

6. UKŁADY RÓWNOWAGI FAZOWEJ STOPÓW DWUSKŁADNIKOWYCH

Opracował: dr inż. Janusz Krawczyk

Stop jest to tworzywo powstałe w wyniku stopienia ze sobą co najmniej dwóch pierwiastków, z których przynajmniej jeden jest metalem. Dzięki połączeniu dwóch lub więcej metali (czasem z niemetałem), można uzyskać wzrost wytrzymałości, twardości, poprawę własności technologicznych, eksploatacyjnych, osiągnąć różne zamierzone własności specjalne. W przypadku stopu dwóch metali, własności wytrzymałościowe stopu są zwykle większe niż własności metali, z których ten stop powstał. Stopy mają jednak z reguły mniejsze własności plastyczne od czystych metali użytych do wykonania tego stopu.

Metale występują najczęściej w trzech stanach skupienia: stałym, ciekłym i gazowym. Niektórzy badacze wyróżniają jeszcze czwarty stan skupienia – plazmę, który jednakże nie będzie tutaj omawiany.

Stan gazowy (para) jest całkowicie nieuporządkowany i cechuje się największą ruchliwością atomów. Ze względu na dużą odległość między atomami, siły wzajemnego oddziaływania atomów są bardzo małe.

Stan ciekły ma mniejszą energię wewnętrzną niż gazowy i wykazuje większy stopień uporządkowania. Jednakże, jest to uporządkowanie bliskiego zasięgu (maksymalnie kilkudziesięciu średnic atomowych). Stan ciekły cechuje się znacznie większą ruchliwością atomów niż stan stały.

Stan stały, w przypadku metali i stopów, charakteryzuje się budową krystaliczną, czyli ściśle określonym rozmieszczeniem atomów w przestrzeni. Jest to uporządkowanie dalekiego zasięgu.

Ciała niekrystaliczne (amorficzne) występujące w stanie stałym (np. szkło) charakteryzują się, uporządkowaniem jedynie bliskiego zasięgu.

Fazą nazywamy część układu oddzieloną od reszty powierzchnią rozdziału, czyli granicą międzyfazową.

Stan skupienia, w którym występuje metal lub stop określony jest przez energię swobodną. Fazą stabilną (trwałą) jest ta faza, której energia swobodna w danych warunkach jest najmniejsza. Kiedy przy określonej temperaturze i ciśnieniu fazą stabilną jest faza ciekła to przy innej temperaturze i ciśnieniu fazą stabilną może być faza stała (krystaliczna) lub faza gazowa.

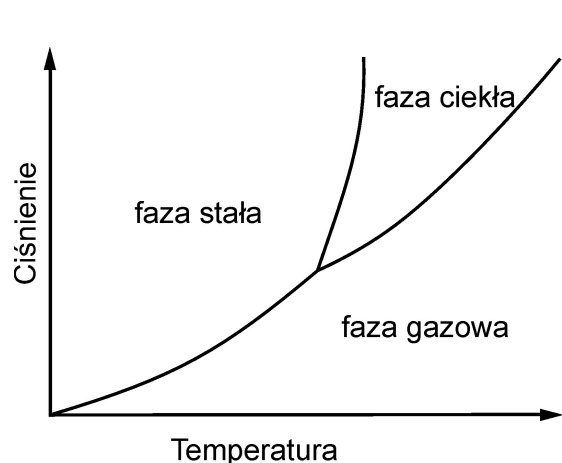
Wpływ temperatury i ciśnienia na występowanie poszczególnych faz (w tym przypadku także stanów skupienia) zobrazowano na **rys. 6.1** w postaci wykresu fazowego dla układu jednoskładnikowego (np. czystego metalu). Natomiast na **rys. 6.2** przedstawiono schemat zmian (przy stałym ciśnieniu) energii swobodnej z temperaturą w fazie ciekłej i dwóch fazach stałych – odmianach alotropowych żelaza: Fe_α (o strukturze RPC - regularnej przestrzennie centrowanej) i Fe_γ (o strukturze RSC - regularnej ściennie centrowanej), w których może krystalizować czyste żelazo. Punkty przecięcia krzywych (analizowane ze wzrostem temperatury) odpowiadają kolejno przemianie $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$, następnie przemianie $Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$ oraz temperaturze topnienia, czyli przemianie $Fe_\alpha \rightarrow$ ciec.

Fazy istniejące w stopie mogą być: czystymi pierwiastkami (w przypadku braku rozpuszczalności w stanie stałym), związkami chemicznymi lub roztworami stałymi. Roztwory stałe przyjęto oznaczać małymi literami alfabetu greckiego: α , β , γ , itd.

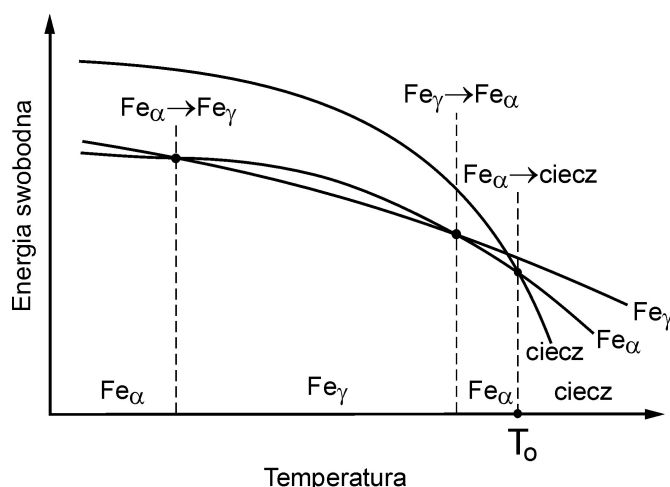
Składniki, z których wytworzony jest stop mogą tworzyć dwa rodzaje roztworów stałych:

- różnowęzłowe (substytucyjne) - w których węzły struktury obsadzone są różnymi atomami,
- międzywęzłowe - w których węzły struktury obsadzone są atomami rozpuszczalnika a atomy pierwiastka rozpuszczonego lokują się w lukach sieci.

Roztwory substytucyjne powstają zwykle wtedy, gdy wielkości atomów składników stopu są zbliżone. Natomiast roztwory międzywęzłowe powstają w przypadku, gdy atomy substancji rozpuszczanej są znacznie mniejsze od atomów rozpuszczalnika.



Rys. 6.1. Schemat równowagi faz dla układu jednoskładnikowego



Rys. 6.2. Schemat zmian energii swobodnej faz z temperaturą dla czystego żelaza

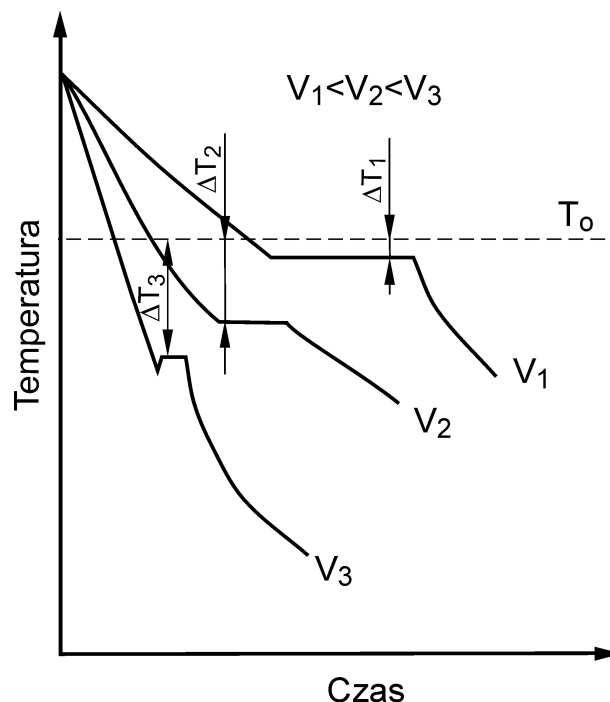
6.1. Krystalizacja z fazy ciekłej

6.1.1. Tworzenie zarodków i ich wzrost

Temperatura, przy której energia swobodna cieczy jest równa energii swobodnej ciała stałego nazywamy temperaturę równowagi (T_0 na rys. 6.2). Krystalizacja z fazy ciekłej rozpoczyna się przy takiej temperaturze, przy której ciało stałe ma mniejszą energię swobodną od cieczy. Temperaturę tę nazywa się temperaturą krystalizacji. Po przekroczeniu temperatury krystalizacji metal nadal może występować w fazie ciekłej, lecz jest to już stan metastabilny. Stan metastabilny charakteryzuje się tym, że niewielki bodziec energetyczny może spowodować wytrącenie go z tego stanu i rozpoczęcie krystalizacji.

Krystalizacja rozpoczyna się od tworzenia się zarodków czyli obszaru w cieczy, gdzie przypadkowy układ atomów bardzo przypomina ich układ w kryształach. Jeżeli objętość zarodka krystalizacji jest na tyle duża, że zmniejszenie energii swobodnej wskutek jego utworzenia będzie większe od wzrostu energii swobodnej związanej z powstaniem granicy międzyfazowej (między cieczą i obszarem skryształizowanym), to zarodek ten zacznie się rozrastać. W innym przypadku zarodek się rozpuści.

Wzrostowi przechłodzenia (różnicy między temperaturą układu znajdującego się w stanie metastabilnym a temperaturą równowagi) odpowiada zmniejszenie energii swobodnej. Wielkość przechłodzenia zależy od szybkości chłodzenia. Wpływ szybkości chłodzenia na przechłodzenie i kształt krzywych krzepnięcia dla czystych metali zobrazowano graficznie na rys. 6.3.



Rys. 6.3. Schemat wpływu szybkości chłodzenia ($V_1 < V_2 < V_3$) na stopień przechłodzenia ($\Delta T_1 < \Delta T_2 < \Delta T_3$) cieczy, wg F. Wojtkuna, J. P. Solncewa

Zmniejszanie energii swobodnej podczas krystalizacji powoduje, że prawdopodobieństwo rozpuszczenia się zarodka, który już powstał jest mniejsze niż prawdopodobieństwo jego wzrostu. Ponadto, prawdopodobieństwo utworzenia się w cieczy układu atomów zbliżonego do ich układu w ciele stałym silnie zależy od wielkości tego obszaru. Im mniejszy jest ten obszar tym prawdopodobieństwo jego utworzenia jest większe. Dlatego, w początkowym zakresie im większe jest przechłodzenie tym łatwiejsze jest zarodkowanie. Krystalizacja następuje zatem w wyniku nakładania się dwóch niezależnych procesów:

- a) tworzenia zarodków fazy stałej (zarodkowania),
- b) rozrostu zarodków.

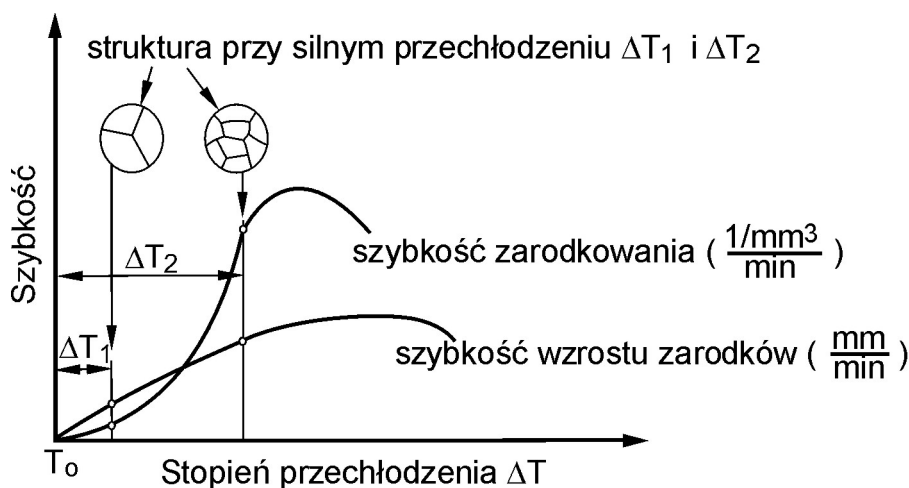
Opierając się na tym G. Tammann w 1925r. stwierdził, że szybkość krystalizacji i struktura zakrzepłego metalu zależą od szybkości zarodkowania i od szybkości wzrostu zarodków, a te dwie wielkości zależą od stopnia przechłodzenia ΔT poniżej temperatury równowagi T_0 , czyli temperatury, przy której energia swobodna cieczy jest równa energii swobodnej ciała stałego.

Reguła ta ma zastosowanie również do przemian w stanie stałym.

Tammann stwierdził również, że przy małej szybkości zarodkowania a dużej szybkości wzrostu zarodków struktura po krystalizacji będzie strukturą gruboziarnistą. Natomiast przy dużej szybkości zarodkowania a małej szybkości wzrostu zarodków struktura po krystalizacji będzie drobnoziarnista.

Zarówno szybkość zarodkowania jak i szybkość wzrostu zarodków zależą od stopnia przechłodzenia. Początkowo obie wielkości rosną z wielkością przechłodzenia, jednakże szybkość zarodkowania jest większa niż szybkość wzrostu zarodków (**rys. 6.4**). Powoduje to, że ze wzrostem stopnia przechłodzenia ziarna po krystalizacji są coraz drobniejsze.

Zmniejszenie szybkości zarodkowania jak i szybkości wzrostu zarodków przy bardzo dużych przechłodzeniach (**rys. 6.4**) jest związane z szybkim wzrostem lepkości przechłodzonej cieczy, co najpierw utrudnia a następnie nawet uniemożliwia tworzenie się i rozrost zarodków krystalizacji. W skrajnych przypadkach może to prowadzić do powstania tzw. szkła metalicznego.



Rys. 6.4. Zależność szybkości zarodkowania i szybkości wzrostu zarodków od stopnia przehłodzenia

6.1.2. Reguła faz

Prawidłowość rządząca stanami równowagi w układach jedno i wielofazowych znana jest jako reguła faz lub reguła faz Gibbsa (1876r.). Określa ona liczbę stopni swobody s układu, tzn. liczbę zewnętrznych i wewnętrznych czynników, które można zmienić nie powodując zmiany liczby faz w stopie.

Liczbę stopni swobody s przy stałym ciśnieniu oblicza się z zależności:

$$s = n - f + 1 \quad (6.1)$$

gdzie: n – liczba składników,

f – liczba faz przy określonej temperaturze i stężeniu składników stopowych.

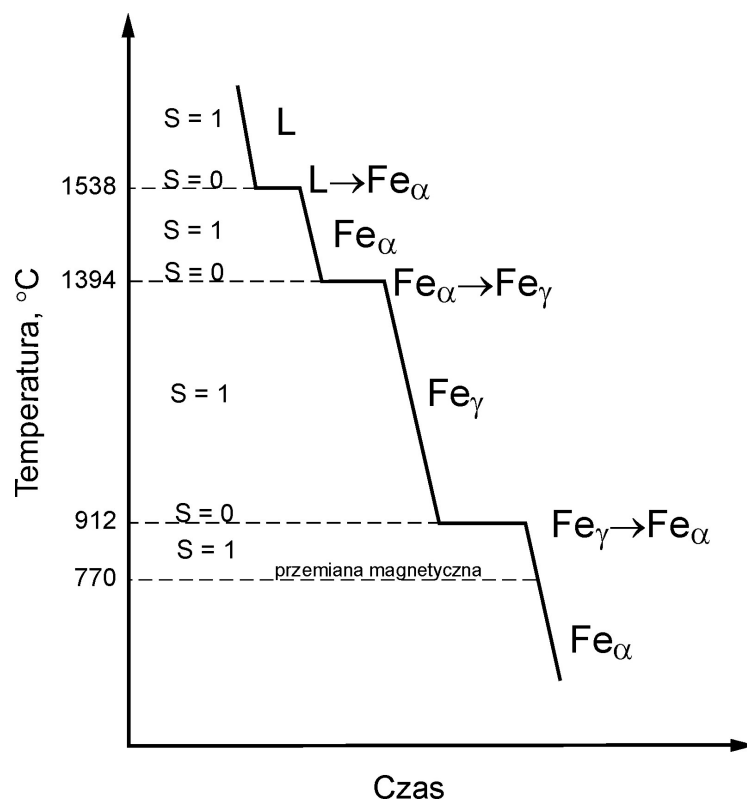
W przypadku, gdy liczbę stopni swobody określa się w warunkach zmiennego ciśnienia w równaniu (6.1) zamiast $+1$ ma być $+2$.

Jeśli $s=0$ układ jest niezmienny, tzn. równowaga może istnieć tylko przy pewnej stałej temperaturze i przy określonym składzie faz.

Jeśli $s=1$ układ jest jednozmienny, tzn. bez naruszenia równowagi można zmienić w nim w pewnych granicach temperaturę lub skład, lecz tylko jednej fazy.

Jeśli $s=2$ układ jest dwuzmienny, tzn. bez naruszenia równowagi można zmieniać w nim w pewnych granicach temperaturę i skład jednej fazy lub bez zmiany temperatury – skład dwóch faz.

Jako przykład można rozpatrzeć krystalizację czystego metalu, np. żelaza (rys. 6.5). W takim przypadku istnieje tylko jeden składnik – Fe, czyli $n=1$. Przy temperaturach powyżej temperatury krystalizacji mamy w układzie jedną fazę – ciekłą (najczęściej oznaczaną literą L) stąd $f=1$. Dla tego przypadku $s=1-1+1=1$. Natomiast, podczas krystalizacji żelaza w równowadze znajdują się faza: ciekła i faza stała, wtedy $f=2$ a $s=1-2+1=0$. Podobnie, $s=0$ przy temperaturach przemian żelaza w stanie stałym, gdy $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$ i $Fe_{\gamma} \rightarrow Fe_{\alpha}$. Natomiast pomiędzy tymi temperaturami $s=1$.



Rys. 6.5. Schemat krzywej chłodzenia czystego żelaza

6.1.3. Krystalizacja wlewka stalowego

6.1.3.1. We wlewnicy

W strukturze wlewka stalowego otrzymanego w wyniku odlania ciekłej stali do wlewnicy wyróżnia się trzy strefy:

1. zewnętrzną, droбноziarnistą strefę kryształów zamrożonych,
2. transkryształiczną strefę kryształów słupkowych,
3. wewnętrzną, gruboziarnistą strefę kryształów równoosiowych.

Pierwsza ze stref krzepnie przy dużym przechłodzeniu wynikającym z różnicy temperatur ciekłego metalu i zimnych ścianek wlewnicy. Powstała dzięki temu duża liczba zarodków, zapewnia droбноziarnistą strukturę złożoną z tzw. kryształów zamrożonych.

Po zakrzepnięciu zewnętrznej warstwy metalu zmieniają się warunki odprowadzenia ciepła. Uprzywilejowanymi kierunkami wzrostu kryształów stają się kierunki prostopadłe do ścianek wlewnicy. W wyniku tego powstają tzw. kryształy słupkowe. Kryształy słupkowe przybierają często kształty dendrytyczne (podobne do gałęzi drzewa).

W środkowej części wlewka przechłodzenie jest małe i odprowadzenie ciepła jednakowe we wszystkich kierunkach. Mała jest liczba zarodków własnych (homogenicznych - powstałych bez udziału obcych faz). Dlatego ziarna są równoosiowe i mają największe rozmiary. Jeżeli jednak zarodkowanie w tej strefie ma w dużym stopniu charakter heterogeniczny (zarodki powstają na granicach fazowych np. wtrąceń lub wydzielen utworzonych tutaj wskutek wypychania przed front krystalizacji różnorodnych domieszek co jest związane z mniejszą ich rozpuszczalnością w stanie stałym w porównaniu z ciecżą) ziarna równoosiowe w środkowej części wlewka mają wielkość umiarkowaną.

Większy na ogół ciężar właściwy kryształów w porównaniu z ciecżą powoduje ich opadanie w dół wlewnicy, przez co stężenie domieszek (zanieczyszczeń) jest większe w górnej i środkowej części wlewka. Zjawisko to jest nazywane segregacją grawitacyjną.

Na przekroju wlewka występuje zatem zróżnicowanie struktury i niekiedy silna segregacja chemiczna. Różny jest rozkład zanieczyszczeń, domieszek, wtrąceń (siarczków, tlenków, krzemianów, azotków, węglików). Może to prowadzić do dużych różnic we własnościach wyrobów wykonanych z jednego wlewka.

Kolejnym problemem technicznym związanym z krystalizacją wlewka we wlewnicy jest skurcz towarzyszący krzepnięciu większości stopów metali. Powoduje to zmniejszenie objętości stopu we wlewnicy i tym samym sprzyja tworzeniu się tzw. jamy skurczowej, która jest na ogół zlokalizowana w górnej części wlewnicy. W szczególnie niesprzyjających warunkach, podczas krzepnięcia niektórych gatunków stali, jama skurczowa może sięgnąć nawet dna wlewnicy, co dyskwalifikuje cały wlewek do dalszej przeróbki plastycznej.

Dla zmniejszenia strat, stosuje się odpowiednie nadstawki ceramiczne na wlewnicach i zasyпки, opóźniające krystalizację w górnej części wlewnicy. Nadstawki ułatwiają wypływanie wtrąceń niemetalicznych do góry wlewka zwanej głową.

Podczas krzepnięcia wlewka może również dochodzić do wydzielania się gazów wskutek wzrostu powinowactwa węgla do tlenu w miarę obniżania temperatury. Wywołuje to podobny efekt do wrzenia. Wydziela się głównie tlenek węgla – CO. Ma to miejsce wtedy, gdy stal nie została wystarczająco odtleniona. Taką stal nazywamy nieuspokojoną. Pęcherze gazowe często zostają „uwięzione” w zakrzepłej stali zmniejszając efekty skurczu. W czasie następnej przeróbki plastycznej pęcherze ulegają zgrzaniu i nie są szkodliwe pod warunkiem, że nie zalegają zbyt blisko powierzchni wlewka. Przy płytkim ich zaleganiu może nastąpić ich otwarcie i utlenianie powierzchni wewnętrznej, co całkowicie uniemożliwia ich zgrzanie i powoduje złą jakość powierzchni wyrobów.

6.1.3.2. W krystalizatorze maszyny do ciągłego odlewania stali (COS)

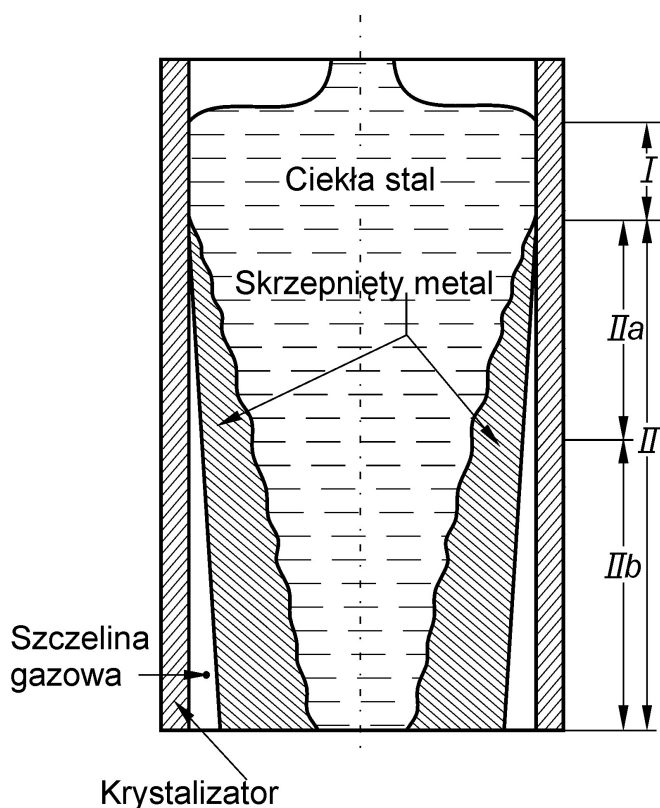
Obecnie większość stali rozlewa się stosując tzw. ciągłe odlewanie. Ciągłe odlewanie stali (COS) polega na wlewaniu ciekłej stali do krystalizatora (krystalizator jest najczęściej wykonany z miedzi i silnie chłodzony wodą), w którym ulega ona tylko częściowej krystalizacji (**rys. 6.6**). Następnie, ciekła stal otoczona skryształizowanym „naskórkim” jest wyciągana od dołu z krystalizatora i kierowana dalej do sekcji rolek zginających (powodujących poziome ułożenie wlewka zwanego wlewkiem COS lub wlewkiem ciągłym). Dalej, w ciągu technologicznego maszyny COS są rolki prostujące, a po całkowitym skrzepnięciu wlewka znajduje się urządzenie tnące wlewek na wymagane długości.

Z punktu widzenia ekonomii procesu wytwarzania wyrobów ze stali po maszynie COS powinna być walcownia gorąca. Pozwoliłoby to na wykorzystanie ciepła istniejącego we wlewkach w toku dalszej przeróbki plastycznej na gorąco. Ten prosty pomysł oszczędności znacznej ilości energii (w porównaniu z wariantem powtórnego nagrzewania wychłodzonych wlewków od temperatury otoczenia do temperatury przeróbki plastycznej wynoszącej ok. 1200°C) wymaga jednak przemyślanych inwestycji, tzn. budowy maszyn COS nie w pobliżu stalowni (bo ciekłą stal łatwo przewieźć w kadzi nawet na duże odległości) lecz w pobliżu walcowni gorących. Najnowocześniejsze urządzenia w tym zakresie to linie odlewania metodą COS zintegrowane z walcowniami gorącymi. Linie zintegrowane przysparzają jednak kłopotów związanych z koniecznością ciągłej koordynacji produkcji na etapie COS i zintegrowanej z COS walcowni gorącej.

Krystalizacja wlewków COS jest ze względów technologicznych różna od krystalizacji zwykłych wlewków. Cechuje ją zróżnicowanie warunków odprowadzania ciepła w zależności od położenia wlewka w maszynie COS umożliwia to dobrą regulację procesu krystalizacji. Wymiana ciepła w krystalizatorze odbywa się w dwóch strefach (**rys. 6.6**):

- I – w strefie bezpośredniego stykania się ciekłej stali ze ściankami krystalizatora,
- II – w strefie dolnej krystalizatora, gdzie powstaje szczelina gazowa między powierzchnią wlewka a ściankami krystalizatora.

Tę drugą strefę można podzielić jeszcze na dwie części: strefę o nieznacznej grubości szczeliny gazowej IIa i o dużej grubości szczeliny gazowej IIb.



Rys. 6.6. Schemat krystalizacji stali w krystalizatorze COS: I – strefa bezpośredniego kontaktu ciekłej stali ze ściankami krystalizatora; II – strefa, w której powstaje szczelina gazowa pomiędzy wlewkiem a ściankami krystalizatora (IIa - nieznaczna grubość szczeliny gazowej; IIb - duża grubość szczeliny gazowej), wg T. Mazanka i K. Mamro

Proces krystalizacji w krystalizatorze zachodzi w sposób właściwy tylko przy odpowiedniej dla danego gatunku stali szybkości i temperaturze lania oraz szybkości ciągnięcia wlewka. Niewłaściwe dobranie ww. parametrów może powodować rwanie się „naskórka” a w rezultacie nawet wylanie się ciekłej stali poza krystalizator.

Popularność procesu COS związana jest z jego wysoką efektywnością, która wynika z braku strat spowodowanych tworzeniem się jamy skurczowej (odcinanie głowy wlewka do głębokości jamy skurczowej), jak i z wyeliminowania z klasycznego procesu produkcji stali walcowni zgniatacz i walcowni ciągłej kęsów (w przypadku produkcji tzw. wyrobów długich) lub walcowni slabing (w przypadku produkcji wyrobów płaskich). Bardzo korzystną jest również duża, w porównaniu z wlewkiem klasycznym, jednorodność struktury i składu chemicznego na przekroju wlewka ciągłego uzyskiwana w wyniku silnego przechładzania stali w krystalizatorze.

W przypadku klasycznego wlewka odcinając jego głowę pozbywamy się bardzo dużej ilości zanieczyszczeń, a w przypadku wlewka COS wadą jest to, że wszystkie zanieczyszczenia pozostają w jego objętości. Zanieczyszczenia te są jednak równomiernie rozłożone, a ponadto czystość obecnie produkowanych stali jest tak duża, że przy prawidłowych parametrach odlewania nie wpływają one istotnie na własności stali.

Należy zwrócić uwagę, że największe korzyści ze stosowania COS uzyskuje się przy długich cyklach produkcyjnych danego gatunku stali. Podczas zmiany gatunku stali najczęściej nie zatrzymuje się urządzenia COS lecz dalej odlewa się już nowy gatunek stali. Stal otrzymana na etapie zmiany gatunku produkowanej stali jest sprzedawana jako gorsza jakościowo.

6.2. Układy podwójne

Wykresy równowagi fazowej przedstawiają zakresy występowania faz w zależności od temperatury i składu chemicznego stopu. Zakresy występowania faz ograniczone są liniami temperatur, przy których zachodzi zmiana liczby stopni swobody (patrz rozdz. 6.1.2). Możemy zatem z nich odczytać, przy jakich temperaturach zachodzą przemiany w danym układzie i jakie fazy istnieją w równowadze w określonych zakresach temperatur. Wykresy określają również zmiany składu chemicznego faz ze zmianą temperatury.

Wykres równowagi fazowej wykonuje się rejestrując krzywe chłodzenia w całym zakresie składów chemicznych. Na podstawie przystanków i punktów charakterystycznych na tych krzywych, określa się temperatury przemian.

Wykresy równowagi układu dwuskładnikowego (podwójnego) przedstawia się we współrzędnych prostokątnych, gdzie na osi rzędnych nanosi się temperaturę, a na osi odciętych skład stopu w procentach tak, że w jednym kierunku można odczytywać zawartość jednego składnika. Zawartość drugiego składnika jest resztą do 100% składu.

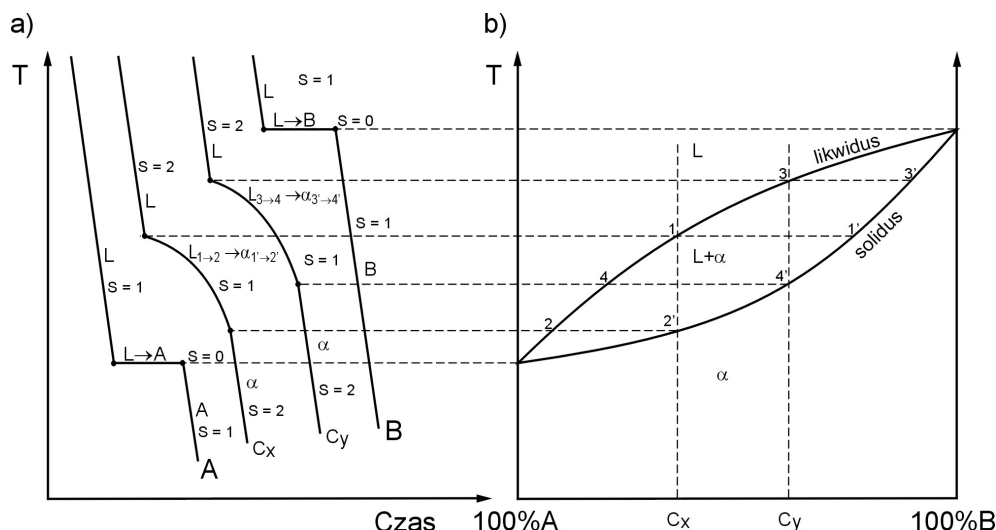
6.2.1. Układ z nieograniczoną rozpuszczalnością składników w stanie stałym

Dwa składniki, które spełniają tzw. reguła Hume–Rothery, czyli:

- krystalizując przyjmują taką samą strukturę krystaliczną,
- mają podobną wielkość atomów (różnica w średnicach atomów nie większa niż 15%),
- nie wykazują tendencji do tworzenia związków,
- pierwiastki znajdują się blisko siebie w układzie okresowym,

mogą utworzyć układ o nieograniczonej rozpuszczalności.

Oznacza to, że tworzą roztwór stały ciągły, czyli rozpuszczają się wzajemnie przy każdym stężeniu zarówno w stanie ciekłym jak i w stanie stałym. Na **rys. 6.7** pokazano sposób konstruowania takiego układu w oparciu o krzywe chłodzenia dla czystych składników (A i B) oraz dla stopów C_x i C_y różniących się składem chemicznym (procentowym udziałem składnika A i B).



Rys. 6.7. Sposób konstruowania układu podwójnego z nieograniczoną rozpuszczalnością w stanie ciekłym i stałym: a) krzywe chłodzenia; b) układ podwójny

Po naniesieniu punktów charakterystycznych z krzywych chłodzenia uzyskujemy dwa ciągi punktów na układzie podwójnym (**rys. 6.7b**), z których górny oznacza początek a dolny koniec krzepnięcia stopów o różnych stężeniach. Linie łączące te punkty nazywamy odpowiednio linią likwidus i linią solidus.

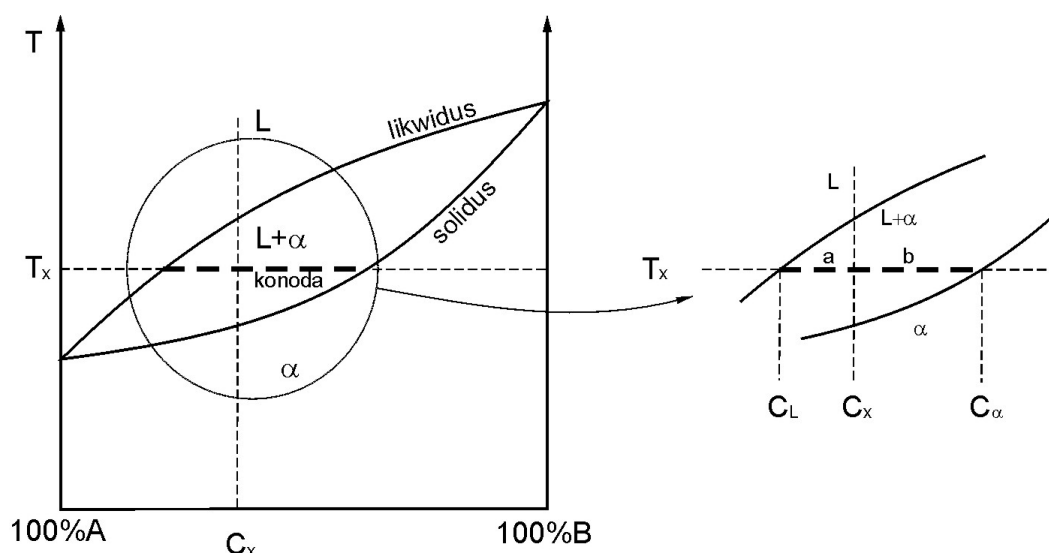
Powyżej linii likwidus w całym zakresie stężeń występuje tylko roztwór ciekły, który oznacza się powszechnie literą L . Między liniami likwidus i solidus w układzie współistnieje roztwór ciekły L i roztwór stały α . Poniżej linii solidus istnieje tylko roztwór stały α . Należy zaznaczyć, że temperatura początku i końca krystalizacji stopów zależy od ich składu i rośnie ze wzrostem udziału składnika wyżej topliwego. Każdy stop z tego układu krystalizuje nie w jednej ściśle określonej temperaturze (jak ma to miejsce w przypadku czystych metali), ale w pewnym zakresie temperatur co wynika z reguły faz (rozdz. 6.1.2). Dla obszaru pomiędzy likwidusem i solidusem $s=2-2+1=1$. Oznacza to, że w tym zakresie dla określonego składu chemicznego stopu zmiana temperatury jest związana ze zmianami składów chemicznych faz.

Układy z nieograniczoną rozpuszczalnością składników w stanie stałym tworzą: Au z Ag, Pt, Pd; Cu z Ni, Pt, Pd; Ti z Mo, Nb, U; W z Cr, Mo oraz Cd z Mg; Bi z Sb; Ge z Si.

6.2.2. Reguła dźwigni

Reguła dźwigni dotyczy wszystkich obszarów w układach podwójnych, gdzie $s=1$. Przykładowo, dla układu z nieograniczoną rozpuszczalnością, regułę dźwigni zobrazowano graficznie na rys. 6.8. Pozwala ona dla określonego stopu przy określonej temperaturze określić rodzaj faz, ich skład chemiczny oraz ich udziały w stopie.

Celem określenia zawartości składników w fazach stopu pozostających w równowadze, prowadzi się przez punkt wskazujący skład stopu i analizowaną temperaturę linię poziomą (konodę), aż do przecięcia się z najbliższymi liniami wykresu równowagi. Punkty przecięcia rzutowane na oś składu, określają składy chemiczne faz pozostających w równowadze. Długości odcinków konody między składem stopu i składem odpowiednich faz pozostających w równowadze, są proporcjonalne do ilości tych faz, przy czym dla oceny udziału danej fazy należy brać pod uwagę ten odcinek konody, który nie przylega do obszaru danej fazy. Czyli dla stopu C_x przy temperaturze T_x (rys. 6.8) długość odcinka b podzielona przez sumę odcinków $a+b$ określa udział cieczy. Natomiast długość odcinka a podzielona przez sumę długości odcinków $a+b$ określa udział fazy stałej α .



Rys. 6.8. Układ podwójny z nieograniczoną rozpuszczalnością w stanie ciekłym i stałym oraz schemat reguły dźwigni zobrazowany dla stopu o składzie chemicznym C_x przy temperaturze T_x ; C_L - stężenie pierwiastka B w cieczy (skład chemiczny cieczy L); C_α - stężenie pierwiastka B w fazie α (skład chemiczny fazy α)

6.2.3. Układ z brakiem rozpuszczalności w stanie stałym i przemianą eutektyczną

W przypadku gdy pierwiastki nie spełniają reguły Hume–Rothery (rozdz. 6.2.1), to mimo istnienia pełnej rozpuszczalności w stanie ciekłym, może zachodzić tylko ograniczona rozpuszczalność lub jej całkowity brak w stanie stałym.

Typową cechą pierwiastków, które nie wykazują rozpuszczalności wzajemnej w stanie stałym jest rozkład roztworu ciekłego na mieszaninę złożoną z czystych składników.

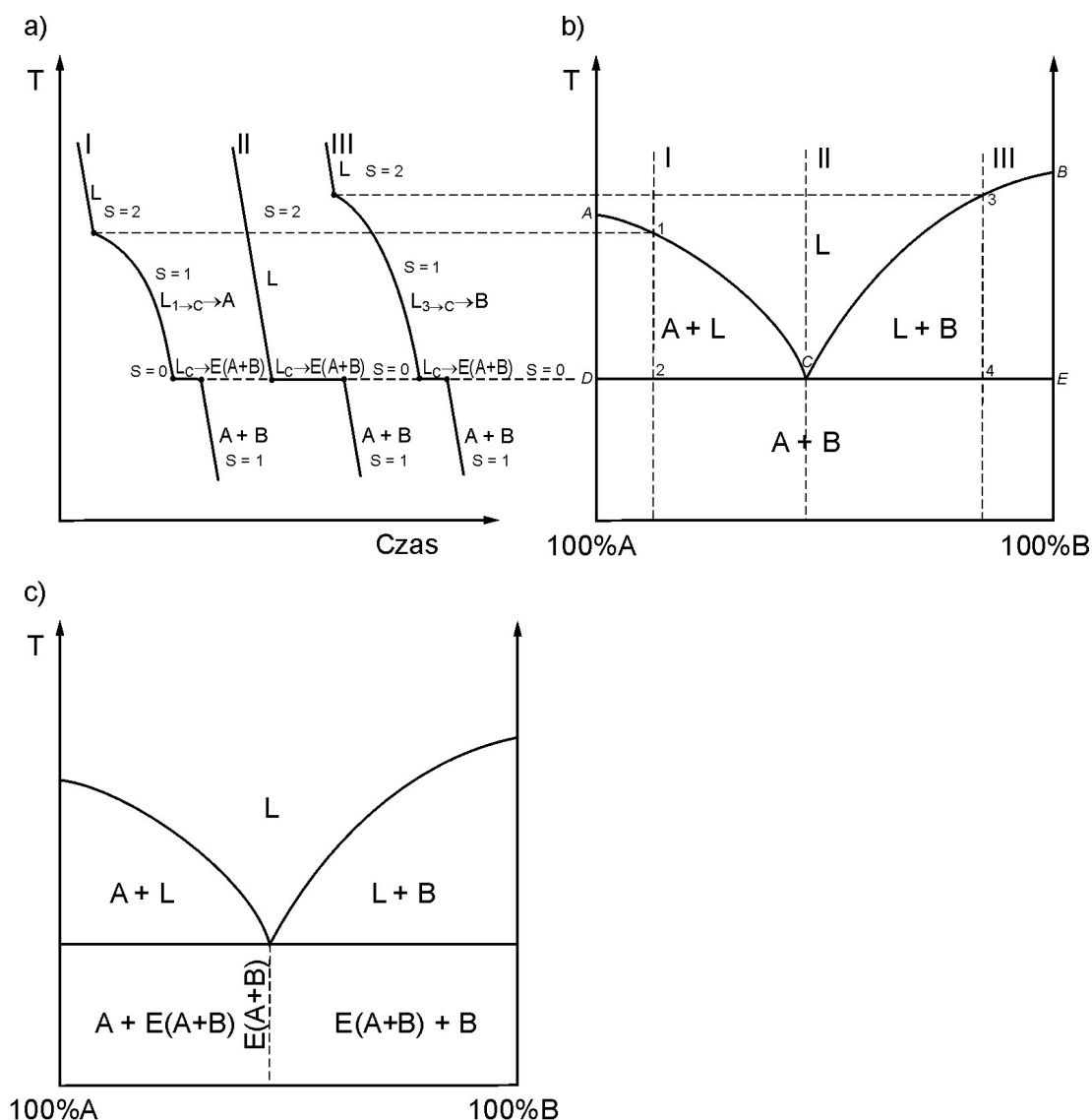
Jeżeli składnikami układu są substancje proste (pierwiastki) A i B ($n = 2$, rozdz. 6.1.2), fazami zaś mogą być tylko: ciecz L, kryształy A lub kryształy B, to ogólną postać wykresu równowagi dla takich składników przedstawia **rys. 6.9**.

Linia *ACB* jest linią likwidus, linia *ADCEB* linią solidus. W momencie przekroczenia linii *AC* z cieczy zaczynają wydzielać się (podczas chłodzenia) kryształy A, linii *CB* – kryształy B a linii *DCE* z cieczy o składzie chemicznym odpowiadającym punktowi *C* wydzielają się jednocześnie kryształy A i B. Punkt *C* nazywamy punktem eutektycznym, a powstałą w wyniku krzepnięcia na linii *DCE* mieszaninę dwóch faz stałych (w tym przypadku kryształów A i B) nazywamy eutektyką (z greckiego: eutektos – łatwo topliwy). Stopy o składzie bogatszym w składnik A niż stop z punktu *C* nazywamy stopami podeutektycznymi (leżące na lewo od punktu *C*), a stopy bogatsze w składnik B niż stop z punktu *C* nazywamy stopami nadeutektycznymi (leżące na prawo od punktu *C*). Stop o składzie chemicznym odpowiadającym punktowi *C* nazywa się stopem eutektycznym. Rozważając krystalizację stopów podeutektycznych można przeanalizować przykładową krzywą chłodzenia stopu o składzie oznaczonym cyfrą rzymską I. Do temperatury odpowiadającej punktowi *I* krzywa odpowiada chłodzeniu ciekłego stopu. W zakresie temperatur odpowiadających punktom *I* i *2* z cieczy wydzielają się kryształy A (w związku z tym na krzywej chłodzenia w punkcie *I* występuje wyraźna zmiana kształtu krzywej – punkt charakterystyczny). W tym zakresie wraz ze spadkiem temperatury i wydzielaniem się kryształów A pozostała ciecz ubożeje w składnik A a jej skład chemiczny zmienia się po linii od punktu *I* do punktu *C*, aby przy temperaturze bliskiej linii *DCE* osiągnąć skład odpowiadający punktowi *C*. W momencie osiągnięcia temperatury punktu *C* rozpocznie się przemiana eutektyczna.

Przy temperaturze linii *DCE* zachodzi przemiana eutektyczna – przemiana pozostałej cieczy w mieszaninę drobnych kryształów A i B (na krzywej chłodzenia występuje przystanek ponieważ liczba stopni swobody w tym przypadku jest równa zero, bo $n=2, f=3$). W wyniku tego, struktura stopów podeutektycznych składa się z dużych, pierwotnych kryształów A, które wydzielają się na początku chłodzenia z cieczy oraz mieszaniny eutektycznej składającej się z drobnych kryształów A i B.

Krzywa chłodzenia II dla stopu o składzie punktu *C* (stopu eutektycznego) ma charakter identyczny jak krzywe dla czystych metali, czyli charakteryzuje ją tylko jeden przystanek. Przystanek ten jest przy temperaturze eutektycznej. Przy tej temperaturze cała ciecz w wyniku przemiany eutektycznej krystalizuje w postaci mieszaniny kryształów A i B.

Krystalizacja w stopach nadeutektycznych (krzywa chłodzenia III) zachodzi podobnie jak w stopach podeutektycznych. Jedyna różnica polega na tym, że w stopach nadeutektycznych pierwotnymi kryształami wydzielającymi się z cieczy są kryształy składnika B. Tak więc po krystalizacji w strukturze stopów nadeutektycznych występują duże kryształy składnika B oraz eutektyka zbudowana z drobnych kryształów A i B. Tak więc, zarówno stopy pod-, nad- jak i eutektyczne składają się z kryształów A i B (rys. 6.9b). Jednakże strukturalnie (rys. 5.9c), stopy podeutektyczne składają się z pierwotnych kryształów A i eutektyki E(A+B), a stopy nadeutektyczne z pierwotnych kryształów B i eutektyki E(A+B).

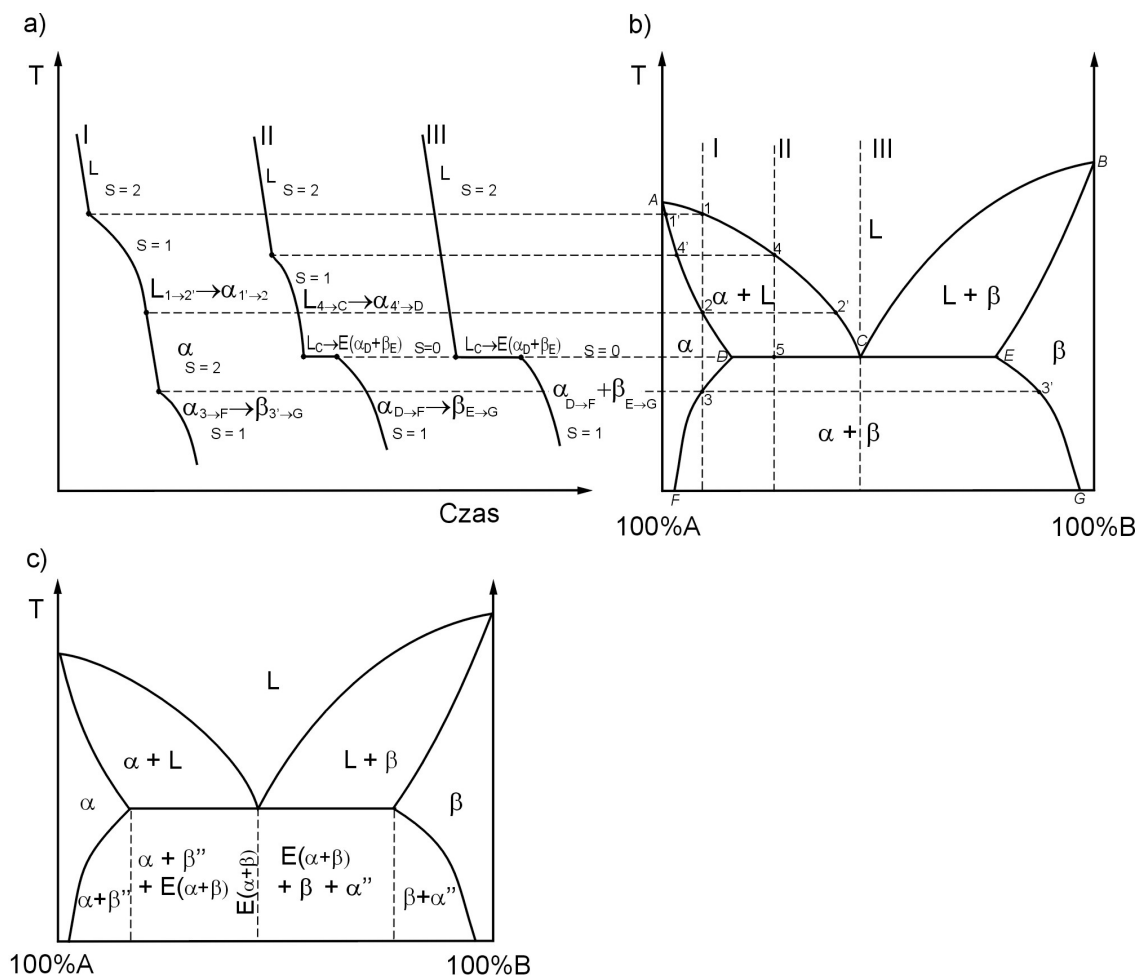


Rys. 6.9. Wykres równowagi układu z brakiem rozpuszczalności w stanie stałym i eutektyką: a) krzywe chłodzenia dla układu; b) układ opisany fazowo; c) układ opisany strukturalnie (składnikami strukturalnymi)

6.2.4. Układ z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym i przemianą eutektyczną

Przy częściowym spełnieniu reguły Hume–Rothery (rozdz. 6.2.1) występuje częściowa (ograniczona) jedno lub dwustronna rozpuszczalność składników w stanie stałym. Pierwiastki takie mogą również tworzyć układy z przemianą eutektyczną i wzajemną, ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym (**rys. 6.10**).

Z cieczy wydzielają się podczas chłodzenia nie czyste składniki lecz roztwory stałe α (roztwór składnika B w A) i β (roztwór składnika A w B). W związku z tym w sąsiedztwie linii odpowiadających czystym składnikom, znajdują się obszary roztworów stałych α i β . Graniczną rozpuszczalność w stanie stałym składnika B w składniku A określa linia ADF , a graniczną rozpuszczalność w stanie stałym składnika A w składniku B linia BEG . Linie DF i EG nazywamy liniami solvus. W stopach, których skład odpowiada punktom leżącym między tymi liniami, zawartość składników przekracza granice rozpuszczalności w stanie stałym.



Rys. 6.10. Układ równowagi z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym i przemianą eutektyczną: a) krzywe chłodzenia dla układu; b) układ opisany fazowo; c) układ opisany strukturalnie

Linia ACB jest na tym wykresie linią likwidus a linia $ADCEB$ – linią solidus. Przebieg procesu krystalizacji dowolnego stopu można opisać stosując regułę faz (rozdz. 6.1.2) i regułę dźwigni (rozdz. 6.2.2). Krystalizacja stopu o składzie odpowiadającym zawartości pierwiastka B poniżej maksymalnej rozpuszczalności tego pierwiastka w fazie α została przedstawiona na krzywej chłodzenia oznaczonej I. Powyżej punktu 1 stop pozostaje w stanie ciekłym. W punkcie 1 rozpoczyna się proces krystalizacji, przy czym z cieczy wydzielają się kryształy roztworu stałego α o składzie zmieniającym się ze spadkiem temperatury wzdłuż linii solidus od punktu 1' do punktu 2. W tym samym czasie skład cieczy zmienia się wzdłuż linii likwidus od punktu 1 do punktu 2'. W punkcie 2 krystalizacja kończy się a utworzone wówczas kryształy roztworu stałego mają skład chemiczny identyczny ze składem chemicznym pierwotnego roztworu ciekłego. Skład ten nie zmienia się pomimo obniżenia temperatury aż, do punktu 3 leżącego na linii granicznej rozpuszczalności składnika B w roztworze α (linia DF), zwanej linią solvus. Poniżej punktu 3 nadmiar składnika B wydziela się z roztworu stałego α w postaci kryształów roztworu stałego β . Kryształy β wydzielone z roztworu stałego α noszą nazwę kryształów wtórnych i oznacza się je symbolem β'' w odróżnieniu od pierwotnych kryształów β wydzielających się z cieczy.

Krystalizacja stopów o zawartości składnika B powyżej maksymalnej jego rozpuszczalności w fazie α , ale mniej niż wynosi skład eutektyczny (punkt C), jest zobrazowana za pomocą krzywej chłodzenia oznaczonej II. Krystalizacja tego stopu rozpoczyna się w punkcie 4 z chwilą osiągnięcia linii AC . Po przekroczeniu linii AC w roztworze ciekłym pojawiają się kryształy fazy α o składzie chemicznym zmieniającym się wraz ze spadkiem temperatury po linii solidus od punktu 4' do punktu D natomiast ciecz, która ubożeje w składnik A (w wyniku wydzielania się

fazy α) zmienia swój skład chemiczny wzdłuż linii likwidus od punktu 4 do punktu C. Przy temperaturze przemiany eutektycznej na linii DCE, faza α cechuje się największą rozpuszczalnością składnika B i jej skład chemiczny odpowiada punktowi D. Natomiast pozostała ciecz ma skład chemiczny odpowiadający punktowi eutektycznemu C. Ponieważ regułę dźwigni stosuje się tylko w obszarach dwufazowych ($s=1$), w chwili rozpoczęcia przemiany eutektycznej ilość pozostałej cieczy odpowiada odcinkowi od punktu D do punktu 5, a ilość pozostałej fazy α odcinkowi od punktu 5 do punktu C. Przy temperaturze odpowiadającej linii DCE (linia przemiany eutektycznej) zachodzi przemiana eutektyczna pozostałej cieczy w mieszaninę kryształów α i β . Strukturą takich stopów podeutektycznych przy temperaturze otoczenia jest faza α w postaci dużych kryształów, które otacza eutektyka złożona z mieszaniny drobnych kryształów α i β . Ponieważ poniżej temperatury przemiany eutektycznej rozpuszczalność składnika B w fazie α wraz ze spadkiem temperatury maleje (podobnie jak dla stopu I), z fazy α wydzielają się będzie fazy β . Może się ona wydzielać niezależnie i wtedy możemy ją odróżnić od fazy β wchodzącej w skład eutektyki, ale może ona również dobudowywać się do fazy β występującej w eutektyce i nie będzie rozróżnialna jako osobny składnik strukturalny. Dlatego w opisie strukturalnym na rys. 5.10c umieszczono w stopach podeutektycznych fazę β'' a w stopach nadeutektycznych fazę α'' , choć jak wspomniano bywają przypadki, kiedy te fazy nie występują jako osobne składniki strukturalne i wtedy nie są zamieszczane w opisach strukturalnych.

Stopy nadeutektyczne krystalizują podobnie jak podeutektyczne z tą różnicą, że w cieczy powstają najpierw kryształy β a ciecz ubożeje w składnik B po linii BC.

6.2.5. Układ z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym i perytektyką

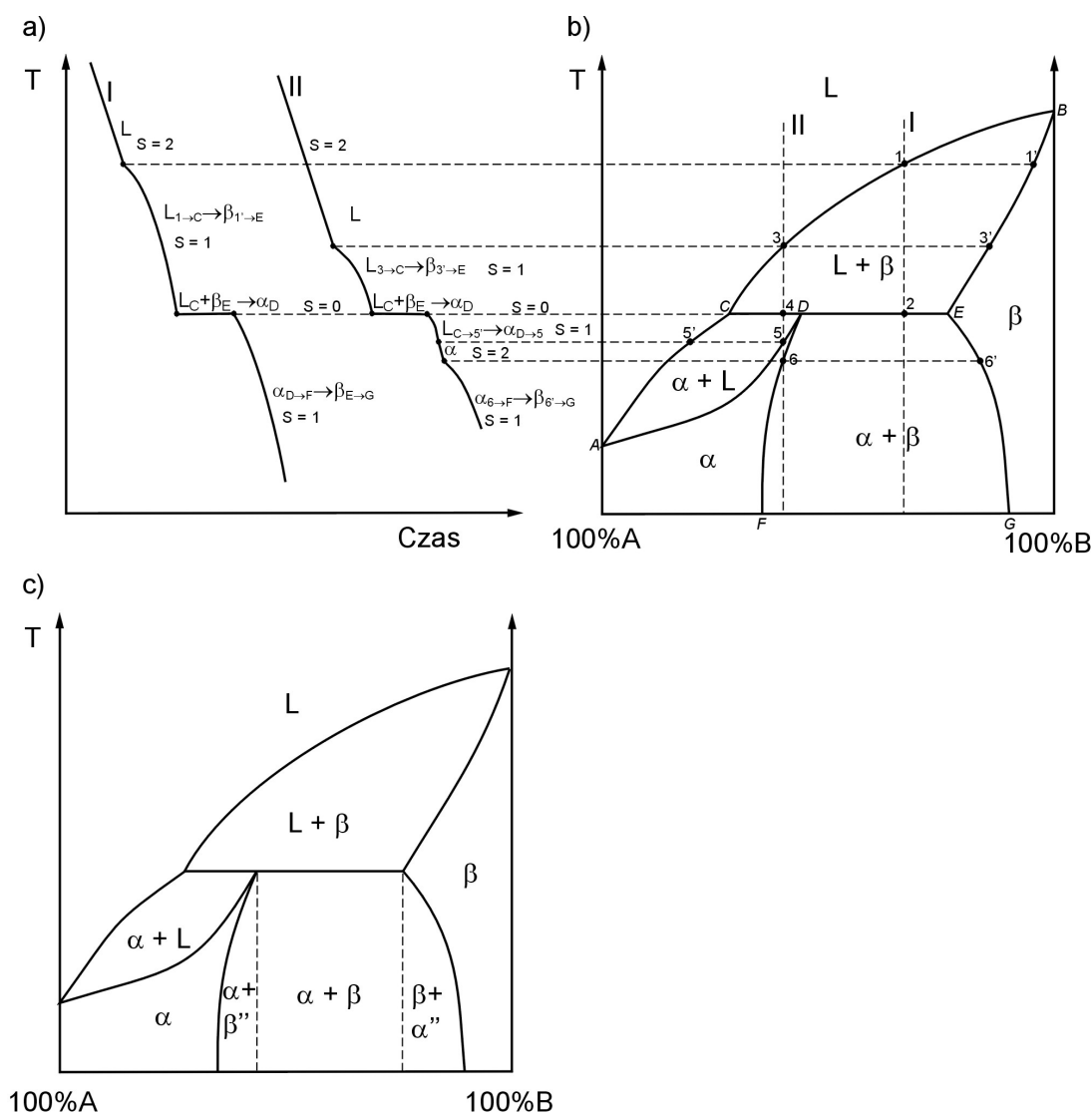
Podczas przemiany eutektycznej ciecz krystalizuje, tworząc mieszaninę dwóch faz stałych. Możliwe jest również istnienie innego, drugiego typu przemiany w warunkach równowagi trzech faz, gdy ciecz reaguje z uprzednio wydzielonymi z niej kryształami i tworzy się nowy rodzaj kryształów. Przemiana tego typu nosi nazwę perytektycznej a powstała w jej wyniku faza nosi nazwę perytektyki.

Układ podwójny z przemianą perytektyczną jest przedstawiony na **rys. 6.11**.

Linia ACB jest linią likwidus, a linia ADEB – linią solidus. Charakterystyczne dla przemiany perytektycznej są przemiany zachodzące przy stałej temperaturze na linii CDE.

Krystalizacja stopu I rozpoczyna się w punkcie I. Z cieczy zaczynają wydzielać się kryształy roztworu stałego β o składzie odpowiadającym punktowi I'. Następnie, w miarę obniżania się temperatury, ciecz zmienia swój skład chemiczny wzdłuż linii likwidus od punktu I do punktu C, natomiast skład kryształów β zmienia się wzdłuż linii solidus od punktu I' do punktu E. Po osiągnięciu linii przemiany perytektycznej CDE, skład cieczy odpowiada punktowi C a skład kryształów roztworu stałego β punktowi E. W wyniku przemiany perytektycznej obydwie te fazy reagują z sobą tworząc trzecią fazę i roztwór stały α (perytektykę) o składzie odpowiadającym punktowi D.

W tym przypadku fazy β jest na tyle dużo, że pozostaje jeszcze jej pewna ilość po przereagowaniu z całą pozostałą cieczą i utworzeniu fazy α . Dlatego po zakończeniu przemiany, pozostają nadmiarowe kryształy β , wskutek czego struktura składa się z produktu przemiany perytektycznej (kryształów α) i pozostałych w nadmiarze pierwotnych kryształów β . Im bardziej do punktu D zbliżony jest skład chemiczny stopu tym mniej kryształów β pozostanie po przemianie. W stopie, którego skład chemiczny odpowiada punktowi perytektycznemu D, ilości cieczy i wchodzących z nią w reakcję kryształów β są takie, że po przemianie w układzie istnieje tylko roztwór stały α o składzie chemicznym punktu D.



Rys. 6.11. Układ równowagi z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym i przemianą perytektyczną: a) krzywe chłodzenia dla układu; b) układ opisany fazowo; c) układ opisany strukturalnie

Różnica między krystalizacją stopu II a stopu I polega na tym, że po zajściu przemiany perytektycznej w stopie II pozostaje jeszcze faza ciekła. Dlatego przemiana perytektyczna w stopie II kończy się z chwilą wyczerpania się roztworu stałego β , powstałego wcześniej z cieczy. Z pozostałej cieczy w przedziale temperatur między punktami 4 i 5 krystalizuje roztwór stały α . Skład chemiczny cieczy zmienia się przy tym wzdłuż linii likwidus od punktu C do punktu 5', natomiast skład chemiczny wydzielających się kryształów α wzdłuż linii solidus od punktu D do punktu 5. W zakresie między temperaturą punktu 5 a temperaturą punktu 6 w badanym stopie istnieje tylko roztwór stały α . W tym przypadku (stop II), rozpuszczalność składnika B w roztworze stałym α zmniejsza się z temperaturą, tak że po przekroczeniu punktu 6 roztwór α staje się roztworem przesyconym i zaczyna się z niego wydzielać faza β'' . Podczas chłodzenia poniżej punktu 6 skład chemiczny fazy α zmienia się od punktu 6 do punktu F a skład chemiczny kryształów β'' od punktu 6' do punktu G.

6.2.6. Ograniczony związkiem chemicznym fragment układu podwójnego z przemianami eutektyczną i eutektoidalną

Dwa składniki mogą tworzyć ze sobą układy złożone, w których występuje kilka różnych przemian fazowych. Dodatkowo, pierwiastki chemiczne mogą tworzyć ze sobą związki chemiczne. Często tworzone są wtedy układy podwójne gdzie składnikiem układu jest nie pierwiastek lecz związek chemiczny. W przypadku kiedy znaczenie techniczne ma tylko fragment danego układu podwójnego (np. Fe-C; Fe-P; Fe-S) lub w przypadku gdy jednym ze składników jest pierwiastek występujący w postaci gazowej (np. Fe-N; Fe-O), tworzone są tylko fragmenty układów podwójnych, często ograniczone z jednej strony związkiem chemicznym. Przykładem takiego fragmentu złożonego układu podwójnego A-B może być układ A-A₂B (rys. 6.12), w którym występuje zarówno przemiana eutektyczna jak i przemiana eutektoidalna.

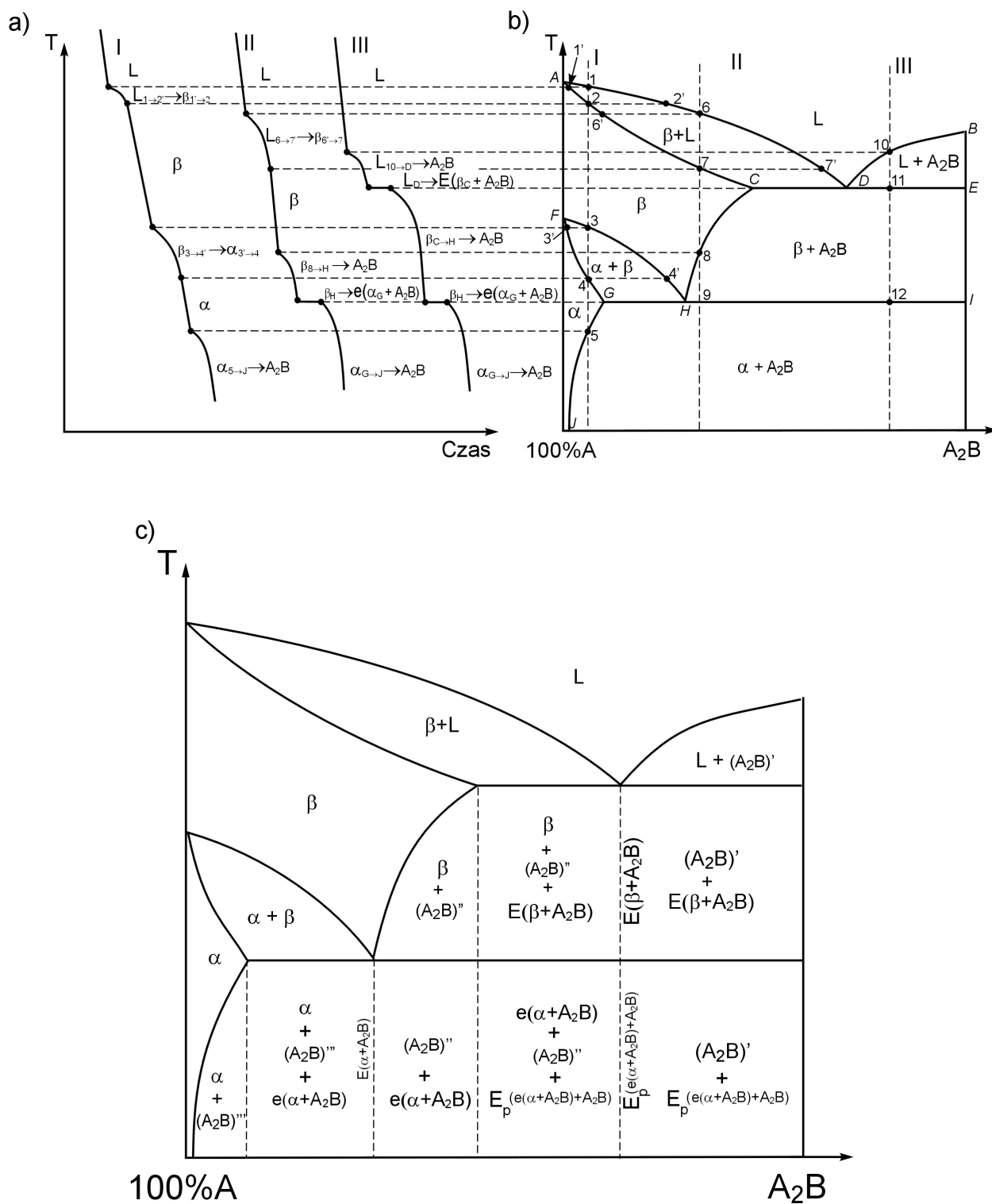
Przemiana eutektoidalna różni się od przemiany eutektycznej (tak jak perytektoidalna od perytektycznej) tym, że w przemianie eutektycznej jedną z faz biorących w niej udział jest faza ciekła, natomiast w przemianie eutektoidalnej biorą udział tylko fazy stałe. Na układzie przedstawionym na rys. 6.12, przemiana eutektyczna zachodzi na linii CDE a przemiana eutektoidalna na linii GHI.

Należy zwrócić uwagę, że związek chemiczny A₂B ma ściśle określony skład stechiometryczny (cząsteczkę tego związku tworzą dwa atomy pierwiastka A i jeden atom pierwiastka B). Natomiast, po lewej stronie układu mamy do czynienia z ograniczoną rozpuszczalnością pierwiastka B w A. W zależności od odmian alotropowych pierwiastka A powstaje roztwór stały α lub roztwór stały β .

W przypadku analizowanego układu występują również duże różnice pomiędzy opisem fazowym (rys. 6.12b) i strukturalnym (rys. 6.12c). Różnice te biorą się stąd, że w układzie tym występują składniki strukturalne będące mieszaninami faz, tj. eutektyka E(β +A₂B), eutektoid e(α +A₂B) oraz eutektyka, w której jedna z faz uległa przemianie eutektoidalnej (eutektyka ta nazywana jest eutektyką przemienioną) E_p(e+A₂B).

Dodatkowo, w wyniku wydzielania się związku A₂B z fazy ciekłej (po przekroczeniu linii BD) oraz w wyniku zmieniającej się z temperaturą rozpuszczalności pierwiastka B w roztworach stałych α (linia GJ) i β (linia CH) mamy trzy rodzaje wydzieleni związku A₂B: (A₂B)' – wydzielający się z cieczy, (A₂B)'' - wydzielający się z fazy β i (A₂B)''' – wydzielającego się z fazy α . Należy przy tym zauważyć, że (A₂B)''' wydzielający się z fazy α w zakresie składów chemicznych pomiędzy punktami P i S bardzo często może się dobudowywać do A₂B w eutektoidzie e(α +A₂B) i w konsekwencji być nierozróżnialny jako odrębny składnik strukturalny (tak jak ma to miejsce w układzie Fe-Fe₃C), wtedy nie będziemy zapisywać w obszarze pomiędzy punktami G i H składnika strukturalnego (A₂B)'''. Związek A₂B wchodzi także w układ eutektyki i eutektoidu.

Na rys. 6.12a zamieszczono krzywe chłodzenia. Krzywa chłodzenia oznaczona I odpowiada stopowi, w którym podczas chłodzenia nie zachodzi ani przemiana eutektyczna ani eutektoidalna. Krzywa chłodzenia II odpowiada stopowi nadeutektoidalnemu, w którym podczas chłodzenia zachodzi przemiana eutektoidalna ale nie zachodzi przemiana eutektyczna. Krzywa chłodzenia III odpowiada stopowi nadeutektycznemu, w którym podczas chłodzenia zachodzą przemiany zarówno eutektyczna jak i eutektoidalna.



Rys. 6.12. Fragment złożonego układu podwójnego A-B z przemianą eutektyczną oraz przemianą eutektoidalną: a) krzywe chłodzenia dla wybranych stopów; b) układ opisany fazowo; c) układ opisany strukturalnie