

Efekty strukturalne przemian fazowych

Marek Faryna

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej
Polska Akademia Nauk

ul. Reymonta 25

mfaryna@imim.pl

012 2952828

697 225 186

Literatura:

- M. Blicharski – „Wstęp do inżynierii materiałowej”, wydanie trzecie zmienione, WNT, 2003
- K. Przybyłowicz – „Materiałoznawstwo w pytaniach i odpowiedziach”, wydanie drugie – zmienione i rozszerzone, WNT, 2004
- Leszek A. Dobrzański – „Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe; podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo”, WNT, 2006
- Michale F. Ashby, David R. H. Jones – „Materiały inżynierskie: część 1: właściwości i zastosowanie, część 2: kształtowanie struktury i właściwości, dobór materiałów”, wydanie drugie, WNT, 1996

Plan wykładów

- Wykresy fazowe
- Podział przemian fazowych
- Wybrane zagadnienia z teorii zarodkowania
- Przemiany dyfuzyjne
 - Przemiany alotropowe
 - Przemiany w stali na przykładzie układu Fe-C
- Przemiana spinodalna
- Przemiany pośrednia
 - Przemiana bainityczna
- Przemiany bezdyfuzyjne
 - Przemiana martenzytyczna
- Elementy obróbki cieplnej
 - Odpuszczanie
 - Umocnienie wydzieleniowe

Wykresy fazowe

przy współpracy prof. Henryka Paula

Faza nazywa się część układu oddzieloną od reszty układu wyraźną granicą, na której przynajmniej niektóre makroskopowe właściwości chemiczne lub fizyczne ulegają skokowej zmianie.

Fazy określane są zwykle greckimi literami:

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \sigma, \mu \dots$

Podstawowe pojęcia z termodynamiki stopów

- **Układ** – zbiór faz. Jeśli fazy znajdują się w równowadze termodynamicznej mówimy o układzie równowagi.
- **Składniki** – substancje proste (np. pierwiastki) lub złożone (związki) nie ulegające przemianom, z których składają się fazy układu).
- **Równowaga fazowa** – występuje wówczas, gdy w określonych warunkach termodynamicznych stosunki ilościowe między fazami układu pozostają stałe.
- **Równowaga termodynamiczna** – energia swobodna układu w warunkach równowagi osiąga wartość minimalną.

Reguła faz

(reguła faz Gibbsa), 1876

$$s = n - f + 2$$

Liczba stopni swobody (s) - to liczba możliwych w układzie zmiennych niezależnych, których zmiana nie powoduje zmiany liczby faz. Zmiennymi niezależnymi stanu układu są temperatura, skład (stężenie składników) i ciśnienie.

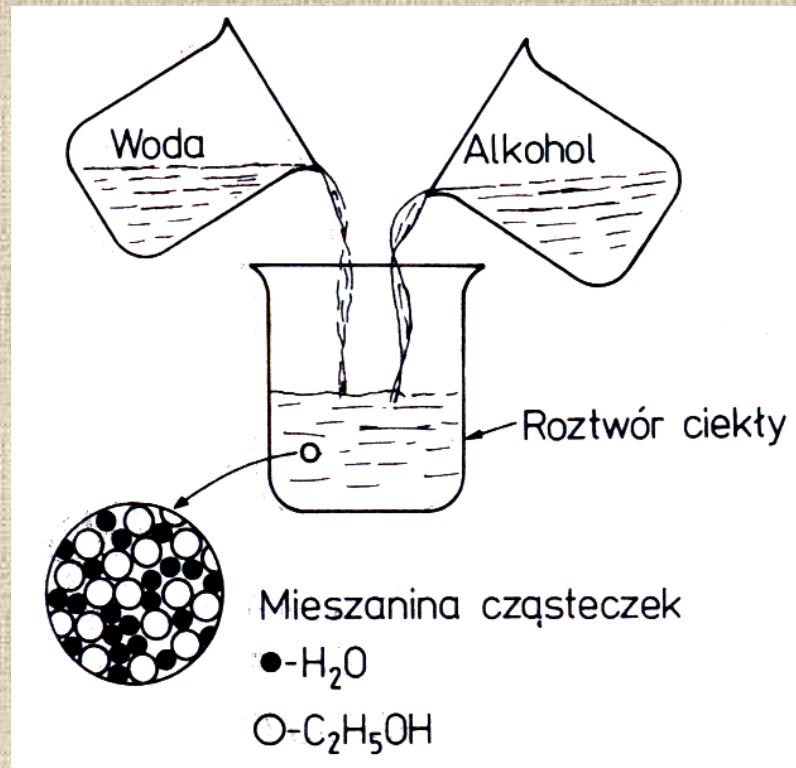
n – liczba składników, f – liczba faz

W przypadku układów skondensowanych nieduże zmiany ciśnienia nie wpływają na stan równowagi. Zatem $p = \text{const}$ ($= 1013\text{hPa}$) a reguła faz przyjmuje postać:

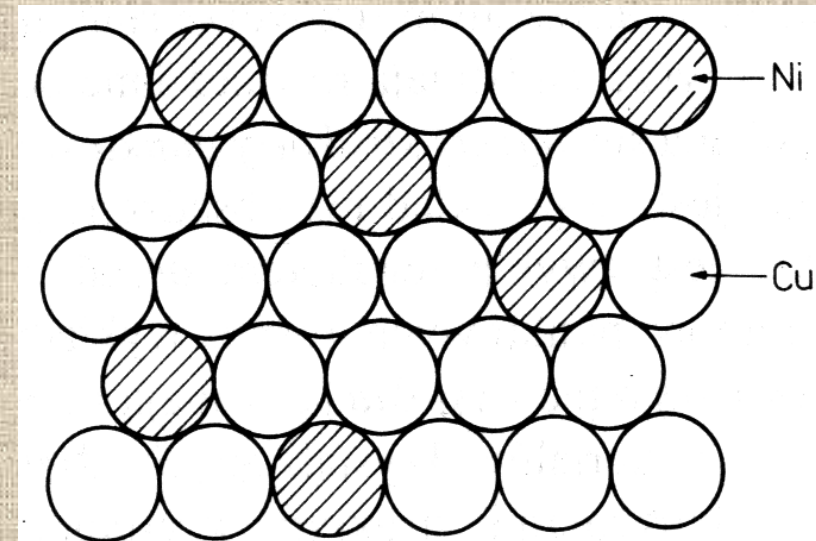
$$s = n - f + 1$$

Punktowe defekty struktury krystalicznej

Roztwory stałe – niedoskonałości chemiczne



Roztwór ciekły wody i alkoholu jest po prostu mieszaniną cząsteczek wody i alkoholu



Płaszczyzna atomowa (111) substytucyjnego roztworu roztworu stałego Ni w Cu. Atomy Ni zajmują położenia atomowe w strukturze krystalicznej miedzi

O dwu składnikach rozpuszczających się w sobie w dowolnych ilościach mówimy, że tworzą

roztwory stałe ciągłe.

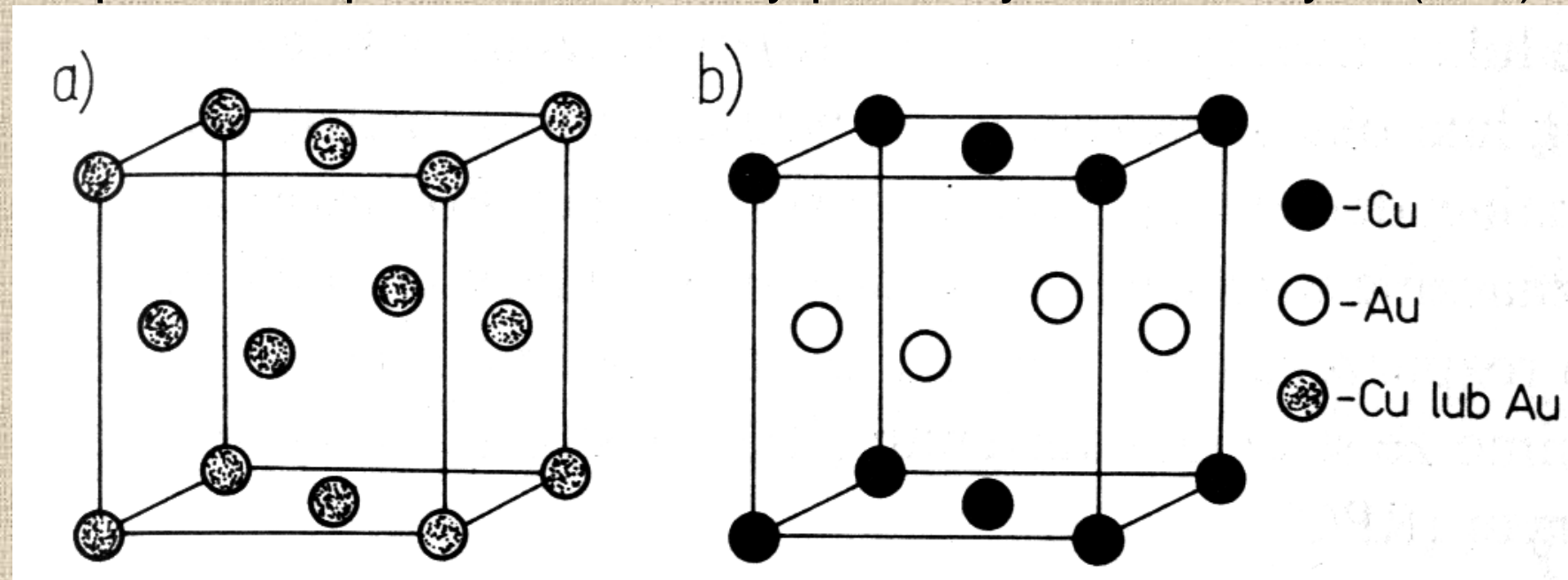
Aby dwa metale mogły utworzyć roztwór stały ciągły, muszą być spełnione warunki określone przez Hume – Rothery'ego :

- Taki sam typ struktury krystalicznej (izomorfizm),
- Mniejszą niż 15% różnicę promieni atomowych,
- Zbliżoną elektroujemność,
- Taką samą wartościowość.

Jeżeli warunki nie są spełnione możliwa jest jedynie rozpuszczalność ograniczona

Uporządkowane roztwory stałe

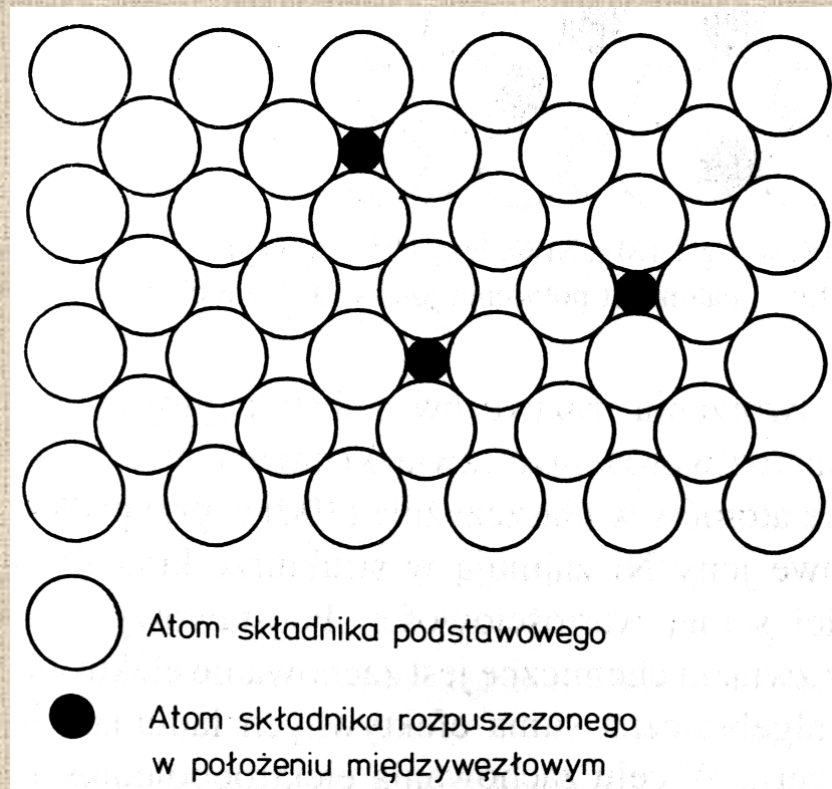
Przykład Au-Cu. Poniżej 420°C atomy Cu i Au grupują się w na przemian położone warstwy płaszczyzn atomowych (001).



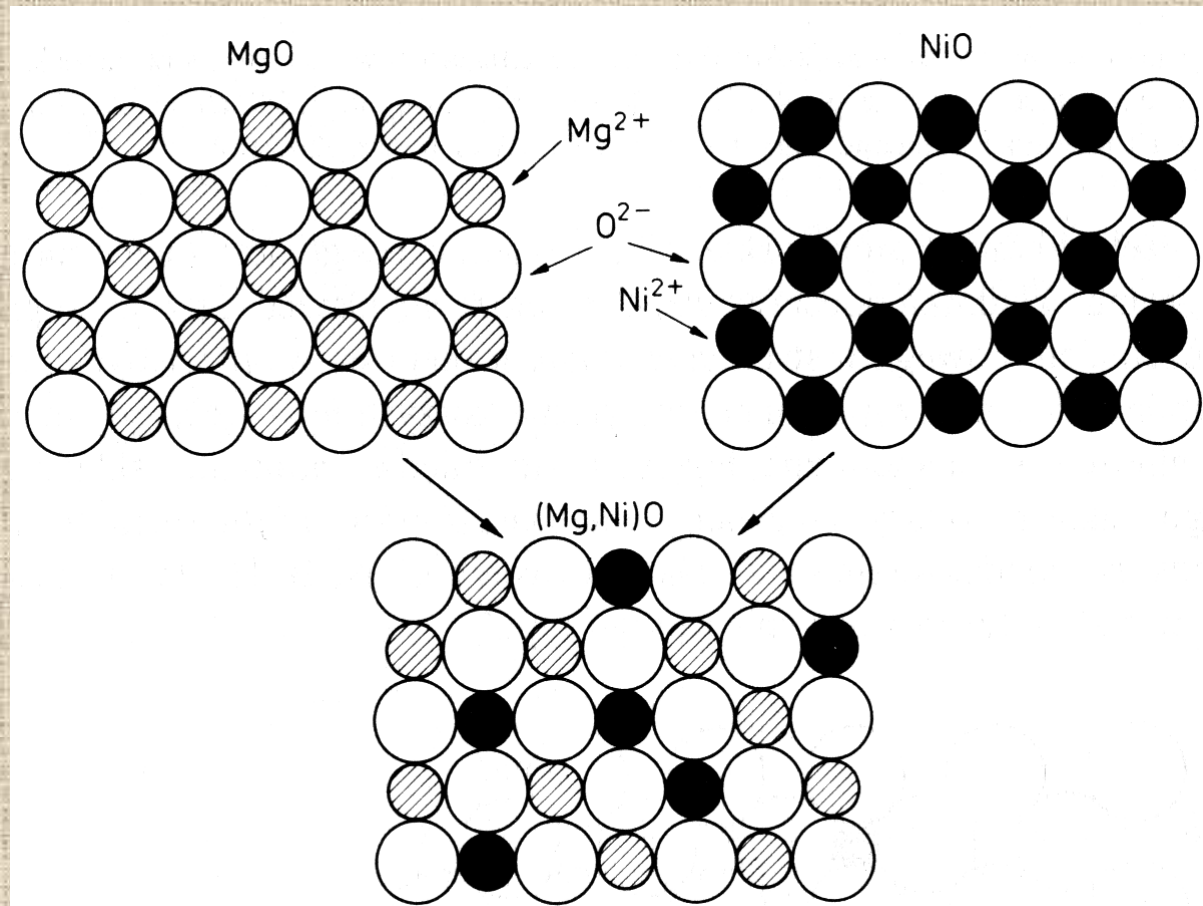
(a) Rozmieszczenie atomów Au i Cu w strukturze dla $T > 420^{\circ}\text{C}$ jest losowe, (b) dla $T < 420^{\circ}\text{C}$ atomy grupują się w na przemian ułożone warstwy uporządkowane tworząc roztwór uporządkowany.

Międzywęzłowe roztwory stałe

Małe atomy domieszki (C, N, B, H, O) zajmują luki pomiędzy atomami osnowy.



Roztwory stałe substytucyjne tworzone przez związki chemiczne

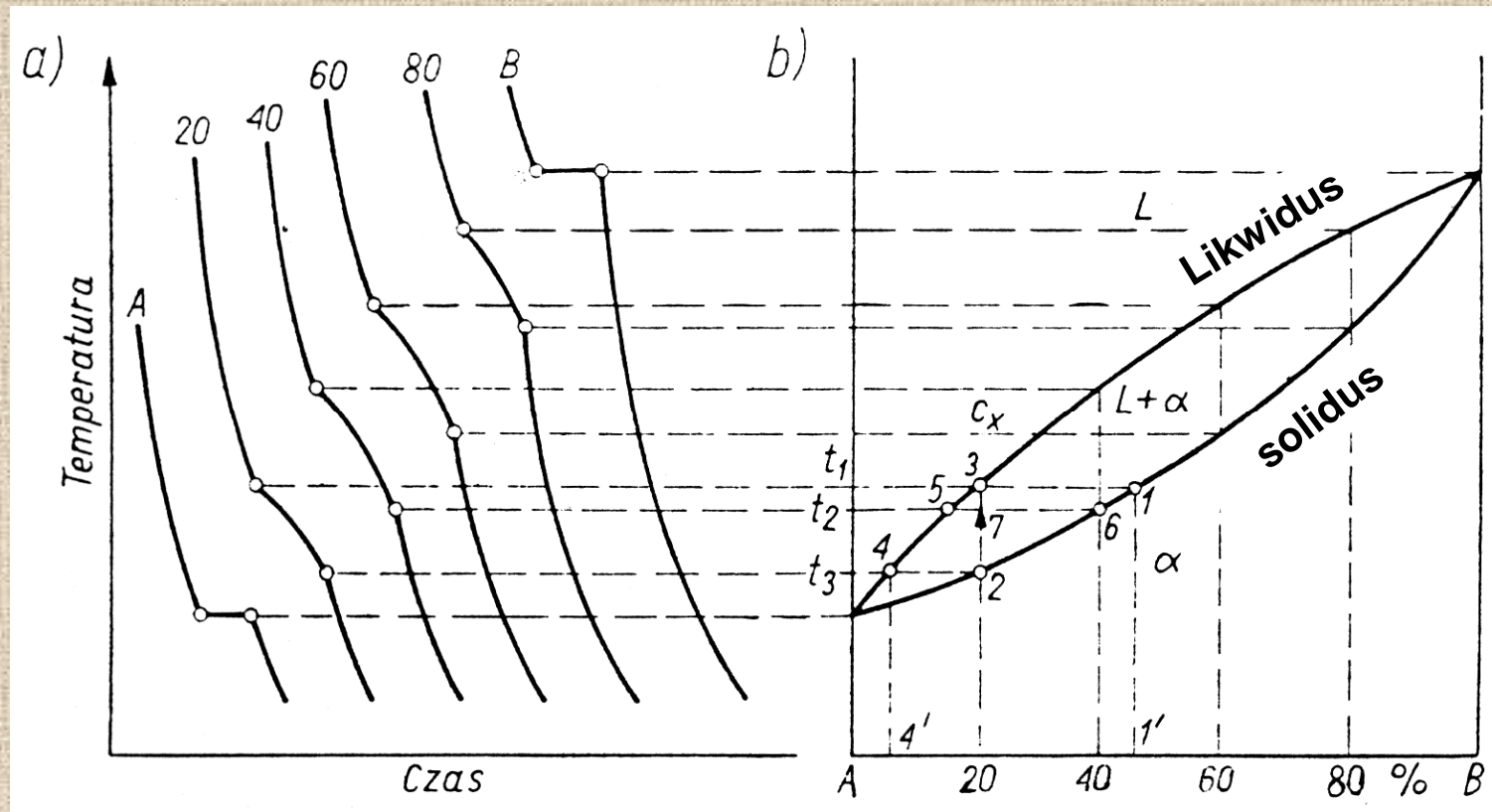


Roztwór substytucyjny NiO w MgO, (Mg,Ni)O. Jony Ni²⁺ zajmują w strukturze krystalicznej MgO położenia jonów Mg²⁺, natomiast położenia jonów O²⁻ nie ulegają zmianie.

Dwuskładnikowe wykresy fazowe:

to dwuwymiarowe mapy przedstawiające obszary występowania poszczególnych faz we współrzędnych temperatury i składu.

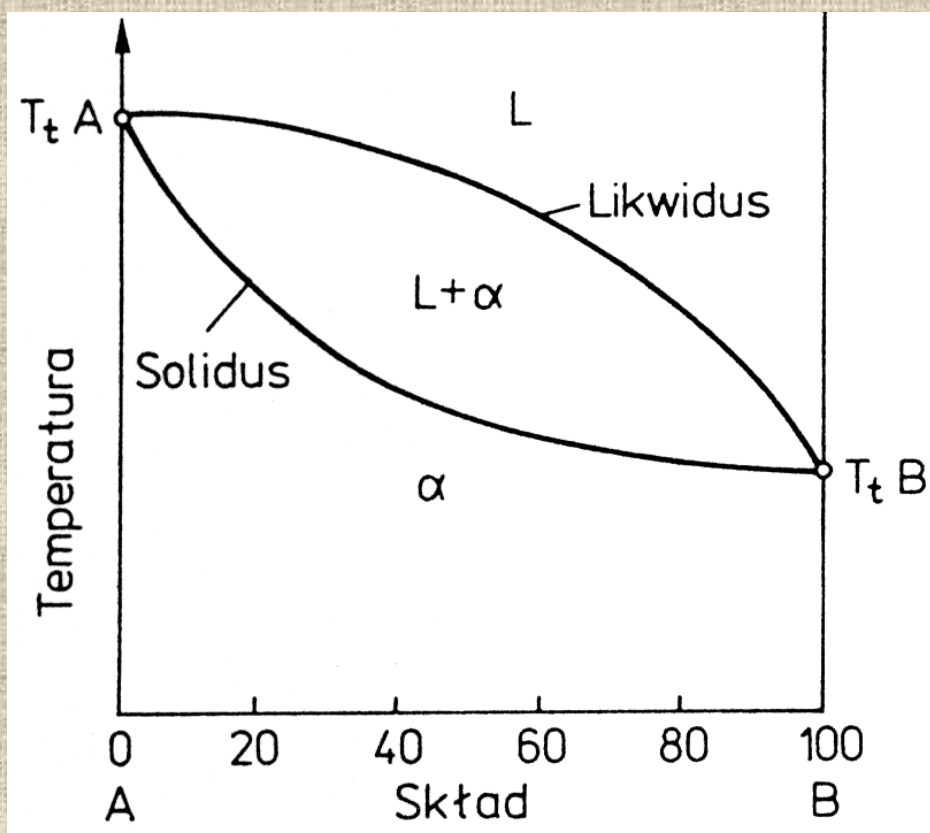
Dwuskładnikowe wykresy fazowe



Krzywe chłodzenia stopów różniących się składem co 20%: (a) wykres równowagi powstał w wyniku przeniesienia punktów przełomowych z krzywych chłodzenia na układ współrzędnych: temperatura-skład stopu (b)

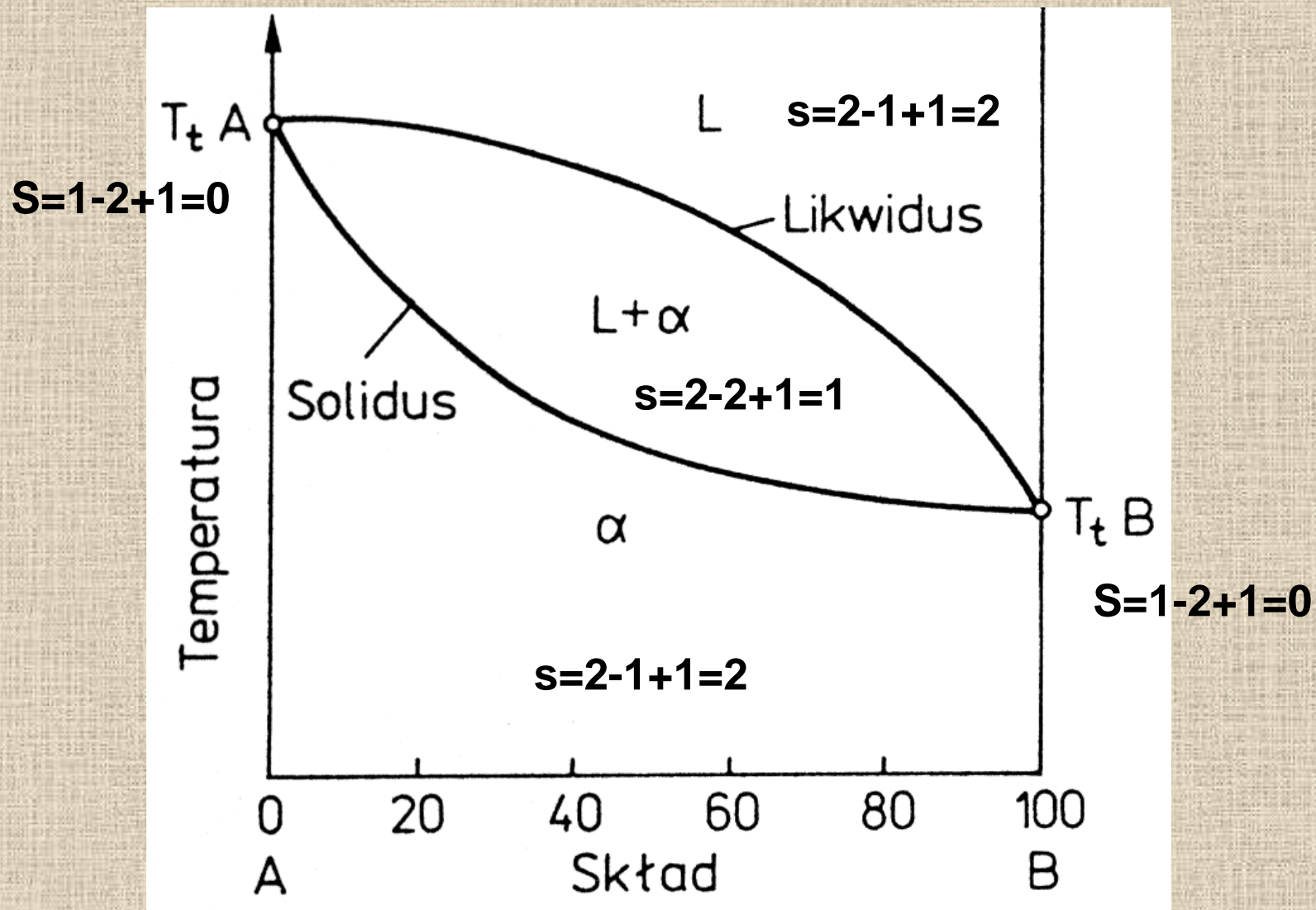
Dwuskładnikowe wykresy fazowe

Wykres fazowy dla składników o nieograniczonej rozpuszczalności



Górna granica obszaru dwufazowego nazywana jest **linią likwidusu**,
dolna linia obszaru dwufazowego nazywana jest **linią solidusu**

$$s = n - f + 1$$



Dwuskładnikowe wykresy fazowe

Określanie składu poszczególnych faz w obszarze dwufazowym

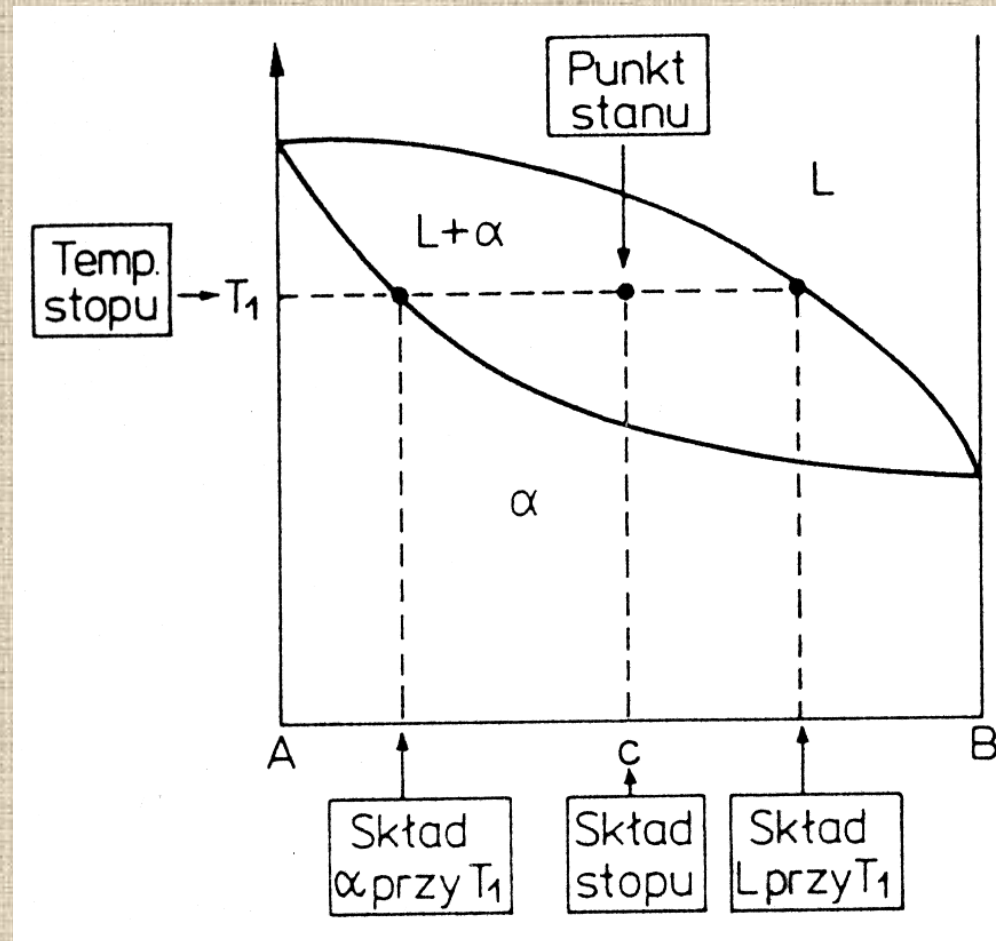
Rozpatrujemy trzy aspekty:

- określanie składu poszczególnych faz,
 - zmiany składu przy krzepnięciu,
 - określenie liczby stopni swobody.

Dwuskładnikowe wykresy fazowe

Określanie składu poszczególnych faz w obszarze dwufazowym

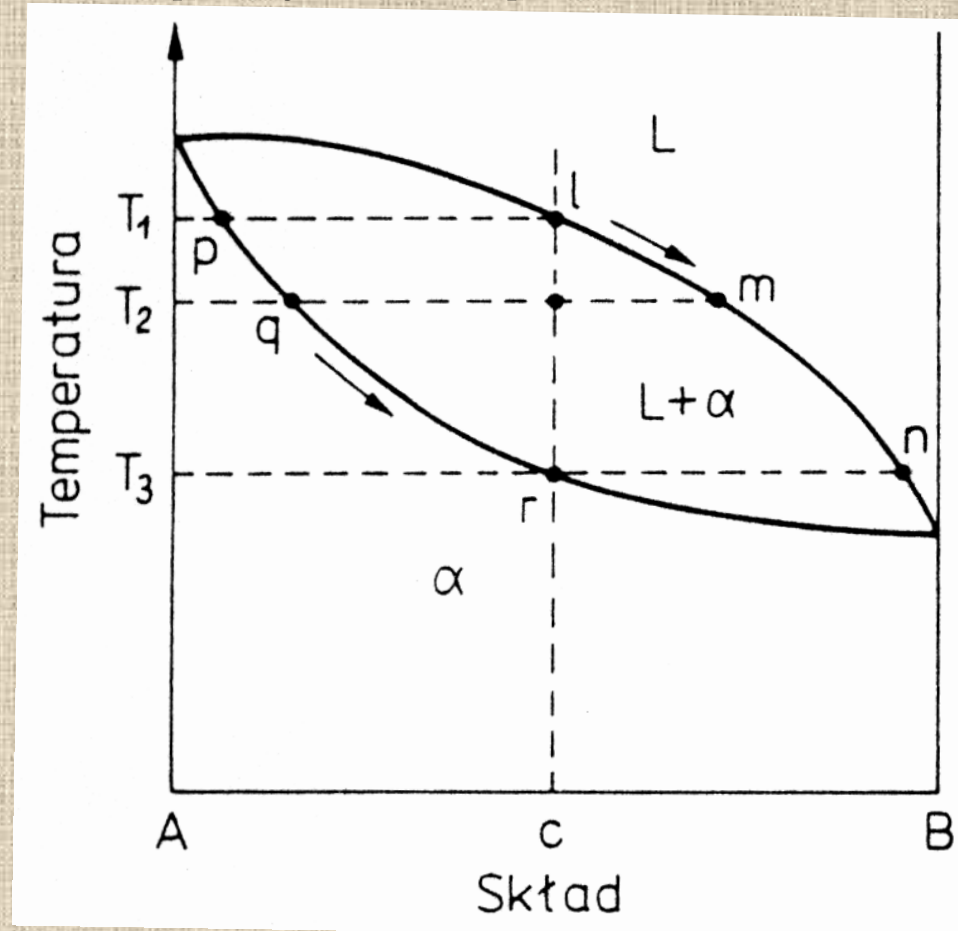
1.określanie składu poszczególnych faz



Skład faz w obszarze dwufazowym jest określony przez punkty przecięcia linii poziomej przechodzącej przez punkt stanu z najbliższymi liniami wykresu fazowego

Dwuskładnikowe wykresy fazowe

Dla składników o nieograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym
krzepnięcie stopu o składzie c



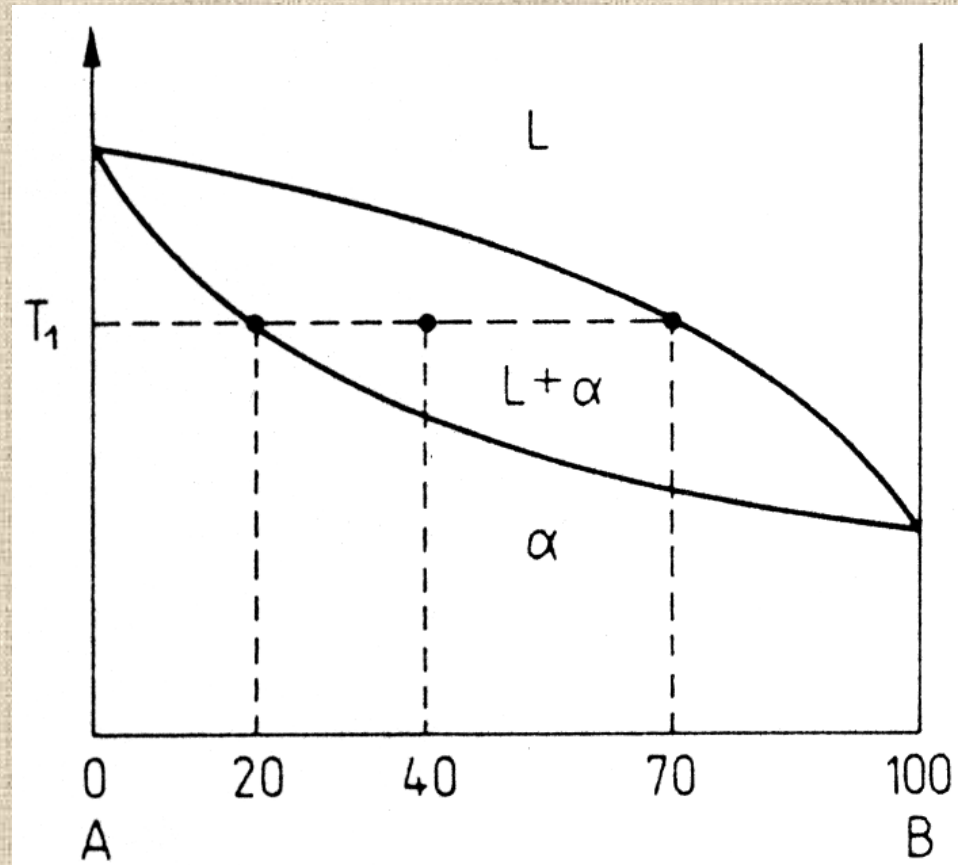
Wykres fazowy przedstawiający przebieg krzepnięcia stopu o składzie c. Krzepnięcie stopu rozpoczyna się w temperaturze T_1 (ciecz o składzie „l” znajduje się w równowadze z kryształami o składzie „p”). Krzepnięcie kończy się w temperaturze T_3 , a krzepnąca na samym końcu ciecz ma skład „n”.

Dwuskładnikowe wykresy fazowe

Dla składników o nieograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym

2.określenie udziałów poszczególnych faz

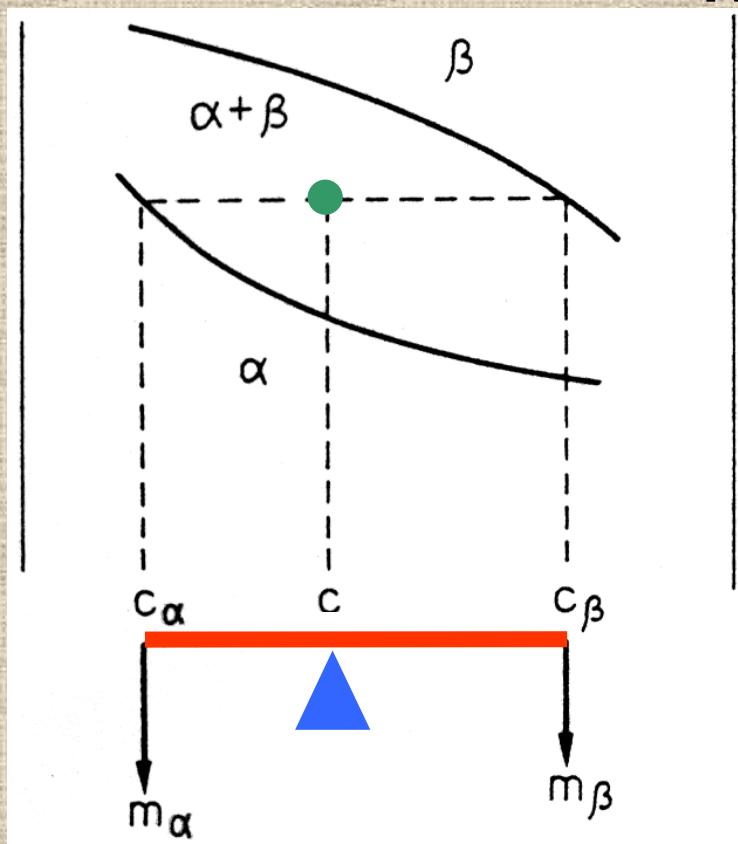
Obliczamy masę roztworu ciekłego i fazy stałej:



Wykres dwuskładnikowy służący do obliczenia względnych udziałów poszczególnych faz w stopie

Dwuskładnikowe wykresy fazowe

Reguła dźwigni



Schemat pokazujący analogię pomiędzy regułą dźwigni i odpowiadającą warunkom równowagi ilością poszczególnych faz w stopie

- Aby dźwignia była w równowadze, momenty poszczególnych mas względem punktu „c” muszą być równe, tj.

$$m_{\alpha} (c - c_{\alpha}) = m_{\beta} (c_{\beta} - c)$$

czyli:

$$\frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} = \frac{c_{\beta} - c}{c - c_{\alpha}}$$

- Względne udziały poszczególnych faz muszą być równe względnej długości przeciwległych ramion dźwigni, tj.

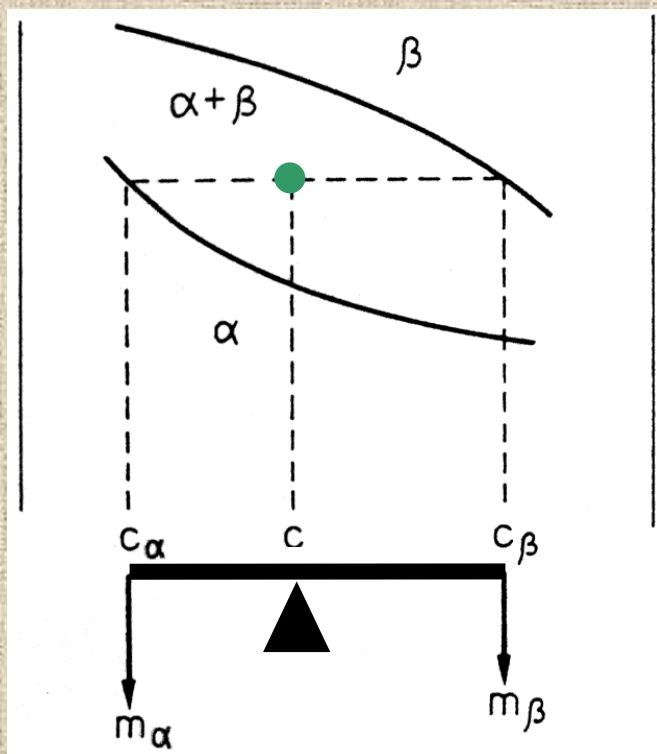
$$m_{\alpha} \sim (c_{\beta} - c)$$

Dwuskładnikowe wykresy fazowe

Reguła dźwigni

Względne udziały poszczególnych faz w zależności od ich składu

Schemat pokazujący analogię między regułą dźwigni i odpowiadającą warunkom równowagi ilością poszczególnych faz w stopie



$$c_{\alpha}m_{\alpha} + c_{\beta}m_{\beta} = c(m_{\alpha} + m_{\beta})$$

$$\frac{m_{\alpha}}{m_{\alpha} + m_{\beta}} = \frac{c_{\beta} - c}{c_{\beta} - c_{\alpha}}$$

$$\frac{m_{\beta}}{m_{\alpha} + m_{\beta}} = \frac{c - c_{\alpha}}{c_{\beta} - c_{\alpha}}$$

Punkt podparcia dźwigni odpowiada składowi stopu. Długości ramion odpowiadają natomiast różnicy między składem stopu i składem faz α oraz β

Regułę dźwigni

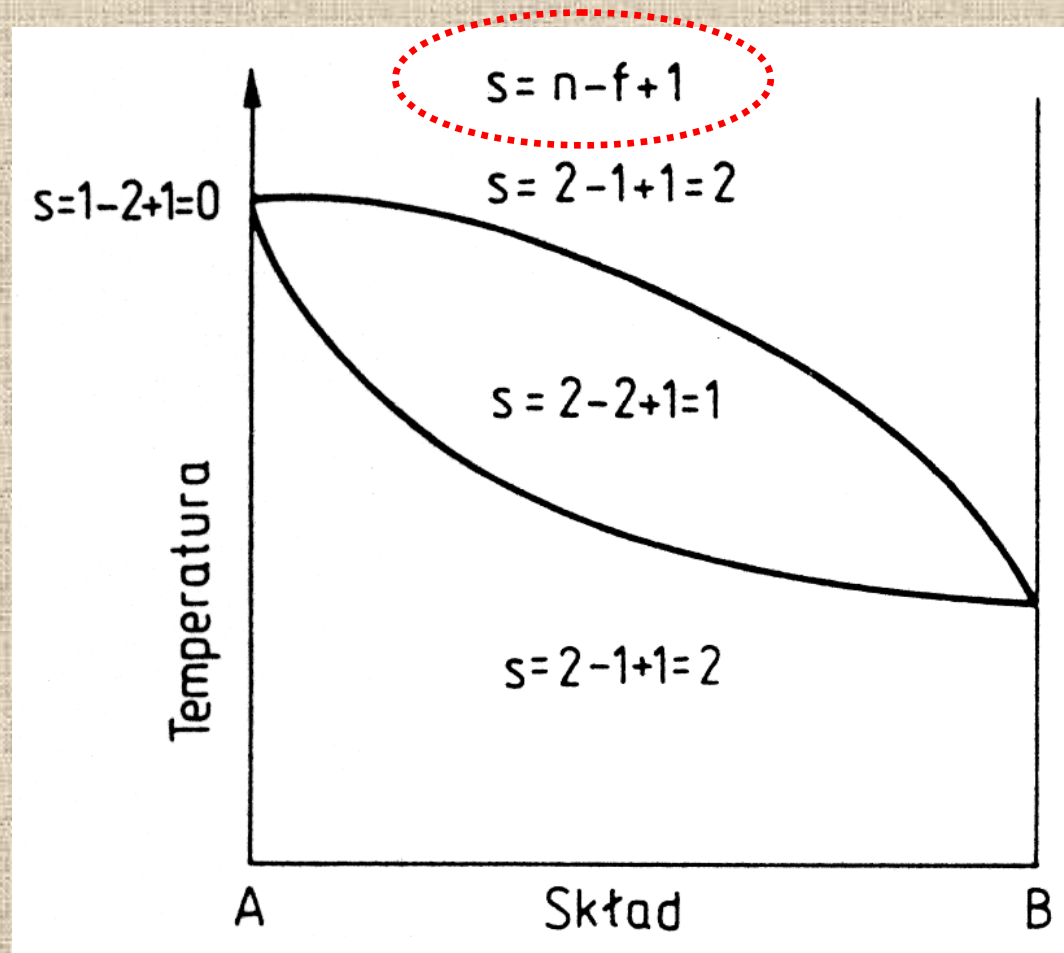
można sformułować następująco:

Długości odcinków między punktem stanu i punktami przecięcia się linii poziomej z liniami ograniczającymi obszary występowania poszczególnych faz są odwrotnie proporcjonalne do udziału tych faz w stopie.

Dwuskładnikowe wykresy fazowe

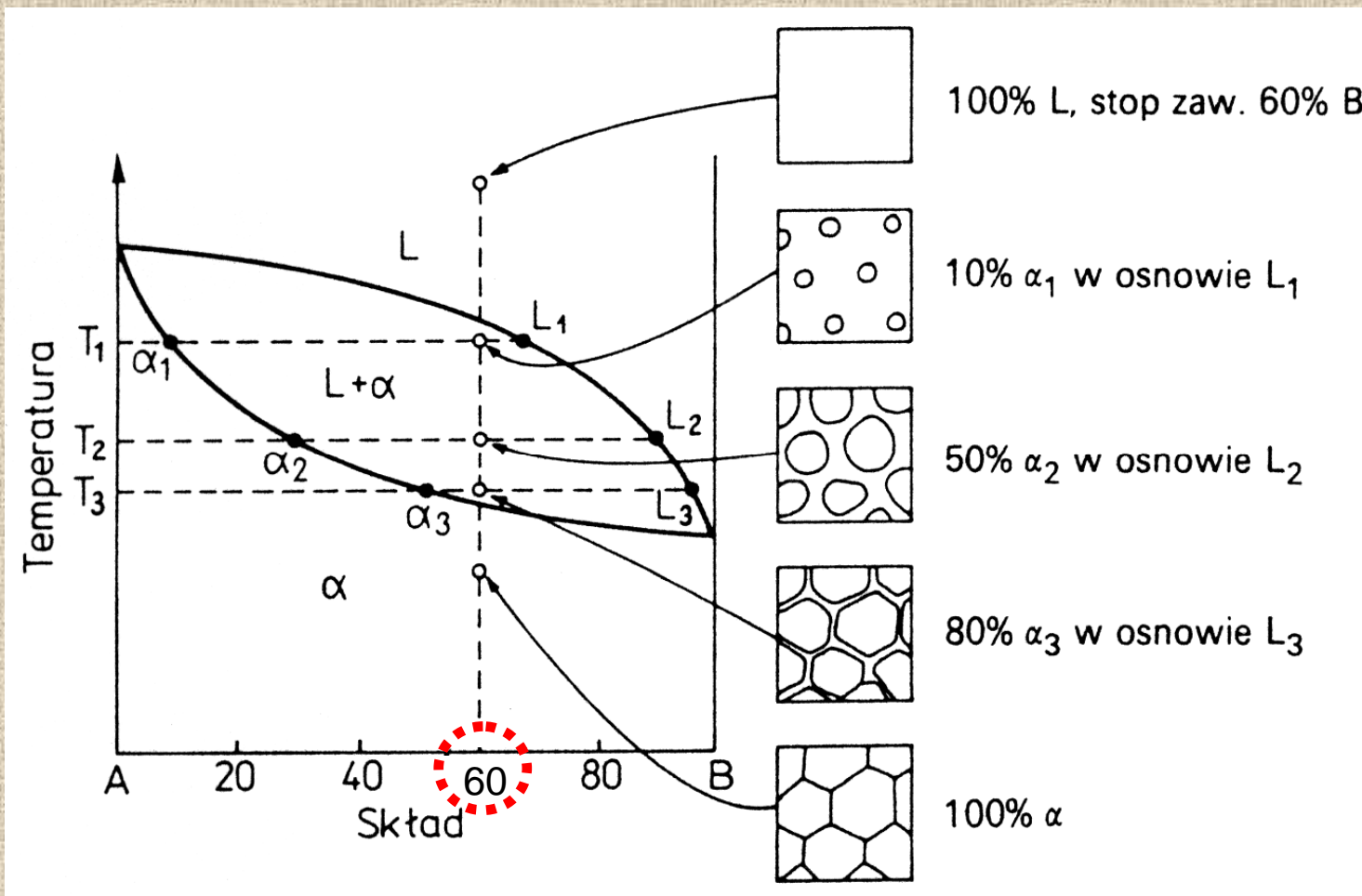
Dla składników o nieograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym

3.liczba stopni swobody



Zastosowanie reguły faz Gibbsa do różnych punktów wykresu fazowego

Tworzenie mikrostruktury w stopach układu o nieograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym

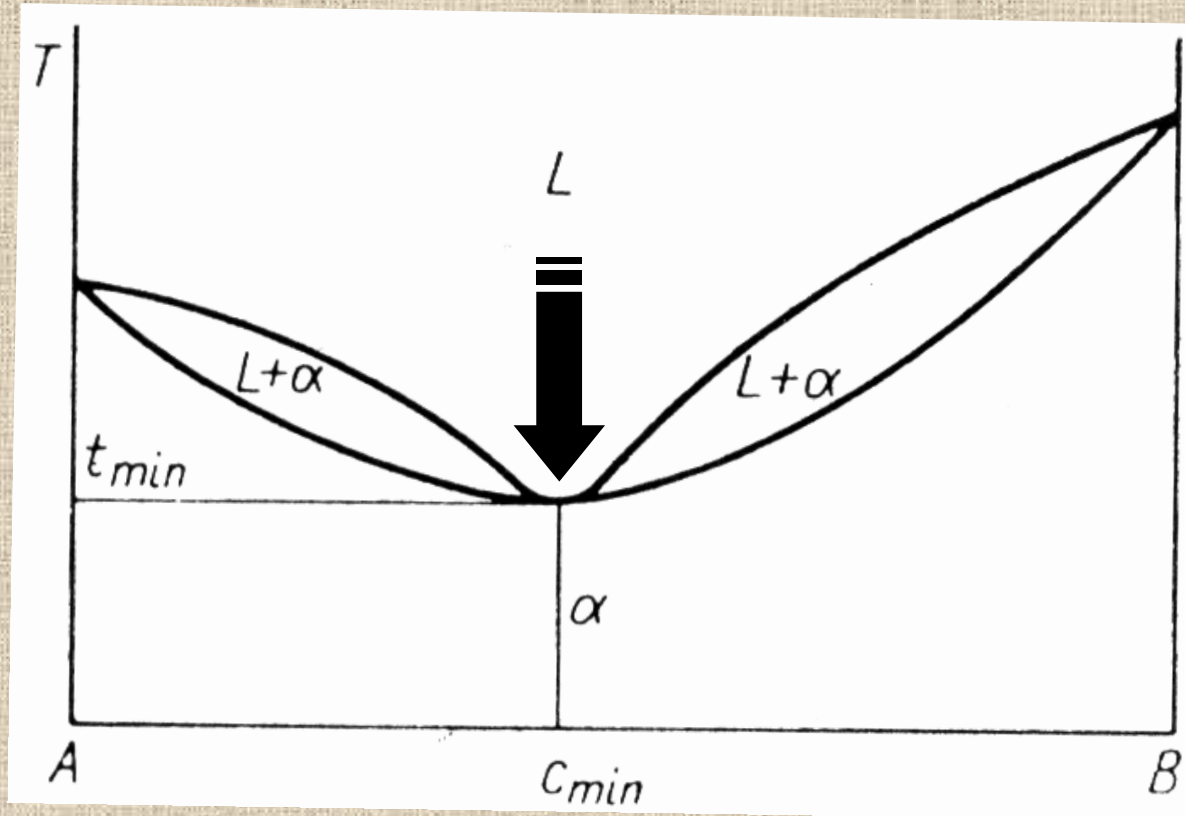


Tworzenie mikrostruktury w stopie układu o nieograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym. Rozpatrywany stop zawiera 60% składnika B.

W zakresie dwufazowym ilość każdej fazy w stopie jest określona regułą dźwigni.

Dwuskładnikowe wykresy fazowe

dla składników o nieograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym



Fe + (Cr, V)

Cu + (Au, Mn)

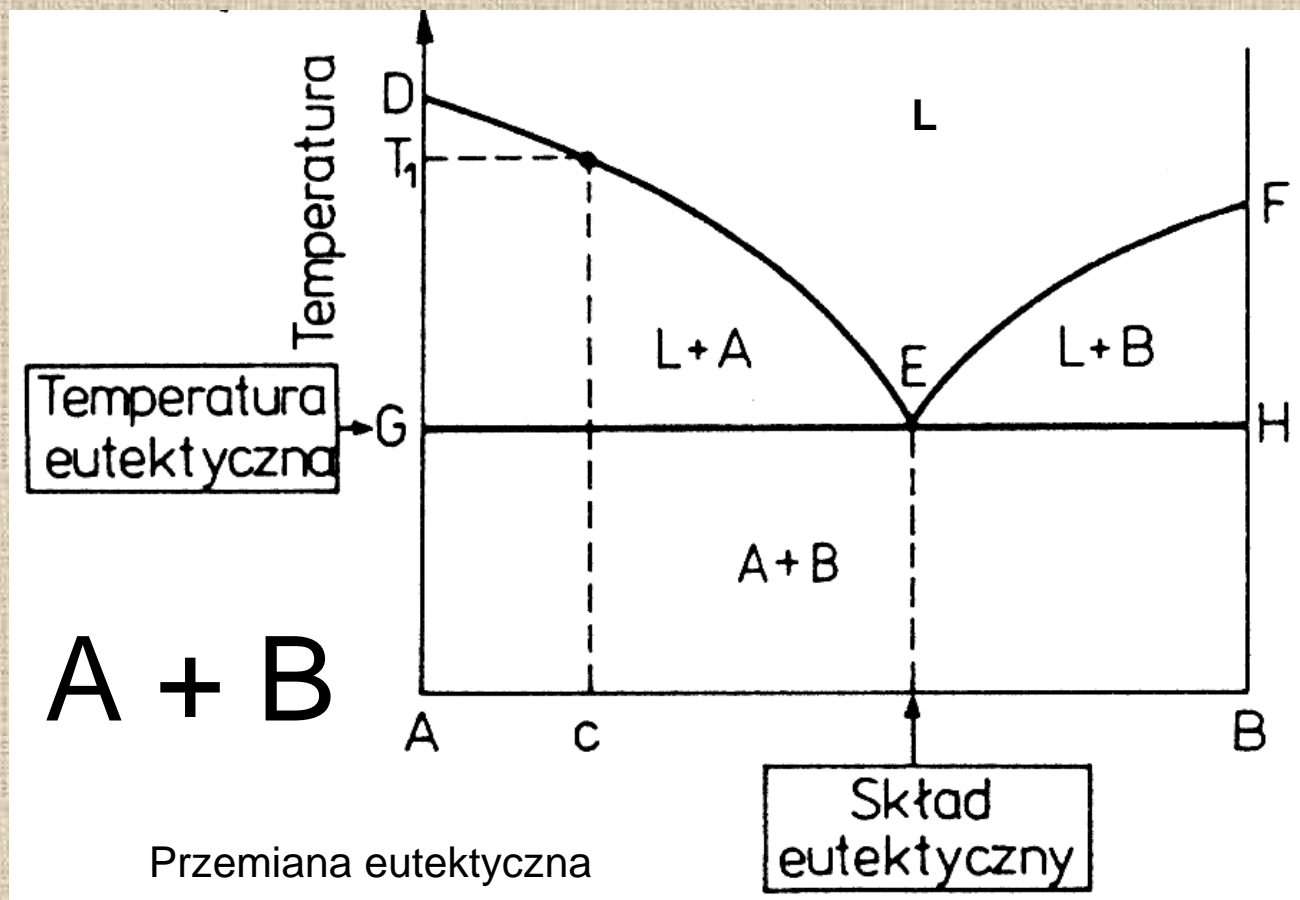
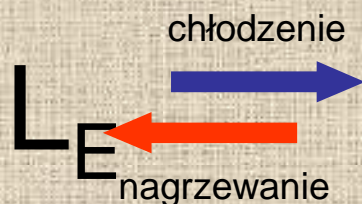
Ni + (Au, Pt)

Wykres równowagi fazowej układu z nieograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym z minimum na linii likwidusu i solidusu.

Wykres fazowy dla składników nie rozpuszczających się wzajemnie w stanie stałym

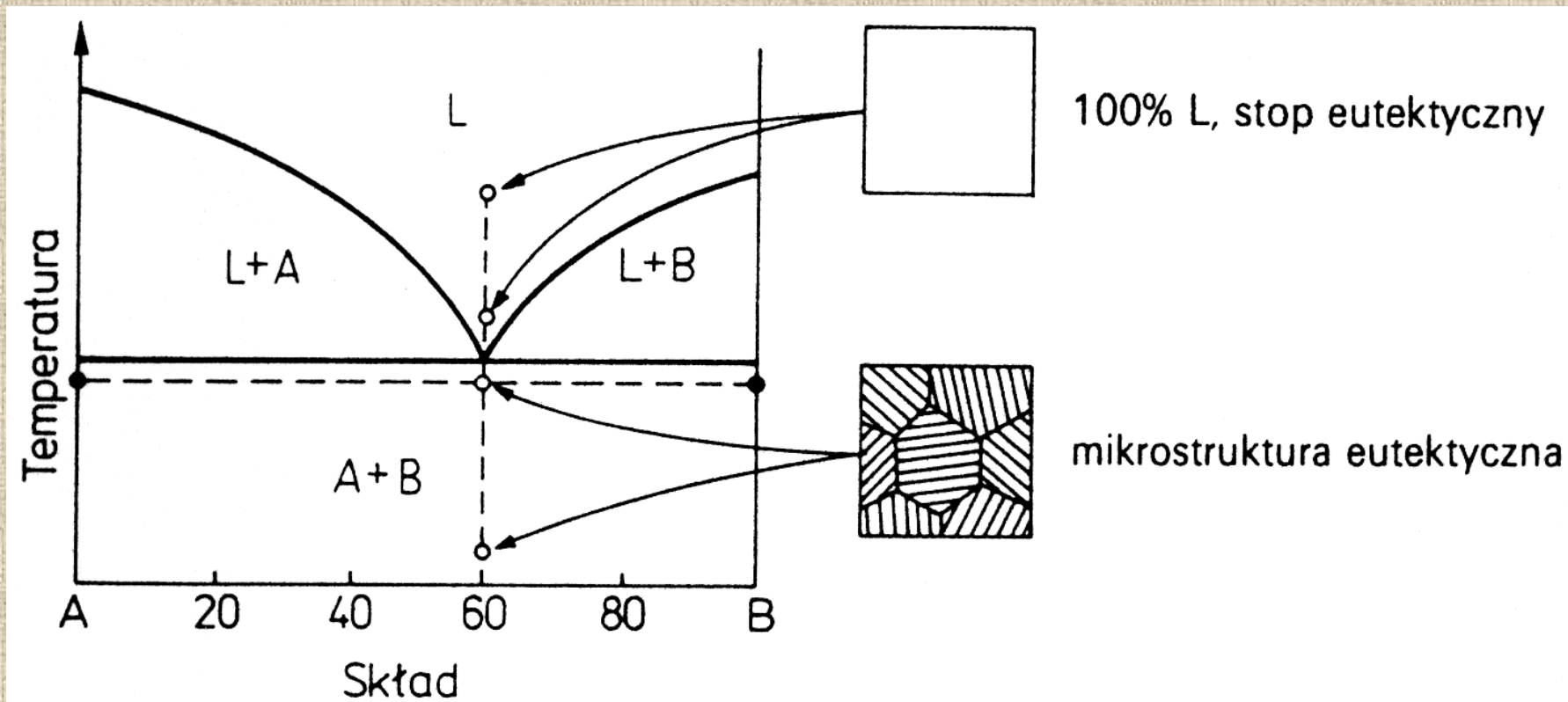
DEF – Likwidus

GEH – Solidus



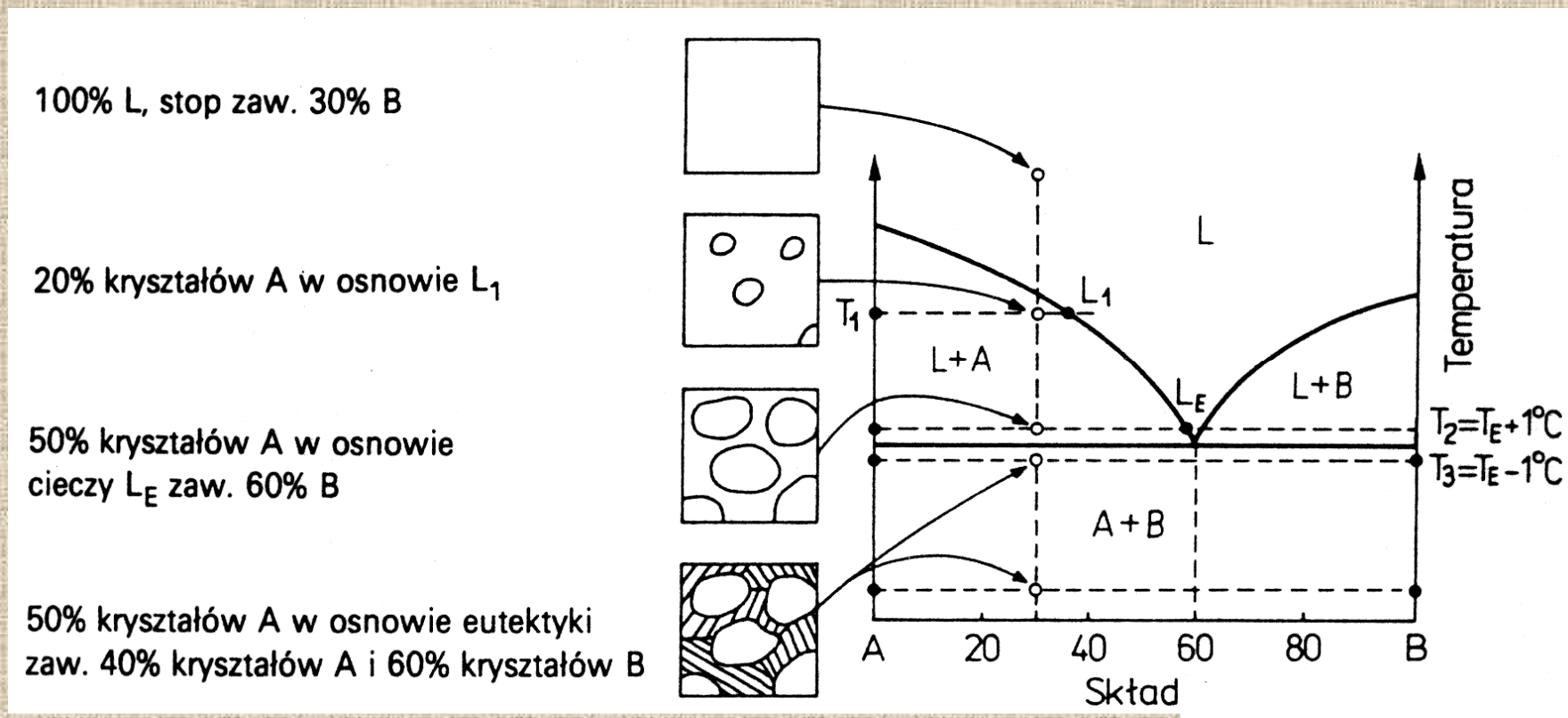
Wykres z przemianą eutektyczną i całkowitym brakiem rozpuszczalności w stanie stałym

Wykres fazowy dla składników nie rozpuszczających się wzajemnie w stanie stałym



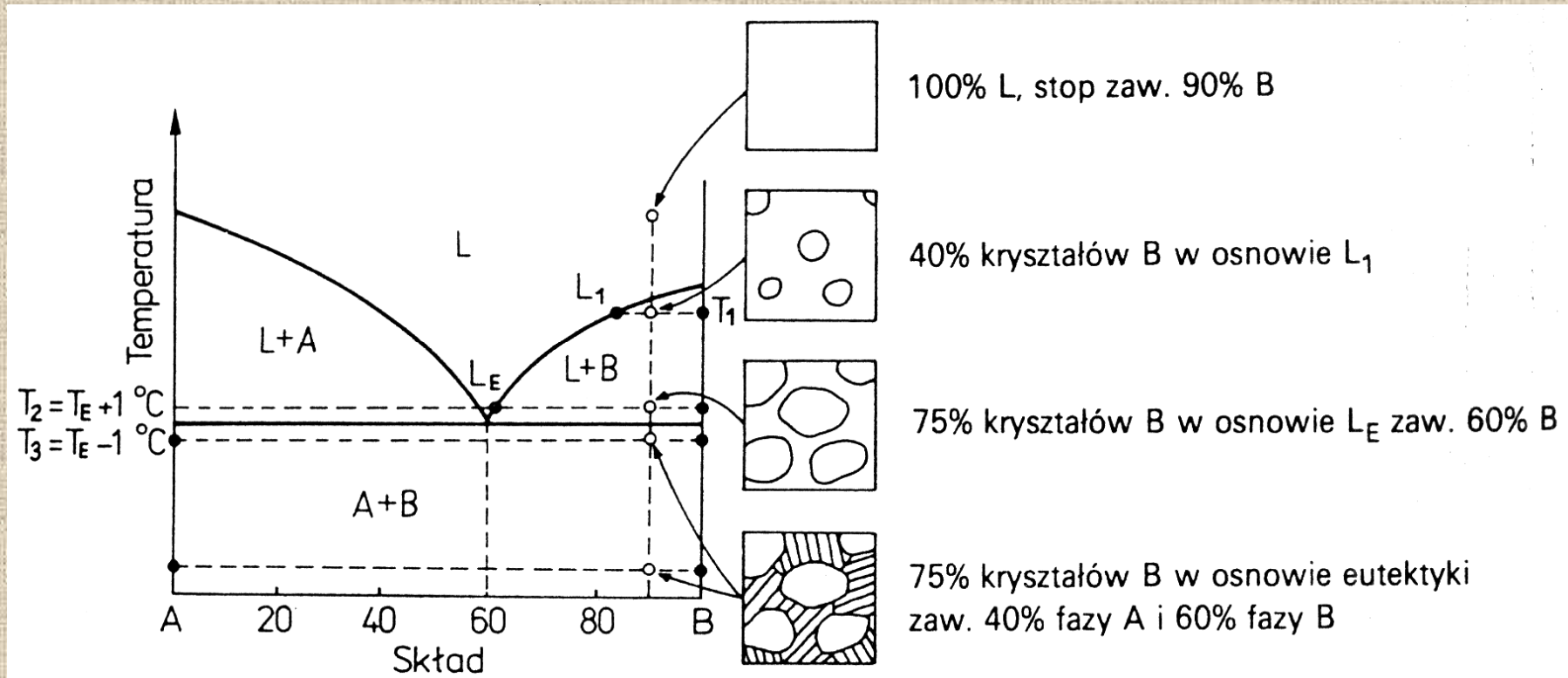
Tworząca się mikrostruktura w stopie eutektycznym. Mikrostruktura eutektyczna składa się z drobnych, na przemian położonych płytek kryształów składnika A i składnika B.

Wykres fazowy dla składników nie rozpuszczających się wzajemnie w stanie stałym



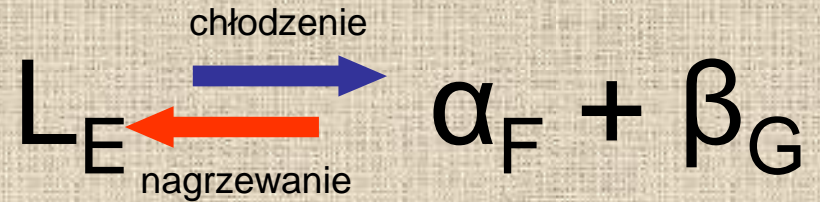
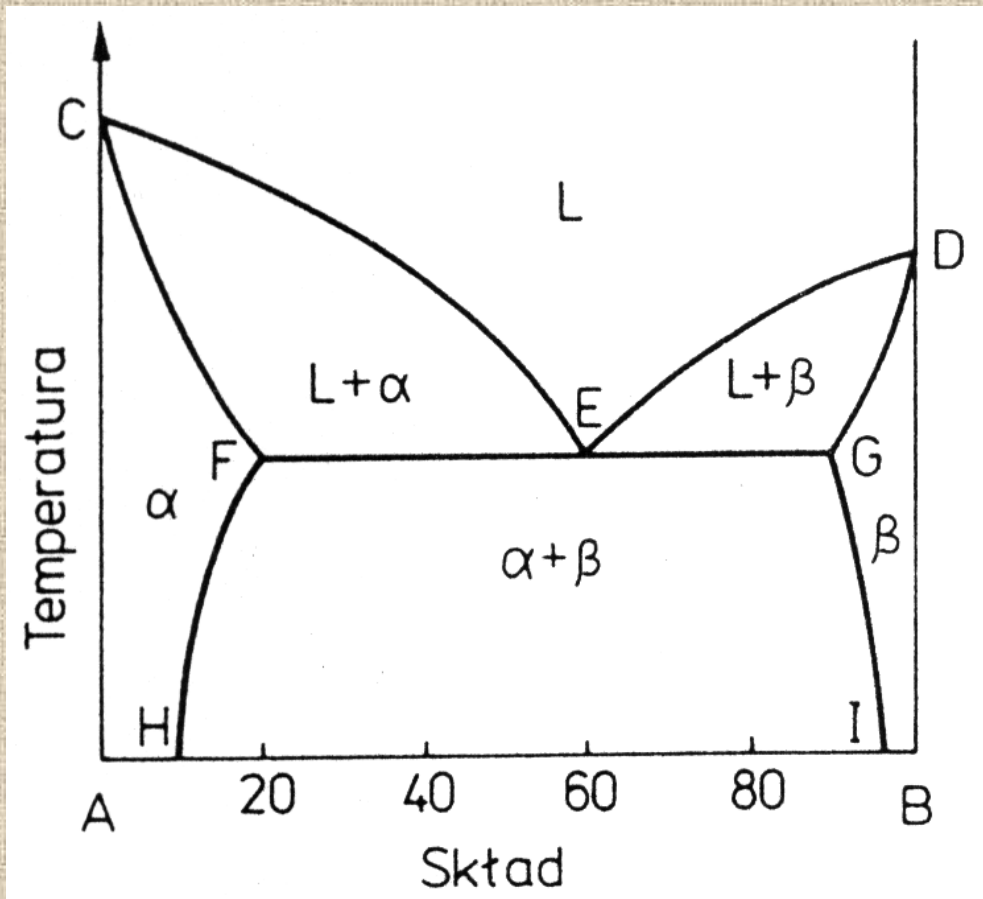
Zmiany mikrostruktury w stopie podeutektycznym podczas bardzo powolnego chłodzenia

Wykres fazowy dla składników nie rozpuszczających się wzajemnie w stanie stałym



Zmiany mikrostruktury w stopie nadeutektycznym podczas bardzo powolnego chłodzenia

Wykres fazowy z przemianą eutektyczną gdy składniki rozpuszczają się w stanie stałym



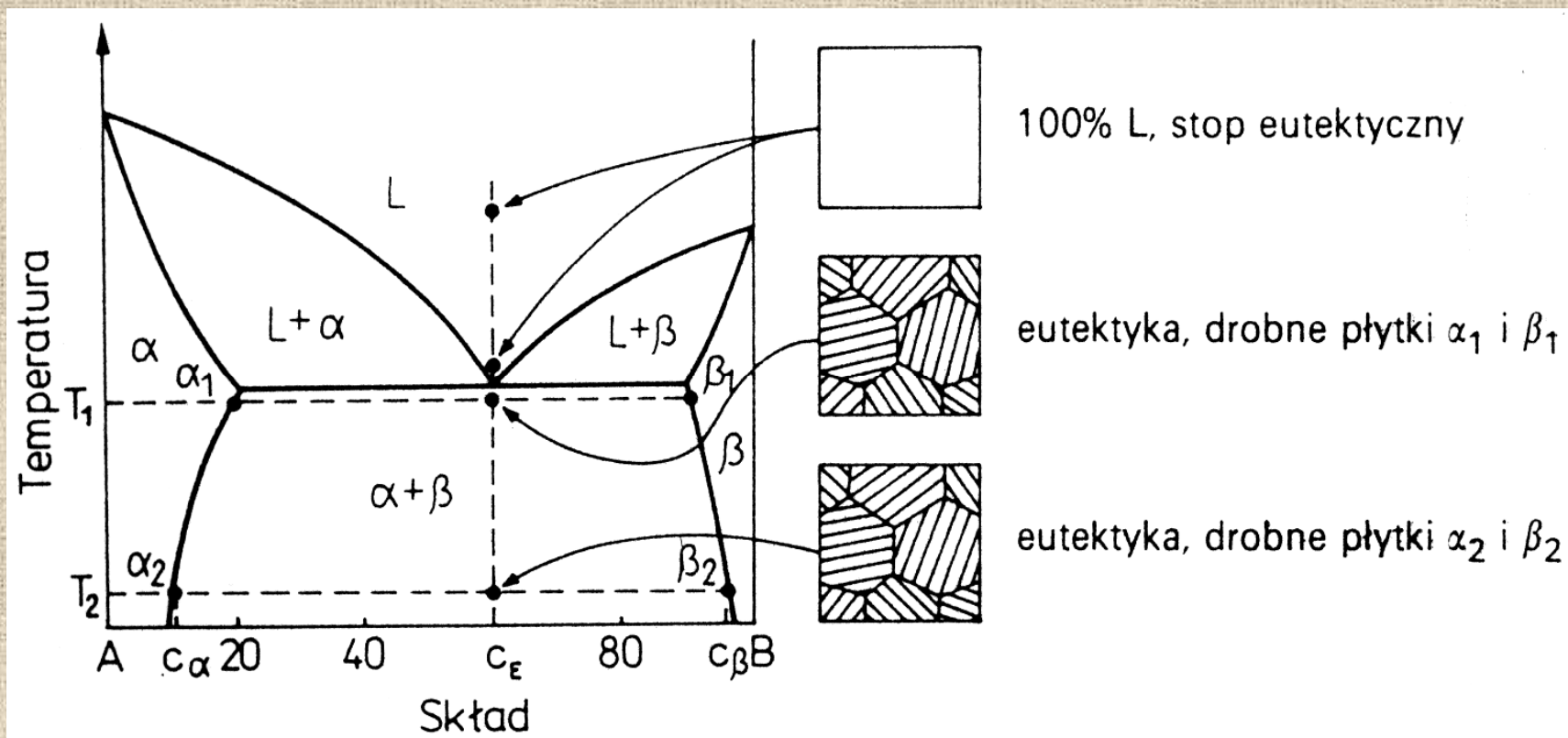
CED – Likwidus

CFEGD – Solidus

FH i GI – to linie ograniczonej
rozpuszczalności składników w stanie
stałym – odpowiednio, składnika B w A i
składnika A w B

Wykres fazowy z przemianą eutektyczną dla składników tworzących w stanie stałym
roztwory stałe.

Wykres fazowy z przemianą eutektyczną gdy składniki rozpuszczają się w stanie stałym



Zmiany mikrostruktury w stopie eutektycznym podczas bardzo powolnego chłodzenia

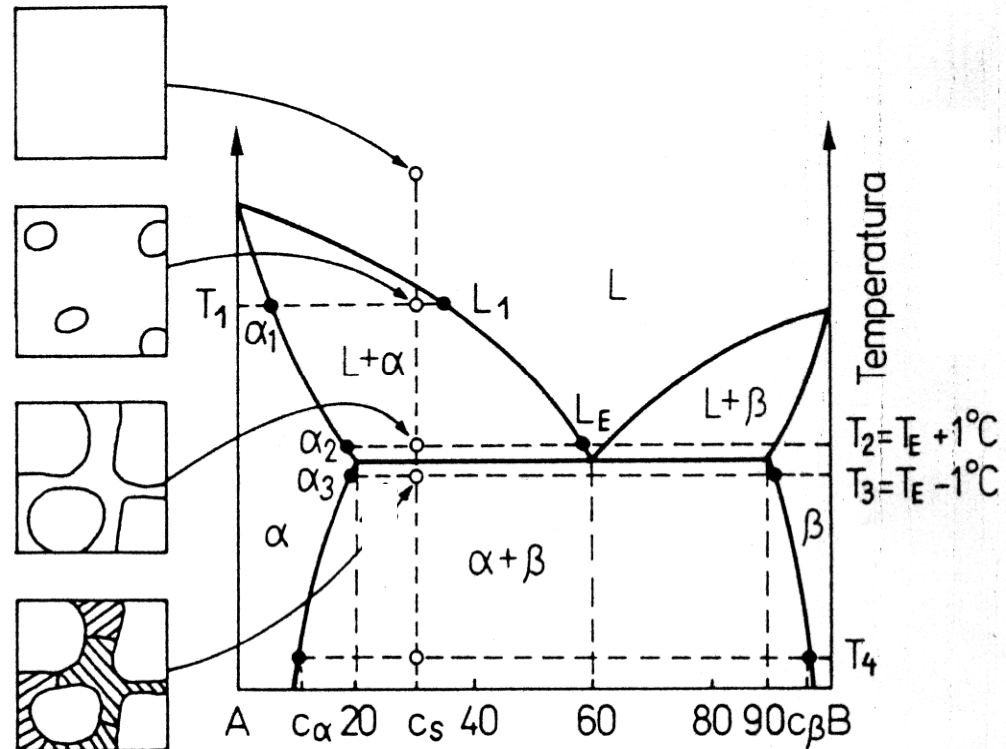
Wykres fazowy z przemianą eutektyczną gdy składniki rozpuszczają się w stanie stałym

100% L, stop zaw. 30% B

20% α_1 w osnowie L_1

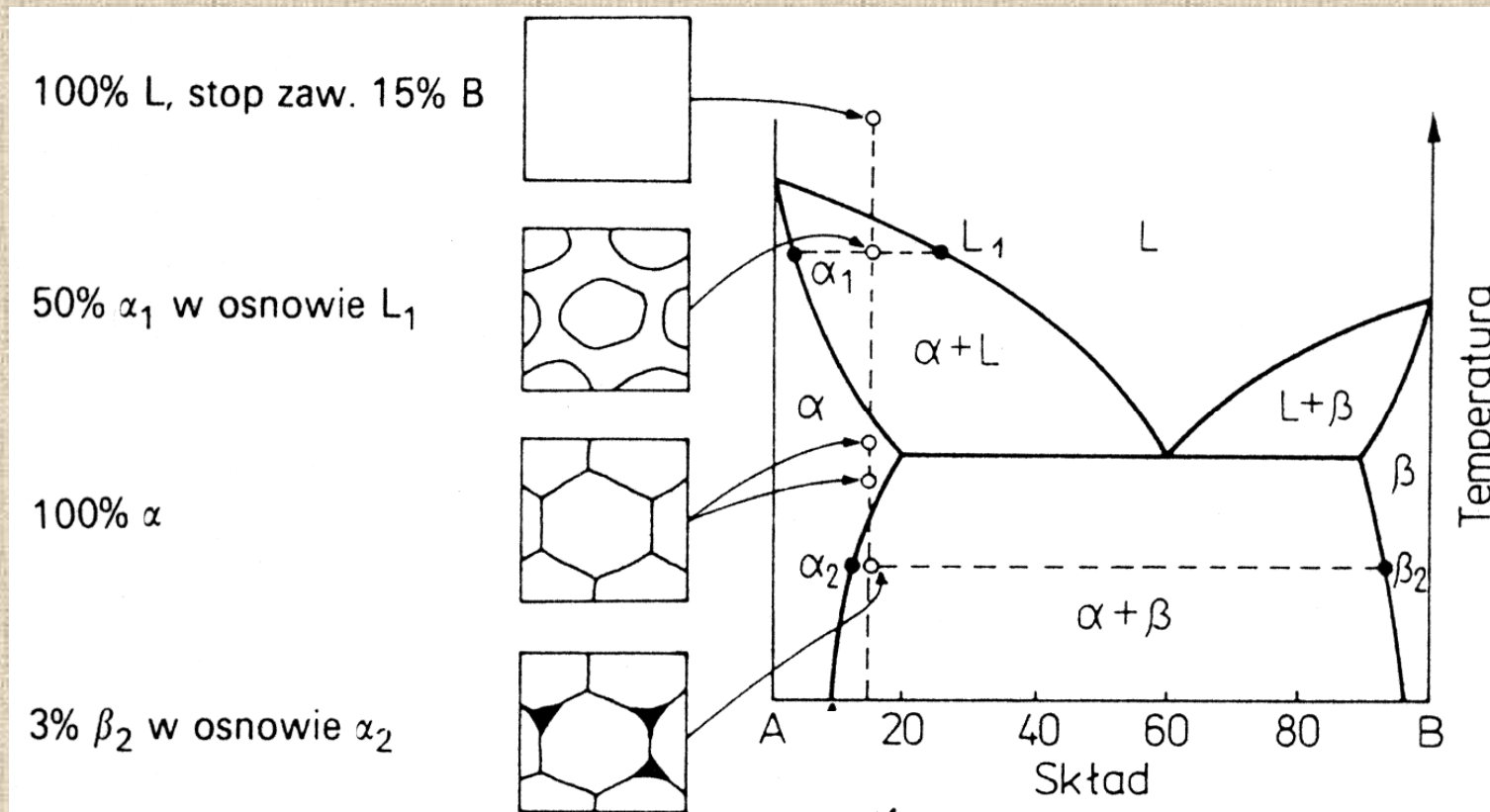
75% α_2 zaw. 20% B
w osnowie L_E zaw. 60% B

75% α_3 zaw. 20% B w osnowie
eutektyki ($\alpha = 86\%$ zaw. 20% B, $\beta = 14\%$
zaw. 90% B)



Zmiany mikrostruktury w stopie podeutektycznym podczas bardzo powolnego chłodzenia

Wykres fazowy z przemianą eutektyczną gdy składniki rozpuszczają się w stanie stałym

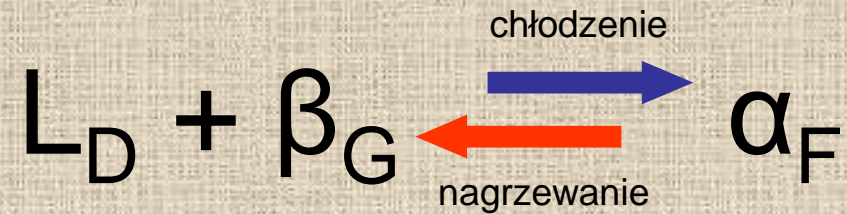
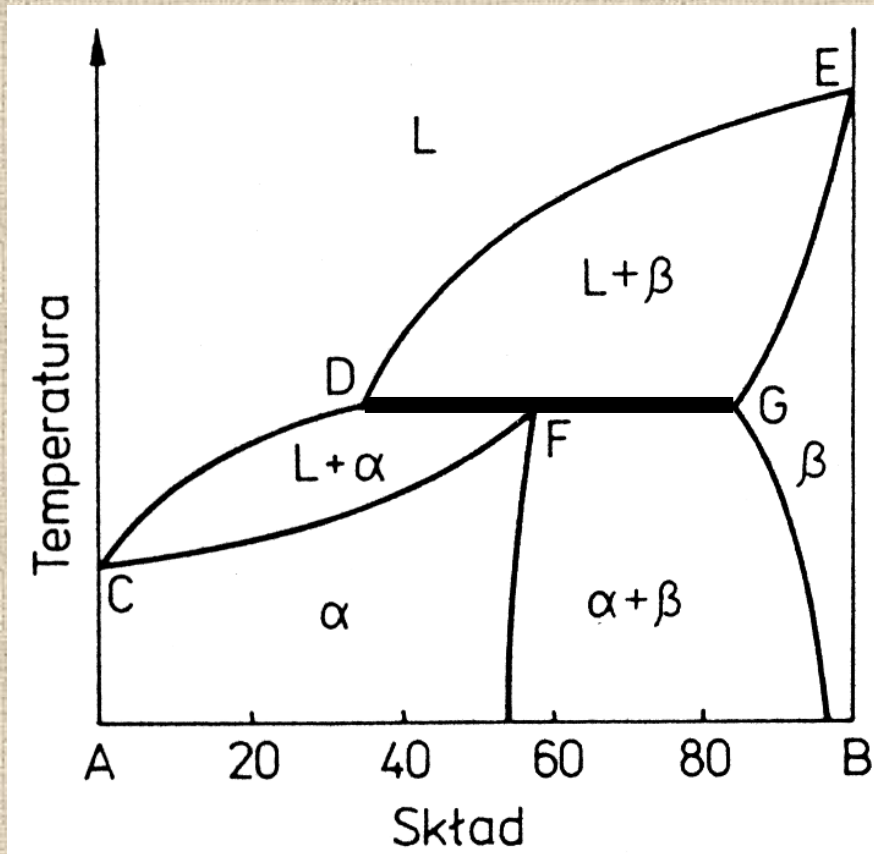


Zmiany mikrostruktury w stopie podeutektycznym, w którym nie zachodzi przemiana eutektyczna, podczas bardzo powolnego chłodzenia

Wykres fazowy z przemianą perytektyczną

Likwidus – linia CDE

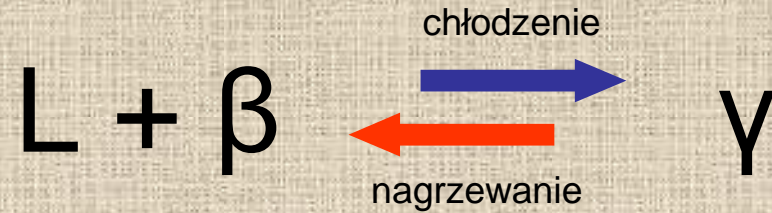
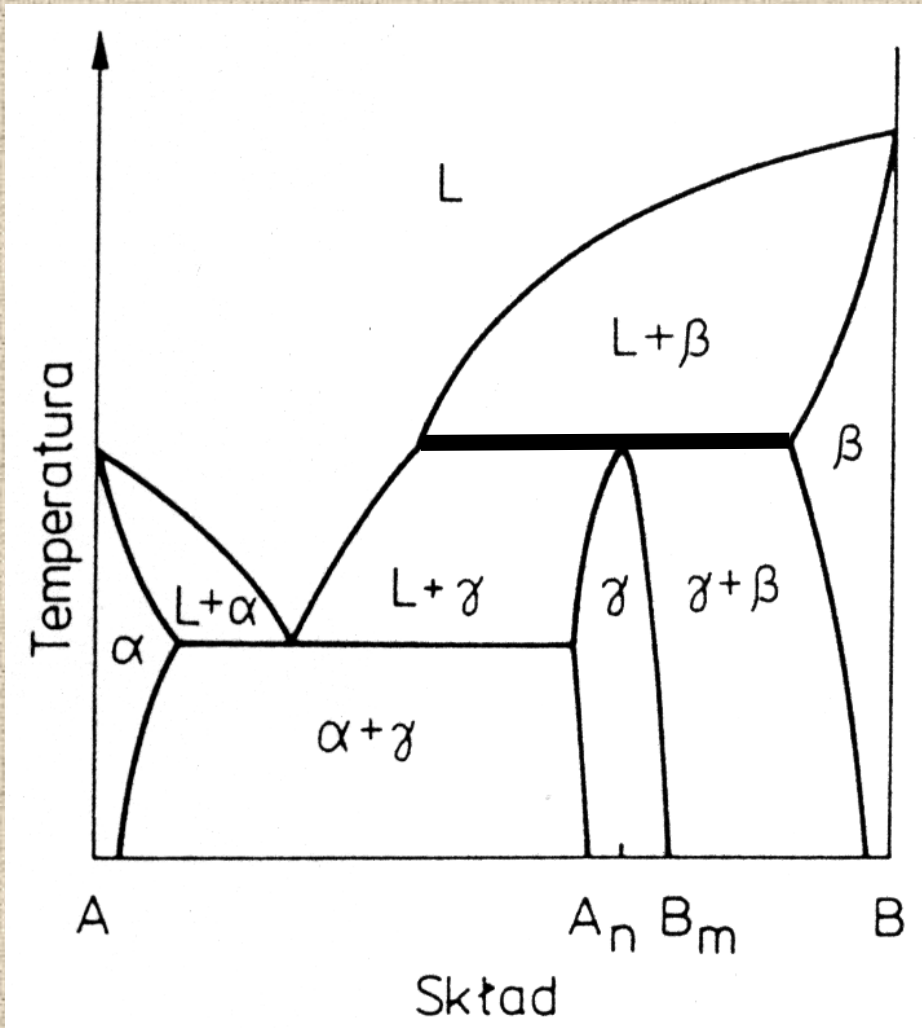
Solidus – linia CFGE



$$\frac{\text{ilość } L}{\text{ilość } \beta} = \frac{FG}{DF}$$

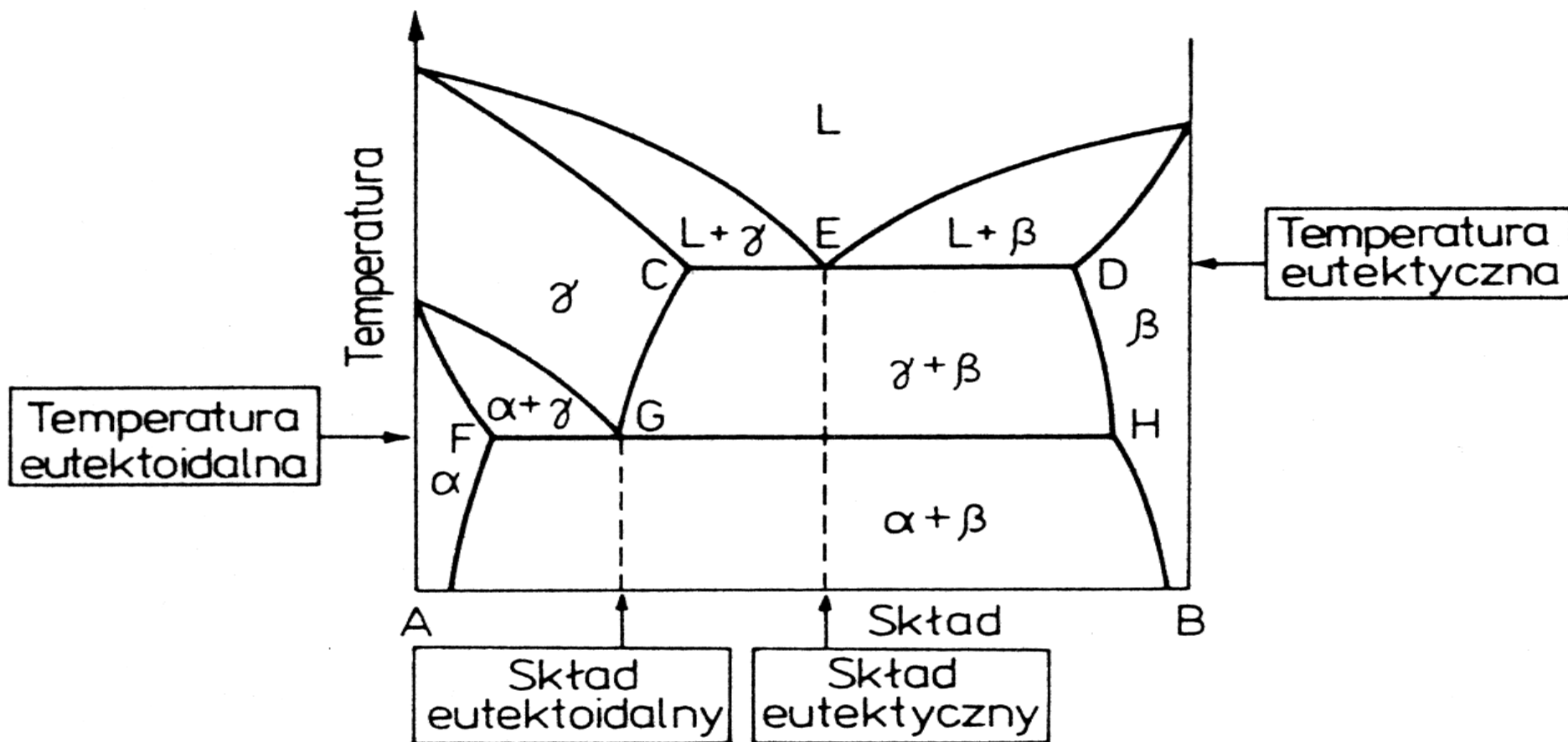
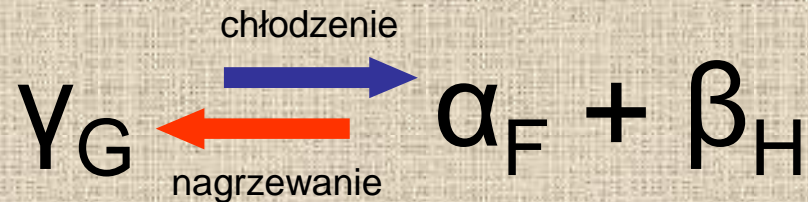
Wykres fazowy z przemianą perytektyczną

Tworzenie się fazy pośredniej

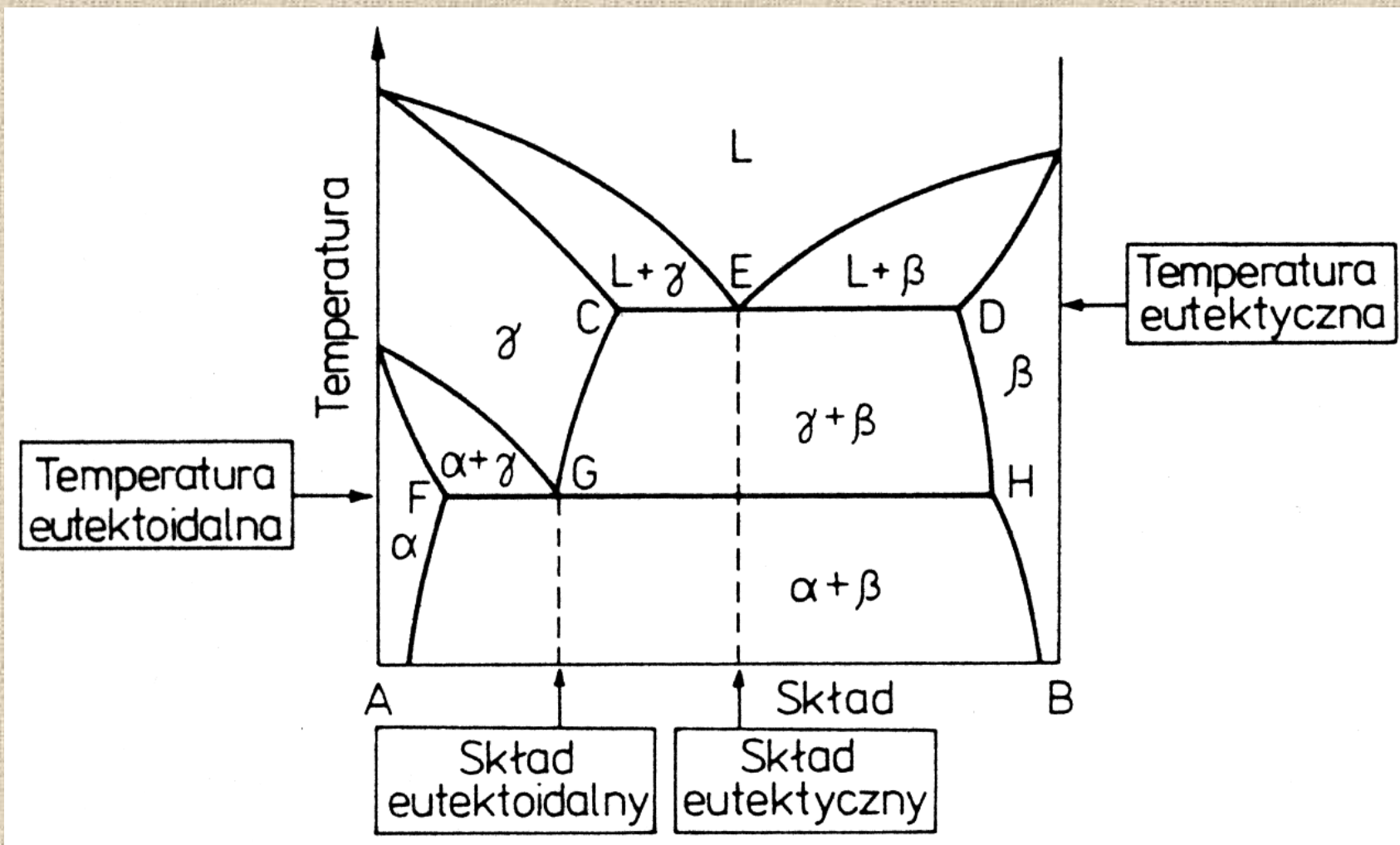


Tworzenie się fazy pośredniej $A_n B_m(\gamma)$ podczas przemiany perytektycznej

Wykres fazowy z przemianą eutektoidalną

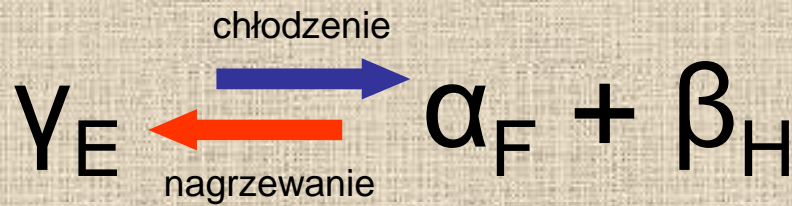
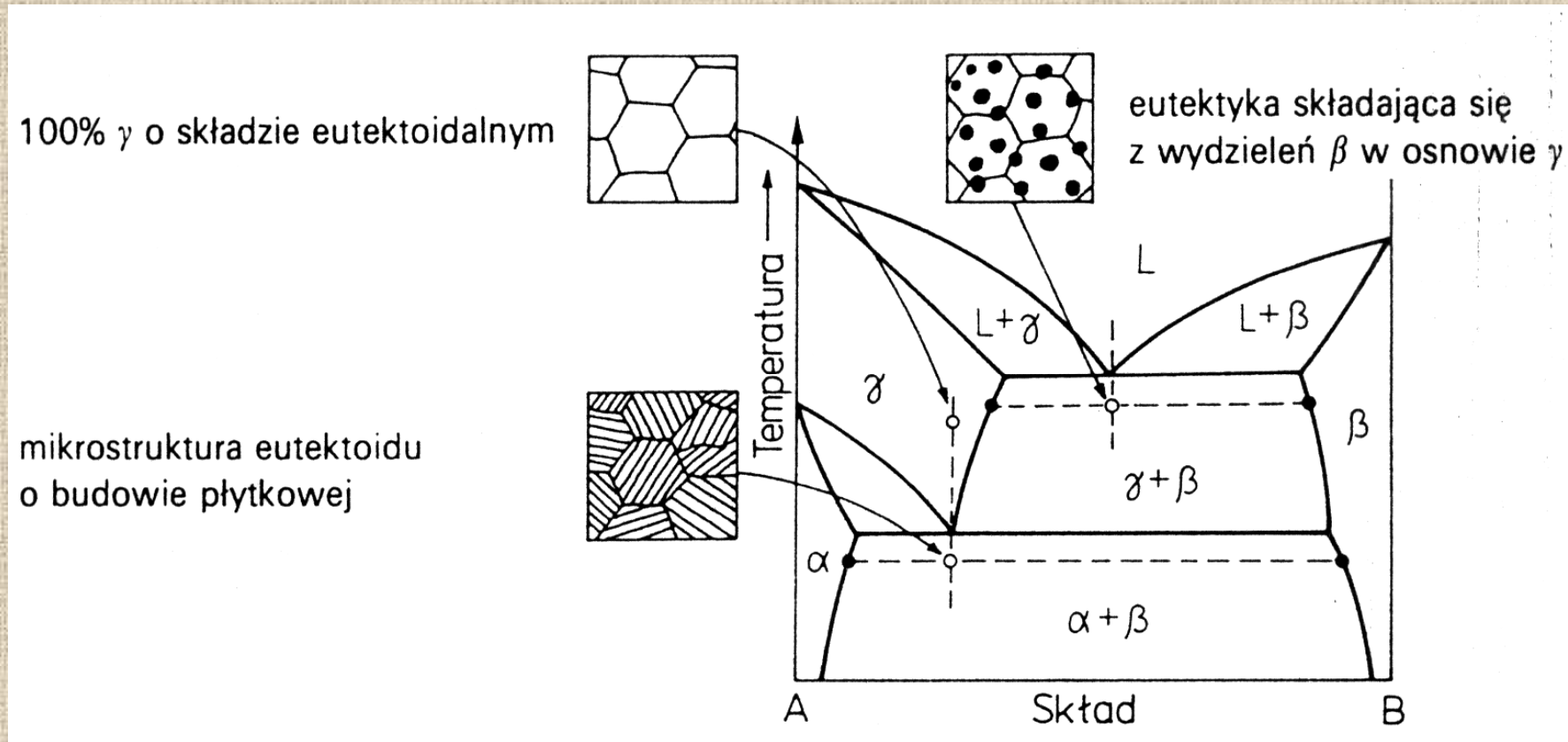


Wykres fazowy z przemianą eutektoidalną i eutektyczną



Struktura eutektyczna vs struktura eutektoidalna

Wykres fazowy z przemianą eutektyczną i eutektoidalną.



Wybrane mikrostruktury stopów układu z przemianą eutektoidalną

Przemiana eutektoidalna

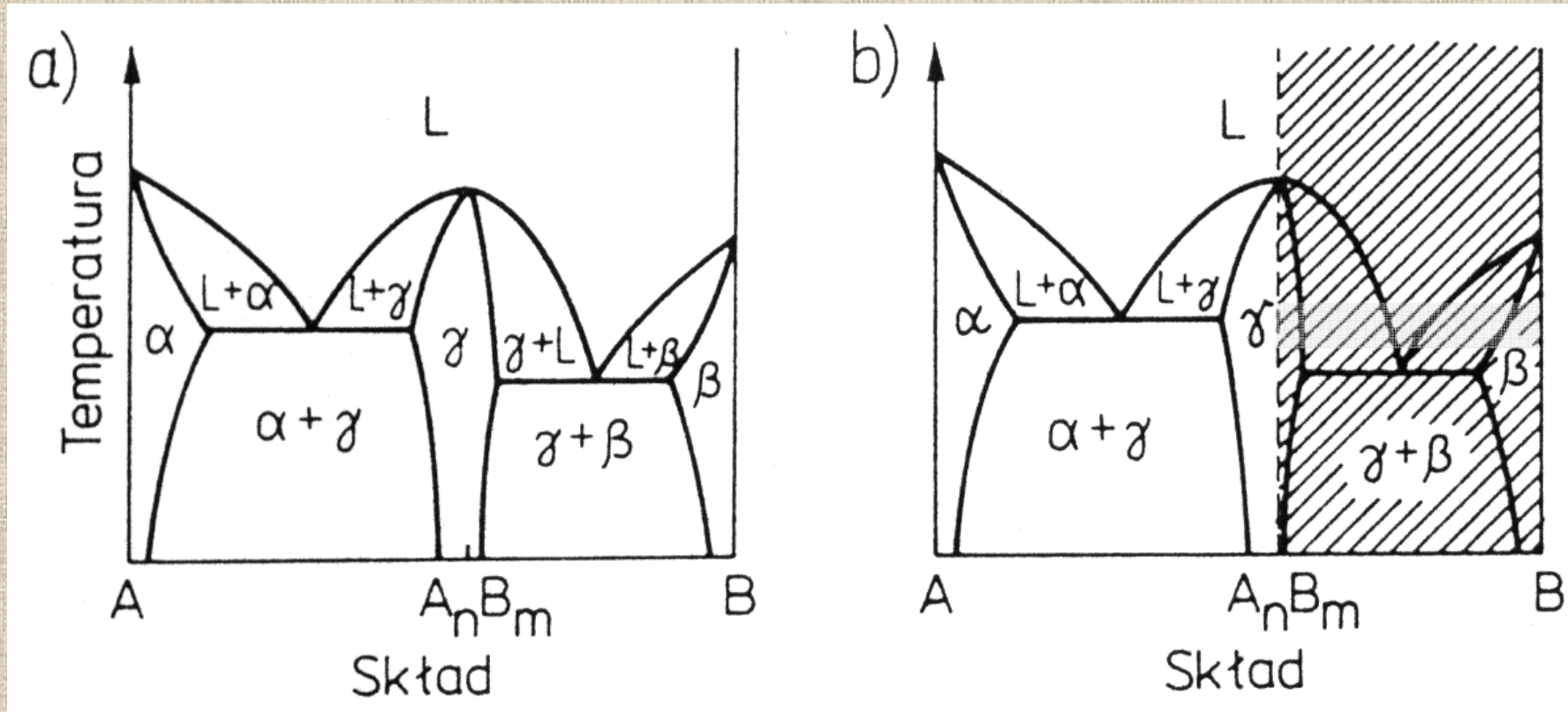
Przemiana perytektoidalna

Przez analogię do przemiany eutektoidalnej możemy rozważyć przemianę:



Jest to przemiana podobna do perytektycznej, ale zachodząca całkowicie w stanie stałym.

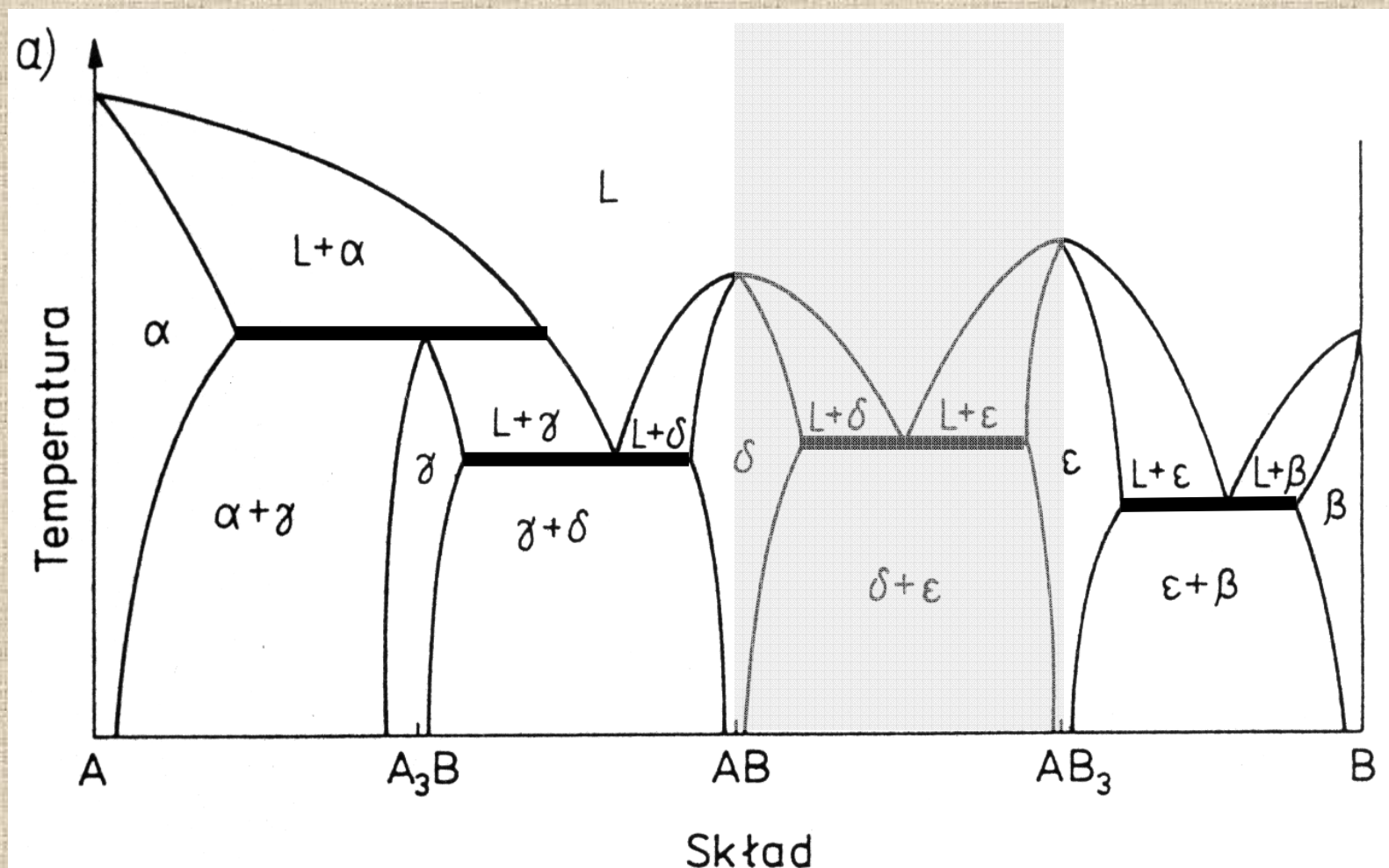
Złożone wykresy fazowe



(a) Wykres fazowy z trwałą fazą pośrednią $A_n B_m$. Wykres taki można rozpatrywać jako złożenie dwóch niezależnych wykresów fazowych $A - A_n B_m$ oraz $A_n B_m - B$;

(b) Przy analizie zmian mikrostruktury w stopach z zakresu stężeń od A do $A_n B_m$ należy rozpatrywać tylko jeden wykres fazowy $A - A_n B_m$.

Złożone wykresy fazowe

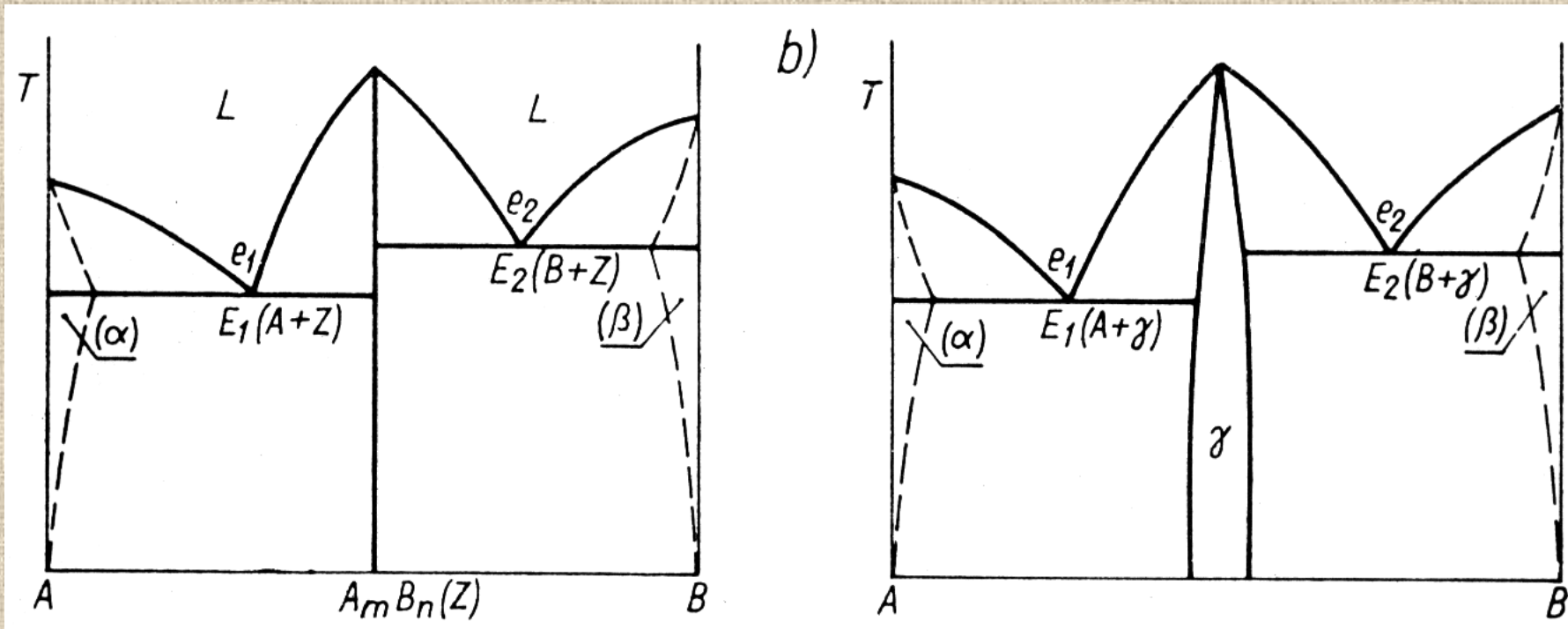


Złożony wykres fazowy z fazą pośrednią A_nB_m ; dla stopów z zakresu stężeń od AB do AB_3 tylko wykres AB – AB_3 jest wystarczający do analizy mikrostruktur tworzących się w stopach.

Układy z fazami międzymetalicznymi

1. Pierwszy typ układów z fazami międzymetalicznymi:

– wykryształizowanie wprost z roztworu ciekłego



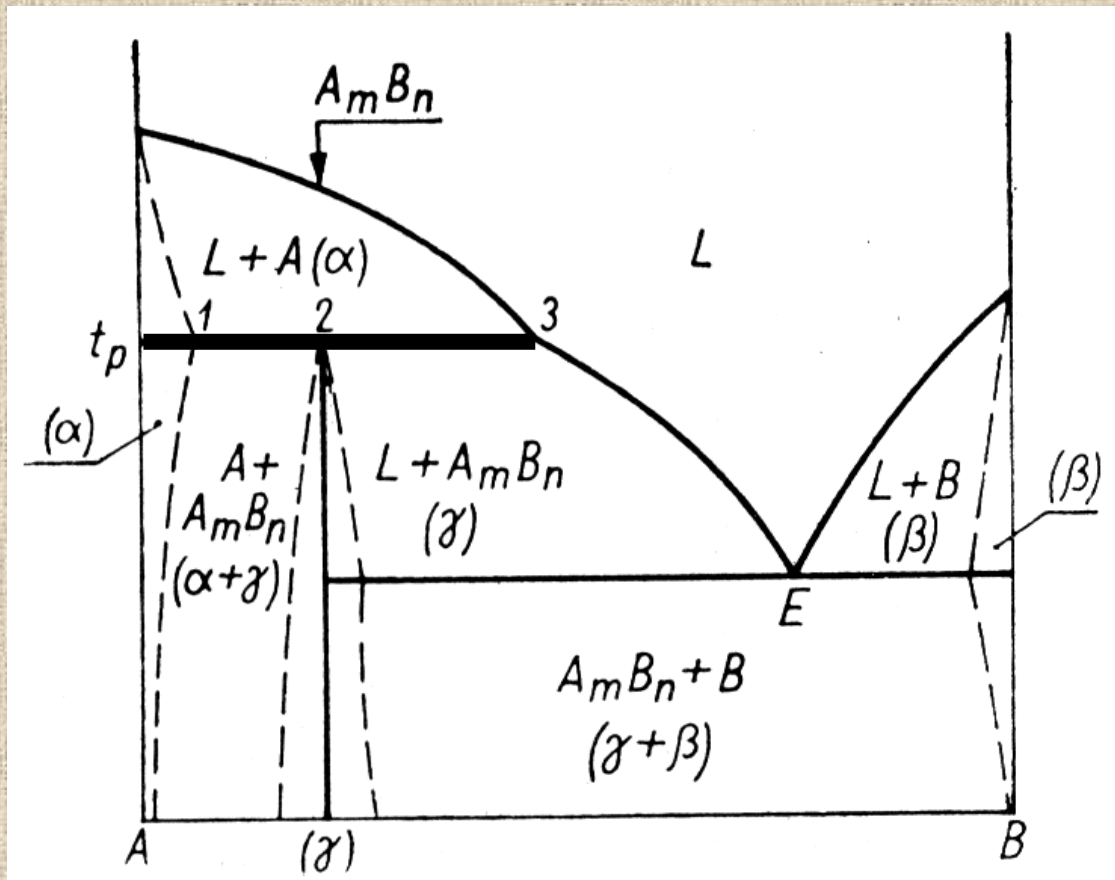
Wykresy równowagi układów z fazami międzymetalicznymi:

(a) mające charakter związku $A_m B_n$,

(b) mające charakter wtórnego roztworu stałego γ .

Układy z fazami międzymetalicznymi

2. Drugi typ układów zawiera fazy, które powstają w wyniku reakcji perytektycznej



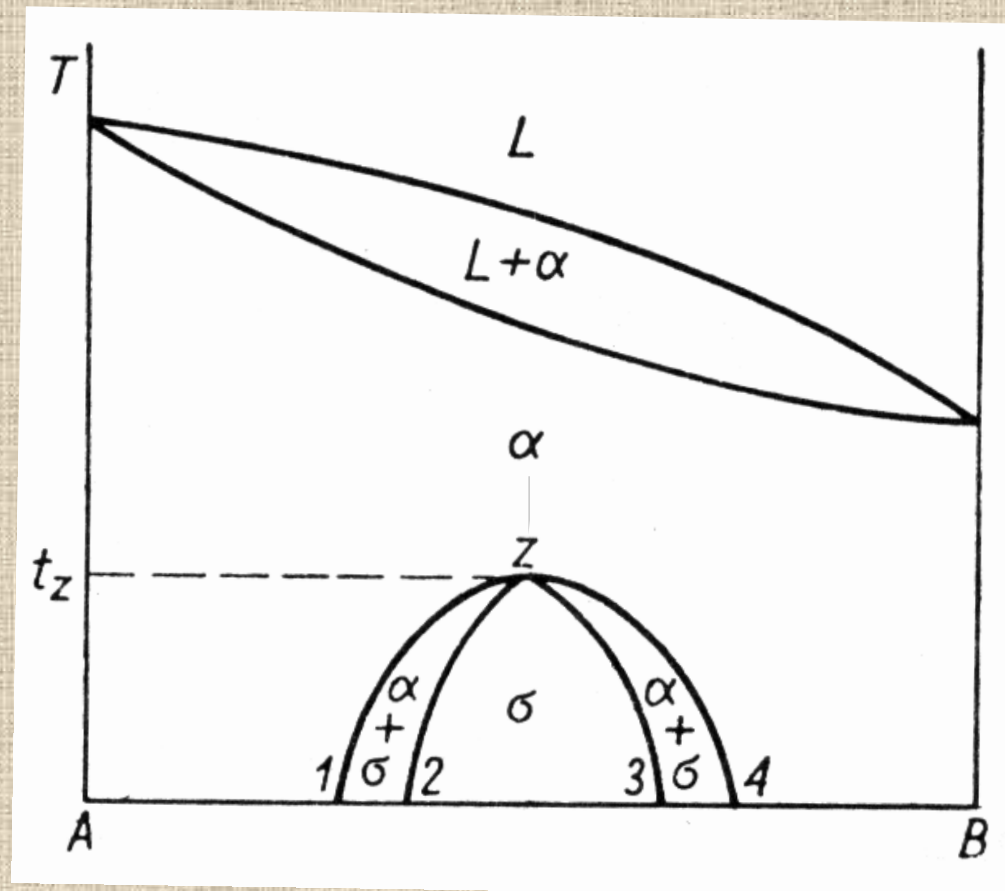
Wykres równowagi układu z przemianą perytektyczną i fazą międzymetaliczną



Układy z fazami międzymetalicznymi

3. Trzeci typ układów z fazami międzymetalicznymi:

powstaje w wyniku wydzielania fazy międzymetalicznej z roztworu stałego α



Wykres równowagi układu z fazami międzymetaliczną σ wydzieloną z roztworu stałego α .

Podsumowanie:

Uwagi ogólne o dwuskładnikowych wykresach fazowych:

- Utworzone przez linie wykresu obszary jednofazowe są zawsze rozdzielone obszarami dwufazowymi,
- Obszary dwufazowe stykają się tylko w punktach lub wzdłuż linii poziomych (izoterm),
- Linie poziome odpowiadają przemianom w stałych temperaturach (w tych warunkach w mikrostrukturze występują trzy fazy, a zatem liczba stopni swobody jest równa zero ($S=0$)).

Podsumowanie:

Z wykresów fazowych można uzyskać następujące informacje o mikrostrukturze stopu:

- **Jakie fazy występują w stopie,**
- **Jaki jest ich skład,**
- **Jaki jest udział procentowy poszczególnych faz w strukturze stopu.**

Dokładność informacji dotyczących mikrostruktury maleje wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia!

Układy z przemianami w stanie stałym

Przemiany w stanie stałym zachodzą w następujących przypadkach:

- Gdy wtórny roztwór stały γ jest trwały w wysokich temperaturach i ulega rozkładowi przy chłodzeniu,
- Gdy wtórny roztwór stały γ jest trwały w niskich temperaturach i ulega rozkładowi przy nagrzewaniu,
- Gdy składniki stopu lub fazy międzymetaliczne mają odmiany alotropowe,
- Gdy występuje zmienna rozpuszczalność składników w roztworze.