermedési folyamat kezdetén a  $\Delta T$  túlhűlés minden bizonnyal nagyobb, mint annak



■ 5. ábra. Az eutektikus dermedési front előtti olvadék  $T_L$  likvidusz-hőmérsékletének változása a dermedési fronttól mért távolság ( $x$ ) függvényében



■ 6. ábra. Vázlat az eutektikus kristályosodás  $\Delta G$  hajtóerejének a dermedési fronttól mért  $x$  távolság függvényében való változásának értelmezéséhez. a) A  $T = T(x, t_i)$  és a  $T_L = T_L(x, t_i)$  görbék kölcsönös helyzete a  $T$ - $x$  koordináta-rendszerben. A vonalkázott területben nő a folyamat  $\Delta G$  hajtóereje. b) A  $\Delta G = \Delta G(x, t_i)$  görbe a  $\Delta G$ - $x$  koordináta-rendszerben. A 6a és 6b ábra görbéinek alakja a dermedés előrehaladása közben folyamatosan változik

későbbi szakaszában, és a  $T_L = T_L(x, t_i)$  görbe kezdeti meredeksége is nagy. Mindaddig azonban, amíg fennáll a (2) egyenlőtlenség, a növekedés feltétele adott. Az is belátható, hogy a dermedés kezdeti, viszonylag gyors szakaszában a front előtti olvadék összetétele már rövid távon megfelel az eutektikus összetételnek.

Az 5. és 6a ábra adott  $t_i$  pillanatra vonatkozó vázlatából további fontos következtetések vonhatók le:

– A  $T = T(x, t_i)$  és a  $T_L = T_L(x, t_i)$  görbék szélessége szerűen ugyanabból a pontból, nevezetesen a  $T_E^s - \Delta T$  hőmérsékletéről indulnak.

– A  $T_L = T_L(x, t_i)$  görbe aszimptotikusan közelíti a  $T_E^s$  „egyensúlyi” eutektikus hőmérsékletet.

– Az eutektikus kristályosodás  $\Delta G$  hajtóereje addig nő, amíg a  $T = T(x, t_i)$  és a  $T_L = T_L(x, t_i)$  görbék ordináta értékei közötti különbség nő. Ezt a megállapítást rögzíti a 6b ábrán a sraffozott terület jobb oldali határvonala.

Az 6a és 6b ábra tanulságait összegezve arra a lényeges megállapításra jutunk, hogy az eutektikus ötvözetek kristályosodásának  $\Delta G$  hajtóerejét a termikus és az összetételi túlhűlés együttesen szabja meg. E két hatás közül azonban az összetételi túlhűlésnek domináns a szerepe, hiszen a termikus túlhűlés mértéke csak a

$T = T(x, t_i)$  és a  $T_L = T_i(x, t_i)$  görbék kiinduló pontját határozza meg, míg az összetételi túlhűlés biztosítja, hogy  $\Delta G$  nő, ha  $x$  nő. Amennyiben a  $T_E$  és a  $T_E^s$  hőmérsékletek közötti különbség, illetve a  $\Delta T$  termikus túlhűlés megszűnik, akkor értelemszerűen már nincs mód az eutektikum kristályosodására.

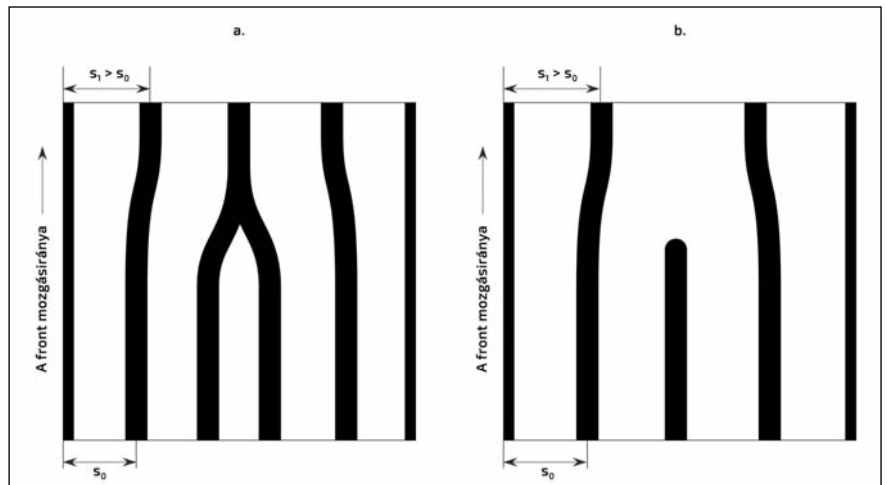
### 3.4. A lemezes eutektikum morfológiai jellemzőinek változása

A lemezes eutektikum legfontosabb morfológiai jellemzője annak  $s$  lemeztávolsága. Mivel az ötvények dermedése során a folyamat hajtóereje pontról-pontra változik, a két szilárd oldatfázis közötti határfelület létrehozására felhasználható szabadentalpia is változik. A 3. és a 6a, 6b ábrák mindegyike alkalmas arra, hogy a lemeztávolság változását értelmezzük. Talán legkézenfekvőbb a 3. ábra szerinti értelmezés, amikor azt állítjuk, hogy az egyensúlyi fázisdiagram csak a végtelen lemeztávolságú eutektikum kristályosodására, míg adott  $s$  lemeztávolságú eutektikumra a vastag vonallal jelzett fázisdiagram érvényes. Az eutektikum dermedését meghatározó tényezők mindegyike függ továbbá az ötvény adott pontjában érvényesülő lehűlési sebességtől, és ez a hatás azt eredményezi, hogy az ötvény fala közelében  $s$  értéke nagyon kicsi, és az ötvény középvonala felé fokozatosan nő.

A lemeztávolság változásának két lehetséges útja van, az egyiket az az eset képezi, amikor két egymás mellett növekvő azonos fázisú szilárdoldat-lemezke összenő. A másik változatot pedig az képviseli, ha valamelyik lemezke növekedése megszűnik. A 7. ábra ezt a két lehetőséget vázolja fel.

### 4. Összefoglalás

Ebben és a két előző dolgozatunkban [1, 2] a színtémetek, szilárd oldatos és eutektikus ötvözetek ötvényeiben lejátszódó dermedési folyamatot elemeztük. Mindhárom esetben két alapvető törvényből indultunk



7. ábra. Az eutektikum  $s$  lemeztávolságának változási lehetőségei: a) valamelyik szilárd oldat fázis lemezeinek összenövése, b) valamelyik szilárd oldat fázis lemezei növekedésének megszűnése

ki. Az egyik azt fejezi ki, hogy az olvadék  $\rightarrow$  kristályos fázis átalakuláskor a  $\Delta G$  szabadentalpia-különbségnek nullánál nagyobboknak kell lennie. A másik alapelv pedig azt mondja ki, hogy a dermedési front előtt – egy bizonyos távolságon belül – a  $\Delta G$  hajtóerőnek növekednie kell. Ezt a két feltételt a színtémetek, a szilárd oldatos és az eutektikus ötvözetek kissé eltérő mechanizmus szerint teljesítik.

Az eutektikus ötvözetek dermedésének elemzésekor az ilyen ötvözetek nem egyensúlyi fázisdiagramjából indultunk ki. Megállapítottuk, hogy az  $s$  lemeztávolságú eutektikum dermedésének  $T_E^s$  hőmérséklete kisebb, mint az egyensúlyi  $T_E$  hőmérséklet. Ebből a diagramból az eutektikumot alkotó két fázissal közvetlenül érintkező olvadék összetételét is ki lehet olvasni. Mivel a dermedési fronttól távolodva az olvadék összetétele szükségszerűen megfelel az eutektikus összetételnek, a dermedési front előtti olvadékban koncentrációgradiens alakul ki. Ez a helyzet – a szilárd oldatos ötvözetek dermedéséhez hasonlóan – a dermedési fronttól távolodva a likvidusz-hőmérséklet növekedéséhez vezet. Ez biztosítja a növekedés feltételét még akkor is, ha a dermedési frontnál a hőmérsékleti gradiens pozitív.

Az elemzés lényeges felismerése

az, hogy a dermedés folyamatát dinamikus jelenségként kell leírni. Ez azt jelenti, hogy a  $\Delta G$  hajtóerőt meghatározó tényezők a dermedés során folyamatosan változnak. Ez a változás a folyamatot szabályozó termikus és összetételi túlhűlésre egyaránt érvényes.

Az eutektikus ötvözetek ötvényeinek adott pontjában érvényesülő hőmérséklet-változást leíró görbén valószínűleg nem jelentkezik az izoterm szakasz, mert ez a kristályosodási változat – hasonlóan a színtémetek dermedési folyamatához – határfelületi jelenségként értelmezhető.

### Irodalom

- [1] Verő B. és társai: Tiszta fémek ötvényeinek dermedése BKL Kohászat 2016. 149. évf. 5–6. szám 36–47. old.
- [2] Verő B. és társai: Szilárd oldatos ötvözetek ötvényeinek dermedése BKL Kohászat 2017. 150. évf. 2. szám 38–46. old.
- [3] Eckstein, H. J.: Wärmebehandlung von Stahl VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie-Leipzig, 1969 VLN 152-915/24/69 Abschnitt 4. 118–144. old.
- [4] Verő J. – Káldor M.: Fémtan, Tankönyvkiadó Budapest, 1977, ISBN 963 17 1798 4. 223–244. old.