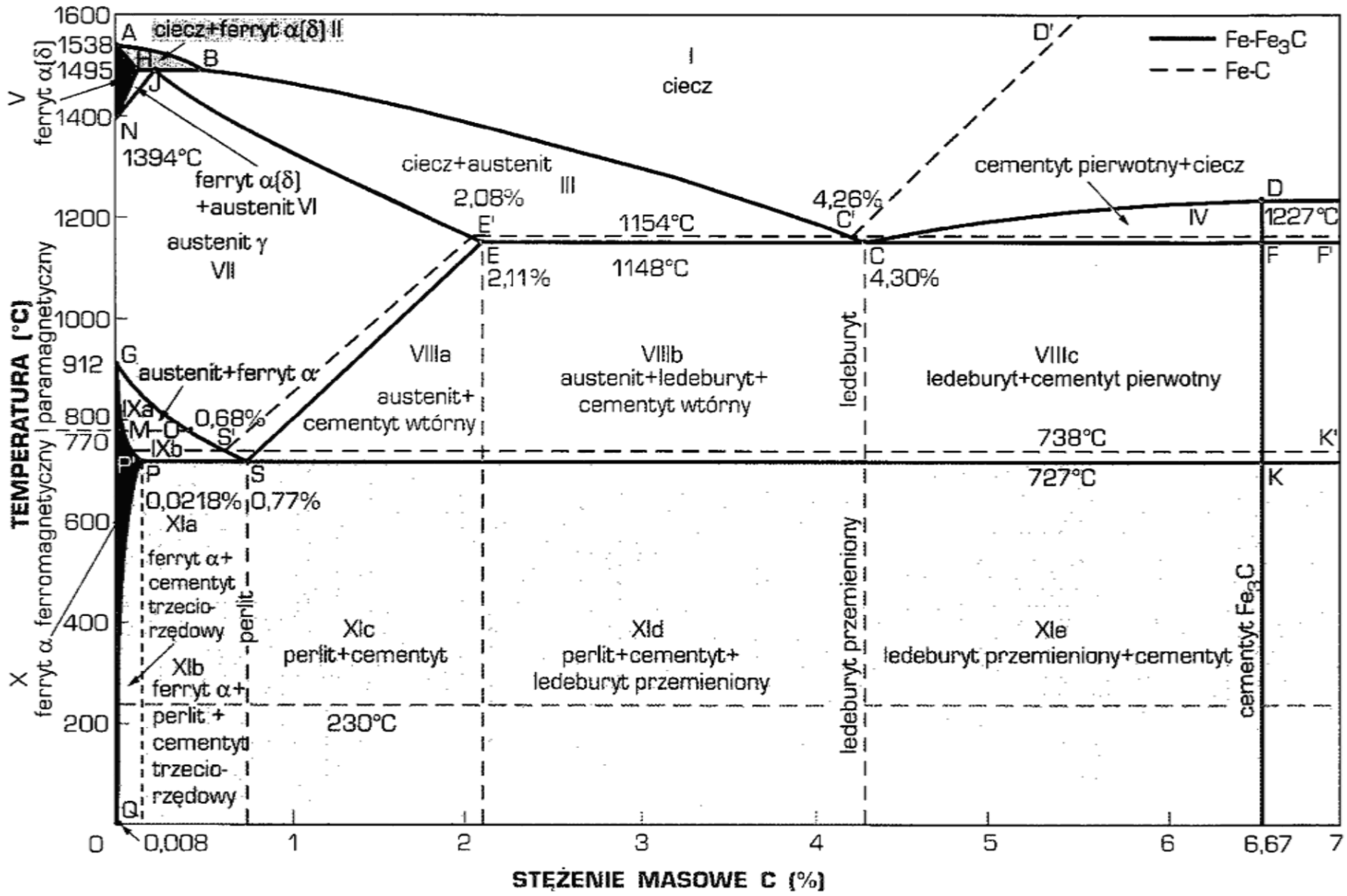
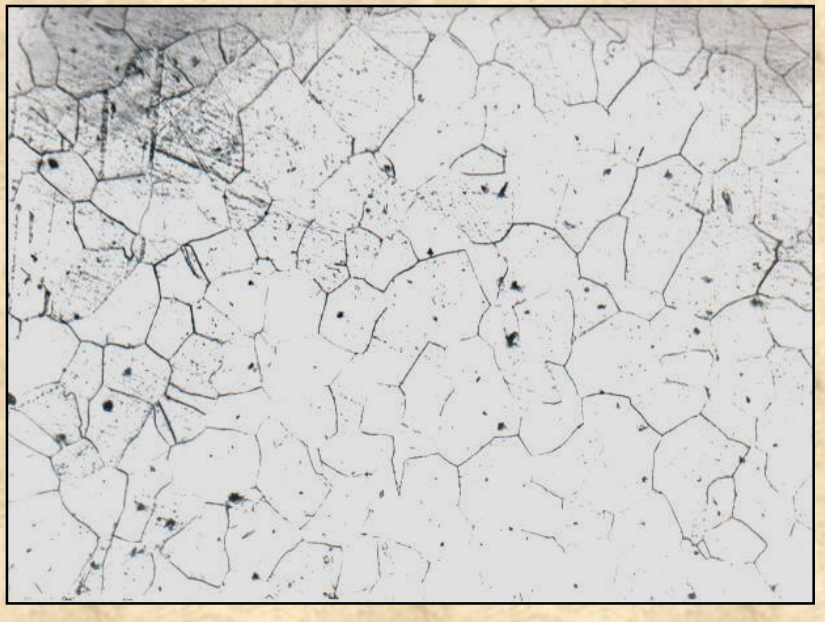
Układ $Fe+Fe_3C$

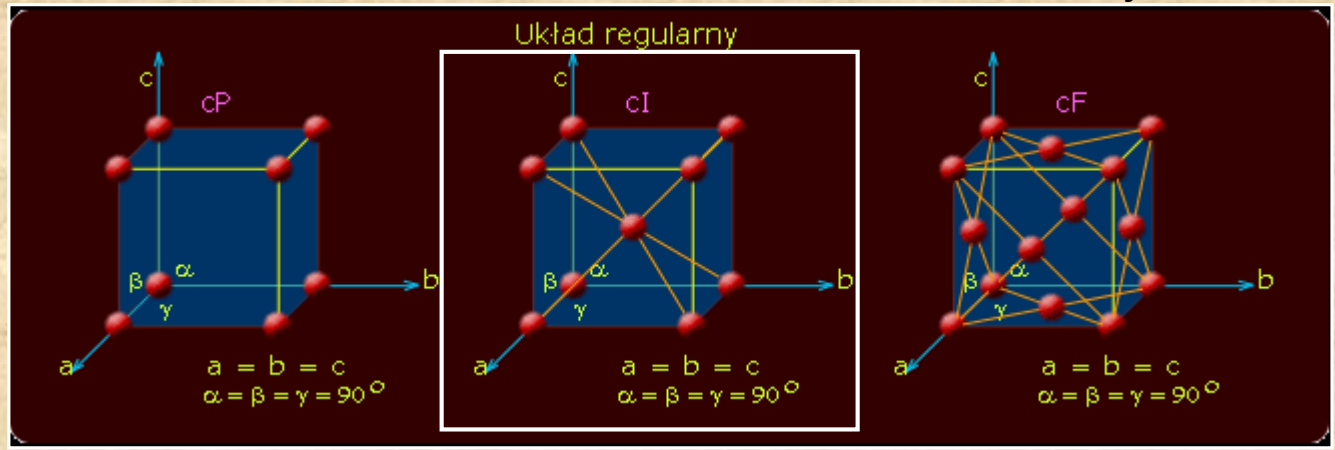


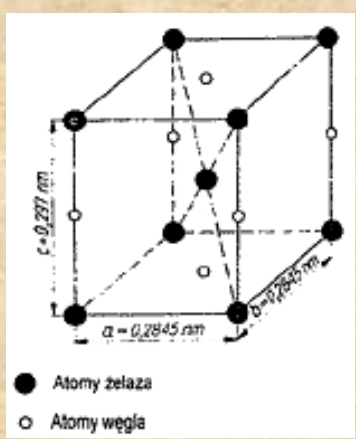
Stop żelaza z węglem

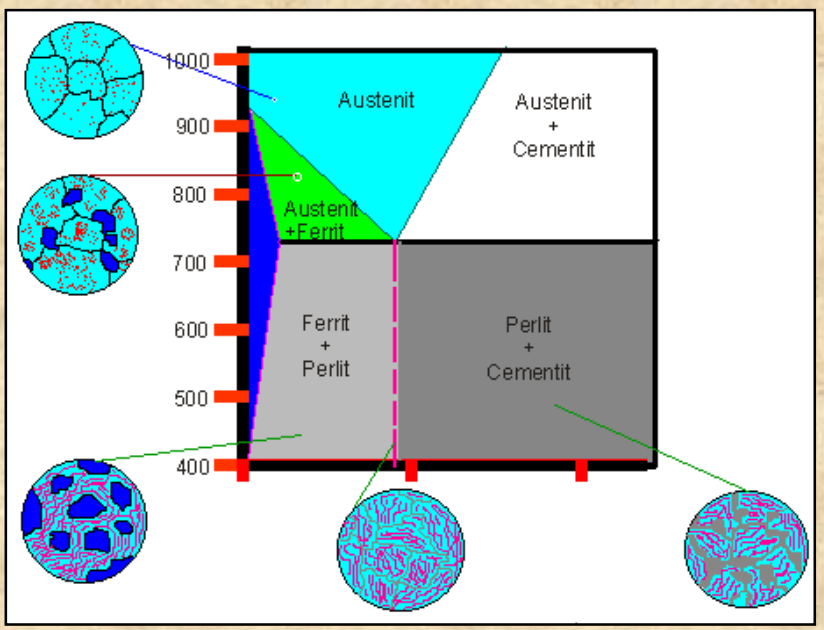
Ferryt α jest roztworem stałym C w Fe α o bardzo małej zawartości węgla (do ok.0.02%) i z tego powodu jego właściwości różnią się niewiele od właściwości czystego Fe; na zgładach metalograficznych widoczny jako jasny składnik, sieć A2 – regularna przestrzennie centrowana; do punktu Curie (770°C) wykazuje właściwości ferro-, a powyżej paramagnetyczne (ta odmiana była dawnej nazywana żelazem β); twardość: 80 HB



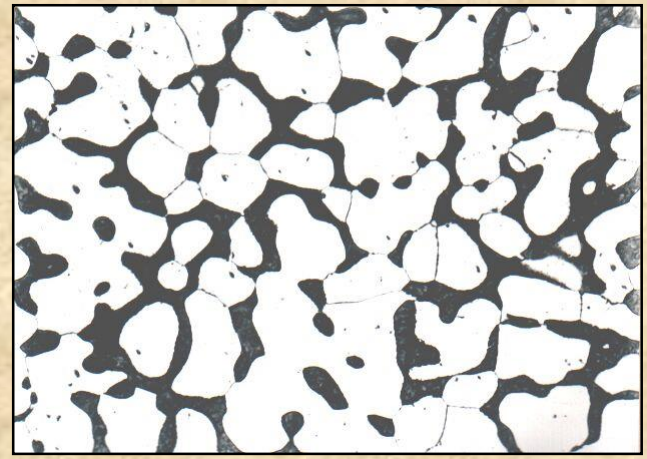
Stal węglowa konstrukcyjna o strukturze ferrytycznej. Na tle ferrytu widoczne wtrącenia niemetaliczne.





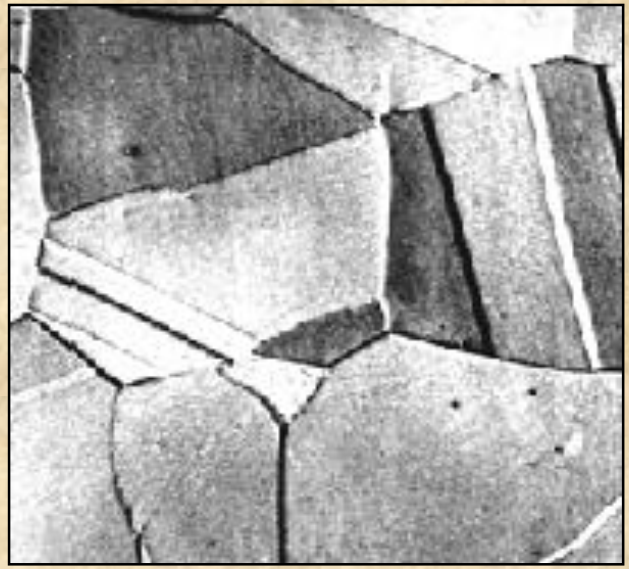


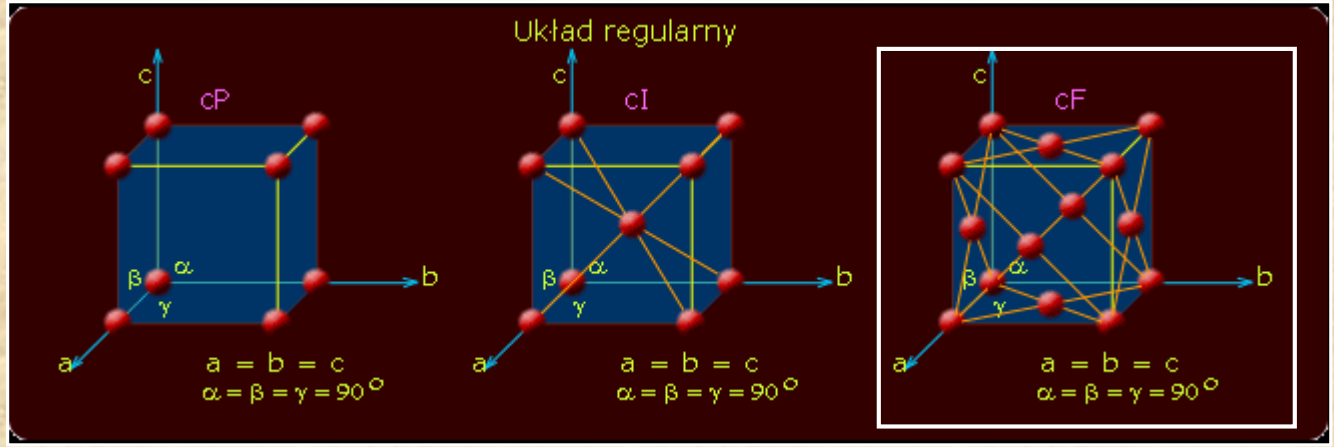
Ferryt (jasne obszary) oraz perlit (ciemne obszary). Ich procentowy udział zależy od ilości węgla w stopie.

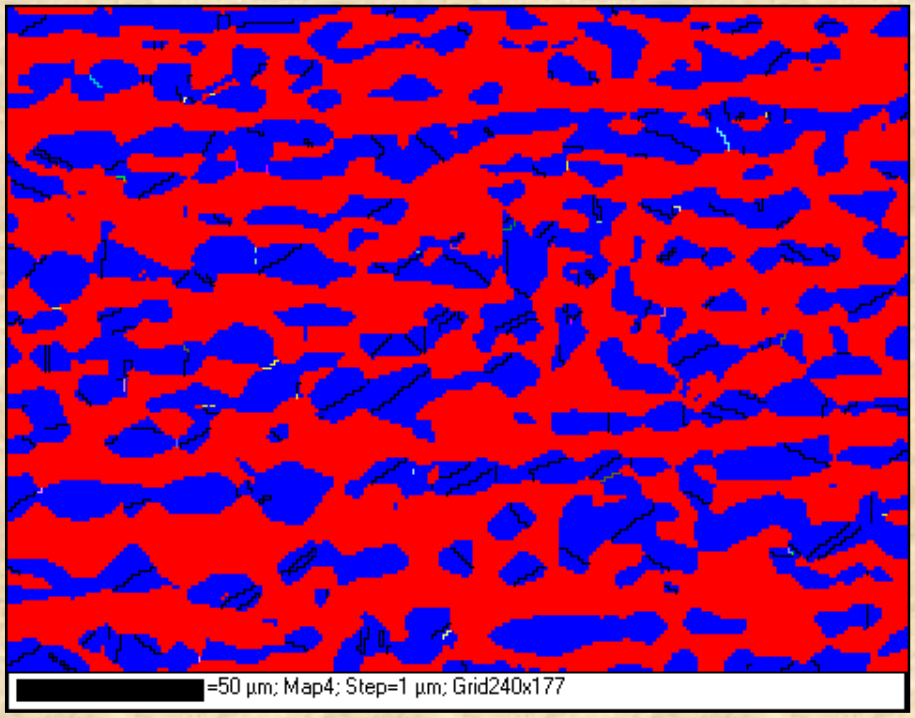


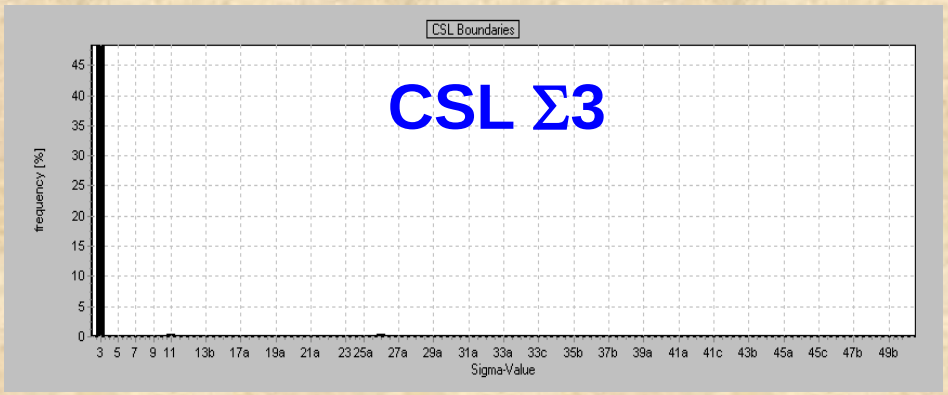
Stop żelaza z węglem

Austenit γ jest roztworem stałym C w Fe γ o zawartości węgla do 2.11%. Ma największą gęstość spośród wszystkich faz układu Fe-C. W warunkach równowagi nie może istnieć poniżej temperatury 727^{o}C. Na zgładach metalograficznych występuje jako składnik jasny z **charakterystycznymi, prostoliniowymi granicami bliźniaczymi** (jest to skutek jego niskiej EBU); sieć A1 – regularna ściennie centrowana; twardość: 200 HB





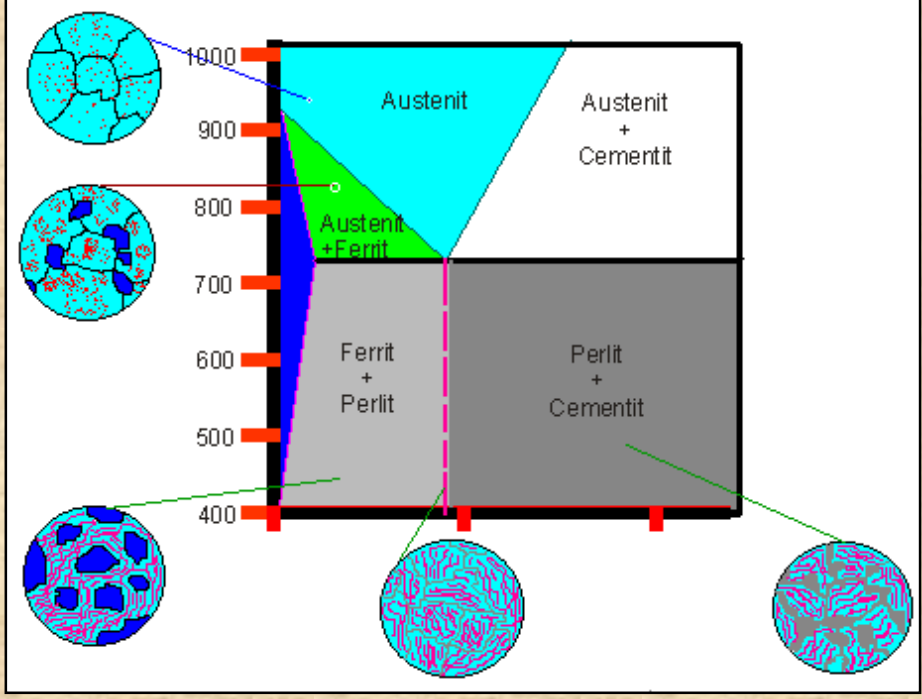




Niska energia błędów ułożenia EBU

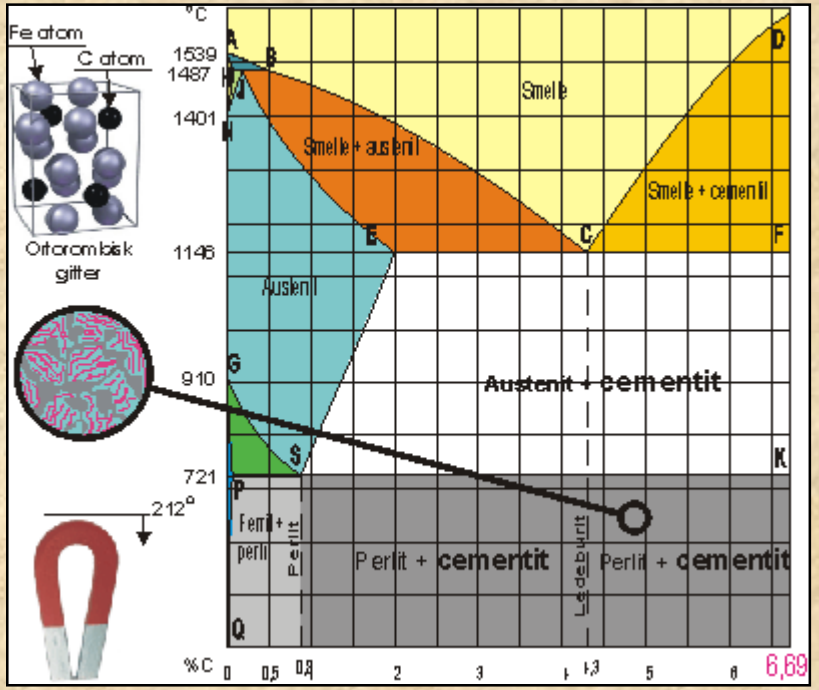
Austenit schłodzony poniżej temperatury 727ºC rozpada się na mieszaninę ferrytu i perlit (jeśli zawiera do 0,77% C) lub perlitu i cementytu (jeśli zawiera więcej niż 0,77% C). W przypadku zawartości 0,77% C przemienia się w perlit.

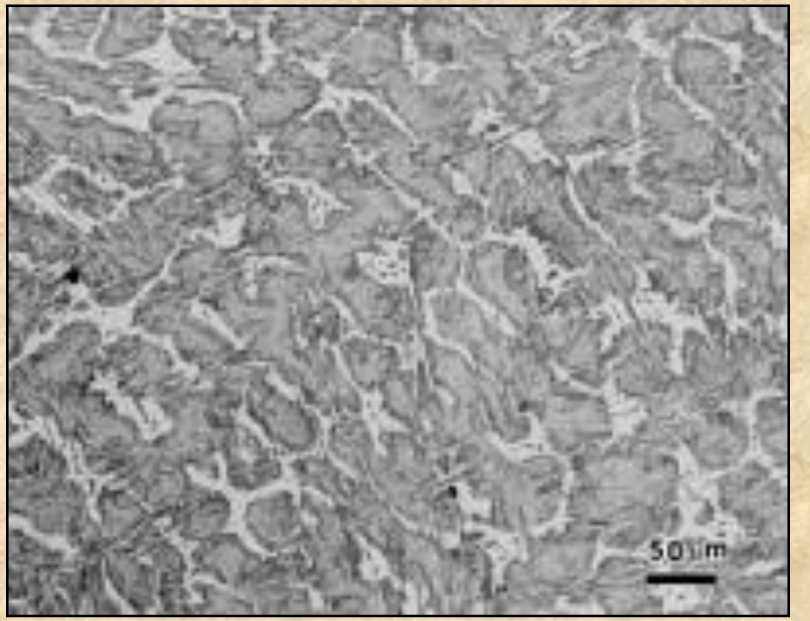
Bardzo szybko schładzany austenit, przy zachowaniu pewnych warunków, może nie ulec rozpadowi na opisane wyżej mieszaniny, tylko przemienić się w <u>martenzyt</u>.



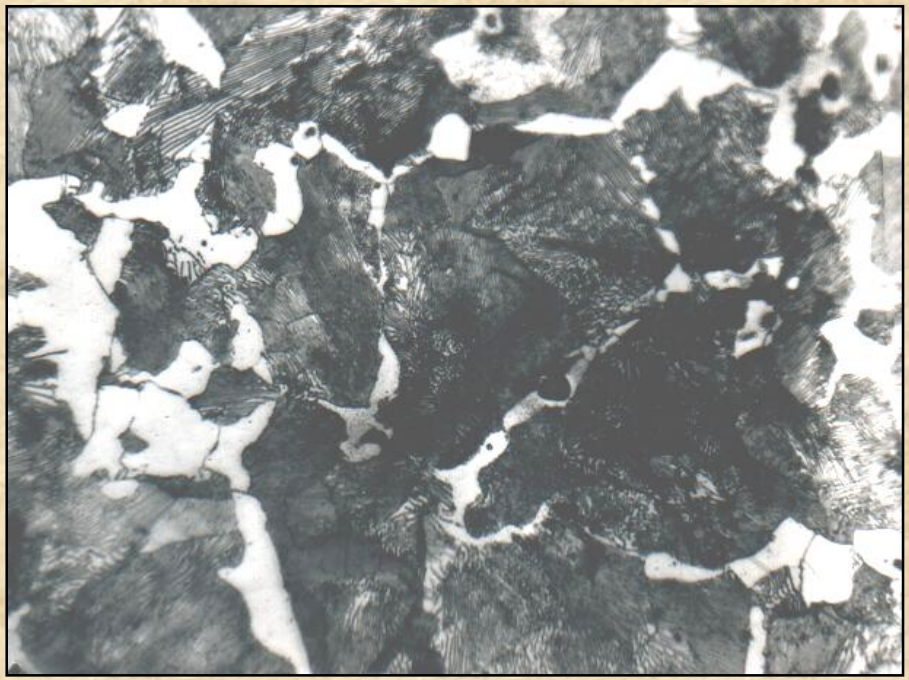
Duże ilości dodatków stopowych, takich jak Ni i Mn obniżają temperaturę przemiany austenitycznej.
Mangan obniża temperaturę przemiany austenitycznej, a przy zawartości powyżej 15% stabilizuje i umożliwia uzyskanie struktury austenitycznej w normalnych temperaturach.
Austenit jest bardziej wytrzymały i bardziej plastyczny niż ferryt. Jest paramagnetykiem.

Cementyt jest węglikiem żelaza Fe_3C o strukturze rombowej; zawiera 6.67% wagowych C (25% at.C). Ze względu na znaczny udział wiązania metalicznego ma właściwości metaliczne. Punkt Curie 212°C. Jest bardzo twardy (700 HB), ale kruchy. W stopach żelaza występuje w rożnych składnika strukturalnych (perlit, ledeburyt) lub w postaci oddzielnych wydzieleń, trawi się nitalem na jasno. Nie jest trwały termodynamicznie – w wysokich temperaturach rozkłada się na ferryt i grafit.

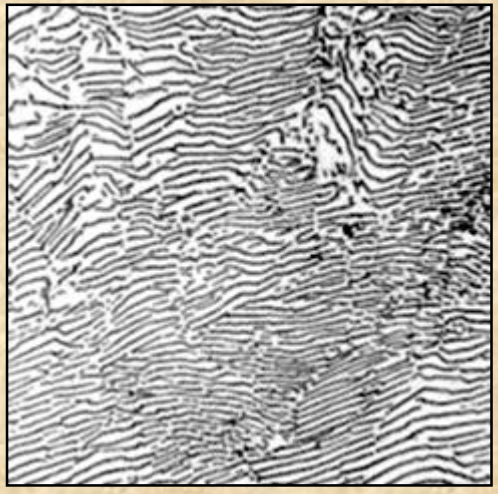




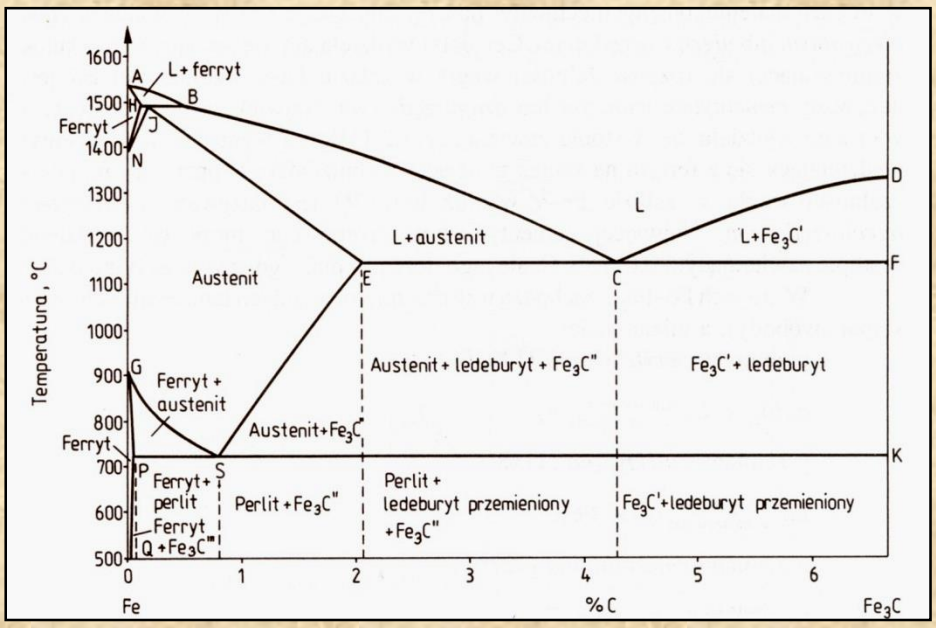
Perlit – eutektoid złożony z ferrytu i cementytu. Powstaje z austenitu w temperaturze eutektoidalnej 727^{o}C. Jest zbudowany z płytek ferrytu i cementytu w stosunku 7:1. Dyspersja perlitu (tzn. odległość pomiędzy płytkami) jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości przechłodzenia względem temperatury 727^{o}C. Właściwości perlitu zależą od jego dyspersji, tzn. wytrzymałość i twardość rośną w miarę rozdrabniania struktury. Pod mikroskopem optycznym przy małych powiększeniach perlit przybiera wygląd małych, perlistych obszarów, co jest przyczyną jego nazwy. Przy większych powiększeniach widoczna jest jego budowa płytkowa. Twardość: 180-220HB.

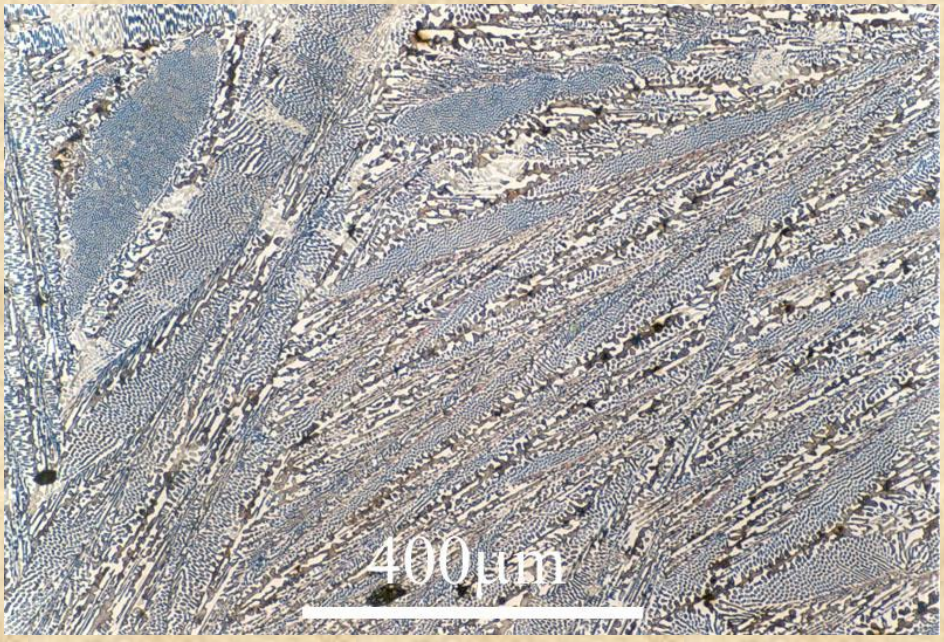


Stal węglowa konstrukcyjna wyższej jakości o strukturze perlityczno-ferrytycznej.



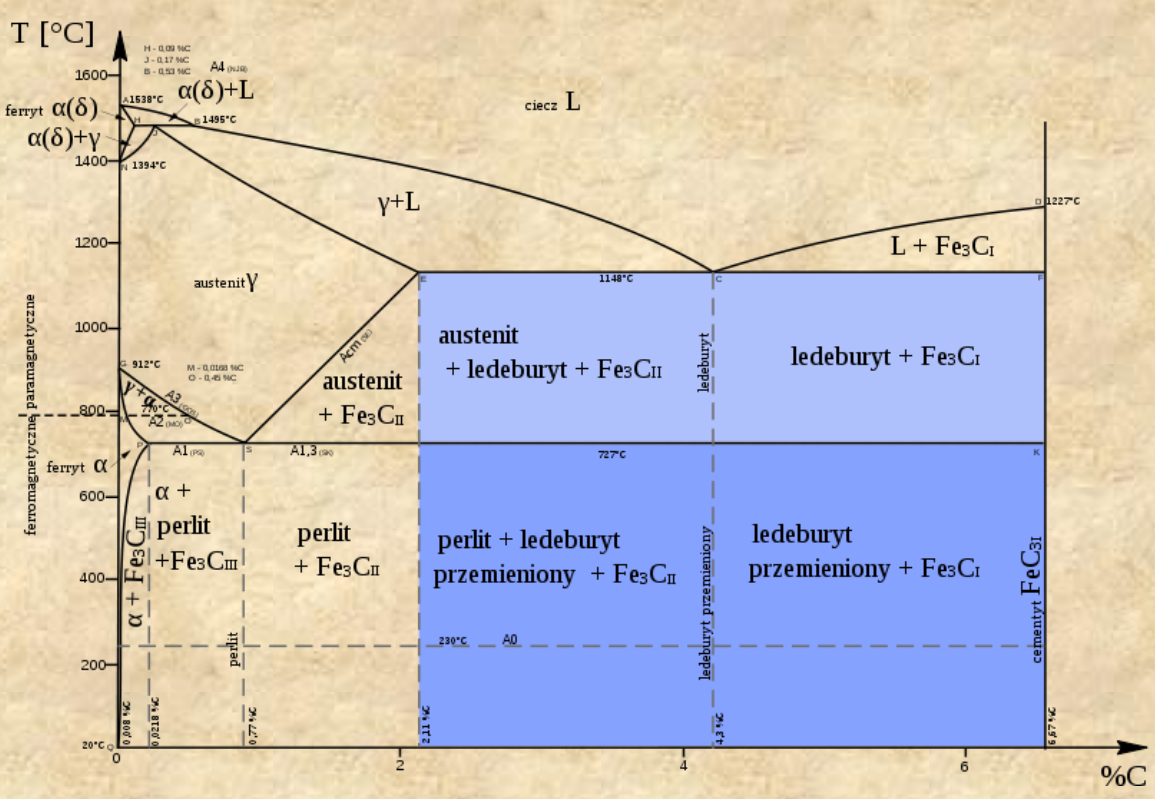
Ledeburyt – mieszanina eutektyczna austenitu i cementytu. Powstaje z roztworu ciekłego o zawartości 4.3%C. Jest składnikiem surówek (żeliw białych). Duża twardość (ok. 450 HB) i kruchość. Poniżej temperatury eutektoidalnej występuje jako **ledeburyt przemieniony** wskutek przemiany austenitu w perlit.

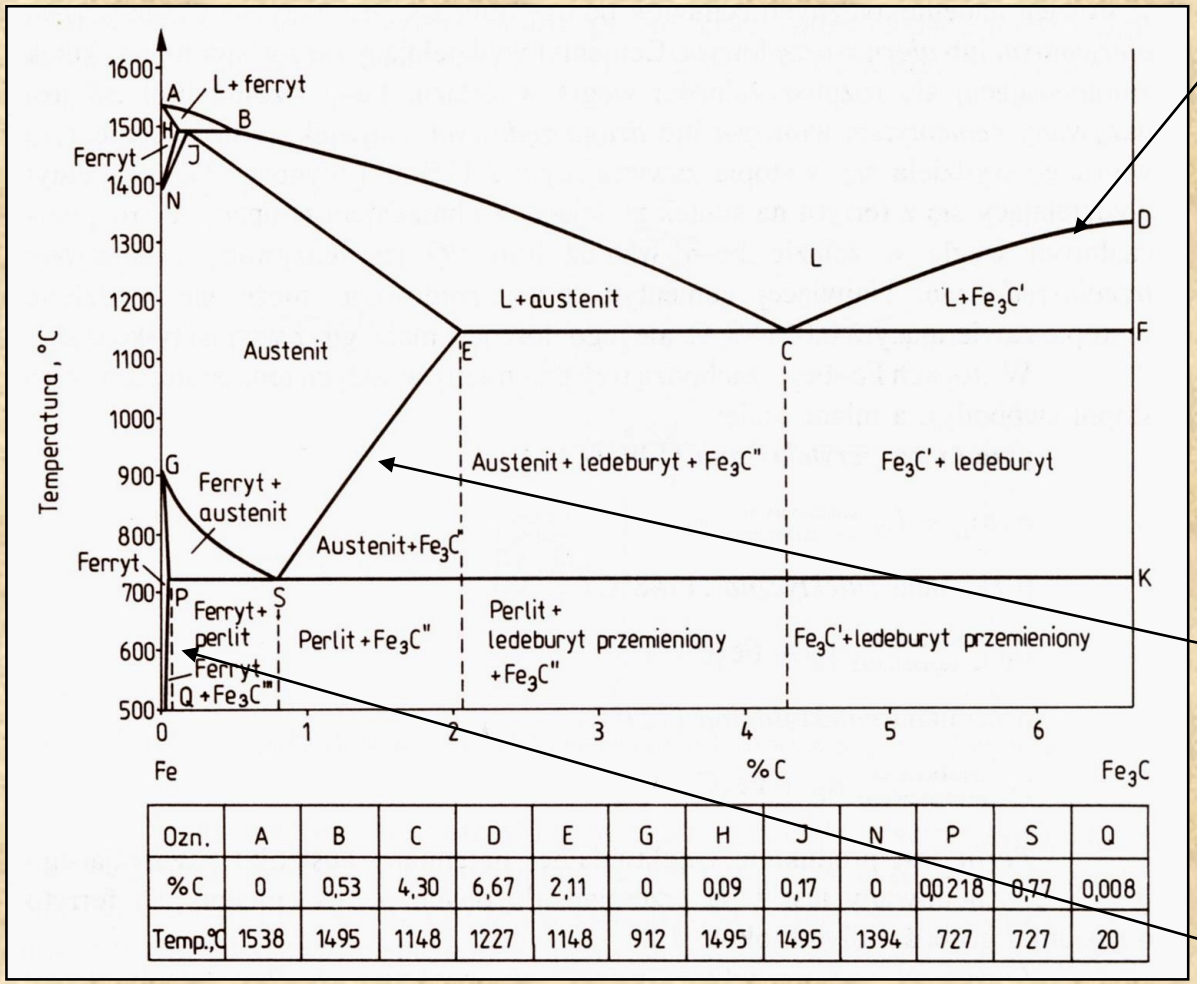




W temperaturze 727ºC austenit zawarty w ledeburycie ulega przemianie. Austenit zawarty w ledeburycie rozkłada się na mieszaninę eutektoidalną ferrytu i cementytu drugorzędowego. **Ledeburyt przemieniony** to mieszanina perlitu i cementytu. Poniżej temperatury 727°C z ferrytu zawartego w **ledeburycie przemienionym** wydziela się cementyt trzeciorzędowy w wyniku zmiennej rozpuszczalności węgla w Feα.

Ledeburyt przemieniony jest strukturą twardą i kruchą, nieplastyczną, trudno obrabialną mechanicznie. Te właściwości zawdzięcza on dużemu udziałowi cementytu, którego zawartość w mikrostrukturze wynosi ok. 64,5%.





Ozn.	A	B	C	D	E	G	H	J	N	P	S	Q
%C	0	0,53	4,30	6,67	2,11	0	0,09	0,17	0	0,0218	0,77	0,008
Temp.,°C	1538	1495	1148	1227	1148	912	1495	1495	1394	727	727	20

Wydzielający się z cieczy w stopach nadeutektycznych cementyt poniżej linii DC – **Cementyt pierwotny lub pierwszorzędowy**

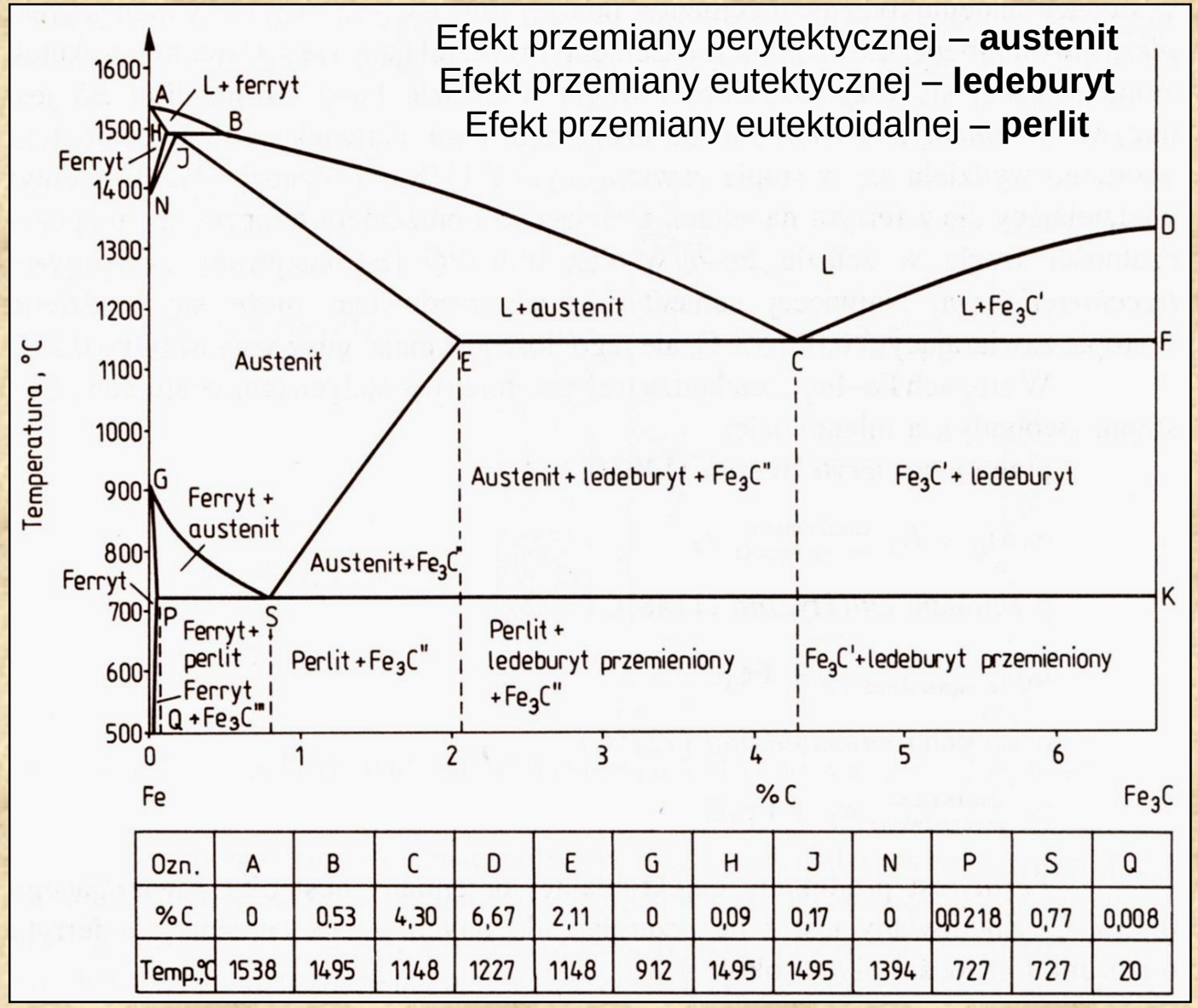
Wydzielający się z austenitu wskutek zmniejszającej się rozpuszczalności C w Feγ wzdłuż linie ES **Cementyt wtórny lub drugorzędowy** (największa ilość cementytu wtórnego wydziela się w stopie zawierającym 2.11%C i wynosi 23% w temp. 1148^{o}C)

Wydzielający się z ferrytu wskutek zmniejszającej się rozpuszczalności C w Feα wzdłuż linii P poniżej linii PQ – **Cementyt trzeciorzędowy** (największa ilość cementytu trzeciorzędowego wydziela się w stopie zawierającym 0.0218%C i wynosi tylko 0.2% w temp. 727^{o}C)

Długie wydzielenia **cementytu pierwotnego** na tle ledeburytu przemiennego.

Ciemne ziarna perlitu, jasny **cementyt wtórny** na granicach ziarn.

Jasne ziarna ferrytu, ciemny **cementyt trzeciorzędowy** na granicach ziarn (zawartość mniej niż 0.0218%C.



Ozn.	A	B	C	D	E	G	H	J	N	P	S	Q
%C	0	0,53	4,30	6,67	2,11	0	0,09	0,17	0	0,0218	0,77	0,008
Temp.,°C	1538	1495	1148	1227	1148	912	1495	1495	1394	727	727	20

przemiana perytektyczna (1495° C)

$$\alpha(\delta)_H + L_B \underset{\Leftarrow \text{nagrzewanie}}{\overset{\text{chlodzenie} \Rightarrow}{}} \gamma_J$$

przemiana eutektyczna (1148° C)

$$L_C \underset{\Leftarrow \text{nagrzewanie}}{\overset{\text{chlodzenie} \Rightarrow}{}} \gamma_E + Fe_3C$$

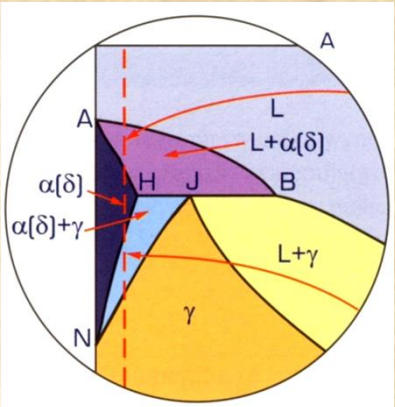
przemiana eutektoidalna (727° C)

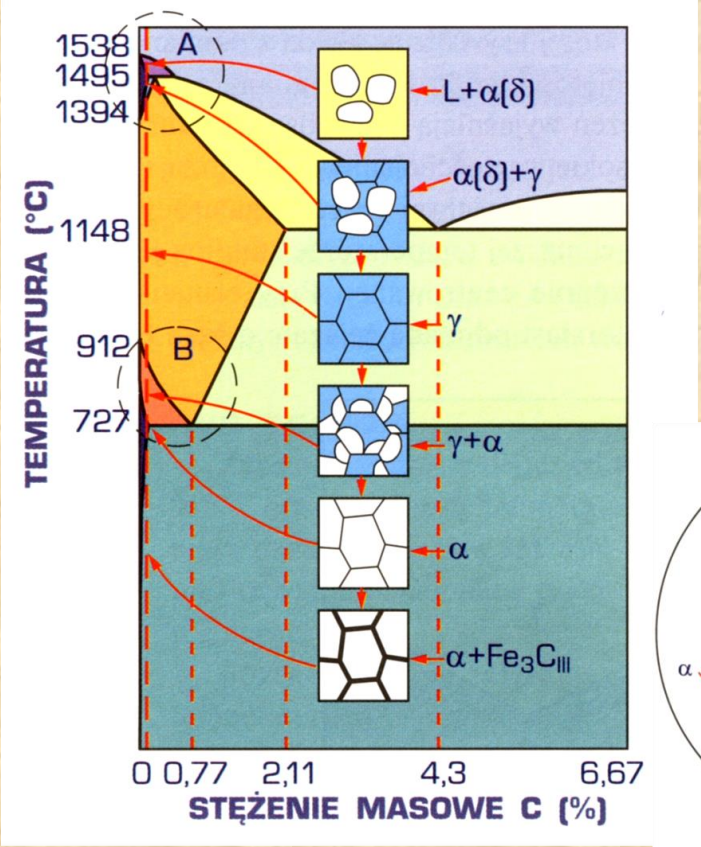
$$\gamma_S \underset{\Leftarrow \text{nagrzewanie}}{\overset{\text{chlodzenie} \Rightarrow}{}} \alpha_P + Fe_3C$$

Typowe analizowane stopy żelaza z węglem

Oznaczenie stopu	Stężenie węgla	Typowe dla przedziału stężenie węgla na wykresie żelazo-cementyt, %
I	0,0218	0÷0,17 (*J*)
II	0,4	0,17 (*J*)÷0,53 (*B*)
III	1,2	0,53 (*B*)÷2,11 (*E*)
IV	3,5	2,11 (*E*)÷4,3 (*C*)
V	5	4,3 (*C*)÷6,67 (*F*)

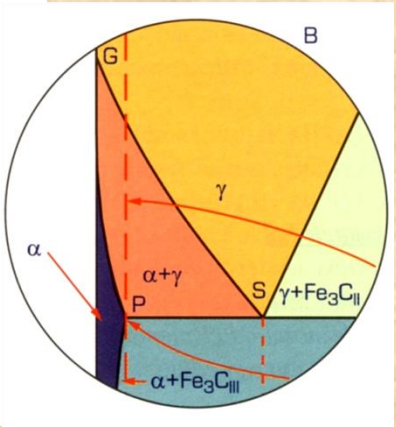
Chłodzenie stali ferrytycznej





Obniżenie temp. cieczy do linii AB powoduje wydzielanie z cieczy kryształów ferrytu $\alpha(\delta)$; zakres krzepnięcia ograniczony linią AB i AH. W obszarze AHN stop ma strukturę ferrytu $\alpha(\delta)$; z obniżeniem temp. poniżej linii HN – **przemiana dyfuzyjna** $\alpha(\delta)$ w austenit γ

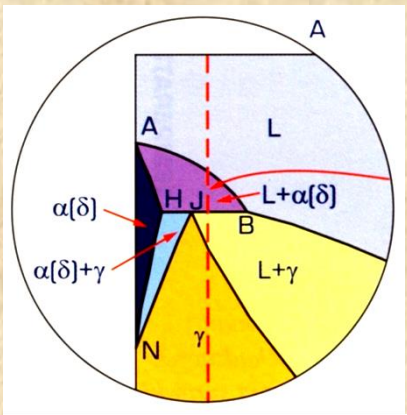
Poniżej linii NJ występuje austenit γ. Po obniżeniu temp. poniżej linii GS następuje przemiana dyfuzyjna austenitu γ w ferryt α. Dalsze chłodzenie – ubywa austenitu. Po osiągnięciu punktu P występuje 100% ferrytu α maksymalnie nasyconego węglem (0.0218%C)



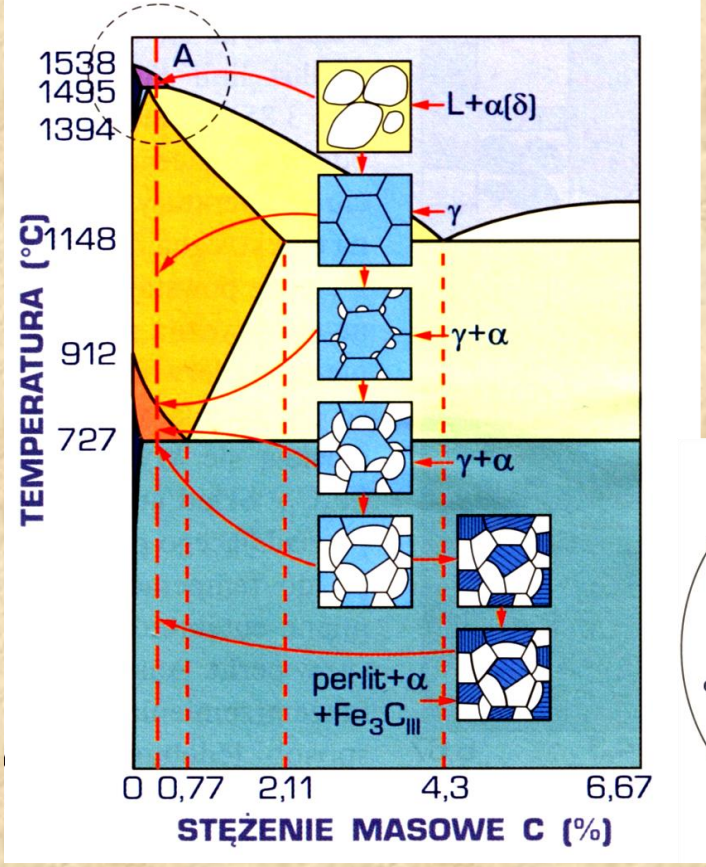
Przy dalszym chłodzeniu, na granicach ziaren ferrytu α nadmiar węgla wydziela się wzdłuż linii PQ w postaci cementytu trzeciorzędowego Fe_3C_{III}.

Struktura stali ferrytycznej w temperaturze pokojowej: **ferryt i Fe_3C_{III}**.

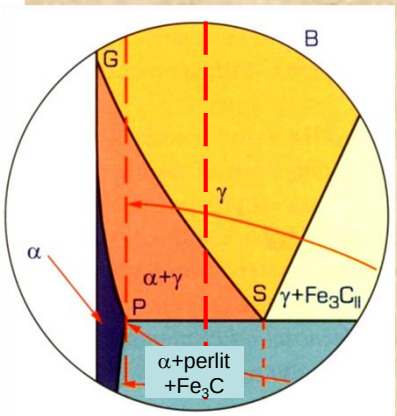
Chłodzenie stali podeutektoidalnej



Obniżenie temp. cieczy do linii AB powoduje wydzielanie z cieczy kryształów ferrytu $\alpha(\delta)$ o udziale zwiększającym się aż do osiągnięcia 1495°C. W tej temp. – reakcja perytektyczna: $L+\alpha(\delta)=\gamma$. Nadmiar cieczy w tym stopie decyduje o uzyskaniu mieszaniny austenitu γ i cieczy L po zakończeniu przemiany perytektycznej. Ciecz z tej mieszaniny przemienia się z kolei w kryształy austenitu γ. Poniżej linii JE występuje wyłącznie austenit γ.

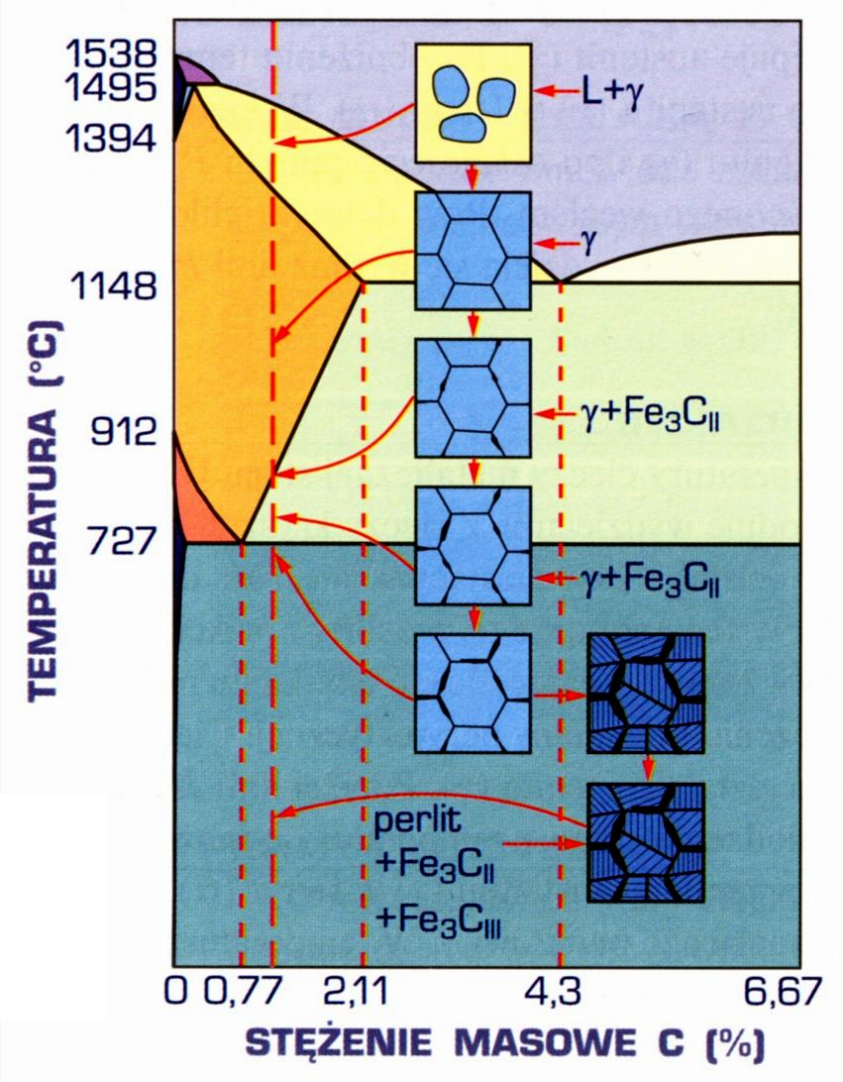


Po obniżeniu temp. poniżej linii GS następuje **przemiana dyfuzyjna** austenitu γ w ferryt α. Skład austenitu γ przesuwa się do punktu S a skład ferrytu - do punktu P. W temp. 727°C przebiega przemiana eutektoidalna austenitu γ w perlit (eutektoid ferrytu i cementytu).



Przy dalszym chłodzeniu poniżej 727°C z przesyconego ferrytu α nadmiar węgla wydziela się wzdłuż linii PQ w postaci cementytu trzeciorzędowego Fe_3C_{III}. Struktura podeutektoidalnej w temperaturze pokojowej: **ferryt, perlit i Fe_3C_{III}**.

Chłodzenie stali nadeutektoidalnej

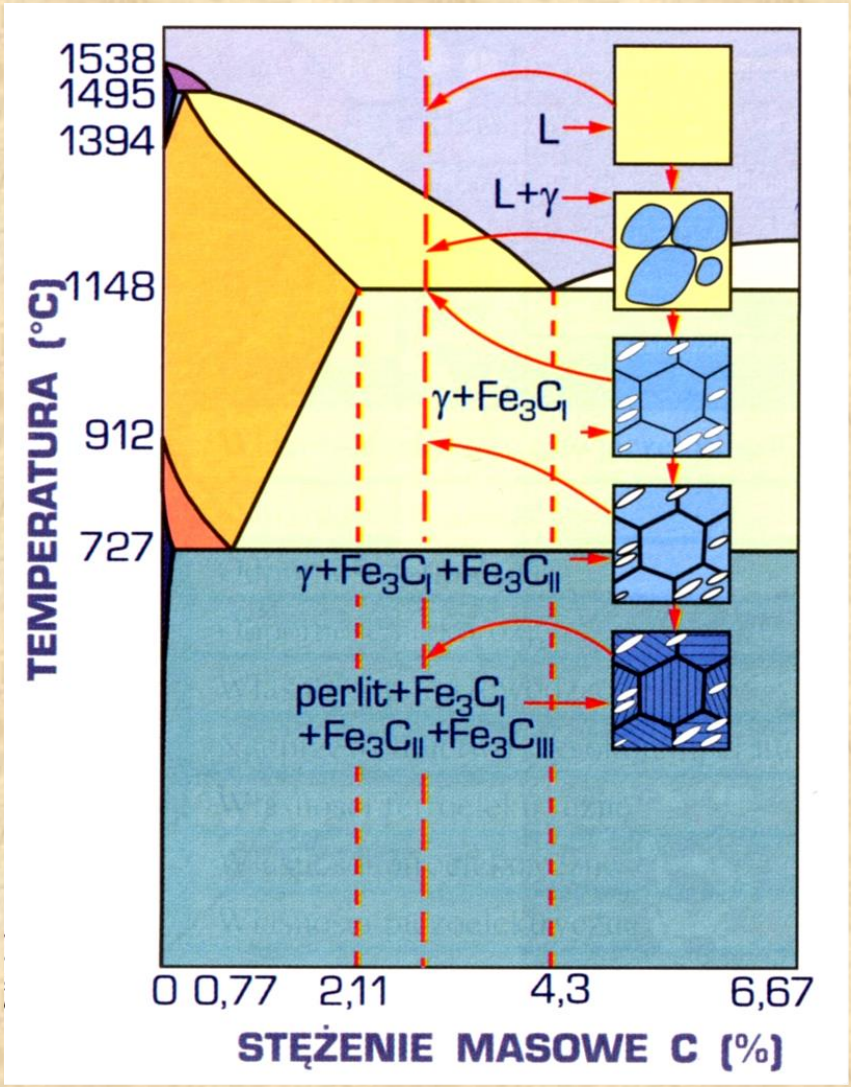


Obniżenie temp. cieczy do linii BC powoduje wydzielanie z cieczy kryształów austenitu γ . Jego udział zwiększa się w tym stopie w miarę dalszego chłodzenia. Poniżej linii JE występuje wyłącznie austenit γ.

Po obniżeniu temp. do linii SE austenit γ wykazuje pełne nasycenie węglem. Powoduje to wydzielanie kryształów cementytu wtórnego Fe_3C o udziale zwiększającym z obniżeniem temp do 727°C. Skład austenitu γ zmienia się wzdłuż linii SE do odpowiadającego punktowi S W temp. 727°C przebiega przemiana eutektoidalna austenitu γ w perlit (eutektoid ferrytu i cementytu), a wydzielony uprzedni cementyt wtórny Fe_3C_{II} nie ulega zmianie.

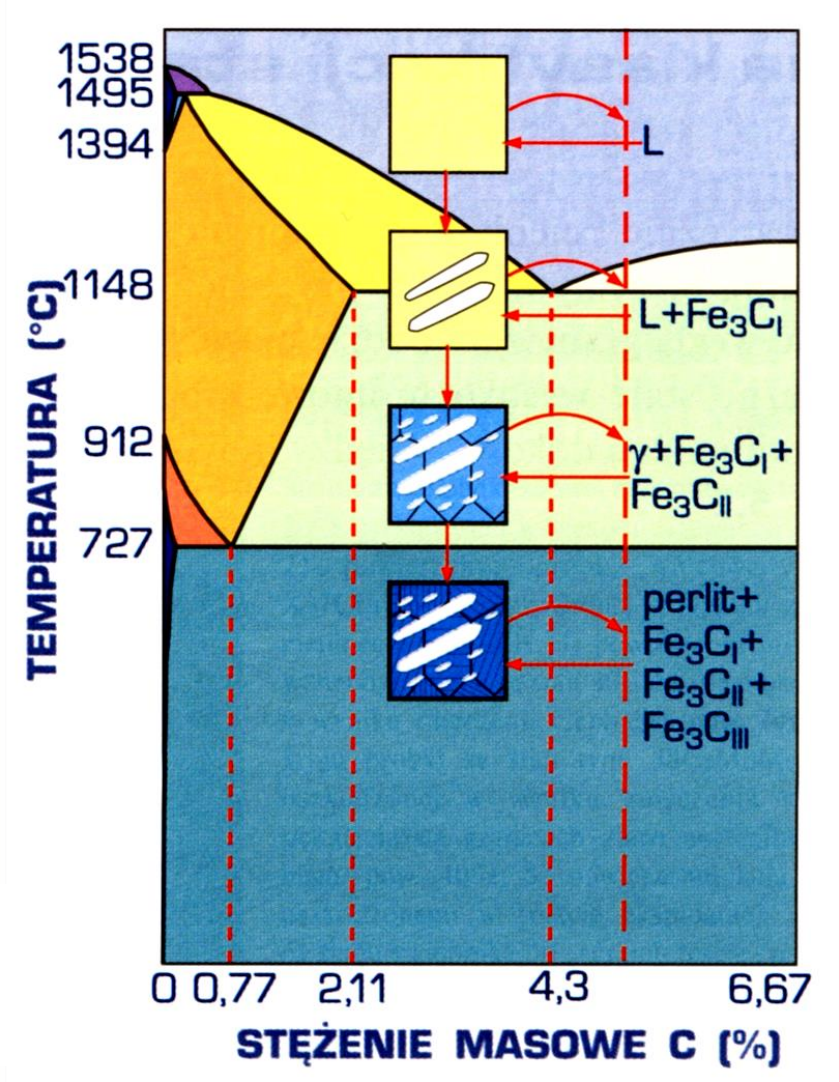
Struktura stali nadeutektoidalnej w temperaturze pokojowej: **perlit, Fe_3C_{II} i bardzo mały udział Fe_3C_{III}.**

Chłodzenie surówki podeutektycznej



Obniżenie temp. cieczy do linii BC powoduje wydzielanie kryształów austenitu γ . Skład cieczy L zmienia się do punktu C. Po osiągnięciu temp. 1148^{o}C przebiega przemiana eutektyczna: L= γ+ Fe_3C. Bezpośrednio z cieczy powstaje ledeburyt czyli mieszanina austenitu γ i cementytu pierwotnego Fe_3C_I. Podczas dalszego chłodzenia z przesyconego austenitu wydzielają się kryształy cementytu wtórnego Fe_3C_{II}. Skład austenitu γ przesuwa się do punktu S. Ochłodzenie stopu do temp. 727^{o}C powoduje przemianę eutektoidalną austenitu pierwotnego γ w perlit. Austenit γ tworzący ledeburyt także przemienia się w perlit. Powstaje w ten sposób **ledeburyt przemieniony.** Poniżej temp. 727^{o}C strukturę stopu stanowi **perlit, ledeburyt przemieniony i cementyt wtórny**. Dalsze chłodzenie stopu do temperatury pokojowej powoduje wydzielanie z ferrytu α cementytu trzeciorzędowego Fe_3C_{III}. Struktura surówki podeutektycznej: **perlit, ledeburyt przemieniony,Fe_3C_{II} i Fe_3C_{III}**.

Chłodzenie surówki nadeutektycznej



Obniżenie temp. cieczy do linii CD powoduje wydzielanie kryształów cementytu pierwotnego Fe_3C_I. W miarę dalszego chłodzenia stopniowo zwiększa się udział tych kryształów. Jednocześnie ciecz ubożeje w węgiel aż do stężenia odpowiadającego punktowi C. Po osiągnięciu temp. 1148°C przebiega przemiana eutektyczna: $L = \gamma + Fe_3C$. Bezpośrednio z cieczy powstaje eutektyka - ledeburyt czyli mieszanina austenitu γ i Fe_3C. Dalsze chłodzenie stopu do temp. 727°C wpływa na wydzielanie węgla z austenitu ledeburycznego γ w postaci kryształów cementytu wtórnego Fe_3C_{II}. W temp. 727°C austenit przemienia się w perlit tworząc **ledeburyt przemieniony.** Poniżej temp. 727°C czyli temperatury eutektoidalnej strukturę stopu tworzy ledeburyt przemieniony i cementyt pierwotny Fe_3C_I. Dalsze chłodzenie stopu do temperatury pokojowej powoduje wydzielanie z ferrytu α cementytu trzeciorzędowego Fe_3C_{III}.Struktura surówki nadeutektycznej: **ledeburyt przemieniony (tj. mieszanina perlitu i cementytu $Fe3C_I$) oraz $Fe3C_{II}$ i Fe_3C_{III}.**

Charakterystyka przemian dyfuzyjnych

- Atomy przemieszczają się na odległość rzędu od 1 do 10^6 odległości międzyatomowych;
- Atomy przemieszczają się z miejsca na miejsce w wyniku dyfuzji aktywowanej cieplnie;
- Atomy przeskakują przypadkowo z miejsce na miejsce jednak więcej przeskakuje „do przodu” niż do „tyłu”;
- Szybkość przemiany zależy silnie od temperatury, przemiana nie zachodzi poniżej $0.3T_E$ do $0.4T_E$;
- Stopień przemiany zależy zarówno od czasu jak i od temperatury;
- W stopach wskutek dyfuzji jest możliwa zmiana składu poszczególnych faz;
- Zależności krystalograficzne pomiędzy fazami występują sporadycznie.

Charakterystyka przemian bezdyfuzyjnych

- Atomy przemieszczają się na odległość ≤ niż odstępy międzyatomowe;
- Atomy przemieszczają się zrywając i odnawiając wiązania międzyatomowe z niewielką zmianą pozycji;
- Atomy przemieszczają się jeden za drugim w precyzyjnej kolejności;
- Szybkość przemiany ≅ szybkość rozchodzenia się drgań w sieci kryształu; przemiana może zajść nawet w temp. 4K;
- Stopień przemiany (objętość, która uległa przemianie) zależy od tylko temperatury;
- Nie zachodzi zmiana składu chemicznego (atomy nie mają czasu na dyfuzję – zostają tam gdzie były);
- Zawsze występują specyficzne zależności krystalograficzne pomiędzy fazą macierzystą a produktem reakcji.

Układy metastabilne

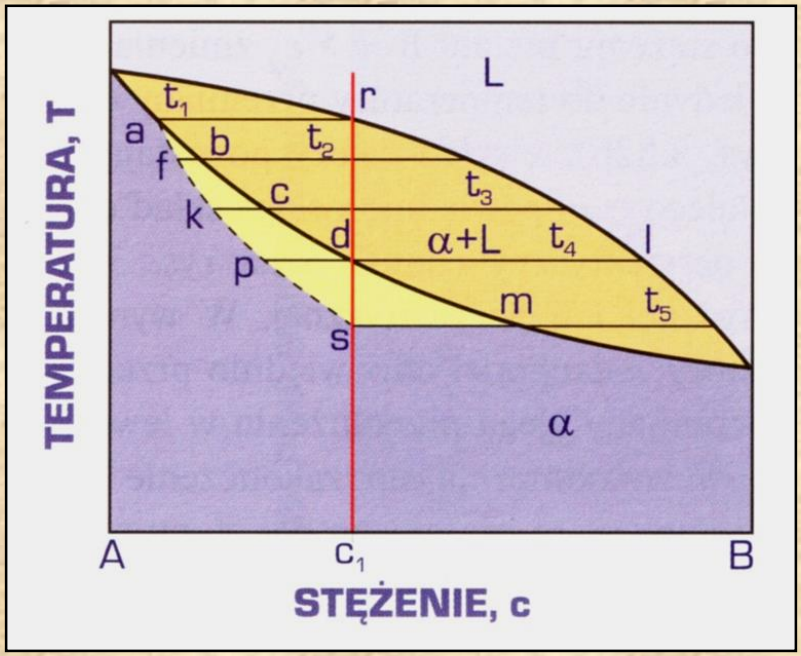
- **Wykresy równowagi są opracowywane przy BARDZO powolnym nagrzewaniu i chłodzeniu stopów.**
- **W razie zastosowania przyspieszonego nagrzewania/chłodzenia stopu linie na wykresach równowagi ulegają przesunięciu.**
- **Przesunięcie to zwiększa się ze zwiększeniem szybkości chłodzenia i trudniejszym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

- **Reguła dźwigni:**

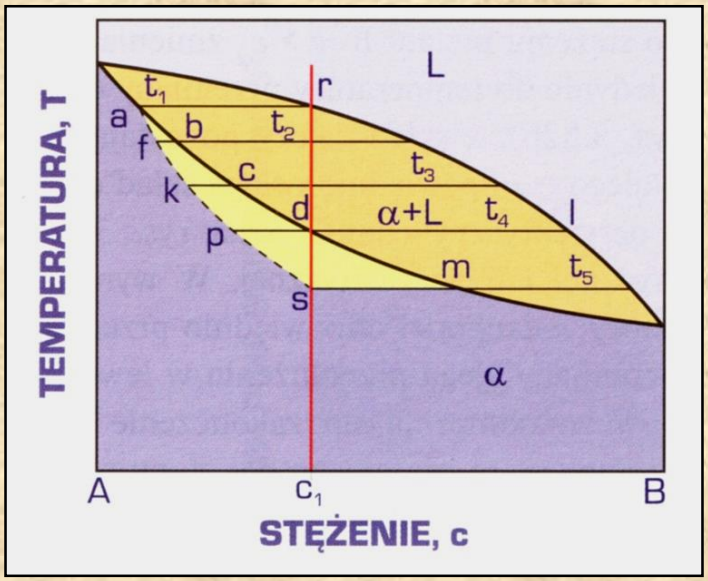
W celu określenia udziału poszczególnych faz w obszarze dwufazowym należy przez punkt stanu poprowadzić linie poziomą aż do przecięcia się z najbliższymi liniami wykresu.

Punkty przecięcia zrzutowane 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 ostężeniu c_1 składnika B

W warunkach nierównowagowego krzepnięcia

linia solidus ulega przesunięciu w wyniku przyspieszonego chłodzenia oraz mniejszego czasu na dyfuzję

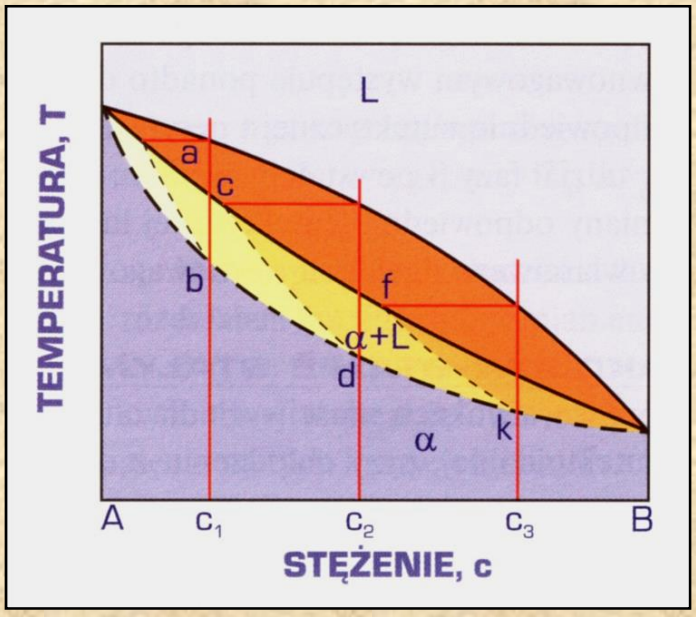
Skład kolejno krystalizujących składników NIE ZMIENIA się wzdłuż linii solidusu *a-d* (właściwej dla krzepnięcia równowagowego) **lecz wzdłuż linii *a-s***.

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).

Układ dwuskładnikowy o całkowitej rozpuszczalności w stanie stałym



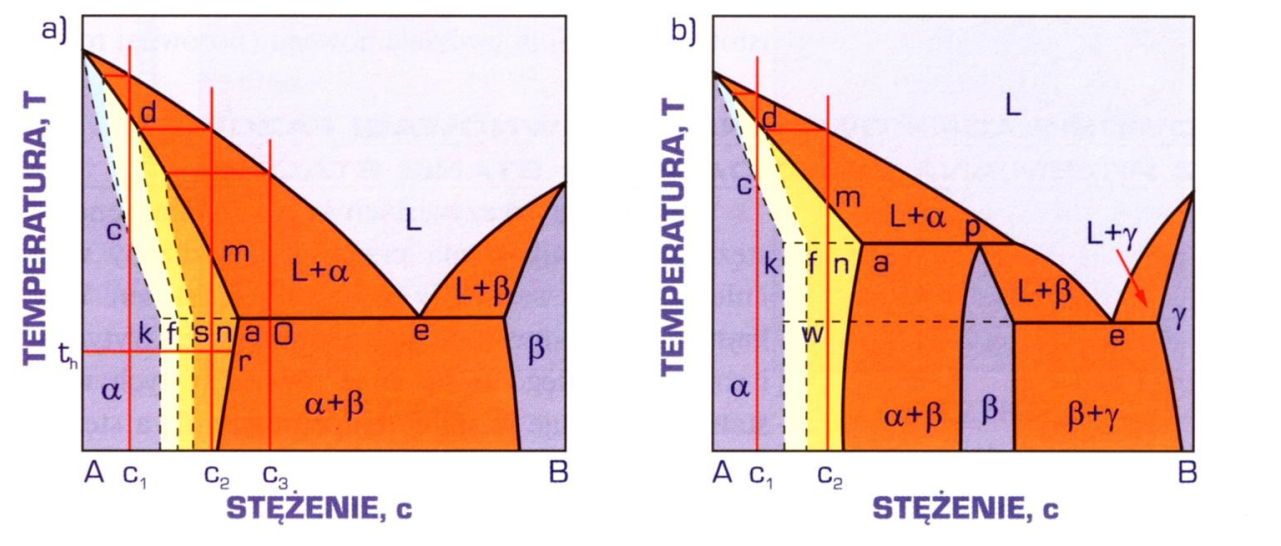
Stop o stężeniach c_1,c_2 i c_3 składnika B

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

<u>linię solidusu</u> 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 <u>segregacja dendrytyczna</u> 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 praktyce w niższej temperaturze t_n

Przemiana spinodalna

Stopy Au z Pt lub Ni, Sm-Cu-Co

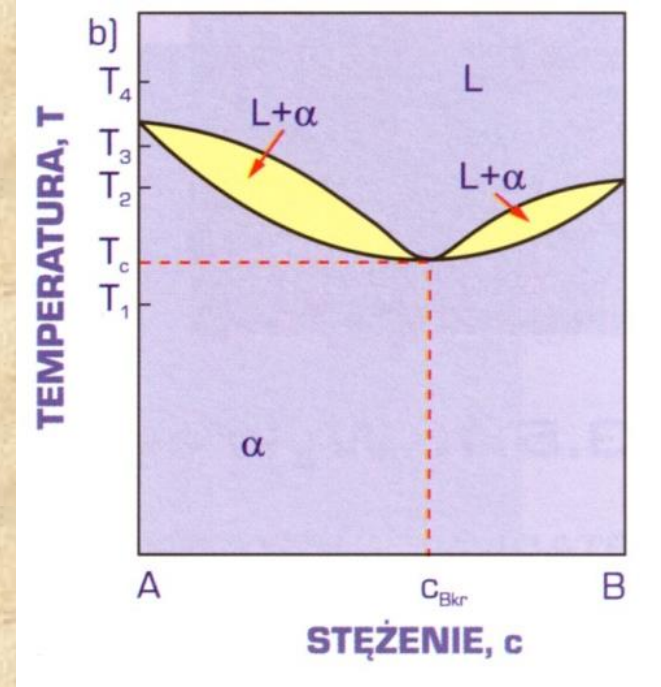
Rozpad spinodalny:
mechanizm, który w roztworze składającym się z dwóch i więcej składników, doprowadza do utworzenia faz różniących się znacząco składem chemicznym i właściwościami fizycznymi

Stop, który przy wysokich temperaturach stanowi jednorodny roztwór stały i rozpada się przy obniżaniu temperatury na dwa roztwory o tym samym typie sieci krystalicznej, różniące się jedynie składem.

Założenie: obydwa roztwory mają identyczny parametr sieci – czyli fazy mogą tworzyć koherentną powierzchnią międzyfazową. Procesowi utworzenia nowej fazy ***nie towarzyszy wydatek związany z energią swobodną powierzchniową i energią sprężystą.***

To jest roztwór stały spełniający wymagania niezbędnie 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

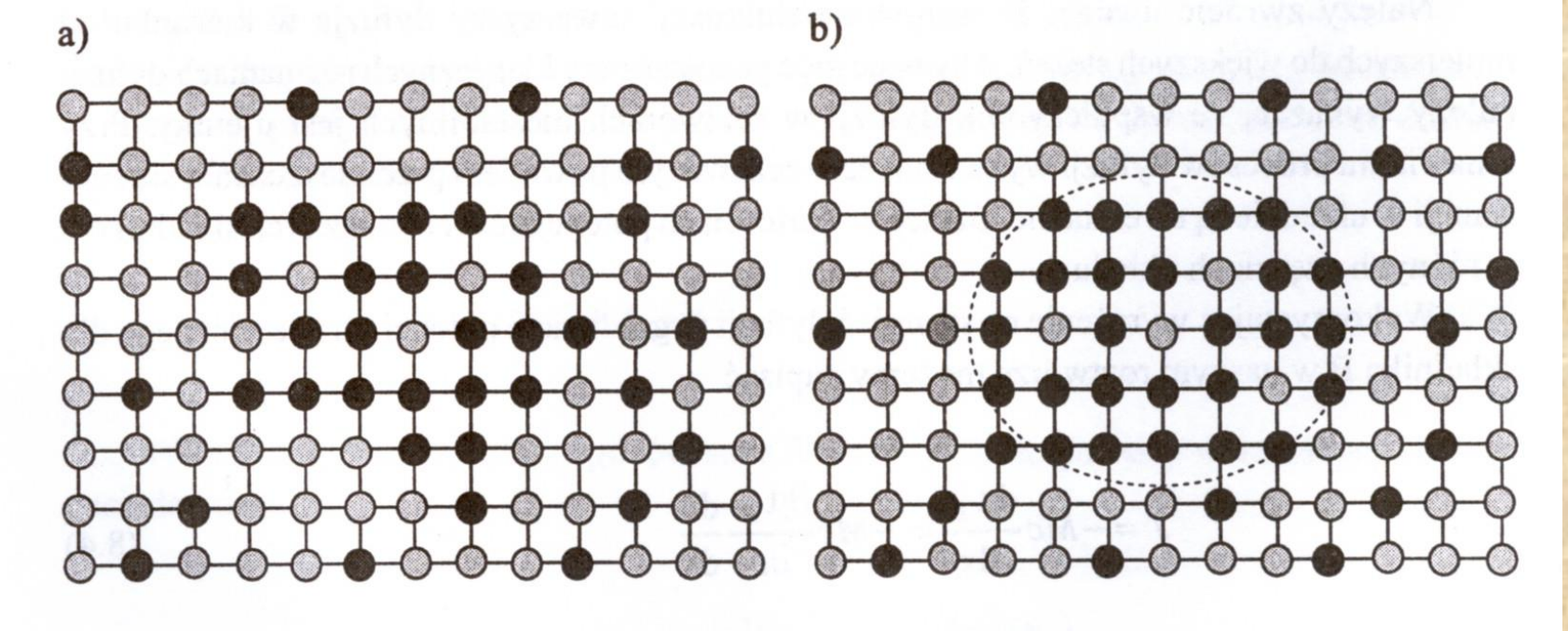
Utworzenie w przesyconym roztworze stałym zarodka drugiej fazy wymaga pokonania **bariery zarodkowania.**

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.

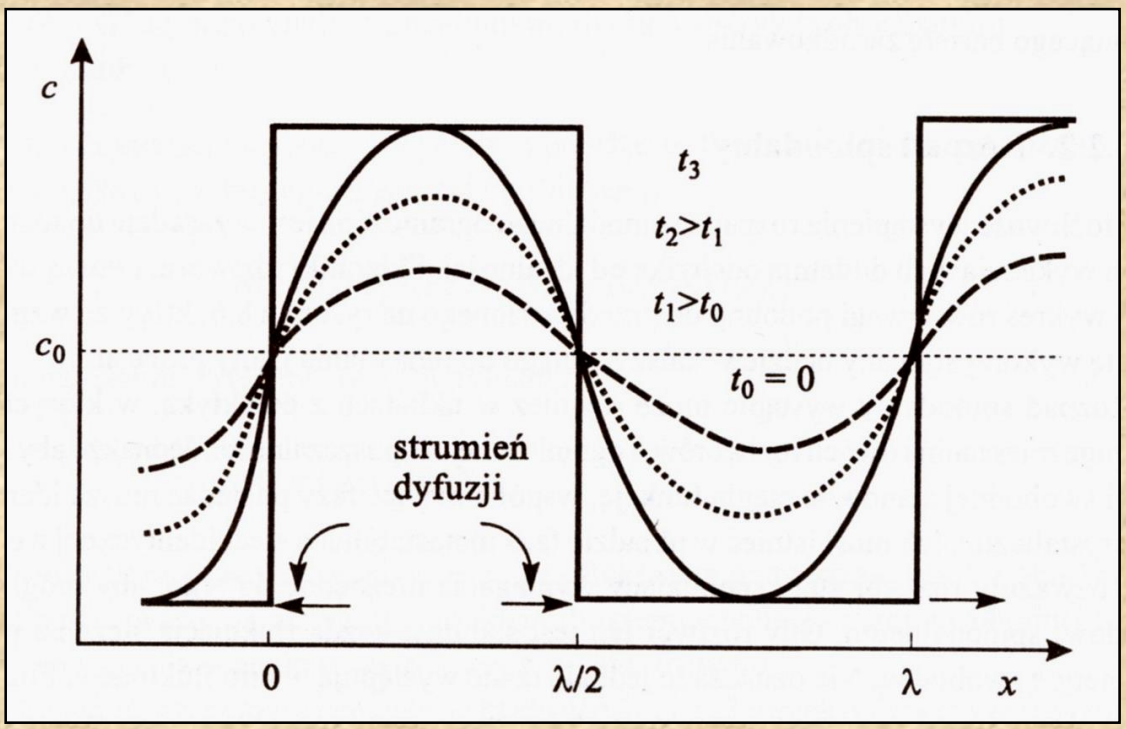


a) *Obraz fluktacji stężenia w przesyconym roztworze stałym*
b) *Fluktuacja przekształcająca się w trwałe, idealnie koherentne wydzielenie*

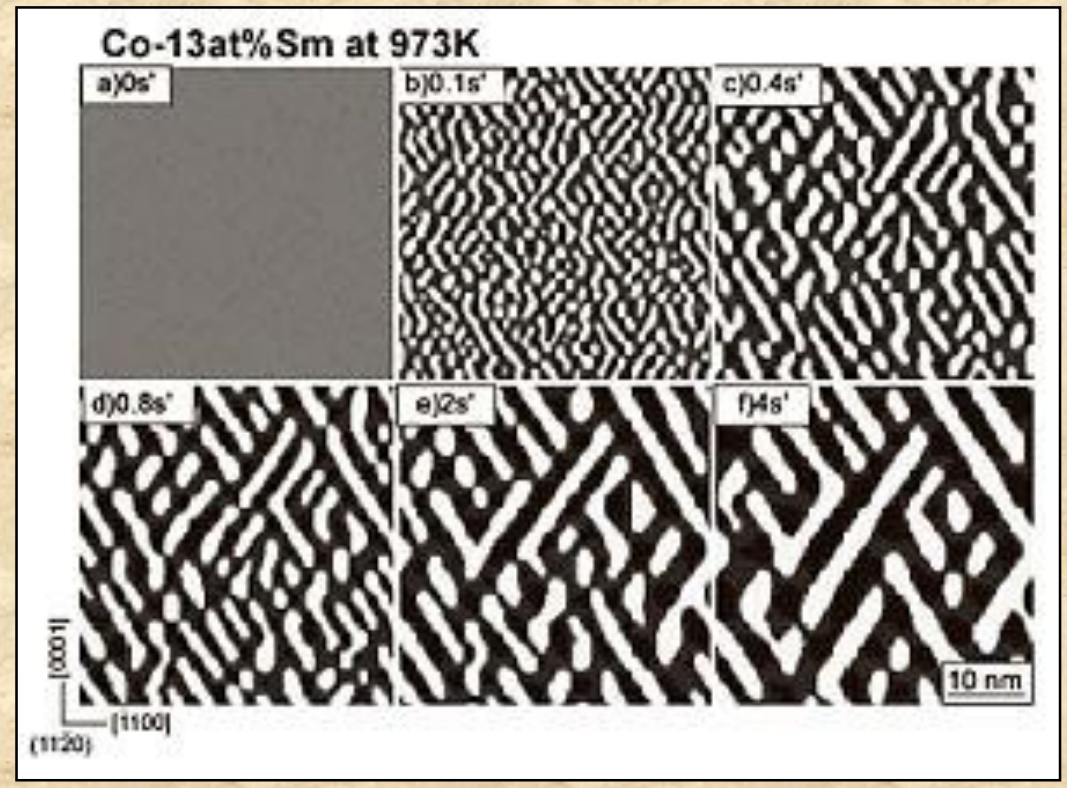
Jeżeli roztwór zostaje przechłodzony do zakresu niestabilności (poniżej tzw. linii spinodalnej – **spinody**), pewne fluktuacje w roztworze zyskają trwałość i wykazują tendencję do powiększania amplitudy z upływem czasu.

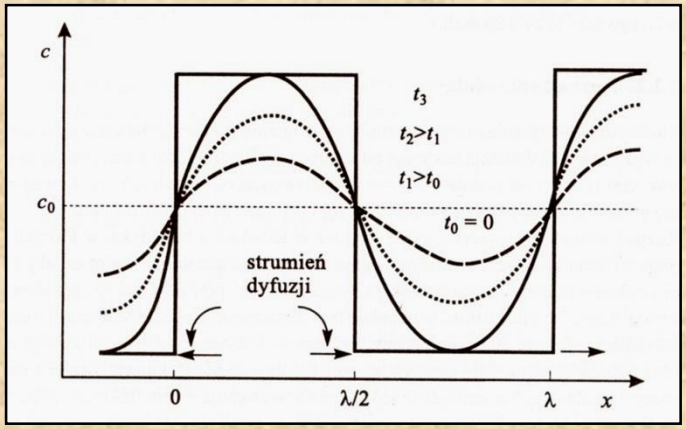
Roztwór zaczyna się rozpadać na obszary zubożone i wzbogacone w domieszkę, a szybkość tego rozpadu jest określona **szybkością dyfuzji.**

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



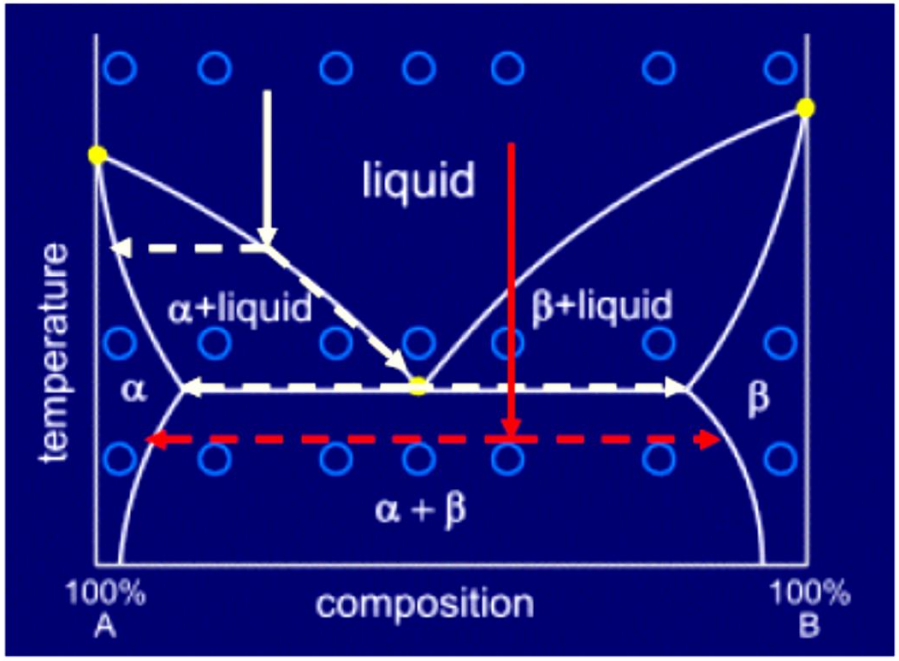
Wzrost z czasem amplitudy sinusoidalnej fali stężeń w przesyconym roztworze stałym





Modulacja struktury będąca efektem rozpadu spinodalnego w stopie Sm-Co-Cu;
faza jasna: $Sm(Co,Cu)_5$, faza ciemna $Sm_2 (Co,Cu)_{17}$.

- **Rozpadowi spinodalnemu jednorodnego roztworu stałego na obszary wzbogacone i zubożone w w drugi składnik towarzyszy powstanie w sieci określonych odkształceń (reguła Vegarda – parametr sieci roztworu zmienia się proporcjonalnie do zawartości domieszki).**
- **Energia tych odkształceń sprężystych odniesiona do jednostki objętości stopu stanowi siłę przeciwdziałającą rozpadowi spinodalnemu.**



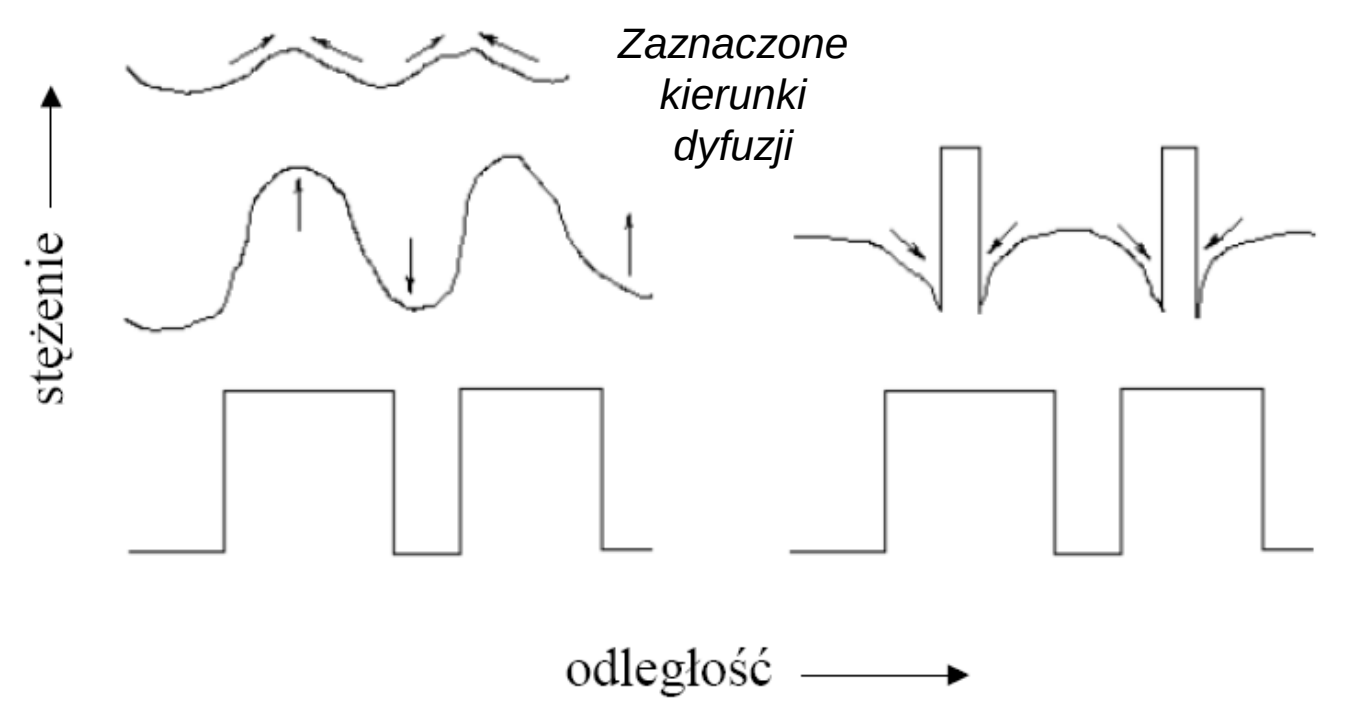
- **Chłodzenie powolne:**
  - **krystalizujemy fazę α (lub β)**
  - **krystalizujemy strukturę wstęgową - mieszaninę faz α oraz β**

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

Rozpad spinodalny wystąpić może również w układach z eutektyką, w których występuje mieszanina dwóch roztworów o ograniczonej rozpuszczalności.

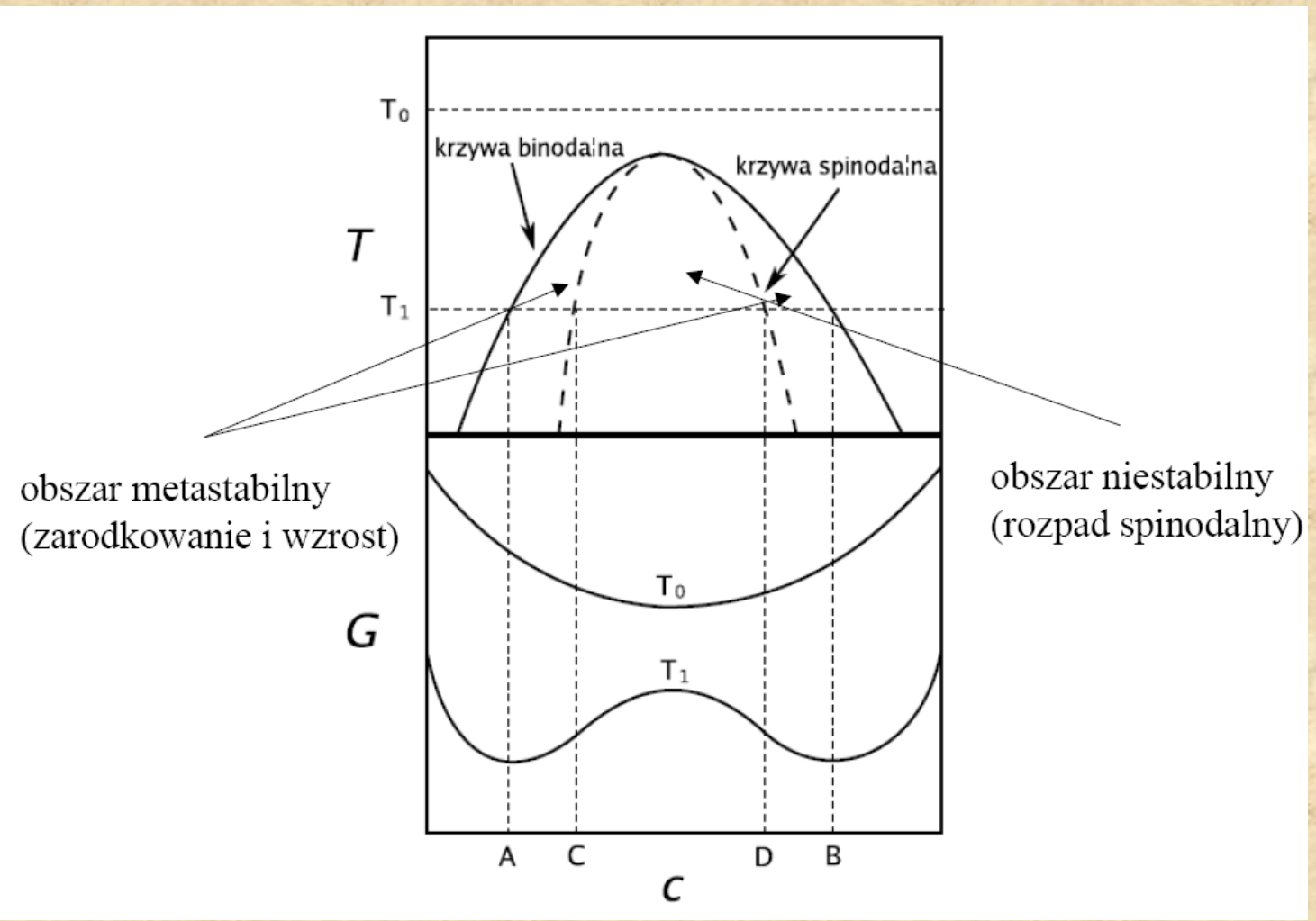
Współistniejące fazy muszą posiadać identyczne sieci krystaliczne *lub* musi istnieć w układzie faza metastabilna o sieci identycznej z osnowa

Rozpad spinodalny *Zarodkowanie i wzrost*

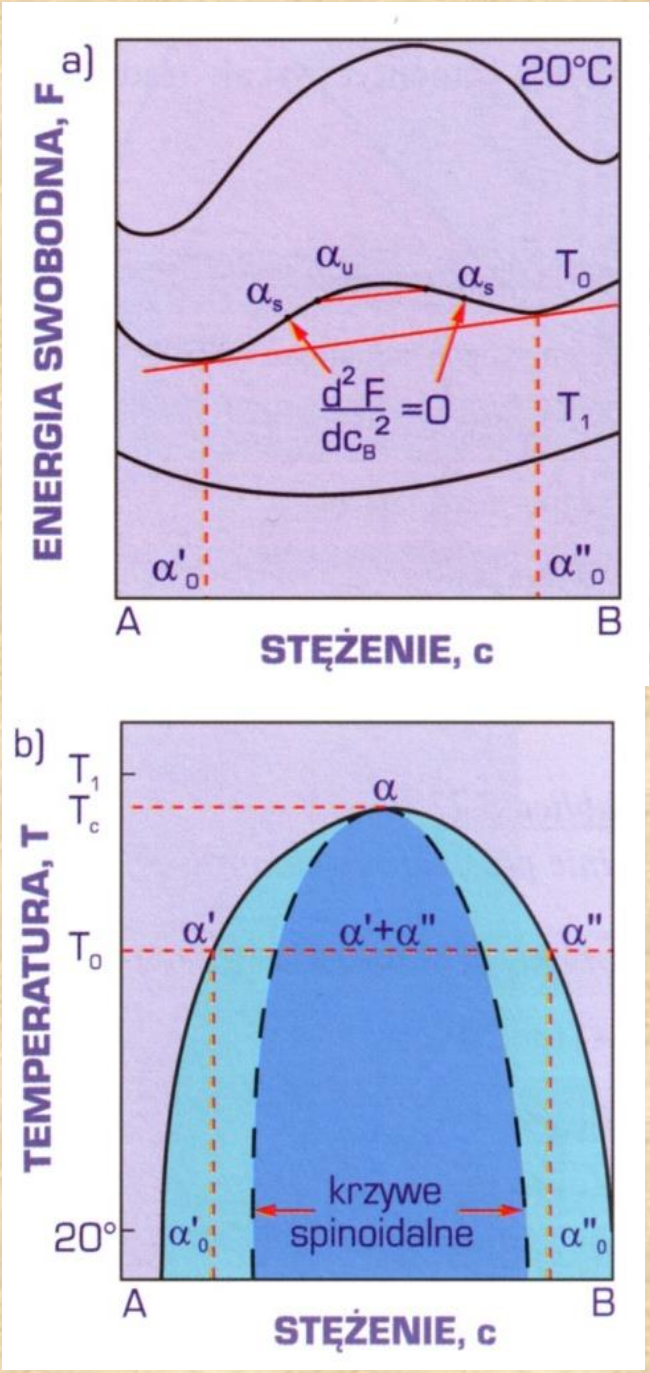


- ***Rozpad spinodalny następuje spontanicznie.***
- ***Nie ma termodynamicznej bariery energetycznej związanej z utworzeniem granicy fazowej.***
- ***Może być zahamowany tylko kinetycznie (powolna dyfuzja, brak koherencji sieci). Występuje równomiernie w całym materiale.***

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



Jeżeli pomiędzy fazami występuje idealna koherencja, roztwór przechłodzony poniżej 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*** *a* ***krzywe spinodalne*** *ograniczają zakres występowania* ***mieszaniny spinodalnej $\alpha^I+\alpha^{II}$.*** *Roztwór o stężeniu leżącym w środku zakresu ulega lokalnej fluktuacji stężenia w niewielkiej objętości, w wyniku czego występują dwie mikroobjętości – jedna nieznacznie wzbogacona, druga nieznacznie zubożona w składnik B.*
Roztwór leżący w zakresie spinodalnym jest nietrwały, natomiast stopy leżące między punktami spinodalnymi a odpowiednio α^I_0 i α^{II}_0 są metastabilne.