

Kompendium do ćwiczeń laboratoryjnych

Wykresy równowagi fazowej stopów dwuskładnikowych

1. Wprowadzenie – podstawowe pojęcia

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

Metale mogą zwykle występować w trzech **stanach skupienia**, tzn.: stałym, ciekłym i gazowym (faktycznie w postaci par metalu). Niektórzy badacze wyróżniają jeszcze czwarty stan skupienia – plazmę, który jednakże nie będzie tutaj omawiany.

Stan stały – charakteryzuje się w pełni uporządkowaną strukturą atomową, występuje tzw. uporządkowanie dalekiego zasięgu, które wynika z faktu, że metale mają **budowę krystaliczną** (wiązania międzyatomowe typu metalicznego):

- kryształ (lub monokryształ) – jest to ciało stałe, w którym atomy, jony lub molekuły (cząsteczki) rozmieszczone są periodycznie w przestrzeni, tzn. w powtarzających się odstępach w co najmniej trzech nierównoległych kierunkach. Periodyczne rozmieszczenie atomów, jonów lub molekuł określa zmienność typów wiązań wzdłuż różnych kierunków w objętości kryształu.
- polikryształ – stanowi agregat zbudowany z bardzo wielu małych kryształów (tzw. kryształitów lub ziarn), których średnica mieści się zwykle w zakresie od 100nm do 100μm. Polikryształy składające się z ziarn o średnicach mniejszych od 10nm określane są terminem materiałów nanokrystalicznych.

Stan ciekły – wykazuje pewien stopień uporządkowania struktury atomowej, jednak bez uporządkowania dalekiego zasięgu charakterystycznego dla fazy stałej. Na małych odległościach uporządkowanie atomów jest podobne i zbliżona jest liczba koordynacyjna. Jest to tzw. uporządkowanie bliskiego zasięgu, które sięga maksymalnie kilkudziesięciu średnic atomowych. Stan ciekły cechuje się zdecydowanie większą ruchliwością atomów niż stan stały. Objętość właściwa fazy ciekłej jest tylko nieco większa od objętości właściwej fazy stałej (ok. 2-6% dla struktur gęsto wypełnionych). Ponadto podobne są odległości między atomami i zbliżone siły wiązań w obu fazach. Stan ciekły ma mniejszą energię wewnętrzną niż gazowy i wykazuje większy stopień uporządkowania.

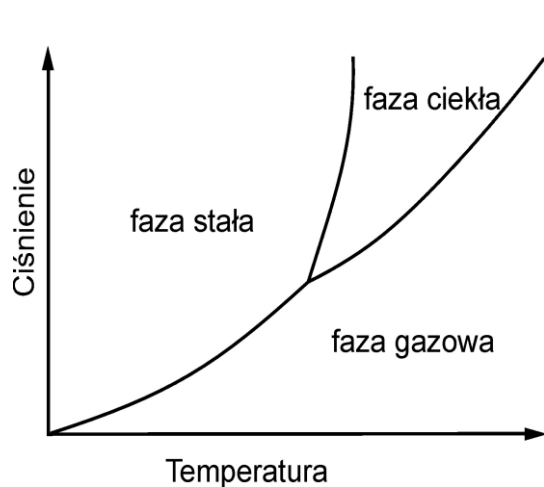
Stan gazowy (pary metali) – jest to stan skupienia całkowicie nieuporządkowany i cechuje się największą ruchliwością atomów. Ze względu na duże odległości między atomami, siły wzajemnego oddziaływania atomów są bardzo małe. Para metalu zbliżona jest własnościami do gazu idealnego.

Materiały amorficzne (tzn. materiały niekrystaliczne) występujące w stanie stałym (np. szkła) charakteryzują się również uporządkowaniem jedynie bliskiego zasięgu.

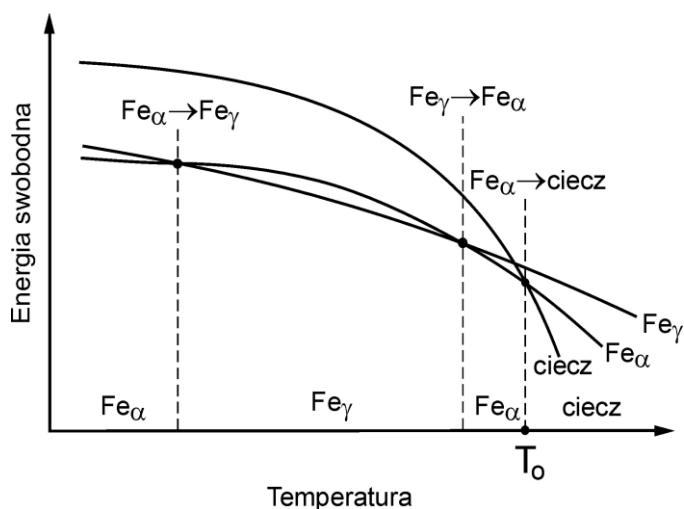
Warunki termodynamiczne, tzn. temperatura (T) i ciśnienie (p) określają **stan równowagi** pomiędzy fazami. Stan skupienia, w którym występuje metal lub stop określony jest przez wartość **energii swobodnej**. W warunkach **równowagi termodynamicznej** fazą stabilną (trwałą) jest ta faza, której energia swobodna w

danych warunkach termodynamicznych jest najmniejsza. Z kolei **równowaga fazowa** występuje wówczas, gdy w określonych warunkach termodynamicznych stosunki ilościowe pomiędzy fazami układu pozostają stałe.

Wpływ temperatury i ciśnienia na występowanie poszczególnych faz (w tym przypadku także stanów skupienia) zobrazowano na **rys. 1** w postaci wykresu fazowego dla układu jednoskładnikowego (np. czystego metalu). Natomiast na **rys. 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 $Fe_\alpha \rightarrow$ ciecz.



Rys. 1. Schemat równowagi faz dla układu jednoskładnikowego



Rys. 2. Schemat zmian energii swobodnej faz z temperaturą dla czystego żelaza

Fazą nazywamy część układu (stopu) jednorodną pod względem krystalograficznym, chemicznym i fizycznym, oddzieloną od reszty układu powierzchnią rozdziału, czyli tzw. granicą międzyfazową. Fazy w stopach metali występują zwykle w postaci roztworów stałych i faz międzymetalicznych. W przypadku braku rozpuszczalności składników stopu w stanie stałym jako odrębne fazy mogą również występować czyste pierwiastki.

- czyste pierwiastki – w postaci składników stopu (ogólne oznaczenie - A i B),
- fazy międzymetaliczne – tworzące się na bazie składników stopu, które często wykazują określoną stechiometrię (oznaczenia typu A_xB_y , A_mB_n , itd.),
- roztwory stałe – przyjęto oznaczać małymi literami alfabetu greckiego: α , β , γ , itd.

Roztwory stałe stanowią zazwyczaj jednorodne fazy złożone z co najmniej dwóch pierwiastków, w których w strukturze krystalicznej pierwiastka podstawowego (rozpuszczalnika) rozpuszczony jest inny składnik. Pod pojęciem roztworu stałego należy zatem rozumieć na ogół przypadkowe rozmieszczenie atomów pierwiastka stopowego (składnika rozpuszczonego) w strukturze krystalicznej pierwiastka osnowy (rozpuszczalnika). Oznacza to, że cechą charakterystyczną roztworów stałych jest zachowanie struktury krystalicznej rozpuszczalnika. W niektórych przypadkach atomy składników stopu zajmują określone pozycje w strukturze krystalicznej i takie układy noszą nazwę nadstruktur.

Roztwory stałe klasyfikuje się według szeregu kryteriów. Wyróżniamy **roztwory podstawowe**, w których rozpuszczalnikiem jest pierwiastek chemiczny oraz **roztwory wtórne**, w których atomy rozpuszczone są w sieci fazy międzymetalicznej. Roztwory podstawowe występują zazwyczaj jako **roztwory stałe graniczne**, co oznacza, że może się w nich rozpuścić jedynie pewna ograniczona ilość atomów pierwiastka stopowego. W nielicznych przypadkach wzajemna rozpuszczalność składników stopu w stanie stałym jest praktycznie nieograniczona i rozciąga się na cały zakres stężeń (tzn. może się zmieniać w sposób ciągły). Mogą się wówczas tworzyć tzw. **roztwory stałe ciągłe**. Roztwory wtórne na bazie faz międzymetalicznych są zazwyczaj roztworami o ograniczonej rozpuszczalności.

Z punktu widzenia budowy krystalicznej i rozmieszczenia atomów, składniki stopu mogą tworzyć dwa podstawowe rodzaje roztworów stałych:

- **roztwory różnowęzłowe** (inaczej substytucyjne) - w których węzły struktury krystalicznej obsadzone są różnymi atomami (tzn. w stopach podwójnych atomami obu składników układu),
- **roztwory międzywęzłowe** - w których węzły struktury obsadzone są atomami rozpuszczalnika (tzn. atomami pierwiastka podstawowego) natomiast atomy pierwiastka rozpuszczonego (tzn. pierwiastka stopowego) rozmieszczone są w przestrzeniach (lukach) międzyatomowych.

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

Roztwory stałe różnowęzłowe (substytucyjne) mogą być **nieuporządkowane** lub **uporządkowane**, w zależności od tego, czy atomy składnika rozpuszczonego są rozmieszczone w sposób przypadkowy, czy zajmują ściśle określone miejsca w strukturze krystalicznej rozpuszczalnika. Roztwory uporządkowane określa się mianem **nadstruktur**. Uporządkowanie atomów (tzn. zajmowanie ściśle określonych miejsc w strukturze krystalicznej) zachodzi podczas chłodzenia po osiągnięciu określonej temperatury zwanej temperaturą przemiany porządek – nieporządek. Ponowne nagrzanie nadstruktury powyżej temperatury tej przemiany powoduje z powrotem przypadkowe (nieuporządkowane) rozmieszczenie atomów składników A i B w strukturze stopu.

Fazy międzymetaliczne, zwane inaczej **fazami pośrednimi**, są często mylnie określane jako związki międzymetaliczne. Nie jest to właściwe określenie, ponieważ termin ten kojarzy się ze związkami chemicznymi, w których o stechiometrii decyduje wartościowość pierwiastków. W przypadku faz międzymetalicznych o stechiometrii rzadko przesądza wartościowość, natomiast często decydują o niej inne czynniki, takie jak struktura elektronowa atomów pierwiastków stanowiących składniki stopu, stężenie elektronowe, wielkość promieni atomowych lub jonowych.

Fazy międzymetaliczne cechuje odmienna budowa krystaliczna w stosunku do struktury składników które je tworzą, jak również zajmowanie przez atomy składników określonych pozycji w strukturze. Stąd, znając strukturę krystaliczną i sposób rozmieszczenia atomów można sformułować wzór stechiometryczny (A_xB_y , A_mB_n), podobny do tych występujących w związkach chemicznych.

Fazy międzymetaliczne mogą być trwałe przy ściśle określonej stechiometrii, albo w szerszym zakresie składów, występują wtedy w postaci tzw. **roztworów wtórnych**. W roztworach wtórnych, na bazie fazy międzymetalicznej, występuje zazwyczaj nadmiar jednego z pierwiastków w stosunku do składu stechiometrycznego. W stopach technicznych większość faz międzymetalicznych krystalizuje jako roztwory stałe wtórne.

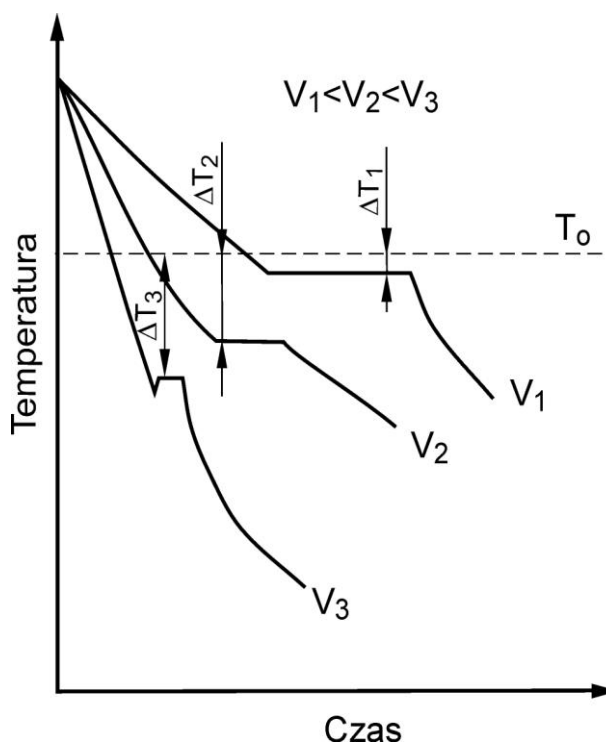
Fazy międzymetaliczne różnią się od składników stopu, z których powstają nie tylko strukturą krystaliczną, lecz w konsekwencji również własnościami chemicznymi, fizycznymi i mechanicznymi.

2. Krystalizacja z fazy ciekłej

2.1. Tworzenie zarodków i ich wzrost

Temperatura, przy której energia swobodna cieczy jest równa energii swobodnej ciała stałego nazywamy temperaturę równowagi (T_0 na **rys. 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 (nietrwały). Stan metastabilny charakteryzuje się tym, że nawet 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 kryształ. 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.



Rys. 3. Schemat wpływu szybkości chłodzenia ($V_1 < V_2 < V_3$) na stopień przechłodzenia ($\Delta T_1 < \Delta T_2 < \Delta T_3$) cieczy

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. 3**.

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:

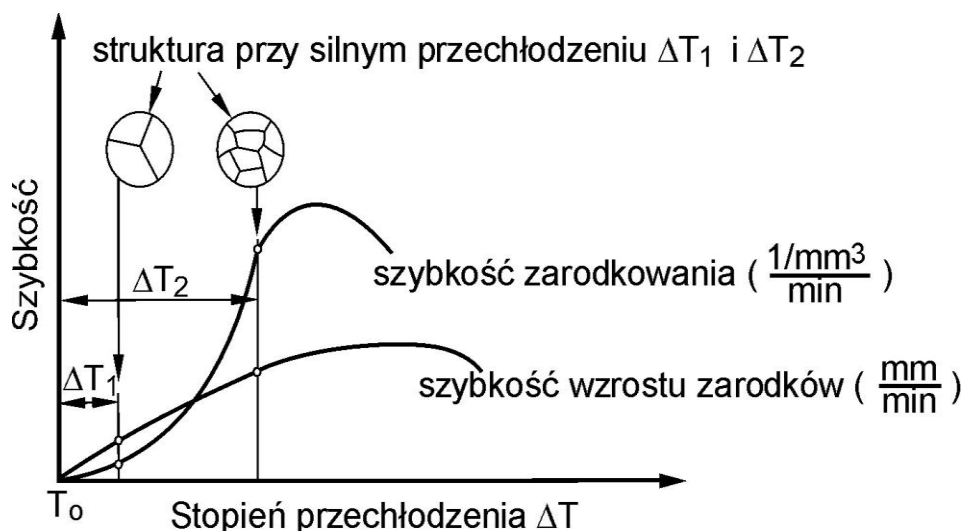
- a) tworzenia zarodków fazy stałej (zarodkowania),
- b) rozrostu zarodków.

Opierając się na tym G. Tammann w 1925 r. 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 zachodzących 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. 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. 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. 4. Zależność szybkości zarodkowania i szybkości wzrostu zarodków od stopnia przechłodzenia

2.2. 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 ($p = \text{const.}$) oblicza się z zależności:

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

gdzie: n – liczba składników układu (stopu) – składniki układu to substancje proste (np. pierwiastki) lub złożone (związki chemiczne) nie ulegające przemianom, z których składają się fazy układu, f – liczba faz przy określonej temperaturze i stężeniu składników układu.

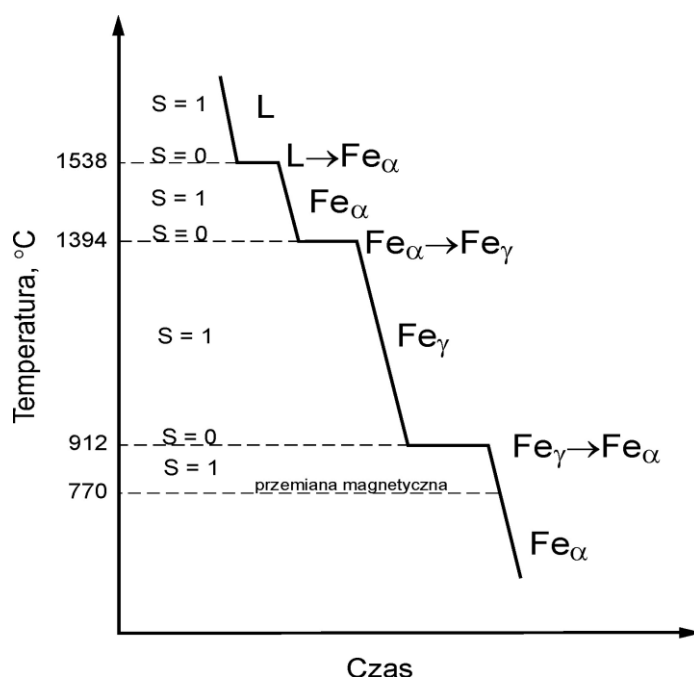
W przypadku, gdy liczbę stopni swobody określa się w warunkach zmiennego ciśnienia w równaniu (1) zamiast $+1$ musi występować $+2$.

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. 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 $\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\gamma$ i $\text{Fe}_\gamma \rightarrow \text{Fe}_\alpha$. Natomiast pomiędzy tymi temperaturami $s=1$.



Rys. 5. Schemat krzywej chłodzenia czystego żelaza

3. Wykresy równowagi fazowej stopów dwuskładnikowych

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.2.2). 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 sporządza się rejestrując krzywe chłodzenia (lub nagrzewania) w całym zakresie składów chemicznych. Na podstawie przystanków i punktów charakterystycznych na tych krzywych, określa się temperatury przemian.

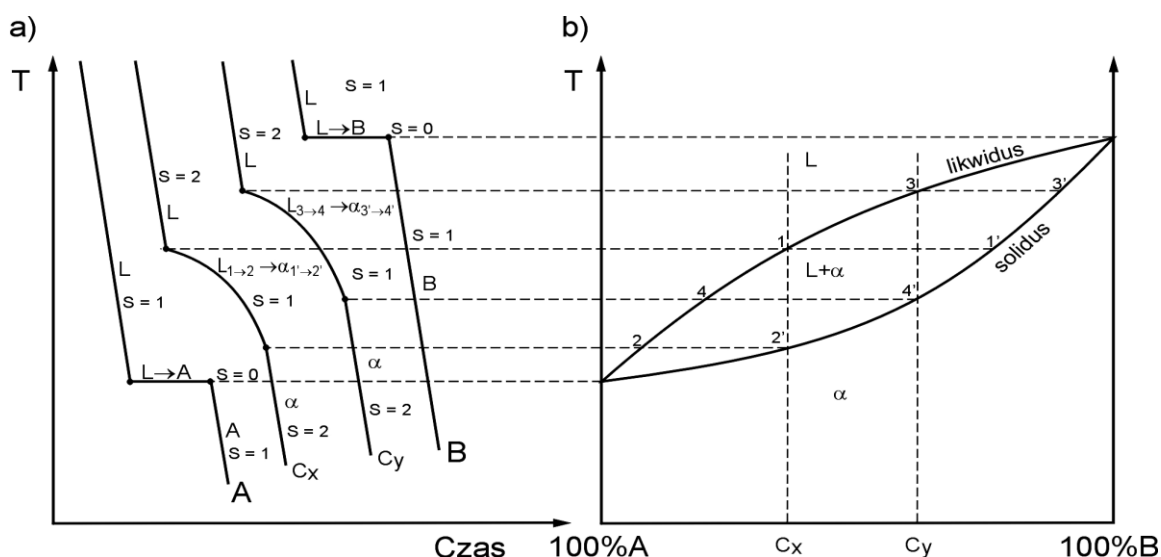
Wykresy równowagi dla stopów dwuskładnikowych (układów podwójnych) przedstawia się we współrzędnych prostokątnych, gdzie na osi rzędnych nanosi się temperaturę, a na osi odciętych skład stopu w procentach tak, że w jednym kierunku można odczytywać zawartość jednego składnika. Zawartość drugiego składnika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

3.1. Wykres równowagi z nieograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym

Dwa składniki stopu mogą tworzyć układy o nieograniczonej rozpuszczalności w stanie stałym, gdy spełniają tzw. reguły Hume–Rothery, tzn.:

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

Oznacza to, że tworzą wówczas tzw. **roztwory stałe ciągłe**, czyli rozpuszczają się wzajemnie przy każdym stężeniu zarówno w stanie ciekłym jak również w stanie stałym. Na **rys. 6** pokazano sposób konstruowania takiego układu w oparciu o krzywe chłodzenia dla czystych składników (A i B) oraz dla stopów o stężeniach C_x i C_y różniących się składem chemicznym (procentowym udziałem składników A i B).



Rys. 6. Sposób konstruowania wykresu równowagi z nieograniczoną rozpuszczalnością w stanie ciekłym i stałym: (a) krzywe chłodzenia; (b) wykres równowagi

Po naniesieniu punktów charakterystycznych z krzywych chłodzenia uzyskujemy dwa ciągi punktów na układzie podwójnym (**rys. 6b**), z których górny oznacza początek

a dolny koniec krzepnięcia stopów o różnych stężeniach. Linie łączące te punkty nazywamy odpowiednio linią likwidus i linią solidus.

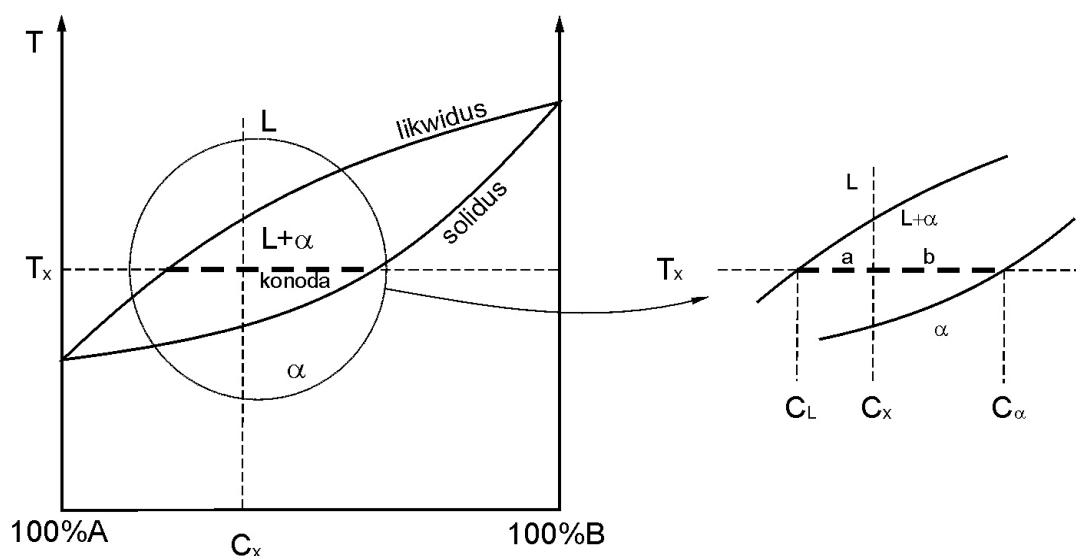
Powyżej linii likwidus w całym zakresie stężeń występuje tylko roztwór ciekły, który oznacza się powszechnie literą L . Między liniami likwidus i solidus w układzie współistnieje roztwór ciekły L i roztwór stały α . Poniżej linii solidus istnieje tylko roztwór stały α . Należy zaznaczyć, że temperatura 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.2.2). 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 związane 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.

3.2. Reguła dźwigni (odcinków)

Reguła dźwigni dotyczy wszystkich obszarów w układach podwójnych, gdzie $s=1$. Przykładowo, dla układu z nieograniczoną rozpuszczalnością, regułę dźwigni zobrazowano graficznie na **rys. 7**. Pozwala ona dla określonego stopu przy określonej temperaturze określić rodzaj faz, ich skład chemiczny oraz ich udziały w stopie.

Celem określenia zawartości (stężenia) 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. 7**) 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. 7. Wykres równowagi z nieograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym oraz schemat reguły dźwigni (odcinków) 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)

Uwzględniając składy chemiczne obu faz pozostających w równowadze przy temperaturze T_x , względne udziały procentowe tych faz w stopie C_x można zapisać w następującej formie:

$$\% L = \frac{C_a - C_x}{C_a - C_L} \times 100\%; \quad \% \alpha = \frac{C_x - C_L}{C_a - C_L} \times 100\% \quad (2)$$

3.3. Wykres równowagi z brakiem rozpuszczalności w stanie stałym i przemianą eutektyczną

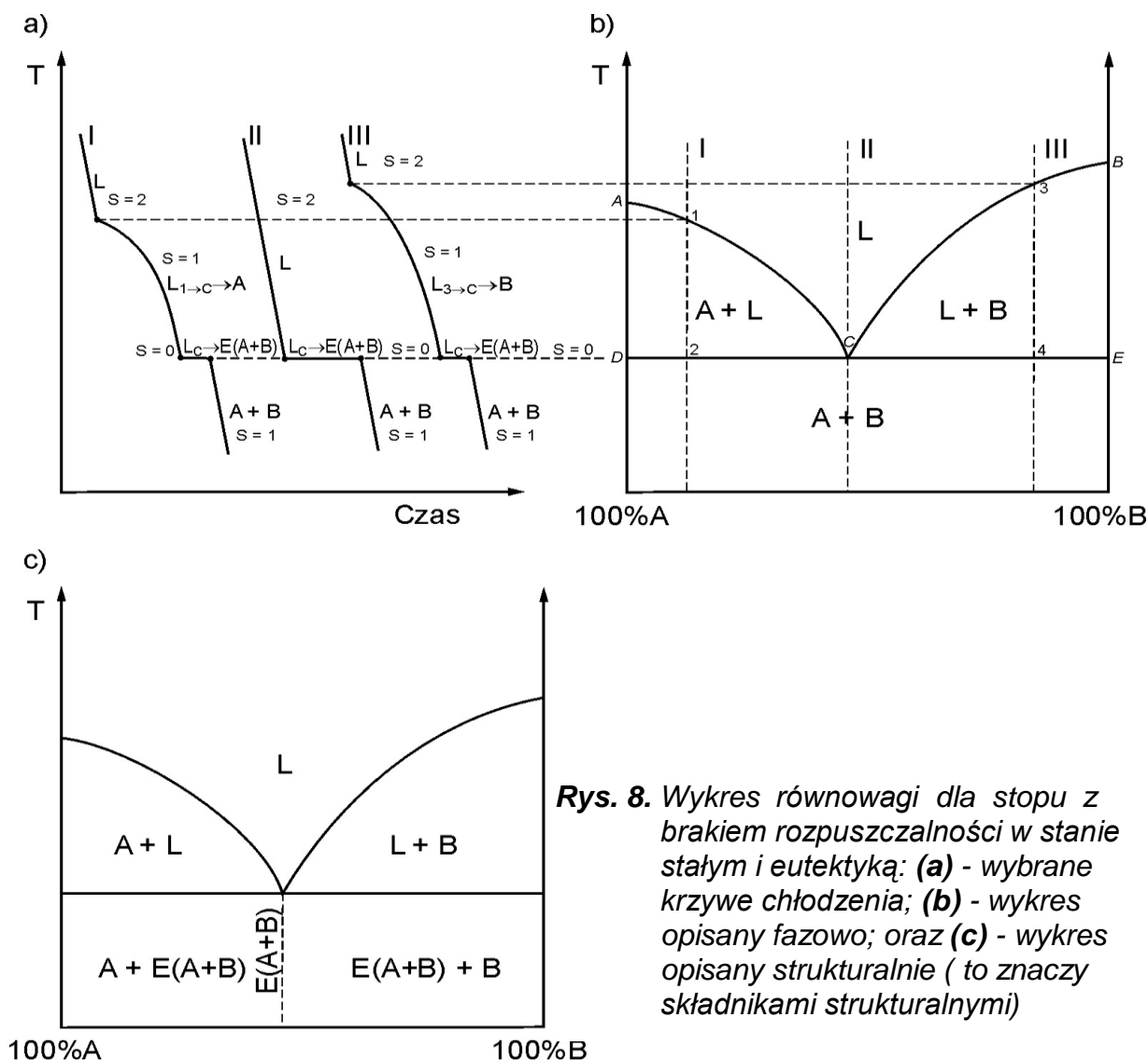
W przypadku gdy składniki stopu nie spełniają reguł Hume–Rothery (rozdz. 2.1), to mimo istnienia pełnej rozpuszczalności w stanie ciekłym, może zachodzić tylko **ograniczona rozpuszczalność** lub całkowity **brak rozpuszczalności** w stanie stałym.

Typową cechą wykresów równowagi dla pierwiastków, które wykazują całkowity brak wzajemnej rozpuszczalności 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. 1.2), fazami zaś mogą być tylko: ciecz L, kryształy A lub kryształy B, to ogólną postać wykresu równowagi dla takich składników przedstawia **rys. 8**.

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 1 krzywa odpowiada chłodzeniu ciekłego stopu. W zakresie temperatur odpowiadających punktom 1 i 2 z cieczy wydzielają się kryształy A (w związku z tym na krzywej chłodzenia w punkcie 1 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 1 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 odpowiadającej 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.



Rys. 8. Wykres równowagi dla stopu z brakiem rozpuszczalności w stanie stałym i eutektyką: (a) - wybrane krzywe chłodzenia; (b) - wykres opisany fazowo; oraz (c) - wykres opisany strukturalnie (to znaczy składnikami strukturalnymi)

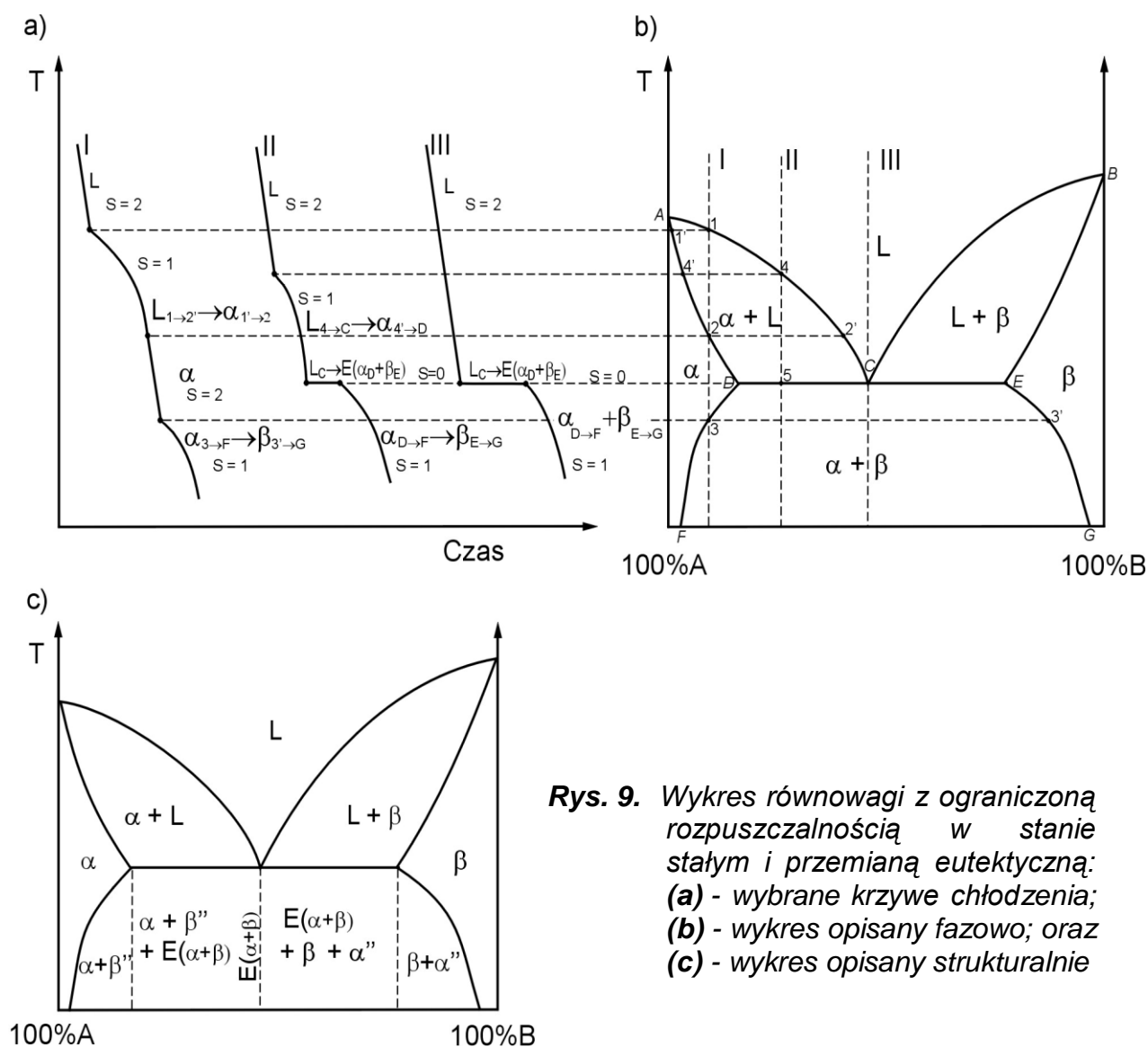
Krystalizacja w stopach nadeutektycznych (krzywa chłodzenia III) zachodzi podobnie jak w stopach podeutektycznych. Jedyną różnicą polega na tym, że w stopach nadeutektycznych pierwotnymi kryształami wydzielającymi się z cieczy są kryształy składnika B. Tak więc po krystalizacji w strukturze stopów nadeutektycznych 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).

3.4. Wykres równowagi z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym i przemianą eutektyczną

Przy częściowym spełnieniu reguły Hume–Rothery (rozdz. 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. 9).

Z cieczy wydzielają się podczas chłodzenia nie czyste składniki lecz roztwory stałe graniczne α (roztwór składnika B w A) oraz β (roztwór składnika A w B). W związku z tym w sąsiedztwie linii odpowiadających czystym składnikom, znajdują się obszary

roztworów stałych granicznych 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. 9. Wykres równowagi z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym i przemianą eutektyczną: (a) - wybrane krzywe chłodzenia; (b) - wykres opisany fazowo; oraz (c) - wykres 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. 1.2) i regułę dźwigni (rozdz. 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 obu faz α i β .

Ze względu na fakt, że 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 nadmiar składnika B w postaci fazy β . Może się ona wydzieląć 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. 9c** 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.

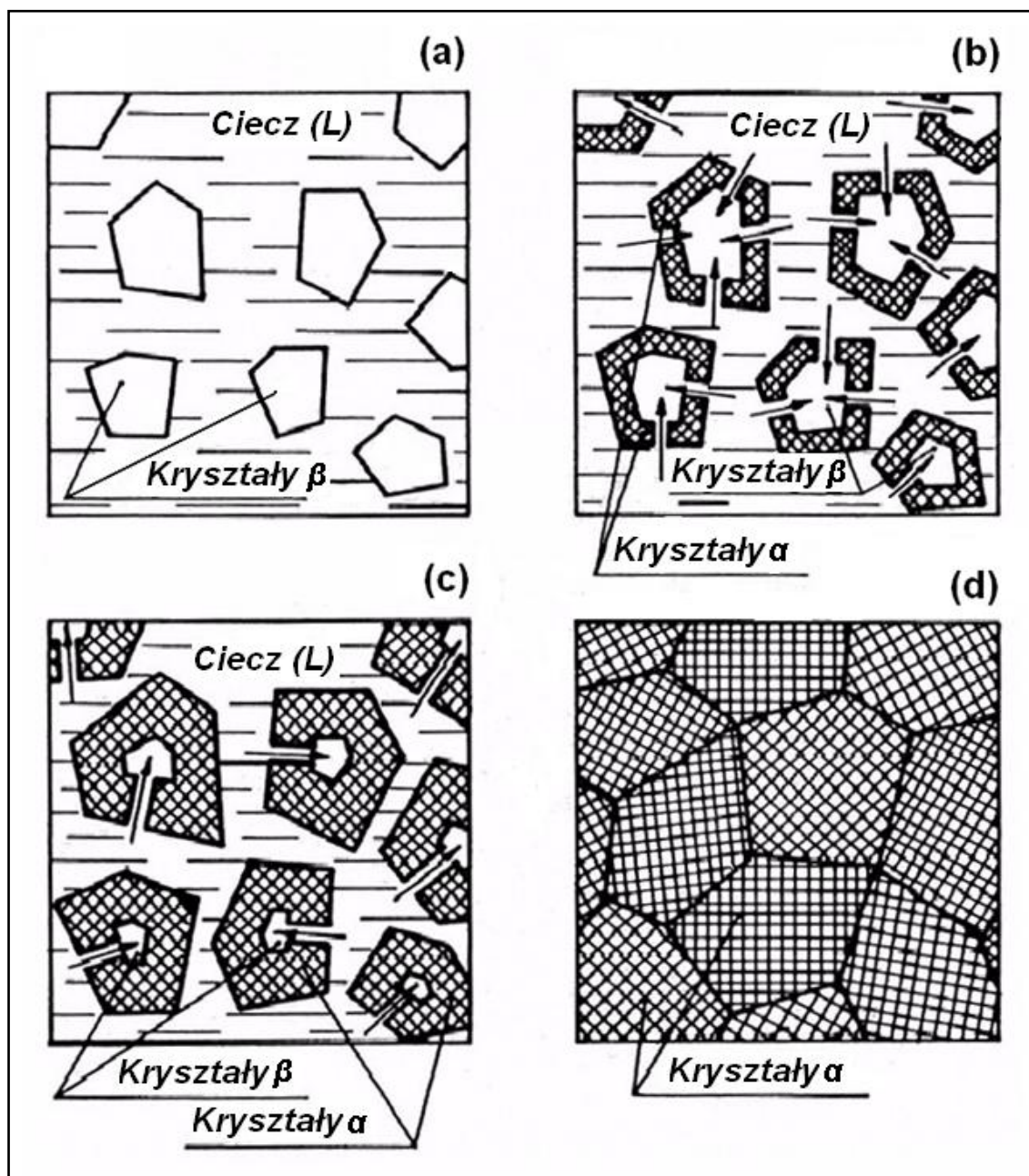
Stopy nadeutektyczne krystalizują w podobny sposób jak stopy podeutektyczne z tą różnicą, że w cieczy powstają najpierw kryształy fazy β a ciecz ubożeje w składnik B wzdłuż linii BC.

3.5. Wykres równowagi z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym i przemianą perytektyczną

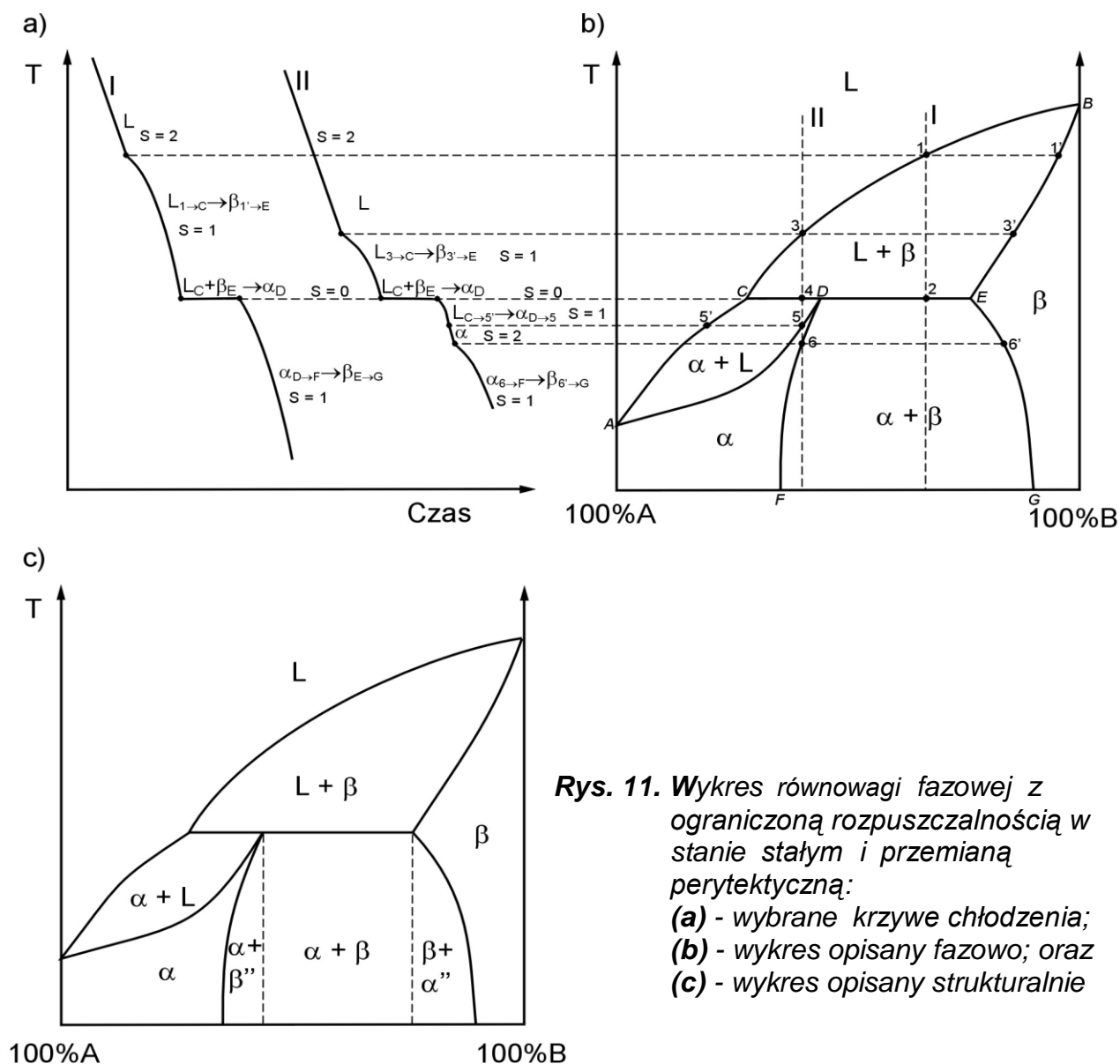
Podczas przemiany eutektycznej ciecz krystalizuje, tworząc mieszaninę kryształów dwóch faz stałych. W warunkach równowagi trzech faz możliwe jest również zachodzenie przemiany innego rodzaju. Następuje to wówczas gdy ciecz reaguje z uprzednio wydzielonymi z niej kryształami i tworzy się nowy rodzaj kryształów (**rys. 10**). Przemiana tego typu nosi nazwę **przemiany perytektycznej** a powstała w jej wyniku faza nosi nazwę **perytektyki**. Przemiana ta zachodzi zazwyczaj wtedy gdy występuje duża różnica temperatur topnienia pomiędzy składnikami stopu.

Układ podwójny z przemianą perytektyczną jest przedstawiony na **rys. 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 1. Z cieczy zaczynają wydzielać się kryształy roztworu stałego β o składzie odpowiadającym punktowi 1'. Następnie, w miarę obniżania się temperatury, ciecz zmienia swój skład chemiczny wzdłuż linii likwidus od punktu 1 do punktu C, natomiast skład kryształów β zmienia się wzdłuż linii solidus od punktu 1' 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, tzn. roztwór stały α (tzw. perytektkę) o składzie odpowiadającym punktowi D. Reakcję perytektyczną można zapisać w postaci równania: $L_C + \beta_E \rightarrow \alpha_D$.



Rys. 10. Schematyczne przedstawienia przebiegu przemiany perytektycznej: roztwór ciekły L reaguje z uprzednio wydzielonymi z niej kryształami roztworu stałego β - (a-c), w wyniku reakcji perytektycznej stopniowo tworzy się nowa faza w postaci kryształów roztworu stałego α - (b-d).



Rys. 11. Wykres równowagi fazowej z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym i przemianą perytektyczną:
(a) - wybrane krzywe chłodzenia;
(b) - wykres opisany fazowo; oraz
(c) - wykres opisany strukturalnie

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 .

Różnica między krystalizacją stopu (II) a stopu (I) polega na tym, że po zajściu przemiany perytektycznej w stopie II pozostaje jeszcze faza ciepla. 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

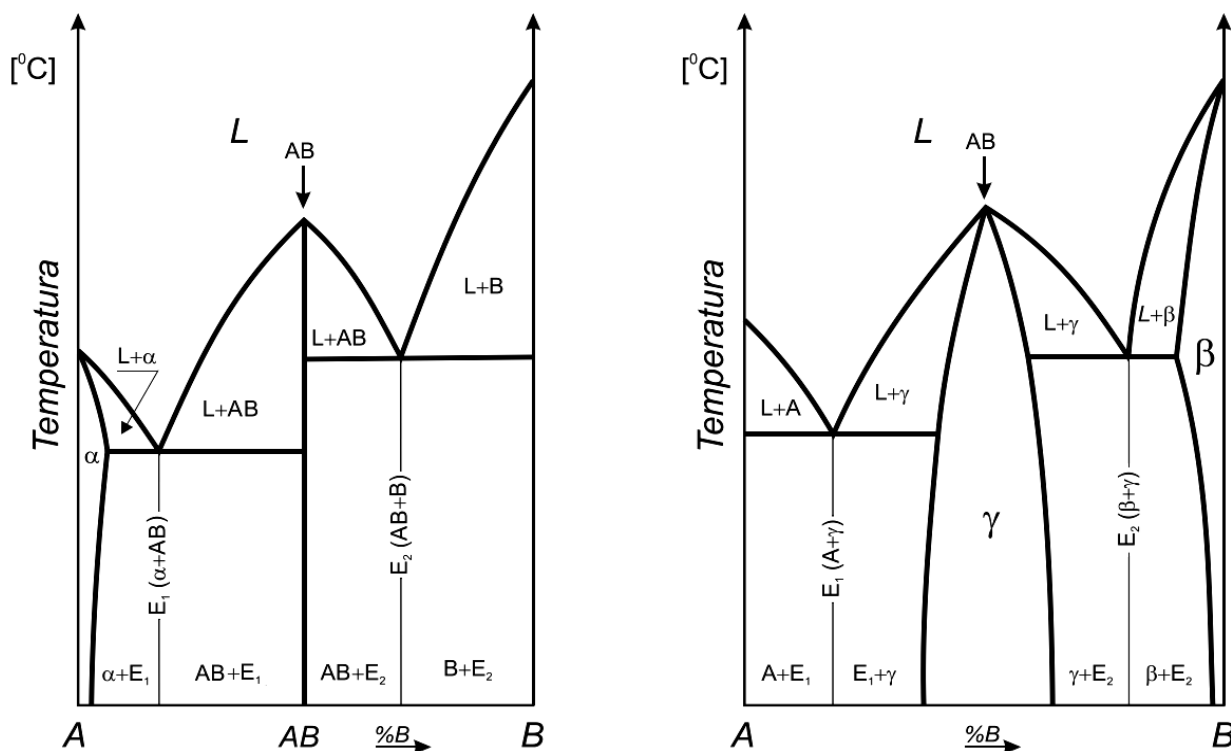
istnieje tylko roztwór stały α . W tym przypadku (stop II), rozpuszczalność składnika B w roztworze stałym α zmniejsza się z temperaturą, tak że po przekroczeniu punktu 6 roztwór α staje się roztworem przesyconym i zaczyna się z niego wydzielać faza β'' . Podczas chłodzenia poniżej punktu 6 skład chemiczny fazy α zmienia się od punktu 6 do punktu F a skład chemiczny kryształów β'' od punktu 6' do punktu G.

3.6. Wykresy równowagi stopów dwuskładnikowych z fazą międzymetaliczną

Dwa składniki stopu, które rozpuszczają się całkowicie w stanie ciekłym mogą tworzyć w stanie stałym roztwory graniczne oraz fazy międzymetaliczne. Zarówno roztwory stałe jak i fazy międzymetaliczne mogą tworzyć się w trakcie krzepnięcia z cieczy albo w wyniku przemian fazowych w stanie stałym.

Na **rys. 12** pokazano dwa wykresy równowagi fazowej stopów dwuskładnikowych, na których występują po dwie eutektyki oraz fazy międzymetaliczne wydzielające się z roztworu ciekłego L.

Faza międzymetaliczna pokazana na **rys. 12a**, jest fazą liniową, trwałą tylko przy określonym składzie stechiometrycznym (tzn. AB) – na jej bazie nie powstają roztwory wtórne. Tworzy się ona w trakcie krzepnięcia stopu i dzieli układ na dwie, niezależne części, tzn. (A-AB) oraz (AB-B). Obie części można rozpatrywać niezależnie, jako układy pseudopodwójne.



Rys. 12. Wykresy równowagi z fazą międzymetaliczną krystalizującą z roztworu ciekłego; (a) - w postaci fazy o określonej stechiometrii AB, oraz (b) - w postaci roztworu wtórnego γ

Wykres przedstawia stop, w którym składnik B wykazuje ograniczoną rozpuszczalność w składniku A tworząc roztwór graniczny α , natomiast składnik A nie rozpuszcza się w składniku B. W układzie występują dwie eutektyki: E_1 – stanowiąca mieszaninę roztworu stałego α i fazy międzymetalicznej AB oraz E_2 – będąca mieszaniną fazy międzymetalicznej AB i czystego składnika B.

W zależności od stężenia składnika B stopy mogą wykazywać strukturę:

- jednofazową ziaren roztworu stałego α ,
- złożoną z ziaren roztworu α i eutektyki E_1 ,
- mieszaniny eutektycznej E_1 ,
- złożoną z ziaren fazy międzymetalicznej AB i eutektyki E_1 ,
- jednofazową ziaren fazy międzymetalicznej AB,
- dwufazową złożoną z ziaren fazy międzymetalicznej AB i eutektyki E_2 ,
- mieszaniny eutektycznej E_2 ,
- dwufazową złożoną z ziaren składnika B i eutektyki E_2 .

Z kolei w oparciu o fazę międzymetaliczną AB, pokazaną na **rys. 12b**, powstaje roztwór wtórny γ . Może się on tworzyć zarówno poprzez rozpuszczanie w fazie AB składnika A lub B, względnie obu tych składników. Wykres przedstawia stop, w którym składnik A wykazuje ograniczoną rozpuszczalność w składniku B tworząc roztwór graniczny β , natomiast składnik B nie rozpuszcza się w składniku A. W układzie występują dwie eutektyki: E_1 – stanowiąca mieszaninę składnika A i roztworu stałego wtórnego γ oraz E_2 – będąca mieszaniną roztworu stałego wtórnego γ i granicznego roztworu podstawowego β .

W zależności od stężenia składnika B stopy mogą wykazywać strukturę:

- złożoną z ziaren składnika A i eutektyki E_1 ,
- mieszaniny eutektycznej E_1 ,
- złożoną z ziaren roztworu stałego wtórnego γ i eutektyki E_1 ,
- jednofazową ziaren roztworu stałego wtórnego γ ,
- dwufazową złożoną z ziaren roztworu stałego wtórnego γ i eutektyki E_2 ,
- mieszaniny eutektycznej E_2 ,
- dwufazową złożoną z ziaren roztworu stałego β i eutektyki E_2 .
- jednofazową ziaren roztworu stałego β .

Na **rys. 13a** przedstawiono wykres równowagi z fazą międzymetaliczną trwałą tylko przy określonym składzie stechiometrycznym (tzn. AB_3), która tworzy się w wyniku przemiany perytektycznej. Układ wykazuje pełną rozpuszczalność składników w stanie ciekłym, zaś w stanie stałym składniki stopu A i B wykazują ograniczoną wzajemną rozpuszczalność. W zależności od składu chemicznego, stopy mogą mieć strukturę jednofazową – roztworów stałych granicznych α lub β , względnie dwufazową – ($\alpha + AB_3$) albo ($AB_3 + \beta$).

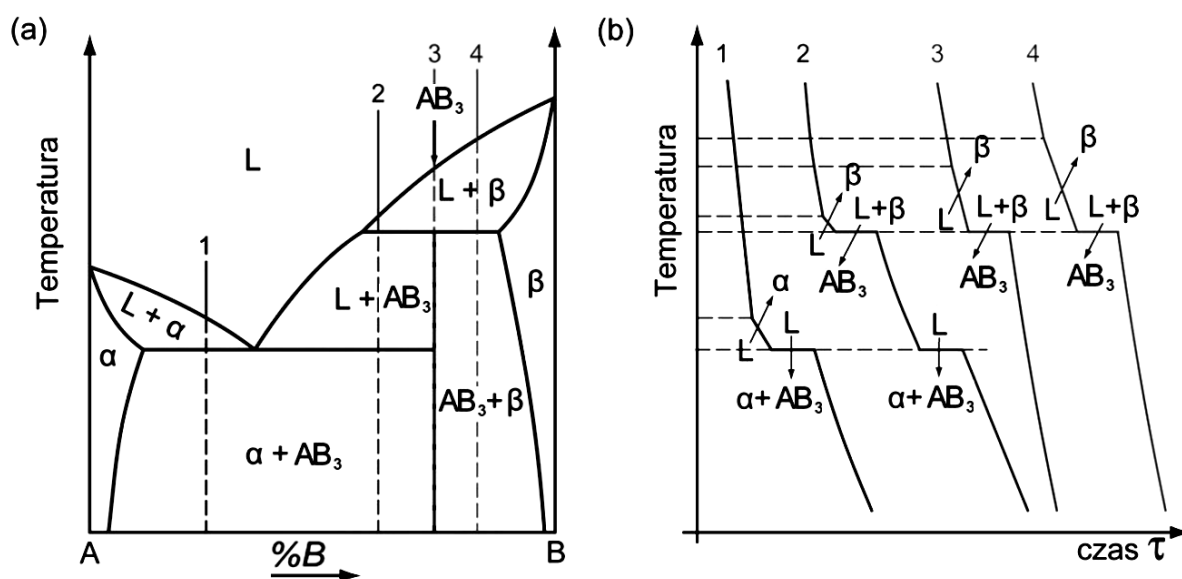
Rysunek **13b** przedstawia krzywe chłodzenia dla czterech wybranych stopów z tego układu podwójnego:

- Stop 1 jest podeutektyczny i jego krzepnięcie rozpoczyna się od utworzenia kryształów granicznego roztworu stałego α na bazie składnika A. Ubożejący w składnik A roztwór ciekły osiąga punkt eutektyczny i krystalizuje, w stałej temperaturze, w postaci mieszaniny faz ($\alpha + AB_3$). Struktura stopu będzie więc zbudowana z pierwotnych kryształów roztworu stałego α na tle eutektyki ($\alpha + AB_3$).
- Stop 2 podlega dwóm przemianom w stałej temperaturze, tzn. perytektycznej i eutektycznej. Krzepnięcie rozpoczyna się powstaniem kryształów roztworu stałego β na bazie składnika B. Pozostały roztwór ciekły ubożeje w składnik B i w temperaturze przemiany perytektycznej z roztworu ciekłego oraz fazy β powstaje faza międzymetaliczna AB_3 . Wraz z dalszym obniżaniem temperatury z roztworu ciekłego

krystalizują kryształy fazy AB_3 . Powoduje to dalsze ubożenie cieczy w składnik B i przesunięcie jej składu do punktu eutektycznego, gdzie w stałej temperaturze ulega ona przemianie w mieszaninę kryształów ($\alpha + AB_3$). W temperaturze otoczenia w strukturze stopu będzie więc można wyróżnić kryształy fazy AB_3 , powstałe zarówno w wyniku przemiany perytektycznej jak również przez krystalizację z cieczy, oraz mieszaninę eutektyczną ($\alpha + AB_3$).

– W przypadku stopu 3 stężenia obu składników układu A i B dokładnie odpowiadają składowi fazy międzymetalicznej AB_3 , zatem w temperaturze otoczenia struktura stopu będzie się składać z ziarn tej fazy powstającej w wyniku przemiany perytektycznej.

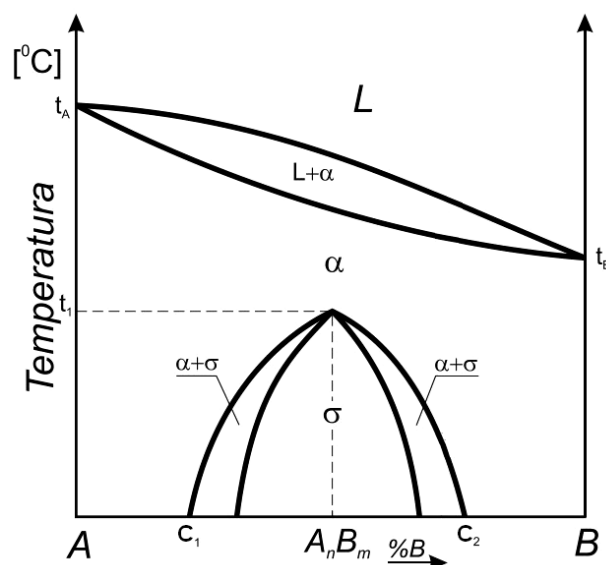
– W stopie 4 krzepnięcie rozpoczyna się od powstania kryształów roztworu stałego β na bazie składnika B. Pozostały roztwór ciekły ubożeje w składnik B i w temperaturze przemiany perytektycznej z roztworu ciekłego L oraz kryształów roztworu stałego β powstanie faza międzymetaliczna AB_3 . Struktura stopu w temperaturze otoczenia będzie się składać z kryształów obu tych faz.



Rys. 13. Wykres równowagi z fazą międzymetaliczną tworzącą się w wyniku przemiany perytektycznej: (a) opis fazowy wykresu, (b) wybrane krzywe chłodzenia

Jak widać z przedstawionych powyżej przykładów fazy międzymetaliczne mogą tworzyć się bezpośrednio w trakcie krzepnięcia z roztworu ciekłego oraz w wyniku przemiany perytektycznej (tzn. z udziałem cieczy). Należy jednak podkreślić, że fazy międzymetaliczne (głównie w postaci wtórnych roztworów stałych) mogą również powstawać całkowicie w stanie stałym, to znaczy na skutek wydzielania z roztworów stałych albo w wyniku przemiany perytektoidalnej.

Na rysunku 14 przedstawiono wykres równowagi z fazą międzymetaliczną w postaci wtórnego roztworu stałego $\bar{\sigma}$, która wydzieli się w zakresie niższych temperatur z roztworu stałego α . Układ równowagi przedstawia stopy krystalizujące w postaci roztworu stałego podstawowego α , który w zakresie temperatur poniżej linii solidus wykazuje pełną wzajemną rozpuszczalność obu składników układu A i B (tzw. roztwór stały ciągły). Podczas chłodzenia stopów o stężeniach składnika B w zakresie $C_1 - C_2$ poniżej temperatury T_1 zachodzi całkowita lub częściowa przemiana roztworu stałego podstawowego α we wtórny roztwór stały $\bar{\sigma}$. W zależności od stężenia składnika B stopy mogą wykazywać w temperaturze otoczenia strukturę jednofazową roztworów stałych α lub $\bar{\sigma}$, bądź strukturę dwufazową ($\alpha + \bar{\sigma}$).



Rys. 14. Wykres równowagi z fazą międzymetaliczną w postaci wtórnego roztworu stałego σ , która wydziela się z roztworu stałego

3.7. Ograniczony związkiem chemicznym fragment wykresu równowagi 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. 15**), w którym występuje zarówno przemiana eutektyczna jak i przemiana eutektoidalna.

Przemiana eutektoidalna różni się od przemiany eutektycznej (tak jak **przemiana 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. 15**, 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 składnika B w A. W zależności od **odmian alotropowych** składnika A powstają roztwory stałe graniczne α lub β .

W przypadku analizowanego układu występują również duże różnice pomiędzy opisem fazowym (**rys. 15b**) i strukturalnym (**rys. 15c**). Różnice w obu opisach wynikają stąd, że w układzie tym występują składniki strukturalne będące mieszaninami faz, tzn.:

- eutektyka **E(β + A₂B)** – występująca przy wyższych temperaturach,
- eutektoid **e(α + A₂B)** – mieszanina będąca produktem przemiany eutektoidalnej
- eutektyka **E_p(**e** + A₂B)** – nazywana eutektyką przemienioną, w której jedna z faz uległa przemianie eutektoidalnej.

- **(A₂B)'** **pierwotny** – wydzielający się z cieczy (roztworu ciekłego L),
- **(A₂B)''** **wtórny** (drugorzędowy) – który wydziela się z fazy β (tzn. roztworu stałego B w odmianie alotropowej A _{β}),
- **(A₂B)'''** **trzeciorzędowy** – wydzielający się z fazy α (tzn. roztworu stałego B w odmianie alotropowej A _{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 występującego w eutektoidzie e(α +A₂B) i w konsekwencji być nierozróżnialny jako odrębny składnik strukturalny (tak jak ma to miejsce w rzeczywistym 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. 15a** 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.

Opracowanie: Dr inż. Janusz Krawczyk
Dr hab. inż. Janusz Ryś

4. Obowiązujący zakres materiału

- ◆ Budowa krystaliczna, pojęcia kryształu i polikryształu;
- ◆ Pojęcie stopu metali – cechy metali i stopów;
- ◆ Stany skupienia w metalach – podstawowa charakterystyka;
- ◆ Krystalizacja z fazy ciekłej – siła pędna krystalizacji
- ◆ Kinetyka zarodkowania – tworzenie i wzrost zarodków (prawa Tammanna);
- ◆ Zarodkowanie homo- i heterogeniczne
- ◆ Znajomość podstawowych pojęć i reguł termodynamicznych;
- ◆ Różnice pomiędzy równowagą fazową i termodynamiczną;
- ◆ Reguła faz Gibbsa:
 - pojęcie fazy, rodzaje faz;
 - pojęcia układu jako zbioru faz i składnika układu;
 - pojęcie stopnia swobody;
 - znaczenie liczby stopni swobody dla określenia równowagi fazowej;
- ◆ Pojęcie roztworu stałego, kryteria klasyfikacji i rodzaje roztworów stałych:
 - roztwory stałe różnowęzłowe (substytucyjne) i międzywęzłowe;
 - pojęcia ograniczonej i nieograniczonej rozpuszczalności;
 - roztwory stałe graniczne i ciągłe (reguły Hume-Rothery);
 - roztwory stałe pierwotne i wtórne;
- ◆ Fazy międzymetaliczne w postaci związku lub wtórnego roztworu stałego;
- ◆ Czym są i jakie mają znaczenie wykresy równowagi fazowej;
- ◆ Podstawowe metody wykonywania wykresów równowagi fazowej:
 - analiza cieplna i konstrukcja wykresu równowagi;
 - przebieg i opis krzywych chłodzenia (krzywych nagrzewania);
- ◆ Podstawowe przemiany fazowe:
 - na czym polega przemiana eutektyczna, cechy przemiany, pojęcie eutektyki;
 - różnice pomiędzy przemianą eutektyczną i eutektoidalną, pojęcie eutektoidu;
 - na czym polega przemiana perytektyczna, cechy przemiany;
 - różnice pomiędzy przemianą perytektyczną i perytektoidalną;
- ◆ Zasady określania procentowego udziału faz - reguła dźwigni (reguła odcinków);
- ◆ Opis wykresów równowagi fazowej:
 - charakterystyczne linie na wykresach równowagi – linie likwidus, solidus i solvus (tzw. linie zmiennej rozpuszczalności), linie przemian fazowych;
 - różnica pomiędzy fazą i składnikiem strukturalnym;
 - opis fazowy i strukturalny wykresu równowagi
- Umiejętność rysowania oraz opisu (fazowego i strukturalnego) podstawowych wykresów równowagi fazowej.
- Umiejętność wykreślania i opisu krzywych chłodzenia (nagrzewania) dla określonych składów stopu.
- Umiejętność określania procentowego udziału faz, dla danego składu i temperatury, z zastosowaniem reguły dźwigni (reguły odcinków).