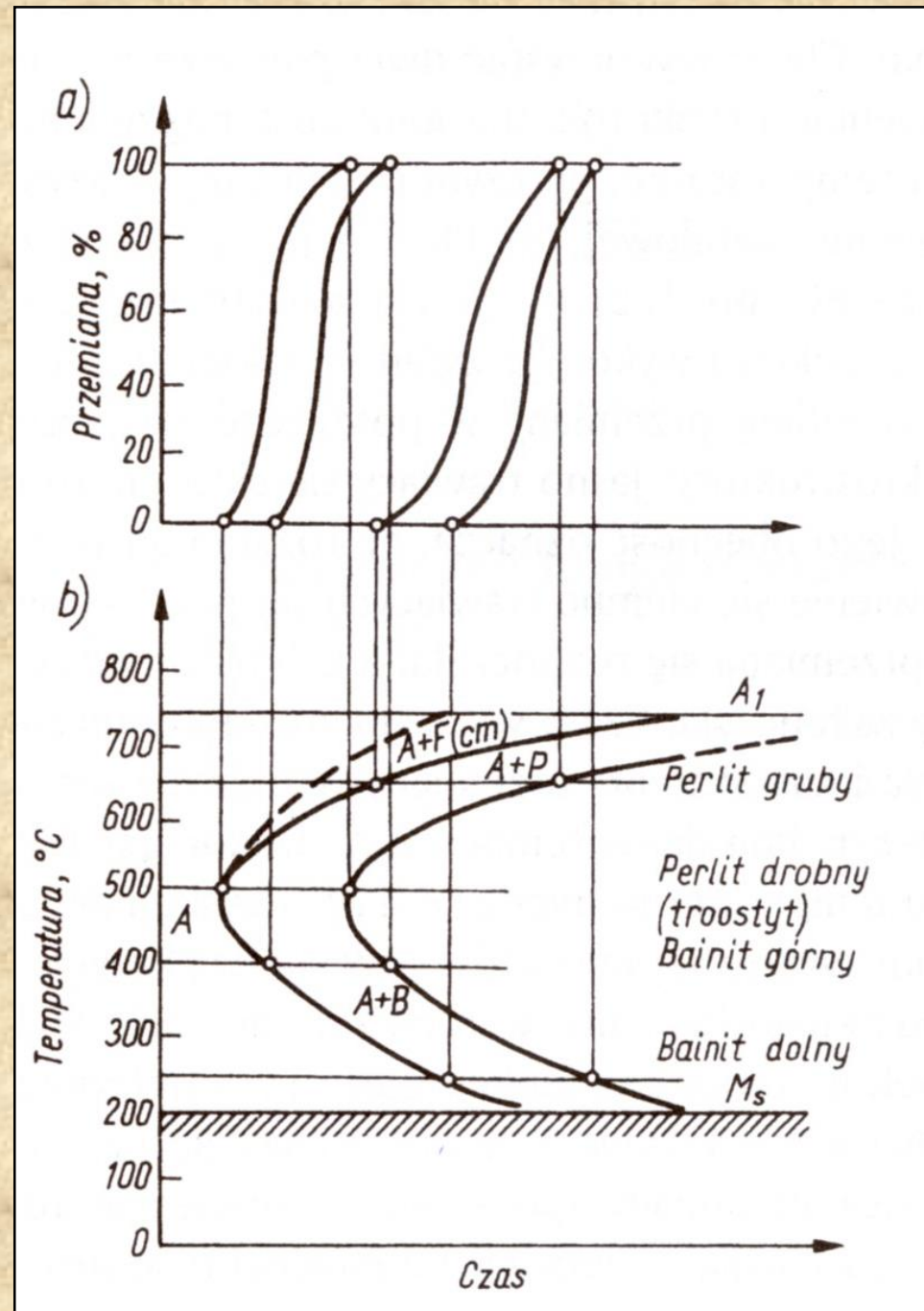
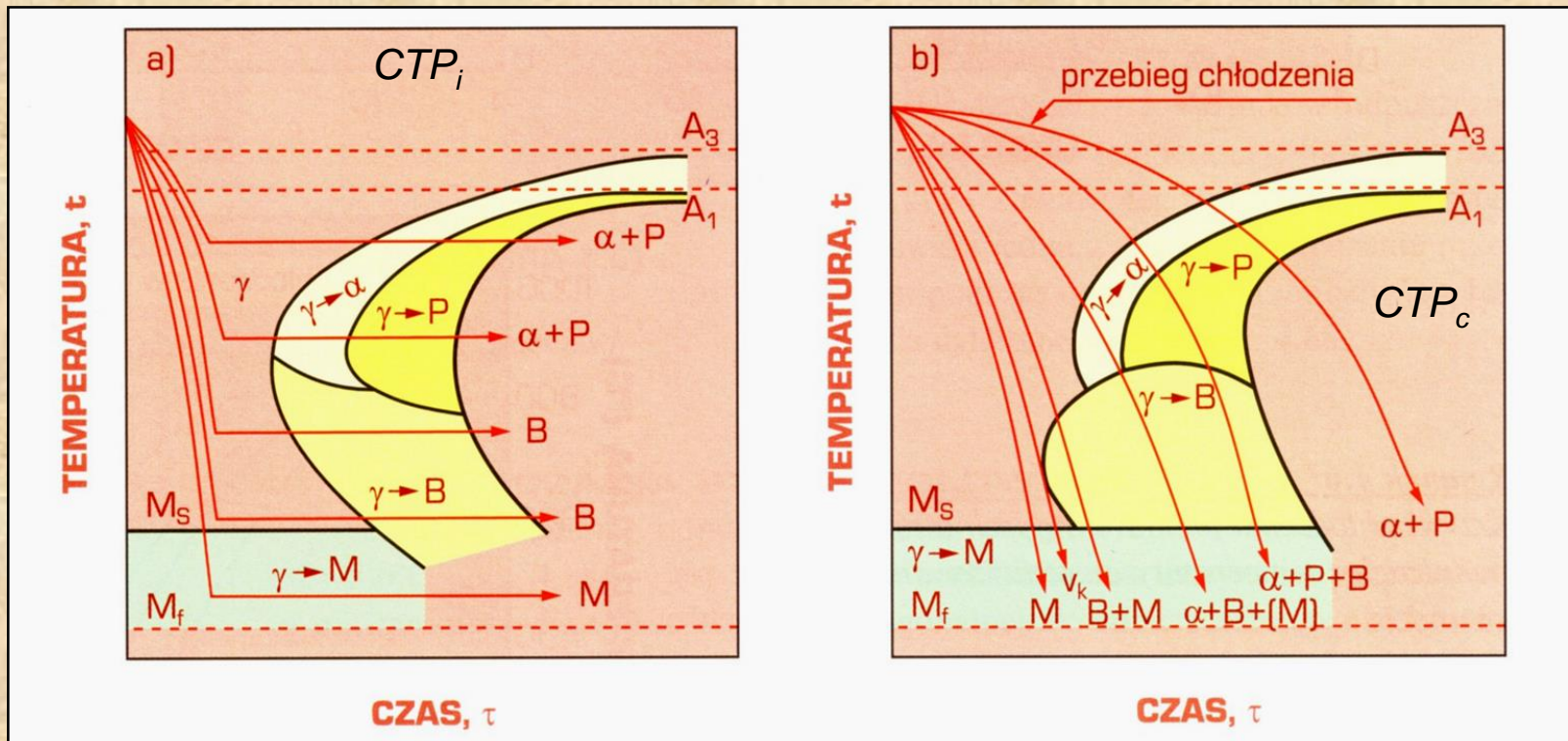


Wykresy CTP

- **Kinetyka przemian fazowych** - krzywe przedstawiające **ułamek objętości** tworzącej się fazy lub faz (struktur) w funkcji czasu.
- **Na podstawie krzywych kinetycznych tworzy się wykresy CTP** we współrzędnych:
 - temperatura na osi rzędnych
 - czas w skali logarytmicznej na osi odciętych.
- Nazwa CTP pochodzi od pierwszych liter wyrazów: **C**zas, **T**emperatura, **P**rzemiana.
- Wykres CTPi jest wykresem ilustrującym postęp przemiany austenitu w warunkach izotermicznych

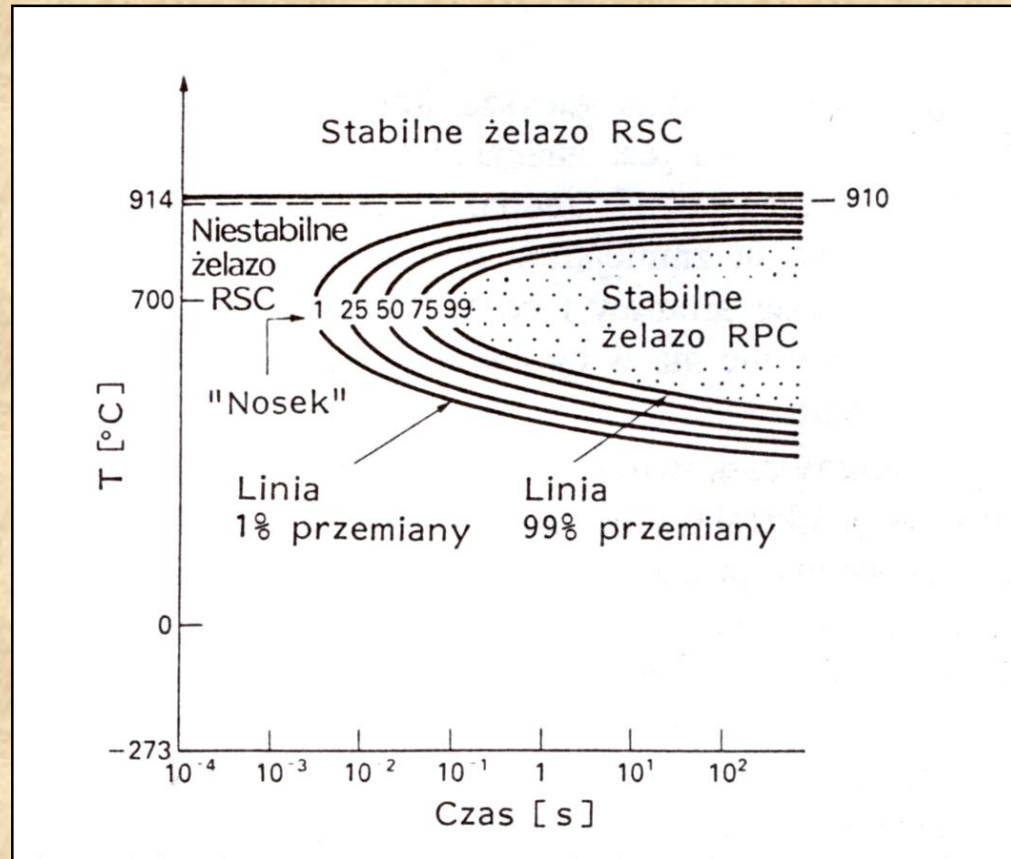


- **CTP_i** – wykresy dla przemian izotermicznych (łatwiejsze do interpretacji)
- **CTP_c** – wykresy dla przemian podczas chłodzenia ciągłego (stosowane dla przemysłowej obróbki cieplnej)



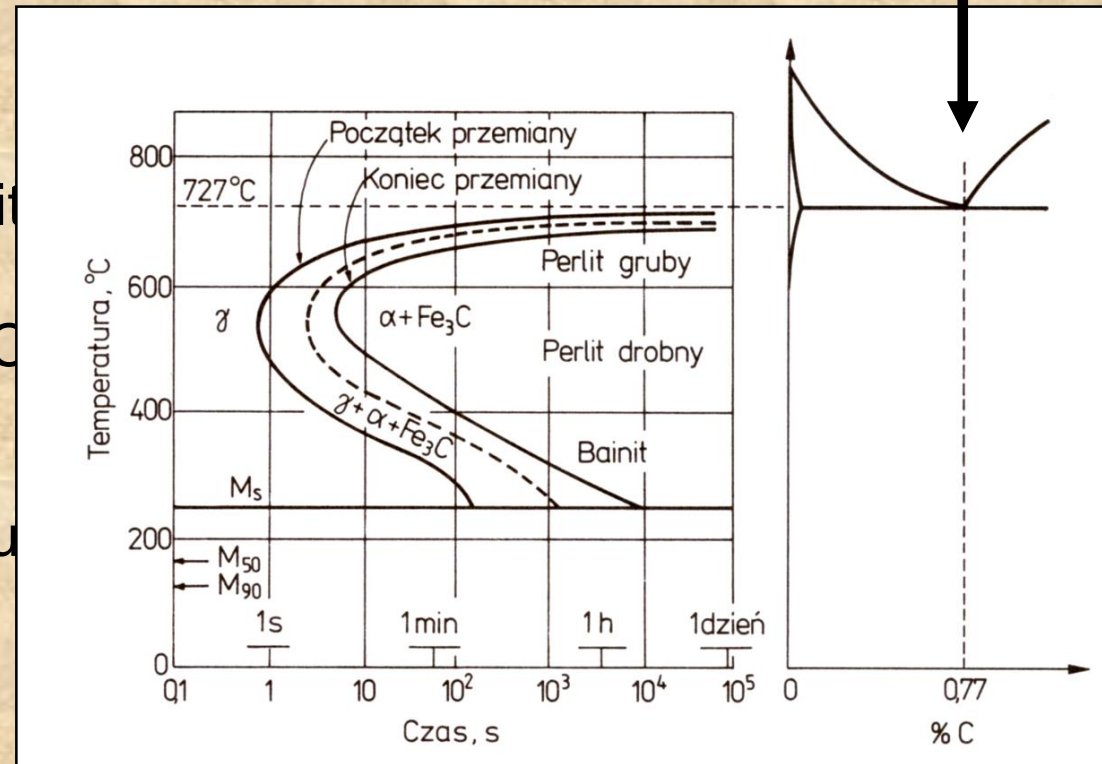
Wykresy CTP

- **Poszczególne krzywe na wykresie dotyczą:**
 - ✓ **początku przemiany**
 - ✓ **50% przemiany**
 - ✓ **końca przemiany.**
- **Krzywe na wykresach CTP mają kształt litery c, gdyż zarówno w pobliżu temperatury wysokich (tuż poniżej T_E) jak i w temperaturach niskich (gdzie ustają procesy dyfuzyjne), czas potrzebny do rozpoczęcia przemiany jest bardzo długi.**

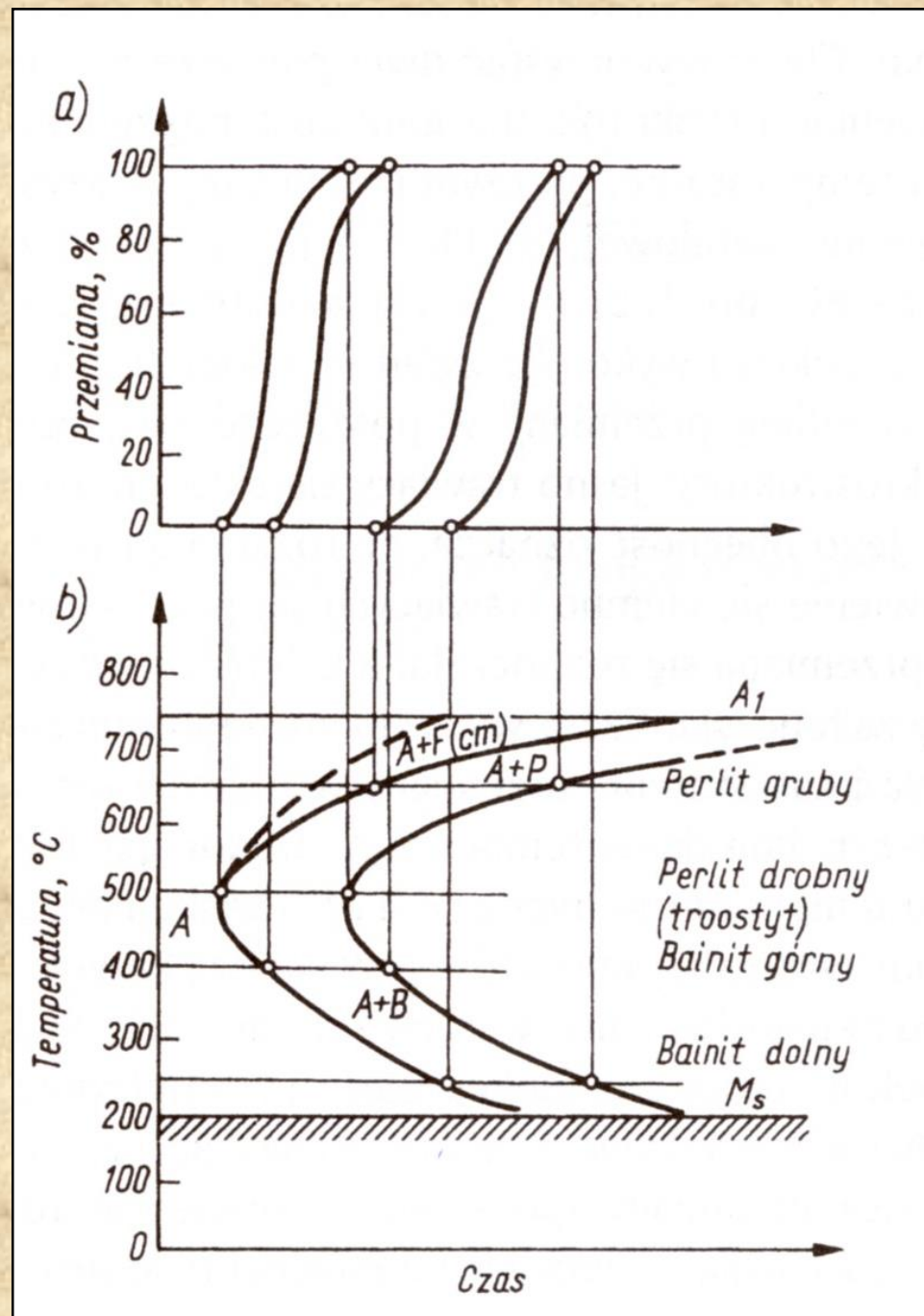


CTP_i dla stali o składzie eutektoidalnym

- **Perlit nie jest jedyną strukturą powstającą w wyniku przemiany austenitu!!!**
- W zależności od temp. przemiany - **rożne rodzaje perlitu!!!**
- **A) Perlit grubopłytkowy** – przemiana nieznacznie poniżej temp. eutektoidalnej
- **B) Perlit drobny** – wraz z obniżaniem temperatury perlit staje się drobniejszy
- **C) Troostyt** – w temp. 550°C tj. temp. najmniejszej trwałości Fe_γ, perlit jest tak drobny, że przy powiększeniu 1500x wygląda jak jednorodny składnik



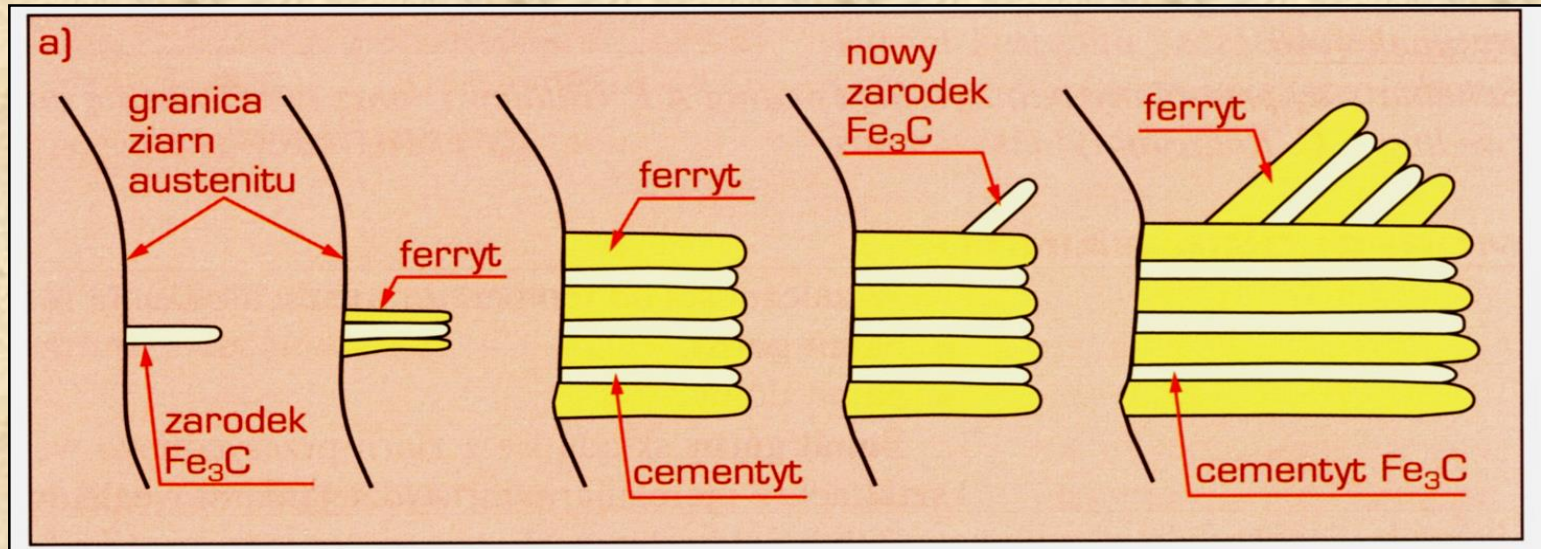
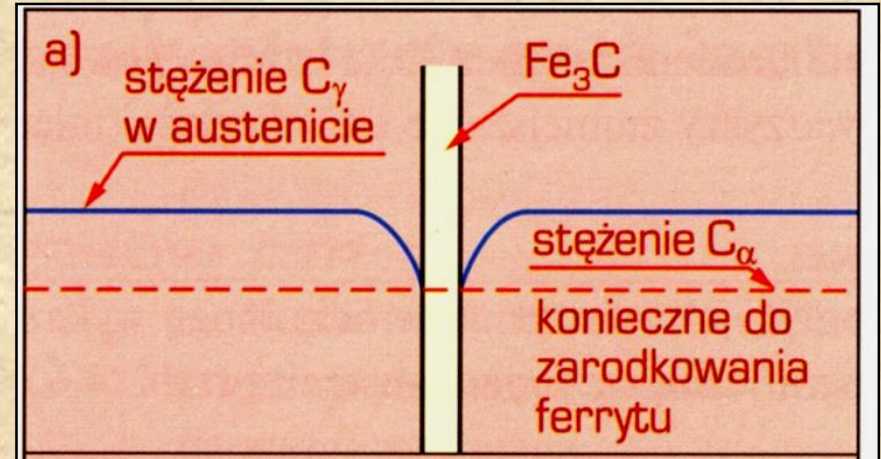
- Wykres CTPi jest wykresem ilustrującym postęp przemiany austenitu w warunkach izotermicznych
- Na osi rzędnych – temperatura
- Na osi odciętych – czas
- Od góry wykres jest ograniczony linią A_1 , od dołu linią M_s (początek przemiany martenzytycznej)
- Wykres tworzą dwie krzywe C
- Lewa oznacza początek przemiany (rozpad austenitu)
- Prawa oznacza koniec przemiany
- Na lewo od pierwszej krzywej istnieje austenit, pomiędzy krzywymi C: austenit + produkty jego rozkładu a na prawo od drugiej krzywej – tylko produkty rozkładu
- Pomiędzy A_1 i temperaturą maksymalnej szybkości rozkładu będzie występował perlit, a poniżej - bainit.
- W temperaturze najmniejszej trwałości austenitu – troostyt (drobny perlit)
- W stalach podeutektoidalnych i nadeutektoidalnych przemianę perlityczną poprzedza wydzielanie ferrytu lub cementytu (linia przerywana)



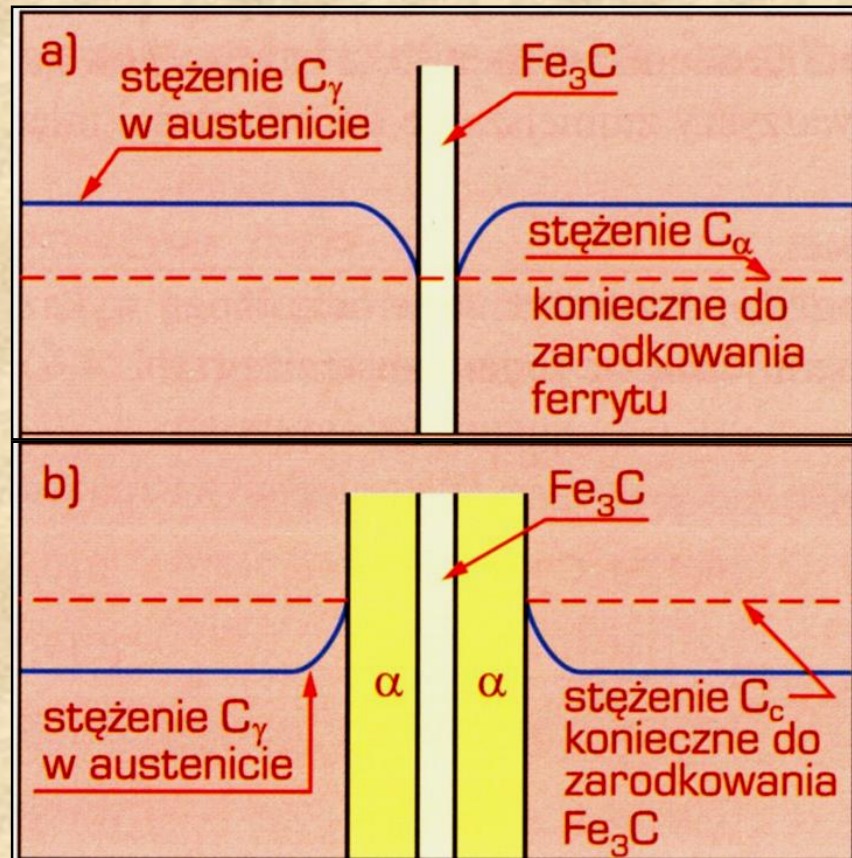
Mechanizm przemiany perlitycznej

- Przemiana perlityczna zachodzi po ochłodzeniu austenitu nieznacznie poniżej temp. A_1 (linia PSK). W jej wyniku z Fe_γ powstaje mieszanina eutektoidalna złożona z płytek ferrytu i cementytu Fe_3C – **perlit**. Siłą pędną przemiany perlitycznej jest różnica energii swobodnej austenitu i mieszaniny ferrytu oraz cementytu.
- Przemiana perlityczna jest przemianą dyfuzyjną związaną z przegrupowaniem atomów węgla, zachodzącą przez zarodkowanie i wzrost zarodków.
- Zarodkowanie perlitu zachodzi **heterogenicznie** czyli w sposób uprzywilejowany na cząstkach cementytu, płytkach ferrytu, a w jednorodnym austenicie – na granicach Fe_γ .

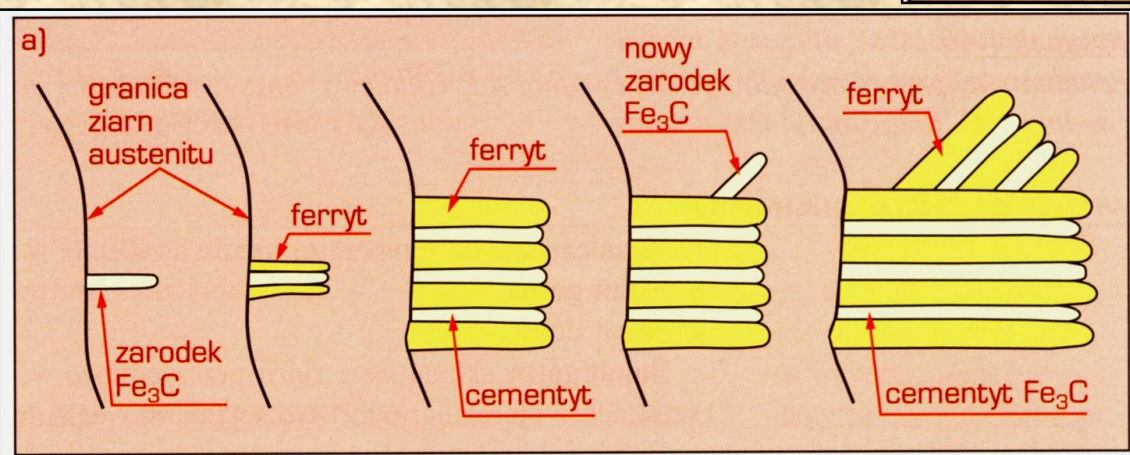
**Wzrost płytki Fe_3C
bogatej w C powoduje
znaczące zmniejszenie
stężenia C w
austenicie do stężenia
 C_α - takiego jak w
ferrytycie**



To zmniejszenie stężenia C w austenicie do stężenia C_α umożliwia powstanie płytki ferrytu Fe_α



W wyniku ograniczonej rozpuszczalności C w ferrycie Fe_α jego nadmiar wzbogaca austenit w pobliżu utworzonej płytki ferrytu umożliwiając tworzenie kolejnej płytki cementytu Fe_3C

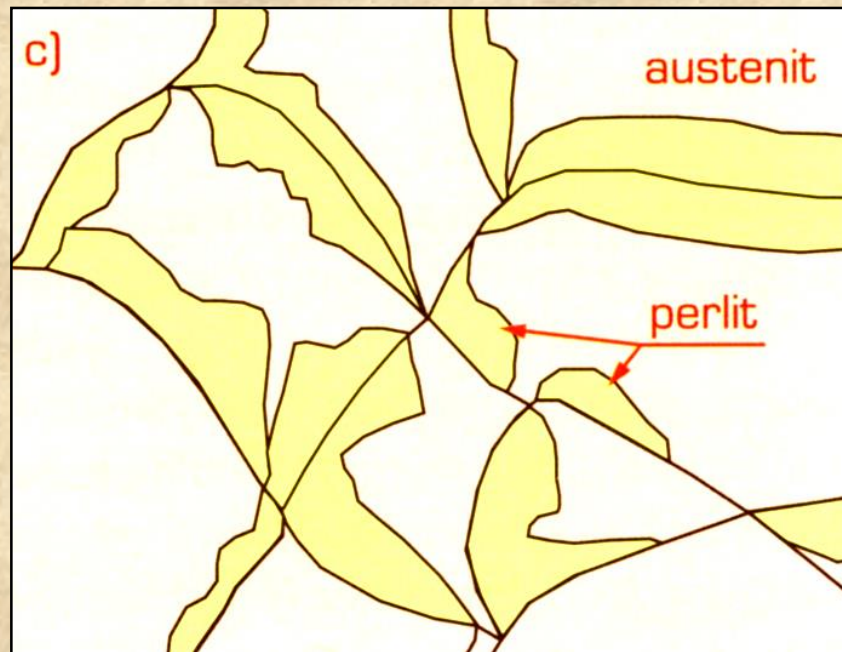
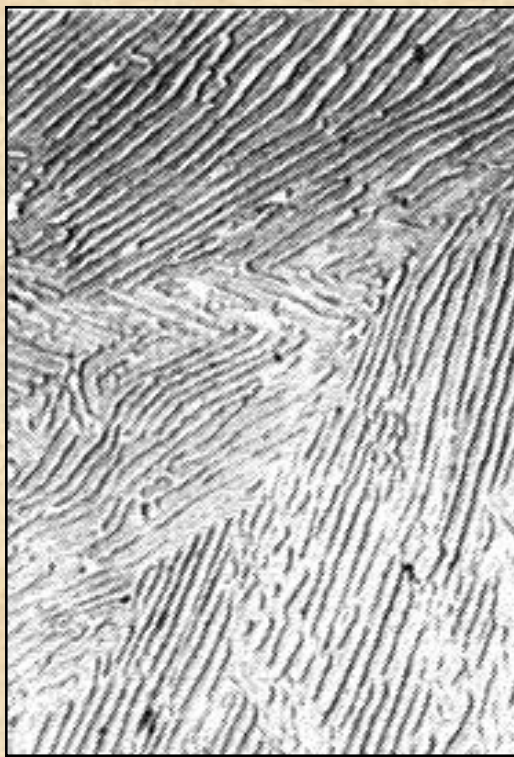


Proces kolejnego dobudowywania płytek Fe_α i Fe_3C trwa aż do wyczerpania austenitu



Zapoczątkowanie przemiany perlitycznej w ziarnach przechłodzonego austenitu

Wzrost kolonii perlitu odwzorowujących ziarna austenitu



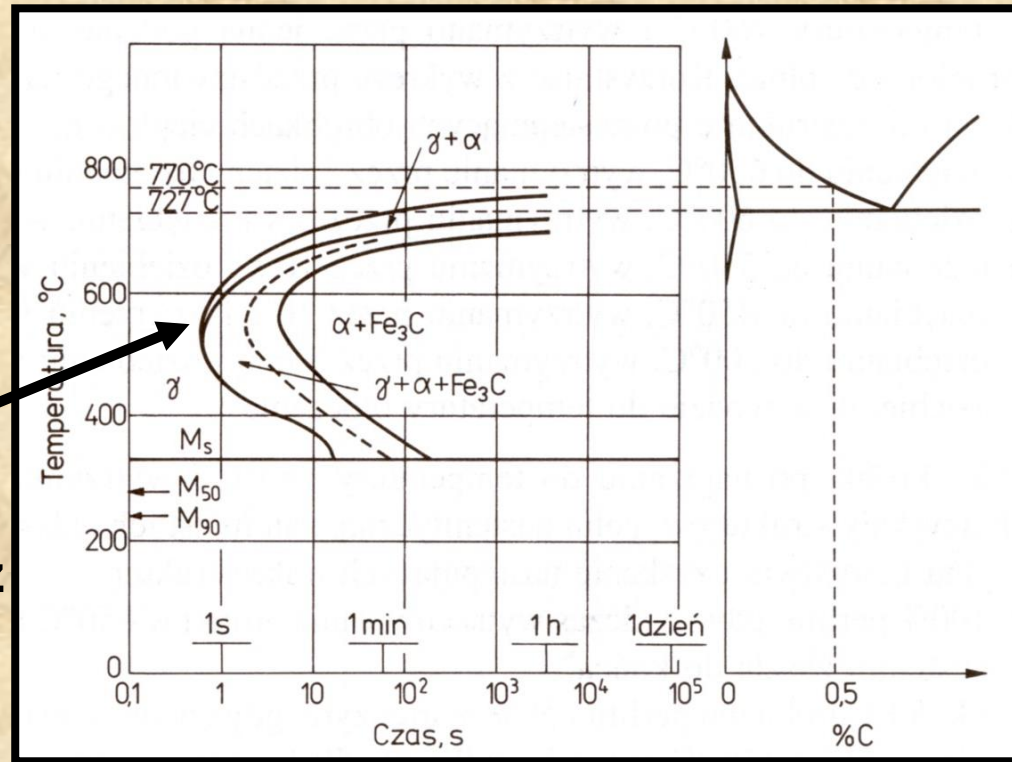
- **W stalach podeutektoidalnych z austenitu wydziela się ferryt.**

Wydzielanie ferrytu prowadzi do zmiany składu austenitu wzdłuż linii, tym bardziej zbliżonej do linii GS, im bardziej przebieg wydzielania jest zbliżony do równowagowego.

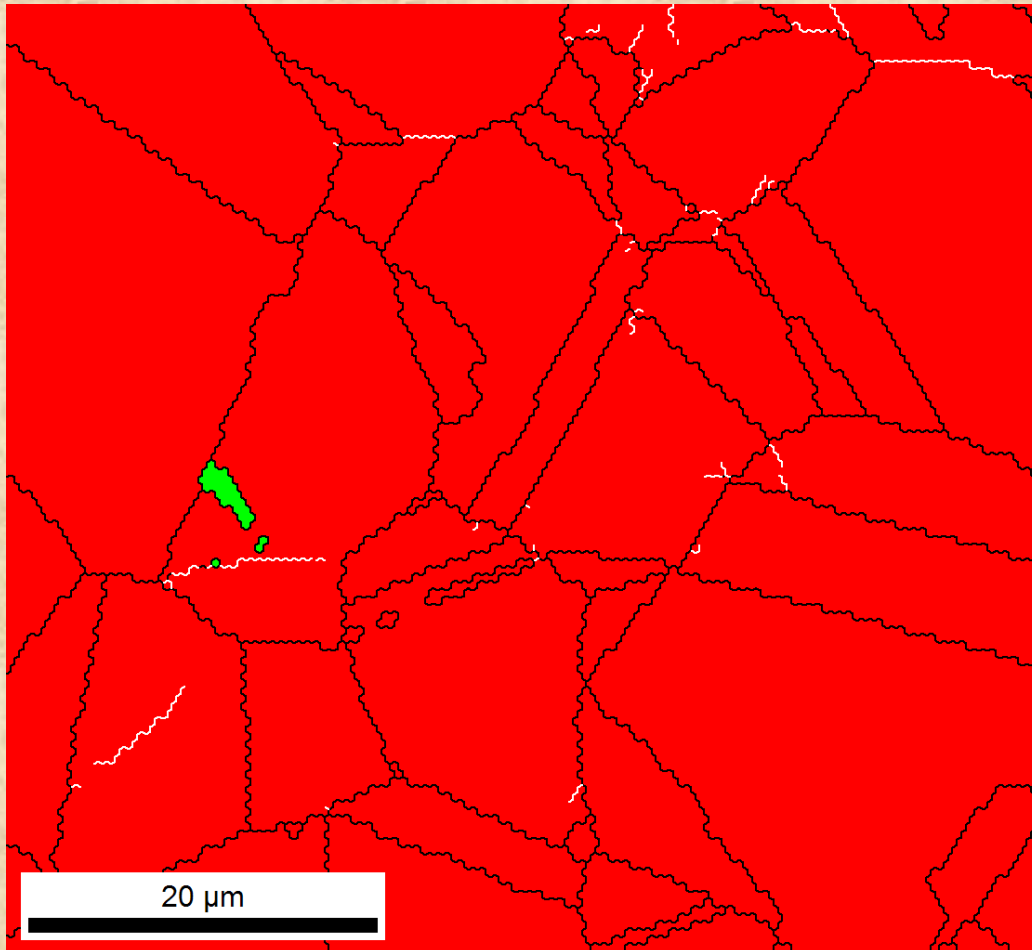
- **W temp. poniżej A_1 a wyższych od temp. najmniejszej trwałości austenitu (wierzchołek krzywych CTP_i, temp. ca 500°C), przemiana austenitu rozpoczyna się poprzez wydzielenie ferrytu na granicach ziaren austenitu (kolejny slajd!)**

- Ponieważ stężenie C w ferrycie jest niższe niż w austenicie (z którego się wydziela), rośnie zawartość C w Fe_γ .

- Po osiągnięciu wartości większej niż wynika z ekstrapolacji krzywej ES (graniczna rozpuszczalność węgla w austenicie) zaczyna się przemiana perlityczna prowadząca do przemiany pozostałego austenitu.



Wykres CTPi dla stali podeutektoidalnej zawierającej 0.5% C. Powyżej 550°C przemianę austenitu w perlit poprzedza wydzielanie się ferrytu. Ilość wydzielonego ferrytu maleje z obniżaniem temperatury przemiany



Faza czerwona – austenit

Faza żółta – ferryt

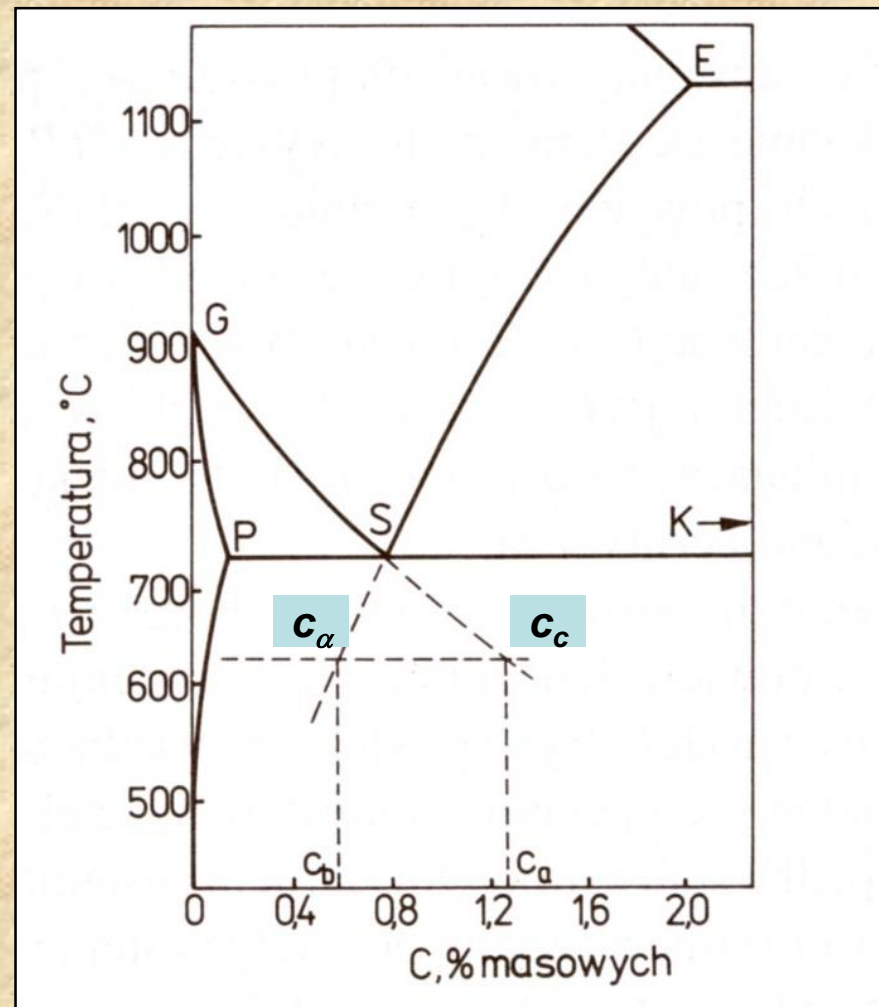
Linie czarne – HAGB

Linie białe - LAGB

Stal podeutektoidalna (0.5%C) zawiera w swojej strukturze perlit (ciemne obszary – ferryt i cementyt Fe_3C) oraz wydzielony na granicach byłych ziaren austenitu ferryt $Fe\alpha$ (są to jasne obszary wyznaczające granice między ziarnami). Ilość wydzielonego ferrytu zależy od ilości węgla w stopie.



- **W stalach podeutektoidalnych (poniżej 0.77% C) przemianę austenitu w perlit poprzedza wydzielanie ferrytu**
- **W stalach nadeutektoidalnych (powyżej 0.77%C) przemianę austenitu w perlit poprzedza wydzielanie cementytu**
- W temp. tuż poniżej 727°C perlit zawiera 0.77%C
- A zatem w perlicie tworzącym się w znacznie niższych temperaturach zawartość C zmienia się w szerokich granicach

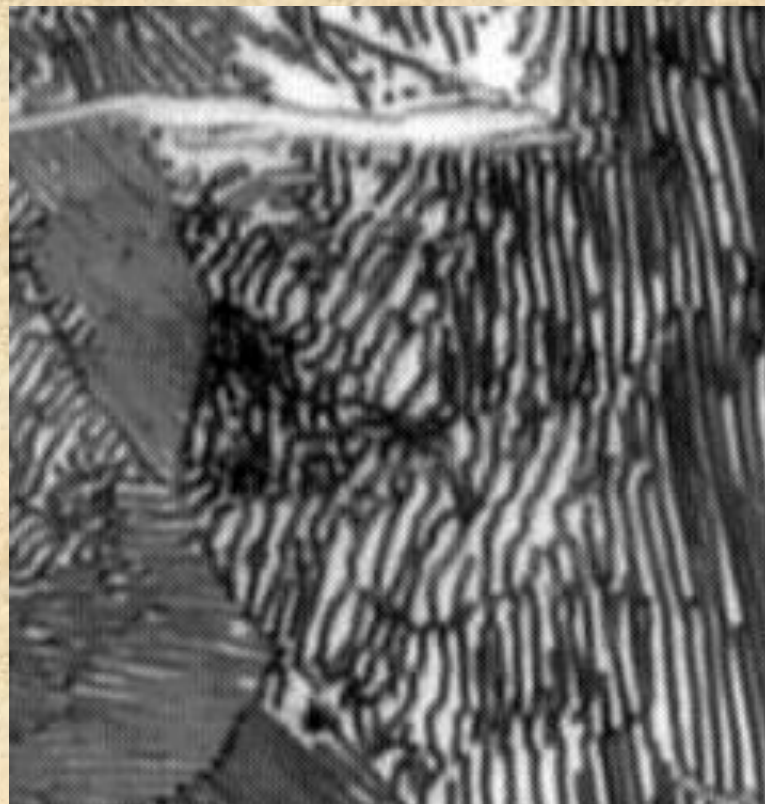


Ekstrapolacja Hultgerna – granice, w jakich może się zmieniać skład perlitu – ekstrapolacja krzywych ograniczających zakres austenitu na wykres Fe-Fe₃C poniżej punktu eutektoidalnego

- **W stalach nadeutektoidalnych (powyżej 0.77% C) przemianę austenitu w perlit poprzedza wydzielenie cementytu.**

Wykresy CTP_i dla stali nadeutektoidalnych różnią się jakościowo od wykresów dla stali podeutektoidalnych tym, że **przed rozpoczęciem przemiany perlitycznej wydziela się cementyt a nie ferryt!**

- Wydzielanie się Fe₃C powoduje zubożenie austenitu w węgiel.
- Jeśli zawartość C w Fe_γ zmniejszy się poniżej zawartości wynikającej z ekstrapolacji Hultgrena krzywej GC – rozpoczyna się przemiana perlityczna

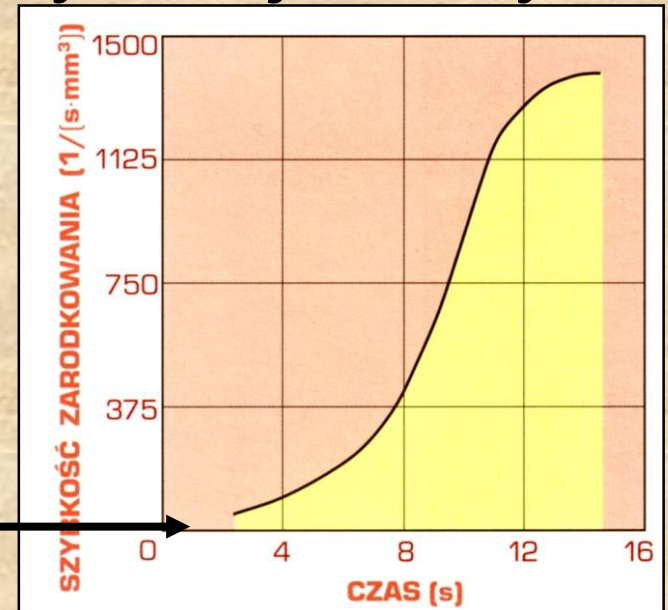


Stal nadeutektoidalna (1.3%C) zawiera w swojej strukturze perlit (ciemne obszary) oraz wydzielony na granicach byłych ziaren austenitu - cementyt Fe₃C (są to jasne obszary wyznaczające granice między ziarnami). Ilość wydzielonego cementytu zależy od ilości węgla w stopie.

- Zarodkowanie ferrytu, cementytu, perlitu i *bainitu* zachodzi na granicach ziaren austenitu ($Fe\gamma$) → **ze wzrostem powierzchni granic ziaren austenitu (zmniejszenie się wielkości ziarna) rośnie liczba zarodków tych produktów w jednostce czasu.**
- Dlatego też czas potrzebny na to, aby w danej temperaturze określony ułamek austenitu uległ przemianie, jest krótszy w przypadku stali o drobnym ziarnie $Fe\gamma$ niż dla stali o grubym ziarnie $Fe\gamma$:
- **drobne ziarno austenitu – korzystne!**
- Zmniejszenie wielkości ziarna $Fe\gamma$ powoduje przesunięcie krzywych na wykresie CTP w kierunku krótszych czasów.

Kinetyka przemiany perlitycznej

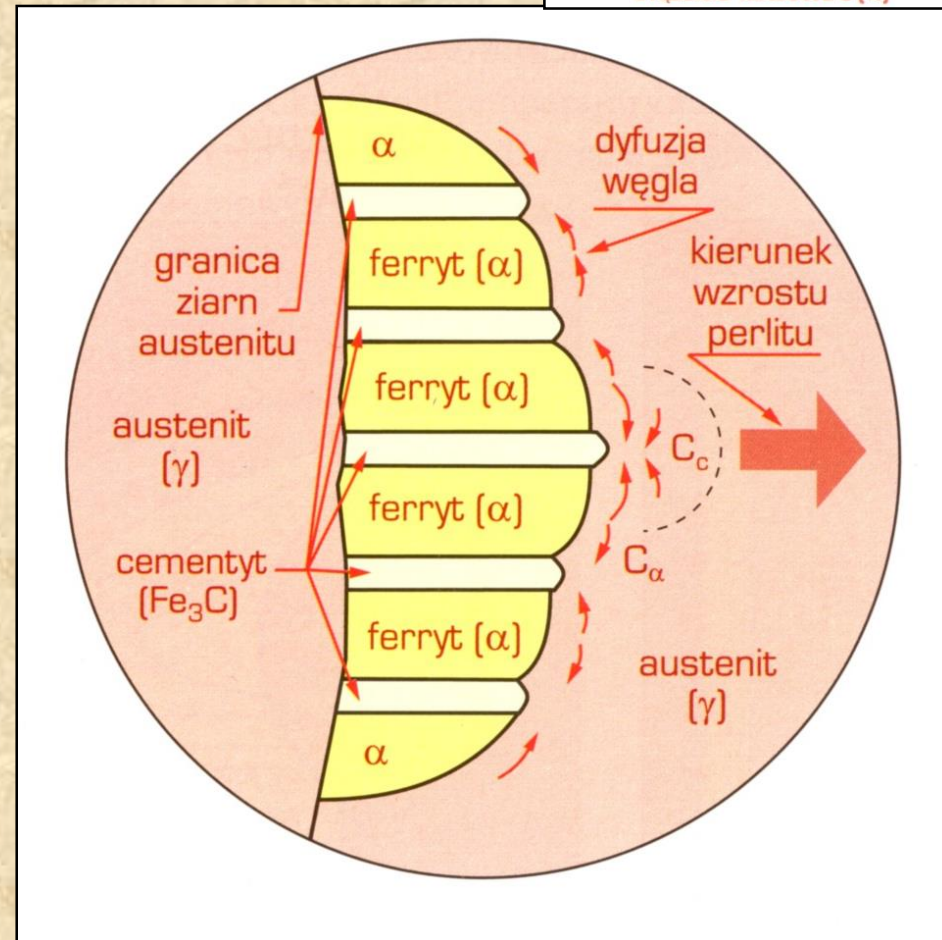
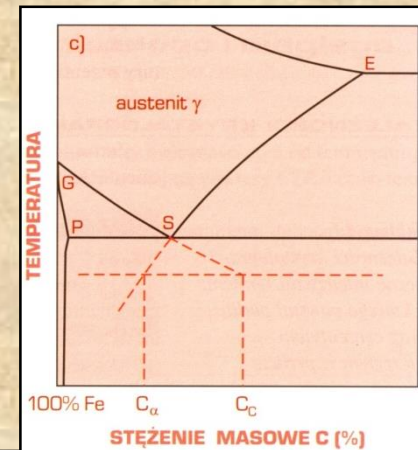
- Szybkość przemiany perlitycznej zależy od
 - Szybkości zarodkowania
 - Szybkości wzrostu
- *Funkcja szybkości zarodkowania perlitu jest nieliniowa i wykazuje okres inkubacyjny.*
- *Przy małych przechłodzeniach szybkość zarodkowania jest bardzo mała a szybkość wzrostu – bardzo duża – tworzą się nieliczne kolonie perlitu o bardzo dużych rozmiarach*



Zależność szybkości zarodkowania od czasu przy przechłodzeniu stali eutektoidalnej do temp. 680°C

Morfologia perlitu

- Utworzone kolonie perlitu mają kształt kulisty, ponieważ szybkości dobudowywania nowych płytek i ich rozrostu czołowego są jednakowe.
- W wyniku dyfuzji C do płytek Fe_3C następuje **zróżnicowanie składu chemicznego austenitu przed frontem przemiany**. Przed płytkami Fe_3C stężenie C w Fe_γ wynosi C_c a przed płytkami ferrytu - C_α .
- **Grubość płytek Fe_3C jest około siedmiokrotnie mniejsza od grubości płytek Fe_α .**
- Przy stałej temperaturze grubości płytek każdej z faz perlitu są stałe i nie zależą od wielkości ziaren i jednorodności austenitu.
- **Obniżaniu temperatury przemiany towarzyszy zmniejszanie się odległości pomiędzy płytkami perlitu!!!**



Krystalografia przemiany perlitycznej

Zarówno płytki cementytu Fe_3C jak i płytki ferrytu Fe_α mogą wykazywać uprzywilejowaną orientację krystalograficzną względem austenitu Fe_γ

Zależność	Równoległość płaszczyzn i kierunków	
Pitscha	$(001)\text{M}_3\text{C} \parallel \{522\}\gamma$	$[010]\text{M}_3\text{C} \parallel \langle 110 \rangle \gamma$
Pitscha	$(001)\text{M}_3\text{C} \parallel \{931\}\gamma$	$[010]\text{M}_3\text{C} \parallel \langle 311 \rangle \gamma$
Isaicheva	$(103)\text{M}_3\text{C} \parallel \{110\}\alpha \parallel \{111\}\gamma$	$[010]\text{M}_3\text{C} \parallel \langle 110 \rangle \alpha \parallel \langle 110 \rangle \gamma$
Pitscha-Schradera	$(001)\text{M}_3\text{C} \parallel \{521\}\alpha$	$[010]\text{M}_3\text{C} \sim 2,6^\circ \text{ od } \langle 311 \rangle \alpha$

Istota przemiany dyfuzyjnej austenitu polega na tym, że jej szybkość jest kształtowana przez szybkość dyfuzji węgla w austenicie (D_{C^γ}) oraz szybkość zarodkowania nowych faz (węglików i ferrytu).

Siłą pędną przemiany jest różnica energii swobodnej (ΔG) austenitu i mieszaniny powstających faz. ΔG ma **najmniejszą wartość** tuż poniżej temp. A_1 a D_{C^γ} - tuż powyżej M_s , dlatego największa szybkość przemiany dyfuzyjnej austenitu jest osiągana pomiędzy tymi temperaturami, tj. przy ok. 500°C

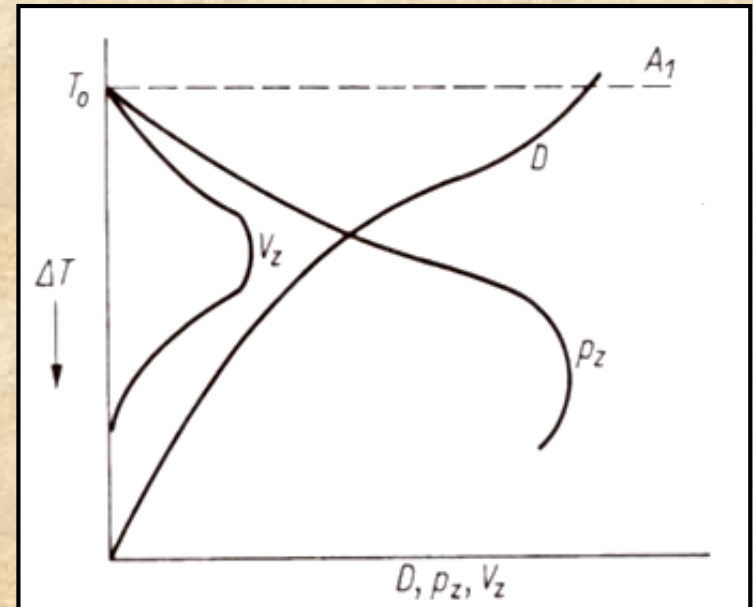
Jest to **temperatura najmniejszej trwałości austenitu w stalach węglowych!**

Powyżej tej temperatury zachodzi przemiana dyfuzyjna (perlityczna), poniżej tej temperatury – bainityczna.

Uwaga! – na skutek małej szybkości dyfuzji węgla mogą nie zostać osiągnięte składy równowagowe i rozkład austenitu może nie zająć do końca.

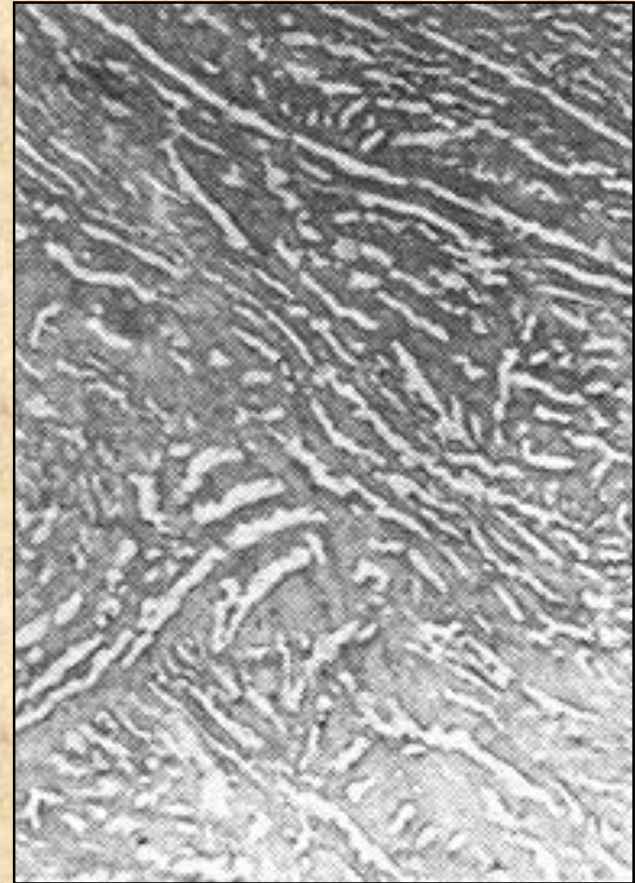
Zależność szybkości zarodkowania V_z ,
współczynnika dyfuzji D
i prawdopodobieństwa zarodkowania ρ_z
od przechłodzenia ΔT

W miarę narastania różnicy energii swobodnej faz wyjściowej i nowej zwiększa się siła pędna przemiany i maleje wielkość krytycznego zarodka. Zmniejsza się jednak także dyfuzja, konieczna do przegrupowania atomów w celu utworzenia zarodka. Przy pewnym przechłodzeniu szybkość zarodkowania V_z będzie maksymalna!



Przemiana bainityczna

- **Bainit** jest mieszaniną przesyconego ferrytu Fe_{α} i cementytu Fe_3C oraz węglika ϵ $Fe_{2.4}C$ o zawartości 8.4%C
- Przemiana bainityczna – przemiana austenitu w bainit **poniżej temperatury maksymalnej nietrwałości austenitu tj, poniżej 500°C**
- Przemiana ta wykazuje pewne cechy przemian dyfuzyjnych i bezdyfuzyjnych – jest to tzw. **przemiana pośrednia**



Struktura bainitu – zróżnicowana morfologicznie w zależności od temperatury przemiany.

Stanowi mieszaninę ferrytu i węglików.

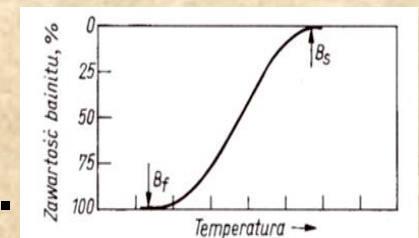
Powyżej 300°C składa się z cementytu i przesyconego węglem ferrytu (**bainit górny** „pierzasty”)

Poniżej 300°C składa się z węglika ϵ $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ i przesyconego węglem ferrytu (**bainit dolny** – „iglasty” – podobny do martenzytu)

W bainicie dolnym – węgliki bardzo drobne, co zwiększa jego twardość.

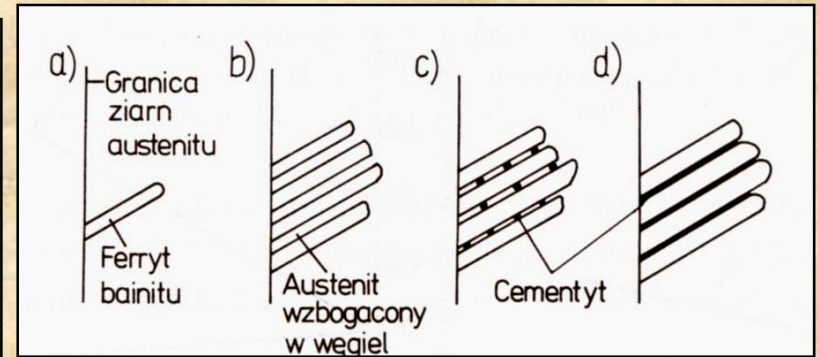
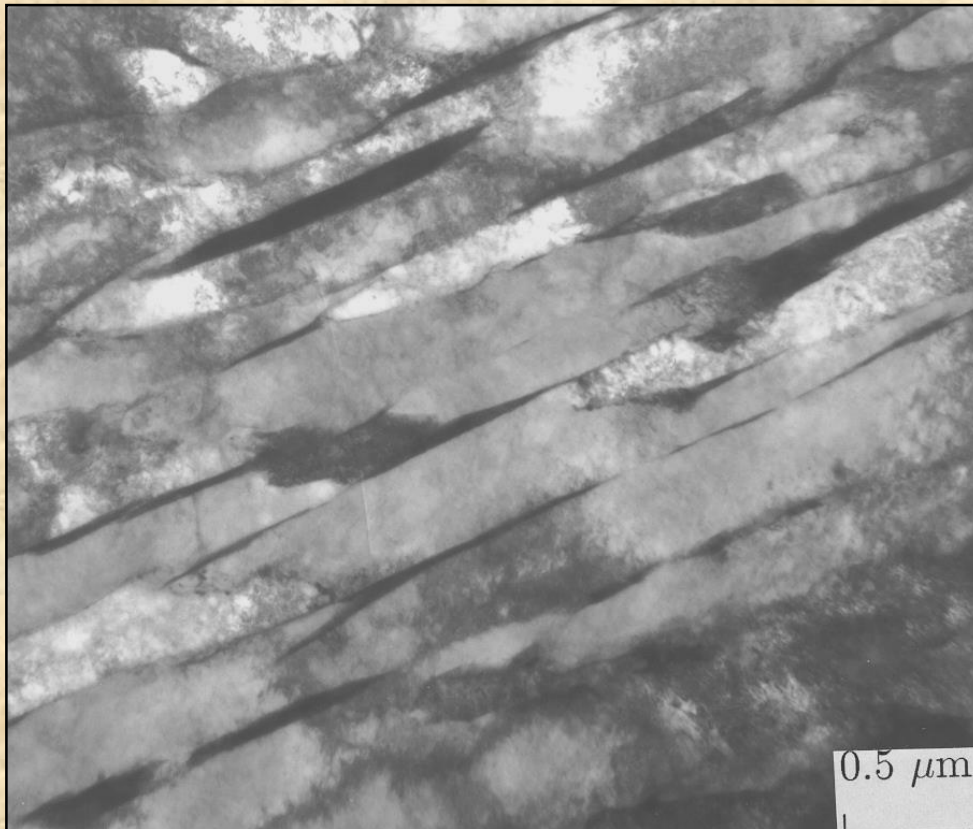
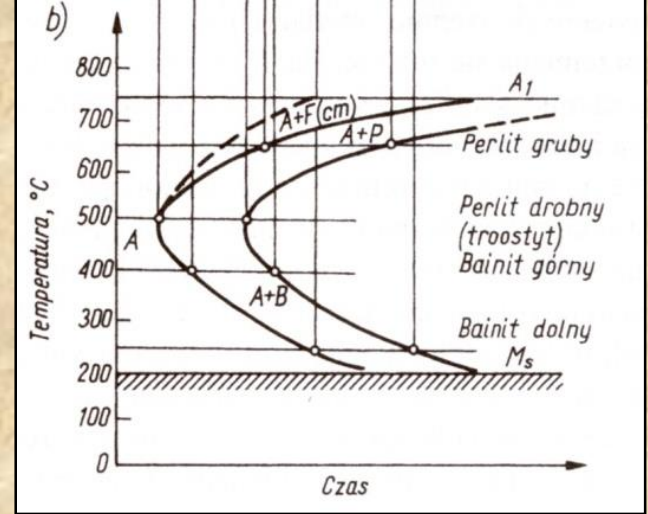
Mechanizm przemiany bainitycznej

- Zarodkowanie bainitu (przesyconego ferrytu) rozpoczyna dyfuzyjne przemieszczanie się C w Fe_γ do granic ziaren i dyslokacji, tj w miejsca ubogie w C.
- Zachodzi poniżej 500°C , gdy siła napędowa przemiany jest duża, ale współczynnik dyfuzji mały.
- Zróżnicowanie składu chemicznego Fe_γ wymaga pewnego **czasu inkubacji** – niezbędnego do zainicjowania przemiany bainitycznej. W obszarach przechłodzonego austenitu o małym stężeniu C i wysokiej temperaturze M_s (temperatura początku przemiany martenzytycznej) zachodzi bezdyfuzyjna przemiana martenzytyczna
- **Przemiana bainityczna cechuje się tym, że z powodu małej szybkości dyfuzji węgla (bo temp. jest niska) nie mogą zostać osiągnięte składy równowagowe faz i rozkład austenitu nie zachodzi do końca. Tworzy się przesycony węglem ferryt + węgliki. Nieprzemieniony austenit po ochłodzeniu przemienia się w martenzyt.**

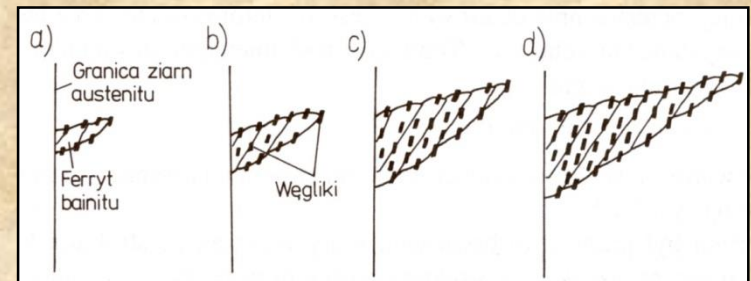
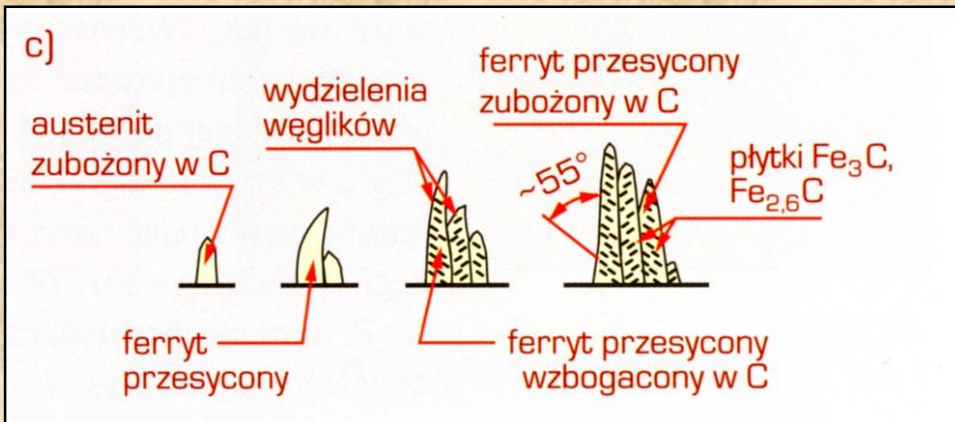


Bainit górny powstaje w zakresie temp. 550°C - 400°C

Składa się z ziaren przesyconego węglem ferrytu o szerokości ok. 0.5 μm (nieregularne kształty, listwy), pomiędzy którymi znajduje się cementyt Fe₃C (czasami Fe_γ wzbogacony w C – jest to tzw. austenit szczątkowy)



Austenit szczątkowy



Bainit dolny powstaje w temp. poniżej 400°C – cechą charakterystyczną jest to, że **wzrost węglików zachodzi we wnętrzu płytek ferrytu bainitycznego**.

W miarę obniżania temperatury przemiany austenitu w bainit:

- rośnie gęstość dyslokacji w ferrycie bainitu
- jego przesylenie węglem
- dyspersja węglików.

Bainit dolny składa się z ferrytu (w postaci listwowej, igieł) przesyconego węglem, płytkowych węglików o równoległych rzędach ściśle zorientowanych względem listew ferrytu oraz austenitu szczątkowego.



Krystalografia przemiany bainitycznej

Zarówno ferryt bainityczny jak i Fe_γ wykazują zależności krystalograficzne z wydzielonymi z nich węglnikami. Również pomiędzy Fe_γ a Fe_α w bainicie mogą występować orientacje krystalograficzne charakterystyczne dla przemiany martenzytycznej

Zależność	Równoległość płaszczyzn i kierunków	
Hoffmanna-Schumachera	$\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha$	$\langle 211 \rangle_\gamma \parallel \langle 110 \rangle_\alpha$
Kurdjumowa-Sachsa	$\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha$	$\langle 110 \rangle_\gamma \parallel \langle 111 \rangle_\alpha$
Pitscha	$(001)M_3C \parallel \{522\}_\gamma$	$[010]M_3C \parallel \langle 110 \rangle_\gamma$
Pitscha-Schradera	$(001)M_3C \parallel \{521\}_\alpha$	$[010]M_3C \sim 2,6^\circ \text{ od } \langle 311 \rangle_\alpha$
Bagariackiego	$(001)M_3C \parallel \{211\}_\alpha$	$[010]M_3C \parallel \langle 110 \rangle_\alpha$

Przemiana spinodalna

Co to jest rozpad spinodalny?

Mechanizm przemiany fazowej, który w roztworze składającym się z dwóch i więcej składników doprowadza do utworzenia faz różniących się znacząco składem chemicznym i właściwościami fizycznymi

Gdzie występuje rozpad spinodalny?

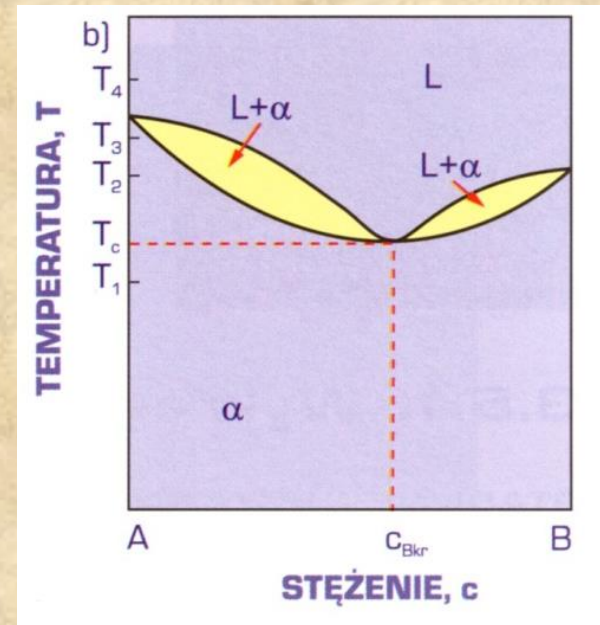
W stopach

- stanowiących jednorodny roztwór stały w wysokich temperaturach
- rozpadających się przy obniżaniu temperatury na dwa roztwory (o tym samym typie sieci krystalicznej) różniące się jedynie składem chemicznym.

Założenie: *obydwa roztwory mają identyczny parametr sieci – czyli fazy tworzą koherentną powierzchnię międzyfazową.*

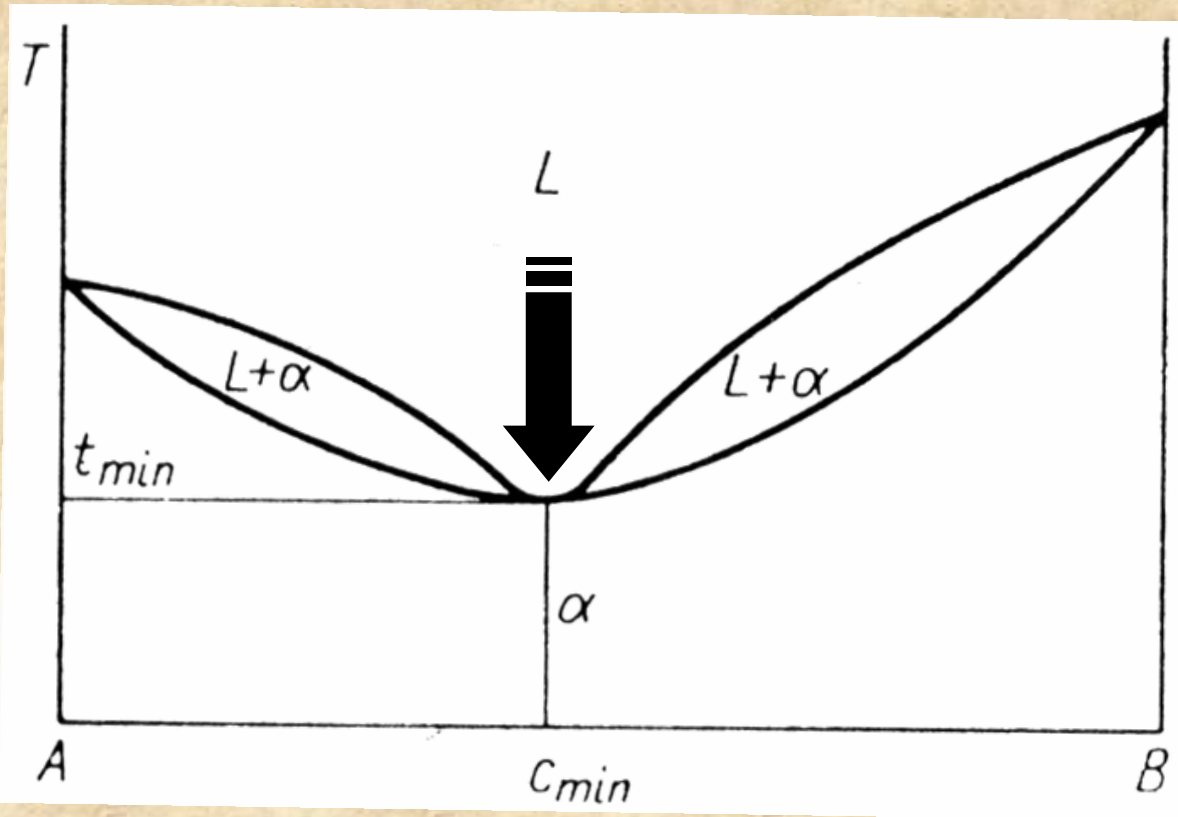
*Procesowi utworzenia nowej fazy **NIE TOWARZYSZY WYDATEK ZWIĄZANY Z ENERGIĄ POWIERZCHNIOWĄ I ENERGIĄ SPRĘŻYSTĄ.***

Taki roztwór stały spełnia wymagania niezbędne do tego, aby mógł ulegać **rozpadowi spinodalnemu!**



Układ równowagi fazowej z zakresu roztworu stałego ciągłego ze składem o minimalnym punkcie topnienia T_c – temperatura krytyczna

Wykres równowagi fazowej układu z nieograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym z minimum na linii likwidus i solidus.

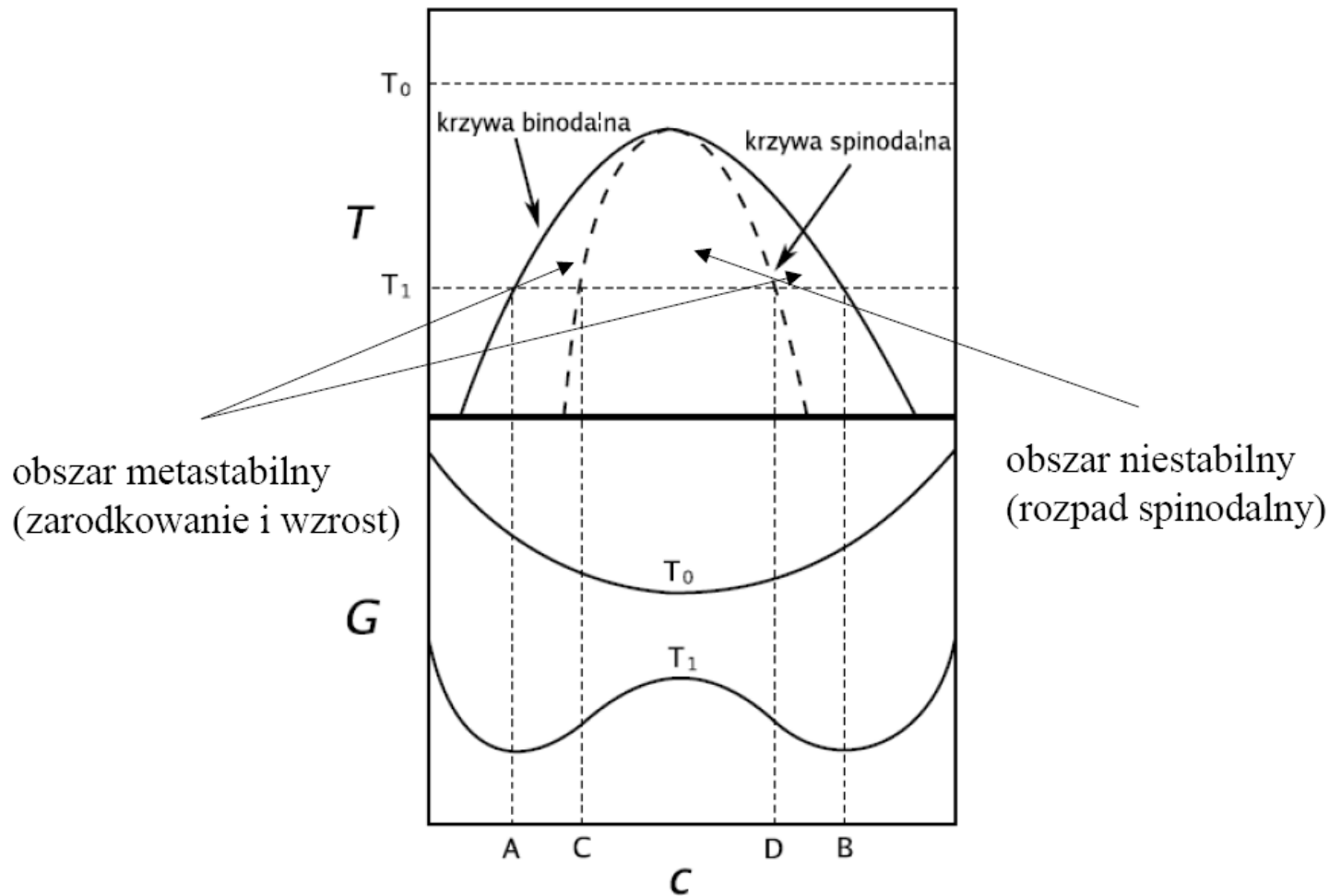


Przykłady:

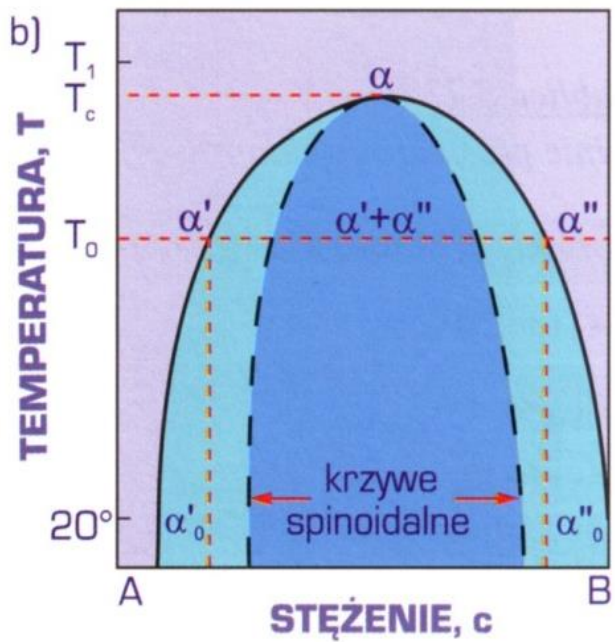
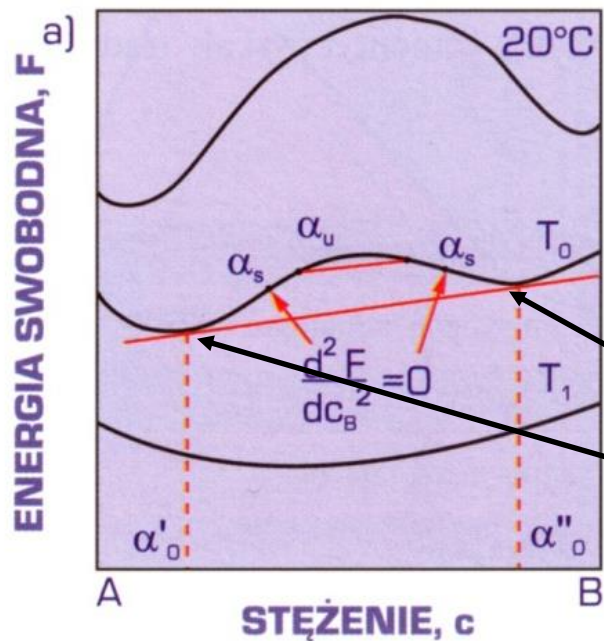
Fe + (Cr, V)

Cu + (Au, Mn)

Ni + (Au, Pt)



Jeżeli pomiędzy fazami występuje idealna koherencja, roztwór przechłodzony poniżej tzw. **linii spinodalnej** może rozpadać się **bez bariery zarodkowania**. Rozpad taki nazywa się **ROZPADEM SPINODALNYM**



a) Krzywe energii swobodnej dla fazy α w różnej temperaturze

b) Zakres rozdziału faz naniesiony na podstawie krzywych energii swobodnej

Przebieg chłodzenia fazy stałej doprowadza do przemiany zwanej **rozdziałem faz**.

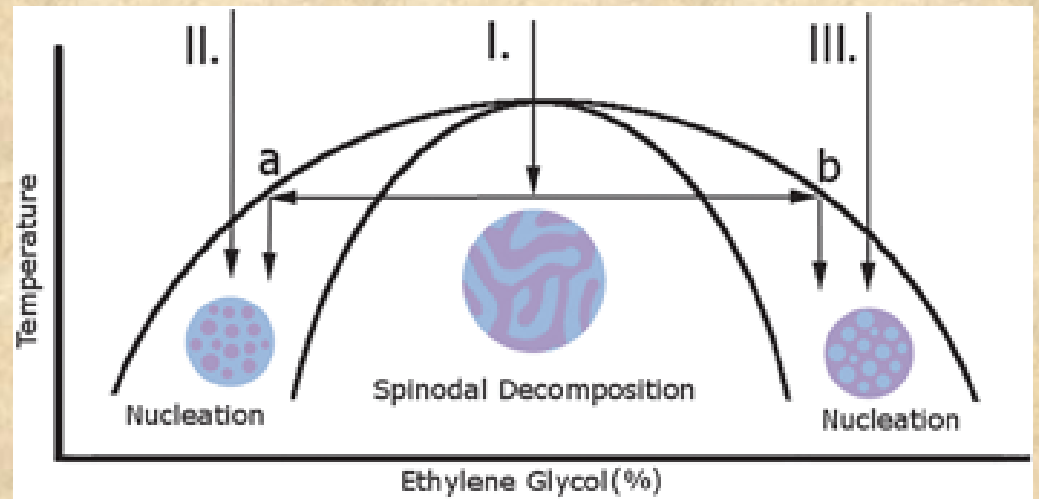
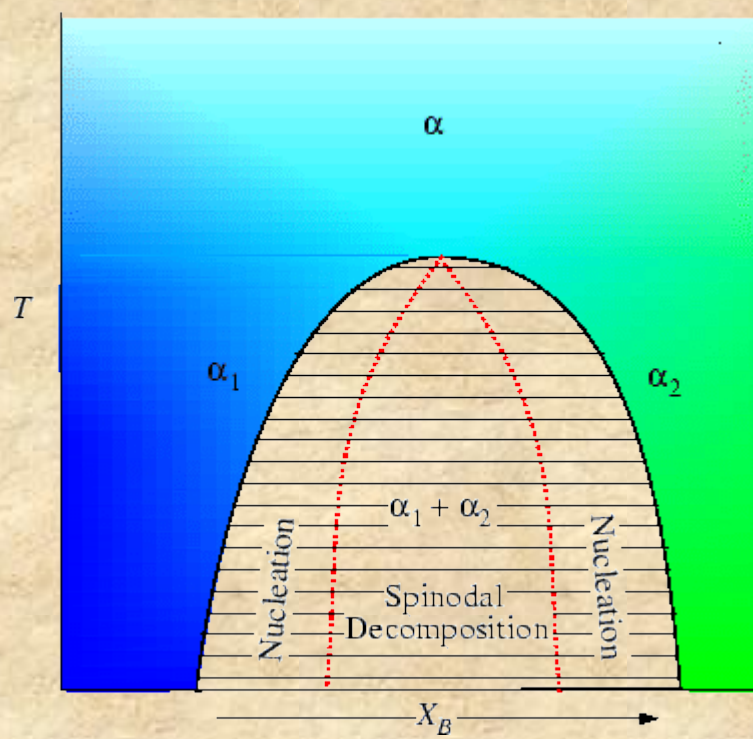
Przebieg zmian energii swobodnej w zależności od stężenia składnika B wskazuje, że w temperaturze niższej od T_c na krzywych energii swobodnej

występują **dwa lokalne minima i jedno lokalne maksimum**. Punkty przegięcia na

tych krzywych – to punkty spinodalne, zaś krzywe spinodalne ograniczają zakres występowania

mieszanki spinodalnej $\alpha' + \alpha''$. Roztwór o stężeniu leżącym w środku zakresu ulega lokalnej fluktuacji stężenia w niewielkiej objętości, w wyniku czego występują dwie mikroobjętości – jedna: nieznacznie wzbogacona w składnik B, druga nieznacznie zubożona w składnik B.

Roztwór leżący w zakresie spinodalnym jest **nietrwały**, natomiast stopy leżące między punktami spinodalnymi a odpowiednio α'_0 i α''_0 są **metastabilne**.



Przypomnienie:

Utworzenie zarodka drugiej fazy w przesyconym roztworze stałym wymaga pokonania **bariery zarodkowania**.

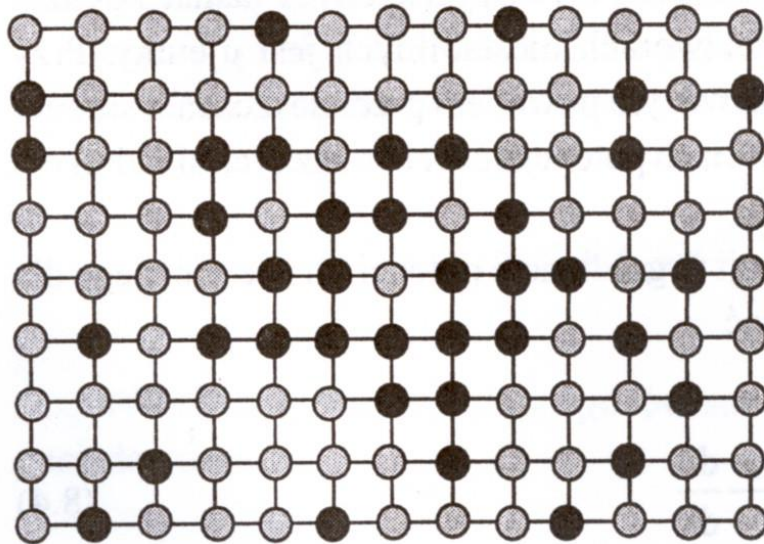
Muszą zostać spełnione równocześnie dwa warunki:

- 1) Fluktuacja stężenia
- 2) Fluktuacja musi objąć na tyle dużą część roztworu, aby obniżenie energii swobodnej pokryło wydatek związany z utworzeniem powierzchni międzyfazowej oraz pojawieniem się naprężeń.

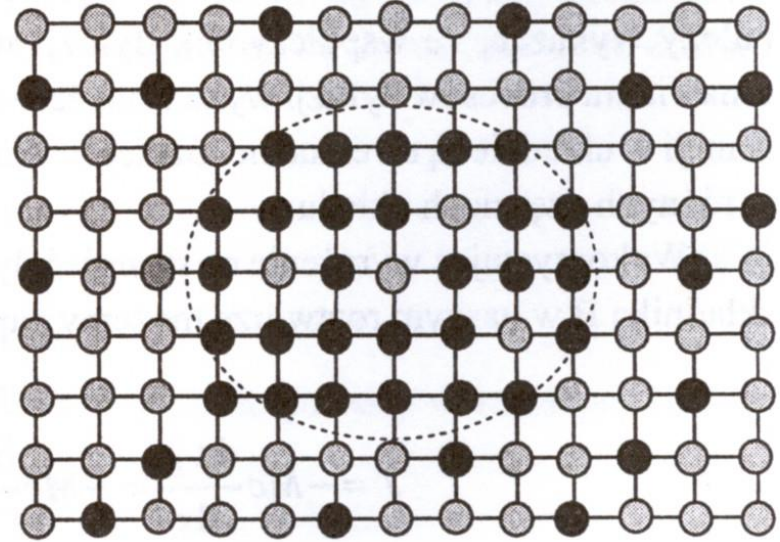
Dla roztworu stabilnego każda fluktuacja stężenia podnosi jego energię swobodną (zjawisko niekorzystne energetycznie).

Występują w nim jednak fluktuacje chwilowe, które zanikają aby pojawić się w innych miejscach.

a)



b)



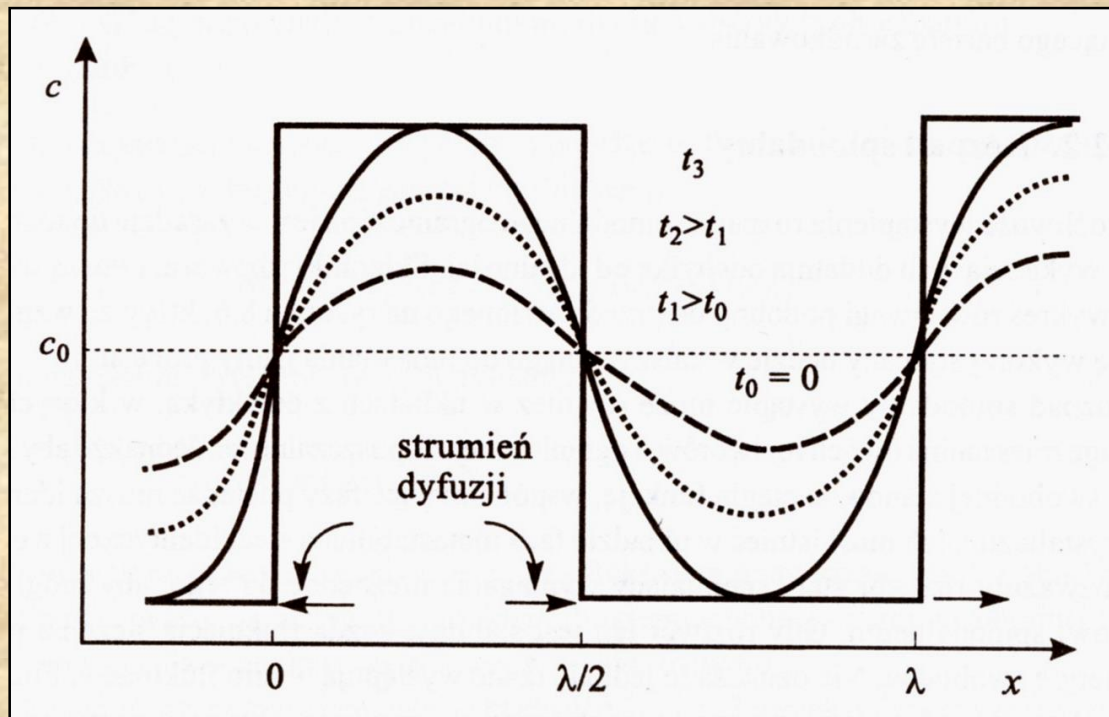
a) *Obraz fluktuacji stężenia w przesyconym roztworze stałym*

b) *Fluktuacja przekształcająca się w trwałe, idealnie koherentne wydzielenie*

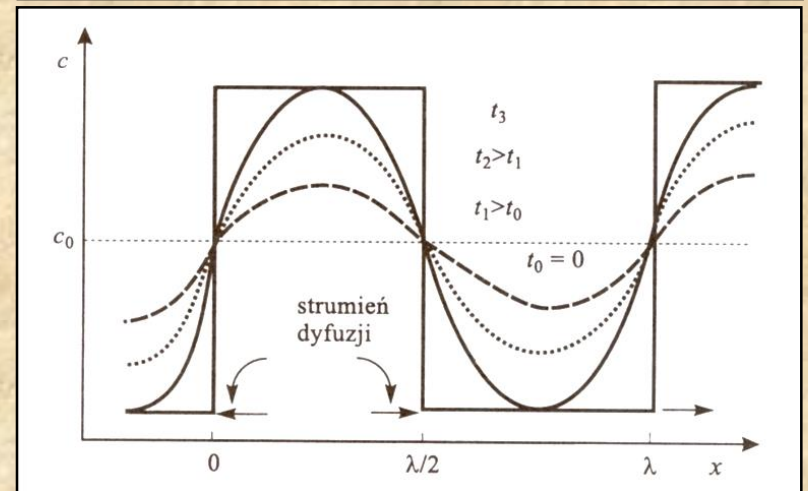
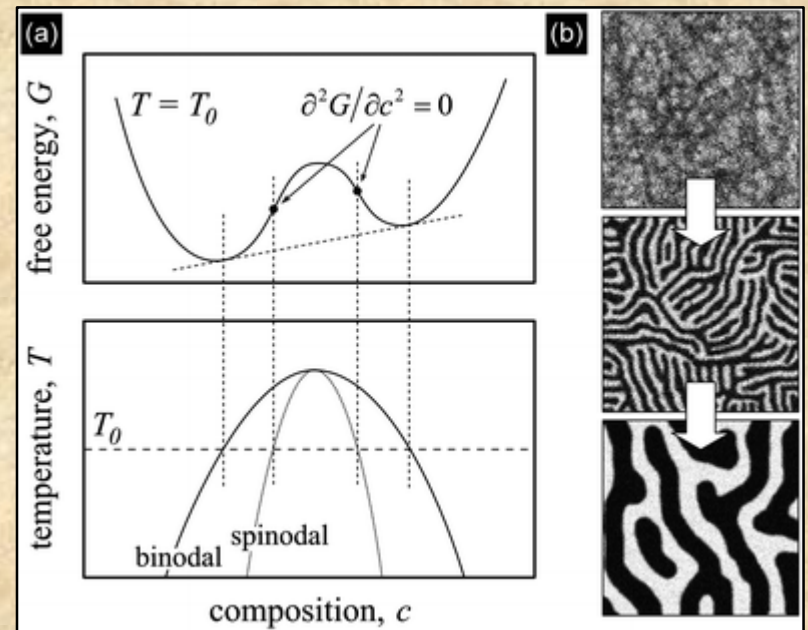
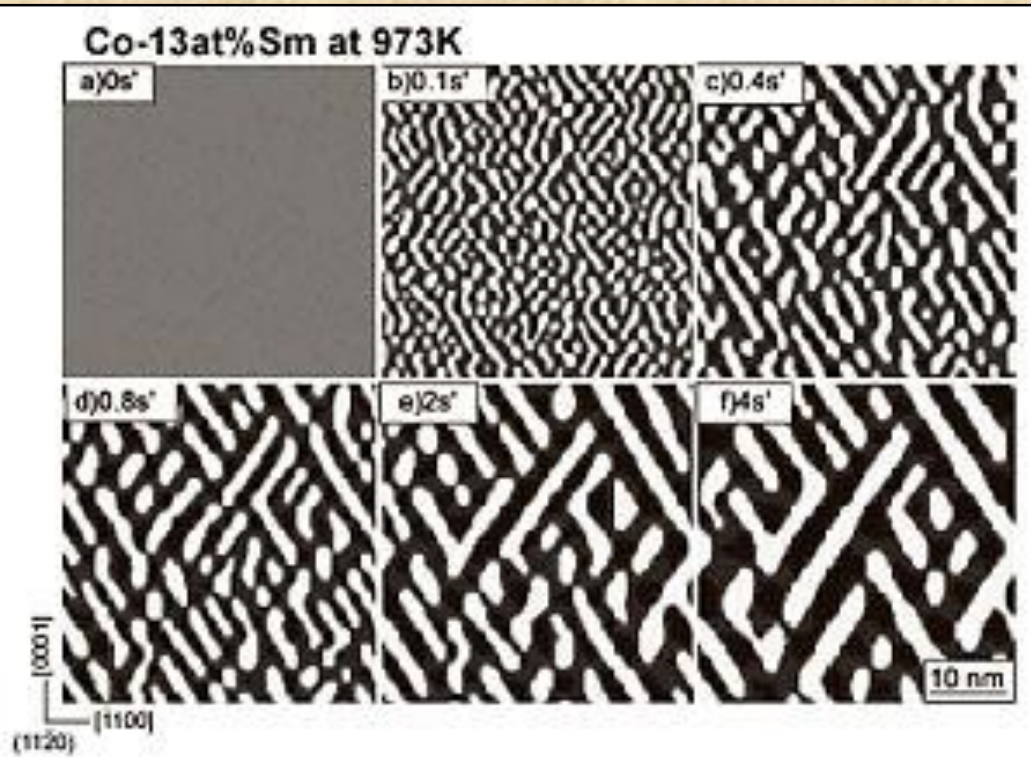
Jeżeli roztwór zostaje przechłodzony do zakresu niestabilności (poniżej tzw. linii spinodalnej – spinody), pewne fluktuacje w roztworze zyskują trwałość i wykazują tendencję do powiększania amplitudy z upływem czasu.

Roztwór zaczyna się rozpadać na obszary zubożone i wzbogacone w składnik B a szybkość tego rozpadu jest określona szybkością dyfuzji.

Zakładając, że początkowa fluktuacja stanowi sinusoidalną falę stężeń, w miarę upływu czasu powiększa ona swoją amplitudę.



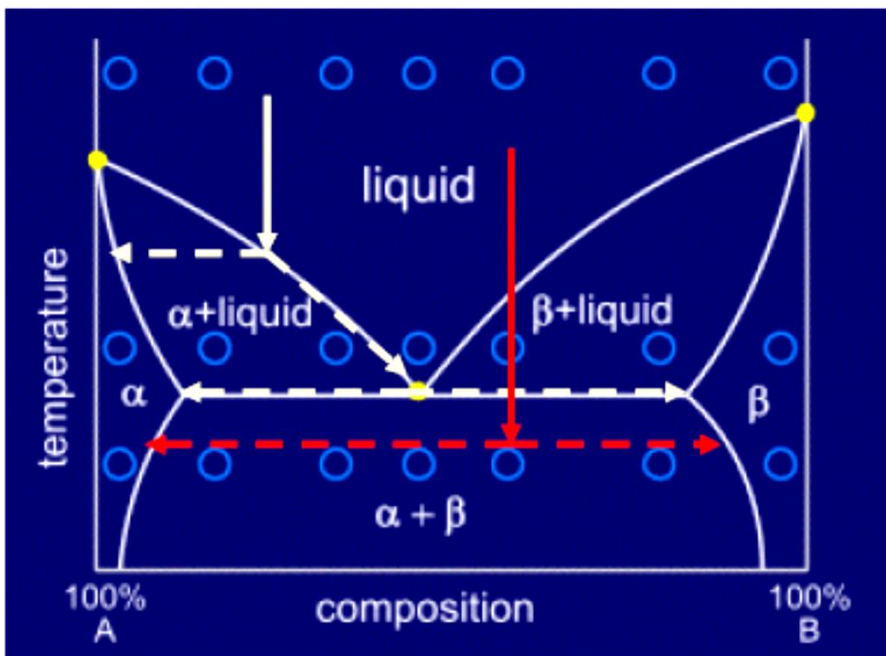
Wzrost amplitudy sinusoidalnej fali stężeń w przesyconym roztworze stałym w zależności od czasu



**Modulacja struktury będąca efektem rozpadu spinodalnego w stopie Sm-Co-Cu;
faza jasna: $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$, faza ciemna $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu})_{17}$**

Jak długo następuje wzrost amplitudy sinusoidalnej ?

- Rozpadowi spinodalnemu (jednorodnego roztworu stałego) na obszary wzbogacone i zubożone w drugi składnik towarzyszy powstanie w sieci określonych odkształceń (reguła Vegarda: zmiana parametrów komórki elementarnej jest funkcją liniową jego składu chemicznego). Energia tych odkształceń sprężystych odniesiona do jednostki objętości stopu stanowi siłę przeciwdziałającą rozpadowi spinodalnemu.
- Albo powolna dyfuzja!



- **Chłodzenie powolne:**
 - krystalizujemy fazę α (lub β)
 - krystalizujemy strukturę wstęgową - mieszaninę faz α oraz β

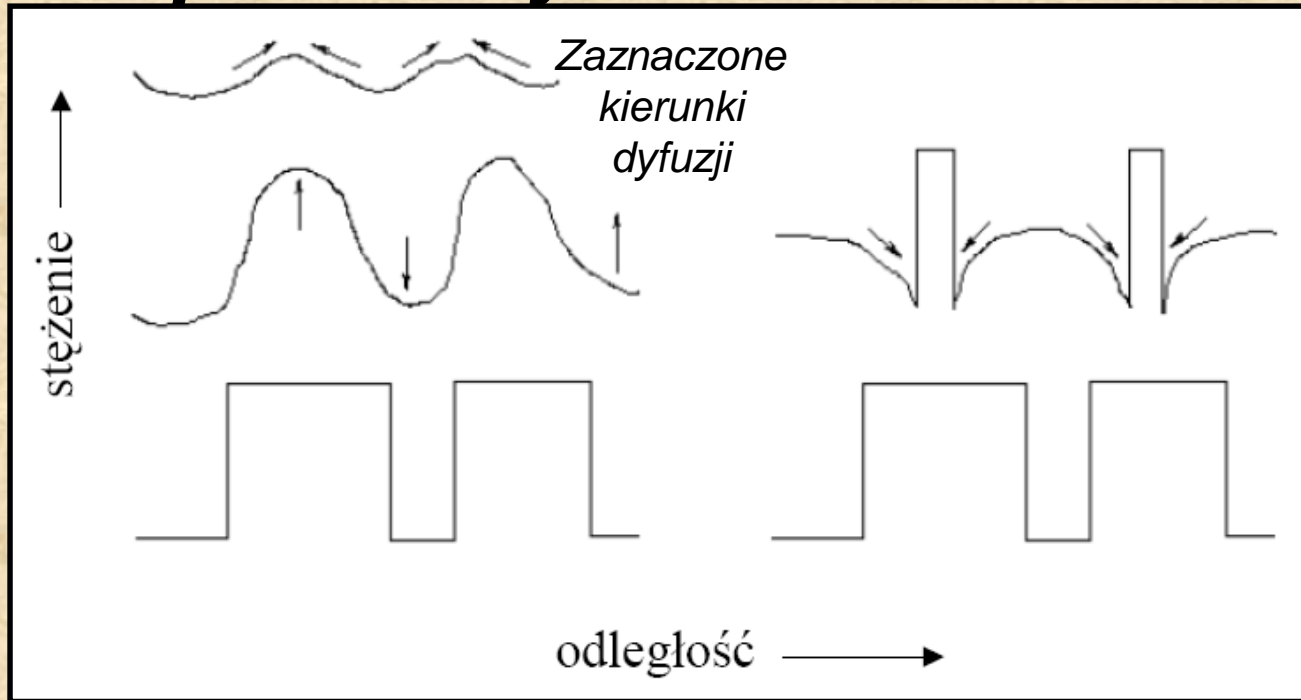
- **Chłodzenie szybkie:**
 - otrzymujemy strukturę niejednorodną
 - rozpad struktury niejednorodnej (spinodalny) na fazy α oraz β

Rozpad spinodalny wystąpić może również w układach z eutektyką (mieszanina dwóch roztworów o ograniczonej rozpuszczalności).

Współistniejące fazy

- 1) muszą mieć identyczne sieci krystaliczne *lub*
- 2) musi istnieć w układzie faza metastabilna o sieci identycznej z osnową

Rozpad spinodalny a zarodkowanie i wzrost



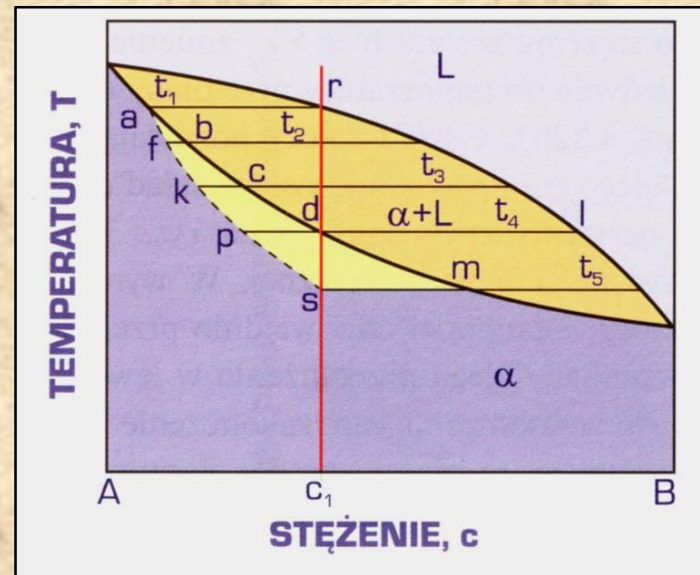
- 1) Rozpad spinodalny następuje spontanicznie!!!**
- 2) Nie ma termodynamicznej bariery energetycznej związanej z utworzeniem granicy fazowej.**
- 3) Może być zahamowany tylko kinetycznie (powolna dyfuzja, brak koherencji sieci).**
- 4) Występuje równomiernie w całym materiale.**

- 1) Zarodkowanie i wzrost wymagają pokonania bariery energetycznej G^* na utworzenie zarodka krytycznego.**
- 2) Zarodkowanie przebiega w przypadkowych miejscach (uprzywilejowane miejsca – defekty liniowe, punktowe i powierzchniowe).**

Układy metastabilne

- Wykresy równowagi są opracowywane przy **BARDZO** powolnym nagrzewaniu i chłodzeniu stopów.
- W razie zastosowania przyspieszonego nagrzewania/chłodzenia stopu linie na wykresach równowagi ulegają przesunięciu.
- Przesunięcie to zwiększa się ze zwiększeniem szybkości chłodzenia i trudniejszym przebiegiem procesu dyfuzji.

Układ dwuskładnikowy o całkowitej rozpuszczalności w stanie stałym



Stop
ostężeniu c_1 składnika B

W warunkach nierównowagowego krzepnięcia
linia „solidus” ulega przesunięciu w wyniku:

- przyspieszonego chłodzenia
- b) b) mniejszego czasu na dyfuzję

Skład fazy α NIE ZMIENIA się wzdłuż linii „solidus” $a-d$ (właściwej dla krzepnięcia równowagowego) ale wzdłuż linii $a-s$.

Zakres temperatury krzepnięcia ulega zwiększeniu

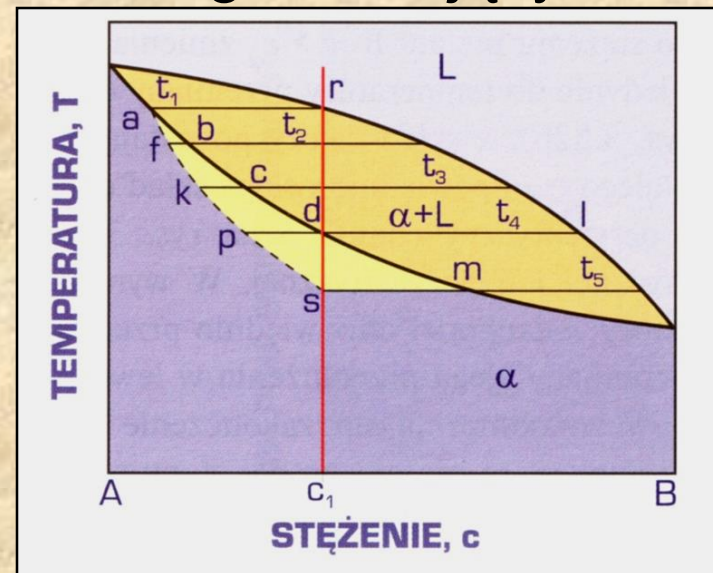
od zakresu t_1-t_4 do zakresu t_1-t_5
(temperatura t_5 jest niższa od temperatury t_4 !!!).

Reguła dźwigni

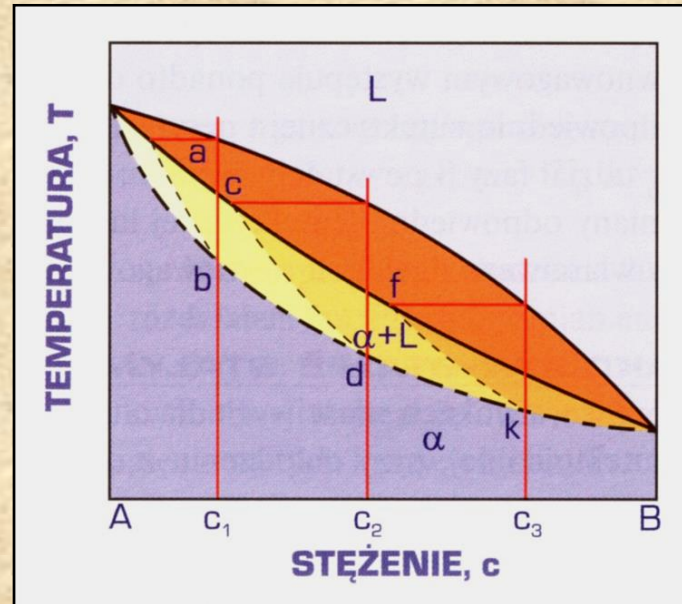
W celu określenia udziału poszczególnych faz w obszarze dwufazowym należy przez punkt stanu poprowadzić linię poziomą aż do przecięcia się z najbliższymi liniami wykresu.

Punkty przecięcia rzutowane na oś składu określają składy znajdujących się w równowadze faz.

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



Układ dwuskładnikowy o całkowitej rozpuszczalności w stanie stałym



Stop o stężeniach c_1, c_2 i c_3 składnika B

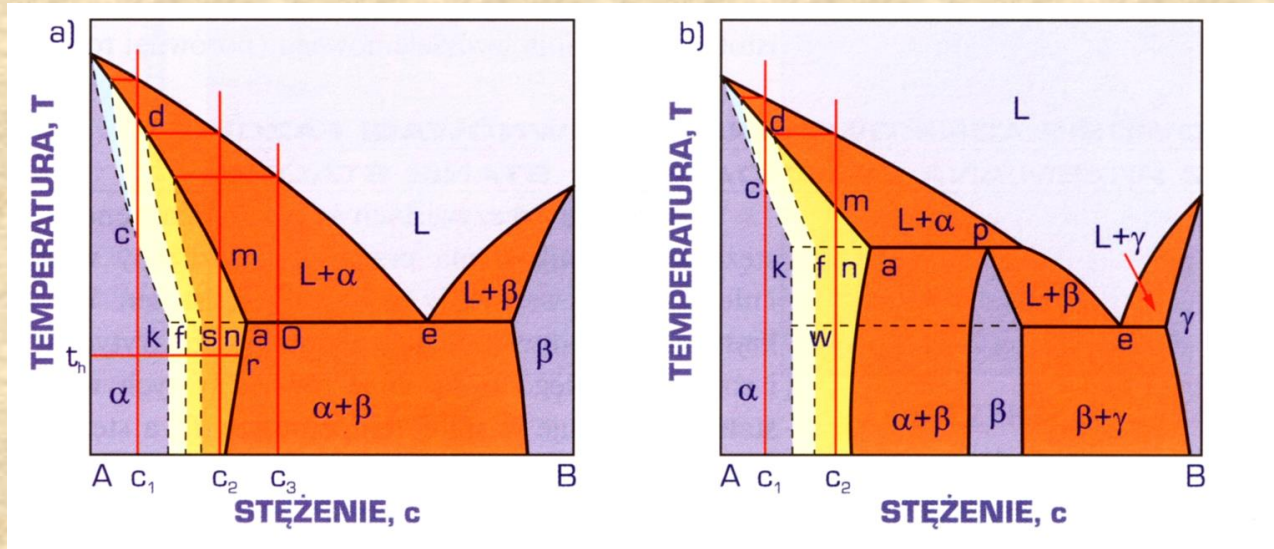
Po połączeniu kolejnych punktów odpowiadających temperaturze solidusu dla stopów o stężeniach c_1, c_2 , i c_3 otrzymujemy

linię solidusu dla nierównowagowego krzepnięcia stopu

dwuskładnikowego o całkowitej rozpuszczalności składników w stanie stałym.

Na podstawie tak wyznaczonej linii **nie można** jednak określić składu chemicznego roztworu stałego, **ponieważ w warunkach nierównowagowych występuje segregacja dendrytyczna** związana ze zróżnicowanym składem chemicznym poszczególnych kryształów tworzących się w różnej temperaturze.

Nierównowagowe krzepnięcie stopów dwuskładnikowych o ograniczonej rozpuszczalności składników w stanie stałym z eutektyką lub perytektyką



Skład stopów zmienia się w czasie nierównowagowego krzepnięcia jedynie do temperatury przemiany eutektycznej lub perytektycznej, a skład cieczy pozostającej w równowadze z kryształami roztworu stałego α odpowiednio osiąga skład eutektyczny (punkt e) lub skład perytektyczny (punkt p) i ulega przemianie eutektycznej lub perytektycznej. W wyniku tego ulega poszerzeniu zakres stężeń, w których zachodzi odpowiednio przemiana eutektyczna lub perytektyczna – linia przemiany ulega przedłużeniu w lewo.

W praktyce: temperatura przemiany ulega również obniżeniu.

Zakończenie krzepnięcia stopu o składzie c_2 następuje nie w punkcie m (właściwym dla stanu równowagowego) ale w temperaturze eutektycznej teoretycznie w punkcie n , a w praktyce w niższej temperaturze t_n

Elementy, na które wpływa nierównowagowe krzepnięcie:

- ***Obniżenie temperatury solidusu,***
- ***Zmianę zakresu stężenia odpowiadającego rozpuszczalności składników,***
- ***Zwiększenie udziału jednej z faz w stopach wielofazowych w warunkach równowagi,***
- ***Występowanie faz nierównowagowych wskutek przebiegu przemian eutektycznej i perytektycznej niewystępujących w warunkach równowagowych,***
- ***Pojawienie się segregacji dendrytycznej.***